

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

**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

Nuovo copolimero multiblocco a base di  
acido polilattico e acido 2,5-furandicarbossilico

*100% biobased* e compostabile

per packaging sostenibile

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Enrico Bianchi

**RELATRICE**

**Prof.ssa** Elisabetta Salatelli

**CORRELATRICI**

**Prof.ssa** Nadia Lotti

**Dott.ssa** Michelina Soccio

**Dott.ssa** Giulia Guidotti

---

**Anno Accademico 2018-2019**  
**Sessione III**

# Indice

Abbreviazioni	1
Abstract	2
<b>Capitolo 1 - Introduzione</b>	<b>3</b>
1.1 Poliesteri	3
1.1.1 Strategie di sintesi	4
1.2 Miglioramento dei poliesteri	6
1.2.1 Copolimerizzazione	6
1.2.1.1 Copolimeri a blocchi	8
1.2.1.2 Copoliesteri alifatici-aromatici	9
1.3 Utilizzi industriali	10
1.3.1 Packaging	11
1.3.1.1 Packaging flessibile	12
1.4 Proprietà dei poliesteri	12
1.4.1 Biodegradabilità	12
1.4.1.1 Compostabilità	16
1.4.2 Proprietà barriera	18
1.5 Impatto ambientale delle materie plastiche	22
1.5.1 Riciclo dei rifiuti solidi in plastica	23
1.6 Bioplastiche	26
1.6.1 Polimeri biobased	27
1.6.2 Acido polilattico PLLA	29
1.6.2.1 Il ciclo di vita del PLLA	34
1.6.3 Poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico	39
1.6.3.1 Eterocicli aromatici	39
1.6.3.2 Derivati del furano come molecole-piattaforma sostenibili	41
1.6.3.3 Poliesteri derivati dall'acido furandicarbossilico	43
1.6.3.4 Stato dell'arte sui polimeri a base FDCA	47
1.6.3.5 Poli(pentametilene furanoato) (PpEF)	48
1.6.3.6 Sistemi copolimerici	52
<b>Capitolo 2 - Scopo della Tesi</b>	<b>56</b>
<b>Capitolo 3 - Materiali e metodi</b>	<b>59</b>
3.1 Materiali	59
3.2 Panoramica della sintesi	60
3.2.1 Depolimerizzazione del PLLA	61
3.2.2 Esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico	64
3.2.3 Sintesi del poli(pentametilene furanoato) OH-terminato (PpEF-OH)	66
3.2.4 Sintesi del copolimero multiblocco P(LLA50PpEF)-CE	67
3.3 Caratterizzazione molecolare	69
3.3.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)	69
3.3.2 Cromatografia a permeazione su gel (GPC)	74
3.4 Realizzazione di film per pressofusione	77
3.5 Analisi diffrattometrica a Raggi X (XRD)	78
3.6 Caratterizzazione termica	80
3.6.1 Analisi termogravimetrica (TGA)	80
3.6.2 Calorimetria in scansione differenziale (DSC)	82

3.7 Caratterizzazione meccanica	84
3.8 Valutazione delle proprietà barriera	87
3.9 Studi di compostaggio	88
3.10 Microscopia SEM	89
<b>Capitolo 4 - Risultati e discussione</b>	<b>93</b>
4.1 Ottimizzazione della sintesi	93
4.2 Caratterizzazione molecolare	96
4.3 Caratterizzazione termica e diffrattometrica	101
4.4 Caratterizzazione meccanica	106
4.5 Valutazione delle proprietà barriera	107
4.6 Studi di compostaggio	109
<b>Capitolo 5 - Conclusioni</b>	<b>112</b>
Bibliografia	114
Ringraziamenti	119

## Abbreviazioni

PET: poli(etilene tereftalato)	E: modulo elastico
PC: policarbonato	$\sigma_b$ : sforzo a rottura
LLA: acido L-lattico	$\epsilon_b$ : deformazione a rottura
PLA: poli(acido lattico)	NMR: risonanza magnetica nucleare
PLLA: poli(acido L-lattico)	DSC: calorimetria a scansione differenziale
FDCA: acido 2,5-furandicarbossilico	TGA: analisi termogravimetrica
DMF: dimetil 2,5-furandicarbossilato	HPLC: cromatografia ad alta prestazione
PEF: poli(etilene furanoato)	GPC: cromatografia a permeazione su gel
PPeF: poli(pentametilene furanoato)	SEC: cromatografia ad esclusione sterica
PeD: 1,5-pentandiolo	XRD: diffrazione a raggi X
PLLA-OH: PLLA OH-terminato	SEM: microscopia a scansione elettronica
PPeF-OH: PPeF OH-terminato	PM: peso molecolare
PLLA-CE: PLLA <i>chain-esteso</i>	DP: grado di polimerizzazione
P(LLA50PeF50)-CE: il prodotto finale di questo progetto di Tesi	$M_n$ : peso molecolare medio numerale
TBT: titanio tetrabutoossido	$M_w$ : peso molecolare medio ponderale
TTIP: titanio tetraisopropossido	Da: Dalton (unità di misura)
HDI: esametilene diisocianato	$T_g$ : temperatura di transizione vetrosa
GTR: velocità di trasmissione del gas	$T_c$ : temperatura di cristallizzazione
	$T_m$ : temperatura di fusione

## Abstract

Questo progetto di Tesi sperimentale è incentrato sulla sintesi di un copolimero multiblocco alifatico/aromatico a partire da reagenti aventi origine da fonti rinnovabili. L'applicazione proposta per il prodotto è nell'ambito del packaging sostenibile. E' stato prima sintetizzato il poli(pentametilene furanoato) idrossil-terminato (PPeF-OH) a partire dall'acido 2,5-furandicarbossilico; esso è stato poi sottoposto ad una reazione di estensione di catena con acido poli-L-lattico (PLLA) parzialmente depolimerizzato. L'innovativa strategia di sintesi utilizzata è in linea con i principi della *green chemistry*, partendo da *building block bio-based* ed evitando l'uso di solvente. Il copolimero finale, definito *P(LLA50PeF50)-CE*, è stato caratterizzato dal punto di vista molecolare, strutturale e termico attraverso, rispettivamente, analisi NMR e GPC, WAXS, TGA e DSC. Sono state anche effettuate prove a trazione, test delle proprietà barriera e valutazione della compostabilità. I risultati dimostrano che la stabilità termica del PLLA è stata migliorata, determinando anche un allargamento della finestra di processabilità del materiale; la rigidità e la fragilità del PLLA sono state ridotte, rendendo il nuovo materiale idoneo alla realizzazione di film per imballaggi flessibili. La permeabilità all'ossigeno del PLLA è stata migliorata del 40% circa e un analogo miglioramento è stato riscontrato anche rispetto all'anidride carbonica. Infine, la compostabilità del PLLA non è stata compromessa.

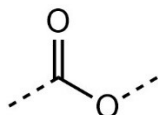
---

This experimental Thesis project is focused on the synthesis of an aromatic/aliphatic multiblock copolymer starting from reagents obtained from renewable resources. The suggested application for this material is in the sustainable packaging sector. First, hydroxyl-terminated poly(pentamethylene furanoate) (PPeF-OH) was synthesized from 2,5-furandicarboxylic acid; then it was chain-extended with partially depolymerized poly(L-lactic acid) (PLLA). The final copolymer, called *P(LLA50PeF50)-CE*, was subjected to molecular, structural and thermal characterization, through NMR and GPC, WAXS, TGA and DSC analyses, respectively. Tensile tests, the assessment of barrier properties and composting tests were also carried out. According to the results obtained, thermal stability of PLLA has been improved and the range of temperatures in which processing can happen has been widened; the stiffness and brittleness of PLLA was decreased, becoming possible for this novel material to be used for the manufacturing of films for flexible packaging. Oxygen permeability value of PLLA has been improved by 40% and a similar improvement was measured for carbon dioxide as well. Lastly, the compostability of PLLA was not compromised.

# Capitolo 1 - Introduzione

## 1.1 Poliesteri

I poliesteri sono polimeri caratterizzati dalla presenza di gruppi funzionali esterei (Figura 1.1) nella loro catena principale.





**Figura 1.1:** La struttura di un gruppo funzionale estereo.

A seconda dei reagenti di partenza utilizzati, si possono produrre poliesteri con un'ampia varietà di proprietà. Proprio grazie a questa caratteristica oggi trovano impiego per la realizzazione di manufatti di pregio, di vernici e di materie plastiche in generale. I prodotti poliesterei di maggiore rilevanza industriale sono i poliesteri termoplastici, le resine insature, le resine alchidiche e gli intermedi per poliuretani, come descritto in Tabella 1.1.

**Tabella 1.1:** Alcuni tipi di poliestere largamente commercializzati [1].

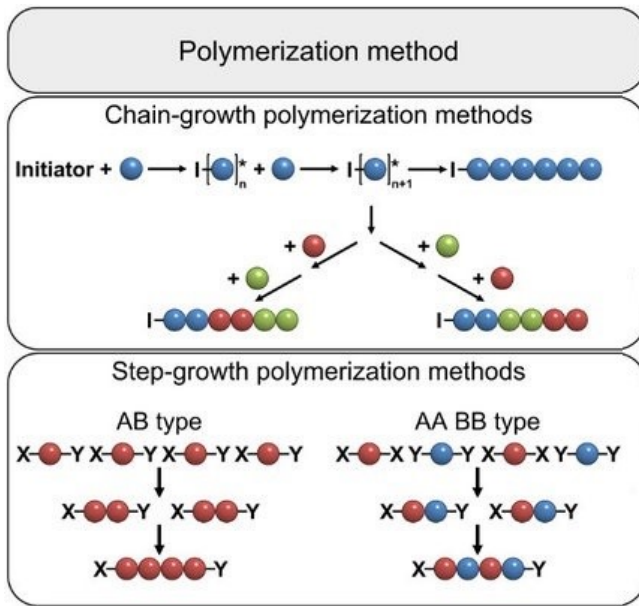
<b>Poliesteri termoplastici</b>	Poliesteri ad alto peso molecolare ( $M_n > 10^5$ Da), ottenuti da alcoli difunzionali e acidi dicarbossilici (o i loro derivati, come i diesteri e i dicloruri), oppure da lattoni polimerizzabili.	
	 Struttura del poli(etilene tereftalato) (PET).	 Struttura del policarbonato (PC).
<b>Resine insature</b>	Poliesteri insaturi a basso peso molecolare ( $M_n < 10^5$ Da), ottenuti da alcoli polifunzionali e acidi carbossilici polifunzionali insaturi. A seguito della reticolazione con monomeri come lo stirene, possono essere classificati come resine. Attraverso un rinforzo con fibra di vetro, si ottiene la vetroresina.	
		Delle lastre ondulate di vetroresina.

<b>Resine alchidiche</b>	Poliesteri a basso peso molecolare ( $M_n < 10'000$ Da), ottenuti per reazione di alcoli di-, tri- e polifunzionali con acidi carbossilici polifunzionali solitamente aromatici, e acidi grassi saturi o insaturi. Tipicamente impiegate come legante in formulazioni per prodotti vernicianti.	
		Della resina alchidica non indurita.
<b>Intermedi per poliuretani</b>	Poliesteri a basso peso molecolare ( $M_n < 10'000$ Da), ottenuti per polimerizzazione di acidi dicarbossilici alifatici o aromatici con miscele di alcoli di- e trifunzionali. Per reazione con diisocianati si possono ottenere prodotti in poliuretano.	
		Una spugna di poliuretano espanso.

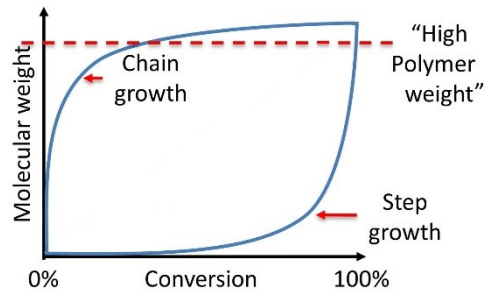
### 1.1.1 Strategie di sintesi

Le sostanze polimeriche sono sintetizzate per reazione di polimerizzazione. Le polimerizzazioni sono suddivise in due categorie:

1. Polimerizzazioni a catena, che comprendono le polimerizzazioni ioniche (anioniche o cationiche) e quelle radicaliche. Si possono effettuare delle *ring-opening polymerization* (ROP) anioniche o cationiche per produrre poliesteri a partire da monomeri ciclici, come i lattidi o i lattoni.
2. Polimerizzazioni a stadi, che comprendono le polimerizzazioni per policondensazione e poliaddizione. Le poliesterificazioni sono delle policondensazioni tipicamente impiegate per produrre poliesteri termoplastici, di cui si discuterà più nel dettaglio in seguito. Le reazioni di *chain-extension* con estensori di catena come i diisocianati possono essere assimilate a reazioni di poliaddizione, se condotte su oligomeri poliesteri per ottenere poliesteri ad alto peso molecolare.



**Figura 1.2:** La schematizzazione del fenomeno della polimerizzazione a catena e a stadi. Ogni sfera rappresenta un monomero o una unità ripetente [2].



**Figura 1.3:** L'andamento del peso molecolare del polimero all'aumentare della conversione del monomero, nel caso di una polimerizzazione a catena e a stadi.

Generalmente, i poliesteri termoplastici sono prodotti in due stadi. Nel primo stadio si produce un precondensato poliesterico ( $M_n = 100\text{-}2\text{'000 Da}$ ;  $DP = 1\text{-}10$ ) per transesterificazione di diesteri ( $\text{ROOC-X-COOR} + \text{R}'\text{O-Y-OR}'$ ) o per esterificazione di acidi dicarbossilici ( $\text{HOOC-X-COOH} + \text{HO-Y-OH}$ ). Il precondensato può quindi reagire in un secondo step, attraverso una policondensazione con eliminazione di  $\text{R}'\text{O-Y-OR}'$  o  $\text{HO-Y-OH}$ , a formare poliesteri ad elevato peso molecolare ( $M_n > 10\text{'000 Da}$ ). Le reazioni di esterificazione, transesterificazione e policondensazione sono reazioni di equilibrio che possono essere favorite da catalizzatori appropriati e per rimozione del sottoprodotto di policondensazione dal sistema di reazione. Nel caso del poli(etilene tereftalato) (PET), il dimetil tereftalato è transesterificato con il glicole etilenico a formare il prepolimero bis(2-idrossietil) tereftalato (BHET), che viene quindi polimerizzato. La policondensazione interfacciale è invece uno dei metodi più comuni per ottenere poliesteri completamente aromatici con temperature di fusione elevate, attraverso la reazione di dicloruri acilici con bisfenoli, in presenza di basi. Nel caso del policarbonato (PC), la reazione è condotta all'interfaccia fra una soluzione di fosgene e una di bisfenolo A deprotonato [1].



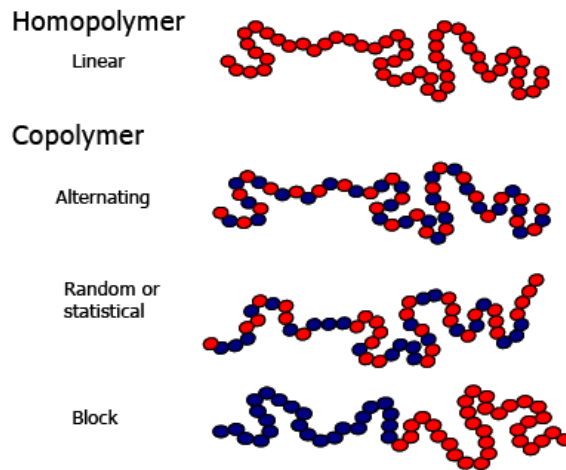
## 1.2 Miglioramento dei poliesteri

I poliesteri e i materiali polimerici in genere raramente soddisfano i requisiti necessari ad essere applicati tal quali in specifici ambiti di impiego. Per questo motivo è spesso necessario migliorare le loro performance attraverso uno o più metodi attualmente a disposizione:

1. Il *compounding* dei polimeri permette di incorporare al loro interno un'ampia varietà di additivi, suddivisi in additivi essenziali (lubrificanti; stabilizzanti termici e fotochimici) e opzionali. Le cariche e i rinforzi possono essere considerati additivi opzionali il cui scopo è quello di ridurre i costi (cariche) o migliorare le proprietà meccaniche del materiale rendendolo un composito (rinforzi).
2. Le miscele polimeriche sono il risultato della combinazione fisica di due o più polimeri strutturalmente diversi. Attraverso l'ottenimento di miscele miscibili o, più frequentemente, immiscibili, si possono modulare le proprietà dei polimeri di partenza per adattare a una applicazione specifica, contenendo al contempo i costi di produzione.
3. La copolimerizzazione consente di progettare strutture polimeriche completamente nuove, dotate di proprietà strettamente collegate alla struttura chimica, quantità e alla architettura delle unità comonomeriche di partenza.

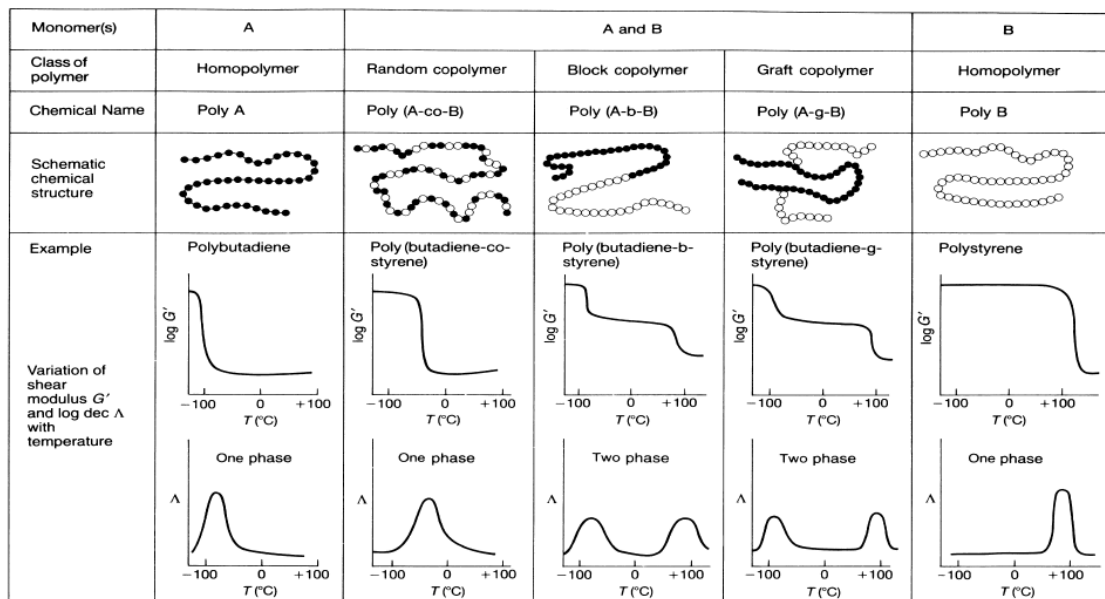
### 1.2.1 Copolimerizzazione

Il termine copolimerizzazione indica una reazione di sintesi in cui due o più monomeri sono polimerizzati come unità ripetenti distinte di una singola catena macromolecolare. Il prodotto della reazione è detto *copolimero*. E' possibile ottenere copolimeri con qualsiasi processo di polimerizzazione, anche se sono soprattutto i copolimeri ottenuti secondo un processo a catena, iniziato con un meccanismo radicalico o ionico, ad avere un rilevante interesse di mercato. I copolimeri possono essere classificati in base alla loro microstruttura e alla geometria della catena macromolecolare. Alcuni esempi (copolimeri alternati, statistici, a blocchi) sono riportati in Figura 1.4 [3].



**Figura 1.4:** Rappresentazione schematica di alcuni tipi di copolimero ottenuti dalla reazione di due comonomeri (in rosso e blu).

I copolimeri a blocchi, i copolimeri aggraffati e le miscele polimeriche immiscibili possono essere distinti facilmente dai copolimeri statistici, i copolimeri alternati e le miscele polimeriche miscibili attraverso la loro analisi termica. In Figura 1.5, si può notare come un'analisi dinamico-meccanica in scansione di temperatura evidenzia due  $T_g$  distinte per i copolimeri a blocchi e aggraffati (ogni blocco si comporta in modo simile all'omopolimero ad esso associato), mentre i copolimeri alternati e statistici possiedono una singola  $T_g$  intermedia fra quella degli omopolimeri associati ai due comonomeri di partenza, predetta empiricamente dall'equazione di Fox (Figura 1.6) [4]. Esistono altre equazioni utilizzate per predire la  $T_m$  dei copolimeri alternati e statistici, fra le quali quella di Flory; di Baur; di Wendling-Suter [15].



**Figura 1.5:** Un esempio delle proprietà termiche in analisi dinamico-meccanica di alcuni copolimeri amorfi.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}}$$

**Figura 1.6:** L'equazione di Fox.  $w_1$  e  $w_2$  sono le frazioni in massa dei comonomeri 1 e 2;  $T_{g_1}$  e  $T_{g_2}$  sono le  $T_g$  degli omopolimeri associati ai comonomeri 1 e 2.

L'equazione è comunemente impiegata per predire la  $T_g$  di polimeri statistici e delle miscele polimeriche miscibili [4].

### 1.2.1.1 Copolimeri a blocchi

Il prodotto finale di sintesi di questo progetto di Tesi è un copolimero a blocchi. I copolimeri a blocchi sono costituiti da due o più blocchi di catene polimeriche diverse dal punto di vista costituzionale o configurazionale. Nella maggior parte dei casi, questi blocchi sono immiscibili, tuttavia il loro smiscelamento non può avvenire, dato che sono legati chimicamente. Come conseguenza, soltanto i blocchi omopolimerici compatibili possono aggregarsi fra di loro e non con blocchi con cui sono immiscibili: questo fenomeno è definito *separazione di microfase* [5].

Tre comuni applicazioni dei copolimeri a blocchi sono:

1. I tensioattivi polimerici, che sono diblocchi costituiti da blocchi idrofobi combinati con blocchi idrofilo.
2. I compatibilizzanti per leghe polimeriche immiscibili, che sono diblocchi in cui ciascun blocco esprime una affinità esclusiva per una delle due fasi della lega.
3. Gli elastomeri termoplastici, che sono copolimeri multiblocco aventi blocchi *hard* alternati a blocchi *soft*. Nel caso delle gomme SBS, anche dette TPE-S, un blocco polibutadienico gommoso a temperatura ambiente è compreso fra due blocchi polistirenici vetrosi a temperatura ambiente. I blocchi polistirenici si aggregano in domini rigidi che vincolano le catene polibutadieniche. Le proprietà elastomeriche risultanti non sono permanenti, dal momento che i vincoli vetrosi possono tornare gommosi ad elevata temperatura, rendendo il materiale termoplastico [5].

### 1.2.1.2 Copoliesteri alifatici-aromatici

Il polimero oggetto di questo progetto di Tesi può essere considerato un esempio di poliestere aromatico-alifatico. Per questo motivo, si andranno a discutere le proprietà di questa classe di poliesteri.

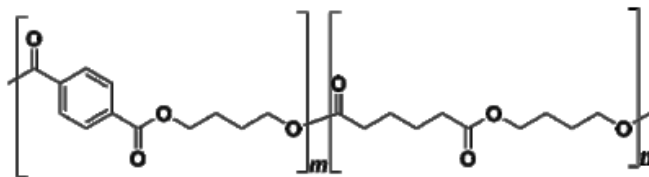
In Tabella 1.2 vengono confrontate le proprietà di un poliestere aromatico (PC) ad altissima rigidità, un poliestere completamente alifatico (PCL) e un poliestere aromatico (PET) meno rigido del PC. Come si può notare, le proprietà del PET sono intermedie fra quelle del PC e del PCL. Tale effetto è particolarmente marcato nel caso dei polimeri alifatici-aromatici, i quali coniugano la flessibilità caratteristica dei poliesteri alifatici con le proprietà termiche e la resistenza a trazione tipiche dei poliesteri aromatici, risultando per questo materiali particolarmente versatili e performanti.

**Tabella 1.2:** Le proprietà del policarbonato (PC), poli(caprolattone) (PCL) e del poli(etilen tereftalato) (PET) a confronto. a: [6]; b: [7]; c: [8]; d: [9].

	<b>M<sub>n</sub>/ Da</b>	<b>T<sub>g</sub>/ °C</b>	<b>T<sub>m</sub>/ °C</b>	<b>Modulo elastico/ GPa</b>	<b>Resistenza a trazione/ MPa</b>	<b>Deformazione a rottura/ %</b>
<b>PC</b> <sup>a</sup>	11'000	150	-	2.38	65.5 (a rottura)	110
<b>PCL</b>	74'000 <sup>b</sup> 84'500 <sup>c</sup>	-72 <sup>b</sup>	58 <sup>b</sup>	0.440 <sup>c</sup>	17.8 <sup>c</sup> (a snervamento)	700 <sup>b</sup>
<b>PET</b> <sup>d</sup>	30'000- 80'000	69-115	265	1.7	50 (a rottura)	180

Una importante discrepanza fra le proprietà dei poliesteri alifatici e quelli aromatici riguarda la loro biodegradabilità. Come si approfondirà nel paragrafo 1.4.1, la presenza di anelli aromatici in catena principale rende i materiali polimerici meno suscettibili alla degradazione idrolitica biotica e abiotica. Per questo motivo i poliesteri aromatici non sono biodegradabili, sebbene siano dotati di proprietà meccaniche e termiche eccellenti. Al contrario, i poliesteri alifatici sono più facilmente degradabili, ma sono spesso caratterizzati da proprietà più scadenti. I poliesteri alifatici-aromatici sono caratterizzati dalla presenza di gruppi aromatici: come conseguenza, la loro degradazione idrolitica e enzimatica è particolarmente lenta. Tuttavia esistono esempi di poliesteri alifatici-aromatici che coniugano le notevoli proprietà che caratterizzano questa classe di poliesteri con una elevata velocità di biodegradazione. Un esempio interessante è il poli(butilene adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Figura 1.7), che è un copoliestere statistico compostabile [10] a base di acido adipico polimerizzato con 1,4-

butandiolo e dimetil tereftalato [11], commercializzato da BASF sotto il nome commerciale Ecoflex®.



**Figura 1.7:** La struttura del poli(butilene adipato-co-tereftalato) (PBAT).

**Tabella 1.3:** Le proprietà del poli(butilene adipato) (PBA), poli(butilene tereftalato) (PBT) e del poli(butilene adipato-co-tereftalato) (PBAT) a confronto. a: [11]; b [12]; c: [13]; d: [14].

	$M_n$ / Da	$T_g$ / °C	$T_m$ / °C	Modulo elastico/ GPa	Resistenza a trazione a rottura/ MPa	Deformazione a rottura/ %
<b>PBA</b>	57'600 <sup>a</sup> 32'600 <sup>b</sup>	-68 <sup>a</sup>	55 <sup>a</sup>	287 ± 20 <sup>b</sup>	43.7 ± 3.6 <sup>b</sup>	1190 ± 62 <sup>b</sup>
<b>PBT<sup>c</sup></b>	30'000- 80'000	28-58	222-232	2.6	55	200-300
<b>PBAT</b>	59'730 <sup>a</sup> 25'971 <sup>d</sup>	-28 <sup>a</sup>	144 <sup>a</sup>	0.044 <sup>d</sup>	40 <sup>d</sup>	1'150 <sup>d</sup>

### 1.3 Utilizzi industriali

Grazie alla larga disponibilità dei monomeri sfruttati per la sintesi dei poliesteri, è possibile preparare una ampia varietà di materiali per le applicazioni più disparate. Alcuni esempi sono già stati trattati nel capitolo 1.1. Fra i tanti prodotti commercializzati possiamo menzionare fibre, bottiglie, film, prodotti vernicianti, resine e display a cristalli liquidi.

Per quanto riguarda le bioplastiche, due dei settori di applicazione più importanti sono quello biomedico (per esempio: ingegneria tissutale; rilascio controllato di farmaci) e quello del packaging [15]. L'aumento dell'impiego delle bioplastiche in tutti i settori di mercato è guidato dalla crescente domanda di prodotti sostenibili, da parte delle aziende, interessate a innovare i prodotti, e dei consumatori: circa l'80% dei cittadini europei dichiara di preferire l'acquisto di prodotti con un basso impatto sull'ambiente [16].

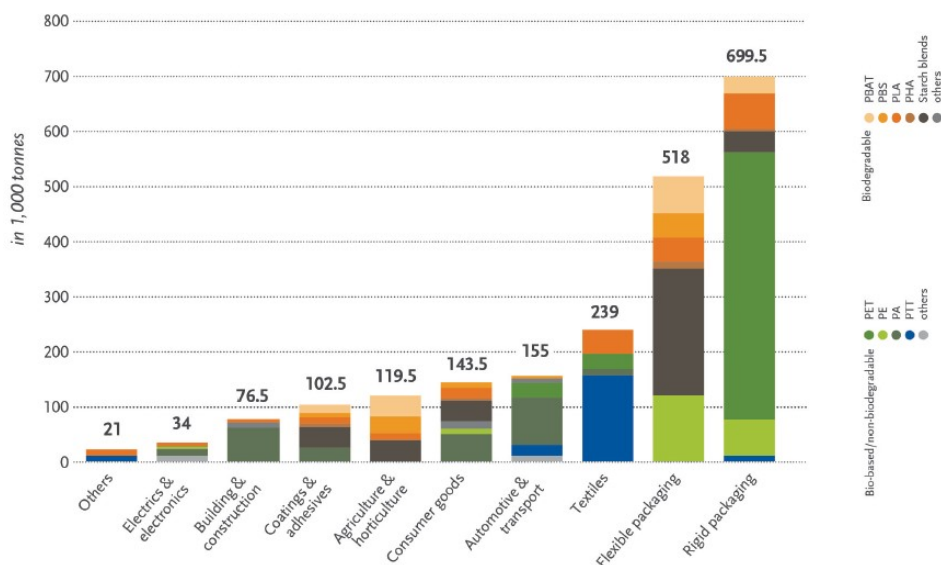
### 1.3.1 Packaging

Il packaging rappresenta il primo settore di mercato dell'industria dei polimeri: più di un terzo di tutta la plastica prodotta annualmente è convertita in imballaggi (Figura 1.8) [17] e il 50% di tutti i prodotti industriali sono protetti da packaging di plastica [18]. Si può inoltre aggiungere che più del 30% dei consumi totali di packaging sono correlati all'industria alimentare [15].



**Figura 1.8:** La domanda di materie plastiche nell'Unione Europea nel 2018, suddivisa per segmento di mercato e per tipo di polimero. Domanda totale: 51.2 milioni di tonnellate [19].

Il settore del packaging detiene inoltre il 65% del mercato delle bioplastiche, risultando l'ambito di applicazione più rilevante dei polimeri biodegradabili e/o *biobased*. Considerato che le bioplastiche si sono rivelate essere materiali particolarmente adatti alle applicazioni per packaging, si prevede un aumento ulteriore di questa porzione di mercato (Figura 1.9) [20].



**Figura 1.9:** La capacità produttiva globale delle bioplastiche nel 2018, per segmento di mercato [20].

### **1.3.1.1 Packaging flessibile**

Nel 2018, il volume di mercato del packaging era pari a circa 3'500 miliardi di unità vendute, delle quali il 67% era costituito da plastica, sia di tipo rigido (28%) che di tipo flessibile (39%). Quest'ultimo genere di packaging polimerico è principalmente impiegato per prodotti alimentari (quasi l'80%) [15] ed è in costante crescita: le statistiche stimano che il mercato degli imballaggi flessibili, che valeva 237 miliardi di dollari nel 2017, raggiungerà un valore di 290 miliardi di dollari nel 2023. Il packaging flessibile è interessante anche e soprattutto per motivi ambientali, infatti alcuni studi recenti condotti da *Flexible Packaging Europe* indicano che se tutti gli imballaggi disponibili sul mercato fossero rimpiazzati da packaging flessibile, allora l'ammontare totale di rifiuti sarebbe ridotto di 26 milioni di tonnellate all'anno e, in parallelo, ci sarebbe una riduzione del 77% di materiale accumulato in discarica. Inoltre, i costi di produzione, i consumi energetici e le emissioni di gas serra diminuirebbero, mentre l'efficienza del trasporto delle merci aumenterebbe [18].

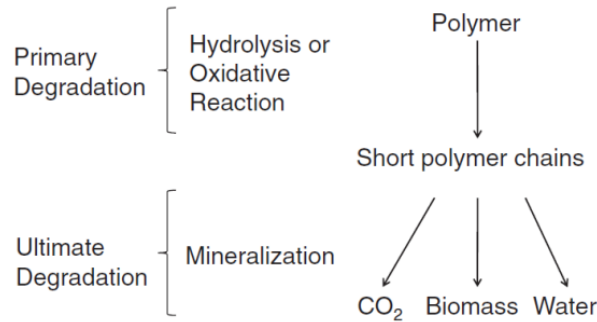
## **1.4 Proprietà dei poliesteri**

I poliesteri termoplastici possono coprire un range piuttosto ampio di proprietà meccaniche e termiche, le quali dipendono principalmente dalla composizione strutturale del materiale, dal peso molecolare e dagli eventuali additivi aggiunti in fase di compounding. Le proprietà dei poliesteri di riferimento impiegati per la preparazione del nuovo materiale nell'ambito del presente progetto di Tesi sono dettagliate nei rispettivi paragrafi (paragrafo 1.6.2; paragrafo 1.6.3). Di seguito si approfondiranno alcune proprietà di particolare interesse in relazione all'obiettivo della Tesi: la biodegradabilità, la compostabilità e le proprietà barriera.

### **1.4.1 Biodegradabilità**

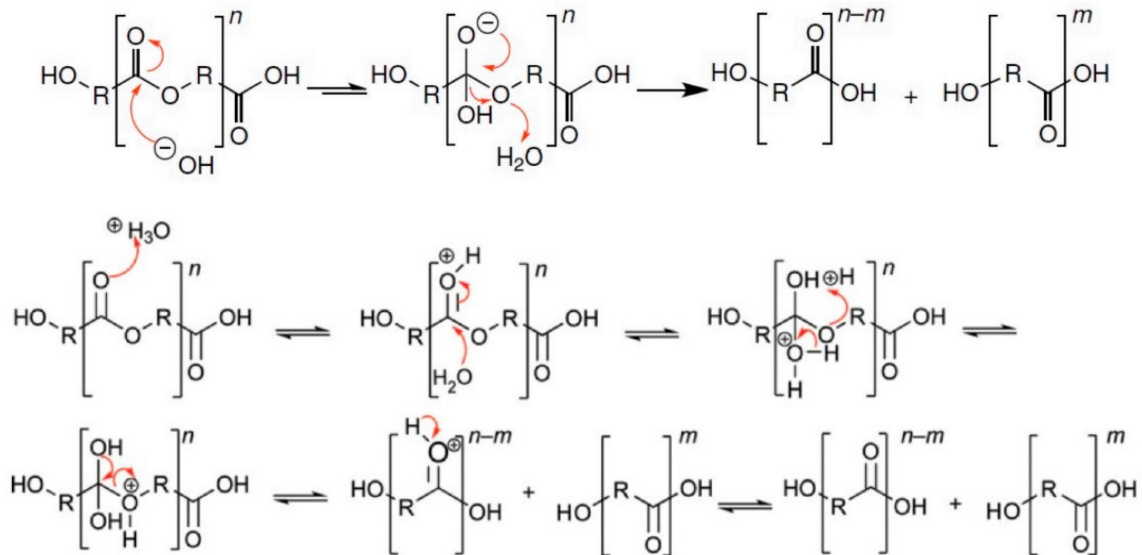
Secondo la normativa EN 13432, la biodegradabilità di un materiale è la proprietà che definisce la sua capacità di decomporsi in acqua, anidride carbonica, metano, biomassa e composti inorganici. Il processo di biodegradazione dei poliesteri avviene tipicamente in due stadi, attraverso un contributo integrato di processi biotici e abiotici (Figura 1.10):

1. Durante la degradazione primaria, la catena polimerica è frammentata come conseguenza di processi abiotici (degradazione meccanica, termica, ossidativa o fotochimica) o biotici (idrolisi enzimatica).
2. Durante la degradazione finale, anche detta *mineralizzazione*, i microorganismi (batteri e funghi) metabolizzano le catene a basso peso molecolare ottenute come prodotto del primo stadio [21].



**Figura 1.10:** I due stadi principali del processo di biodegradazione aerobica [21].

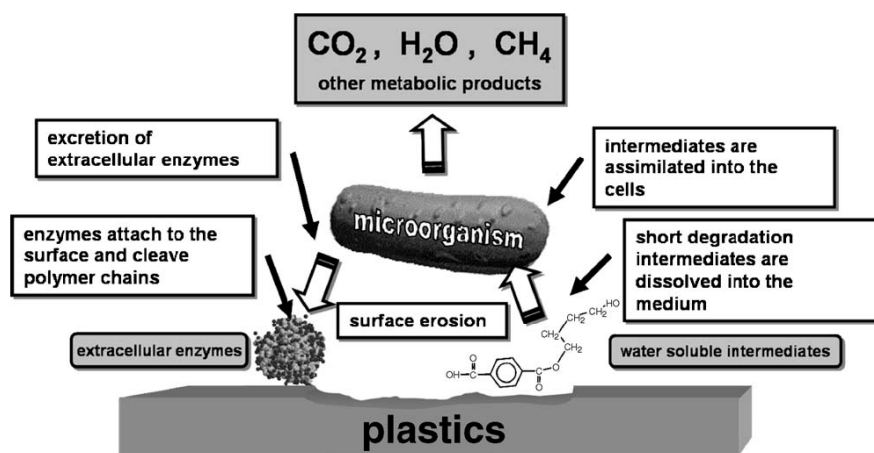
L'idrolisi abiotica può avvenire in condizioni di pH neutro, acido o basico. Un ambiente acido o basico catalizza la reazione secondo i meccanismi riportati in Figura 1.11. Si è osservato che la velocità di idrolisi in ambiente basico è superiore rispetto a quella in ambiente acido [22].



**Figura 1.11:** Il meccanismo di idrolisi abiotica dei poliesteri in ambiente basico (sopra) e acido (sotto) [22].



La catalisi dell'idrolisi biotica, invece, è affidata agli enzimi secreti dai microrganismi. Infatti, a causa dell'elevato peso molecolare delle macromolecole di poliestere, i batteri e i funghi non sono in grado di incorporarle direttamente all'interno delle loro membrane cellulari. La secrezione di enzimi extracellulari induce in primo luogo la depolimerizzazione, e quando il peso molecolare è ridotto a sufficienza da formare oligomeri solubili in acqua, essi possono essere sfruttati dai processi metabolici dei microrganismi, in fase di mineralizzazione. Come già menzionato, i prodotti finali sono acqua, anidride carbonica (nel caso della mineralizzazione aerobica), metano (nel caso della mineralizzazione anaerobica) e biomassa [22] (Figura 1.11.1).



**Figura 1.11.1:** Rappresentazione schematica del processo di idrolisi enzimatica e mineralizzazione dei polimeri biodegradabili [22].

L'unità di misura utilizzata per confrontare la biodegradabilità di materiali diversi è il tempo necessario perché avvenga la trasformazione in biomassa e gas. Questo tempo può essere valutato attraverso svariate tecniche analitiche, come quelle gravimetriche che correlano la perdita in massa al tempo trascorso, oppure quelle respirometriche che misurano il consumo di ossigeno e lo sviluppo di CO<sub>2</sub>, correlandoli al tempo trascorso. L'entità del tempo di biodegradazione è una proprietà strettamente collegata a tre fattori:

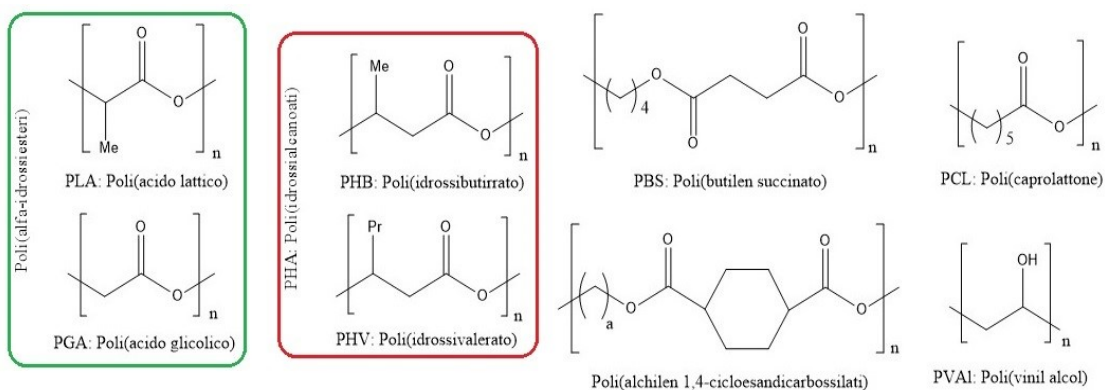
- La struttura chimico-fisica del materiale.
- L'ambiente in cui la biodegradazione avviene (con le conseguenti condizioni di temperatura, ossigeno e umidità).
- I microrganismi presenti in tale ambiente (con i relativi processi metabolici e enzimi secreti) [21].

Fra questi fattori, la struttura e la conformazione del materiale polimerico rivestono un ruolo di primaria importanza, in quanto rappresentano il principale fronte di intervento per regolare la biodegradabilità del materiale. In Tabella 1.4 sono riportate le principali caratteristiche strutturali che possono essere sfruttate per indurre velocità di biodegradazione superiori.

**Tabella 1.4:** Le caratteristiche chimico-fisiche che favoriscono la biodegradazione dei polimeri [15] [23].

<b>Elevata % di funzionalità idrolizzabili alifatiche</b>	Le funzionalità ortoesteree, anidridiche, ammidiche, esteree e uretaniche sono siti sui quali la reazione di idrolisi (una sostituzione nucleofila al carbonile) può avvenire. Queste funzionalità rendono inoltre il materiale più idrofilico e più facilmente idrolizzato dagli enzimi. Quando esse sono localizzate entro catene aromatiche si osservano cinetiche di degradazione inferiori, probabilmente a causa dell'ingombro sterico degli anelli aromatici, che rende le funzionalità reattive meno accessibili.
<b>Basso peso molecolare</b>	Pesi molecolari inferiori corrispondono a una concentrazione superiore di terminali di catena, più reattivi rispetto alle funzionalità interne alla catena polimerica.
<b>Bassa T<sub>g</sub> Basso grado di cristallinità Bassa % di reticolazioni</b>	La fase polimerica soggetta alla cinetica di degradazione più rapida è quella amorfa. In quanto meno impaccata e densa, essa favorisce l'ingresso di enzimi e di molecole d'acqua nel bulk del materiale, al contrario di quanto accade nel caso delle fasi cristalline o altamente reticolate.
<b>Bassa anisotropia</b>	L'orientazione preferenziale delle catene polimeriche ostacola l'infiltrazione di molecole di acqua all'interno del materiale, sfavorendo l'idrolisi.
<b>Bassa porosità della matrice</b>	La porosità del materiale facilita lo scambio ionico, impedendo l'autocatalisi della reazione di idrolisi abiotica. Al contrario, nel caso dell'idrolisi enzimatica, la velocità di reazione aumenta, dato che il maggiore rapporto superficie/volume facilita l'attacco degli enzimi.
<b>Idrofilicità</b>	L'idrofilicità del materiale favorisce l'adsorbimento di molecole di acqua, quindi l'idrolisi abiotica.

