

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

**Copolimeri statistici di p-vinilfenolo e
metilmetacrilato per la compatibilizzazione di
miscele polimeriche**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Flavio Floridia

RELATORE

Chiar.mo Prof. Daniele Caretti

Anno Accademico 2019-2020

A Cannavaro, un grande uomo

Abstract

I biopolimeri, al centro dell'attenzione del mondo scientifico, non sempre presentano caratteristiche paragonabili a quelle dei polimeri tradizionali quindi una tecnica molto diffusa che si pone l'obiettivo di migliorare le loro proprietà è il *blending*. Tuttavia, dalla miscelazione due polimeri possono risultare miscibili, parzialmente miscibili o immiscibili. Nel caso in cui fossero immiscibili una pratica comune è quella di aggiungere un compatibilizzante con l'obiettivo di ridurre le tensioni interfacciali, stabilizzare la morfologia e migliorare le proprietà.

Nello specifico PLA e PCL, immiscibili tra loro, presentano proprietà notevoli quindi il nostro contributo si inserisce in quest'ambito con l'obiettivo di progettare e sintetizzare nuovi compatibilizzanti, copolimeri statistici, composti da due unità monomeriche diverse a quelle che costituiscono il *blend*, tuttavia affini ognuna ad una delle due fasi. Al fine di studiare le loro potenziali attività compatibilizzanti i copolimeri sono stati aggiunti al *blend* PLA/PCL e sono state studiate le proprietà risultanti mediante analisi termiche, strutturali e morfologiche.

Indice

1. INTRODUZIONE	3
1.1. Biopolimeri.....	3
1.2. Acido Polilattico (PLA)	6
1.2.1. Sintesi acido lattico.....	6
1.2.2. Sintesi acido polilattico	7
1.3. Poli-caprolattone (PCL)	12
1.4. Leghe polimeriche (<i>blends</i>).....	13
1.4.1. <i>Blend</i> PLA-PCL.....	17
1.4.2. Determinazione di miscibilità mediante SEM.....	18
1.4.3. Determinazione della miscibilità mediante FT-IR	19
1.4.4. Determinazione della miscibilità mediante DSC	20
1.4.5. Compatibilizzazione	21
1.4.6. Compatibilizzazione di leghe PLA/PCL	25
1.5 Rapporti di reattività.....	29
1.5.1 Metodo Mayo-Lewis.....	31
1.5.2 Metodo Finemann-Ross	32
1.5.3 Metodo Kelen-Tudosh	32
2. SCOPO	34
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	35
3.1. Sintesi del monomero.....	35
3.2. Sintesi dei copolimeri.....	40
3.2.1. Caratterizzazione ¹ H-NMR	41
3.2.2. Determinazione rapporti di reattività.....	43
3.2.3. Determinazione del peso molecolare mediante GPC	45

3.2.4.	Caratterizzazione Termogravimetrica TGA	46
3.2.5.	Caratterizzazione termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione DSC.....	48
3.2.6.	Caratterizzazione spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata ATR	52
3.3.	Sintesi del copolimero 4-vinilfenolo/metilmetacrilato.....	53
3.3.1.	Caratterizzazione ¹ H-NMR	54
3.3.2.	Determinazione del peso molecolare mediante GPC	55
3.3.3.	Caratterizzazione termogravimetrica TGA	56
3.3.4.	Caratterizzazione termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione DSC.....	58
3.4.	Compatibilizzazione di miscele PLA/PCL	62
3.4.1.	Preparazione dei campioni	62
3.4.2.	Caratterizzazione termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione DSC.....	62
3.4.3.	Caratterizzazione mediante microscopia SEM.....	65
3.4.4.	Caratterizzazione spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata ATR	67
4.	PARTE SPERIMENTALE	69
4.1.	Sintesi del 4-(benzilossi)-benzaldeide.....	69
4.2.	Sintesi del 4-(benzilossi)-vinilbenzene (4-(BVB))	70
4.3.	Preparazione del copolimero 4-(BVB)/MMA	71
4.4.	Rimozione del gruppo protettore, sintesi del copolimero 4-(VF)/MMA.....	72
5.	CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE.....	73
6.	BIBLIOGRAFIA.....	75

1. INTRODUZIONE

1.1. Biopolimeri

“L’età dei polimeri”, dove con il termine polimeri vengono indicate le sostanze ad alto peso molecolare costituite da entità di base dette monomeri, viene fatta risalire al 1907 quando Leo Hendrik Baekeland inventò la bachelite che costituì la prima resina sintetica, la cui produzione industriale prese avvio negli anni Venti¹.

Fino al 1907 non si sapeva molto sulle macromolecole, ma dopo questa sensazionale scoperta anche la ricerca ha fatto dei grandi salti in avanti e la produzione dei polimeri si sviluppò in maniera esponenziale, sino ad arrivare oggi ad una produzione annua di circa 350 milioni di tonnellate². I monomeri utilizzati sino ai giorni nostri sono ottenuti principalmente da fonte petrolifera³, per ragioni prettamente economiche in quanto presentano fondamentalmente un basso costo ed i prodotti ottenuti hanno ottime proprietà meccaniche durabili nel tempo. Tuttavia, con il passare degli anni si è sempre più coscienti delle problematiche legate all’utilizzo del petrolio, come:

- effetti sul cambiamento climatico
- inquinamento⁴
- materia prima in via d’esaurimento
- prezzo in continua crescita

Cosciente di ciò il mondo scientifico ha incentrato la propria attenzione sempre di più sulla ricerca di nuovi prodotti polimerici ottenuti da fonte rinnovabile: i biopolimeri. Anche i consumatori hanno mostrato particolare interesse verso questi prodotti anche se il loro costo maggiore e le loro proprietà meccaniche generalmente inferiori rispetto ai prodotti tradizionali non rendono del tutto soddisfatti i consumatori.

Ma la domanda che spesso viene posta è: Cosa sono i biopolimeri?

Esistono due differenti criteri che definiscono un biopolimero:

- La fonte della materia prima
- La biodegradabilità del polimero

Quindi in accordo con *European Bioplastic* un materiale plastico lo possiamo definire come un biopolimero se è *bio-based*, biodegradabile o appartiene ad entrambe le famiglie⁵.