Alla luce di queste caratteristiche, appare chiaro il motivo per cui i poliesteri sono una delle famiglie di polimeri più rilevanti nell'ambito delle bioplastiche biodegradabili. Alcuni dei principali poliesteri biodegradabili sono rappresentati in Figura 1.12.



**Figura 1.12:** La struttura di alcuni polimeri biodegradabili, al netto della loro stereochimica.

### 1.4.1.1 Compostabilità

La biodegradabilità di un materiale non implica necessariamente la sua compostabilità, la quale viene definita da requisiti più stringenti. Secondo la normativa UNI EN 13432 (2002), un materiale biodegradabile può essere classificato come compostabile se è in grado di degradarsi almeno del 90% in 6 mesi, producendo acqua, anidride carbonica e compost con concentrazioni di nutrienti entro i limiti stabiliti e senza rilasciare sostanze dannose per l'ambiente o per l'attività microbica [24]. A sua volta, la compostabilità di un materiale non comporta necessariamente la capacità di trasformarsi in humus per dispersione nell'ambiente: svariati materiali polimerici, fra cui il PLLA, sono compostabili soltanto industrialmente, in condizioni controllate di umidità e temperatura [21].

Il compostaggio, è un processo microbiologico aerobico che porta alla produzione di una miscela di sostanze umiche mediante l'azione di batteri e funghi. Il compost può trovare applicazione come fertilizzante: aggiungendo al compost della materia organica, si migliora la struttura del suolo, la biodiversità della sua microflora e la disponibilità degli elementi nutritivi (composti del fosforo e dell'azoto). Il compostaggio va distinto dalla digestione anaerobica, che al contrario avviene in assenza di ossigeno e consente la produzione del biometano [23].

I parametri da regolare per massimizzare l'efficienza dei microrganismi sono tre:

1. Nutrienti: in una miscela equilibrata di composti carboniosi (secchi), azotati (umidi) e altre sostanze ( $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  e  $MgO$ ).
2. Umidità: che proviene dalle materie azotate ed eventualmente dall'irrigazione.
3. Aria: apportata dalla frequente miscelazione del materiale [23].

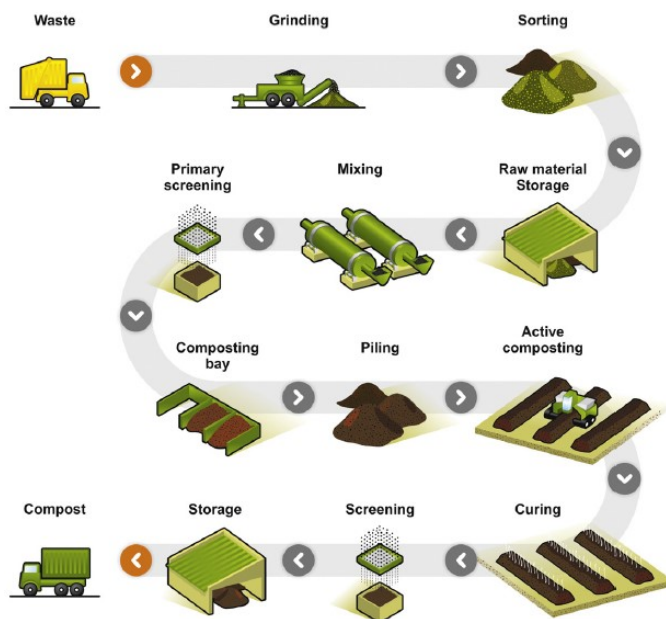
Il processo industriale per la realizzazione del compost si divide in cinque fasi (Figura 1.13):

1. Fase preparatoria. La frazione umida è separata dai componenti non compostabili.
2. Fase mesofila. Questa è la prima parte della *fase attiva*, che può avere una durata complessiva di 1-2 settimane. Il processo è attivato dalla proliferazione dei batteri mesofili eterotrofi aerobi, che decompongono le sostanze organiche più semplici, come i carboidrati, i lipidi e le proteine, trasformandoli in acqua,  $CO_2$  e calore. Lo sviluppo di calore dovuto all'attività metabolica dei microorganismi provoca un

progressivo innalzamento della temperatura. La temperatura diventa tale da condurre alla scomparsa dei batteri mesofili e innesca la fase termofila.

3. Fase termofila. Questa seconda parte della fase attiva porta allo sviluppo di popolazioni di batteri eterotrofi (incapaci di sintetizzare le sostanze necessarie per la propria sopravvivenza), batteri autotrofi (capaci di sintetizzare i propri nutrienti, come l'*Hydrogenobacter* e il *Bacillus shlegelli*), batteri autotrofi facoltativi termofili (come il *Bacillus stearothermophilus*) e batteri termofili estremi (capaci di sopravvivere a temperature di 50-70 °C fino a un massimo di 90 °C). La temperatura, che si attesta sui 70 °C, favorisce la progressiva evaporazione dell'acqua, fattore che porta alla scomparsa dei batteri e al termine della fase termofila.
4. Fase di maturazione. Questa fase è anche detta *fase di cura*, durante la quale il prodotto si arricchisce di molecole umiche. La bassa percentuale di umidità favorisce la crescita e la diffusione di funghi (attinomiceti e altri) che si sono propagati temporaneamente per sporulazione durante il precedente innalzamento della temperatura. Questi funghi secernono specifici enzimi e provocano una progressiva, anche se incompleta, degradazione delle sostanze più complesse, come la cellulosa, la lignina e le emicellulose.
5. Fase di raffinazione: Il compost prodotto viene vagliato da appositi setacci [23].

L'andamento della temperatura nel tempo nel corso del processo di compostaggio è riportato in figura 1.14.



**Figura 1.13:**  
Rappresentazione schematica di un processo di compostaggio commerciale su larga scala [21].

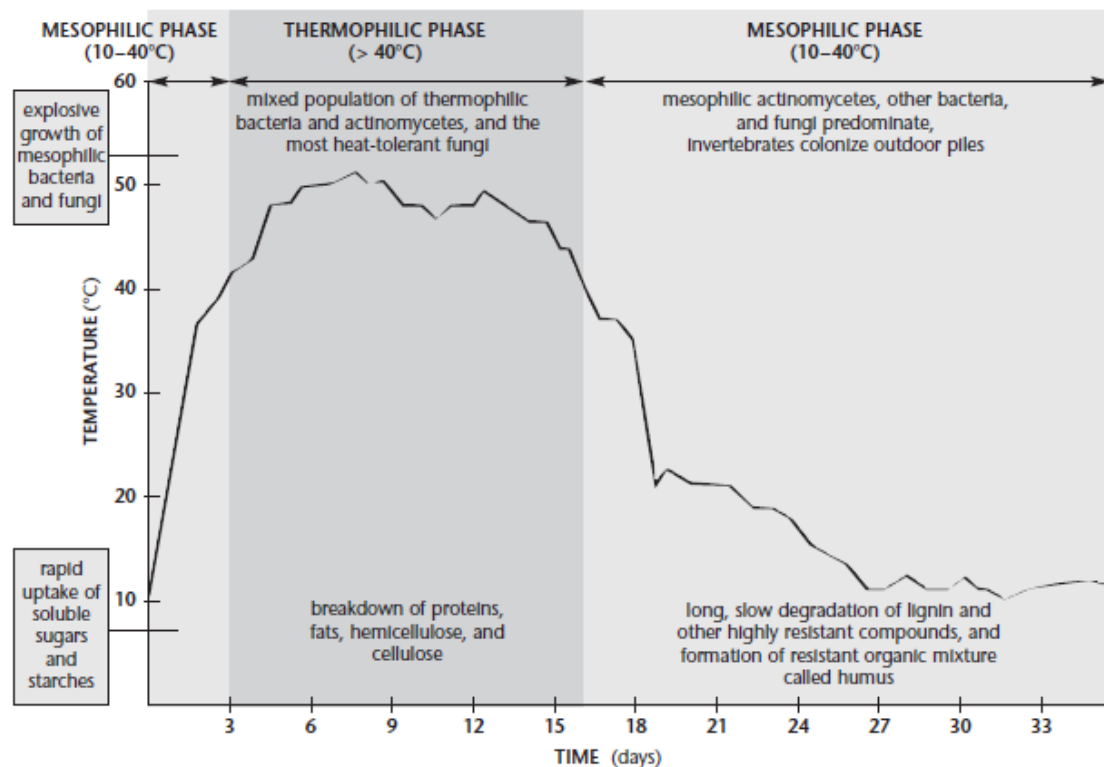


Figura 1.14: Andamento della temperatura nel tempo, nel corso delle tre fasi centrali del processo di compostaggio (fase mesofila, fase termofila e fase di maturazione) [23].

### 1.4.1.1 Proprietà barriera

Il trasporto di sostanze estranee attraverso delle matrici polimeriche è chiamato *permeazione*. Il flusso di massa che provoca la permeazione può essere dovuto a differenze di concentrazione a temperatura costante o a gradienti termici a concentrazione costante. La permeazione di sostanze attraverso polimeri al di sotto della loro  $T_g$  (e della eventuale  $T_m$ ) può avvenire per infiltrazione attraverso le porosità della matrice oppure per trasporto molecolare. In quest'ultimo caso, la permeazione dipende dalle interazioni tra il permeante e la matrice (o meglio, dalla solubilità del permeante nella matrice) [5].

Attraverso analisi specifiche su film polimerici (dettagliate nel paragrafo 3.9), è possibile misurare il tempo di ritardo, o *time lag*, ovvero il tempo necessario affinché il flusso di gas permeato raggiunga un regime stazionario. A quel punto la permeazione prosegue con velocità costante ed è possibile stimare il *coefficiente di diffusione*  $D$  e il *coefficiente di solubilità*  $S$ .

- Il coefficiente di diffusione (D, in  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), esprime la velocità e la modalità di diffusione del gas attraverso il film. Tale coefficiente è fortemente correlato alla struttura del polimero.
- La solubilità (S, in  $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$ ), esprime la solubilità del gas nel film. Essa determina la modalità d'adsorbimento del permeante nel mezzo [5].

In stato stazionario, D e S sono correlati ai coefficienti di permeabilità attraverso l'equazione riportata in Figura 1.15. Le dimensioni riportate nell'equazione possono essere espresse in diversi modi, ma una tipica unità di misura derivata è il *barrer*, dove  $1 \text{ barrer} = 3.35 \cdot 10^{-16} \cdot \text{mol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  [5].

$$P = D \cdot S = \frac{Q \cdot L}{A \cdot \Delta p \cdot t}$$

Q: quantità di permeato

L: spessore del film di polimero

A: area

$\Delta p$ : differenza di pressione

t: tempo

**Figura 1.15:** La correlazione tra il coefficiente di permeabilità (P), il coefficiente di diffusione (D) e la solubilità (S) di un gas attraverso un film polimerico [5].

Le proprietà barriera verso i permeanti sono quantificate proprio attraverso i coefficienti di permeabilità (*permeability coefficient*), assieme alle velocità di trasmissione dei permeanti (*transmission rate*), correlate ai coefficienti di permeabilità (equazioni in Tabella 1.5).

**Tabella 1.5:** Alcuni coefficienti di permeabilità e le relative velocità di trasmissione [24].

Permeante	Proprietà
<u>Ossigeno</u>	<i>Oxygen permeability coefficient</i> (OPC) [ $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]
	<i>Oxygen transmission rate</i> (OTR) [ $\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ]
<u>Vapor d'acqua</u>	<i>Water vapour permeability coefficient</i> (WVPC) [ $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]
	<i>Water vapour transmission rate</i> (WVTR) [ $\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ]
<u>Anidride carbonica</u>	<i>CO<sub>2</sub> permeability coefficient</i> (CO <sub>2</sub> PC) [ $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]
	<i>CO<sub>2</sub> transmission rate</i> (CO <sub>2</sub> TR) [ $\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ] [ $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ ]
OPC = OTR · L / ΔP WVPC = WVTR · L / ΔP CO <sub>2</sub> PC = CO <sub>2</sub> TR · L / ΔP	L: spessore del film; ΔP: differenza fra la pressione parziale del permeante [Pa], pari a p <sub>1</sub> - p <sub>2</sub> , dove p <sub>1</sub> è la pressione parziale del permeante sul lato test alla temperatura sperimentale, mentre p <sub>2</sub> è lo zero sul lato detector.

Sostituenti ingombranti, anisotropia, domini cristallini, fasi vetrose e riempitivi sono tutte caratteristiche che aumentano la tortuosità del percorso che le molecole di gas permeante devono compiere per penetrare attraverso la matrice polimerica, dunque questi fattori diminuiscono i coefficienti di permeabilità, come si può osservare in Figura 1.16 [5].

Polymer	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Polydimethylsiloxane	25 000	85 000	40
cis-1,4-Polyisoprene	2 000	10 000	0.3
Butyl rubber	100	500	0.1
Polystyrene			
Regular	200	1 000	1
Biaxially oriented	0.1	100	0.5
Poly(ethylene terephthalate)			
Regular	4	20	0.2
Biaxially oriented	0.2	1	0.2
Poly(vinylidene chloride)	0.05	0.15	0.02
Cellulose	0.03	0.1	10
Polyacrylonitrile	0.002	0.02	0.02
Required for bottles			
Cola	1	0.5	0.14
Beer	0.05	0.5	0.14

**Figura 1.16:** I coefficienti di permeabilità a O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O di alcuni film polimerici, espressi in barrer (1 barrer =  $3.35 \cdot 10^{-16}$  mol m m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>) e normalizzati sul flusso di gas, sullo spessore del film e sulla pressione [5].

Uno degli impieghi del packaging flessibile è quello alimentare: in questo caso, gli imballaggi per prodotti deperibili devono possedere elevate proprietà barriera verso i gas, cruciali per garantire lo *shelf-life* degli alimenti. Il vapor d'acqua, l'anidride carbonica, l'ossigeno, l'azoto e l'etilene sono alcuni dei permeanti di principale interesse in questo genere di applicazione (Tabella 1.6) [24].

**Tabella 1.6:** Alcuni gas utilizzati nella valutazione delle proprietà barriera [23].

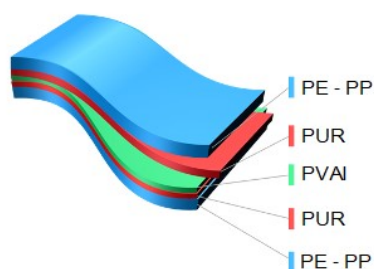
<b>Azoto</b>	Gas inerte tipicamente impiegato per ottenere packaging in atmosfera modificata (MAP), tale da minimizzare il contatto del prodotto alimentare con l'ossigeno atmosferico. Una bassa velocità di trasmissione di azoto ne sfavorisce la fuoriuscita dall'imballaggio.
<b>Anidride carbonica</b>	Gas tipicamente prodotto da prodotti alimentari fermentati. Una alta velocità di trasmissione di anidride carbonica ne favorisce l'uscita dall'imballaggio.
<b>Ossigeno</b>	L'ossigeno provoca l'ossidazione del prodotto alimentare

	imballato, con la conseguente degradazione delle sue proprietà nutritive e organolettiche. Una bassa velocità di trasmissione di ossigeno ne sfavorisce l'entrata nell'imballaggio.
<b>Vapor d'acqua</b>	Tipicamente rilasciato dagli alimenti deperibili per traspirazione. La velocità di trasmissione di ossigeno deve essere regolata affinché il prodotto non si secchi, assicurandosi al contempo che l'umidità non ristagni.
<b>Etilene</b>	Svolge la funzione di ormone negli organismi vegetali, stimolandone la maturazione. Una bassa velocità di trasmissione di etilene ne sfavorisce l'entrata nell'imballaggio.

Sono disponibili svariati approcci per migliorare le proprietà barriera dei polimeri. Per esempio:

1. L'utilizzo di coating dotati delle proprietà barriera richieste;
2. La laminazione di due o più polimeri per coestrusione;
3. Lo sviluppo di leghe polimeriche;
4. La modifica fisica o chimica dei polimeri;
5. Lo sviluppo di micro e nanocompositi [25].

I film coestrusi sono già ampiamente impiegati nelle applicazioni per packaging: in particolare, i film multistrato commerciali attualmente diffusi comprendono da 3 a 9 strati di diversi polimeri. Un esempio coinvolge il poli(vinilalcol) (PVAI), il materiale più comunemente impiegato per impartire delle buone proprietà barriera, che tuttavia è altamente igroscopico, quindi necessita di essere incluso in sistemi multistrato coestrusi, come quelli rappresentati in Figura 1.17: il film di PVAI è protetto dall'umidità atmosferica fra due strati di poliolefina, mentre i vari film sono tenuti assieme da strati di compatibilizzante (per esempio, poliuretano) [26]. L'utilizzo di laminati è possibile per preservare i prodotti attraverso la tecnologia di packaging in atmosfera modificata, (*Modified Atmosphere Packaging*, MAP) [25]. Tuttavia il riciclo del packaging, spesso già arduo per via delle contaminazioni da parte delle sostanze organiche difficili da rimuovere, è reso ancora più complesso dalla natura multistrato di questi film polimerici.



**Figura 1.17:** la tipica struttura di un film polimerico per packaging. PVAI: Poli(vinilalcol); PUR: Poliuretano; PE: Polietilene; PP: Polipropilene.



## 1.5 Impatto ambientale delle materie plastiche

Da diversi anni, l'impatto ambientale dei materiali polimerici impiegati per il packaging è al centro dell'attenzione dei media. Il dibattito pubblico è spesso orientato verso facili sensazionalismi e polarizzazioni che falliscono nel riconoscere la natura complessa della problematica. Questo progetto di Tesi prende in considerazione la questione e la rende parte del lavoro sperimentale attraverso lo studio della compostabilità del materiale sintetizzato. Si farà di seguito il punto della situazione sull'argomento.

Al di là delle possibili considerazioni sulle microplastiche e nanoplastiche, le cui potenziali conseguenze sulla salute umana non sono ancora comprovate, l'utilizzo di materie plastiche nell'ambito del packaging ha un impatto negativo soltanto se esse vengono disperse nell'ambiente, dove finiscono per confluire negli oceani e provocano gravi danni alle specie animali che li abitano (Figura 1.18).



**Figura 1.18:** Svariate specie animali scambiano i rifiuti in plastica dispersi nell'oceano per altri organismi di cui si nutrono. L'ingestione ne provoca l'occlusione del tratto digerente e una morte prematura.

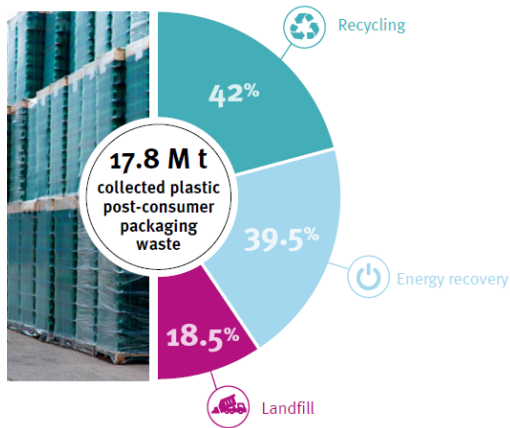
I due principali fattori che rendono la problematica reale, seria e di larga portata sono la mala gestione del fine-vita del materiale e la scarsa capacità del materiale di biodegradarsi. Il problema potrebbe essere risolto attraverso un'azione correttiva efficiente su almeno uno dei due fronti: una maggiore sensibilità verso la gestione dei rifiuti polimerici; oppure la sostituzione degli attuali materiali polimerici con varianti compostabili. In tal senso, il materiale polimerico ideale dovrebbe esibire sia elevate proprietà termiche e meccaniche in esercizio che una rapida degradabilità se disperso nell'ambiente, eppure queste due caratteristiche sono difficilmente conciliabili e anzi, paiono spesso intrinsecamente contrastanti dal punto di vista della correlazione proprietà-struttura. La ricerca sta cercando di muoversi verso questo connubio virtuoso, ma lo stato dell'arte e quello attuale dell'industria non rendono possibile l'abbandono delle commodity termoplastiche (PP; HDPE; LDPE; PVC; PS) nell'ambito del packaging. La sostituzione completa degli imballaggi in materiale polimerico in favore di altre classi di materiali (metalli e ceramici) è indesiderabile a sua

volta, dato che la gestione dei prodotti contenuti sarebbe più complessa e dall'impatto ambientale quantomeno controverso (per esempio: un contenitore in metallo o in vetro è caratterizzato da un peso specifico superiore a quello dei polimeri termoplastici e porterebbe a un impiego di carburante superiore nel trasporto delle merci, quindi a un'immissione più elevata di gas serra). La soluzione al problema è quindi attualmente nelle mani delle istituzioni, che possono operare attraverso una gestione efficiente dello smaltimento dei materiali, a partire dalla più basilare sensibilità ecologica: in Cina sono stati riversati in mare più di 200 milioni di metri cubi di rifiuti indifferenziati nel 2018 [27].

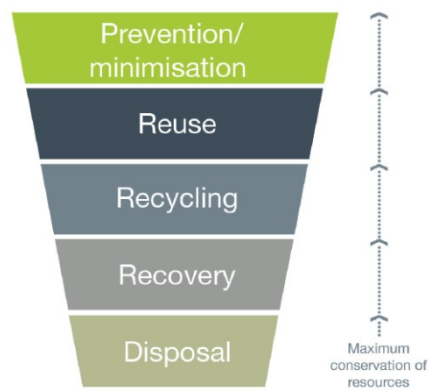
### **1.5.1 Riciclo dei materiali polimerici**

In Italia esistono opportuni consorzi nati con il Decreto Ronchi del 1997, che si occupano del recupero di differenti classi di materiali. Le materie plastiche si rifanno al *Consortio nazionale per la raccolta, il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica* (Corepla).

Con la direttiva 2008/98/EC, l'Unione Europea ha stabilito misure volte a ridurre la produzione di rifiuti migliorando l'efficienza nell'utilizzo delle risorse, misure fondamentali per il passaggio a un'economia circolare. In questa normativa, è definita una gerarchia in cinque gradi che classifica i metodi di trattamento dei rifiuti sulla base della loro capacità di conservare risorse (Figura 1.20) [20]. L'abbandono in discarica è la tecnica di smaltimento meno ecosostenibile, che spreca completamente le potenzialità delle risorse impiegate per produrre il materiale. Al contrario, il riciclo è uno dei metodi più virtuosi e nel 2018 ha rappresentato la prima scelta nel trattamento dei rifiuti polimerici da packaging in Europa: sono stati riciclati 7.5 milioni di tonnellate di rifiuti plastici, il 42% del totale (Figura 1.19) [19].



**Figura 1.19:** Lo smaltimento dei 17.8 milioni di tonnellate di rifiuti in plastica nell'Unione Europea nel 2018 [19].



**Figura 1.20:** La gerarchia che classifica i metodi di trattamento dei rifiuti, definita dalla direttiva 2008/98/EC [20].

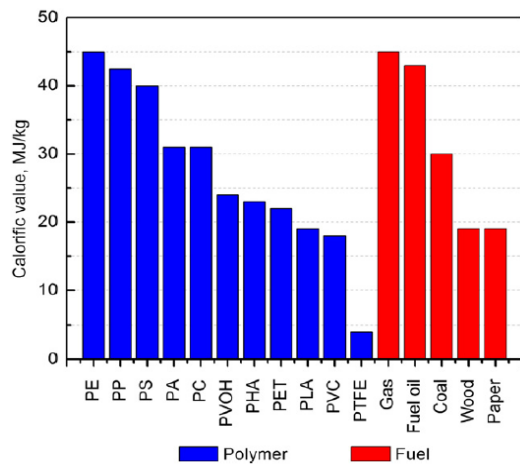
Le quattro strade possibili per il riciclo possono smaltire e valorizzare il rifiuto come una risorsa:

1. Il riciclo primario è la trasformazione meccanica dei rifiuti in prodotti con caratteristiche uguali a quelle dei prodotti ottenuti da materie prime vergini;
2. Il riciclo secondario è la trasformazione meccanica dei rifiuti in prodotti con caratteristiche inferiori a quelle dei prodotti ottenuti da materie prime vergini;
3. Il riciclo terziario è la trasformazione chimica dei rifiuti in altre sostanze (fra cui i monomeri stessi) o in combustibili alternativi;
4. Il riciclo quaternario, o termovalorizzazione, è la combustione dei rifiuti per recuperarne energia [28].

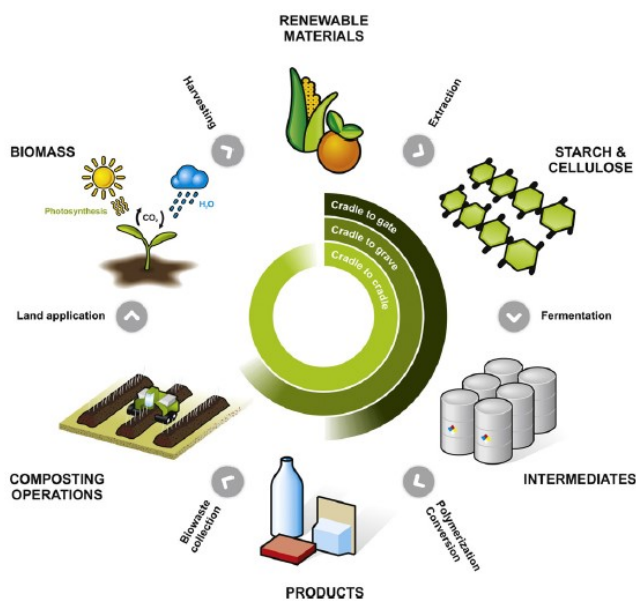
La termovalorizzazione, se eseguita in condizioni di appropriato controllo dei fumi di scarico, è un'alternativa da non sottovalutare, considerato che il potere calorifico delle materie plastiche è comparabile a quello dei combustibili fossili (Figura 1.21) [21] ma, a parità di destino (la combustione), la materia prima fossile utilizzata per produrre materiali plastici può essere sfruttata al massimo delle sue potenzialità.

Il ciclo di vita ideale coinvolgerebbe una filiera efficiente di gestione dei materiali, la quale consentirebbe di riutilizzarli ripetutamente attraverso il loro riciclo meccanico e chimico, prima di destinarli al riciclo quaternario, massimizzando il valore aggiunto estratto dalla materia prima. In ogni caso, l'approccio più virtuoso di tutti alla gestione dei rifiuti è la loro prevenzione, e alla luce di ciò, l'utilizzo di polimeri non biodegradabili come materiali per

packaging è spesso ingiustificato, specialmente per prodotti usa-e-getta, o nel caso di imballaggi per prodotti alimentari deperibili, che portano alla contaminazione del packaging rendendone impossibile il riciclo. Nel caso di queste specifiche applicazioni di breve durata, la sostituzione di materiali ideati per durare nel tempo con varianti compostabili appare l'applicazione perfetta per i polimeri biodegradabili, che possono infiltrarsi in simili ambiti di nicchia, mentre non potrebbero ancora soppiantare le commodity termoplastiche, come già discusso nel capitolo 1.5. I polimeri biodegradabili hanno la potenzialità di bypassare tutte le problematiche relative al riciclo attraverso il compostaggio, metodo di smaltimento che imita il ciclo di vita della biomassa. Questa alternativa più semplice e potenzialmente più ecologica per la gestione del fine-vita del packaging è supportata dal modello ecosostenibile di economia circolare: i polimeri compostabili sono un esempio perfetto di materiali dotati di un ciclo di vita *cradle-to-cradle* intrinseco (Figura 1.22).



**Figura 1.21:** Il potere calorifico di alcuni polimeri, comparato a quello di alcuni combustibili. PE: Poli(etilene); PP: Poli(propilene); PS: Poli(stirene); PA: Poli(ammide); PC: Poli(carbonato); PVOH: Poli(vinilalcol); PHA: Poli(idrossialcanoato); PET: Pol(etilen tereftalato); PLA: Poli(acido lattico); PVC: Poli(vinil cloruro); PTFE: Poli(tetrafluoro etilene) [21].



**Figura 1.22:** Rappresentazione *cradle-to-gate*, *cradle-to-grave*, e *cradle-to-cradle* della produzione, consumo e smaltimento per compostaggio dei polimeri biobased [21].

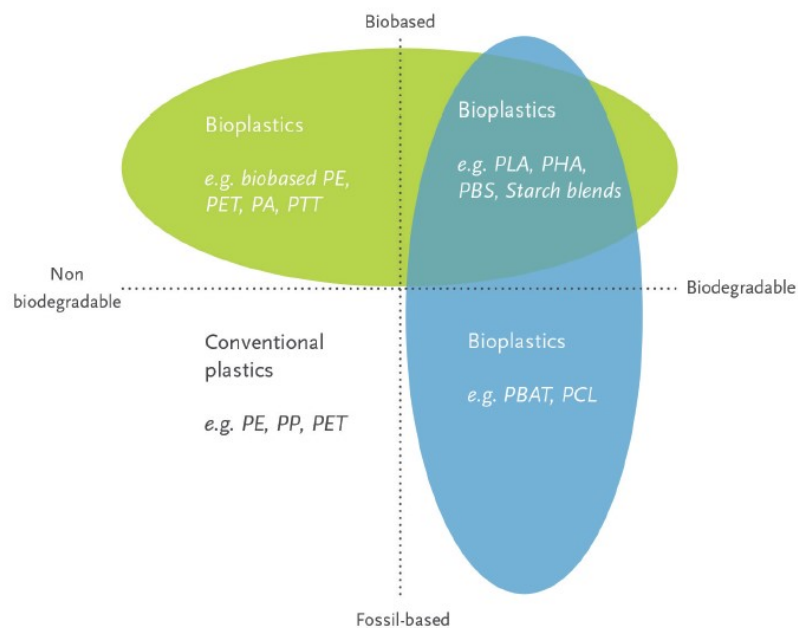
## 1.6 Bioplastiche

Le bioplastiche sono una ampia famiglia di materiali polimerici, che comprende il sottoinsieme dei polimeri *biobased* (derivati da fonti rinnovabili) e quello dei polimeri biodegradabili. Perché un materiale possa essere definito bioplastica, esso può essere:

- biobased ma non biodegradabile;
- biodegradabile ma non biobased;
- sia biodegradabile che biobased.

E' importante notare come non tutti i polimeri biobased siano biodegradabili, e viceversa.

Nell'ambito della presente Tesi, il design e realizzazione del nuovo materiale fanno riferimento a due polimeri specificamente scelti, un poliestere furanico appartenente al gruppo delle bioplastiche biobased ma non biodegradabili, e un acido polilattico appartenente al gruppo delle bioplastiche sia biobased che biodegradabili (Figura 1.23).

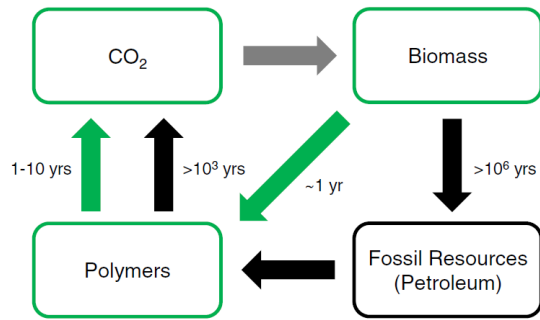


**Figura 1.23:** La classificazione delle bioplastiche. PE: Poli(etilene); PP: Poli(propilene); PET: Poli(etilene tereftalato); PA: Poli(ammide); PTT: Poli(trimetilene tereftalato); PLA: Poli(acido lattico); PHA: Poli(idrossi alcanato); PBS: Poli(butilene succinato); PBAT: Poli(butilene adipato tereftalato); PCL: Poli(caprolattone) [29].

### 1.6.1 Polimeri *biobased*

La produzione di polimeri biobased rende la resa economica dei processi meno dipendente dalle risorse fossili, il cui prezzo è soggetto a fluttuazioni e la cui disponibilità è limitata e iniqua. L'impiego delle bioplastiche come alternativa alle materie plastiche convenzionali comporta altri vantaggi correlati al bilanciamento del ciclo biogeochimico del carbonio, dato che le plastiche petrolchimiche contribuiscono a portare verso squilibri e accumuli di carbonio nell'atmosfera e negli oceani (Figura 1.24). In particolare:

- a. Le risorse fossili potrebbero essere considerate rinnovabili, ma sarebbero richiesti più di un milione di anni perché le loro riserve possano reintegrarsi, sequestrando anidride carbonica dall'atmosfera sotto forma di biomassa e fossilizzandola. Ne risulta che i tempi di conversione dell'anidride carbonica in materia prima non sono comparabili con quelli necessari per la conversione della materia prima in anidride carbonica, con il conseguente contributo al riscaldamento globale. Al contrario, nel caso delle bioplastiche biobased, il carbon footprint è intrinsecamente nullo, grazie al sequestro di carbonio dall'atmosfera durante la crescita della biomassa; tale carbonio dovrebbe controbilanciare il carbonio rilasciato nell'atmosfera durante lo smaltimento, al netto delle emissioni relative alla gestione del ciclo di vita del materiale.
- b. Le materie plastiche convenzionali non sono degradabili in tempi brevi, in condizioni mesofile. Ne risulta che il tempo di produzione e consumo del materiale da fonte petrolchimica è molto superiore rispetto a quello necessario al suo smaltimento, con il conseguente contributo all'accumulo di carbonio sotto forma di rifiuti solidi che, se mal gestiti, possono contribuire all'inquinamento degli oceani (Figura 1.25). Al contrario, nel caso delle bioplastiche biodegradabili, i tempi di conversione della biomassa in prodotto sono comparabili a quelli necessari per la conversione del rifiuto in biomassa [21] [20].



**Figura 1.24:** Il ciclo del carbonio relativo ai polimeri da fonti fossili (in nero) e di quelli sia bio-based che biodegradabili (in verde) [21].

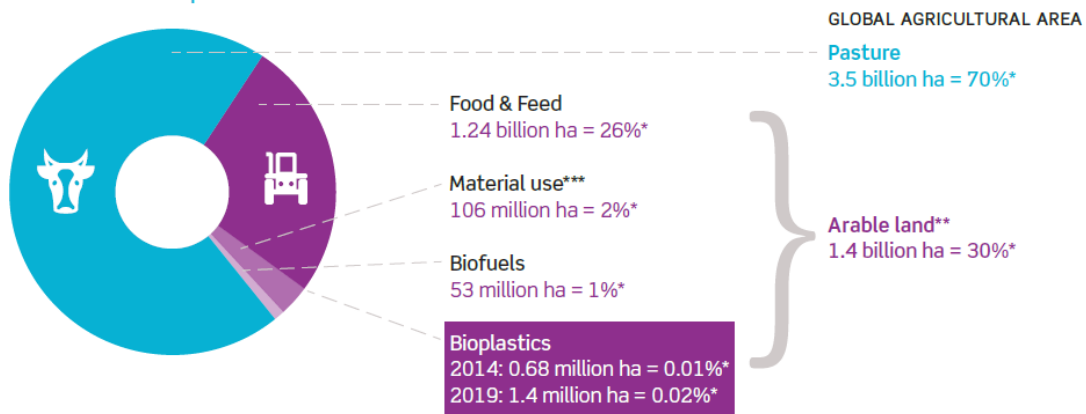


**Figura 1.25:** Un'isola galleggiante di rifiuti in plastica.

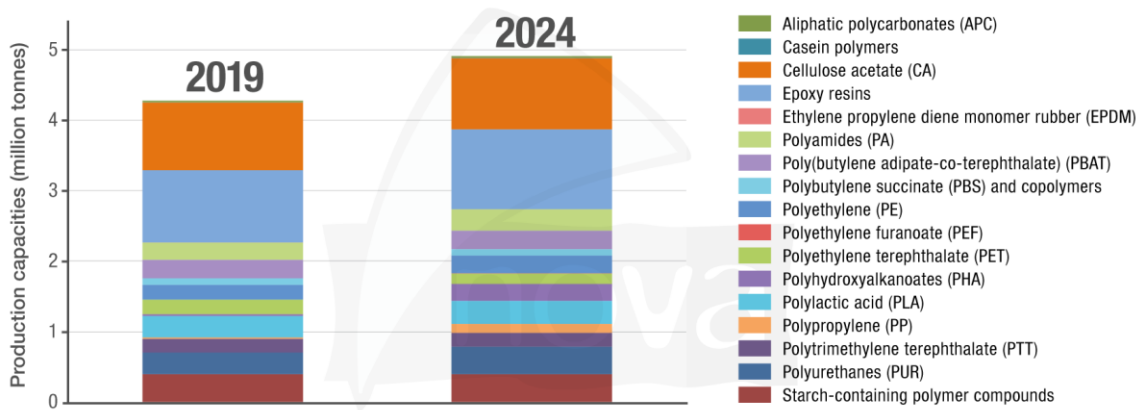
La principale controversia collegata alle bioplastiche biobased è l'eticità dell'impiego dei terreni agricoli per la loro produzione. Tuttavia, i dati confermano che le colture di biomasse di prima generazione per polimeri biobased non competono con quelle alimentari (Figura 1.26), specialmente considerando che il settore delle bioplastiche, per quanto in espansione (Figura 1.27), è probabilmente destinato a rimanere una nicchia di mercato ancora per molti anni a venire.

Anche immaginando uno scenario in cui i 300 milioni di tonnellate di plastica prodotta annualmente fossero rimpiazzati da biopolimeri con lo stesso utilizzo di terreno necessario per la produzione dell'acido polilattico, sarebbe richiesto soltanto lo 0.9% dei 5 miliardi di ettari di terreni agricoli disponibili [21].

Land use for bioplastics 2014 and 2019



**Figura 1.26:** L'utilizzo di terreni agricoli per la produzione di bioplastiche. \* In relazione all'area agricola globale; \*\* Include anche un approssimativo 1% di terreni a riposo; \*\*\* L'utilizzo di terreni per bioplastiche è parte del 2% "material use" [20].

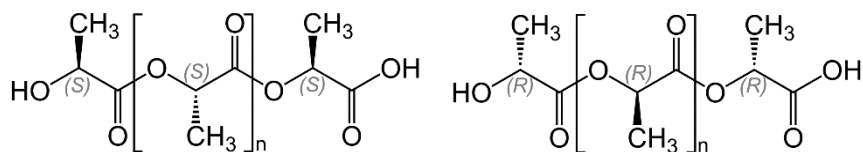


**Figura 1.27:** La capacità produttiva globale di polimeri biobased prevista per il 2024 [30].

### 1.6.2 Il poli(acido L-lattico) (PLLA)

Il poli(acido lattico) (PLA) è un poliestere alifatico che fa parte della famiglia dei poli( $\alpha$ -idrossiesteri), assieme al poli(acido glicolico) (PGA). Il PLA è contraddistinto da una degradabilità idrolitica che ne permette il compostaggio industriale, arricchendo la gestione del suo fine-vita di un'alternativa potenzialmente ecosostenibile [21].

Le unità ripetenti di PLA possiedono un centro chirale e questo comporta l'esistenza di svariate tipologie di PLA che possono essere ottenute regolandone la composizione stereochimica. Il PLLA è la variante sfruttata in questo progetto di Tesi (Figura 1.28).

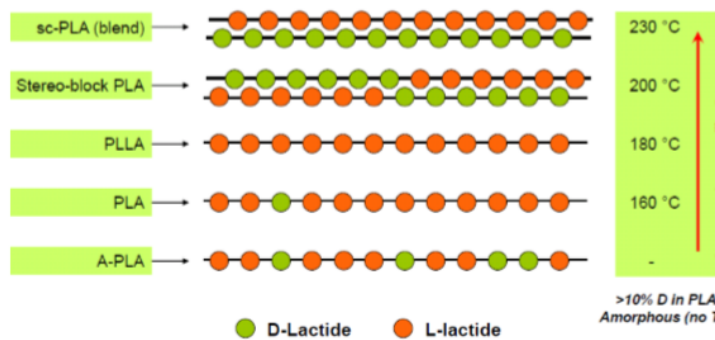


**Figura 1.28:** La struttura delle configurazioni isotattiche del PLA: PLLA (a sinistra) e PDLA (a destra).

Il PLLA è un polimero termoplastico dalle proprietà termiche e meccaniche comparabili a quelle delle commodity e dei tecnopolimeri commerciali, come illustrato in Figura 1.31. I limiti principali del materiale sono relativi al suo basso allungamento a rottura, alla scarsa stabilità termica e alle non soddisfacenti proprietà barriera (Figura 1.31, Figura 1.32). Il basso allungamento a rottura del PLA (3÷10%) può essere migliorato aumentando l'anisotropia del materiale: il PLA orientato dimostra un allungamento a rottura entro il range 15÷160%, con una tensione a rottura raddoppiata [31]. Un altro modo per ottenere un PLA più performante



sotto il punto di vista meccanico e soprattutto termico è favorendo la formazione di *stereocomplessi* che ne incrementano il grado di cristallinità [32]. Eccezion fatta per questi stereocomplessi, si può affermare che all'aumentare della purezza stereochimica del PLA, aumenta il grado di cristallinità del polimero, quindi le sue proprietà barriera, termiche e meccaniche (Figura 1.29). D'altra parte, un PLA fortemente cristallino sarà caratterizzato da una cinetica di biodegradazione più lenta. Di conseguenza, la composizione e la cristallinità del materiale devono essere regolate bilanciando la sua degradabilità con le sue performance [31].



**Figura 1.29:** La correlazione proprietà-struttura fra vari tipi di PLA e le loro  $T_m$ . sc-PLA: PLA stereocomplessato; A-PLA: PLA amorfo [32] [33].