Tuttavia, bisogna specificare che non esiste una definizione univoca di prodotto *bio-based* o meno ma in pratica vengono definiti *bio-based* tutti quei prodotti organici nella quale il carbonio deriva da fonti rinnovabili mediante processi biologici. Esistono comunque degli standard ASTM (ASTM D6866-12 e ASTM D7026-04) che permettono di quantificare il contenuto di materiale *bio-based* all'interno di un oggetto, mediante la possibilità di determinare la presenza del carbonio-14, isotopo con tempo di metà vita di 5700 anni che può essere presente solo nei prodotti derivati da fonte rinnovabile e non da fonte fossile.

Inoltre, un polimero non viene considerato *bio-based* solo se viene prodotto direttamente mediante processo biologico, come ad esempio nel caso della produzione del poliidrossibutirrato, ma vengono considerati tali anche tutti quei polimeri ottenuti mediante polimerizzazione di monomeri *bio-based*, come ad esempio l'acido polilattico⁶. Infine, utilizzare materie prime derivanti da fonti rinnovabili è un parametro necessario ma non sufficiente per classificare il processo produttivo sostenibile, in quanto è necessario considerare anche altri due importanti fattori, come la fonte energetica utilizzata per alimentare il processo e il trattamento a fine vita di materie prime e reflui.

La biodegradazione, invece, è relativa al fine vita di alcuni materiali polimerici ed è standardizzata da una norma ASTM (ASTM D5488-94) che definisce un prodotto biodegradabile quando è capace di decomporsi in anidride carbonica, metano, acqua, composti inorganici o biomassa mediante enzimi o microorganismi in un determinato tempo e determinate condizioni. Proprio perché vengono utilizzati i microorganismi presenti nell'ambiente di smaltimento è sempre necessario specificare se la biodegradazione avviene nel suolo, nel mare o in luoghi adibiti allo smaltimento.

Inoltre, il fenomeno della biodegradazione avviene mediante due successivi meccanismi (figura 1):

- Frammentazione
- Mineralizzazione

Il meccanismo della frammentazione prevede due step consecutivi dove inizialmente le macromolecole vengono indebolite e successivamente frammentate per opera dell'umidità, di specifici enzimi, calore e luce solare.

La mineralizzazione invece avviene da parte della popolazione microbica che assimila completamente i frammenti di materiale plastico⁷.

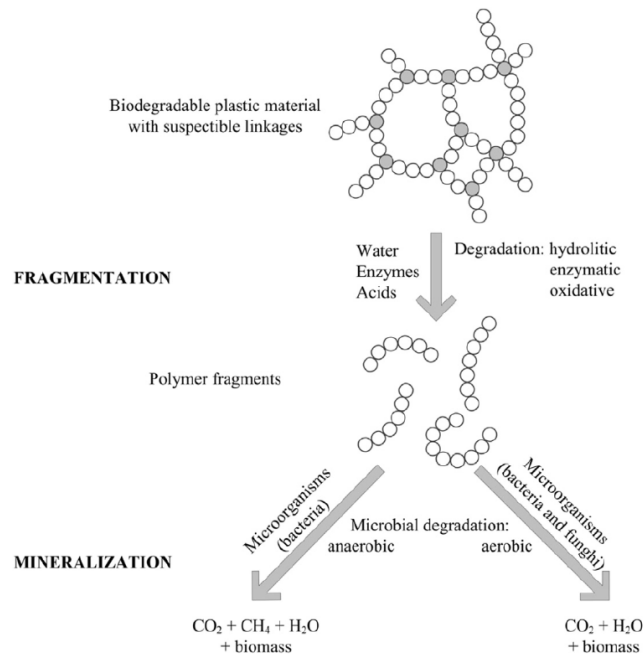


Figura 1: Fasi della biodegradazione

I biopolimeri, come il resto dei polimeri, vengono classificati in base a come rispondono al calore in termoplastici, termoindurenti o elastomeri e in base alla loro composizione in *blends*, compositi o laminati.

Tra questi polimeri si sente molto parlare oggi dell'acido polilattico (**PLA**) polimero *bio-based* e biodegradabile, il bio-polietilene ottenuto da fonte rinnovabile ma non biodegradabile e il poli-ε-caprolattone (**PCL**) proveniente da fonte petrolifera ma totalmente biodegradabile.

1.2. Acido Polilattico (PLA)

L'acido polilattico (figura 2), il cui *building block* è l'acido lattico, è un biopolimero termoplastico che possiede alta resistenza ed alto modulo e può essere lavorato mediante le comuni tecniche di lavorazione de polimeri.

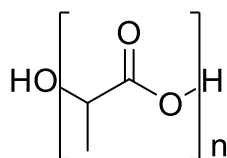


Figura 2: Struttura acido polilattico

1.2.1. Sintesi acido lattico

L'acido lattico può essere prodotto in due diversi modi:

- Mediante sintesi chimica, partendo da materie prime di origine petrolchimica
- Mediante fermentazione batterica, partendo da materie prime di origine naturale contenenti carboidrati

La sintesi chimica dell'acido polilattico prevede una reazione tra acido cianidrico e l'acetaldeide in presenza di una base a formare il lattonitrile, intermedio che viene distillato e successivamente idrolizzato in ambiente acido per formare l'acido lattico.

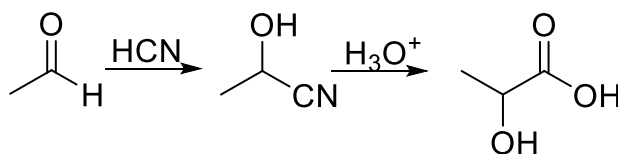


Figura 3: Schema di reazione sintesi acido lattico

Tuttavia, oggi l'acido lattico viene prodotto principalmente mediante fermentazione ed utilizza batteri, appartenenti al genere dei *Lactobacillus*, che ne permettono di ottenere alte rese. All'interno di questo genere di batteri esistono diverse specie che producono preferenzialmente in forma pura l'isomero L, l'isomero D (figura 4) o una miscela racemica di entrambi⁸; un motivo per il quale la sintesi chimica viene scartata è che non si riesce ad ottenere l'acido lattico in forma enantiopura.