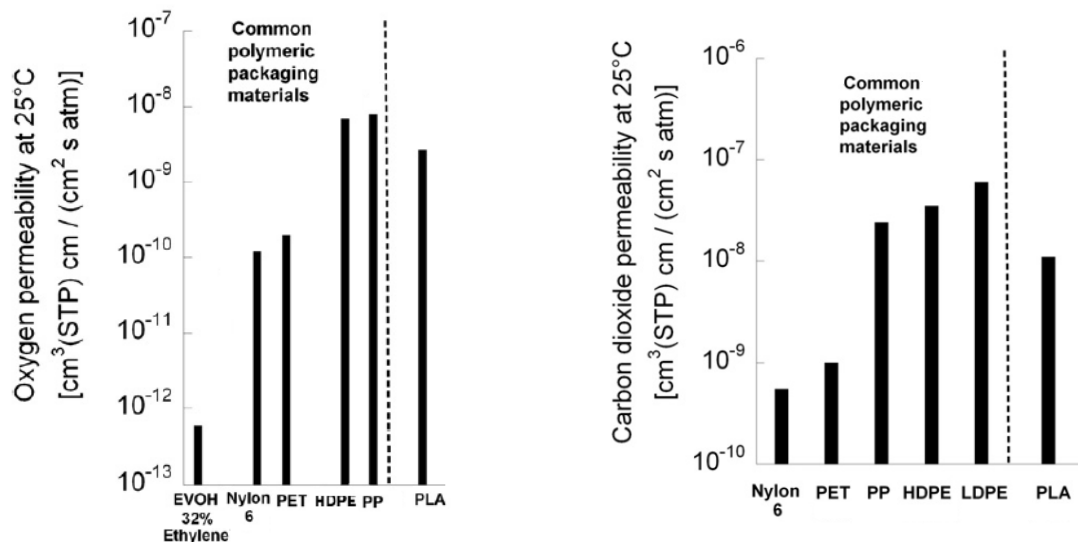
Copolymer ratio	Glass transition temp. (°C)	Melting Temperature, (°C)
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5 (L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

**Figura 1.30:** L'influenza della purezza stereochimica del PLA sulle sue proprietà termiche [31].

Type of material	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Ultimate strain (%)
L-PLA	15.5–150	2.70–1.14	3–10
LDPE	7.17	0.14–0.3	200–900
PA6	80	3	50–120
PET	50	3	50–300

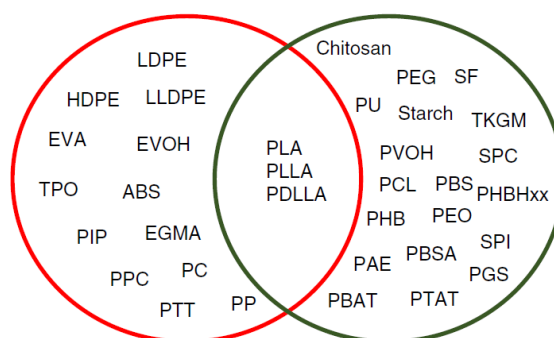
Type of material	Glass transition temperature ( $T_g$ )	Melting temperature ( $T_m$ )
L-PLA	55–65	170–200
PET	80	245–260
Polystyrene	100	80–100
LDPE	–120	115

**Figura 1.31:** Le proprietà meccaniche e termiche di alcune varianti del poli(L-acido lattico), comparate con quelle di alcuni polimeri commerciali [33].



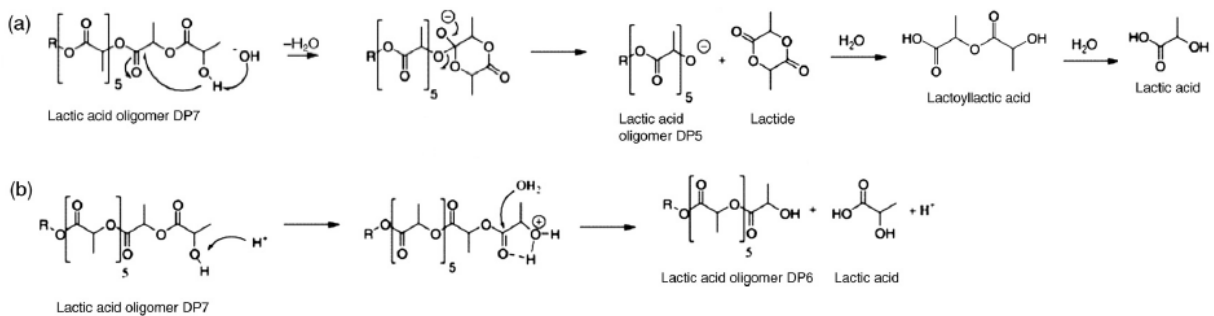
**Figura 1.32:** La permeabilità a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> per il poli(etilene-vinilalcol) (EVOH), nylon 6, poli(etilene tereftalato) (PET), polipropilene (PP), polietilene ad alta (HDPE) e bassa densità (LDPE) comparata con quella del PLA. Misure effettuate a 25 °C e a umidità relativa del 70% [25].

I principali metodi riportati in letteratura per migliorare le proprietà del PLA sono il blending con altri polimeri (Figura 1.33) e la produzione di compositi. In letteratura, i rinforzi utilizzati per produrre compositi di PLA includono fibre vegetali, fibre di vetro, talco, carbonato di calcio, montmorillonite, nanocristalli di cellulosa, nanotubi di carbonio e grafene. I polimeri utilizzati per costituire le leghe polimeriche con il PLA sono tipicamente dotati di una bassa T<sub>g</sub> (generalmente al di sotto dei 20 °C), miscelati in basse percentuali per tamponare la rigidità del PLA attraverso la formazione di domini gommosi di dimensioni comprese fra 0,1 e 1,0 µm. L'instaurarsi di una buona adesione interfacciale al PLA permette a questi domini di esplicare un effetto tenacizzante in grado di dissipare l'energia di cedimento [21].



**Figura 1.33:** Le leghe polimeriche biodegradabili (in verde) e non biodegradabili (in rosso) con il PLA riportate in letteratura [21].

Uno dei principali meccanismi di degradazione del PLA è l'idrolisi, che avviene quando il polimero è esposto all'umidità. Le molecole di acqua diffondono inizialmente attraverso la fase amorfa e provocano la scissione dei gruppi esterei, con una conseguente diminuzione del peso molecolare e il rilascio di monomeri e oligomeri idrosolubili (Figura 1.34). Successivamente, la reazione continua, spostandosi nelle regioni di interfase con i domini cristallini. Il coinvolgimento prioritario della fase amorfa contribuisce a spiegare il perché il grado di cristallinità del PLA sia inversamente proporzionale alla sua degradabilità [21].



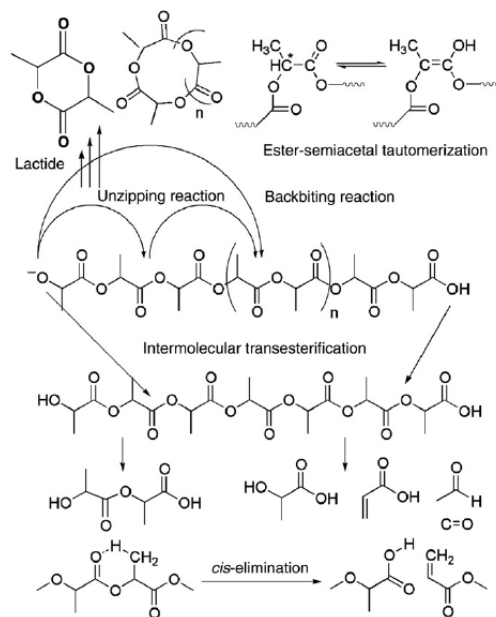
**Figura 1.34:** I meccanismi di scissione idrolitica delle catene di PLA in ambiente (a) basico e (b) acido. Lo schema non prende in considerazione la stereochimica delle strutture [21].

In applicazioni per packaging alimentare, il PLA è particolarmente suscettibile a idrolisi se utilizzato per contenere bevande e prodotti agricoli. Per certificare il materiale per applicazioni a contatto con alimenti, si effettuano studi di migrazione impiegando etanolo al 95% per simulare il contatto con i grassi, etanolo al 50% per simulare il contatto con bevande alcoliche e acqua per simulare il contatto con prodotti umidi.

La velocità di degradazione idrolitica è influenzata da svariati parametri. Tre dei principali sono l'umidità relativa, il pH e la temperatura:

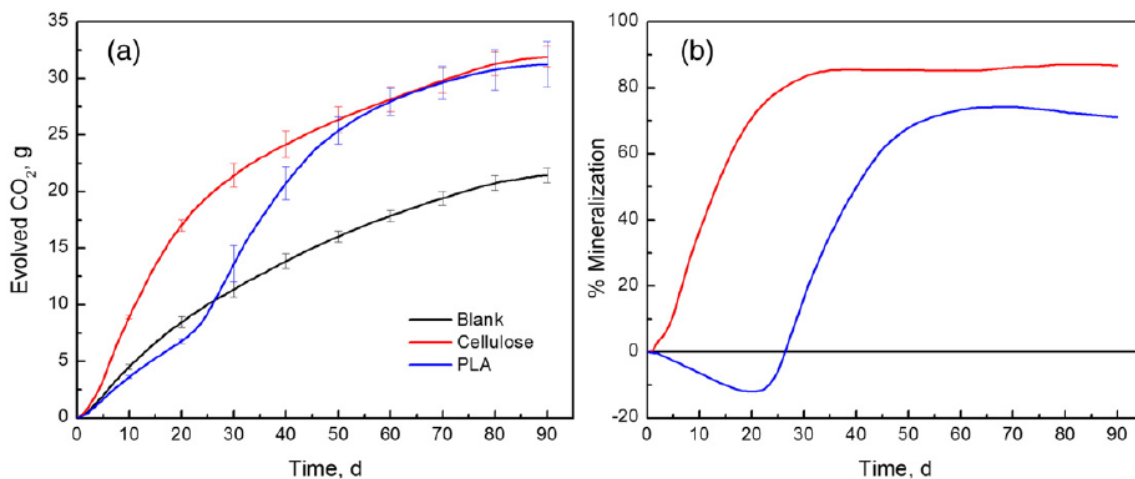
1. Per livelli elevati di umidità relativa, la velocità di idrolisi aumenta portando a un decremento del peso molecolare. Il fenomeno è riscontrato esponendo il PLA a un'umidità relativa del 100%, a 30 °C. In 10 settimane, si osserva una diminuzione della  $T_g$  da 60 a 19 °C e una riduzione del 50% dell'allungamento a rottura;
2. La cinetica di idrolisi aumenta in condizioni di pH basso o elevato, dato non sorprendente se si considera che le specie H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> catalizzano la reazione, come mostrato in Figura 1.34. In ogni caso, la reazione è autosostenuta perché i suoi stessi prodotti sono in grado di esercitare un'attività catalitica;
3. Infine, anche la temperatura aumenta la velocità di idrolisi [21].

Un altro meccanismo di degradazione del PLA è la degradazione termica, che lo interessa soprattutto durante i processi di lavorazione. La degradazione termica è un fenomeno complesso che può avvenire seguendo svariati decorsi, fra i quali reazioni di idrolisi, depolimerizzazione per unzipping, cis-eliminazioni e transesterificazioni inter- e intramolecolari (Figura 1.35). Alcuni dei possibili prodotti di reazione sono oligomeri ciclici e lineari, lattidi, metilchetone, acetaldeide, CO e CO<sub>2</sub>. Il processo è influenzato da svariati fattori, quali il peso molecolare iniziale, l'umidità e la presenza di residui di catalizzatore impiegato in polimerizzazione [21].



**Figura 1.35:** I meccanismi di degradazione termica del PLA. Lo schema non prende in considerazione la stereochimica delle strutture [21].

Castro-Aguirre et al. hanno seguito la biodegradazione aerobica di film di PLA in compost, monitorandola attraverso un respirometro. I dati raccolti riportati in Figura 1.36 e comparati a un campione di cellulosa e a un bianco, mostrano che il PLA produce un quantitativo significativamente superiore di CO<sub>2</sub> rispetto al bianco, e questo significa che i microorganismi sono in grado di sfruttare il carbonio del polimero per i loro processi metabolici. La figura mostra inoltre che il PLA mineralizza al 70% dopo 2 mesi di compostaggio, dopo un periodo di lag di 3 settimane, durante il quale il peso molecolare decresce fino a circa  $9,0 \cdot 10^3$  Da [21].



**Figura 1.36:** (a) La quantità di CO<sub>2</sub> sviluppata da un campione di cellulosa, uno di PLA e da un bianco durante uno studio di compostaggio; (b) la percentuale di mineralizzazione [21].

### 1.6.2.1 Il ciclo di vita del PLLA

In questo paragrafo si andrà a illustrare il processo produttivo del PLLA e come la gestione del fine-vita di questo materiale può chiudere il suo life-cycle (Figura 1.37), rendendolo un materiale interessante dal punto di vista dello sviluppo di nuovi prodotti ecosostenibili.



**Figura 1.37:** Rappresentazione schematica del ciclo di vita del PLLA.

Nei primi stadi del processo produttivo, il monomero è ottenuto a partire dalle piante sfruttate come materia prima, che sono macinate per ricavarne amido. L'amido viene sottoposto a una idrolisi enzimatica, diventando destrosio (saccaride C6). Il destrosio è infine fermentato

sfruttando batteri del genus *lactobacillus*, a pH compresi fra 5,4 e 6,4, nel range di temperature di 38÷42 °C. Il prodotto di fermentazione è l'acido L-lattico enantiopuro [21].

Le materie prime fonte di carboidrati possono essere suddivise in biomasse di prima generazione o di seconda generazione. Le biomasse di prima generazione sono feedstock zuccherini come la canna da zucchero, il mais, la barbabietola da zucchero, la manioca.

Le biomasse di seconda generazione sono feedstock cellulosici ottenuti da scarti agricoli, quali la bagassa di canna, la stalla di mais, la paglia di grano, gli scarti di legno, il miscanthus. Nel caso dell'utilizzo di biomasse di seconda generazione, si potrebbe ottenere un prodotto polimerico dal considerevole valore aggiunto, tuttavia l'implementazione dell'utilizzo di queste materie prime è ancora in fase di sviluppo. I possibili approcci all'upscaling del processo da biomasse di seconda generazione possono essere l'estrazione degli zuccheri C6 attraverso sistemi di separazione dei saccaridi più efficienti, oppure la ricerca di nuove specie fermentanti in grado di operare su un feed meno puro [34].

Ottenuto l'acido L-lattico, si può procedere alla sua polimerizzazione. Tuttavia, la reazione di policondensazione è reversibile, in costante equilibrio con quella di depolimerizzazione idrolitica, e questo non consente il raggiungimento di pesi molecolari elevati attraverso una reazione di polimerizzazione diretta. A livello industriale, si cerca di ovviare all'inconveniente seguendo una delle strategie sintetiche riportate di seguito (Figura 1.38):

1. Policondensazione diretta in soluzione azeotropica;
2. Policondensazione diretta, seguita dall'utilizzo agenti di coupling;
3. Ring Opening Polymerization (ROP) [21] [31] (Figura 1.39).

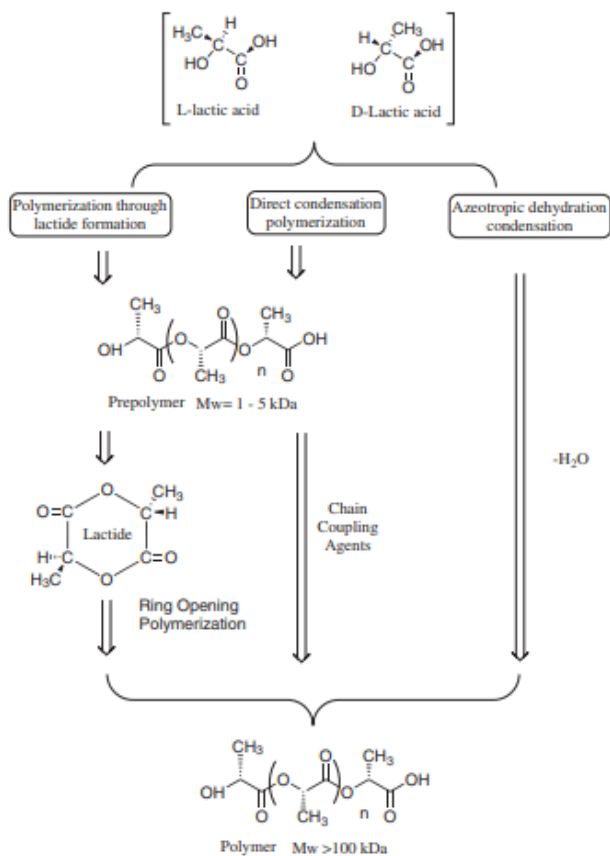
Il processo ROP è il più diffuso ed è articolato in alcuni stadi, come mostrato in Figura 1.40:

1. inizialmente l'acido lattico prodotto dalla fermentazione è distillato,
2. il distillato viene oligomerizzato;
3. il polimero a basso peso molecolare è depolimerizzato in condizioni controllate, portando alla sua disidratazione in una miscela di L-Lattide con impurezze di meso-lattide e D-lattide;
4. il meso-lattide viene separato agevolmente con una distillazione, per via della sua natura volatile;
5. Il lattide è polimerizzato a PLLA ad elevato peso molecolare attraverso una ROP [21] [31].

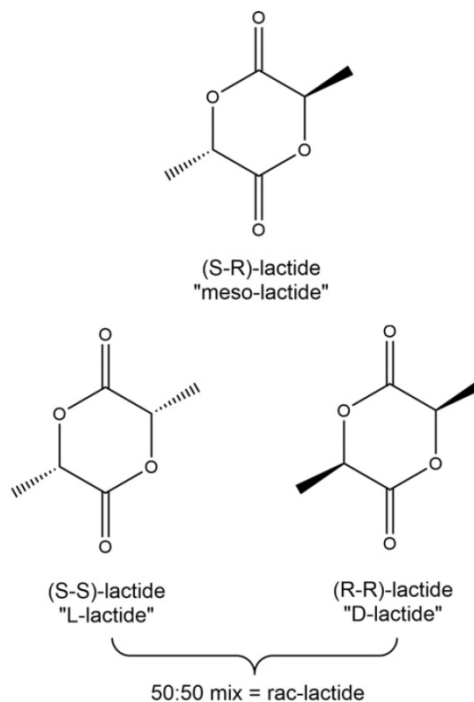
La ROP può essere cationica o anionica (Figura 1.41 e Figura 1.42): la ROP cationica coinvolge un acido triflico o un metil triflato come iniziatore, quella anionica si avvale di un alcossido come il potassio metossido. In entrambi i casi, il centro chirale dell'unità ripetente dovrebbe rimanere inalterato perché la ROP cationica porta a una doppia reazione di sostituzione nucleofila bimolecolare che complessivamente mantiene la configurazione stereochimica, dopo averla invertita due volte. Nel caso della ROP anionica si ha una addizione nucleofila al carbonile che non coinvolge i centri chirali. Nonostante tutto, la reattività degli iniziatori può provocare un certo grado di racemizzazione delle unità ripetenti, cosa indesiderabile se si considera che la purezza stereochimica del PLLA è direttamente collegata alle sue prestazioni, come già discusso nel paragrafo 1.6.2 [31].

Il PLLA così ottenuto può essere infine essiccato e sottoposto a formatura. Le possibili applicazioni del materiale includono prodotti per l'ingegneria biomedica; pacciamature agricole; packaging alimentare; stoviglie usa-e-getta; componenti per abitacoli nell'automotive; cartucce per stampanti 3D; fibre e tessuti-non-tessuti [21].

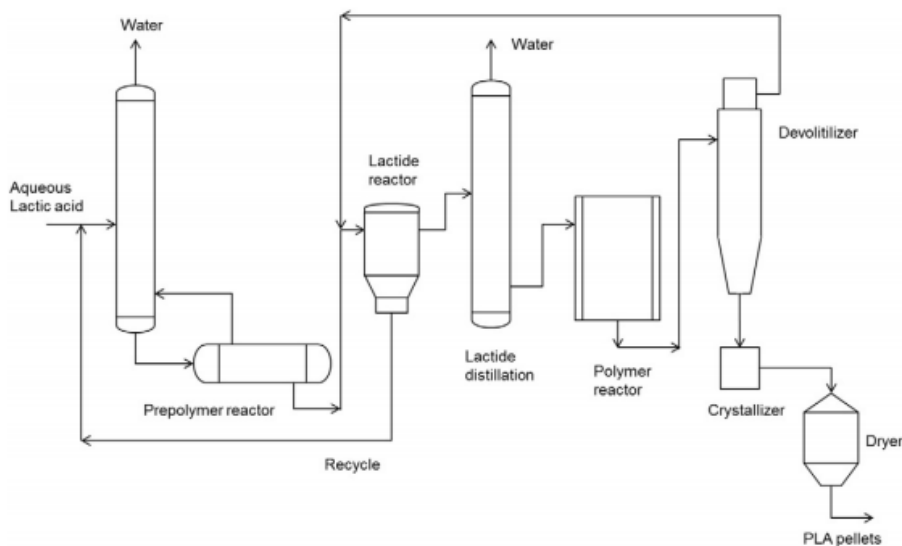
Il fine vita dei manufatti di PLLA può essere gestito seguendo le regolari tecniche di riciclo termico e meccanico. Come già menzionato, il rifiuto di PLLA può anche essere sottoposto a un trattamento di idrolisi a 58 °C e sottoposto a compostaggio industriale, oppure si può effettuare il riciclo chimico del lattide a partire dall'idrolizzato, recuperando il monomero sotto forma di lattide. Indipendentemente dalla tecnica di riciclo utilizzata, si assisterà a una graduale racemizzazione del polimero che lo porterà ad essere meno stereochimicamente puro, quindi meno performante dal punto di vista meccanico e termico [21].



**Figura 1.38:** Le alternative sintetiche per la produzione di PLA ad alto peso molecolare [21].

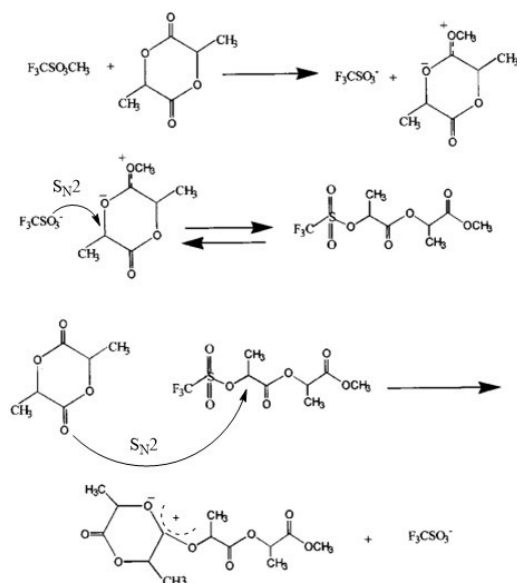


**Figura 1.39:** I lattidi [21].

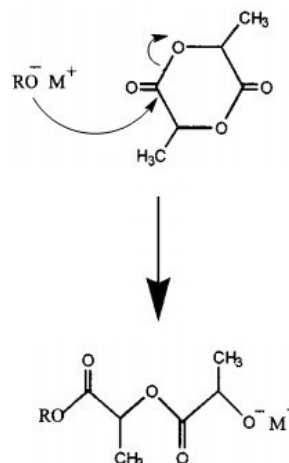


**Figura 1.40:** Il processo commerciale NatureWorks LLC per la produzione di PLA ad alto peso molecolare, attraverso una ring opening polymerization [21].





**Figura 1.41:** Il meccanismo di ring-opening polymerization cationica del PLA. Lo schema non prende in considerazione la stereochimica delle strutture [31].

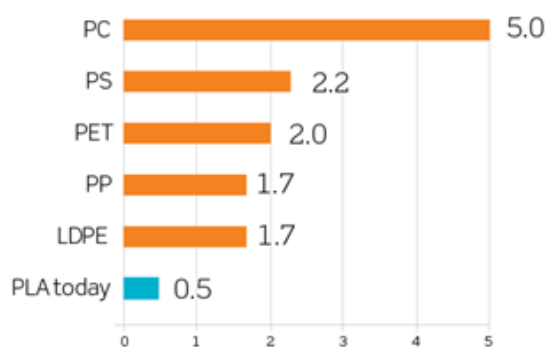


**Figura 1.42:** Il meccanismo di ring-opening polymerization anionica del PLA. Lo schema non prende in considerazione la stereochimica delle strutture [31].

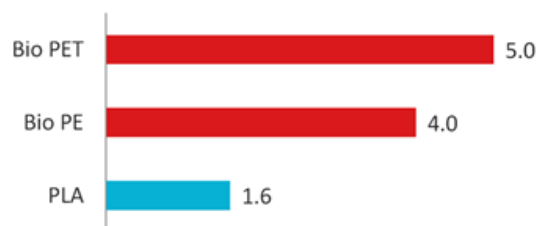
Complessivamente, il PLA è un materiale dalle grandi potenzialità. Esso è tuttavia caratterizzato da svariati limiti che potranno essere superati soltanto attraverso uno sforzo congiunto da parte dell'Accademia e dell'industria (Tabella 1.7).

**Tabella 1.7:** Le potenzialità e i limiti dell'impiego del PLLA come alternativa ai materiali termoplastici commercialmente più diffusi.

Potenzialità	Limiti
Le materie prime utilizzate per la produzione di PLLA sono rinnovabili e, potenzialmente, donano al materiale un <b>elevato valore aggiunto</b> [34].	Il processo fermentativo necessario per ottenere acido L-lattico biobased è caratterizzato da <b>basse produttività</b> (circa 600 kg/anno [21], contro i $300 \cdot 10^6$ kg/anno per un tipico impianto di produzione del PET in Europa [35]).
Il <b>carbon footprint</b> relativo alla produzione del PLLA è modesto (Figura 1.43) e si manifesta anche nell'utilizzo efficiente della materia prima (Figura 1.44).	Il PLA è caratterizzato da <b>scarse proprietà barriera all'umidità ed è piuttosto rigido</b> , come già discusso nel paragrafo 1.6.2.
Il PLA è un materiale <b>biodegradabile e biocompatibile</b> .	Il PLLA non è biodegradabile in condizioni mesofile, se disperso nell'ambiente. Il suo <b>compostaggio è possibile solo a livello industriale</b> [21].
	La contaminazione degli altri poliesteri destinati al riciclo da parte del PLA è problematica, specialmente considerata l' <b>assenza di infrastrutture</b> adeguate alla gestione del suo fine-vita [21].



**Figura 1.43:** Il carbon footprint associato alla produzione (cradle to gate) di alcuni polimeri commerciali, espresso in kg di CO<sub>2</sub> equivalente per kg di polimero [34].

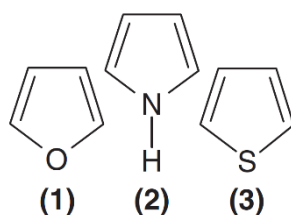


**Figura 1.44:** L'efficienza di impiego dei carboidrati sfruttati come materia prima per la produzione di alcuni biopolimeri commerciali, espressa in kg di zucchero per kg di polimero [34].

## 1.6.3 Poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico

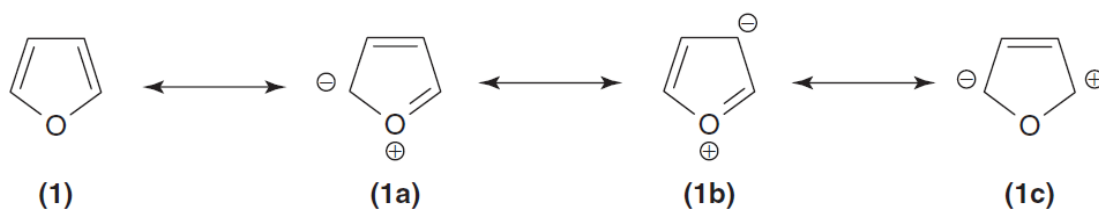
### 1.6.3.1 Eterocicli aromatici

Un eterociclo è una molecola ciclica contenente eteroatomi, ovvero atomi diversi dal carbonio. Gli eteroatomi più comuni sono l'azoto, l'ossigeno e lo zolfo. Tre dei principali eterocicli aromatici a cinque termini sono il furano, il pirrolo e il tiofene (Figura 1.45).



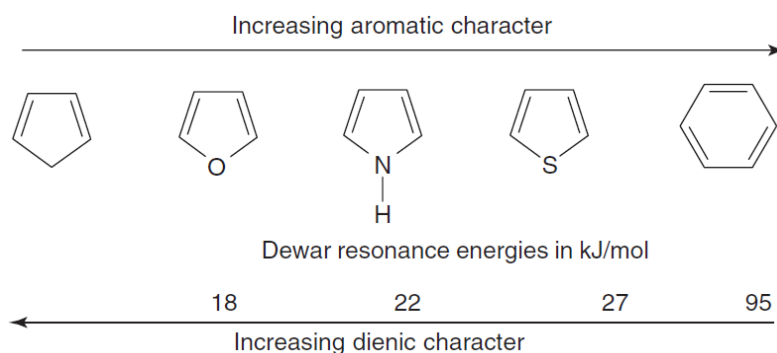
**Figura 1.45:** Il furano (1); il pirrolo (2); il tiofene (3).

Nella chimica del furano, le reazioni di sostituzione quali le alchilazioni, le alogenazioni, le solfonazioni e le nitrazioni, avvengono con regioselettività sul C2 e/o sul C5, quando queste posizioni non sono sostituite, suggerendo che la forma di risonanza 1a in Figura 1.46 sia quella prevalente sulle altre [36].

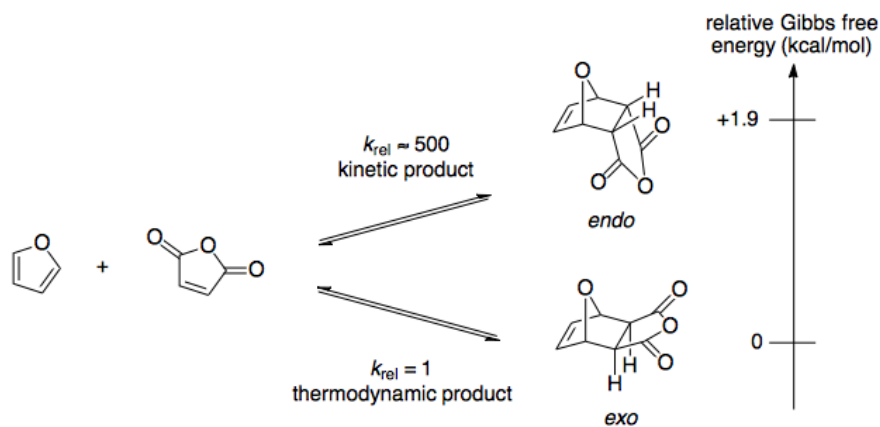


**Figura 1.46:** La serie di forme di risonanza fornita dai calcoli sugli orbitali molecolari del furano [36].

Comparato con il pirrolo e il tiofene, il furano mostra il carattere meno aromatico e più dienico dei tre, come illustrato in Figura 1.47. La conseguenza principale di questa caratteristica è la facilità con cui il furano e i suoi derivati compiono reazioni di Diels-Alder come dieni (Figura 1.48) [36].



**Figura 1.47:** Confronto del carattere aromatico di alcuni cicli aromatici [36].

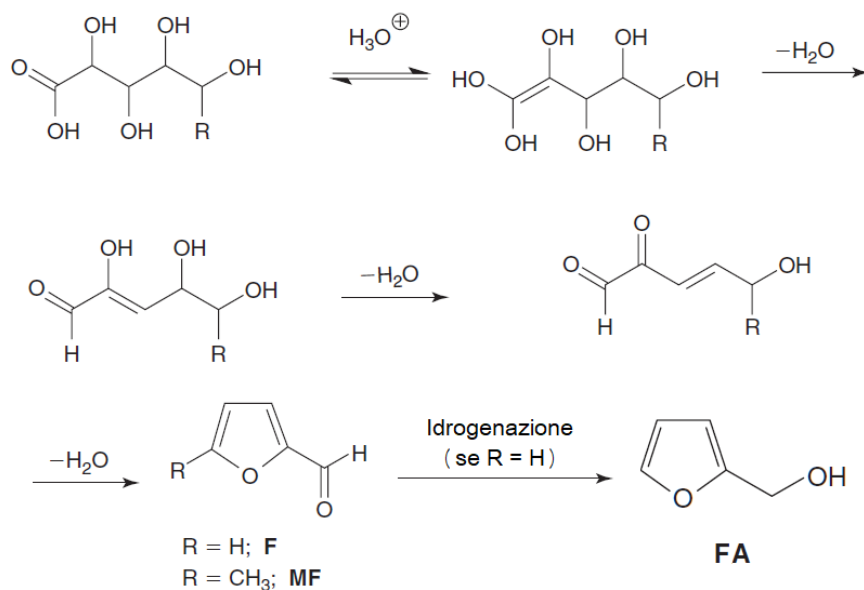


**Figura 1.48:** La reazione di Diels-Alder fra il furano e l'anidride maleica.

### 1.6.3.2 Derivati del furano come molecole-piattaforma sostenibili

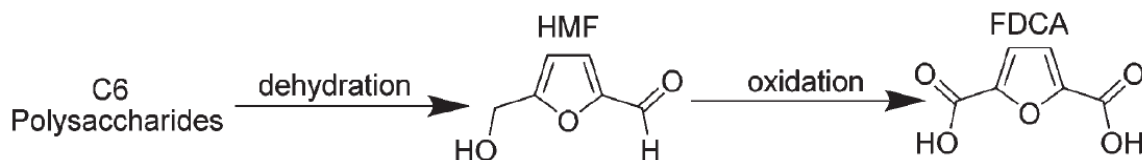
Il concetto di bioraffineria è emerso nei primi anni 2000 come una strada per spostarsi da un modello di sviluppo non sostenibile e basato su risorse fossili verso uno sostenibile e basato su risorse rinnovabili. In questo contesto, sono stati individuati una varietà di composti organici ottenibili dalle biomasse, in grado di fungere da molecole-piattaforma per l'auspicabile sviluppo di una economia *biobased*. I derivati del furano (ad esempio, il furfurale e l'idrossimetilfurfurale) sono considerati potenziali candidati in grado di rivestire questo ruolo [36].

Il furfurale, o 2-furancarbossilaldeide (F) può essere ottenuto a partire da una vasta scelta di scarti agricoli e forestali (biomasse di seconda generazione) contenenti pentosi (polisaccaridi C5) in quantità sufficienti da giustificare il loro sfruttamento commerciale. Alcuni esempi di queste risorse rinnovabili sono la stalla di mais, la bagassa di canna da zucchero, la paglia di grano e gli scarti di legno. Il fatto che la sintesi del furfurale non necessiti di una specifica materia prima spiega il perché esso venga prodotto industrialmente in tutto il mondo. Possono essere ottenute rese fino al 15% in rapporto alla massa secca di materia prima da processi che coinvolgono un mezzo acquoso acido e temperature moderatamente elevate. La sintesi è rappresentata in Figura 1.49 e coinvolge un primo step di idrolisi dei pentosi polimerici a dare il corrispondente monosaccaride, il quale è disidratato progressivamente e infine ciclizzato in furfurale (F) (dallo xilosio) o 5-metilfurfurale (MF) (dal ramnosio). Questi due prodotti vengono quindi separati per distillazione e fungono da precursori per una varietà di altre sostanze, incluse alcune di quelle riportate in Figura 1.51. In particolare, l'alcol furfurilico (2-idrossimetilfurano) (FA) (Figura 1.49) è uno dei più importanti composti furanici disponibili in commercio ed è ottenuto per idrogenazione del furfurale [36].



**Figura 1.49:** La sequenza di reazioni che porta al furfurale (F) o al metilfurfurale (MF) e all'alcol furfurilico (FA) [36].

A partire dalle stesse materie prime, si possono sfruttare gli esosi (polisaccaridi C6) in esse contenuti anziché i pentosi. Effettuando una disidratazione acida si ottiene il 5-idrossimetilfurfurale (HMF), il quale può essere infine ossidato a acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), come mostrato in Figura 1.50 [37].



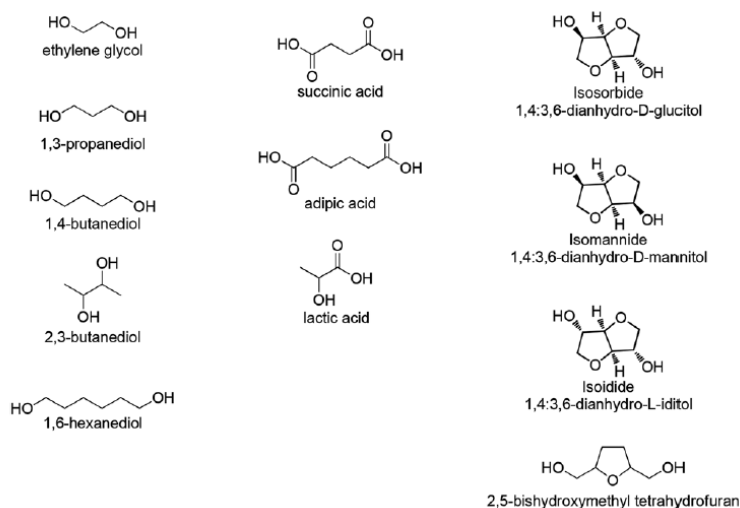
**Figura 1.50:** La sequenza di reazioni che porta all'idrossimetilfurfurale (HMF) e all'acido furandicarbossilico (FDCA) [37].

Attualmente, il prezzo dell'FDCA riportato su Sigma-Aldrich si attesta sui 20'000 €/kg, tutt'altro che concorrenziale nei confronti dell'equivalente petrolchimico, l'acido tereftalico, proposto dallo stesso fornitore a circa 60 €/kg [38]. Nel processo di Avantium, il 5-(metossimetil)-2-furfurale è convertito a FDCA in un solo stadio. Su questo processo è stato effettuato un upscaling, ottenendo un impianto pilota con svariate tonnellate di produzione a Geleen, in Olanda [37]. Anche in Italia, nel 2019 Novamont ha presentato il progetto per la produzione di FDCA in un nuovo impianto dimostrativo che sorgerà a Terni, nell'ambito di un investimento di 10 milioni di euro [39].

### 1.6.3.3 Poliesteri derivati dall'acido furandicarbossilico

Fra i derivati del furano, l'FDCA è la molecola di maggiore interesse per la produzione di poliesteri, per via della sua somiglianza con l'acido tereftalico (TPA), monomero impiegato per la produzione del poli(etilene tereftalato) (PET), un tecnopolimero dai volumi produttivi comparabili a quelli di una commodity termoplastica [37].

I poliesteri basati sul FDCA, sono tra i più studiati. Essi sono caratterizzati da una sub-unità acida derivante dall'FDCA e da una sub-unità glicolica flessibile. Recentemente, è stato ampiamente esplorato l'utilizzo di dioli con lunghezza di catena compresa fra il C3 e il C18 [37].



**Figura 1.51:** Alcuni comonomeri alifatici sfruttati nella produzione dei poliesteri furanici [37].

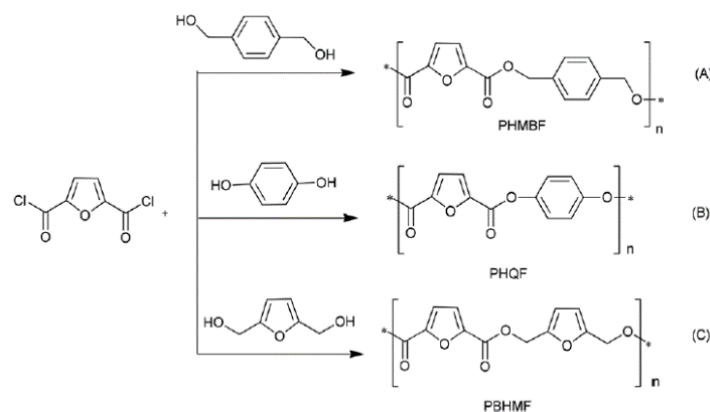
Il capostipite della famiglia è il poli(etilene 2,5-furandicarbossilato), o poli(etilene furanoato) (PEF), la controparte furanica del PET. Sebbene esistano svariate strade sintetiche per ottenere del PET completamente biobased, la strategia attualmente più conveniente e adottata da alcune compagnie si basa sull'utilizzo di glicole etilenico da fonti rinnovabili in combinazione con acido tereftalico da fonte fossile. Per esempio, un PET biobased al 30% è stato prodotto dalla Coca-Cola, sotto il nome commerciale di PlantBottle™. Al contrario, il PEF è interamente costituito da risorse rinnovabili, specificamente FDCA e glicole etilenico. Esso è un materiale semicristallino e alcune delle sue proprietà fondamentali sono riportate in Tabella 1.8. Esso è inoltre un materiale dalle grandi potenzialità di ecosostenibilità, considerata la distribuzione democratica delle materie prime lignocellulosiche, la riduzione

del 40–50% dell'utilizzo di energie non rinnovabili e del 45–55% delle emissioni di gas serra, in confronto alla produzione del PET [37].

**Tabella 1.8:** Le proprietà del PEF e del PET a confronto. a: [37], dati relativi a un PEF con  $M_n=100$  kDa, ; b: [40], dati relativi a un PET con  $M_w=30-80$  kDa; c [9], dati relativi a un PET con  $M_w=30-80$  kDa. 1 barrer =  $3.35 \cdot 10^{-16} \text{ mol m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ .