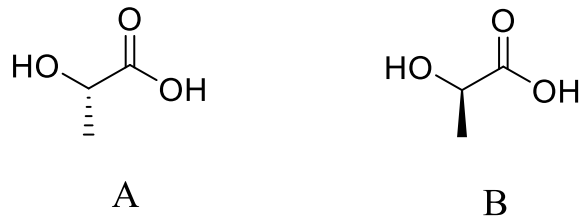


Figura 4: A) Struttura L-(+)-acido lattico B) struttura D-(-)-acido lattico

1.2.2. Sintesi acido polilattico

Per la sintesi dell'acido polilattico si conoscono due vie che sfruttano due reazioni diverse (figura 5):

- Reazione di policondensazione
- *Ring opening polymerization (ROP)*

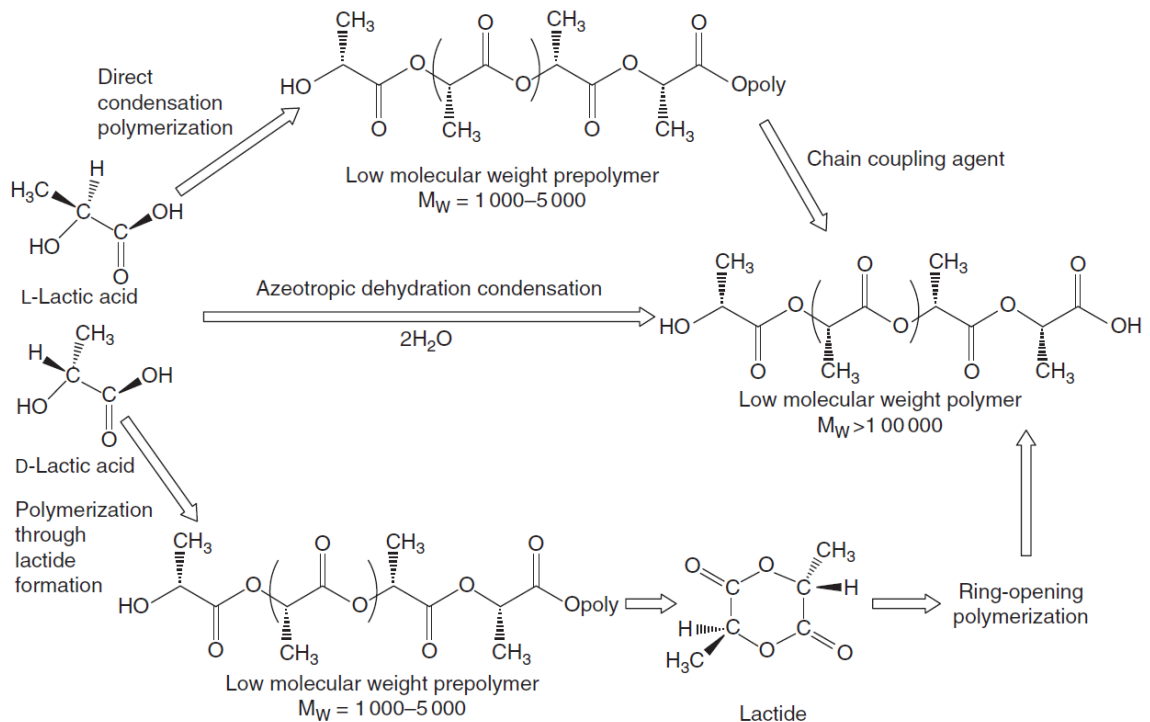


Figura 5: Metodi di sintesi per ottenere l'acido polilattico

La reazione di policondensazione dell'acido lattico è una reazione all'equilibrio termodinamico che porta alla formazione di una mole di acqua per ogni mole di acido lattico che reagisce. Al fine di spostare l'equilibrio di reazione verso il prodotto, l'acqua viene rimossa in continuo mediante l'utilizzo di alto vuoto e alta temperatura. Questa

via di sintesi non permette di ottenere PLA ad alto peso molecolare. L'utilizzo di catalizzatori favorisce inoltre l'attivazione di reazioni parassite. Il polimero ottenuto quindi presenta proprietà meccaniche inferiori rispetto a quelle attese⁹.

Al fine di ottenere un prodotto ad alto peso molecolare è possibile far reagire gli oligomeri ottenuti con estensori di catena (anidridi, epossidi e isocianati) che, reagendo con le funzionalità ossidriliche e carbossiliche terminali del polimero ne fanno aumentare il suo peso molecolare. Questo porta ad avere una reazione *multi-step* a discapito del costo del prodotto finale derivante della sua complessità date le numerose reazioni e purificazioni alla quale si andrebbe incontro.

In letteratura è noto un ulteriore processo che sfrutta una reazione di deidratazione e policondensazione azeotropica dell'acido lattico mediante l'uso di un appropriato solvente aprotico⁸. La reazione viene condotta a bassa pressione e 130°C per una durata di 24 h e permette di ottenere PLA ad alto peso molecolare, ma a causa dei costi particolarmente elevati non ha trovato applicazioni a livello industriale. La reazione di *ring opening polymerization*, ROP, ad oggi è la via di sintesi più utilizzata per ottenere PLA ad alto peso molecolare. Il monomero della reazione è il lattide, dimero ciclico dell'acido lattico che presenta due configurazioni otticamente attive, isomero L-(+) e D-(-), e una forma non otticamente attiva, *meso*. Al fine di produrre il monomero, inizialmente viene sintetizzato PLA a basso peso molecolare e successivamente mediante una reazione di depolimerizzazione è possibile ottenere il lattide. I diversi isomeri vengono ottenuti in percentuale diversa in base alla purezza dell'acido lattico di partenza, alla temperatura di reazione e al catalizzatore utilizzato per effettuare la reazione. Una volta ottenuto il lattide, mediante distillazione sottovuoto, è possibile separare la forma *meso* dagli isomeri L-(+) e D-(-) del lattide sfruttando i loro diversi punti di ebollizione.

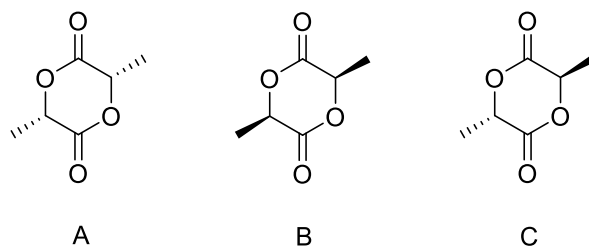


Figura 6: A) Struttura L-lattide B) struttura D-lattide C) struttura meso lattide

Una volta ottenuto il monomero in forma pura, il PLA quindi viene sintetizzato mediante una reazione d'apertura d'anello (figura 7). La reazione viene effettuata in massa e a seconda dell'iniziatore utilizzato varia il meccanismo e l'efficienza della polimerizzazione. I catalizzatori industrialmente più utilizzati sono stagno-2-etilsanoato o alluminio propossido che sfruttano il meccanismo di inserzione-migrazione mentre il vero iniziatore della reazione è un alcol in genere l'alcol laurilico.

L'alcol viene aggiunto insieme al catalizzatore al quale immediatamente si coordina portando alla formazione di un alcossido. Successivamente è il lattide a complessarsi al catalizzatore mediante l'ossigeno carbonilico portando ad un aumento della nucleofilicità e dell'elettrofilicità rispettivamente del gruppo alcossido e del gruppo carbonilico.

Questo fenomeno porterà all'inserzione dell'ossigeno alcossidico all'interno del legame estereo C-O, quindi all'apertura dell'anello, ottenendo come prodotto un dimero lineare dell'acido lattico, terminante da una parte con il gruppo dell'iniziatore R-O e dell'altra con un nuovo gruppo O-MX_n.

Le successive propagazioni avverranno mediante lo stesso meccanismo che porterà alla formazione del PLA.

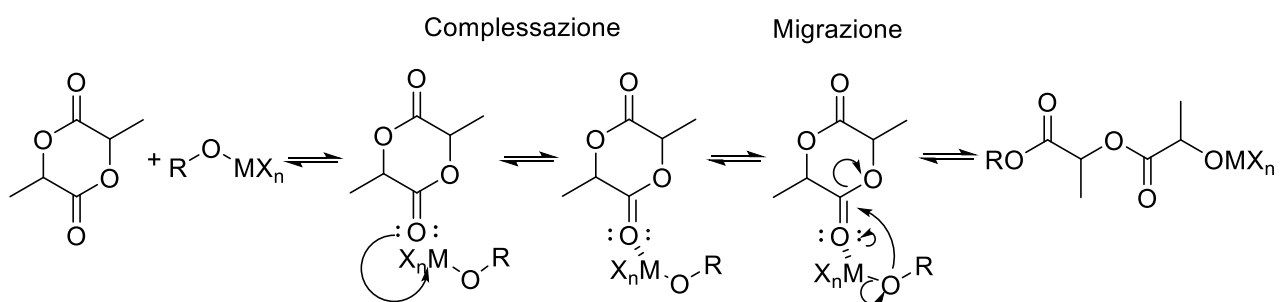


Figura 7: Meccanismo ROP

Questa via di sintesi permette di ottenere PLA ad alto peso molecolare con un'alta resa e una bassa racemizzazione. Inoltre, i catalizzatori utilizzati sono stati approvati da *Food and Drug Administration* per la produzione di materiali a contatto con gli alimenti.

Tuttavia, anche se lo stagno risulta poco tossico per le quantità utilizzate, soprattutto per applicazioni nel settore biomedicale, la ricerca sta indirizzando gli studi verso l'uso di

catalizzatori a base di enzimi come, per esempio, l'esterasi derivata dal fegato del suino¹⁰.

1.2.3. Proprietà del PLA

In base alla purezza enantiomerica del monomero e del tipo di catalizzatore utilizzato possiamo ottenere diversi tipi di PLA classificati, in base al loro ordine costituzionale e configurazionale (figura 8):

- PLLA
- PDLA
- PDLLA sindiotattico
- PDLLA atattico

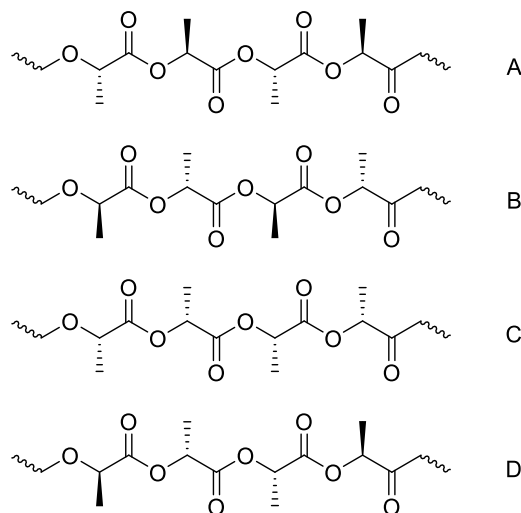


Figura 8: A) Struttura PLLA B) struttura PDLA C) struttura PDLLA sindiotattico D) struttura PDLLA atattico

Ogni tipo di PLA ottenuto presenterà delle proprietà termiche e meccaniche specifiche che saranno strettamente correlate al peso molecolare e all'ordine strutturale delle macromolecole, quindi al grado di cristallinità del polimero ottenuto, alla dimensione delle sferuliti e alla loro morfologia.

Il PLLA, costituito dall'isomero L dell'acido lattico, è un polimero semicristallino (cristallinità massima 40%), con temperatura di fusione intorno ai 173-178° C e presenta un range di temperatura di transizione vetrosa tra 50° C e 60° C. La presenza di impurezze dal punto di vista configurazionale ne comportano una diminuzione del grado

di cristallinità, della temperatura di fusione e transizione vetrosa. Se dell'isomero-D ne è presente una quantità superiore al 15% il polimero risulta totalmente amorfo.

Il PLLA, sembrerebbe essere, grazie al suo grado di cristallinità, modulo elastico e durezza, un valido sostituto dei polimeri derivanti dal petrolio ma la sua elevata fragilità ne sta limitando il suo uso.

Il PDLA, costituito dall'isomero D dell'acido lattico, presenta proprietà analoghe al PLLA ma viene prodotto in piccolissime quantità in quanto l'isomero D dell'acido lattico presenta un costo particolarmente elevato rispetto all'isomero L.