	Analisi DSC		Prove di trazione			Proprietà barriera verso O <sub>2</sub>	
	Tg/ °C	Tm/ °C	Modulo elastico/ GPa	Resistenza a trazione a rottura/ MPa	Deformaz. a rottura/ %	Coeff. di permeabilità/ barrer	Coeff. di diffusione/ cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
<b>PEF</b>	75-80 <sup>a</sup>	210-215 <sup>a</sup>	2-2.5 <sup>a</sup>	35-67 <sup>a</sup>	4 <sup>a</sup>	0.0107 <sup>a</sup>	1.0 <sup>a</sup>
<b>PET</b>	67-140 <sup>b</sup>	265 <sup>b</sup>	1.7 <sup>b</sup>	50 <sup>b</sup>	180 <sup>c</sup>	0.114 <sup>a</sup>	11.6 <sup>a</sup>

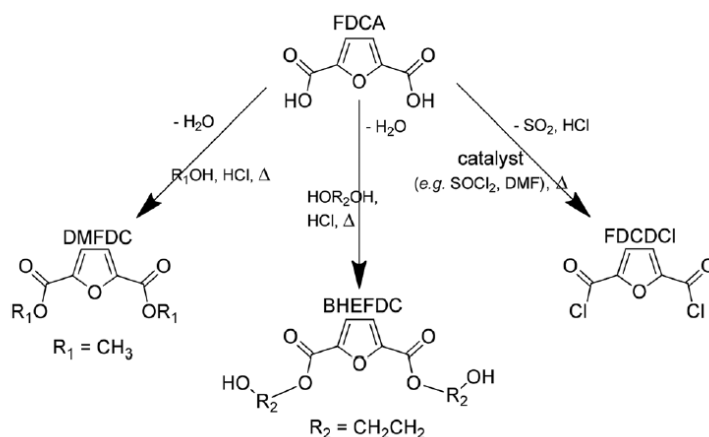
Il PEF può essere sottoposto ad analisi dinamico-meccanica in scansione di temperatura e si può comparare il profilo ottenuto con quello del PET. Osservando la transizione  $\beta$ , si può notare che essa è spostata a temperature più alte rispetto a quella del PET e la sua intensità è considerevolmente soppressa. Il risultato sperimentale può essere interpretato come un segno del fatto che la rotazione degli anelli furanici del PEF è decisamente più impedita rispetto a quella degli anelli fenilenici del PET. Questa caratteristica del PEF e dei poliesteri furanici in genere, contribuisce a spiegare perché questa classe di polimeri manifesta una forte tendenza a formare mesofasi liquido-cristalline in grado di impartire ottime proprietà meccaniche e di impermeabilità ai gas, come si discuterà più nel dettaglio nel paragrafo 1.6.3.5. Non a caso, i poliesteri furanici possono essere impiegati per la produzione di polimeri liquido-cristallini termotropici, come illustrato in Figura 1.52 [37].



**Figura 1.52:** Tre esempi di policondensazione per la produzione di polimeri furanici liquido-cristallini termotropici [37].

Gli approcci sintetici alla produzione del PEF si avvalgono di uno di quattro monomeri principali: l'FDCA e i suoi derivati, riportati in Figura 1.53. La polimerizzazione da fuso in due stadi (Figura 1.54) è stata adottata in innumerevoli studi e brevetti. Questo procedimento sintetico si articola in:

1. Una esterificazione o transesterificazione del monomero furanico con il glicole etilenico, eseguito sotto azoto, a circa 215 °C;
2. Una lenta evacuazione del diolo in eccesso sotto vuoto, seguita da una politransesterificazione a circa 215–245 °C [37].

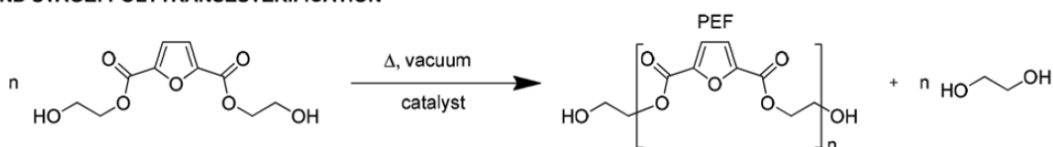


**Figura 1.53:** L'acido furandicarbossilico (FDCA) e i suoi derivati, utilizzabili nella polimerizzazione del PEF [37].

**1ST STAGE: TRANSESTERIFICATION**



**2ND STAGE: POLYTRANSESTERIFICATION**



**Figura 1.54:** L'approccio in due stadi alla sintesi del PEF [37].

Alcuni studi hanno considerato la possibilità di aggiungere un terzo stadio al processo, mirato all'accrescimento del grado di polimerizzazione attraverso una policondensazione allo stato solido della durata di svariati giorni, a temperature comprese fra quella di transizione vetrosa



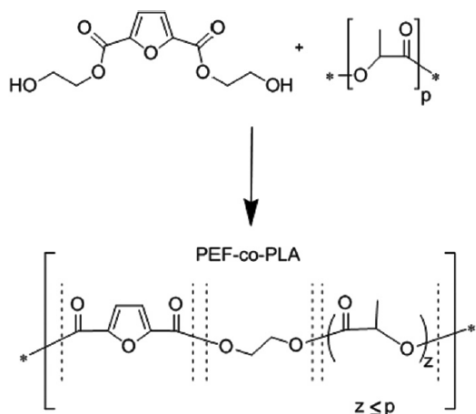
e quella di fusione del polimero (per esempio, 195 °C), fino a raggiungere valori di  $M_n$  pari a 83000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e indice di polidispersità vicino a 1.95 [37].

L'uso diretto dell'FDCA porta alla produzione di PEF colorato, al contrario di quanto accade per lo stesso prodotto ottenuto a partire da altri monomeri analoghi (Figura 1.53). Una valutazione comparata di svariati catalizzatori metallici permette di concludere che le rese più elevate sono ottenute con l'ossido di dibutilstagno(IV) e con il titanio(IV) isopropossido, anche se l'utilizzo del primo porta a un prodotto più colorato. E' stato menzionato che queste problematiche di colorazione indesiderata possono essere una conseguenza:

- della presenza di impurità di saccaridi presenti nell'FDCA usato come reagente;
- di reazioni parallele di decarbossilazione;
- della presenza del catalizzatore stesso nel prodotto polimerico [37].

Anche la depolimerizzazione del PEF è stata studiata e brevettata. Analogamente al PET, il PEF può essere depolimerizzato e riciclato tramite reazioni di idrolisi, metanolisi o glicolisi eseguite con un eccesso di acqua o di alcol e di un adeguato catalizzatore. I risultati mostrano una più marcata velocità di depolimerizzazione del PEF, in alcuni casi superiore del 50% a quella del PET, a parità di condizioni. I prodotti di depolimerizzazione possono essere sfruttati per applicazioni ad alto valore aggiunto, inclusa la preparazione di polimeri furanici, carburanti o additivi, analogamente a quanto succede per il riciclo chimico del PET [37].

Sebbene il PEF sia un materiale biobased, esso è scarsamente biodegradabile. Per questo motivo il compostaggio non può essere considerato una alternativa percorribile nella gestione del suo fine-vita. Si è tentato di porre rimedio alla scarsa biodegradabilità attraverso lo studio di copolimeri ottenuti per combinazione del PEF con poliesteri derivati di diacidi o idrossiacidi biobased e biodegradabili, come l'acido lattico, l'acido succinico o l'acido adipico. Alcuni promettenti copolimeri, come il poli(etilene 2,5-furandicarbossilato)-copolimeri(acido lattico) (PEF-co-PLA) sono stati sviluppati seguendo la policondensazione rappresentata in Figura 1.55 e usando  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  o  $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  come catalizzatori. Questi copolimeri sono polimeri rigidi e amorfi, aventi elevata  $T_g$  (Figura 1.56) [37].



**Figura 1.55:** La policondensazione del BHEFDC e del PLA [37].

(Co)polyester	$M_n/\text{kg mol}^{-1}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
PBS	77	-33	114	400
PBA	45	-60	60	340
PES	25	-10	115	317
PEF-co-PLA	7-9	25-81	120	230-324
PEF-co-PES	26-41	—	21-173	≈300
PBF-co-PBS	39-89	-31-31	71-159	339-349
PBF-co-PBA	26-57	-53-23	27-156	342-382

**Figura 1.56:** Le transizioni termiche rilevanti tratte dall'analisi termica dei copoliesteri furanici-alifatici basati sull'acido succinico, adipico e lattico.  $T_d$ : temperatura di degradazione termica [37].

Nel 2010 Avantium ha avviato la produzione del PEF, basandosi sulla propria tecnologia YXY. Avantium ha instaurato una collaborazione con svariate compagnie, abbinata a finanziamenti da 36 milioni di €, indirizzati allo sviluppo dei processi produttivi relativi al PEF [37].

#### 1.6.3.4 Stato dell'arte sui polimeri a base FDCA

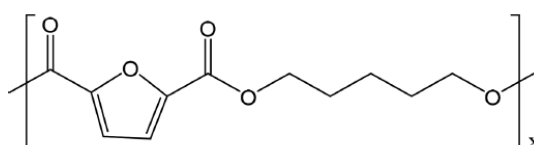
In letteratura sono stati pubblicati diversi articoli incentrati sulla valutazione dell'effetto della lunghezza della sub-unità glicolica sulle proprietà termiche del corrispondente omopoliestere dell'acido 2,5-furandicarbossilico. Come si evince dalla Tabella 1.9, i valori di  $T_g$  e  $T_m$  in generale diminuiscono all'aumentare del numero di gruppi metilenici presenti nella sub-unità glicolica. Il trend non è regolare, siccome occorre tenere conto dell'effetto del peso molecolare e del fatto che alcuni polimeri sono completamente amorfi, mentre altri semicristallini. Infatti, nel caso di un numero dispari di gruppi metilenici, la capacità di cristallizzare è totalmente soppressa, a causa della ridotta simmetria di catena, eccezion fatta per il PPF, probabilmente a causa del limitato numero di gruppi metilenici contenuti nella sub-unità glicolica.

**Tabella 1.9:** Dati di caratterizzazione molecolare e termica di polimeri a base FDCA caratterizzata da sub-unità glicolica a diversa lunghezza: a: [41]; b: [37]; c: [18] d: [42].

Poliestere	Numero di carboni alifatici della sub-unità glicolica		Analisi GPC	Analisi DSC	
			$M_n$	$T_g$	$T_m$
<b>PEF</b> <sup>a</sup>	C2	Pari	$46\div55\cdot10^3$ Da	$75\div80$ °C	$210\div215$ °C
<b>PPF</b> <sup>b</sup>	C3	Dispari	$22\div60\cdot10^3$ Da	$50\div58$ °C	$174\div175$ °C
<b>PBF</b> <sup>b</sup>	C4	Pari	$16\div65\cdot10^3$ Da	$31\div40$ °C	$168\div173$ °C
<b>PPeF</b> <sup>c</sup>	C5	Dispari	$30\cdot10^3$ Da	13 °C	Assente
<b>PHF</b> <sup>b</sup>	C6	Pari	$13\div32\cdot10^3$ Da	$7\div28$ °C	$141\div148$ °C
<b>PHeptF</b> <sup>d</sup>	C7	Dispari	$12\cdot10^3$ Da	2 °C	Assente
<b>POF</b> <sup>d</sup>	C8	Pari	$34\cdot10^3$ Da	10 °C	140 °C
<b>PNF</b> <sup>d</sup>	C9	Dispari	$33\cdot10^3$ Da	-6 °C	Assente

### 1.6.3.5 Poli(pentametilene furanoato) (PPeF)

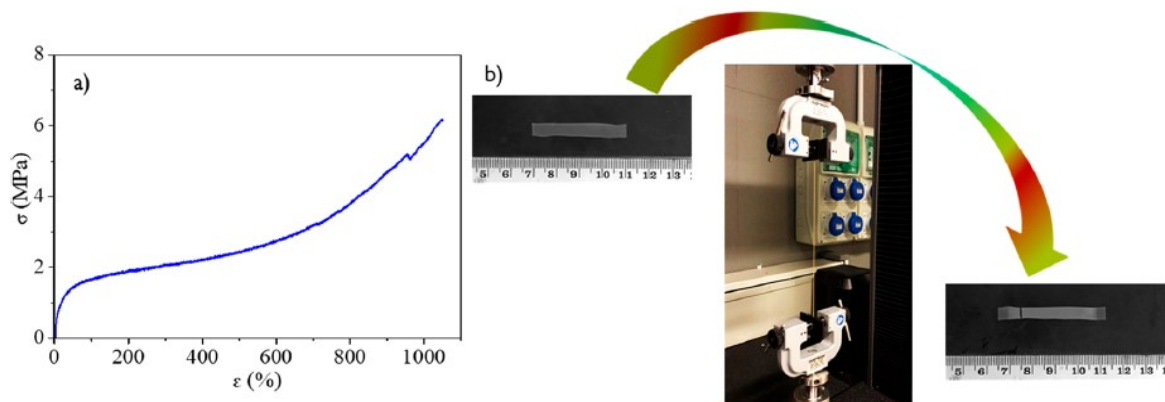
Uno dei due omopolimeri di riferimento utilizzati in questo progetto di Tesi è il poli(pentametilene furanoato) (PPeF) (Figura 1.57). Di seguito si discuteranno le proprietà del PPeF, facendo riferimento a [18], che descrive la caratterizzazione del materiale, a seguito della sua preparazione con una sintesi one-pot e solvent-free, partendo da acido 2,5-furandicarbossilico e 1,5-pentandiolo. Il polimero si presenta amorfo, con una  $T_g$  pari a 13 °C.



**Figura 1.57:** Struttura del poli(pentametilene furanoato) (PPeF).

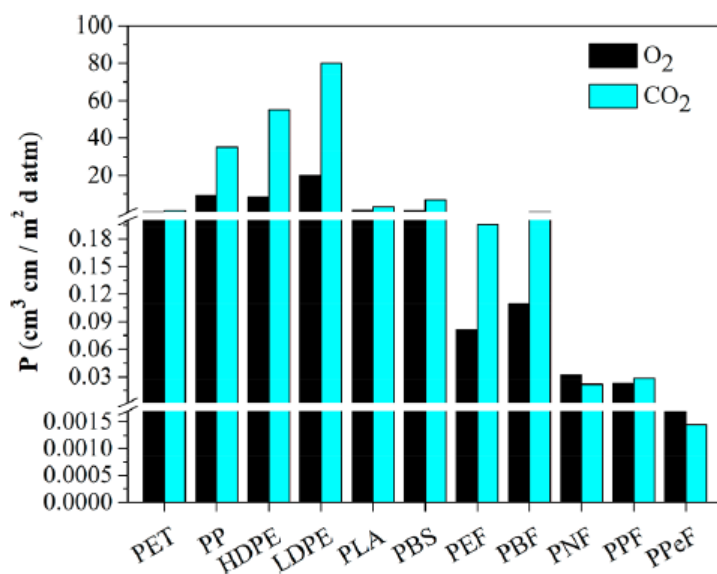
Nonostante la natura gommosa evidenziata dallo studio calorimetrico, la risposta meccanica in trazione del PPeF è tipica di un elastomero: si osservano un modulo elastico e uno sforzo di rottura bassi, e una deformazione a rottura elevata, unitamente all'assenza di un punto di strizione (Figura 1.58). Inoltre, tutti i campioni sottoposti a trazione da Guidotti et al. recuperano istantaneamente la loro forma iniziale a seguito della rottura, suggerendo la presenza di punti di reticolazione [18].

Polimero	E (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PPeF	$9 \pm 1$	$6.1 \pm 0.5$	$1050 \pm 200$



**Figura 1.58:** (sopra) Le proprietà meccaniche del PPeF; (a) La curva sforzo-deformazione del film di PPeF; (b) Foto del film di PPeF prima, durante e dopo la trazione [18].

Le proprietà barriera del PPeF sono significativamente superiori, non solo in confronto alla maggior parte dei polimeri usati nel packaging alimentare, ma anche in confronto agli altri poliesteri furanici, come illustrato in Figura 1.59. Come già discusso, le microstrutture cristalline sfavoriscono la permeazione dei gas attraverso i polimeri. Al contrario, i polimeri amorfi, specialmente se nello stato gommoso, esibiscono il peggiore effetto barriera, per via del loro elevato volume libero, il quale permette alle molecole di gas di permeare la membrana polimerica. Alla luce di ciò, le notevoli proprietà barriera del PPeF, un materiale amorfo e gommoso a temperatura ambiente, sembrano mettere in crisi questo modello [18].



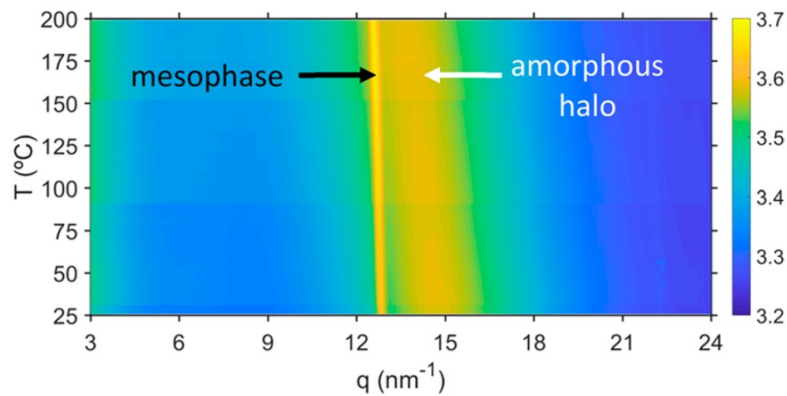
**Figura 1.59:** I valori di permeabilità a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> di alcuni polimeri per packaging alimentare: (poli(etilene tereftalato) (PET), polipropilene (PP), polietilene ad alta densità (HDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), poli(acido lattico) (PLA)) e di altri poliesteri (poli(butilene succinato) (PBS), (poli(etilene furanoato) (PEF), (poli(butilene furanoato) (PBF), poli(neopentil furanoato) (PNF), e poli(propilene furanoato) (PPF)) [18].

I polimeri liquido-cristallini sono i materiali polimerici con le migliori proprietà barriera, grazie alla loro struttura molecolare strettamente impaccata, caratterizzata dalla presenza di domini di ordine localizzato, spesso indicati come *mesofase*, che sono impenetrabili alle molecole di gas. La condizione fondamentale per la formazione di una mesofase è la presenza di gruppi mesogenici rigidi lungo la catena, assieme a segmenti più flessibili che, nel caso del PPeF, potrebbero essere rispettivamente identificati con l'anello furanico aromatico e con la catena alifatica derivata dal glicole. La formazione di questa particolare struttura caratterizzata da un ordine 1-D o 2-D è responsabile del comportamento elastomerico del PPeF, oltre che delle sue eccellenti proprietà barriera [18].

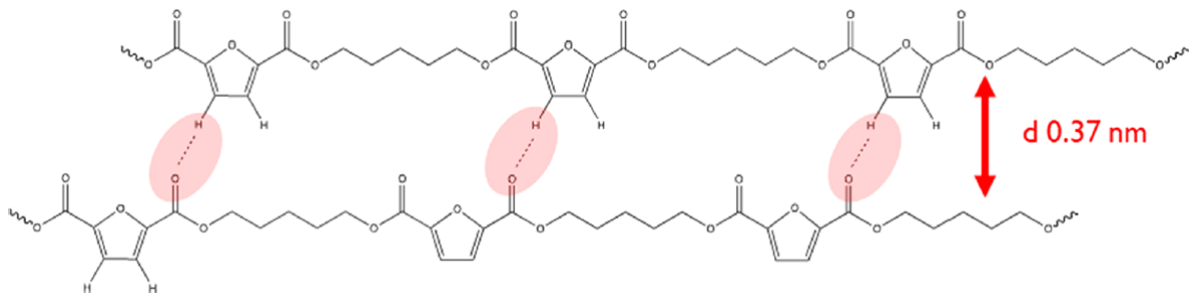
L'ipotesi è corroborata dall'esecuzione di alcuni esperimenti WA-XRD e SA-XRD in programmata di temperatura su un film di PPeF ottenuto per termopressatura. Una delle caratteristiche interessanti osservate è che il riflesso a  $q = 12,62 \text{ nm}^{-1}$ , già presente a temperatura ambiente, rimane quasi nella stessa posizione e con la stessa intensità nel range da 25 a 200 °C (Figura 1.60).  $q = 12,62 \text{ nm}^{-1}$  corrisponde ad una distanza interplanare di 0,498 nm. È interessante notare che la distanza è simile a quella media che si constata nel poli(etilene furanoato) fra un atomo di idrogeno dell'anello furanico e un atomo di ossigeno carbonilico delle catene adiacenti (0,37 nm), a seguito dell'instaurarsi di un pseudo legame a idrogeno C-H...O, perlopiù nel materiale semicristallino, ma anche nello stato amorfo. La natura isotropa della riflessione indica che essa è generata da uno strato di domini casualmente orientati rispetto al piano del campione. La mancanza di ulteriori riflessi WA-XRD conferma che non c'è ordine cristallino e che non c'è separazione fra la mesofase e le regioni amorfè, o che non c'è sufficiente differenza di densità fra queste due regioni. È possibile stimare che le dimensioni apparenti del dominio sono circa 26 nm. Esperimenti analoghi sono stati eseguiti anche su un campione di PPeF non sottoposto a termopressatura: in questo caso, non si osserva nessun riflesso localizzato a  $q = 12,62 \text{ nm}^{-1}$  [18].

Al netto di tutte queste considerazioni, si è portati a concludere che l'operazione di formatura del film di PPeF stimola la formazione di una mesofase 2D, costituita da strati di anelli furanici parzialmente ordinati, originati dai legami a idrogeno intermolecolari C-H...O, rappresentati in Figura 1.61, oltre che dall'impedimento delle rotazioni di *ring-flipping* dell'anello furanico, come già menzionato nel paragrafo 1.6.3.3. Il PPeF, con le sue proprietà barriera, e le sue caratteristiche meccaniche, può essere considerato un *superpolimero* in linea

con la forte richiesta di materiali per packaging monocomponente il cui riciclo possa essere gestito in modo efficiente [18].



**Figura 1.60:** Intensità scatterata 1-D come funzione del modulo del vettore scatterato  $q$  e della temperatura, acquisito durante il riscaldamento del film termocompresso, ad una velocità di 3 °C/min.



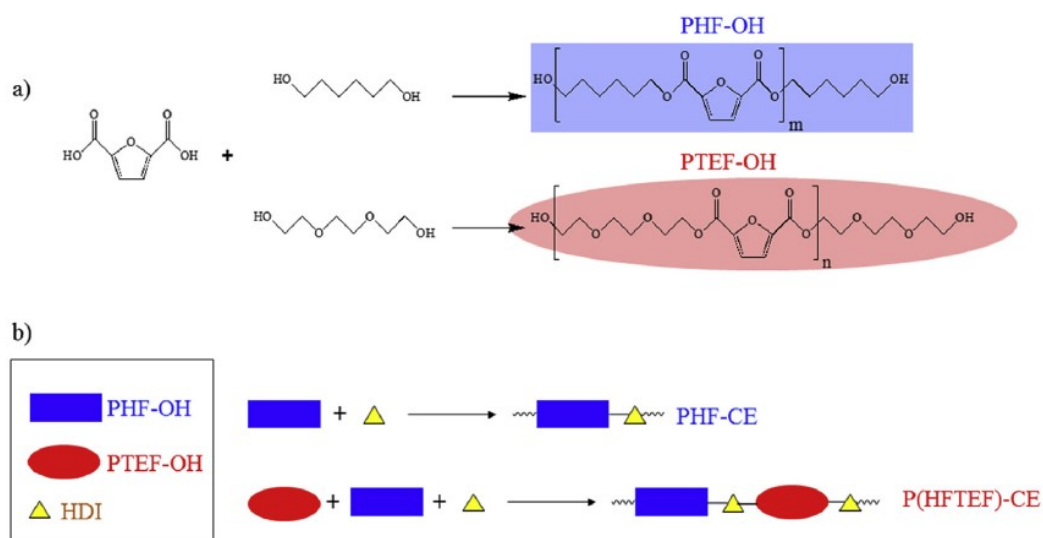
**Figura 1.61:** Rappresentazione della mesofase risultante dai legami C-H...O intercatena [18].

In Figura 1.59, sono riportati i valori di permeabilità a ossigeno e anidride carbonica per altri poliesteri dell'FDCA sintetizzati dal gruppo di ricerca presso cui è stata condotta la presente Tesi. Come si può notare anche questi polimeri sono estremamente performanti, sebbene in misura minore del PPeF: il risultato non sorprende dato che anche in questi materiali si formerà la mesofase presente nel poli(pentametilene furanoato). Il poli(butilene furanoato) (PBF) e il poli(esametilene furanoato) (PHF) sono semicristallini: la presenza della fase 3D porta ad un aumento delle interfasi che rappresentano canali preferenziali di passaggio dei gas. Il poli(propilene furanoato) (PPF) è amorfo, ma a temperatura ambiente le catene macromolecolari sono bloccate nello stato vetroso e ciò rende più difficoltosa la formazione della mesofase [18].

### 1.6.3.6 Sistemi copolimerici

La letteratura riporta numerosi articoli riguardanti copolimeri dell'FDCA. Il gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti è molto attivo in questo ambito ed ha sintetizzato copolimeri a base di FDCA sia statistici che a blocchi. In questa Tesi, verranno descritti un paio di esempi di copolimeri multiblocco, sintetizzati utilizzando un approccio sintetico simile a quello impiegato per preparare il copolimero oggetto della presente Tesi.

Il sistema copolimerico di seguito descritto rappresenta il primo esempio di copolimero multiblocco a base di FDCA, *chain* esteso con successo nel 2019 da Guidotti et al. per ottenere un polimero ad alto peso molecolare (P(HFTEF)-CE). In particolare in questo copolimero multiblocco coesistono due sub-unità glicoliche: quella derivante dall'esandiolo (C6) e quella derivante dal trietilen glicole, contenete due atomi di ossigeno etereo. Queste ultime hanno un forte effetto sulle proprietà finali del materiale, che sono state comparate con quelle dell'omopolimero preparato come termine di confronto (poli(esametilene furanoato) *chain* esteso (PHF-CE)) (Figura 1.62) [43].

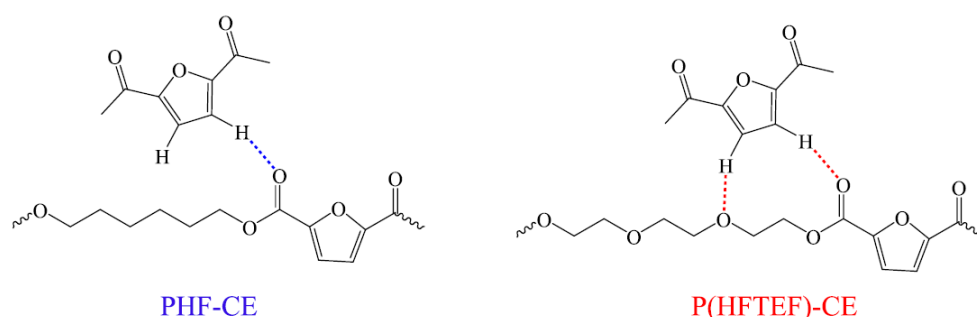


**Figura 1.62:** (a) la sintesi dei prepolimeri idrossil-terminati; (b) la reazione di chain extension. HDI: esametilenediisocianato; PHF: poli (esametilene furanoato); PTEF: poli(trietilene furanoato) [43].

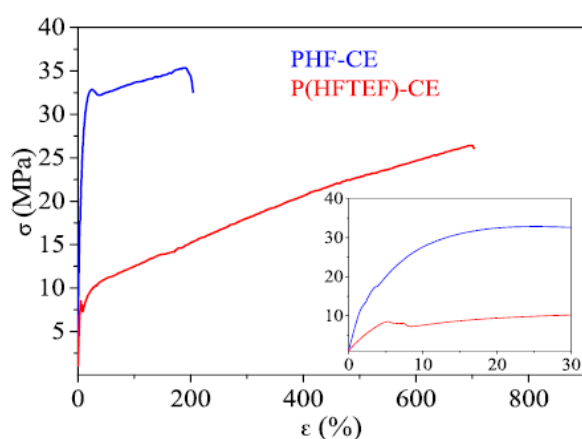
I risultati sperimentali relativi alla caratterizzazione del prodotto possono essere giustificati ipotizzando la formazione di mesofase. La presenza di atomi di ossigeno eterei nella sub-unità glicolica determina un maggior numero di legami a idrogeno nel (P(HFTEF)-CE) rispetto al (PHF)-CE), come illustrato in Figura 1.63. Questo si riflette principalmente in un incremento significativo delle proprietà meccaniche: il copolimero P(HFTEF)-CE è un materiale

semicristallino la cui curva di trazione è caratteristica di un materiale flessibile, con un modulo elastico basso e una deformazione a rottura elevata. Lo sforzo a rottura si mantiene elevato e paragonabile a quello dell'omopolimero (Figura 1.64) [43].

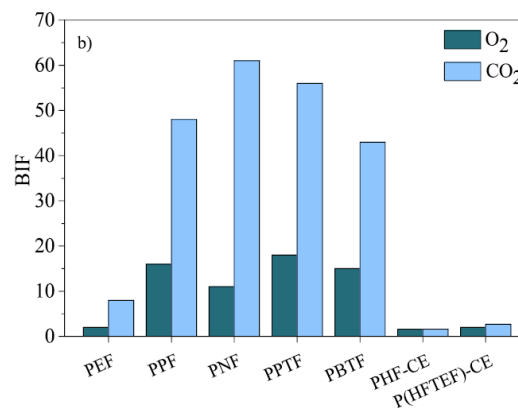
Per quanto riguarda le proprietà barriera (Figura 1.65), gli altri poliesteri furanici sono parsi più performanti del P(HFTEF)-CE. Il risultato è attribuibile al decremento della  $T_g$  riscontrato e al minor numero di anelli furanici per unità di volume, con la conseguente riduzione della frazione di mesofase rispetto agli altri poliesteri furanici. Tuttavia, considerando il miglioramento delle proprietà meccaniche e in particolare della flessibilità, questo copolimero a blocchi rimane un'eccellente alternativa ai più rigidi PEF e PPF, per la produzione di packaging flessibile per alimenti [43].



**Figura 1.63:** Rappresentazione dei legami a idrogeno intercatena nel P(HFTEF)-CE e PHF-CE [43].



**Figura 1.64:** Le proprietà meccaniche in trazione del P(HFTEF)-CE e PHF-CE [43].

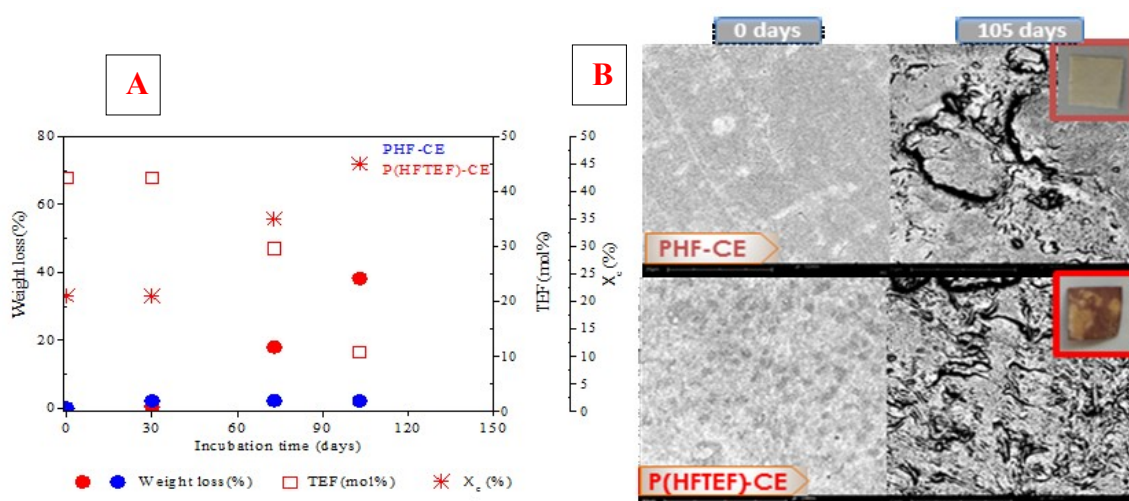


**Figura 1.65:** I valori di BIF a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> del P(HFTEF)-CE e PHF-CE comparati a quelli del poli(etilene furanoato) (PEF), poli(propilene furanoato) (PPF), poli(neopentil furanoato) (PNF), poli(propilen tiofenato) (PPTF), poli(butilen tiofenato) (PBTF) [43].

La compostabilità del copolimero multiblocco contenente le sequenze PEG-like è di particolare rilievo (Figura 1.66). Gli ossigeni eteri contribuiscono a ridurre



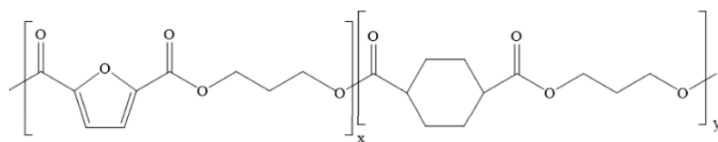
significativamente la cristallinità e ad aumentare l'idrofilicità del materiale, parametri che, come già discusso nel paragrafo 1.4.1, accelerano il processo di biodegradazione.



**Figura 1.66:** A) La variazione percentuale di peso, di composizione e di cristallinità in funzione del tempo di incubazione in compost; B) L'immagine SEM di PHF-CE e P(HFTEF)-CE dopo 0 e 105 giorni di incubazione in compost [43].

I risultati ottenuti hanno dimostrato come il *design* del materiale, sia in termini di modifica della struttura chimica (inserimento di atomi di ossigeno eterici) che di distribuzione delle sequenze (architettura multiblocco), abbia permesso di realizzare un nuovo materiale con caratteristiche elastomeriche, al contempo tenace, con elevata temperatura di fusione, buona stabilità termica, compostabile e con proprietà barriera addirittura migliorate rispetto all'omopolimero di riferimento.

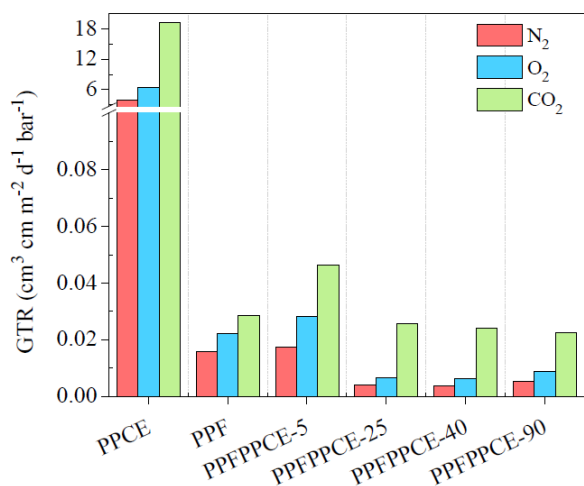
Nel 2019 Guidotti et al. hanno tentato di migliorare e al contempo modulare le proprietà del poli(propilene furanoato) (PPF) attraverso la strategia della miscelazione reattiva con il poli(propilene cicloesandicarbossilato) (PPCE), per ottenere i copolimeri PPFPPCE-t (Figura 1.67), caratterizzati da composizione costante (equimolare) e diversa lunghezza dei blocchi. t rappresenta il tempo di miscelazione espresso in minuti: un t maggiore indica un più elevato tempo di reazione, quindi una maggiore transesterificazione fra i due omopolimeri con formazione di copolimeri con blocchi progressivamente più corti sino all'ottenimento di un copolimero statistico caratterizzato da sequenze molto corte. Si è osservato un miglioramento delle proprietà meccaniche e barriera grazie all'azione concomitante dei due tipi di anello in catena principale, entrambi capaci di agire come gruppi mesogenici in presenza della sub-unità glicolica flessibile [17].



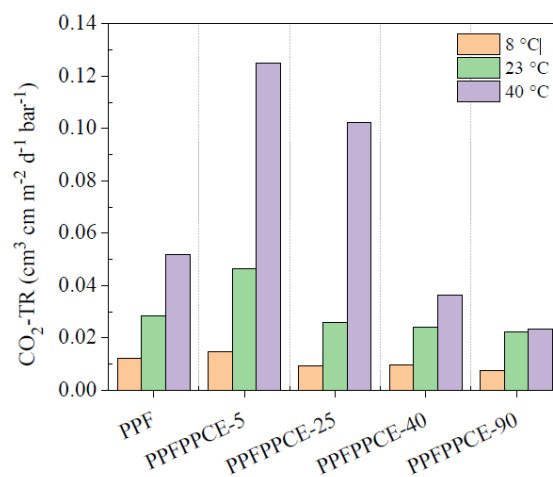
**Figura 1.67:** Il copolimero PPFPPCE-t.

Grazie all'introduzione della una co-unità più flessibile contenente cicloesano, il copolimero contenente sequenze corte (PPFPPCE-90), è risultato caratterizzato da una elevata deformazione a rottura e da un basso modulo elastico, superando per questo motivo la rigidità intrinseca del PPF [17].

Tutti i copolimeri (PPFPPCE-25, PPFPPCE-40 e PPFPPCE-90) risultano meno permeanti ai gas rispetto al PPF (Figura 1.68), eccezion fatta per il campione contenente la sequenze più lunghe, il quale è caratterizzato da due fasi immiscibili che presuppongono una elevata frazione di interfase attraverso cui i gas passano facilmente. Si è inoltre misurata la permeabilità alla CO<sub>2</sub> nel range 8÷40 °C (Figura 1.69). Si può notare come le eccellenti proprietà barriera siano mantenute anche a 40 °C (al di sopra della T<sub>g</sub> dei campioni) nel caso dei copolimeri con sequenze corte (PPFPPCE-40 e PPFPPCE-90). Questa può essere considerata una ulteriore prova indiretta della presenza della mesofase, in grado di rimanere stabile anche a temperature più elevate della temperatura ambiente [17].



**Figura 1.68:** I valori di *gas transmission rate* per N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> dei copolimeri ottenuti, comparati con gli omopolimeri di riferimento, poli(propilene furanoato) (PPF) e il poli(propilene cicloesandicarbossilato) (PPCE) [17].



**Figura 1.69:** I valori di *gas transmission rate* per la CO<sub>2</sub> a tre diverse temperature dei copolimeri ottenuti, comparati con il poli(propilene furanoato) (PPF) [17].

## Capitolo 2 - Scopo della Tesi

Le sempre più pressanti problematiche legate all'inquinamento e la crescente sensibilizzazione verso la salvaguardia dell'ambiente hanno fatto sì che, negli ultimi anni, si sia assistito a un marcato incremento nella richiesta di materiali biodegradabili e alla loro conseguente diffusione in numerosi e diversificati settori d'impiego. In questo contesto, gli imballaggi alimentari biodegradabili stanno acquisendo sempre maggiore importanza, poiché il crescente aumento della potenza produttiva di questo settore, il breve tempo di vita dei prodotti e la possibile contaminazione biologica del materiale rendono difficile la gestione e il riciclo di rifiuti plastici tradizionali. Una possibile soluzione a tali problematiche proviene dallo sviluppo di nuovi polimeri dotati di proprietà fisico-meccaniche adatte per le applicazioni richieste, che soddisfino al contempo i requisiti di degradabilità e compatibilità con l'ambiente di smaltimento.

L'acido polilattico (PLLA) è il biopolimero maggiormente utilizzato per la produzione di imballaggi ecologici per il contatto con gli alimenti. In particolare, il PLLA è ampiamente impiegato per alimenti con un breve *shelf life* (vasetti per yogurt; vaschette per frutta e ortaggi), per bottiglie di succhi di frutta e acqua minerale, etc. Tuttavia, alcuni limiti del PLLA, come la ridotta resistenza all'impatto, la bassa resistenza allo stato fuso e le modeste proprietà termiche e barriera per piccole molecole (acqua e ossigeno), ostacolano l'ampliamento delle possibili applicazioni. In questo lavoro di Tesi è stata effettuata la modifica chimica del PLLA tramite copolimerizzazione, quindi è stato valutato l'effetto di tale modifica sulle proprietà barriera, meccaniche e di compostabilità, con l'obiettivo di migliorare alcune prestazioni funzionali di particolare interesse per applicazioni nel campo del packaging alimentare.

Insieme allo sviluppo di bioplastiche come l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA) e i polimeri derivanti da amido o cellulosa, negli ultimi anni sta crescendo l'interesse verso i biopolimeri a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), monomero prodotto da fonte rinnovabile, considerato il principale candidato in grado di rimpiazzare l'acido tereftalico, nel settore del packaging. Tra i poliesteri ottenuti a partire da FDCA, il poli(pentametilene furanoato) (PPeF) risulta molto interessante in quanto caratterizzato da ottime proprietà meccaniche, termiche e barriera, che lo rendono particolarmente idoneo all'impiego nell'ambito dell'imballaggio flessibile.

Nella tabella di seguito riportata sono riassunte le potenzialità e i limiti dei due omopolimeri di riferimento per il design del nuovo materiale.

**Tabella 2.1:** Le potenzialità e i limiti del PLLA e del PPeF.

	<b>PLLA</b>	<b>PPeF</b>
<b>Proprietà meccaniche</b>	Rigidità [33]	Comportamento elastomerico [18]
<b>Proprietà termiche</b>	Bassa stabilità termica [18]	Elevata stabilità termica [18]
<b>Proprietà barriera</b>	Modeste proprietà barriera verso i gas [25]	Elevate proprietà barriera verso i gas [18]
<b>Biodegradabilità</b>	Compostabilità industriale [21]	Biodegradabilità poco esplorata in letteratura [37]
<b>Costo</b>	Larga disponibilità dell'acido L-lattico	Costo elevato dell'FDCA

La presente Tesi sperimentale si pone l'obiettivo di realizzare un nuovo copoliestere multiblocco a base di acido poli-L-lattico (PLLA) e poli(pentametilene furanoato) (PPeF), denominato *P(LLA50PeF50)-CE*. Ci si aspetta che il prodotto di sintesi sia più flessibile; termicamente più stabile; più performante dal punto di vista delle proprietà barriera verso i gas rispetto al PLLA; compostabile. La copolimerizzazione rappresenta infatti uno degli strumenti più efficaci per migliorare le proprietà insufficienti di un omopolimero senza impattare negativamente sulle proprietà già soddisfacenti. A titolo di confronto, si è sintetizzato anche l'omopolimero chain-esteso di riferimento, denominato *PLLA-CE*, e si è fatto riferimento alle proprietà del PPeF studiate in precedenza dal gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti.

Il punto focale del progetto è la sostenibilità ambientale del materiale ottenuto. In tal senso, non è casuale che gran parte degli sforzi di ottimizzazione del processo siano stati incentrati sull'ideazione di un processo sintetico che si conformi il più possibile ai principi fondanti della *green chemistry*, minimizzando l'impiego di solventi e sfruttando reagenti *biobased*, ottenuti a partire da materie prime simili, ricche in saccaridi C6 (per il PLLA [34] e l'FDCA [36]) e C5 (per l'1,5-pentandiolo [44]). A questo si aggiunge il fatto che le straordinarie proprietà barriera del PPeF potrebbero essere sfruttate per l'ottenimento di film monocomponente, un'alternativa più facilmente riciclabile rispetto ai sistemi multistrato attuali, menzionati nel paragrafo 1.4.2. Al contempo, le caratteristiche meccaniche del PPeF potrebbero favorire l'impiego del P(LLA50PeF50)-CE nell'ambito del packaging di tipo flessibile, un ulteriore contributo all'ecosostenibilità del materiale, come già discusso nel

paragrafo 1.3.1.1. Nell'ottica di concepire non solo il materiale, ma anche il suo ciclo di vita, è stata infine impostata l'indagine della sua compostabilità.