Il PDLLA sindiotattico e il PDLLA atattico invece, sono costituiti da entrambi gli isomeri dell'acido lattico. Mentre il PDLLA sindiotattico presenta un certo grado di cristallinità, data la sua regolarità configurazionale, il PDLLA atattico è totalmente amorfo. Entrambi i polimeri, tuttavia, presentano proprietà termiche e meccaniche che non sono paragonabili a quelle del PLLA e PDLA.

Inoltre, tra tutte le proprietà del PLA ne è presente una, forse la più importante, che ne accomuna tutte le classi: la biodegradabilità.

È noto che il PLA degrada a causa di diversi agenti come il calore, la luce visibile, i raggi UV e gli agenti chimici che in un certo senso facilitano il processo di biodegradazione mediante gli organismi biologici.

Questo ha fatto sì che il PLA suscitò particolare interesse oltre per la sua origine da fonte rinnovabile anche per la sua biodegradabilità trovando largo impiego sia per applicazioni domestiche, agricole e biomediche.

Dopo l'approvazione di Food and Drug Administration per l'uso del PLA per applicazioni *food contact*, in campo alimentare il PLA grazie alle sue proprietà meccaniche e alla sua morbidezza al tatto è stato considerato un valido sostituto del PET. Ad oggi, infatti, in commercio è possibile trovare contenitori per yogurt, film per imballaggi alimentari e bottiglie d'acqua o succhi di frutta prodotti in PLA¹¹.

In campo agricolo il PLA invece viene utilizzato per la produzione dei teli per la pacciamatura. La pratica fu introdotta nel 1950 per aumentare la produzione di frutta e verdura, in quanto l'uso di questi teli previene la nascita di erbacce e porta al mantenimento di un microclima che migliora il controllo del livello dell'acqua nel suolo, dei nutrienti e la struttura fisica del suolo. Inizialmente venivano prodotti in polietilene,

tuttavia successivamente sono stati sollevati dei dubbi sulla loro sostenibilità economica ed ambientale perché una volta utilizzati dovevano essere obbligatoriamente rimossi. Per questo motivo negli anni il polietilene è stato sostituito dal PLA, in quanto anche se presenta un costo maggiore, dopo il suo uso non è necessario rimuoverlo dato che è capace di biodegradarsi totalmente nel suolo¹².

Inoltre, grazie ad una sua proprietà ancora non discussa, la biocompatibilità, il PLA è diventato di fondamentale importanza anche nel campo biomedicale. Un materiale si definisce biocompatibile quando interagendo con l'organismo in cui è ospite non provoca nessun effetto dannoso sulle funzioni vitali. Essendo biocompatibile ed in grado di degradarsi in specifiche condizioni e con cinetiche note, il PLA viene utilizzato come ingrediente per la produzione di farmaci a rilascio controllato.

In conclusione, il PLA, oggi, è sempre più utilizzato in diversi settori con la prospettiva di avere un ruolo sempre più da protagonista nel mercato mondiale.

1.3. Poli-caprolattone (PCL)

Il poli(ϵ -caprolattone) (figura 9) è un poliesteri alifatico ottenuto da fonte fossile e degradabile per scissione enzimatica dei gruppi esterei. Il suo *building block* è l' ϵ -caprolattone, estere ciclico a 6 atomi di C, fatto polimerizzare mediante *ring opening polymerization*, ROP, attraverso l'uso di catalizzatori come zinco alcossido o stagno(II)-2-etilesanoato.

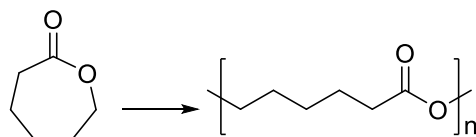


Figura 9: Schema di polimerizzazione di poli(ϵ -caprolattone)

Il PCL è un polimero semicristallino (cristallinità massima 50%) e presenta una temperatura di fusione di 60° C, che non gli permette di essere utilizzato per applicazioni ad alta temperatura, una temperatura di transizione vetrosa di - 60° C⁴ e una densità di circa 1,1 g/cm³. Inoltre, in maniera direttamente proporzionale al suo peso molecolare

il PCL mostra un elevato allungamento a rottura che va dal 400 al 900% ed un carico a rottura che va dai 13 ai 30 MPa¹³.

Il PCL presenta di contro un inconveniente che non passa inosservato come la difficoltà di lavorarlo con le convenzionali tecniche usate per i materiali termoplastici come *film blowing* e *blow molding* in quanto presenta una bassa resistenza del fuso allo scorrimento sopra i 130° C; inoltre presenta una lenta velocità di cristallizzazione che comporta un aumento di cristallinità nel tempo facendo variare dimensioni e proprietà dell'oggetto prodotto.

Come nel caso del PLA però, anche se il PCL non presenta ottime proprietà meccaniche per certe applicazioni, grazie alla sua biodegradabilità e biocompatibilità ha trovato largo impiego in campo biomedico e nell'ingegneria tissutale.

Nell'ingegneria tissutale ad esempio viene utilizzato il PCL per la produzione di *scaffold*, ovvero materiali con una microstruttura specifica capaci di guidare la rigenerazione di un tessuto come ad esempio pelle, cartilagine ed ossa,

1.4. Leghe polimeriche (*blends*)

Ad oggi i *blends* polimerici, miscele di almeno due sostanze dove il polimero in minor quantità è almeno il 2% in peso, ricoprono circa il 30% del mercato mondiale degli oggetti costituiti da materiale polimerico. La ragione per la quale è possibile giustificare una percentuale così alta di utilizzo dei *blends* polimerici è la possibilità di ottenere da materiali polimerici già esistenti determinate proprietà termiche e meccaniche specifiche senza scomodare la sintesi di un nuovo materiale polimerico, portando di conseguenza ad un abbassamento dei costi del prodotto finale. Inoltre, il *blending* offre vantaggi in termini di rapidi cambi di formulazione, flessibilità di impianto e elevata produttività in base alle esigenze di mercato¹⁴.

Quando si parla di *blends* polimerici bisogna fare attenzione al fatto che esistono sistemi miscibili, parzialmente miscibili o immiscibili.

Un sistema viene definito miscibile quando dalla miscelazione di due o più polimeri si ottiene una miscela omogenea monofasica, mentre quando si va incontro a dispersioni polimero/polimero il sistema viene definito immiscibile.

Per osservare una miscela omogenea monofasica le condizioni necessarie sono due:

- La prima condizione è governata dalla seconda legge della termodinamica ed impone che la variazione di energia libera di mescolamento sia un valore negativo

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$$

Dove ΔH_m si riferisce al contributo entalpico, T è la temperatura della miscela e ΔS_m è il contributo entropico

- La seconda condizione, necessaria per assicurare la stabilità del sistema prevenendo successive separazioni di fase, è:

$$\left(\frac{\delta^2 G_m}{\delta^2 \Phi} \right)_{T,P} > 0$$

Dove Φ rappresenta la frazione volumetrica dei componenti del sistema.

Il modello più semplice per poter determinare sperimentalmente il valore di ΔG_m è quello di Flory-Huggins espresso dalla formula

$$\frac{\Delta G_m}{RTn_0} = \frac{\Phi_1}{r_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{r_2} \ln \Phi_2 + \chi \Phi_1 \Phi_2$$

Dove r è il grado di polimerizzazione e χ è il parametro di interazione binaria.

I primi due termini esprimono il contributo entropico mentre l'ultimo termine esprime il contributo entalpico.

Analizzando i diversi termini della formula è possibile affermare che il contributo entropico sia un valore negativo ma estremamente piccolo in quanto per un sistema polimerico il grado di polimerizzazione in genere è elevato e il logaritmo naturale di un numero minore di 1 è un valore negativo, di conseguenza il comportamento della miscela dipenderà dal valore del contributo entalpico.

Tale contributo, a differenza di quello entropico, può essere sia esotermico, $\Delta H_m < 0$, che endotermico, $\Delta H_m > 0$, in relazione al fatto che il parametro di interazione binaria può assumere valori positivi o negativi in base al sistema preso in analisi.

Se tra le macromolecole sono presenti delle interazioni forti come legami ad idrogeno, interazioni dipolo-dipolo o ioniche il parametro di interazione binaria è negativo, $\chi < 0$, quindi il sistema è miscibile; invece se sono presenti delle interazioni deboli, o addirittura in assenza di interazioni il contributo entalpico è positivo, $\chi > 0$, ed il sistema sarà miscibile solo se questo valore sarà inferiore ad un certo valore critico.

Il valore di questo parametro χ è dato dalla somma di tre contributi quali:

- Interazioni dispersive
- Interazioni di volume libero
- Interazioni specifiche

Questi contributi, è noto, che dipendono non solo dai polimeri in esame ma intrinsecamente anche da composizione della miscela, temperatura e pressione. Questo vuol dire che una variazione di questi contributi potrebbe portare ad una separazione di fase. È possibile osservare infatti un esempio schematico di diagramma di fase dove sono presenti tre regioni differenti e due valori di temperatura critica (figura 10):

- Una regione miscibile di singola fase tra le due curve binodali
- Quattro regioni metastabili tra le curve binodali e le spinodali
- Due regioni separate di immiscibilità, delimitate dalle curve spinodali
- Una *lower critical solution temperature (LCST)*
- Una *upper critical solution temperature (UCST)*

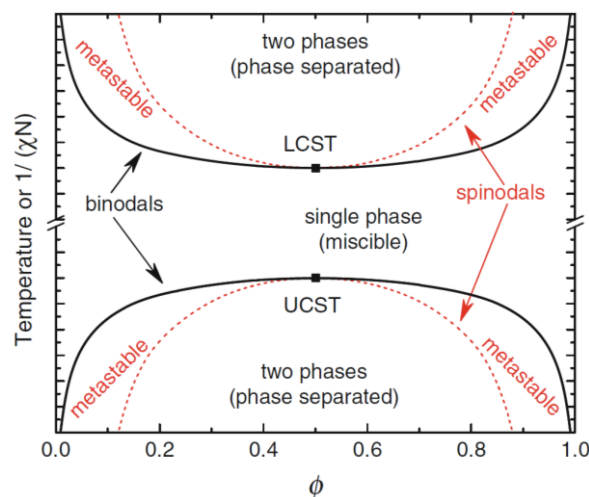


Figura 10: Diagramma di fase con UCST e LCST

Nel caso della *lower critical solution temperature*, LCST, la separazione di fase avviene con un incremento della temperatura mentre nel caso della *upper critical solution temperature*, UCST, la separazione di fase avviene con una diminuzione.

La temperatura, tuttavia, influisce sui contributi del parametro di interazione binaria in maniera differente se abbiamo un sistema a basso od alto peso molecolare. Con molecole a basso peso molecolare le interazioni di dispersione e di volume libero sono predominanti e il parametro di interazione binaria viene intersecato in due punti portando alla formazione di due valori critici di temperatura, UCST e LCST.

Per contro invece la miscibilità dei *blends* polimerici dipende dal contributo delle interazioni specifiche, il cui valore, negativo, diminuisce con l'aumentare della temperatura andando a bilanciare gli altri due contributi. Questo fenomeno comporta la presenza di una sola temperatura critica, UCST o LCST.

L'effetto della pressione nel diagramma di fase sarà differente in base al *blend* che stiamo prendendo in analisi. Se il parametro di interazione binaria è negativo la regione di miscibilità sarà più grande se il sistema è sottoposto a compressione, mentre se è positivo sarà più grande con una pressione ridotta.

In conclusione, non esiste una coppia di polimeri che siano totalmente miscibili o immiscibili ma una serie di condizioni alla quale una coppia di polimeri sarà miscibile o immiscibile.

Il fenomeno della separazione di fase può avvenire con due meccanismi differenti:

- Separazione di fase binodale
- Separazione di fase spinodale

Il primo meccanismo di separazione di fase avviene quando un sistema monofasico entra dentro la zona instabile e consiste in un processo di nucleazione ed accrescimento dei domini cristallini.

Il secondo meccanismo invece avviene quando un sistema monofasico entra dentro la zona metastabile. A differenza del primo questo meccanismo è istantaneo con fluttuazioni infinitesimali di composizione che portano alla formazione di aggregati con una più elevata concentrazione di molecole simili¹⁵.