L'attività di ricerca è stata principalmente condotta presso i laboratori LAMAC del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Bologna. Essa si è articolata nelle seguenti fasi:

- Ricerca bibliografica preliminare sullo stato dell'arte;
- Ottimizzazione della sintesi del PLLA idrossil-terminato tramite depolimerizzazione in massa con 1,5-pentandiolo;
- Sintesi del PPeF idrossil-terminato tramite policondensazione in massa, in presenza di un forte eccesso di 1,5-pentandiolo;
- Sintesi del P(LLA50PeF50)-CE per reazione di estensione di catena con esametilene diisocianato;
- Caratterizzazione molecolare dei campioni sintetizzati tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e cromatografia a permeazione su gel (GPC);
- Caratterizzazione termica per calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA);
- Analisi strutturale mediante diffrattometria a raggi X (WAXS);
- Realizzazione di film sottili per pressofusione;
- Caratterizzazione meccanica dei film tramite misure di trazione;
- Studi di degradazione in compost: caratterizzazione dei film parzialmente degradati per valutazione gravimetrica delle perdite di massa e osservazione dei campioni in microscopia elettronica a scansione (SEM);
- Analisi delle proprietà barriera verso i gas dei film;
- Interpretazione dei risultati ottenuti ed estrapolazione di correlazioni proprietà-struttura.

## Capitolo 3 - Materiali e metodi

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

### 3.1 Materiali

In Tabella 3.1 sono elencati tutti i materiali (monomeri, catalizzatori, solventi, sali inorganici) e gli strumenti utilizzati.

**Tabella 3.1:** Le sostanze e gli strumenti impiegati per questo progetto di Tesi.

Materiali		Strumenti
Nome d'uso	Numero CAS	
• PLLA in pellet	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spettrometro NMR</li> <li>• Cromatografo GPC</li> <li>• Diffrattometro RX</li> <li>• Termobilancia TGA</li> <li>• Calorimetro DSC</li> <li>• Termopressa per realizzazione di film sottili</li> <li>• Dinamometro per prove di trazione</li> <li>• Permeabilmetro per test barriera</li> <li>• Bagno termostato</li> <li>• Microscopio SEM</li> <li>• Vetreria di uso comune</li> </ul>
• Acido 2,5-furandicarbossilico	3238-40-2	
• Cloruro di tionile	7719-09-7	
• Metanolo	67-56-1	
• Cloroformio	67-66-3	
• Cloroformio deuterato	865-49-6	
• Esafluoro isopropanolo	920-66-1	
• Acido trifluoroacetico	76-05-1	
• 1,5-pentandiolo	111-29-5	
• Titanio (IV) butossido	5593-70-4	
• Titanio (IV) isopropossido	546-68-9	
• Esametilene diisocianato	822-06-0	
• Bagno di sali: <ul style="list-style-type: none"> <li>• 50% KNO<sub>3</sub>;</li> <li>• 30% NaNO<sub>2</sub>;</li> <li>• 20% NaNO<sub>3</sub>.</li> </ul>	7757-79-1 7632-00-0 7631-99-4	

In Figura 3.1 sono riportate le strutture chimiche dell'acido poli-L-lattico (PLLA), dei monomeri acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) e 1,5-pentandiolo (PeD), dei catalizzatori titanio tetrabutossido (TBT) e titanio tetraisopropossido (TTIP) e dell'estensore di catena esametilene diisocianato (HDI) impiegati in fase di sintesi.

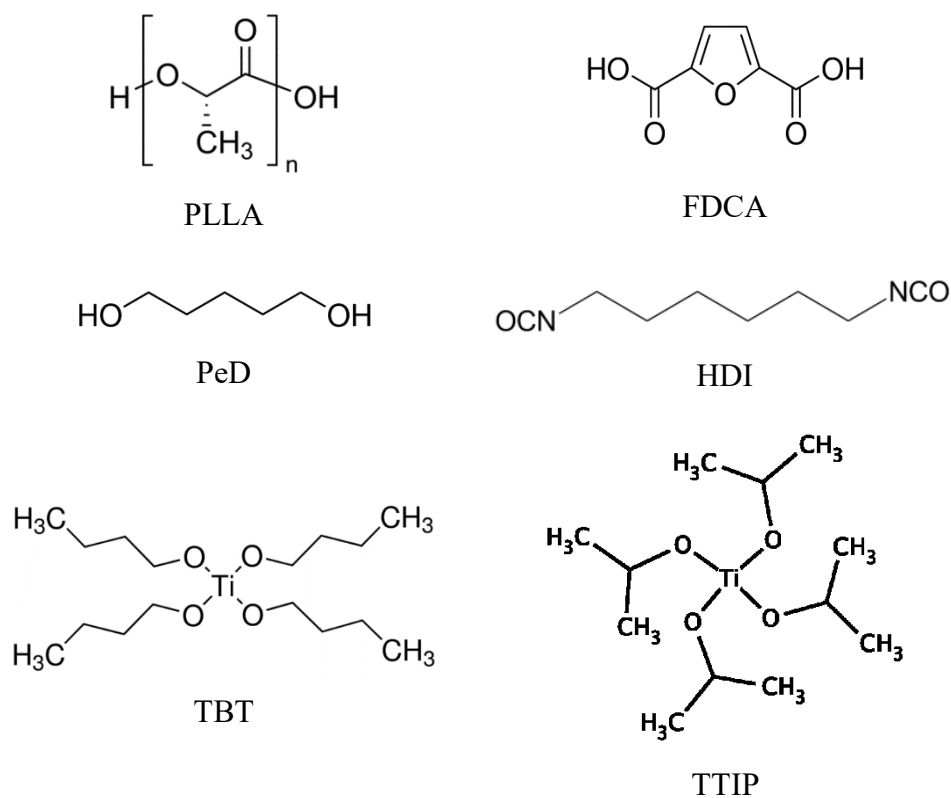


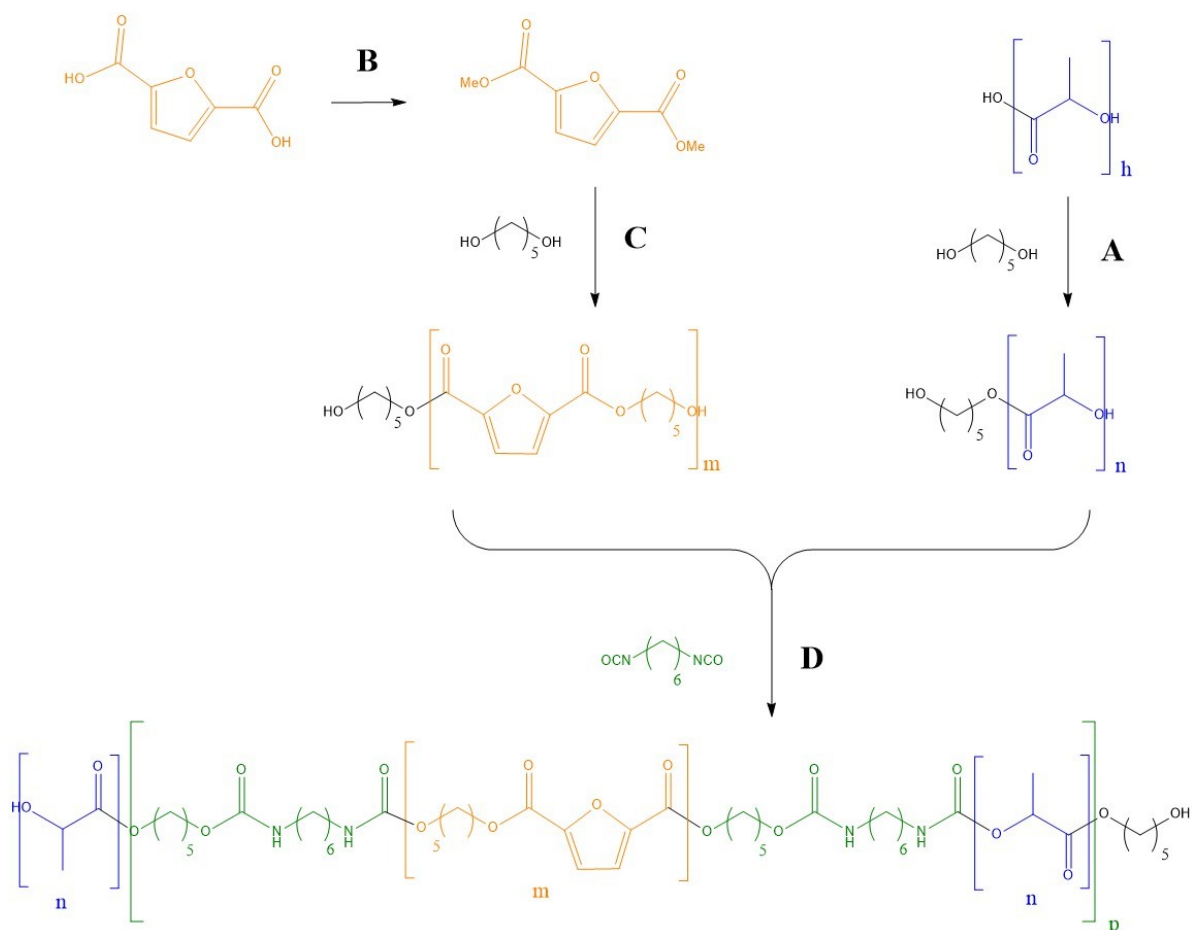
Figura 3.1: La struttura chimica dei reagenti utilizzati in fase di sintesi.

### 3.2 Panoramica della sintesi

In fase di sintesi, si è deciso di utilizzare monomeri e polimeri che fossero potenzialmente *bio-based*, optando in particolare per l'acido poli-L-lattico, l'acido 2,5-furandicarbossilico e l'1,5-pentandiolo. A partire da questi reagenti, è stata condotta una serie di reazioni articolata in quattro passaggi sintetici (Figura 3.2), di cui si parlerà più nel dettaglio nei seguenti paragrafi:

- A: Depolimerizzazione del PLLA ad alto peso molecolare a PLLA-OH (paragrafo 3.2.1);

- **B:** Esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) a dimetil 2,5-furandicarbossilato (DMF) (paragrafo 3.2.2);
- **C:** Sintesi del poli(pentametilene furanoato) OH-terminato (PpF-OH) (paragrafo 3.2.3);
- **D:** Sintesi del copolimero multiblocco PLLA50PpF50-CE per estensione di catena (paragrafo 3.2.4).



**Figura 3.2:** Schematizzazione del processo di sintesi ideato per questo progetto sperimentale. A: depolimerizzazione del PLLA; B: esterificazione del FDCA a dimetil furanoato (DMF); C: reazione di policondensazione tra DMF e PeD; D: reazione di estensione di catena.

### 3.2.1 Depolimerizzazione del PLLA

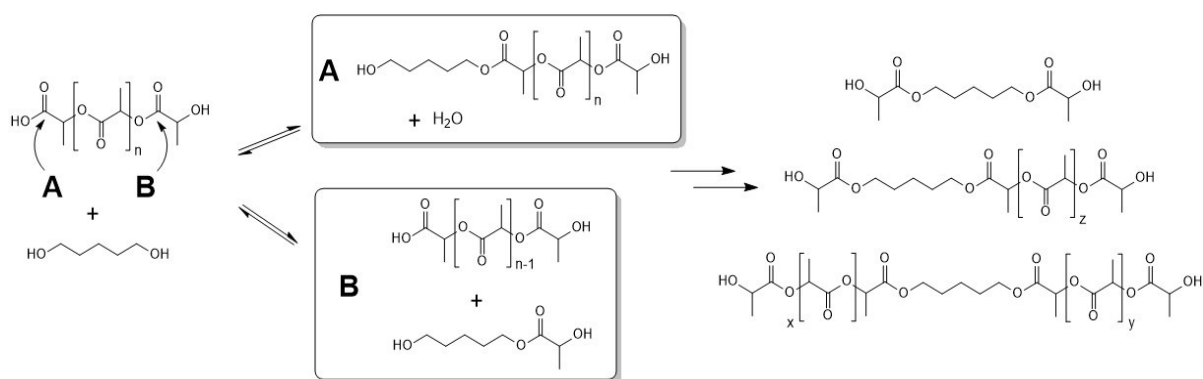
La catena del PLLA è caratterizzata da una estremità alcolica e da una acida. Quest'ultima funzionalità non è reattiva in fase di estensione di catena, e questo rende la funzionalizzazione per transesterificazione con un glicole necessaria a ottenere un copolimero multiblocco. Tale



passaggio è inoltre necessario per regolare il peso molecolare del PLLA, dal momento che i prepolimeri OH-terminati da cui verrà sintetizzato il copolimero multiblocco dovrebbero avere un peso molecolare compreso fra 7'000 e 15'000 Da. Infatti, blocchi di dimensioni inferiori sarebbero più problematici da purificare e potrebbero portare a polimeri multiblocco con un peso molecolare insufficiente, mentre blocchi di dimensioni potrebbero non essere OH-terminati correttamente.

In questa fase si è deciso di adottare un approccio *top-down*, depolimerizzando il PLLA ad elevato peso molecolare, siccome questo omopolimero è già largamente diffuso sul mercato, e la sua sintesi è ottimizzata a livello industriale.

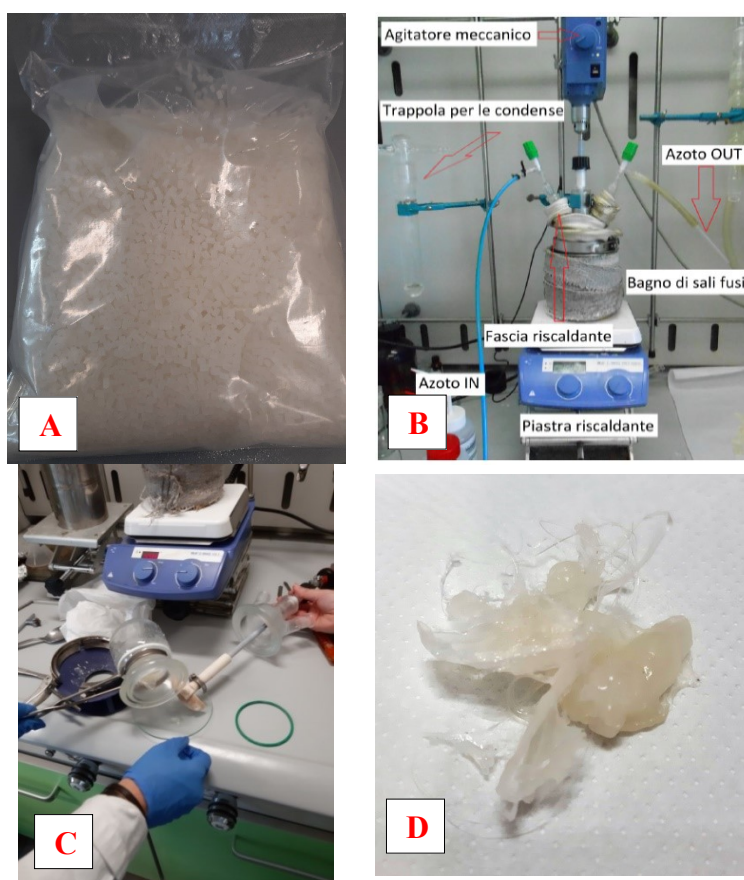
La reazione dei gruppi esterei del PLLA con un glicole è una transesterificazione, ovvero una addizione nucleofila al carbonile. La reazione può avvenire in corrispondenza di una qualsiasi funzionalità esterea, ma si ipotizza che si verifichi con più probabilità sulle terminazioni di catena, e nello specifico, su uno dei due siti contrassegnati con le lettere A e B, come indicato in Figura 3.3. L'addizione in A comporta un mantenimento del grado di polimerizzazione iniziale del PLA, mentre l'addizione in B provoca la diminuzione del grado di polimerizzazione del PLA di una unità e la formazione di un sottoprodotto estereo. Il glicole ha due funzionalità reattive, quindi si prevedono ulteriori reazioni di transesterificazione che portano a una complessa miscela di PLA depolimerizzato e altri esteri indesiderati. L'unico prodotto finale desiderato è tuttavia quello contrassegnato con la lettera A in Figura 3.3, correttamente funzionalizzato per reagire con un agente di accoppiamento presso le terminazioni idrossiliche.



**Figura 3.3:** La reazione di depolimerizzazione del PLLA. Sono indicati i due principali siti di esterificazione, i rispettivi prodotti (A, B) e i possibili sottoprodotti indesiderati. La stereochimica delle strutture è stata ignorata.

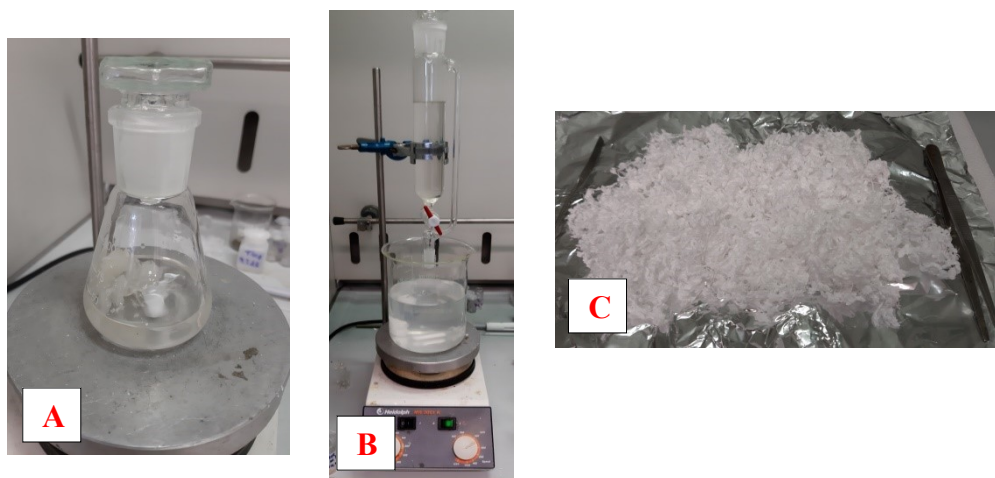
Un'altra reazione indesiderata è l'idrolisi del PLLA da parte dell'umidità atmosferica, adsorbita dal materiale o presente nel sistema di reazione. La reazione è favorita dalle alte temperature ed è necessario evitarla applicando il vuoto per qualche minuto, siccome essa andrebbe a vanificare la reazione di esterificazione, sostituendo le terminazioni glicoliche con funzionalità acide non reattive nel successivo stadio di *chain-extension*.

Non essendo presenti in letteratura indicazioni sul metodo di depolimerizzazione da seguire per regolare il peso molecolare del PLA, si è deciso di procedere per tentativi. Innanzitutto, il PLLA, in forma di pellet (Figura 3.4A), è stato inserito in un reattore, ed è stato poi aggiunto pentandiolo (nel medesimo rapporto molare) e tre gocce di TBT. Il reattore è stato posto in un bagno di sali termostato, a 190 °C, e sotto flusso di azoto (Figura 3.4B). Al termine della reazione, della durata di pochi minuti a partire dalla fusione del PLLA, è stata prelevata la massa di fuso polimerico viscoso, separandola manualmente dall'eventuale eccesso di glicole più fluido, come mostrato in Figura 3.4C e 3.4D. I dettagli sulle specifiche condizioni sperimentali adottate, tentativo per tentativo, sono riportati nel paragrafo 4.1.



**Figura 3.4:** A) Pellet di PLLA ad elevato peso molecolare; B) Apparato utilizzato per gli step sintetici; C) Versamento del fuso polimerico contenuto nel reattore; D) PLLA-OH al termine della depolimerizzazione.

Il polimero ottenuto è stato purificato per dissoluzione in cloroformio (Figura 3.5A) e successiva precipitazione goccia a goccia in metanolo, un mezzo non-solvente (Figura 3.5B). La soluzione dovrebbe essere quanto più concentrata possibile affinché ogni goccia possa passare allo stato solido in una massa discreta e maneggiabile. Al contempo, la soluzione non deve essere troppo concentrata, altrimenti le gocce solidificano compatte e senza entrare in intimo contatto col metanolo. L'aspetto ideale delle gocce solidificate deve essere quello di fiocchi voluminosi e filamentosi, come mostrato in Figura 3.5C. Le impurità a basso peso molecolare e gli eventuali sottoprodotti di reazione si concentrano nel metanolo, rendendolo progressivamente più torbido.



**Figura 3.5:** A) Dissoluzione in cloroformio del PLLA-OH; B) Processo di purificazione; C) Focchi di PLLA-OH purificato.

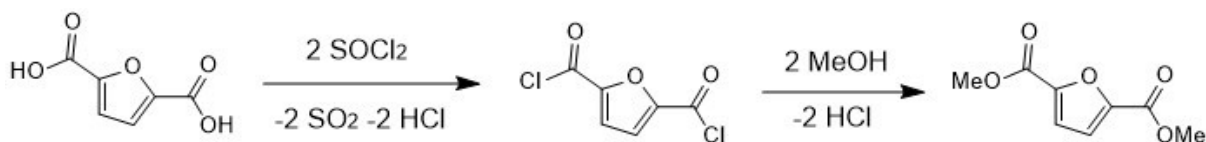
### 3.2.2 Esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico

Prima di effettuare la sintesi del poli(pentametilene furanoato) (PpEF), si è proceduto con l'esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico a dimetil 2,5-furanoato (DMF) (Figura 3.6). Benché sarebbe possibile ottenere il PpEF saltando questo step, attraverso una sintesi *one-pot* che parta direttamente da FDCA e glicole, si è preferito adottare questa soluzione per tre motivi principali:

1. la materia prima di partenza, ovvero l'acido, contiene una quantità considerevole (fino al 5%) di impurità non chiaramente specificate dal fornitore, che potrebbero interferire durante il processo sintetico, andando quindi ad inficiare le proprietà del prodotto finale;

- Il PPeF direttamente ottenuto da FDCA esibirebbe un colore più scuro, come già discusso nel paragrafo 1.6.3.3 [37], caratteristica non ideale per i materiali utilizzati per il packaging.
- Le funzionalità acide dell'FDCA sono meno reattive di quelle esteree del DMF [45] e rendono quindi più difficile la sua dissoluzione nel glicole in fase di policondensazione. Inoltre, l'estere fonde a temperatura più bassa rispetto all'acido. Per rimediare a questi limiti sarebbe necessario operare in condizioni più spinte, le quali potrebbero originare problemi durante la sintesi del polimero.

In pratica, sono stati posti 25 g di FDCA in polvere in un pallone, assieme ad un largo eccesso (300 mol%) di metanolo anidro (390 mL). Il pallone è stato posizionato su un mantello riscaldante già portato a 70 °C e lasciato in agitazione, con refrigerante, per 30 minuti. Dopo che la sospensione lattiginosa ottenuta è stata riportata a temperatura ambiente, sono stati aggiunti 28 mL di cloruro di tionile, in quantità equimolare ai terminali acidi da esterificare. L'erogazione del cloruro di tionile è stata effettuata molto lentamente, mediante l'uso di un imbuto sgocciolatore: si è proceduto con cautela, mantenendo la temperatura monitorata, in quanto il contatto di ogni goccia di cloruro di tionile con il contenuto del pallone è fortemente esotermico. Al termine, la sospensione, il cui aspetto è parso inalterato, è stata nuovamente portata a 70 °C, in agitazione e a riflusso. Dopo pochi minuti, la soluzione è diventata trasparente e di colore lievemente giallo. Al termine di questa ultima fase, della durata di circa 3 ore, il pallone caldo è stato spostato direttamente su un letto di ghiaccio, dove è stato mantenuto per circa 30 minuti, al fine di purificare il prodotto tramite cristallizzazione. Durante questo lasso di tempo è stato possibile osservare la progressiva formazione di grossi cristalli aghiformi bianchi e lucidi dentro al pallone. Infine, i cristalli sono stati filtrati e lavati con metanolo freddo su un apparato Buchner.



**Figura 3.6:** La reazione di esterificazione dell'FDCA a DMF.

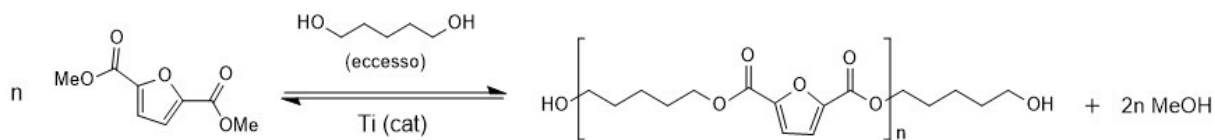
### 3.2.3 Sintesi del poli(pentametilene furanoato) OH-terminato (PPeF-OH)

Il poli(pentametilene furanoato) OH-terminato (PPeF-OH) è stato ottenuto mediante policondensazione in massa in due stadi (Figura 3.7), a partire da dimetil 2,5-furanoato (5g) e 1,5-pentandiolo (11g), in eccesso molare del 400%. Come nel caso della depolimerizzazione del PLLA, il glicole funge anche da solvente e il suo eccesso è necessario per favorire la formazione di catene OH-terminate, che possano reagire in corrispondenza di entrambe le estremità durante lo step di estensione di catena. Ai reagenti sono stati aggiunti anche i catalizzatori TBT e TTIP, ciascuno in quantità pari a 200 ppm per grammo di polimero teoricamente ottenibile.

La strumentazione utilizzata, già illustrata in Figura 3.4B, si compone di:

- un reattore in vetro a tre colli (in cui vengono caricati tutti i reagenti ed i catalizzatori) immerso in un bagno di sali di sodio, che ha la funzione di mantenere il sistema a temperatura costante durante la reazione;
- un agitatore meccanico dotato di misuratore di momento torcente (o *torque*), costituito da un albero motore e da alcuni estensimetri, che hanno la funzione di misurare il valore di *torque* necessario per mantenere costante l'agitazione;
- una trappola per la raccolta dei prodotti di scarto;
- una pompa da vuoto.

Più in dettaglio, durante la prima fase, condotta alla temperatura di 190 °C, in atmosfera inerte di azoto e mantenendo in agitazione il sistema (100 rpm), si hanno reazioni di transesterificazione che portano alla formazione di oligomeri e di prodotti a basso peso, tra cui metanolo. La seconda fase, invece, inizia quando circa il 90% del metanolo teoricamente prodotto viene distillato e raccolto nella trappola. Da questo momento viene applicato un vuoto graduale fino a raggiungere 0.1 mbar e si aumenta la temperatura fino a 220 °C, mantenendo l'agitazione a 100 rpm, per favorire da una parte le reazioni di transesterificazione che portano alla formazione di catene dal più alto peso molecolare, dall'altra la rimozione, mediante distillazione, del glicole in eccesso. La reazione si è conclusa dopo circa due ore, un tempo di reazione bilanciato per ottenere un polimero OH-terminato dal peso molecolare sufficiente per lo step sintetico successivo.



**Figura 3.7:** La polimerizzazione del PPeF OH-terminato.

Il PPeF-OH ottenuto, di colore bruno abbastanza intenso, è stato purificato per dissoluzione in cloroformio e successiva precipitazione goccia a goccia in un becher riempito con metanolo, analogamente a quanto già descritto nel paragrafo 3.2.1 (Figura 3.8).



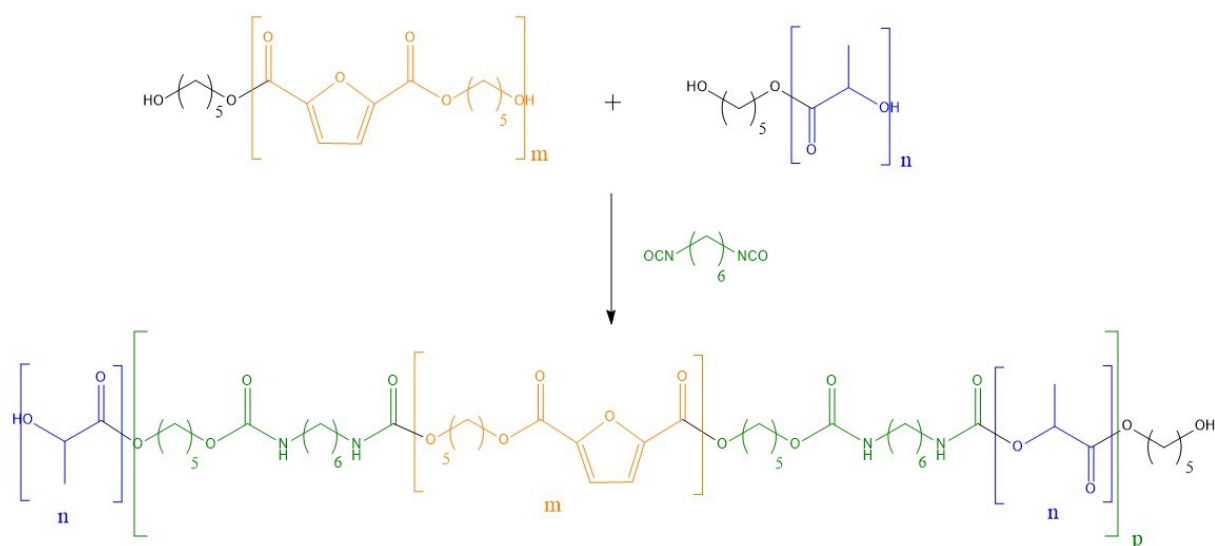
**Figura 3.8:** Il PPeF-OH purificato per precipitazione

### 3.2.4 Sintesi del copolimero multiblocco P(LLA50PeF50)-CE

La sintesi del copolimero P(LLA50PeF50)-CE ad elevato peso molecolare è avvenuta mediante *chain extension* (Figura 3.9), utilizzando come estensore di catena l'esametilene diisocianato (HDI). I due gruppi isocianato dell'HDI possono reagire con i gruppi ossidrilici terminali degli omopolimeri funzionalizzati e formare legami uretanici, in una reazione di addizione al carbonile che non libera sottoprodotti a basso peso molecolare.

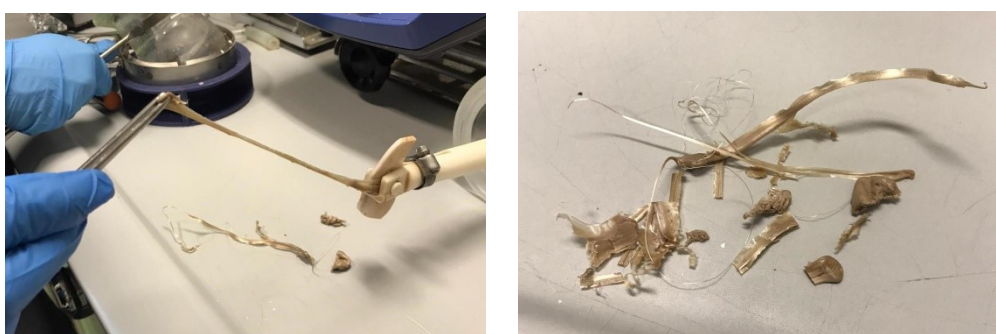
Più in dettaglio, 1.5 g di PLLA-OH sono stati posti in un reattore assieme alla stessa quantità in massa di PPeF-OH. E' stata inoltre aggiunta una piccola aliquota di cloroformio per dissolvere parzialmente i fiocchi di materiale purificato e ridurre il volume. Il sistema è stato lasciato a riposo sotto cappa aspirante per una notte, affinché il cloroformio evaporasse. Il reattore è stato quindi immerso nel bagno di sali termostato a 195 °C, sottovuoto al fine di rimuovere ogni traccia di umidità e di cloroformio dal sistema. Dopo circa 15 minuti i reagenti sono risultati completamente miscelati, sotto forma di un fuso polimerico opaco. A questo punto, il sistema è stato sollevato dal bagno di sali, è stato rimosso il vuoto, sostituito

da un flusso di azoto, e si è aggiunto l'estensore di catena, in quantità pari a 100  $\mu\text{L}$ . È stato inserito un largo eccesso (30 mol%) rispetto alla quantità di -OH terminali (precedentemente calcolati tramite NMR), siccome l'HDI è un composto piuttosto volatile. Dopo 3 minuti dall'introduzione dell'HDI, si è osservato un aumento del valore del *torque*, quindi il reattore è stato svuotato. Per avere un termine di confronto, si è effettuata una estensione di catena sul solo PLLA-OH, utilizzando una procedura analoga a quella adottata per il copolimero.



**Figura 3.9:** La reazione di estensione di catena a partire da PPeF-OH (in giallo) e PLLA-OH (in blu). L'aggiunta dell'estensore di catena HDI (in verde) permette di ottenere il copolimero multiblocco P(LLA50PeF50)-CE.

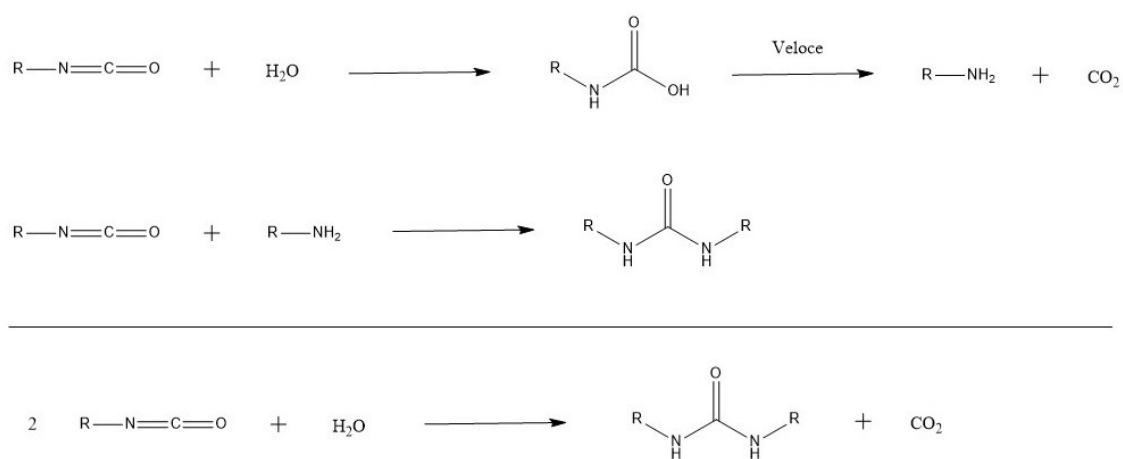
Il prodotto si presenta di colore marrone opaco, e il fuso appena estratto dal reattore è caratterizzato da una buona flessibilità (Figura 3.10).



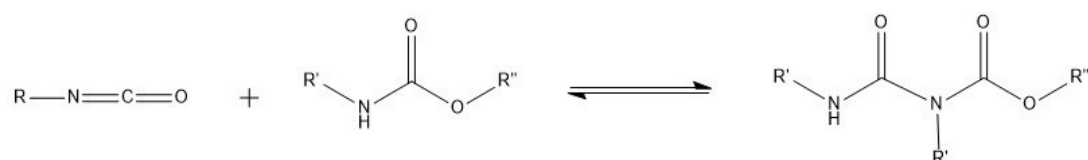
**Figura 3.10:** P(LLA50PeF50)-CE al termine della chain extension.

Occorre tenere presente che durante la *chain extension* si potrebbero verificare svariate reazioni indesiderate, come quelle illustrate in Figura 3.11 e Figura 3.12, dovute all'elevata reattività dell'HDI, unitamente ad un eventuale accumulo di calore adiabatico all'interno del

fuso polimerico e ad eventuali disomogeneità locali di concentrazione dei reagenti. Uno dei principali inconvenienti è la formazione degli allofanati, ovvero punti di reticolazione trifunzionali in grado di originare sistemi insolubili dall'aspetto gelatinoso [46]. Per questo motivo è importante che la quantità di estensore di catena non sia eccessiva, e che l'HDI non reagito venga eliminato immediatamente in seguito alla reazione, attraverso la purificazione del polimero. Infatti, il PLLA-CE e il P(LLA50PεF50)-CE sono stati dissolti separatamente in cloroformio e purificati per precipitazione, come già descritto nel paragrafo 3.2.1.



**Figura 3.11:** Una possibile reazione indesiderata dell'HDI con l'umidità atmosferica (R', R'' = catena alifatica dell'HDI o catena polimerica) [46].



**Figura 3.12:** Una possibile reazione indesiderata dell'HDI con i ponti uretanici ottenuti per estensione di catena, con produzione di allofanati (R, R', R'' = catene alifatiche dell'HDI o catene polimeriche) [46].

### 3.3 Caratterizzazione molecolare

#### 3.3.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)

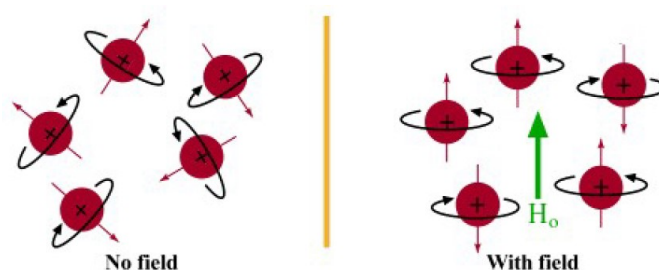
La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica analitica indispensabile per l'attività di ricerca su sostanze organiche, in quanto consente di ricavare rapidamente una grande quantità di informazioni sulla struttura chimica e la composizione del materiale oggetto di studio. Tale tecnica consente di osservare i nuclei magneticamente attivi



e il risultato della loro interazione con una radiofrequenza mentre il sistema è sottoposto all'azione di un campo magnetico.

Ogni nucleo di una qualsiasi sostanza organica è assimilabile a una particella sferica rotante carica positivamente, a cui è possibile associare un numero quantico di spin nucleare ( $I$ ). Se  $I$  è diverso da zero, allora il nucleo è definito *magneticamente attivo*: in questo caso i nuclei, se sottoposti ad un campo magnetico, ruotano per allineare il loro spin alla direzione del campo magnetico (Figura 3.13). I nuclei magneticamente attivi di principale interesse nell'analisi NMR sono  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (Tabella 3.2).

Viceversa, in nuclei quali il  $^{12}\text{C}$ , gli spin sono tutti appaiati, uno in opposizione all'altro, annullandosi reciprocamente, e la risultante di tutti i valori di  $I$  è zero.



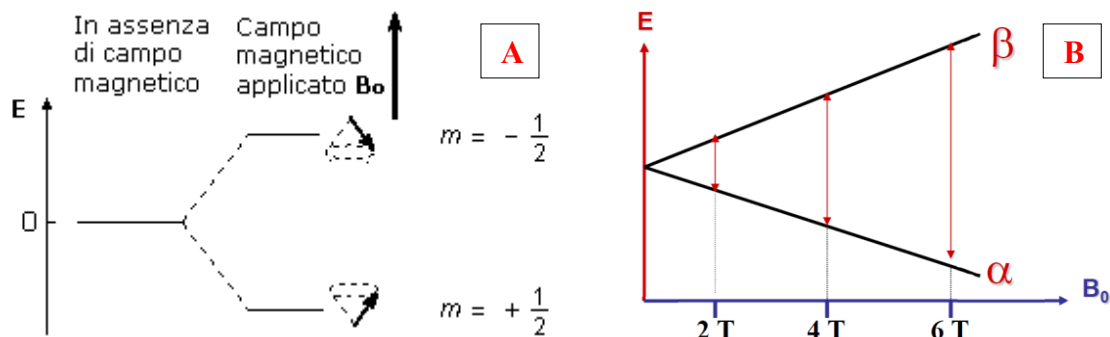
**Figura 3.13:** L'effetto dell'applicazione di un campo magnetico su un gruppo di nuclei con numero quantico di spin nucleare non nullo.

**Tabella 3.2:** Le condizioni di numero di massa e numero atomico necessarie affinché un nucleo possa avere un numero quantico di spin nucleare non nullo ( $I > 0$ ).

Numero di massa (A)	Numero atomico (Z)	
pari	pari	$I = 0$
pari	dispari	$I > 0$ (es. $^2\text{H}$ e $^{14}\text{N}$ )
dispari	qualunque	$I > 0$ (es. $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )

Come già menzionato, il numero quantico di spin nucleare è un vettore. La sua orientazione è data dal numero quantico  $m_I$ , il quale può assumere valori pari a:  $I, I-1, I-2, \dots, -I$ , per un totale di  $2I+1$  valori diversi. Nel caso di un nucleo con  $I = 1/2$  (come  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) ci sono due possibili orientazioni: una con  $m_I = -1/2$  e una con  $m_I = +1/2$ . Concretamente, questo significa che i nuclei in questione possono allinearsi al campo magnetico applicato secondo due orientazioni opposte, come rappresentato in Figura 3.14. Lo spin antiparallelo al campo risulta meno stabile e più energetico rispetto a quello parallelo, ma la differenza di popolazione tra i

due livelli energetici non è particolarmente marcata: per valori di campo magnetico tipici di un esperimento  $^1\text{H-NMR}$  (da 2 a 19 tesla), l'energia di transizione fra i due è inferiore a  $10^{-4}$  kcal/mol.



**Figura 3.14:** A) Differenziazione dell'energia degli spin nucleari senza e con l'applicazione di un campo magnetico; B) Differenziazione dell'energia degli spin nucleari con l'applicazione di un campo magnetico ( $B_0$ ) progressivamente più intenso.  $\alpha$ : spin parallelo al campo;  $\beta$ : spin antiparallelo al campo.