1.4.1. Blend PLA-PCL

Come anticipato nel paragrafo 1.2.3 il PLA grazie al suo grado di cristallinità, rigidità e durezza viene paragonato al PET. A frenarne il suo impiego è la sua fragilità con un allungamento a rottura minore del 10%, quindi per questo motivo il PLA viene miscelato con plasticizzanti o con altri materiali polimerici come ad esempio il poli(ϵ -caprolattone) per migliorare significativamente questa proprietà.

Questa lega è molto studiata in quanto la flessibilità del PCL potrebbe compensare la fragilità del PLA, ma sfortunatamente questi due materiali polimerici risultano immiscibili, data l'assenza di interazioni tra i due polimeri, in ampi range di temperatura, concentrazione e pesi molecolari.

Un *blend* immiscibile è caratterizzato da una semplice alterazione della sua morfologia durante la lavorazione, comportando un'impossibile riproducibilità del prodotto finale, presenza di fasi grossolane e una scarsa adesione tra esse; questo comporta la formazione di fratture lungo l'interfaccia quando delle tensioni vengono applicate al prodotto finale. Inoltre, in una lega immiscibile i polimeri costituenti si comporteranno in maniera del tutto autonoma in termini di cristallizzazione, temperatura di transizione vetrosa e fusione.

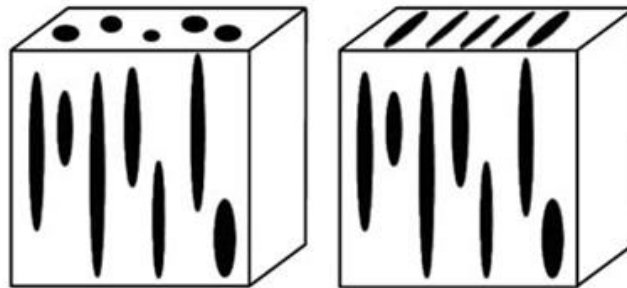


Figura 11: Rappresentazione della alterazione morfologica durante la lavorazione

Sperimentalmente l'immiscibilità delle leghe polimeriche può essere studiata mediante l'uso di diverse analisi quali ad esempio:

- Microscopia SEM
- Spettrofotometria FT-IR
- Analisi DSC

1.4.2. Determinazione di miscibilità mediante SEM

Il *blend* PLA/PCL è stato analizzato mediante un microscopio elettronico a scansione (SEM) dopo aver effettuato una frattura criogenica del materiale. Mediante questa tecnica di analisi è possibile studiare la morfologia superficiale del campione.

Sono stati preparati *blends* di PLA/PCL a diversa composizione (70/30, 50/50, 30/70) per valutare la presenza di differenze o analogie tra i diversi campioni.

Tutti i *blends* presentano una morfologia *sea island* tipica dei *blends* immiscibili dove la fase presente in quantità minore si presenta come delle goccioline disperse nella matrice, con una netta separazione di fase¹⁶.

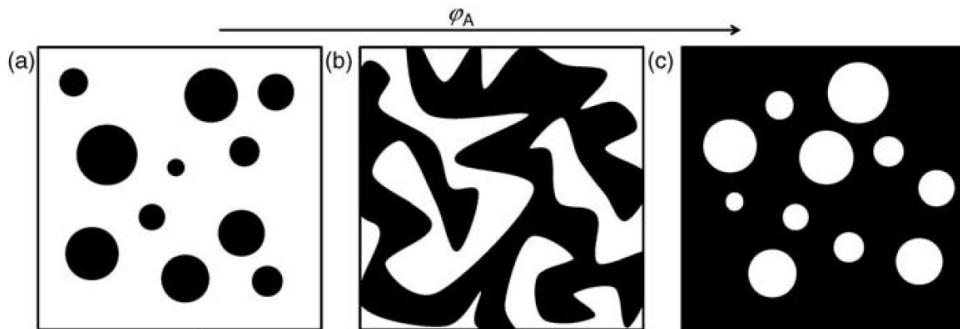


Figura 12: Rappresentazione di tipiche strutture di *blends* polimerici immiscibili a diversa composizione

a) PLA/PCL 70/30 b) PLA/PCL 50/50 c) PLA/PCL 30/70

In particolare, come è possibile osservare schematicamente dalla figura 12, il *blend* a composizione 30/70 mostra la formazione di sfere di PLA a diversa dimensione, da 1 a 10 μm , immerse nella matrice continua di PCL. Per il *blend* a composizione 50/50 possiamo osservare una fase continua per entrambi i materiali, con la presenza di piccole sfere irregolari, osservabili solo con grandi ingrandimenti. Infine, il *blend* a composizione 70/30 mostra una inversione di fase, con goccioline di PCL immerse nella matrice continua di PLA a conferma della forte incompatibilità tra i due polimeri.

Nella successiva figura 13 sono riportate le immagini reali delle tre micelle a diversi ingrandimenti¹⁷.