Il passaggio da un livello energetico all'altro si verifica quando è soddisfatta la cosiddetta *condizione di risonanza*, cioè quando viene fornita energia al nucleo, e viene assorbita la frequenza definita dalla seguente equazione:

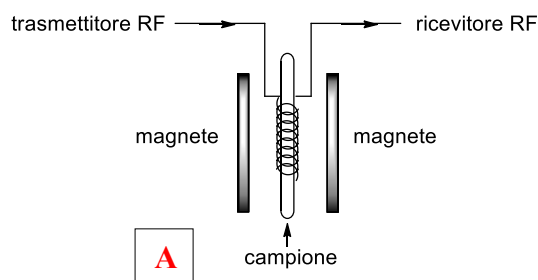
$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

$\nu$ : frequenza dell'energia assorbita [Hz]

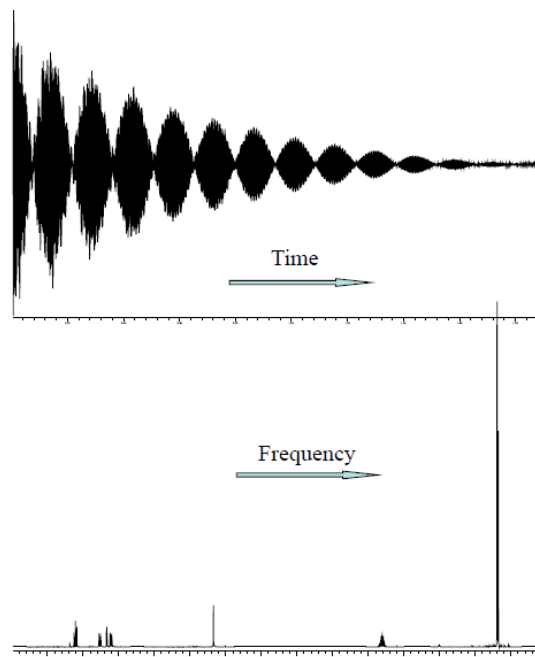
$\gamma$ : rapporto giromagnetico del nucleo [ $\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$ ]

$B_0$ : campo magnetico applicato [T]

La tecnica NMR si basa sul fenomeno di assorbimento ed emissione legato alla differenza energetica tra i due stati di spin. il campione viene inserito in un opportuno campo magnetico esterno e contemporaneamente gli viene fornita energia. Gli strumenti moderni (Figura 3.15) lavorano sfruttando la trasformata di Fourier, una tecnica a impulsi che consente di produrre tutte le frequenze contemporaneamente, portando a eccitare tutti i nuclei, per poi misurare le frequenze legate al loro decadimento (corrispondenti al riallineamento dello spin al campo magnetico). Quando si interrompe l'impulso, i nuclei eccitati continuano ad emettere un debole segnale oscillante che si spegne nel tempo, che viene detto FID (*free induction decay*). Attraverso la trasformata di Fourier è infine possibile passare dal FID (in funzione del tempo) allo spettro NMR (in funzione delle frequenze) (Figura 3.16).



**Figura 3.15:** A) Schematizzazione di uno spettrometro NMR (RF: radiofrequenza); B) Lo spettrometro NMR utilizzato nella presente Tesi.



**Figura 3.16:** In alto: segnale FID; in basso: il corrispondente spettro  $^1\text{H}$ -NMR ottenuto per trasformata di Fourier.

Gli spettri NMR riportano in ordinata l'intensità del segnale (proporzionale all'assorbimento o all'emissione di energia) e in ascissa la frequenza corrispondente alla transizione che ha dato origine a quel segnale. I valori delle ascisse ( $\delta$ ), fanno riferimento ad uno standard,

tipicamente il tetrametilsilano (SiMe<sub>4</sub> o TMS), la cui frequenza di risonanza viene posta per convenzione uguale a zero. I valori di  $\delta$  si ricavano dalla relazione:

$$\delta = \frac{\text{differenza di frequenza con il TMS}}{\text{radiofrequenza dello strumento}} \cdot 10^6 \text{ [ppm]}$$

Attraverso lo spettro <sup>1</sup>H-NMR è possibile ottenere informazioni dettagliate sulla struttura del polimero analizzato attraverso tre parametri significativi:

- Il *chemical shift*, che dà informazioni relative all'intorno chimico del protone;
- L'*integrale di picco*, che indica a quanti protoni equivalenti si riferisce un certo picco;
- La *molteplicità di picco*, che indica quanti protoni sono presenti sugli atomi adiacenti al protone associato a un picco.

Attraverso l'integrale dei picchi è stato inoltre possibile stimare il peso molecolare (PM) dei polimeri idrossil-terminati, seguendo il metodo descritto in Tabella 3.3.

**Tabella 3.3:** Il metodo per determinare il PM di un polimero OH-terminato a partire da analisi <sup>1</sup>H-NMR.

Determinazione del PM	
<i>Esempio:</i> un copolimero policondensato OH-terminato ottenuto a partire da una subunità glicolica A e da una diacida B: [ABABAB]A	
<b>Int:</b> integrale di un segnale relativo a un protone appartenente alle unità ripetenti interne alla catena polimerica;	
<b>Est:</b> integrale di un segnale relativo a un protone appartenente ai terminali della catena polimerica;	
<b>DP:</b> grado di polimerizzazione;	
Integrali normalizzati rispetto al numero di protoni equivalenti relativi al segnale.	
$\text{Est} : 2 = (\text{Est} + \text{Int}) : (\text{DP} + 1)$ $\text{DP} = 2 (\text{Int} / \text{Est}) + 1$ $\text{PM} = \text{DP} \cdot \text{PM}_{\text{unità ripetente}} + \text{PM}_A$	

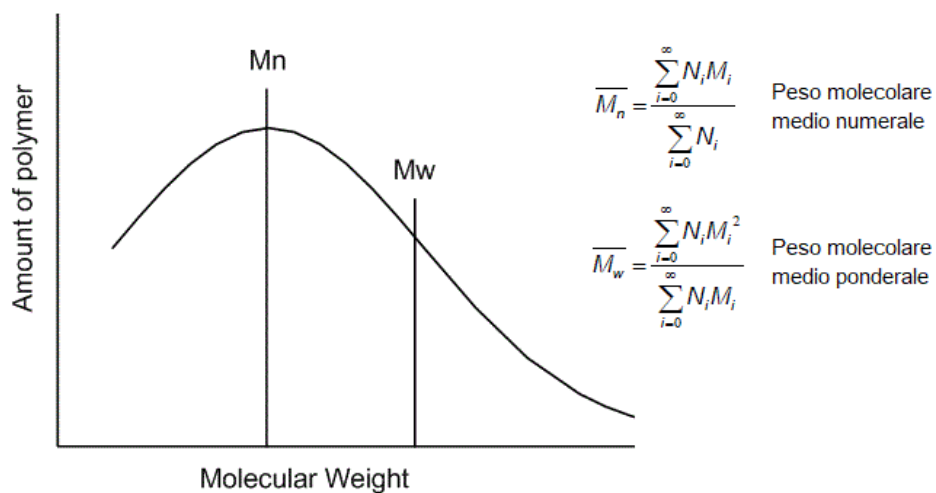
**Tabella 3.4:** Le condizioni sperimentali adottate nella presente Tesi per la caratterizzazione <sup>1</sup>H-NMR.

Parametri sperimentali	
<b>Strumento</b>	Varian Inova XL-400
<b>Frequenza</b>	400 MHz
<b>Solvente</b>	Cloroformio deuterato contenente 0,03% (v/v) di TMS come standard interno
<b>Campione</b>	Circa 10 mg di materiale sciolto, in concentrazione 0,5 % (m/m)
<b>Acquisizione del segnale</b>	Tempo di rilassamento: 1 s; tempo di acquisizione: 1 s; fino a 64 ripetizioni

### 3.3.2 Cromatografia a permeazione su gel (GPC)

La conoscenza del peso molecolare di un polimero è di fondamentale importanza, in quanto rappresenta la caratteristica primaria a cui sono correlate svariate proprietà, quali le temperature di transizione vetrosa e di fusione ( $T_g$  e  $T_m$ ) e la resistenza meccanica.

I polimeri non hanno un peso molecolare univoco, ma sono caratterizzati da una distribuzione di pesi molecolari, rappresentabile in diversi modi, fra i quali il peso molecolare medio numerale ( $M_n$ ) e quello medio ponderale ( $M_w$ ) (Figura 3.17). Il rapporto  $M_w/M_n$  è sempre maggiore di 1 e indica la polidispersità del materiale ( $D$ ).

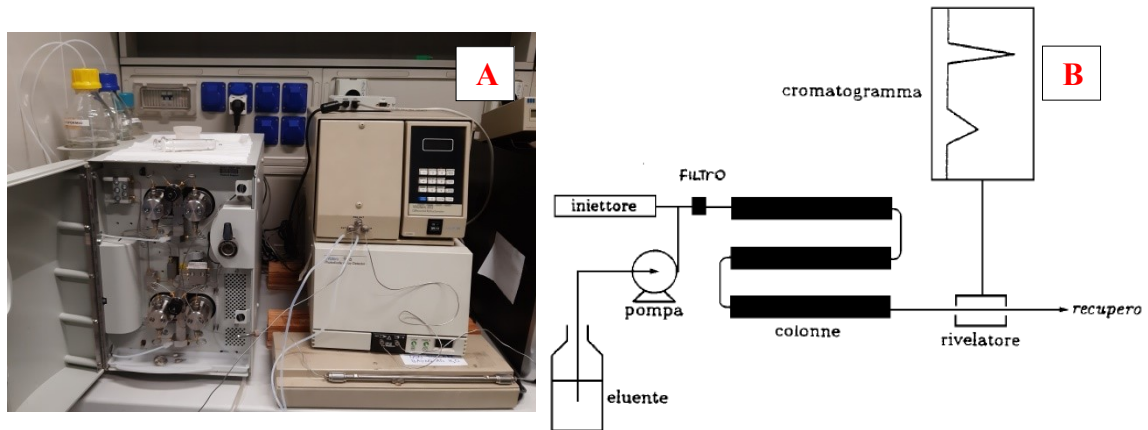


**Figura 3.17:** Le definizioni di peso molecolare medio numerale e medio ponderale e un esempio di curva di distribuzione di pesi molecolari:  $M_n$  corrisponde al massimo,  $M_w$  corrisponde al flesso.

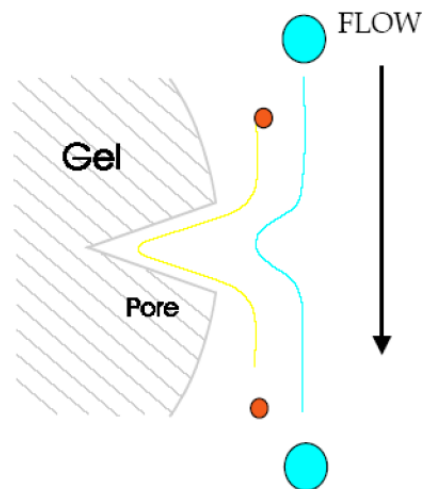
La *cromatografia a permeazione su gel* (GPC), detta anche *di esclusione sterica* (SEC), è una tecnica analitica che consente di ottenere sia il  $M_n$  che il  $M_w$  di un materiale, oltre al suo indice di polidispersità. Essa si avvale di colonne cromatografiche aventi come fase stazionaria una resina porosa in grado di separare fisicamente l'eluato polimerico polidisperso nelle sue frazioni di peso molecolare.

Più in dettaglio, lo strumento si compone di una colonna riempita di fase stazionaria, una pompa volumetrica e un rivelatore (Figura 3.18). La fase stazionaria è tipicamente costituita da una resina stirene-divinilbenzene ottenuta variando la quantità di divinilbenzene (agente reticolante) per regolare il suo rigonfiamento, quindi la sua porosità. A seconda delle dimensioni dei pori e della loro distribuzione, le molecole di polimero eluiscono in tempi diversi: potendo entrare solo nei pori di dimensioni maggiori del proprio volume

idrodinamico, le molecole più piccole sono ammesse entro più porosità e compiono un percorso più tortuoso rispetto a quello delle molecole più grandi (Figura 3.19). Il fenomeno di esclusione sterica è quindi associato alla separazione delle frazioni di diverso peso molecolare, le quali escono dalla colonna in ordine di peso molecolare decrescente e vengono infine rilevate da un detector.

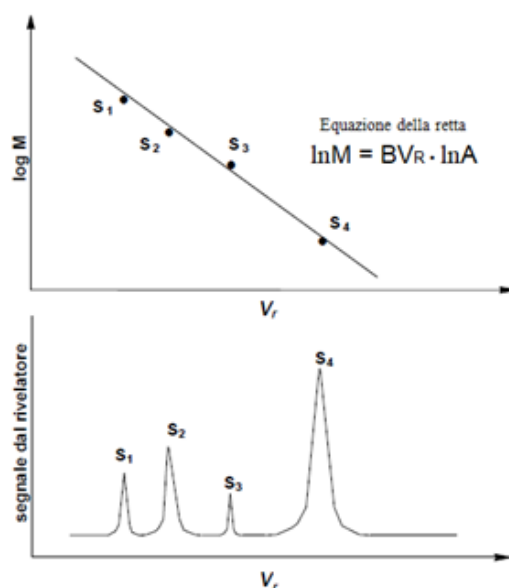


**Figura 3.18:** A) Strumentazione GPC utilizzata per la presente Tesi; B) Schematizzazione del sistema GPC.



**Figura 3.19:** Schematizzazione del meccanismo di esclusione sterica alla base della GPC.

Il responso strumentale è un cromatogramma in cui è riportata l'intensità del segnale rilevata dal detector in funzione del tempo di eluizione. A partire dal cromatogramma, è possibile calcolare il peso molecolare attraverso una curva di taratura ottenuta misurando il volume di ritenzione di una serie di campioni standard monodispersi e con peso molecolare noto (Figura 3.20).



**Figura 3.20:** Un esempio di curva di calibrazione (sopra) e di cromatogramma (sotto);  $\ln M$ : logaritmo naturale del peso molecolare;  $V_R$ : volume di ritenzione; A, B: costanti empiriche legate alla coppia polimero-solvente; S: punti di calibrazione.

Per quanto riguarda le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi, e le relative condizioni sperimentali adottate, si faccia riferimento alla Tabella 3.5.

**Tabella 3.5:** Le condizioni sperimentali di questo progetto, per la caratterizzazione GPC.

Parametri sperimentali	
<b>Strumento</b>	Sistema HPLC 1100 (Agilent Technologies) equipaggiato con una colonna Plgel 5-mm MiniMIX-C
<b>Detector</b>	Indice di rifrazione Assorbanza UV
<b>Eluente</b>	Cloroformio da GPC
<b>Flusso</b>	0,3 mL/min
<b>Preparazione dei campioni</b>	Campioni preparati per dissoluzione nell'eluente e filtrazione attraverso una siringa con filtro millipor con porosità da 0,45 $\mu\text{m}$
<b>Concentrazione dei campioni</b>	Circa 2 mg/mL
<b>Calibrazione</b>	Curva di calibrazione ottenuta da standard di polistirene con $M_w$ noto, nel range 800÷100'000 Da)
<b>Temperatura</b>	Circa 25 °C

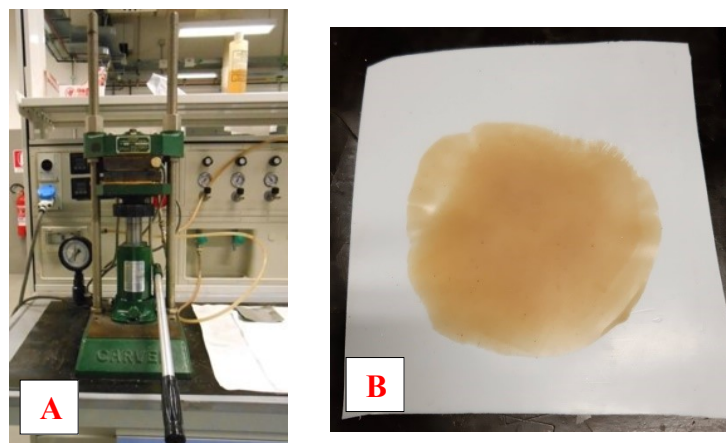
### 3.4 Realizzazione di film per pressofusione

Prima di procedere con le successive caratterizzazioni, è stato necessario realizzare film di materiale polimerico con l'ausilio di una termopressa idraulica da laboratorio *Carver*, dotata di piastre riscaldanti in alluminio e di un sistema di raffreddamento ad acqua (Figura 3.21).

La procedura adottata per la realizzazione dei film è la seguente:

1. si posizionano circa 2.5 g di materiale fra due piastre di teflon;
2. si imposta il sistema di riscaldamento delle piastre a una temperatura di circa 40 °C superiore alla temperatura di fusione del materiale;
3. quando la temperatura è stata raggiunta, si inseriscono le piastre di teflon contenenti il materiale;
4. azionando una leva collegata ad un pistone idraulico, si esercita una pressione fino a che le due piastre riscaldanti non stringono leggermente le piastre in teflon, senza applicare un carico. Il sistema è mantenuto in queste condizioni per circa 2 minuti, al fine di fondere completamente il polimero;
5. si esercita una pressione di 2 ton/m<sup>2</sup> per circa 2 minuti;
6. si spegne il sistema di riscaldamento e, mantenendo il sistema in pressione, si apre il rubinetto dell'acqua per il raffreddamento delle piastre, fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

I film così realizzati sono stati conservati in un essiccatore per due settimane, per raggiungere la cristallinità di equilibrio.



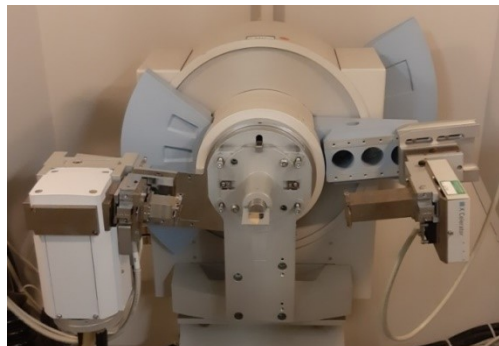
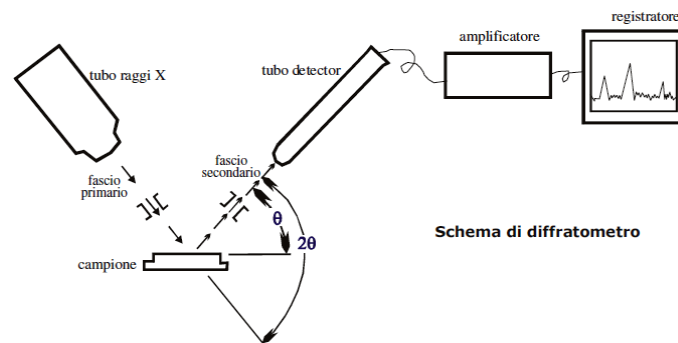
**Figura 3.21:** A) La termopressa utilizzata per la formatura del materiale; B) Il film di P(LLA50PeF50)-CE, ottenuto tramite pressofusione.



### 3.5 Analisi diffrattometrica a Raggi X (XRD)

La diffrattometria a Raggi X è una tecnica di analisi non distruttiva che studia l'interazione fra i Raggi X e i materiali cristallini o semicristallini. La tecnica permette di effettuare analisi qualitative (identificazione delle fasi costitutive di un campione), quantitative (determinazione dei parametri reticolari, grado di cristallinità) e granulometriche (determinazione delle dimensioni dei cristalliti). Si possono inoltre verificare eventuali orientazioni preferenziali dei cristalliti e condurre studi sulle transizioni di stato ordine-disordine.

Per quanto riguarda lo strumento, la sorgente di radiazioni è tipicamente un tubo a Raggi X: un catodo caldo percorso da corrente libera elettroni per effetto termoionico, i quali vanno a colpire un anodo bersaglio freddo costituito da un metallo specifico. L'impatto degli elettroni sull'anodo porta quest'ultimo a emettere uno spettro RX caratterizzato da specifiche lunghezze d'onda. La radiazione viene indirizzata attraverso dei filtri collimatori fino alla superficie del campione, dove interagisce con il materiale e viene diffusa elasticamente verso un detector, che la traduce infine in un segnale elettrico (Figura 3.22). Lo strumento può avere geometria  $\theta$ - $2\theta$ : in questo caso il campione ruota di un angolo  $\theta$  e il rivelatore di  $2\theta$  per mantenere l'allineamento con la radiazione diffratta.

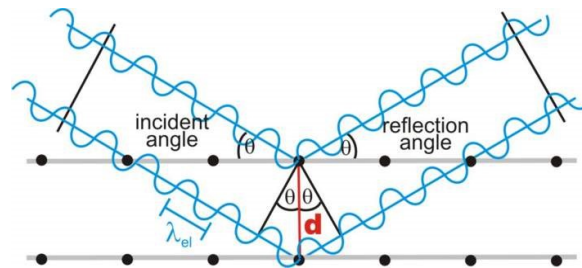


**Figura 3.22:** In alto: lo schema di funzionamento di un diffrattometro XRD; in basso: il diffrattometro utilizzato nella presente Tesi.

Il fenomeno che avviene per interazione fra la radiazione incidente e il campione è la diffrazione. La diffrazione è schematizzata in Figura 3.23, e descritta dalla *legge di Bragg*:

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

Noti la lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) della radiazione emessa dalla sorgente e l'angolo di incidenza del raggio ( $\theta$ ) in un dato istante, è possibile ricavare dall'equazione la distanza interplanare ( $d$ ) di un reticolo cristallino irraggiato.

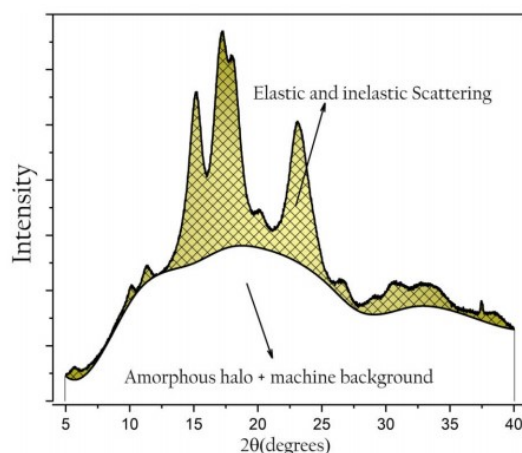


**Figura 3.23:** Schematizzazione del fenomeno di diffrazione.

Il segnale rilevato dallo strumento viene elaborato in un diffrattogramma, il quale riporta l'intensità del segnale in unità arbitrarie (u.a.) al variare dell'angolo di diffrazione. Il diffrattogramma tipico per un polimero semicristallino si presenta come in Figura 3.24: si osserva un fondo amorfo dalla tipica forma a campana, dal quale emergono picchi cristallini. Il grado di cristallinità ( $X_c$ ) viene calcolato a partire dal profilo di diffrazione, attraverso il rapporto tra l'area di diffrazione cristallina ( $A_c$ ) e l'area totale del profilo ( $A_t$ ), secondo la relazione:

$$X_c = A_c / A_t$$

Dalla posizione dei picchi è possibile risalire al tipo di fasi cristalline presenti nel campione, mentre l'intensità dei picchi indica il numero di cristalliti dello stesso tipo e la molteplicità di piani equivalenti della struttura cristallina; infine, la larghezza dei picchi indica la perfezione dei domini cristallini.



**Figura 3.24:** Un esempio di diffrattogramma ottenuto dall'analisi XRD di un materiale polimerico semicristallino.

Per quanto riguarda le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi, e le relative condizioni sperimentali adottate, si faccia riferimento alla Tabella 3.6.

**Tabella 3.6:** Condizioni sperimentali adottate per la caratterizzazione XRD nella presente Tesi.

<b>Parametri sperimentali</b>	
<b>Strumento</b>	Diffrattometro PANalytical X'PertPro dotato di detector veloce allo stato solido X'Celerator (Almelo, Olanda)
<b>Sorgente</b>	Rame ( $\lambda = 0,154060$ nm)
<b>Tecnica</b>	Ad ampio angolo (WA-XRD); geometria $\theta$ - $2\theta$
<b>Raccolgimento dati</b>	Entro l'intervallo $5 \div 60^\circ$ ; $0,10^\circ$ percorsi ogni 100 s E' stato tenuto in considerazione anche lo scattering anelastico
<b>Informazioni ottenute</b>	
$A_c$	Area di diffrazione cristallina, ottenuta sottraendo l'area del segnale di fondo amorfo dall'area totale del profilo di diffrazione
$X_c$	Grado di cristallinità, ottenuto dai profili di diffrazione attraverso il rapporto: $X_c = A_c / A_t$

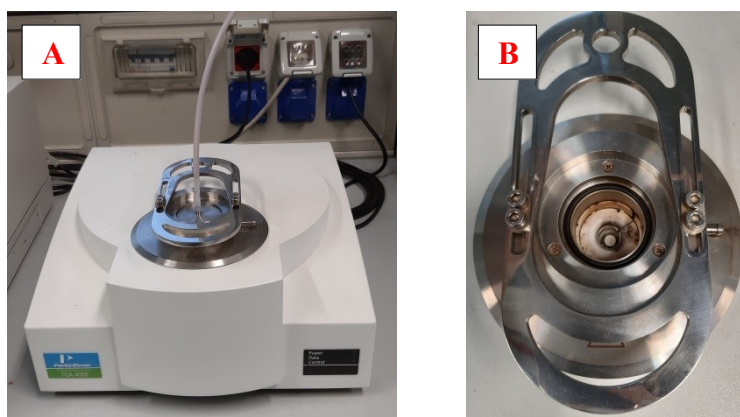
### 3.6 Caratterizzazione termica

#### 3.6.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

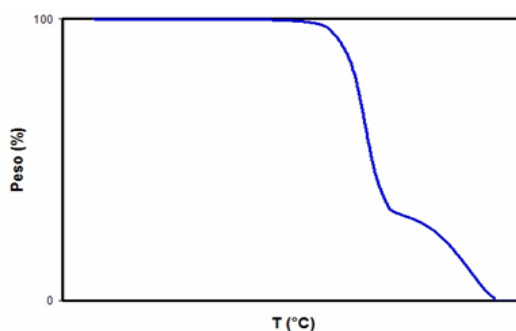
L'analisi termogravimetrica è una tecnica che misura la variazione della massa di un campione mentre viene riscaldato a velocità costante. Le informazioni che possono essere ottenute con questa tecnica includono la stabilità termica del campione, l'eventuale perdita di solventi e di additivi inorganici e la loro quantità relativa. In ambiente inerte (flusso di  $N_2$ ) è possibile osservare l'eventuale presenza di un residuo (*char*) come prodotto finale di degradazione, mentre in flusso d'aria è possibile osservare eventuali fenomeni di ossidazione

e combustione fino alla completa volatilizzazione del campione. La TGA è sfruttata per definire preliminarmente il range di temperature scansionabile in DSC.

Il campione da analizzare viene posto su un crogiolo inerte di platino o allumina, posizionato su una bilancia termogravimetrica all'interno di un forno termostato (Figura 3.25), nel quale viene fatto scorrere un flusso di gas (aria, azoto o ossigeno). La fornace viene riscaldata seguendo una programmata di temperatura, mentre la massa del campione viene monitorata costantemente. Le specie originate per degradazione termica vengono rimosse dal gas di trasporto e possono eventualmente essere indirizzate a uno spettrometro IR. Il responso strumentale ottenuto è un termogramma, il cui andamento tipico è rappresentato in Figura 3.26.



**Figura 3.25:** A) La termobilancia TGA utilizzata; B) L'interno della cella della termobilancia TGA.



**Figura 3.26:** L'andamento tipico di un generico termogramma TGA.

Le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi, e le relative condizioni sperimentali adottate, sono riportate in Tabella 3.7.

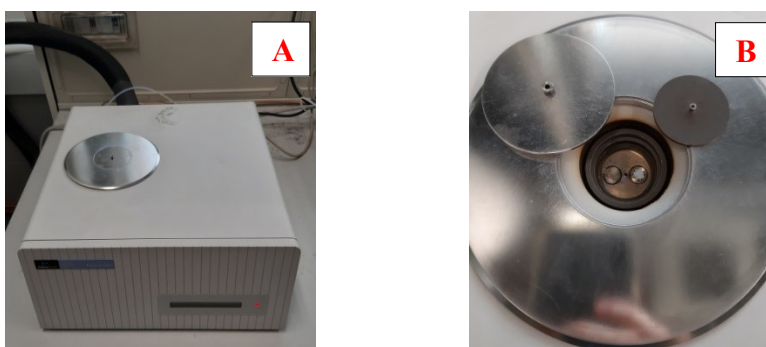
**Tabella 3.7:** Le condizioni sperimentali di questo progetto, per la caratterizzazione TGA.

<b>Parametri sperimentali</b>	
<b>Strumento</b>	PerkinElmer TGA4000
<b>Crogiolo</b>	Allumina
<b>Gas di trasporto</b>	Azoto, 40 mL/min
<b>Campione</b>	5 mg (circa)
<b>Programma</b>	Riscaldamento a 10 °C/min, da 40 °C a 800 °C
<b>Informazioni ottenute</b>	
<b>T<sub>onset</sub></b>	Temperatura in corrispondenza della quale inizia degradazione
<b>T<sub>max</sub></b>	Temperatura di massima perdita di massa, determinata in corrispondenza del minimo valore della derivata del termogramma

### 3.6.2 Calorimetria in scansione differenziale (DSC)

Lo scopo principale della calorimetria in scansione differenziale (DSC) è quello di studiare le proprietà termodinamiche, le transizioni di stato e fenomeni chimici e fisici come la cristallizzazione e la reticolazione. È inoltre possibile determinare il grado di cristallinità del campione analizzato.

Il principio di funzionamento prevede di ricavare informazioni riscaldando e raffreddando un campione in modo controllato. Il calorimetro DSC (Figura 3.27) misura la quantità di calore scambiata da un campione ed un riferimento con l'ambiente. In pratica, il campione viene posto dentro un crogiolo di alluminio, quindi posizionato nello strumento assieme a un secondo crogiolo vuoto, usato come riferimento. Sia il campione che il riferimento sono forniti di un proprio elemento riscaldante e di una propria termocoppia per la misura della temperatura. Viene fatto scorrere un flusso di azoto mentre il campione e il riferimento sono sottoposti agli stessi cicli di riscaldamento e raffreddamento. All'avvenire di reazioni esotermiche o endotermiche sul campione, lo strumento rileva il calore necessario per mantenere nulla la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento.



**Figura 3.27:** A) Il calorimetro DSC utilizzato nella presente Tesi; B) L'interno della cella del calorimetro.

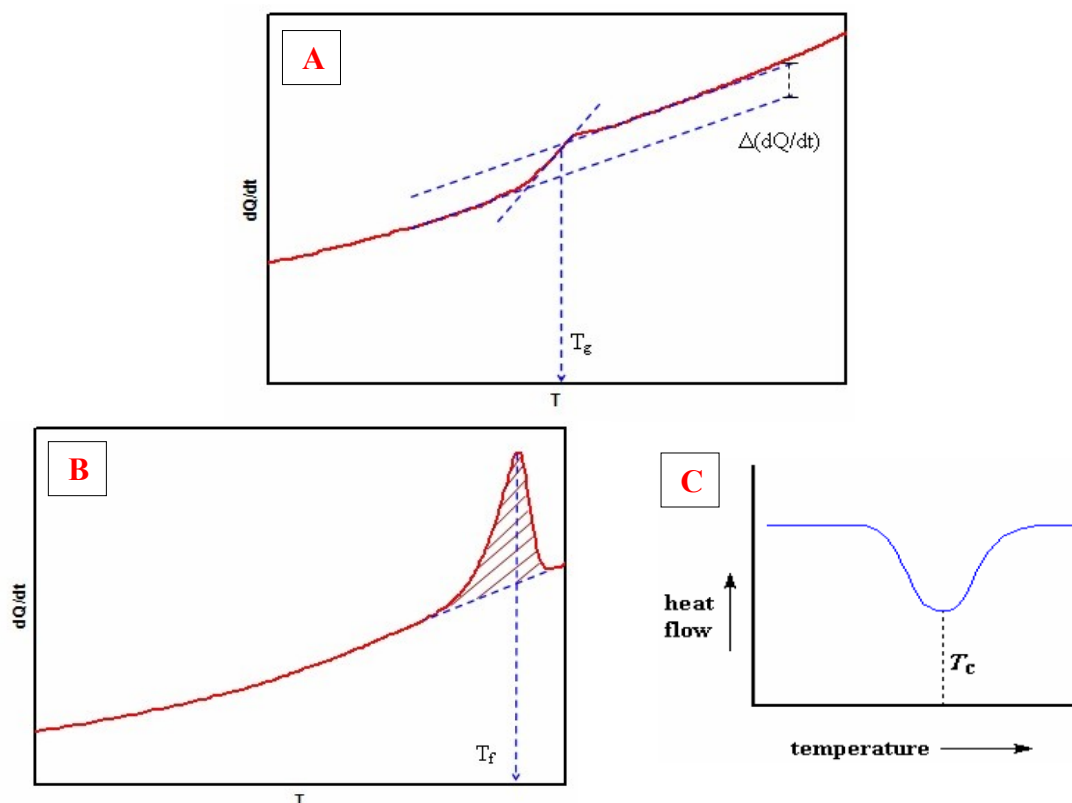
Nel caso di materiali polimerici, la programmata di temperatura è tipicamente articolata in due cicli di riscaldamento:

- I scansione: il polimero viene riscaldato lentamente, a partire da una temperatura inferiore a alla sua  $T_g$ , fino a raggiungere una temperatura superiore di 40 °C alla  $T_m$ . Questa scansione è influenzata dalla storia termica del materiale.
- Raffreddamento: il fuso viene raffreddato velocemente alla temperatura iniziale, al fine di limitare il più possibile la cristallizzazione del fuso.
- II scansione: questa scansione dovrebbe rappresentare fedelmente le proprietà termiche intrinseche del materiale, al netto della storia termica, annullata durante la prima scansione.

Le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi, e le relative condizioni sperimentali adottate, sono riportate in Tabella 3.8.

**Tabella 3.8:** Le condizioni sperimentali di questo progetto per la caratterizzazione DSC.

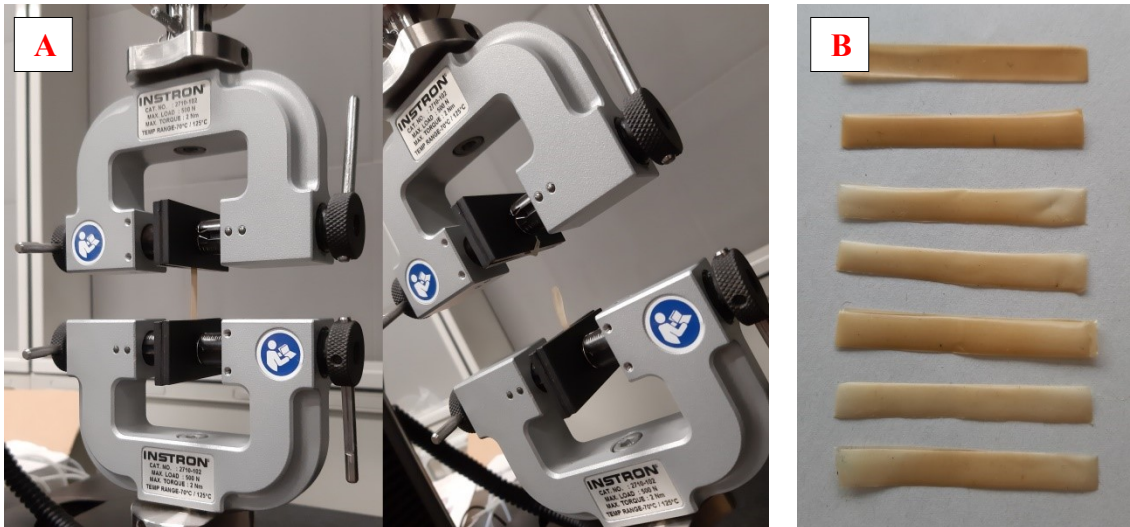
<b>Parametri sperimentali</b>	
<b>Strumento</b>	Perkin Elmer DSC6 (Waltham, MA, USA)
<b>Crogiolo</b>	Alluminio
<b>Atmosfera</b>	Azoto
<b>Campione</b>	5 mg (circa)
<b>Programma</b>	1) riscaldamento a 20 °C/min da -40 °C a 220 °C; isoterma per 5 min; 2) raffreddamento rapido a 100°C/min fino a -40 °C; isoterma per 15 min; 3) riscaldamento a 20 °C/min da -40 °C a 220 °C.
<b>Informazioni ottenute</b>	
<b><math>T_g</math></b>	Temperatura corrispondente alla metà dell'incremento di calore specifico associata alla transizione vetrosa (Figura 3.28A).
<b><math>\Delta c_p</math></b>	Incremento di calore specifico associato alla transizione vetrosa, calcolato a partire dalla distanza verticale fra le linee di base estrapolate in corrispondenza della transizione vetrosa (Figura 3.28A), secondo la relazione: $\Delta c_p = \Delta \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \Delta \left( \frac{dQ}{dt} \right) \cdot \left( \frac{dt}{dT} \right)$
<b><math>T_c</math> e <math>T_m</math></b>	Temperature corrispondenti all'apice del picco di cristallizzazione (esotermico) e fusione (endotermico) (Figura 3.28 B e C).
<b><math>\Delta H_c</math> e <math>\Delta H_m</math></b>	Calore di cristallizzazione e di fusione, ottenuti calcolando l'integrale dell'area sottesa ai picchi corrispondenti (Figura 3.28 B e C).



**Figura 3.28:** A) Determinazione della  $T_g$  e del  $\Delta(dQ/dt)$ , ovvero  $\Delta c_p$ ; B) Determinazione della  $T_m$  e del  $\Delta H_m$ ; C) Determinazione della  $T_c$ .

### 3.7 Caratterizzazione meccanica

Le prove di trazione sono un comune metodo di caratterizzazione delle proprietà meccaniche dei materiali polimerici. Esse richiedono la preparazione di provini di forma rettangolare e di dimensioni note (lunghezza, larghezza, spessore) (Figura 3.29B). Essi vengono assicurati allo strumento attraverso opportuni afferraggi. La traversa dello strumento esercita una forza di trazione sul provino e si muove a una velocità di allungamento costante, indipendente dalla forza applicata. La forza è misurata da un dinamometro, mentre l'allungamento è tenuto sotto controllo da un estensimetro.



**Figura 3.29:** A) Il dinamometro INSTRON utilizzato per le prove a trazione (a sinistra, il provino caricato, a destra, la rottura del provino); B) un set di provini di P(LLA50PeF50)-CE.

Come risultato, si ottiene una curva forza/allungamento che può essere convertita in una curva sforzo/deformazione: si deve convertire il carico ( $F$ ) in sforzo ( $\sigma$ ) e la posizione dell'estensimetro ( $\Delta l$ ) in deformazione ( $\varepsilon$ ), secondo le seguenti relazioni:

$$\sigma \text{ [Mpa]} = F / A_0$$

$$\varepsilon \text{ [%]} = (\Delta l / l_0) \cdot 100$$

$F$ : forza applicata.

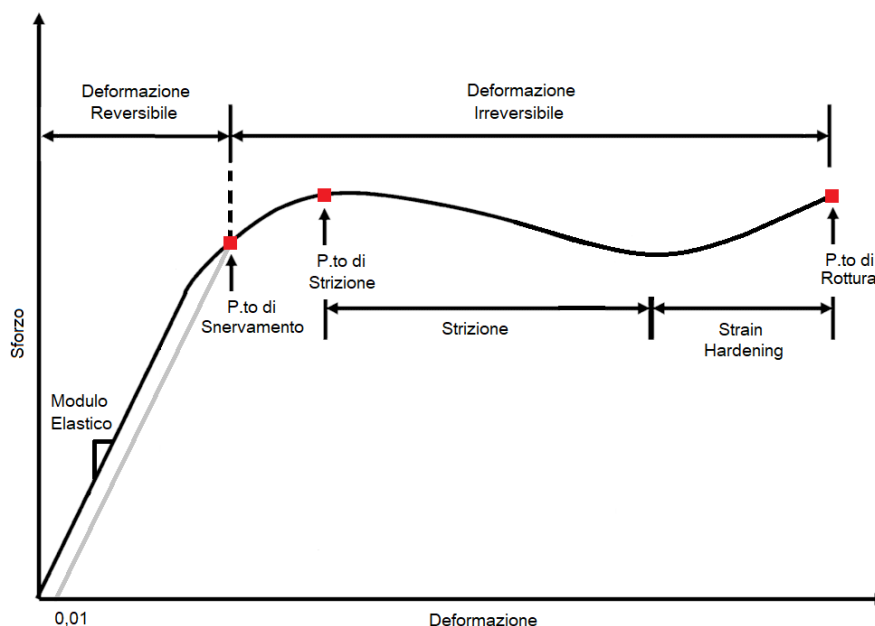
$A_0$ : sezione iniziale del provino.

$\Delta l$ : variazione di lunghezza del provino.

$l_0$ : lunghezza iniziale del provino.

Il tipico andamento di una curva sforzo/deformazione è riportato in Figura 3.30. L'interpretazione della curva di trazione avviene attraverso l'identificazione di alcune sue caratteristiche significative: il modulo elastico, il punto di snervamento, il punto di strizione e il punto di rottura. Per determinare il modulo elastico, si individua la pendenza del tratto iniziale di risposta lineare elastica. Per determinare il punto di snervamento si traccia una retta parallela al tratto lineare che intersechi un valore di deformazione  $\varepsilon = 0,01$ , la deformazione minima osservabile per convenzione: l'intersezione tra la parallela e la curva corrisponde punto di snervamento. La parallela deve essere descritta dall'equazione di una retta passante per un punto:  $y - y_0 = m(x - x_0)$ . Il punto  $P(x_0; y_0)$  ha coordinate  $(0,01; 0)$  e l'inclinazione è la stessa del tratto lineare elastico ( $E$ ), quindi l'equazione della retta è:  $y = E(x - 0,01)$ . Per determinare il punto di strizione si individua lo sforzo massimo registrato. Per determinare il punto di rottura si individua la deformazione massima registrata.





**Figura 3.30:** Un esempio di curva di curva sforzo-deformazione per un materiale polimerico duttile.

Una volta individuati il modulo elastico, il punto di snervamento, il punto di strizione e il punto di rottura, si possono ricavare le principali proprietà meccaniche del materiale, come riportato in Tabella 3.9.

**Tabella 3.9:** Alcune proprietà ricavabili da una curva sforzo/deformazione e il loro significato.

Proprietà	Significato	Ottenimento su una curva di trazione
<b>Rigidità</b>	Resistenza alla deformazione elastica. Proprietà intrinseca del materiale.	<b>Modulo elastico [GPa]</b> Ovvero la pendenza del tratto lineare elastico della curva, definito dalla legge di Hooke: $E = \sigma / \epsilon$ .
<b>Resistenza a snervamento</b>	Resistenza alla deformazione plastica.	<b>Sforzo a snervamento (<math>\sigma_y</math>) [MPa]</b>
<b>Resistenza a rottura</b>	Resistenza meccanica complessiva.	<b>Sforzo a rottura (<math>\sigma_b</math>) [MPa]</b>
<b>Duttilità</b>	Capacità di un materiale di deformarsi senza rompersi.	<b>Deformazione a rottura (<math>\epsilon_b</math>)</b>
<b>Tenacità</b>	Densità energetica immagazzinata prima della rottura.	L'area sottesa alla curva. <b>[J/m<sup>3</sup>] (= N·m/m<sup>3</sup> = Pa)</b>

Le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi, e le relative condizioni sperimentali adottate, sono riportate in Tabella 3.10. Per ciascun materiale sono stati testati almeno sei provini, e i valori di modulo elastico  $E$ , tensione a rottura  $\sigma_b$  e allungamento a rottura  $\epsilon_b$  sono stati riportati come valore medio  $\pm$  deviazione standard.

**Tabella 3.10:** Le condizioni sperimentali di questo progetto, per la caratterizzazione meccanica.

Parametri sperimentali	
Strumento	Macchina per prove di trazione Instron 5966 (Norwood, MA, USA), con una cella di carico da 10 kN
Velocità di trazione	10 mm/min
Provino	Film rettangolare (lunghezza = 50 mm; larghezza = 5 mm; spessore ~ 0.1 mm)
Lunghezza tratto utile	20 mm

### 3.8 Valutazione delle proprietà barriera

Come già discusso nel paragrafo 1.4.2, l'impermeabilità ai gas di un film polimerico è fondamentale perché esso possa essere utile in svariati ambiti, come ad esempio quello del *packaging* alimentare. Per valutare le proprietà barriera di un film si ricorre ai test di permeabilità definiti da specifiche normative, utilizzando un permeabilmetro.

Il dispositivo (Figura 3.31) è costituito da due celle di permeazione, fra le quali è posizionato il film polimerico, di diametro di circa 10 cm. Un o-ring di gomma consente di isolare le camere da infiltrazioni atmosferiche esterne. Prima di effettuare il test, si misura innanzitutto lo spessore del film. Tale misura viene effettuata in più punti, al fine di avere un valore medio che tenga conto di eventuali disomogeneità di spessore. In seguito, è opportuno verificare l'integrità strutturale del film per scongiurare la presenza di imperfezioni come zone troppo sottili, micro-fessure, fratture o fori: la camera inferiore viene svuotata dai gas al suo interno e si verifica che il film polimerico interposto fra le due celle riesca a mantenere il vuoto. A questo punto, la cella superiore viene riempita del gas utilizzato per il test, a pressione atmosferica e un trasduttore di pressione posizionato nella camera inferiore rileva l'incremento di pressione in funzione del tempo.



**Figura 3.31:** Il permeabilmetro utilizzato per la valutazione delle proprietà barriera.

I dati ricavati dai test di permeabilità sono già stati discussi nel paragrafo 1.4.2.

Per quanto riguarda le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi e le relative condizioni sperimentali, si faccia riferimento alla Tabella 3.11.

**Tabella 3.11:** Le condizioni sperimentali adottate per lo studio delle proprietà barriera.

<b>Parametri sperimentali</b>	
<b>Strumento</b>	Permeabilmetro GDP-C Brugger Feinmechanik GmbH
<b>Normative di riferimento</b>	Metodo manometrico; ASTM 1434-82
<b>Gas permeanti</b>	CO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , <i>food-grade</i> ; RH = 0%; flusso = 100 cm <sup>3</sup> /min
<b>Campione</b>	Film circolare di area pari a 78,5 cm <sup>2</sup>
<b>Determinazione dello spessore del campione</b>	Tramite un misuratore digitale (MarCator tipo 1086, Mahr, Esslingen, Germany) connesso a un PC contenente il software <i>sample thickness tester DM-G</i> . Lo spessore è ottenuto come media del valore misurato in 10 punti diversi del film.
<b>Temperatura</b>	23 °C

### 3.9 Studi di compostaggio

Al fine di valutare la biodegradabilità in compost dei materiali ottenuti, si è deciso di effettuare dei test di compostaggio, utilizzando un compost maturo gentilmente fornito dalla società “Nuova Geovis S.p.A.” - Gruppo HERA di Sant’Agata Bolognese (BO), che gestisce lo smaltimento dei rifiuti.

I film polimerici sono stati pesati e depositati in compost umido, in condizioni controllate di umidità e temperatura (Tabella 3.12). I vasetti contenenti i campioni sono stati chiusi da coperchi parzialmente avvitati per consentire lo scambio di aria, e successivamente immersi in un bagno di acqua termostata, in leggera agitazione meccanica (Figura 3.32). Si è dunque proceduto al monitoraggio periodico della perdita di peso attraverso misure gravimetriche. Più in dettaglio, a intervalli prestabiliti i campioni sono stati estratti dal compost in duplicato, lavati delicatamente con una soluzione acquosa di etanolo al 70% (v/v) e lasciati ad asciugare per un paio di giorni sotto cappa aspirante, per poi procedere con la misurazione della loro massa. La perdita di peso è stata calcolata secondo la seguente equazione:

$$((m_i - m_f) / m_i) \cdot 100$$

$m_i$ : massa iniziale del campione.  
 $m_f$ : massa finale del campione.



**Figura 3.32:** A) Il compost utilizzato, allo stato secco; B) l'incubatore utilizzato per le prove di compostaggio; C) i vasetti contenenti i provini in compost, parzialmente immersi nel bagno termostato.

Per quanto riguarda le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi e le relative condizioni sperimentali, si faccia riferimento alla Tabella 3.12.

**Tabella 3.12:** Le condizioni sperimentali adottate per lo studio di compostaggio.

Parametri sperimentali	
<b>Strumento</b>	Incubatore Julabo SW22
<b>Bagno di acqua</b>	90% di umidità relativa, temperatura pari a $58,0 \pm 0,1$ °C
<b>Compost</b>	Compost maturo (composizione dichiarata dal fornitore: carbonio organico: 22,08% del solido secco; carbonio humico e fulvico: 13,44% del solido secco; Rapporto C/N: 12,97; pH: 8,15; salinità: 2,88 dS/m). Preparato all'utilizzo per idratazione con acqua
<b>Campioni</b>	12 riquadri di 15 x 15 mm di film polimerico, posizionati fra due strati di compost alti 20 mm, dentro vasetti da 100 mL, 1 duplicato per vasetto

### 3.10 Microscopia SEM

Un microscopio è uno strumento ideato per ottenere immagini ingrandite e usato per l'osservazione di oggetti molto piccoli. I classici microscopi ottici sfruttano lo spettro visibile per ingrandire immagini attraverso sistemi di lenti. Al contrario, i microscopi a scansione elettronica (SEM) funzionano sfruttando un fascio di elettroni come fonte di radiazione per ottenere un limite di risoluzione inferiore rispetto a quello dei microscopi ottici (circa 1 nm contro 0,1  $\mu\text{m}$ ). La tipica sorgente è un filamento di tungsteno riscaldato, che rilascia elettroni per effetto termoionico (Figura 3.33). Il filamento funge da catodo ed è sottoposto al campo elettrico di un anodo che attrae gli elettroni, quindi un secondo anodo li accelera mentre delle lenti elettrostatiche mantengono il fascio puntiforme. L'ultima lente elettrostatica è regolabile e funge da obiettivo per controllare la dimensione del fascio. Delle bobine di scansione poste

prima dell'ultima lente producono un campo magnetico, necessario a deviare il fascio di elettroni affinché scansioni la superficie osservata.

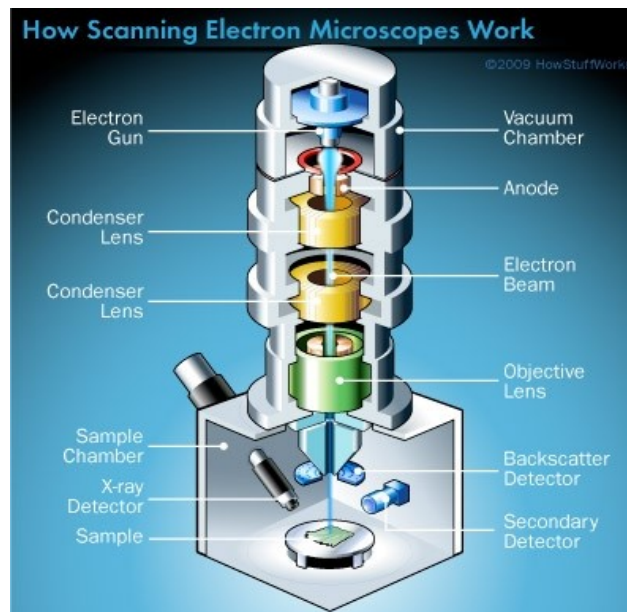


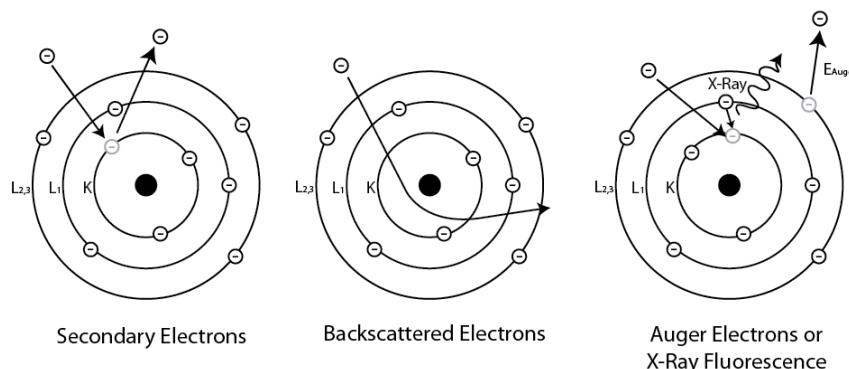
Figura 3.33: Rappresentazione del funzionamento di un microscopio SEM.

Si deve operare in alto vuoto per evitare che gli elettroni collidano con le molecole di gas. Il vuoto serve inoltre a impedire al catodo di bruciare e a limitare la contaminazione del campione osservato. Nei SEM convenzionali, se i campioni non sono costituiti da materiale conduttivo, essi devono essere rivestiti da una lamina nanometrica di oro. Quando il fascio entra a contatto con il campione, gli elettroni interagiscono con il materiale emettendo istantaneamente un segnale di ritorno che varia a seconda della topografia e della composizione chimica della superficie: i rivelatori che captano questo segnale possono infine restituire un'immagine in bianco e nero, dove le gradazioni di colore corrispondono a diverse intensità di segnale. Le interazioni fra gli elettroni e la superficie rilasciano diversi tipi di onda (Figura 3.34 e Figura 3.35):

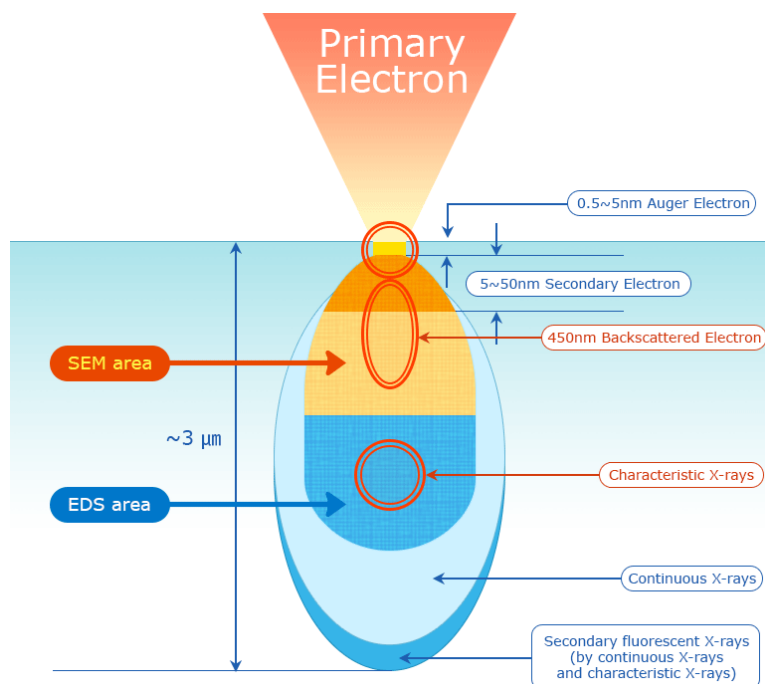
- Gli elettroni Auger sono originati dal rilassamento per doppia ionizzazione del materiale colpito dal fascio primario di elettroni e vengono emessi dal volume compreso fra 10 e 50 Å di profondità. In accordo con la legge di Moseley, il rilassamento per emissione Auger è in competizione con il rilassamento per fluorescenza e prevale in atomi con un basso numero atomico  $Z$  (inferiore a 30).
- Gli elettroni secondari (SE) vengono prodotti per effetto fotoelettrico dal volume di interazione compreso fra 10 e 100 Å di profondità della lamina nanometrica di oro che

riveste il campione. Essi offrono informazioni di tipo morfologico poiché la loro intensità dipende principalmente dalla morfologia del campione. Essi vengono rivelati da uno scintillatore, angolato per conferire alle immagini un aspetto 3D.

- Gli elettroni retrodiffusi (BSE) vengono emessi per riflessione per scattering elastico dal volume di interazione compreso fra 100 e 1000 Å di profondità. I BSE sono influenzati dal numero atomico, infatti la loro emissione è proporzionale al numero atomico  $Z$  del materiale, e per questo offrono informazioni miste sulla morfologia e sulla composizione dell'oggetto: le aree più scure individuate rappresentano atomi a più basso numero atomico. I BSE vengono emessi principalmente quando il fascio incidente è normale alla superficie e per questo il loro rivelatore è posto in posizione coassiale al fascio primario di elettroni;
- I raggi X sono l'emissione fluorescente originata per rilassamento del campione colpito dal fascio primario di elettroni e vengono emessi dal volume compreso fra 1000 Å e 3 μm di profondità. Ogni elemento emette una radiazione X caratteristica, per cui il rilevamento dei raggi X fornisce informazioni sulla composizione del campione: il rivelatore restituisce uno spettro sul quale si possono individuare gli elementi presenti in una regione di superficie osservata, individuandone i picchi caratteristici. Per i raggi X prodotti per fluorescenza si può utilizzare una sonda EDS (a dispersione di energia) oppure una sonda WDS (a dispersione di lunghezza d'onda). Il rilassamento per emissione fluorescente è prevalente in atomi con alto numero atomico  $Z$  (superiore a 30) e per questo non può essere sfruttato per analizzare la composizione di materiali organici.



**Figura 3.34:** Rappresentazione dell'origine degli elettroni rilevati dai detector in microscopia SEM.



**Figura 3.35:**  
Rappresentazione della profondità di interazione fra gli elettroni e il campione osservato in microscopia SEM.

Per quanto riguarda le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi, e le relative condizioni sperimentali adottate, si faccia riferimento alla Tabella 3.13.

**Tabella 3.13:** Le condizioni sperimentali adottate in questo progetto, per la microscopia SEM.

Parametri sperimentali	
<b>Strumento</b>	Microscopio Desktop Phenom
<b>Detector</b>	<i>Back-scatter electron detector</i> (BSD); <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (EDS); <i>Secondary Electron Detector</i> (SED)
<b>Vuoto</b>	Alto vuoto
<b>Preparazione del campione</b>	Campioni incollati con carbon tape su <i>stub</i> di alluminio e metallizzati con oro

## Capitolo 4 - Risultati e discussione

### 4.1 Ottimizzazione della sintesi

La depolimerizzazione del PLLA utilizzando un glicole è una strategia di modifica del PLLA mai adottata in precedenza per preparare copolimeri. Le prove condotte nella presente Tesi indicano che il processo è difficilmente controllabile e porta a un decremento molto rapido del peso molecolare del polimero. In Tabella 4.1 sono riportati le condizioni sperimentali e i principali problemi riscontrati nel corso dell'ottimizzare del processo. Nello specifico:

- I tentativi 1 e 2 sono prove esplorative che hanno consentito di verificare il tempo di fusione del PLLA a 190 °C, che è sempre risultato pari a 10 min.
- Con i tentativi 3 e 4 si è tentato di ridurre l'idrolisi con uno stadio preliminare di eliminazione dell'umidità: il PLLA è stato precipitato in metanolo, e i fiocchi precipitati hanno subito un successivo trattamento sotto vuoto.
- Con i tentativi 7, 8 e 9 si è tentato di rendere la miscelazione dei reagenti più omogenea e la reazione riproducibile, attraverso uno stadio preliminare di dissoluzione del PLLA in un sistema di cloroformio e glicole. La successiva evaporazione del cloroformio permette di ottenere una massa compatta di PLLA miscelato intimamente con il glicole.
- Con i tentativi 5, 6 e 10 si è tentato di avere più controllo sul tempo di reazione aggiungendo il glicole e il catalizzatore in un secondo momento rispetto alla fusione della massa di PLLA. Quest'ultimo metodo è quello che è stato in grado di fornire i risultati più riproducibili, poiché permette di separare il tempo di reazione da quello di fusione del PLLA. Questo metodo consente inoltre di mantenere il tempo di reazione al di sotto dei 10 minuti, separandolo dal tempo di fusione dell'omopolimero. Si tenga presente che il PLLA a 190 °C fonde in 10 minuti.



**Tabella 4.1:** Le condizioni sperimentali dei tentativi di ottimizzazione della depolimerizzazione del PLLA.

Tentativo	Condizioni sperimentali e problemi riscontrati
1	3 g di PLLA, 1,2 g di 1,5-pentandiolo e 3 gocce di TBT posti nel reattore; riscaldamento a 190 °C in agitazione e sotto flusso di azoto; prelievo dopo 5 min dalla fusione del PLLA.
2	7 g di PLLA posti nel reattore; sotto vuoto per 2 h; aggiunti 1,7 g di 1,5-pentandiolo e 3 gocce di TBT; riscaldamento a 190°C in agitazione e sotto flusso di azoto; fusione del PLLA osservata dopo 10 min; prelievo dopo 2 min dalla fusione.
3	8 g di PLLA dissolto in una miscela di esafluoro isopropanolo/cloroformio (10% v/v); purificazione per precipitazione in metanolo; fiocchi purificati posti nel reattore, sotto vuoto a 60 °C e per 2 h; aggiunti 36 g di 1,5-pentandiolo e 3 gocce di TBT; riscaldamento a 190°C in agitazione e sotto flusso di azoto; prelievo dopo 9 min. I fiocchi sono risultati troppo voluminosi, e la quantità di glicole utilizzato non è stata sufficiente a bagnare interamente il PLLA.
4	10 g di PLLA dissolti in cloroformio per una notte; purificazione per precipitazione in metanolo; fiocchi purificati posti nel reattore, sotto vuoto per 1:30 h; fiocchi pressati per ridurne il volume; riscaldamento sotto flusso di azoto a 190 °C; fusione del PLLA osservata dopo 26 min; aggiunta graduale di una soluzione di 16 g di 1,5-pentandiolo e 3 gocce di TBT per 1 min.
5	10 g di PLLA posti nel reattore; riscaldamento in agitazione e sotto flusso di azoto a 190 °C; fusione del PLLA osservata dopo 10 min; rapida aggiunta di una soluzione di 15 g di 1,5-pentandiolo e 3 gocce di TBT; prelievo dopo 3 min dalla fusione del PLLA. I pellet di PLLA si distribuiscono sulle pareti del reattore a causa dell'agitatore meccanico, portando a una peggiore miscelazione con il glicole.
6	10 g di PLLA posti nel reattore; riscaldamento sotto flusso di azoto a 190 °C, senza agitazione; fusione del PLLA osservata dopo 36 min; rapida aggiunta di 15 g di 1,5-pentandiolo e 3 gocce di TBT; prelievo dopo 3 min dalla fusione del PLLA. Per risolvere il problema relativo al tentativo 5, si è operato senza agitazione. Per questo, il tempo di fusione del PLLA risulta più che triplicato e può contribuire a ridurre eccessivamente il peso molecolare. Il prodotto risulta ceroso, impossibile da recuperare dopo essere stato purificato. Si ritiene di avere ottenuto un oligomero.
7	10 g di PLLA e 5 g di 1,5-pentandiolo posti nel reattore e sciolti in cloroformio; in seguito, cloroformio lasciato evaporare completamente; riscaldamento a 190 °C sotto flusso di azoto e in agitazione; fusione osservata dopo 9 min; aggiunta di 2 gocce di TBT; prelievo dopo 4 min dalla fusione del PLLA.
8	10 g di PLLA, 5 g di 1,5-pentandiolo e 2 gocce di TBT posti nel reattore e sciolti in cloroformio; cloroformio lasciato evaporare completamente; riscaldamento a 190 °C sotto flusso di azoto e in agitazione; fusione osservata dopo circa 3 min; prelievo dopo 4 min dalla fusione del PLLA.
9	10 g di PLLA, 5 g di 1,5-pentandiolo e 2 gocce di TBT posti nel reattore e sciolti in cloroformio; cloroformio lasciato evaporare completamente; riscaldamento a 190 °C sotto flusso di azoto e in agitazione; fusione osservata dopo 6 min; prelievo dopo 30 s dalla fusione del PLLA. Il prodotto risulta ceroso, impossibile da recuperare dopo essere stato purificato. Si ritiene di avere ottenuto un oligomero.
10	10 g di PLLA posti nel reattore; riscaldamento in agitazione e sotto flusso di azoto a 190 °C; fusione del PLLA osservata dopo 13 min; rapida aggiunta di 6 g di 1,5-pentandiolo insieme a 2 gocce di TBT; prelievo dopo 2 min dalla fusione del PLLA.

**Tabella 4.2:** La correlazione fra tempo di reazione, peso molecolare e percentuale di terminali acidi carbossilici.

Dati ottenuti per interpretazione degli spettri <sup>1</sup>H-NMR.

<b>Tentativo</b>	<b>Tempo di reazione effettivo (min)</b>	<b>Peso molecolare (g/mol)</b>	<b>Terminali acidi residui (%)</b>
1	5	8600	74
2	12	6500	n.d.
3	9	2800	n.d.
4	1	19100	34
5	3	15500	37
6	3 (fusione prolungata)	n.d.	n.d.
7	4	5300	59
8	7	16920	34
9	7	n.d.	n.d.
10	2	13500	35

I campioni ottenuti dalle varie prove sono stati sottoposti ad analisi NMR. Dal confronto dei risultati ottenuti si evince che il tempo di reazione è il principale fattore che controlla il peso molecolare del polimero ottenuto (Tabella 4.2). Le condizioni sperimentali adottate nelle prove 4, 5, 8 e 10 risultano quelle che permettono di evitare un abbassamento eccessivo del peso molecolare, e di ridurre al minimo i gruppi carbossilici terminali. Purtroppo, non si è riusciti a scendere al di sotto del 35% di gruppi -COOH terminali. Ciò riduce l'efficacia della *chain extension*, che in condizioni ideali necessita del 100% di gruppi ossidrilici terminali.

Il prepolimero utilizzato nelle fasi successive del processo di sintesi è quello ottenuto adottando le condizioni sperimentali relative alla prova 10.

## 4.2 Caratterizzazione molecolare

Tutti i materiali trattati dalla presente Tesi (e riportati in Tabella 4.3) risultano caratterizzati da una buona solubilità in cloroformio. In Tabella 4.4 sono riportati i risultati della loro caratterizzazione molecolare, ottenuti tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$  e GPC.

**Tabella 4.3:** L'aspetto dei prodotti di sintesi a temperatura ambiente.

Polimero	Aspetto
PLLA-OH	Solido semicristallino di colore bianco.
PPeF-OH	Solido abbastanza gommoso, di colore giallo chiaro.
PLLA-CE	Solido bianco semitrasparente e piuttosto rigido.
PLLA-CE, purificato	“Fiocchi” di colore bianco.
PLLA-CE, film per pressofusione	Trasparente, piuttosto rigido e fragile.
P(LLA50PeF50)-CE	Solido abbastanza gommoso, opaco e di colore beige.
P(LLA50PeF50)-CE, purificato	“Fiocchi” abbastanza gommosi, opachi e di colore beige.
P(LLA50PeF50)-CE, film per pressofusione	Trasparente, di colore beige, più flessibile di quello ottenuto dal PLLA-CE.

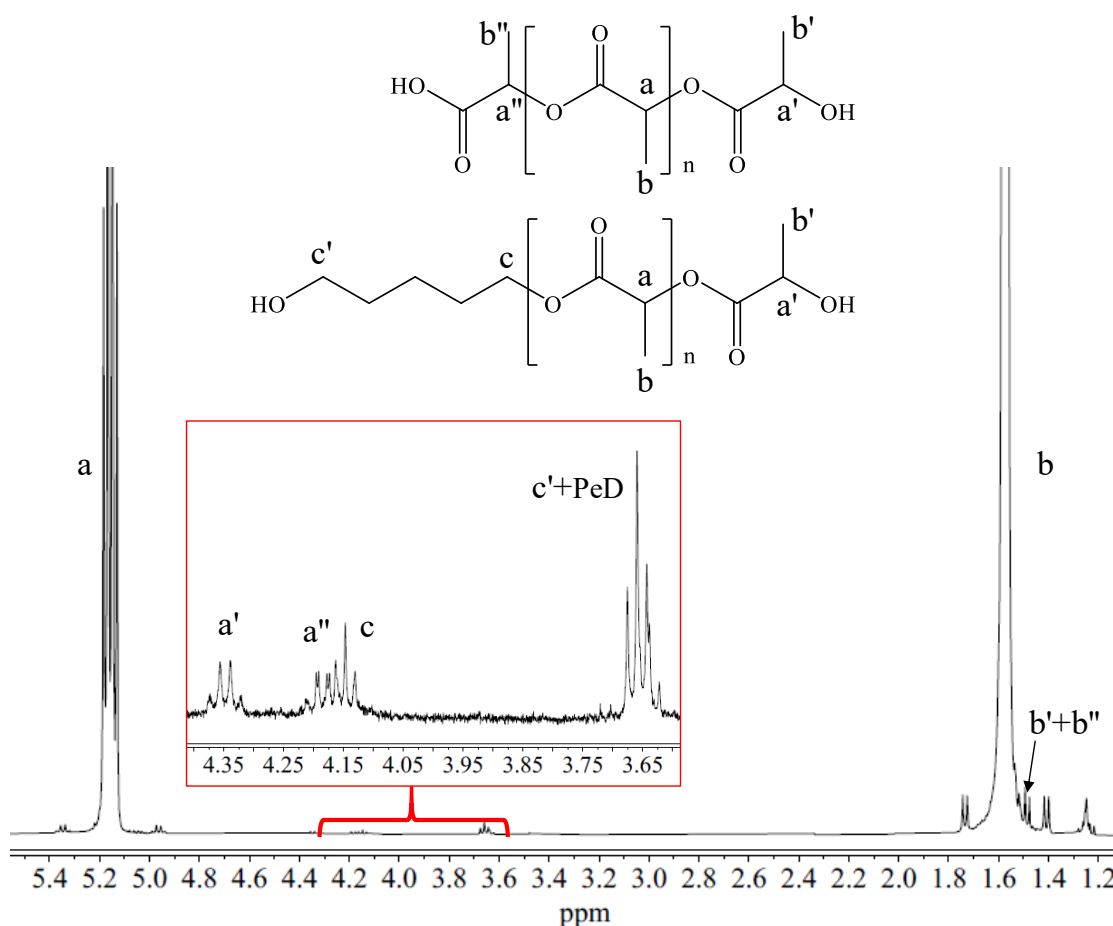
**Tabella 4.4:** I risultati della caratterizzazione molecolare.

Polimero	LLA mol%	LLA wt%	$M_n$ g/mol	Polidispersità
PLLA-OH	-	-	13500 <sup>a</sup>	-
PPeF-OH	-	-	6900 <sup>a</sup>	-
PLLA-CE	100 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>	36700 <sup>b</sup>	2.4 <sup>b</sup>
P(LLA50PeF50)-CE	73 <sup>a</sup>	52 <sup>a</sup>	58700 <sup>b</sup>	3.6 <sup>b</sup>
a: Dato ottenuto per interpretazione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ . b: Dato ottenuto tramite cromatografia GPC.				

Nel caso dei prepolimeri OH-terminati, la struttura chimica e il peso molecolare sono stati determinati tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Gli spettri ottenuti sono risultati coerenti con la struttura prevista, permettendo di escludere la presenza di reazioni secondarie durante il processo.

In Figura 4.1 è mostrato lo spettro del PLLA-OH, ottenuto per depolimerizzazione con 1,5-pentandiolo, con la relativa attribuzione dei picchi e un ingrandimento nella regione 3.65-4.35

ppm. Si possono notare i segnali caratteristici del PLLA, quali il quadrupletto a  $\delta$  5.19 ppm corrispondente all'idrogeno *a* e il doppietto a  $\delta$  1.59 ppm relativo al gruppo metilico *b*. Inoltre, è possibile evidenziare la presenza del tripletto *c*, a  $\delta$  4.15 ppm, e del picco *c'*, a  $\delta$  3.65 ppm (sovrapposto al segnale del pentandiolo tal quale *PeD*) ascrivibile al pentandiolo reagito. Gli altri due multipletti relativi al pentandiolo reagito sarebbero posizionati a  $\delta$  1.85 e 1.55 ppm, ma risultano coperti dal segnale *b*. Oltre alla presenza dei terminali OH legati al pentandiolo entrato in catena, è possibile notare la presenza del quadrupletto *a'* e del doppietto *b'*, rispettivamente a  $\delta$  4.35 ppm e  $\delta$  1.5 ppm, relativi alle estremità di catena idrossil-terminate del PLLA. Come già accennato nel paragrafo 4.1, è sempre presente una parte di terminali di catena -COOH non reagiti con il glicole che fungono da terminatori di catena: il relativo quadrupletto *a''* e il doppietto *b''* si trovano rispettivamente a  $\delta$  4.19 ppm e  $\delta$  1.5 ppm.



**Figura 4.1:** Lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del PLLA-OH, con l'attribuzione dei picchi. Nell'inserto: ingrandimento della regione compresa tra 3.65 e 4.35 ppm.

Dall'analisi NMR è stato inoltre possibile calcolare il peso molecolare medio delle catene polimeriche ( $M_n$ ), utilizzando la formula:

$$M_n = DP \cdot W_{ur} \quad (1)$$

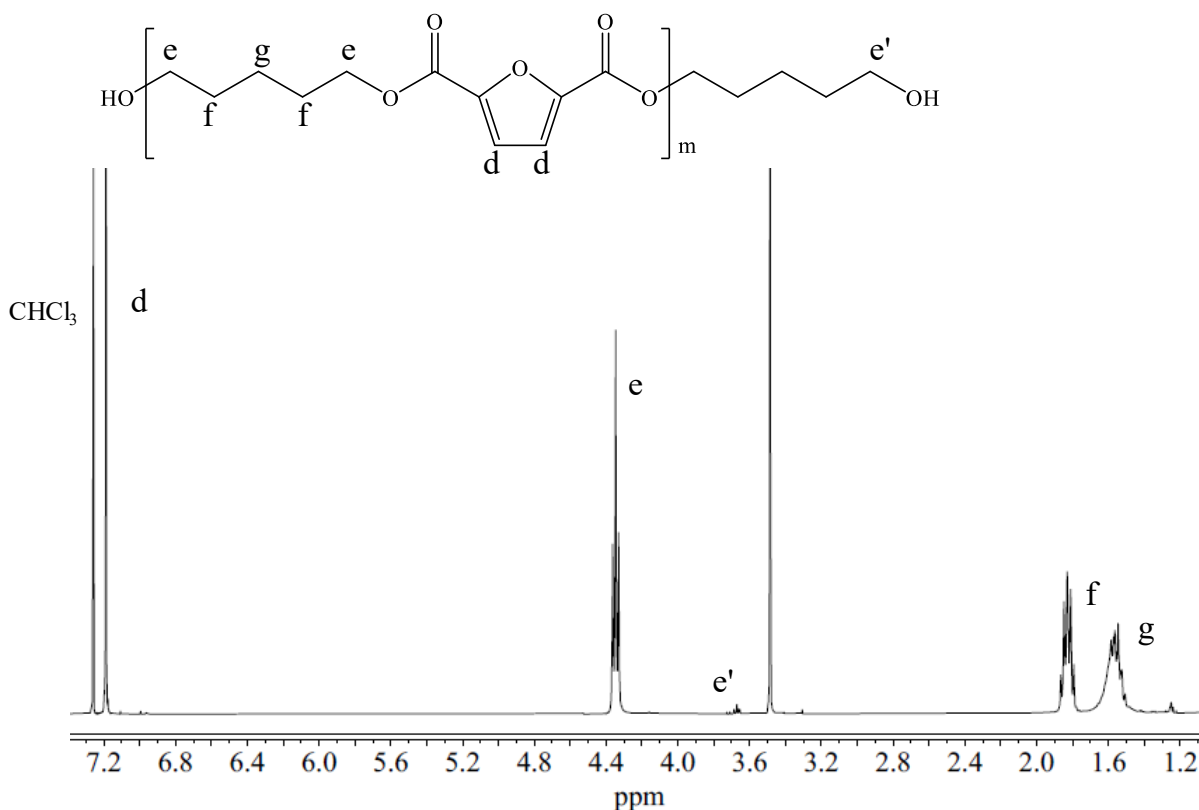
dove  $W_{ur}$  è il peso molecolare dell'unità ripetente, e DP è il grado di polimerizzazione corrispondente a:

$$DP = [I_{int}/I_{est}] \cdot 2 + 1 \quad (2)$$

dove  $I_{est}$  è l'area normalizzata sottesa ai segnali dei protoni dei tre tipi di unità terminali ( $a' + a'' + c$ ), mentre  $I_{int}$  è l'area normalizzata del segnale  $a$  relativo alle unità ripetenti interne di PLLA.

Il peso molecolare medio per il PLLA-OH, determinato tramite  $^1\text{H-NMR}$ , è risultato pari a 13500 g/mol (vedere Tabella 4.4). È stato possibile calcolare anche la quantità di terminali -COOH residui attraverso il rapporto percentuale tra l'area normalizzata relativa al quadrupletto  $a''$  e la somma delle aree normalizzate dei terminali  $a'$ ,  $a''$ ,  $c$ . Tale percentuale è risultata di circa 35%.

In Figura 4.2 è mostrato lo spettro del PPeF-OH (prodotto ottenuto per policondensazione in massa a partire da DMF e PeD), con la relativa attribuzione dei picchi. Oltre al segnale del cloroformio a  $\delta$  7.25 ppm, è possibile individuare il singoletto  $d$  dei protoni dell'anello furanico a  $\delta$  7.2 ppm, mentre a  $\delta$  4.35 ppm (tripletto),  $\delta$  1.85 ppm (multipletto) e a  $\delta$  1.55 ppm (multipletto) sono rispettivamente registrati i segnali dei protoni metilenici della subunità glicolica,  $e$ ,  $f$  e  $g$ . Oltre ai segnali sopracitati, che sono ascrivibili alle unità ripetenti interne, è anche possibile distinguere la presenza di un tripletto a  $\delta$  3.65 ppm,  $e'$ , originato dai protoni metilenici delle subunità glicoliche esterne.



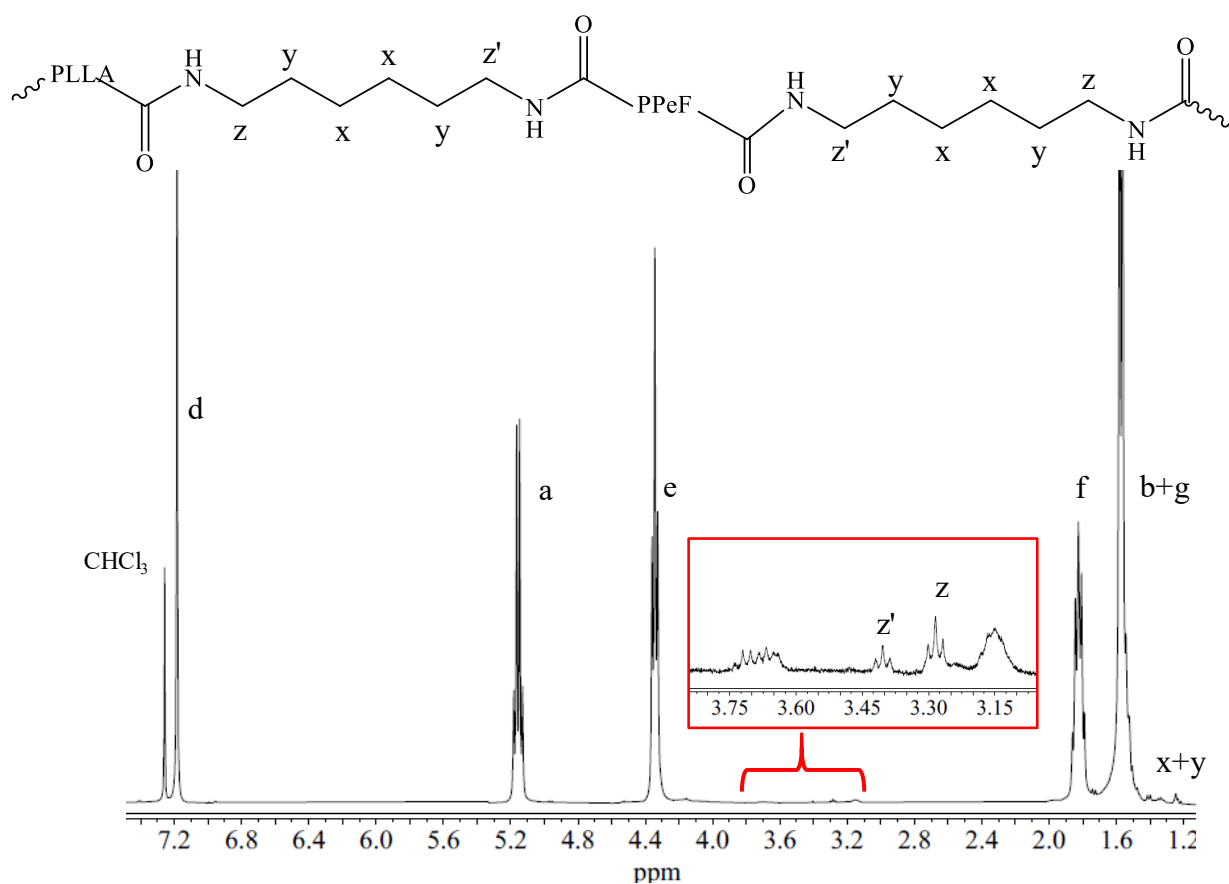
**Figura 4.2:** Lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del PPeF-OH con l'attribuzione dei picchi.

Anche in questo caso, dall'analisi NMR è stato possibile calcolare il peso molecolare medio delle catene polimeriche ( $M_n$ ), utilizzando le equazioni (1) e (2) sopraccitate. Il peso molecolare medio per il PPeF-OH, determinato tramite <sup>1</sup>H-NMR, è risultato pari a 6900 g/mol (vedi Tabella 4.4).

Come descritto nel paragrafo 3.2.4, i prepolimeri PLLA-OH e PPeF-OH sono stati copolimerizzati tramite *chain extension*, per reazione con l'esametilene diisocianato HDI. Tale strategia sintetica ha permesso di ottenere un copolimero multiblocco, il P(LLA50PeF50)-CE, il cui spettro <sup>1</sup>H-NMR è riportato in Figura 4.3. Si possono innanzitutto ritrovare i picchi caratteristici dell'unità ripetente di PLLA-OH (*a* e *b*) e i picchi relativi alle unità ripetenti di PPeF (*d*, *e*, *f*, *g*). Si osservano inoltre nuovi segnali riconducibili all'HDI (*x*, *y*, *z* e *z'*). In particolare, i protoni *z* e *z'* sono quelli dell'HDI che ha reagito con i gruppi -OH delle co-unità PLLA e PPeF, rispettivamente.

La percentuale in moli dei segmenti di acido polilattico PLLA rispetto alla componente PPeF è stata calcolata facendo riferimento alle aree del picco *a* per il PLLA e all'intensità del picco *e* per il blocco PPeF. I risultati sono riportati in Tabella 4.4. E' stato inoltre possibile calcolare la composizione ponderale, moltiplicando la percentuale in moli per il peso molecolare della

corrispondente unità ripetitiva. La composizione in massa del copolimero è risultata molto simile a quella di alimentazione dei reagenti omopolimerici (52% in massa di PLLA ricavato per interpretazione dello spettro NMR vs. 50% in massa di PLLA-OH utilizzato come reagente). Sulla base di questo risultato, si è battezzato il prodotto finale *P(LLA50PeF50)-CE*.



**Figura 4.3:** Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del copolimero multiblocco *P(LLA50PeF50)-CE* con la relativa attribuzione dei picchi. Nell'inserto: ingrandimento della regione compresa tra 3.15 e 3.75 ppm.

In Tabella 4.4 sono riportati anche i pesi molecolari del *P(LLA50PeF50)-CE* e *PLLA-CE*, ottenuti per analisi GPC: i campioni possiedono un peso molecolare maggiore rispetto ai polimeri OH-terminati e accettabilmente elevato, a conferma del soddisfacente controllo delle condizioni di reazione.

### 4.3 Caratterizzazione termica e diffrattometrica

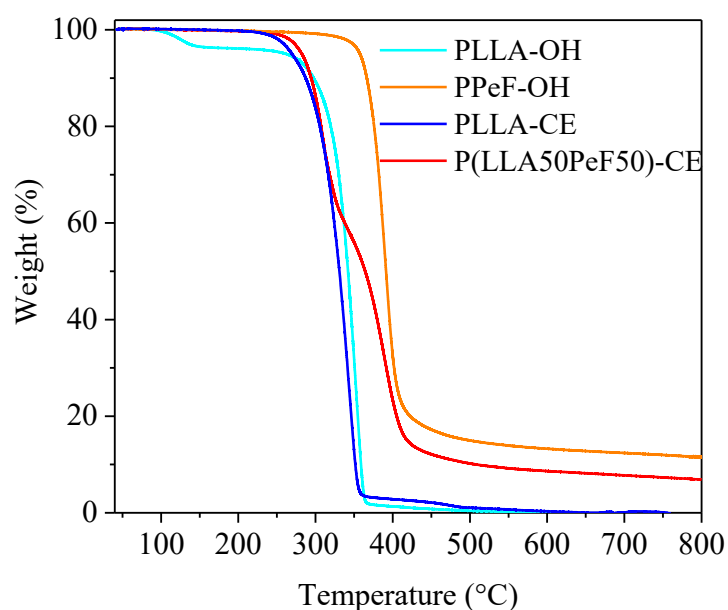
La caratterizzazione dei materiali è proseguita con le seguenti analisi:

- analisi termogravimetrica (TGA);
- analisi calorimetrica (DSC);
- analisi diffrattometrica ai Raggi X (WAXS).

Le curve TGA dei polimeri OH-terminati e *chain-estesi* sintetizzati sono riportate in Figura 4.4, mentre i dati relativi alla temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso  $T_{max}$  sono raccolti in Tabella 4.5. Il campione PPeF-OH è caratterizzato dalla più elevata stabilità termica tra quelli osservati, con una  $T_{max}$  pari a 390 °C, nettamente superiore a quella del PLLA-OH, pari a 351 °C. Per quanto riguarda il PLLA-OH, si può notare una perdita di peso aggiuntiva non trascurabile (circa 5%) poco al di sopra dei 100 °C, dovuta alla perdita di umidità che il PLLA a basso peso molecolare tende ad assorbire. Il PLLA-CE mostra un profilo di degradazione e una  $T_{max}$  molto simili a quelli del PLLA OH-terminato, eccezion fatta per il primo step relativo all'evaporazione dell'acqua. Infine, il copolimero P(LLA50PeF50)-CE è caratterizzato da una migliore stabilità termica rispetto all'omopolimero di riferimento PLLA, impartita dalla presenza del PPeF. La relativa curva gravimetrica si colloca tra quella dei due omopolimeri a basso peso. Inoltre, mentre per tutti gli altri materiali la perdita di peso avviene in un unico stadio, questo campione presenta due step degradativi distinti: il primo, a temperatura inferiore, è attribuibile alle sequenze di PLLA (l'intensità dello step è infatti coerente con il contenuto di PLLA del copolimero), mentre il secondo, a temperatura superiore, è ascrivibile alla presenza del PPeF. Se si considerano i pesi residui al termine della prova, si osserva che il PLLA-OH e il PLLA-CE perdono il 100% del loro peso, mentre il campione PPeF-OH dà origine a un residuo pari circa il 10% della massa originale. Il copolimero *chain-esteso* presenta, anche in questo caso, un comportamento intermedio, con un residuo pari a circa l'8%.

Dai risultati ottenuti si evince che la copolimerizzazione del PLLA con il PPeF ha determinato un miglioramento significativo della stabilità termica del PLLA, che, come ricordato nel paragrafo 1.6.2, rappresenta uno dei punti deboli di questo omopolimero.





**Figura 4.4:** Le curve TGA in atmosfera di N<sub>2</sub>.

Successivamente, i campioni sono stati sottoposti ad analisi calorimetrica. I dati relativi alle curve calorimetriche di prima e seconda scansione sono riportati in Tabella 4.5.

**Tabella 4.5:** I risultati della caratterizzazione termica (TGA e DSC) e diffrattometrica (WAXS).

Polimero	T <sub>max</sub> °C	I scan						II scan						X <sub>c</sub> %
		T <sub>g</sub> °C	Δc <sub>p</sub> J/g°C	T <sub>c</sub> °C	ΔH <sub>c</sub> J/g	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	T <sub>g</sub> °C	Δc <sub>p</sub> J/g°C	T <sub>c</sub> °C	ΔH <sub>c</sub> J/g	T <sub>m</sub> °C	ΔH <sub>m</sub> J/g	
PLLA-OH	350	58	0.035	81	5	173	39	58	0.156	91	4	170	40	55
PPeF-OH	390	13	0.179	-	-	66	16	13	0.338	-	-	-	-	14
PLLA-CE	345	58	0.279	100	30	168	36	58	0.301	97	28	166	36	-
P(LLA50PeF50)- CE	308	21	0.155	101	14	169	15	22	0.159	104	14	169	15	-
	391	59	0.205					59	0.157					

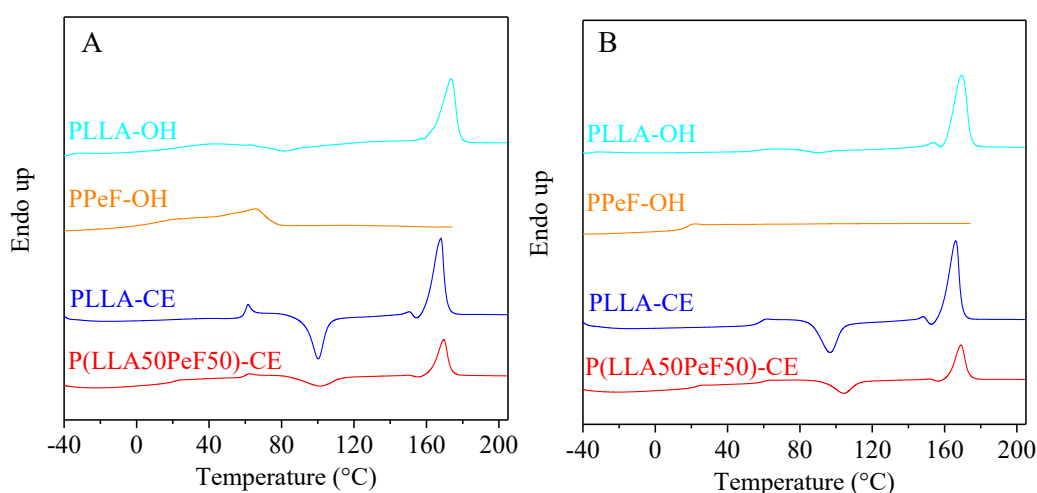
Dalle curve DSC di prima scansione (Figura 4.5A) si evince che i due campioni idrossil-terminati a basso peso molecolare sono semicristallini: le relative curve calorimetriche presentano infatti una variazione endotermica della linea di base associata alla transizione vetrosa, seguita da un picco endotermico di fusione della fase cristallina. Per quanto riguarda il fenomeno di transizione vetrosa, si può osservare che il PPeF-OH presenta un valore di T<sub>g</sub> al di sotto della temperatura ambiente, ad indicare un'elevata mobilità della fase amorfa, mentre il PLLA-OH è caratterizzato da una T<sub>g</sub> pari a 58 °C, che implica la presenza di una fase amorfa vetrosa e rigida a temperatura ambiente. Occorre specificare che il fenomeno endotermico osservato in prima scansione DSC sul PLLA-OH e sul PPeF-OH è attribuibile

alla fusione di una fase cristallina non caratteristica del materiale, la cui formazione è stata favorita dal solvente utilizzato nel processo di purificazione. Nel caso del PLLA-OH, nella finestra di temperature compresa tra  $T_g$  e  $T_m$ , è possibile osservare un piccolo fenomeno esotermico di cristallizzazione: evidentemente, superata  $T_g$ , le macromolecole acquisiscono energia e mobilità sufficienti per organizzarsi in maniera ordinata e cristallizzare. In ogni caso, essendo il calore associato alla cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) molto minore rispetto a quello associato alla fusione ( $\Delta H_m$ ), il materiale può essere considerato a tutti gli effetti semicristallino perché soltanto una percentuale trascurabile di fase cristallina si è formata nel corso dell'analisi. In seconda scansione (Figura 4.5B) il PPeF-OH risulta completamente amorfo, mentre il PLLA-OH mostra un comportamento simile a quello già osservato in prima scansione.

Nel caso del PLLA-CE, l'analisi calorimetrica è stata effettuata subito dopo purificazione e filmatura. L'acido poli-L-lattico è caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa situata ben al di sopra della temperatura ambiente, pertanto a questa temperatura le sue catene polimeriche risultano bloccate nello stato vetroso e non possono riorganizzarsi. Diversa è la situazione per il copolimero P(LLA50PeF50)-CE, il quale potrebbe cristallizzare a temperatura ambiente, nel corso del tempo, dal momento che il blocchetto PPeF-OH presenta  $T_g < T_{amb}$ . Per questo motivo, prima di effettuare l'analisi calorimetrica, il campione è stato lasciato in essiccatore per un mese, per consentire l'eventuale sviluppo di questo genere di fase cristallina.

Dalla Figura 4.5A si nota che il PLLA-CE presenta un profilo simile a quello del suo corrispondente prepolimero OH-terminato: una variazione endotermica della linea di base, con un evidente fenomeno di *physical aging*, in corrispondenza della transizione vetrosa, un picco endotermico a temperatura più alta dovuto alla fusione della componente cristallina e la presenza di un picco esotermico tra  $T_g$  e  $T_m$  che indica un processo di cristallizzazione in scansione. In questo caso però, l'aria sottesa dal picco di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) è solo leggermente minore rispetto a quella associata alla fusione ( $\Delta H_m$ ) a dimostrare la natura quasi completamente amorfa del polimero, diversamente dal corrispondente prepolimero OH-terminato. Tale differenza nella capacità di cristallizzare può essere ricondotta al più elevato peso molecolare del polimero *chain* esteso. In seconda scansione (Figura 4.5B), il comportamento del materiale non presenta variazioni rilevanti.

Per quanto concerne il copolimero multiblocco, sono state evidenziate due  $T_g$ , collocate a diversa temperatura, ad indicare la presenza in questo campione di due fasi amorfie a diversa mobilità. La  $T_g$  che si manifesta a più alta temperatura (anche in questo caso con *physical aging*) corrisponde a quella del PLLA-OH ed è dunque relativa alla fase amorfa di PLLA. La  $T_g$  a più bassa temperatura si manifesta a una temperatura superiore rispetto a quella del PPeF-OH. Questo indica che la fase amorfa di PPeF è parzialmente miscibile in PLLA, e la piccola percentuale di PLLA miscelata al PPeF sposta la  $T_g$  verso temperature superiori rispetto alla  $T_g$  del PPeF puro. In seconda scansione, dopo rapido raffreddamento dal fuso (Figura 4.5B), si osservano ancora due distinti fenomeni di transizione vetrosa a temperature simili rispetto a quelle di prima scansione. Per quanto riguarda il fenomeno della fusione, analogamente a quanto accade per il PLLA-CE, è possibile notare un picco esotermico intorno ai 100°C, seguito da uno endotermico a più alta temperatura (169°C), correlati alla cristallizzazione in riscaldamento e alla successiva fusione dei segmenti di PLLA. Essendo il valore di energia associato a entrambi gli eventi circa uguale (14 vs. 15 J/g), il materiale può essere considerato completamente amorfo. È interessante notare come il valore di  $\Delta H_m$  del copolimero sia circa la metà rispetto a quello del PLLA-CE, coerentemente con la composizione in massa ricavata dall'interpretazione degli spettri  $^1\text{H-NMR}$ . In seconda scansione (Figura 4.5B) il P(LLA50PeF50)-CE mostra un comportamento simile a quello del I scan.



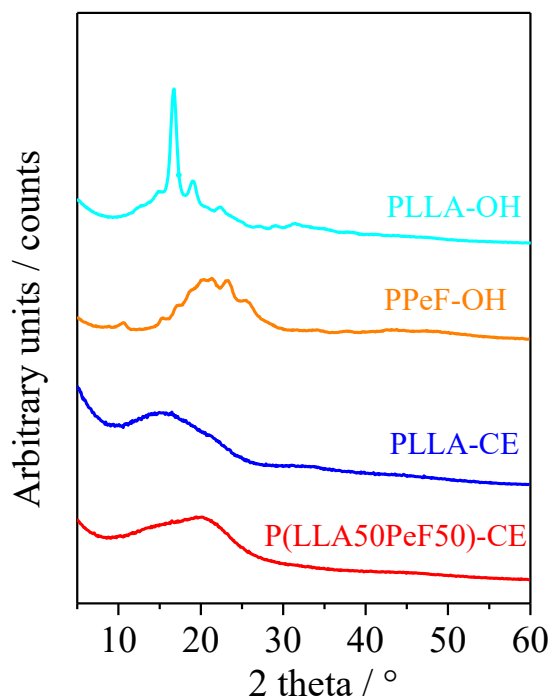
**Figura 4.5:** Le curve DSC: A) I scan (20 °C/min); B) II scan (20 °C/min) dopo rapido raffreddamento dal fuso.

Al fine di verificare la natura della fase cristallina presente nei polimeri studiati nella presente Tesi e per determinare il loro grado di cristallinità è stata eseguita l'analisi diffrattometrica a

raggi X (WAXS). I diagrammi di diffrazione dei materiali in esame sono riportati in Figura 4.6, mentre il grado di cristallinità  $X_c$  è riportato in Tabella 4.5.

Il diffrattogramma dei due campioni OH-terminati è tipico dei materiali semicristallini, in accordo con quanto osservato in DSC: i profili mostrano alcuni riflessi dovuti alla componente ordinata del materiale, sovrapposti ad una linea di base a campana associata alla porzione di materiale amorfo. Nel caso del PLLA-OH tali riflessi risultano più stretti ed evidenti (i due principali sono collocati in corrispondenza di  $2\theta = 17$  e  $19^\circ$ ), mentre nel caso del PPeF-OH, i riflessi emergono solo parzialmente dalla campana amorfa, ad ulteriore riprova del fatto che in questo caso la cristallinità è inferiore e la struttura cristallina è caratterizzata da un basso grado di ordine.

Per quanto riguarda i due materiali *chain*-estesi, nei corrispondenti profili di diffrazione si osserva soltanto una linea di base a campana, legata alla componente amorfa. Anche in questo caso il risultato è in linea con i dati ottenuti in DSC, tuttavia, la posizione e il profilo dei segmenti a campana sono diversi nei due casi: la curva a campana del PLLA-CE è infatti centrata ad angoli più bassi rispetto a quella del copolimero.

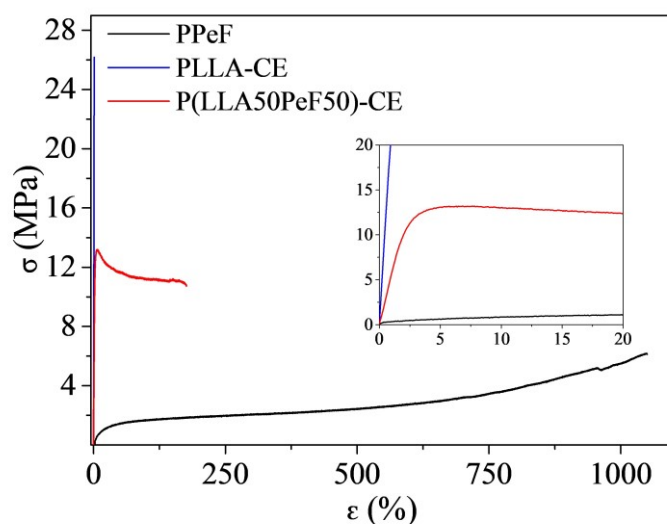


**Figura 4.6:** Le curve diffrattometriche WAXS.

#### 4.4 Caratterizzazione meccanica

Le prove meccaniche *stress-strain* sono state eseguite su film di forma 50 x 5 x 0.1 mm, allungando il provino a velocità costante e misurando la variazione della tensione rilevata in funzione della deformazione. Sono stati sottoposti a trazione solo i polimeri ottenuti dopo reazione di estensione di catena e, le misure sono state ripetute su almeno 6 provini diversi per ogni campione, riportando il risultato come valore medio delle prove  $\pm$  deviazione standard.

In Figura 4.7 sono rappresentate le curve sforzo-deformazione per i materiali *chain-estesi* insieme a quella del PPeF ad alto peso molecolare [18]. In Tabella 4.6 sono riportati i valori di modulo elastico (E), di sforzo a rottura ( $\sigma_b$ ) e di deformazione a rottura ( $\epsilon_b$ ) registrati sperimentalmente, insieme a quelli relativi al PPeF ad alto peso [18].



**Figura 4.7:** Il grafico sforzo-deformazione per il PLLA-CE, il P(LLA50PeF50)-CE e l'omopolimero PPeF [18].  
Nell'ingrandimento: particolare della regione a bassi valori di tensione e deformazione.

**Tabella 4.6:** I risultati della caratterizzazione meccanica.

Polimero	E (MPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)
PLLA-CE	2052 $\pm$ 93	23.4 $\pm$ 2.5	1.2 $\pm$ 0.1
P(LLA50PeF50)-CE	535 $\pm$ 58	10 $\pm$ 1	162 $\pm$ 22
PPeF [18]	9 $\pm$ 1	6.1 $\pm$ 0.5	1050 $\pm$ 200

Si può notare come il campione PLLA-CE mostri un valore di modulo elastico (E) e di sforzo a rottura ( $\sigma_b$ ) elevati, appaiati a una deformazione a rottura ( $\epsilon_b$ ) praticamente nulla, a conferma

della notevole rigidità del materiale. Questi parametri risultano significativamente diversi nel copolimero multiblocco P(LLA50PpF50)-CE. Il PpF è un materiale dal comportamento elastomerico caratterizzato da un eccezionale allungamento a rottura e bassi valori di modulo elastico: la sua introduzione come co-unità nel copolimero a blocchi porta a una diminuzione di circa il 75% del modulo elastico, accompagnata dal dimezzamento dello sforzo a rottura. Allo stesso tempo, si assiste ad un significativo miglioramento in termini di allungamento a rottura, aumentato dall'1% per l'omopolimero PLLA-CE ad oltre il 150% per il copolimero. Le proprietà del copolimero si collocano a valori intermedi rispetto a quelle dei due omopolimeri di riferimento, e questo non può essere spiegato sulla base della diversa cristallinità, che risulta nulla in tutti i casi. La maggiore rigidità e fragilità del PLLA-CE può essere ricondotta alla presenza di una fase amorfa vetrosa. Nel copolimero, la presenza di sequenze flessibili che a temperatura ambiente si trovano allo stato gommoso contribuisce a ridurre significativamente la rigidità impartita dal PLLA. Le proprietà meccaniche del PpF a elevato peso molecolare, studiate dal gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti, risultano particolarmente interessanti nell'ottica di ridurre la rigidità e fragilità del PLLA: nonostante il PpF sia amorfo e gommoso, esso può essere formato in un film dalle proprietà elastomeriche (valori di allungamento a rottura superiori al 1'000%) con un eccezionale ritorno elastico. Tale comportamento meccanico è stato ricondotto alla presenza di una mesofase già discussa nel paragrafo 1.6.3.5. Contrariamente al PpF, il P(LLA50PpF50)-CE si deforma in maniera irreversibile in seguito allo snervamento, osservato in corrispondenza di un allungamento del 7%.

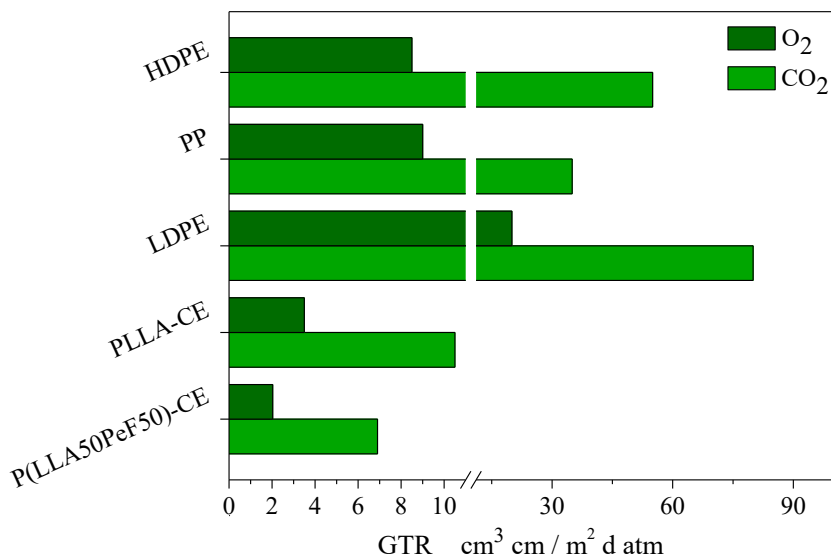
Complessivamente, la copolimerizzazione del PLLA con il PpF ha determinato una significativa riduzione della rigidità e della fragilità del PLLA.

#### **4.5 Valutazione delle proprietà barriera**

Le prove di permeabilità a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> puri sono state eseguite a 23 °C, utilizzando film polimerici ottenuti per pressofusione. Tali valori di permeabilità, espressi come *Gas Transmission Rate* (GTR), sono riportati in Tabella 4.7 e confrontati in Figura 4.8 con i valori di GTR a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> di alcune commodity poliolefiniche ampiamente utilizzate nel mercato del *food packaging* (PP, HDPE, LDPE).

**Tabella 4.7:** I valori di gas transmission rate (GTR) rispetto a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> puri, per il PLLA-CE e il P(LLA50P<sub>e</sub>F50)-CE, normalizzati per lo spessore del film, a 23°C.

Polimero	O <sub>2</sub> -GTR (cm <sup>3</sup> cm / m <sup>2</sup> d atm)	CO <sub>2</sub> -GTR (cm <sup>3</sup> cm / m <sup>2</sup> d atm)
PLLA-CE	3.5	10.5
P(LLA50P <sub>e</sub> F50)-CE	2.0	6.9



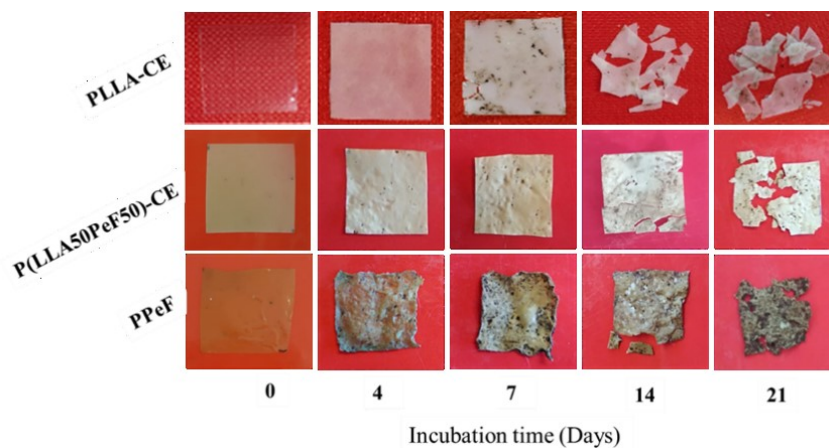
**Figura 4.8:** I valori di gas transmission rate (GTR) per O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> attraverso film di PLLA-CE, P(LLA50P<sub>e</sub>F50)-CE. Confronto con polipropilene (PP), polietilene ad alta densità (HDPE) e polietilene a bassa densità (LDPE).

Dal confronto dei risultati ottenuti si evince che il copolimero presenta valori di GTR più bassi sia all'ossigeno che alla anidride carbonica rispetto al PLLA-CE. Nello specifico, si riscontra una riduzione della GTR di circa 35-40%. Il miglioramento delle performance non può essere ricondotto al volume libero della fase amorfa: infatti, il PLLA-CE è caratterizzato da una fase amorfa con minore volume libero, avendo una T<sub>g</sub> superiore a temperatura ambiente. Al contrario, come indicato nel paragrafo 4.3, il copolimero presenta due T<sub>g</sub>, di cui una al di sotto della temperatura ambiente, relativa alla fase ricca in P<sub>e</sub>F. Come già discusso nel paragrafo 1.6.3.5, le eccezionali performance barriera verso O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> del P<sub>e</sub>F sono riconducibili alla formazione di una mesofase tipica dei polimeri liquido-cristallini, caratterizzata dall'affiancamento degli anelli furanici a formare uno strato continuo, favorito dalla formazione di legami a idrogeno tra catene polimeriche adiacenti. La presenza di tale fase anche nel copolimero spiegherebbe le migliori proprietà barriera rispetto al PLLA-CE.

Si può infine notare che le proprietà barriera del P(LLA50PeF50)-CE sono nettamente migliori di quelle delle poliolefine portate a confronto in Figura 4.8. Alla luce dei risultati ottenuti, il nuovo materiale può essere considerato un promettente candidato per la realizzazione di film flessibili e ecosostenibili per imballaggi alimentari.

#### 4.6 Studi di compostaggio

Al fine di verificarne la compostabilità, seppure su scala di laboratorio e per tempi nettamente inferiori a quelli previsti dalla normativa, il PLLA-CE e il copolimero P(LLA50PeF50)-CE sono stati incubati in compost secondo le condizioni descritte nel paragrafo 3.9. Ciascuna coppia di provini è stata prelevata dopo diversi tempi di incubazione: 4, 7, 14 e 21 giorni.

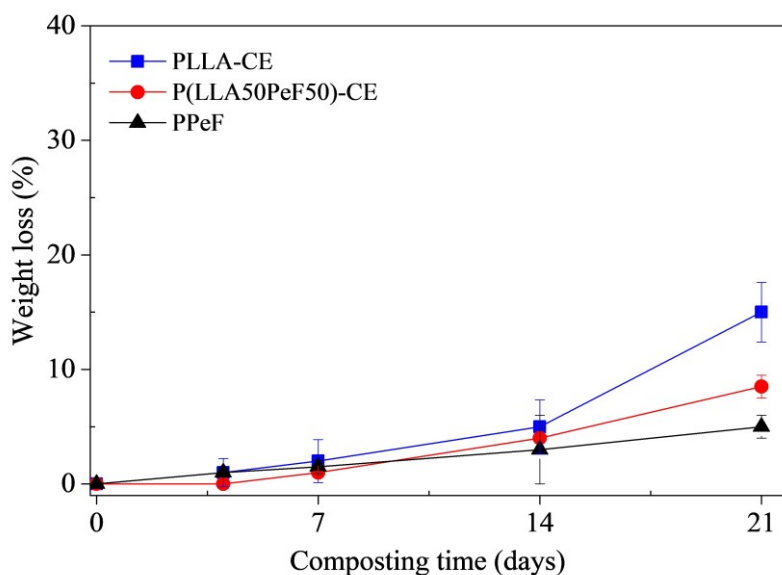


**Figura 4.9:** Lo stato dei campioni degradati in funzione del tempo di incubazione.

Come si può notare dalle immagini riportate in Figura 4.9, i film non incubati sono caratterizzati da una superficie liscia e omogenea. Al contrario, i campioni sottoposti a biodegradazione esibiscono una progressiva frammentazione che aumenta con il tempo di incubazione in compost. Inoltre, in tutti i casi si osserva una progressiva opacizzazione dei materiali, accompagnata da un aumento della fragilità, ad indicare un preferenziale attacco delle zone amorfe dei materiali da parte dei microorganismi.

In Figura 4.10 sono riportate le perdite di peso gravimetrico a diversi tempi di incubazione per il copolimero multiblocco, il PLLA-CE e il PPeF.

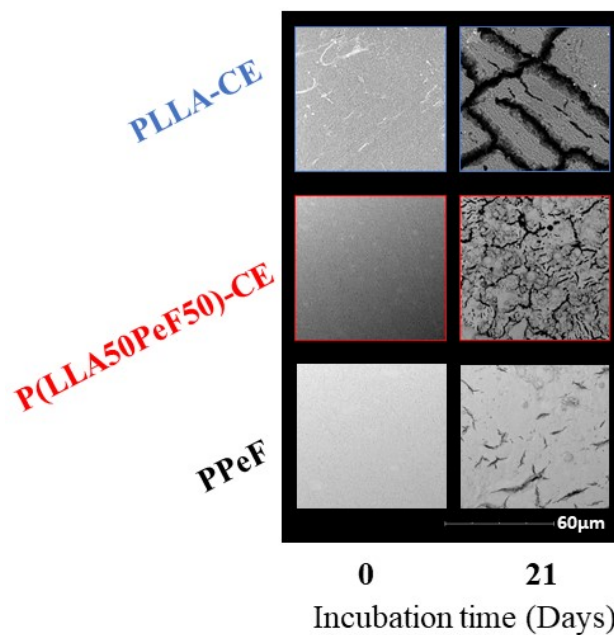




**Figura 4.10:** Le perdite di massa gravimetriche per i campioni PLLA-CE, P(LLA50PeF50)-CE e PPeF in funzione del tempo di incubazione.

E' subito evidente una dipendenza diretta della perdita di peso dal tempo di incubazione: essa infatti aumenta all'aumentare del tempo di permanenza in compost. Per quanto concerne la velocità di degradazione, il PLLA-CE risulta essere il polimero che degrada più velocemente, con una perdita di massa del 15% dopo 21 giorni. Il PPeF, al contrario, è il polimero che perde meno massa nell'arco di tempo considerato (la perdita dopo 21 giorni è del 5%). Il copolimero P(LLA50PeF50)-CE, come atteso, ha una velocità di degradazione intermedia con una perdita di peso intorno all'8% dopo 21 giorni. La più lenta degradazione del PPeF è certamente da imputare alla presenza degli anelli furanici aromatici: è infatti già stato menzionato nel paragrafo 1.4.1 che i poliesteri alifatici degradano secondo cinetiche decisamente più rapide di quelli aromatici, quindi l'andamento osservato suggerisce che nel copolimero vengano degradate preferenzialmente le sequenze di PLLA. Gli esperimenti di compostaggio sono tuttora in corso. Sui campioni prelevati a tempi superiori verrà condotta un'analisi NMR, allo scopo di verificare la composizione del materiale e determinare il contenuto di gruppi terminali. Ci si aspetta che il copolimero si arricchisca in sequenze PPeF e che il contenuto in gruppi ossidrilici terminali aumenti.

Per finire, la morfologia superficiale dei campioni degradati è stata analizzata mediante microscopia SEM. A titolo di esempio, in Figura 4.11 sono riportate alcune immagini relative ai campioni di PPeF, PLLA-CE e P(LLA50PeF50)-CE tal quali e dopo 21 giorni di compostaggio.



**Figura 4.11:** L'immagine SEM del PLLA-CE, P(LLA50PeF50)-CE e del PPeF tal quali (0 giorni) e dopo 21 giorni di incubazione in compost.

I film vergini di tutti i polimeri mostrano una superficie piuttosto liscia e omogenea mentre, in seguito al processo di degradazione, la superficie dei film esibisce variazioni significative. In tutti i campioni esaminati è possibile evidenziare la formazione di canali e fessure come conseguenza dell'attacco dei microorganismi, la cui entità aumenta secondo il trend PLLA-CE > P(LLA50PeF50)-CE > PPeF, in accordo con i risultati di perdita di peso.

## Capitolo 5 - Conclusioni

Negli ultimi anni, l'incremento dei volumi dei rifiuti plastici e le difficoltà legate al loro smaltimento hanno portato considerevoli problematiche ambientali. Fra le possibili soluzioni concrete, l'impiego di biopolimeri rappresenta una delle sfide più innovative e competitive. In particolare, la progettazione e la realizzazione degli imballaggi alimentari devono necessariamente tenere conto del destino del materiale al termine della sua vita utile, nell'ottica di uno sviluppo ecosostenibile

In tale contesto si è inserito il presente progetto di Tesi, avente come scopo principale la sintesi di un nuovo poliestere aromatico/alifatico a base di PLLA, compostabile e completamente ottenuto da fonti rinnovabili. Il lavoro di ricerca ha portato a notevoli risultati applicativi.

Innanzitutto, l'innovativa strategia di sintesi messa in campo è in linea con i principi della *green chemistry*, partendo da *building block bio-based* e attraverso una sintesi *solvent-free*.

Ma soprattutto, l'*eco-design* del materiale ha consentito di superare i limiti del PLLA, utilizzando l'acido 2,5-furandicarbossilico, un comonomero che è uno tra i 14 più importanti *building block* sul mercato. Nello specifico:

- ✓ La stabilità termica del PLLA è stata nettamente migliorata, determinando anche un allargamento della finestra di processabilità del materiale;
- ✓ La rigidità e la fragilità del PLLA sono state nettamente ridotte, rendendo il nuovo materiale idoneo alla realizzazione di film per imballaggi flessibili;
- ✓ L'insoddisfacente permeabilità all'ossigeno del PLLA è stata migliorata del 40% circa e un analogo miglioramento è stato riscontrato anche rispetto all'anidride carbonica;
- ✓ La compostabilità del PLLA non è stata compromessa.

In conclusione, le proprietà del poliestere oggetto della presente Tesi risultano estremamente interessanti in vista di possibili applicazioni nel campo dell'imballaggio alimentare flessibile.

Tali risultati, seppur incoraggianti, rappresentano solo un punto di partenza verso la reale applicazione del materiale. Nello specifico:

- È necessario verificare l'attuabilità tecnica ed economica dell'upscaling industriale del processo di sintesi;

- Sono necessari studi più approfonditi, soprattutto per quanto riguarda il processo di compostaggio;
- È necessario valutare l'impatto che gli imballaggi realizzati a partire dal copolimero possono avere sulla qualità e sulla conservazione degli alimenti.

## Bibliografia

1. Kopnick, H.; Schmidt, M.; Brugging, W.; Ruter, J.; Kaminsky, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Polyesters. **2005**; Wiley-VCH.
2. Lutz, J. F., Defining the Field of Sequence-Controlled Polymers. *Macromol. Rapid Commun.*, 38 (24); **2017**; 1700582.
3. Russo, S.; Guaita, M.; Ciardelli, F.; La Mantia, F.; Pedemonte, E. *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*. Capitolo 17: Copolimerizzazione. **1998**. Pacini Editore.
4. Mushtaq, A.; Bin Mukhtar, H.; Mohd Shariff, A. Effect of Glass Transition Temperature in Enhanced Polymeric Blend Membranes. *Procedia Engineering*, 148; **2016**; 11-17.
5. Hans-Georg, E. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Plastics, General Survey. **2000**; Wiley-VCH.
6. Madkour, T. M. *Polymer Data Handbook*. Polycarbonate. **1999**; Oxford University Press.
7. Iroh, J. O. *Polymer Data Handbook*. Poly( $\epsilon$ -caprolactone). **1999**; Oxford University Press.
8. Ragaert, K.; Cardon, L.; De Baere, I.; Degrieck, J. Bulk mechanical properties of thermoplastic poly- $\epsilon$ -caprolactone. *Conference: 6th Polymers & Moulds Innovations Conference*; **2014**.
9. Iroh, J. O. *Polymer Data Handbook*. Poly(ethylene terephthalate). **1999**; Oxford University Press.
10. Witt, U.; Einig, T.; Yamamoto, M.; Kleeberg, I.; Deckwer, W. D.; Muller, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere*, 44; **2011**; 289-299.
11. Zhao, P.; Liu, W.; Wu, Q.; Ren, J. Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends. *Journal of Nanomaterials*; **2010**.
12. Guidotti, G.; Gigli, M.; Soccio, M.; Lotti, N.; Salatelli, E.; Gazzano, M.; Siracusa, V.; Munari, A. Tailoring poly(butylene 2,5-thiophenedicarboxylate) features by the introduction of adipic acid co-units: Biobased and biodegradable aliphatic/aromatic polyesters. *Polymer*, 145; **2018**; 11-20.

13. Iroh, J. O. *Polymer Data Handbook*. Poly(butylene terephthalate). **1999**; Oxford University Press.
14. Jost, V. Packaging related properties of commercially available biopolymers – An overview of the status quo. *eXPRESS Polymer Letters*, Vol.12, No.5; 2018; 429-435.
15. Guidotti, G. Design of new biopolymers for biomedicine and food packaging. Tesi di dottorato (ciclo 31esimo); **2019**.
16. *European Bioplastics*. Bioplastics packaging: combining performance with sustainability - Materials and market development in the packaging segment. Gennaio **2019** (ultimo accesso 12/02/2020). [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org).
17. Guidotti, G.; Genovese, L.; Soccio, M.; Gigli, M.; Munari, A.; Siracusa, V.; Lotti, N. Block Copolyesters Containing 2,5-Furan and trans-1,4-Cyclohexane Subunits with Outstanding Gas Barrier Properties. *Int. J. Mol. Sci*, 20; **2019**; 2187.
18. Guidotti, G.; Soccio, M.; García-Gutiérrez, M.C.; Gutiérrez-Fernández, E.; A. Ezquerro, T.; Siracusa, V.; Munari, A.; Lotti, N.; Evidence of a 2D-Ordered Structure in Biobased Poly(pentamethylene furanoate) Responsible for Its Outstanding Barrier and Mechanical Properties. *ACS Sustainable Chem. Eng*, 7; **2019**; 17863-17871.
19. *PlasticsEurope*. Plastics: the Facts - An analysis of European plastics production, demand and waste data. **2019** (ultimo accesso 12/02/2020). [www.plasticseurope.org/it](http://www.plasticseurope.org/it).
20. *European Bioplastics*. Bioplastics: facts and figures. Luglio **2018** (ultimo accesso 12/02/2020). [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org).
21. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid) - Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Adv. Drug Deliv. Rev.*; **2016**.
22. Rydz, J.; Sikorska, W.; Kyulavska, M.; Christova, D. Polyester-Based (Bio)degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development. *Int. J. Mol. Sci*, 16; **2015**; 564-596.
23. Maccaferri, F. Nuovi copolimeri triblocco biodegradabili a base di PLA per imballaggi alimentari. Tesi di laurea sperimentale; **2014**.
24. Siracusa, V.; Rocculi, P.; Romani, S.; Dalla Rosa, M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19; **2008**; 634-643.
25. Mensitieri, G.; Di Maio, E.; Buonocore, G. G.; Nedi, I.; Oliviero, M.; Sansone, L.; Iannace, S. Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and

- structures from renewable resources. *Trends in Food Science & Technology*, 22; **2011**; 72-80.
26. Wagner, J. R.; Marks, S. B. *Multilayer Flexible Packaging*. Capitolo 1. **2016**; Elsevier.
27. *New York Post*. China dumped 27 percent more trash into the ocean in 2018. 29/10/2019 (ultimo accesso 12/02/2020). <https://nypost.com/2019/10/29/china-dumped-27-percent-more-trash-into-the-ocean-in-2018/>.
28. Al-Salem, S. M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management*, 29; **2009**; 2625-2643.
29. *European Bioplastics*. What are bioplastics? Material types, terminology, and labels - an introduction. Luglio **2018** (ultimo accesso 12/02/2020). [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org).
30. *Nova-Institut GmbH*. The global bio-based polymer market 2019 – A revised view on a turbulent and growing market. **2020** (ultimo accesso 12/02/2020). [www.nova-institute.eu](http://www.nova-institute.eu).
31. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, No. 2; **2001**.
32. Tsuji, H. Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications. *Macromol. Biosci.* 5; **2005**; 569-597.
33. Mangaraj, S.; Yadav, A.; Bal, L. M.; Dash, S. K.; Mahanti, N. K. Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review. *Journal of Packaging Technology and Research*; **2018**.
34. Lovett, J.; De Bie, F. *Sustainable Sourcing of Feedstocks for Bioplastics*. **2016** (ultimo accesso 12/02/2020). Corbion Group. [http://www.corbion.com/media/550170/corbion\\_whitepaper\\_feedstock\\_sourcing\\_11.pdf](http://www.corbion.com/media/550170/corbion_whitepaper_feedstock_sourcing_11.pdf).
35. *Statista*: Annual capacity of selected polyethylene terephthalate (PET) production plants in Europe in **2018** (ultimo accesso 12/02/2020). <https://www.statista.com/statistics/952727/pet-production-capacity-of-plants-in-europe/>.
36. Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Chapter 6: Furan Derivatives and Furan Chemistry at the Service of Macromolecular Materials. **2008**; Elsevier.

37. Sousa, A. F.; Vilela, C.; Fonseca, A. C.; Matos, M.; Freire, C. S. R.; Gruter, G. J. M.; Coelho J. F. J.; Silvestre A. J. D. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency. *Polym. Chem.*, 6; **2015**; 5961.
38. *Sigma-Aldrich* (ultimo accesso 12/01/2020). <https://www.sigmaaldrich.com/italy.html>.
39. *Polimerica*. Novamont si lancia nel FDCA. 29/08/2019 (ultimo accesso 12/02/2020) <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=22350>.
40. Awaja, F.; Pavel, D. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 41; **2005**; 1453-1477.
41. Gandini, A.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C.; Sousa, A. F.; Gomes, M. The furan counterpart of poly (ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 5; **2009**; 295-298.
42. Papamokos, G.; Dimitriadis, T.; Bikiaris, D. N.; Papageorgiou, G. Z.; Floudas, G. Chain Conformation, Molecular Dynamics, and Thermal Properties of Poly(n-methylene 2,5-furanoates) as a Function of Methylene Unit Sequence Length. *Macromolecules*, 52; **2019**; 6533-6546.
43. Guidotti, G.; Soccio, M.; Lotti, N.; Siracusa, V.; Gazzano, M.; Andrea Munari, A. New multi-block copolyester of 2,5-furandicarboxylic acid containing PEG-like sequences to form flexible and degradable films for sustainable packaging. *Polymer Degradation and Stability*, 169; **2019**; 108963.
44. Nakagawa, Y.; Tomishige, K. Production of 1,5-pentanediol from biomass via furfural and tetrahydrofurfuryl alcohol. *Catalysis Today*, 195; **2012**; 136-143.
45. Yurkanis Bruice, P. *Chimica Organica*. Capitolo 17: Composti carbonilici I: reazioni degli acidi carbossilici e dei derivati degli acidi carbossilici. Seconda edizione; **2012**; EdiSES.
46. Sonnenschein, M. F. *Introduction to Polyurethane Chemistry. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. Capitolo 3. **2015**; John Wiley & Sons, Inc.
47. Öz, A. T.; Süfer, Ö; Çelebi Sezer, Y. Poly(Lactic Acid) Films in Food Packaging Systems. *Food Sci Nutr Technol*, 4, Vol.2; **2017**.
48. Shafqat, N. Nuovo copoliestere multiblocco a base di acido 2,5-furandicarbossilico contenente sequenze PEG-like per la realizzazione di film compostabili per il packaging flessibile ecosostenibile. Tesi di laurea sperimentale; **2017**.



49. Piccioli De Carolis, G. Nuovi copolimeri statistici a base di poli(butilene 2,5-furanoato): effetto della copolimerizzazione sulle proprietà chimico-fisiche, proprietà barriera e compostabilità. Tesi di laurea sperimentale; **2015**.
50. Ruggero, F.; Gori, R.; Lubello, C. Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion: A review. *Waste Management & Research*, Vol. 37(10); **2019**; 959-975.
51. Siracusa (2), V. Microbial Degradation of Synthetic Biopolymers Waste. *Polymers*, 11; **2019**; 1066.
52. Gewert, b.; Plassmann, M. M.; MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 17; **2015**; 1513.
53. Chen, Y.; Tan, L.; Chen, L.; Yang, Y.; Wang, X. Study on biodegradable aromatic/aliphatic copolyesters. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 25, No. 02; **2008**; 321-335.
54. Hongdilokkul, P.; Keeratipinit, K.; Chawthai, S.; Hararak, B.; Seadan, M., Suttiruengwong, S. A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 87; **2015**; 012112.
55. Stamm, M.; Carlowitz, B. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Plastics, Properties and Testing. **2005**; Wiley-VCH.
56. Davis, F. J. *Polymer Chemistry - A Practical Approach*. **2004**; Oxford University Press.

## **Ringraziamenti**

Ringrazio la Prof. Elisabetta Salatelli per aver accettato di essere la mia relatrice e la Prof. Nadia Lotti per avermi accolto nel suo gruppo di ricerca.

Ringrazio Giulia Guidotti, Michelina Soccio e Silvia Quattrosoldi per l'assidua assistenza nell'attività sperimentale e la grande gentilezza, disponibilità e competenza dimostrate nei miei confronti.

Ringrazio inoltre per l'assistenza tecnica la Prof. Valentina Siracusa, del dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Catania e il Dott. Massimo Gazzano, del CNR di Bologna.

Ringrazio infine i miei familiari per il loro supporto nel corso del mio lungo percorso formativo, finalmente giunto al termine.