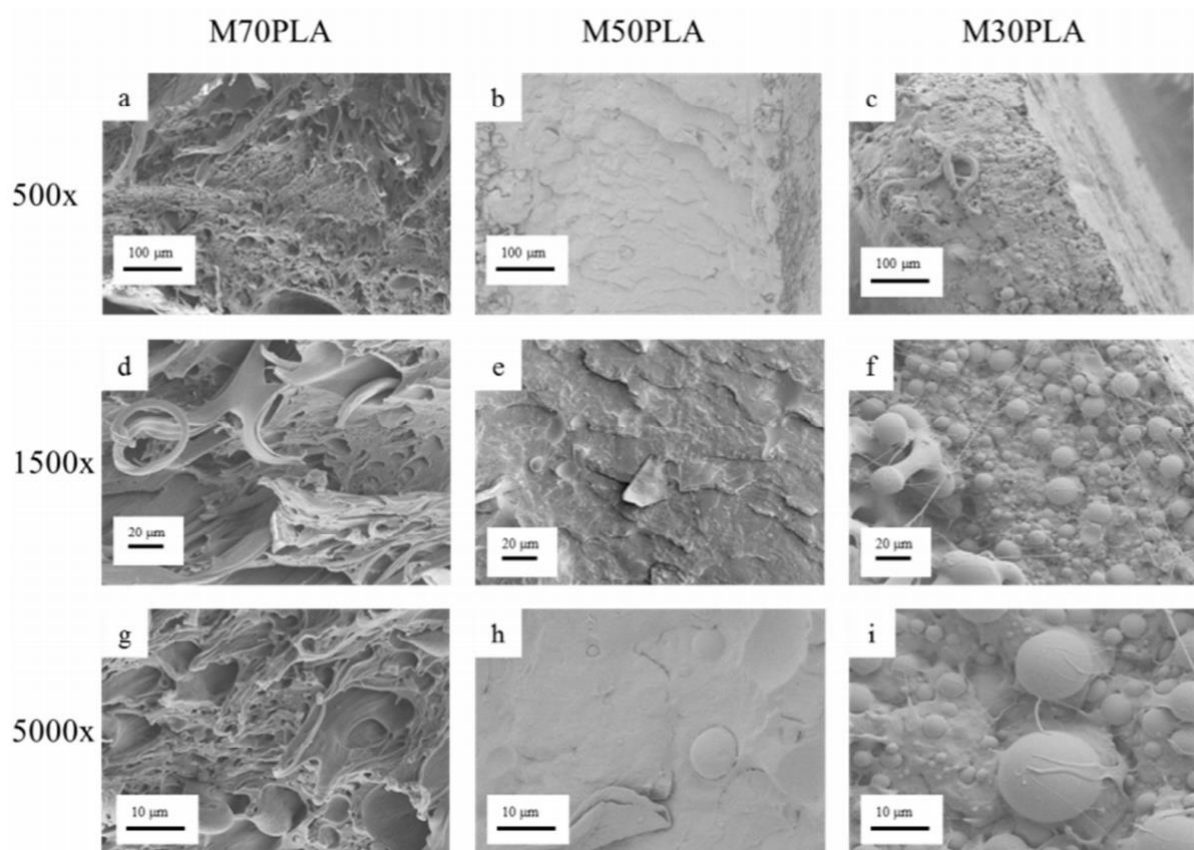


Figura 13: Immagini SEM del blend PLA/PCL a diversa concentrazione A) PLA/PCL 70/30 B) PLA/PCL 50/50 C) PLA/PCL 30/70 con i corrispettivi ingrandimenti

1.4.3. Determinazione della miscibilità mediante FT-IR

È possibile investigare la miscibilità di un *blend* polimerico anche mediante analisi FT-IR. In letteratura sono stati analizzati inizialmente il PLA e il PCL puri per determinare i picchi caratteristici che li descrivono e successivamente i *blends* PLA/PCL a diversa composizione (80/20, 60/40, 40/60, 20/80) (figura 14).

Tra i picchi caratteristici del PLA e del PCL abbiamo i picchi relativi allo stretching del C-H, a 2995 cm^{-1} per il PLA e a 2445 cm^{-1} per il PCL, e alla vibrazione del doppio legame C=O, a 1755 cm^{-1} per il PLA e 1723 per il PCL. Quando un *blend* è miscibile ci si aspetta uno shift di alcuni dei picchi relativi ai gruppi che interagiscono tra loro, ma in questo caso, come ulteriore conferma dell'immiscibilità tra i due polimeri, è possibile osservare l'ottenimento di spettri dati dalla somma pesata dello spettro del PLA e del PCL puri¹⁸.

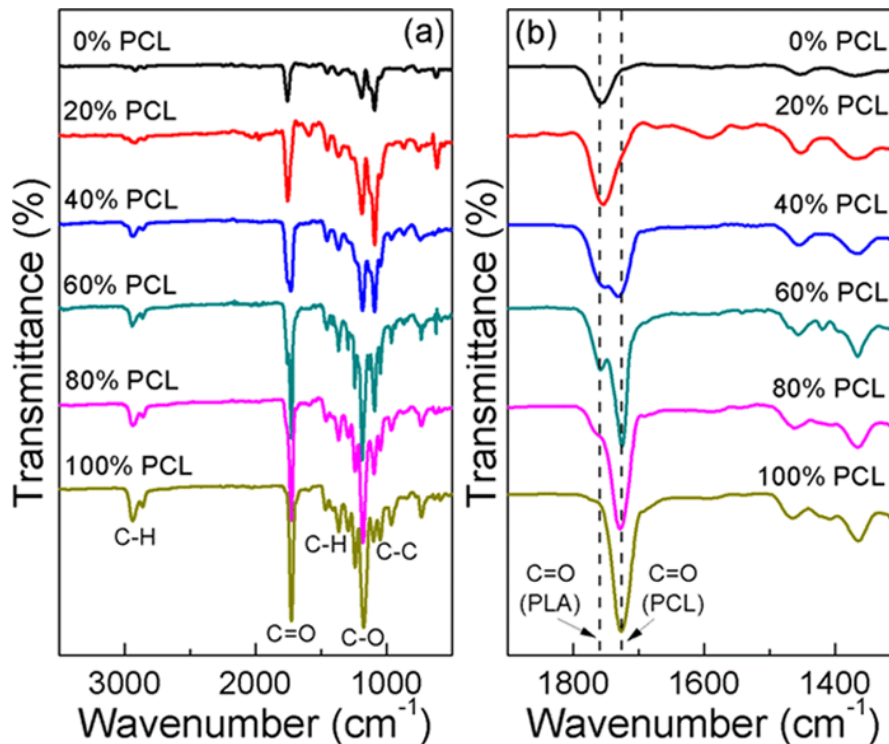


Figura 14: Spettri FT-IR del blend PLA/PCL a diversa concentrazione

1.4.4. Determinazione della miscibilità mediante DSC

Anche mediante l'uso delle analisi termiche è possibile studiare la miscibilità dei *blends* polimerici. In specifico valutando le temperature di transizione vetrosa, cristallizzazione e fusione dei rispettivi polimeri mediante i termogrammi ottenuti con calorimetria differenziale a scansione, DSC, è possibile fare delle ipotesi a riguardo.

Come è possibile vedere dalla figura 15 in letteratura sono state riportate le proprietà termiche del PLA e PCL puri per poi confrontarle con le proprietà termiche dei *blends* a diversa composizione.

Il termogramma del PLA presenta un flesso a 60°C relativo alla sua T_g e un picco a 150°C relativo alla sua T_f, mentre per quanto riguarda il PCL non è possibile osservare la sua T_g in quanto è ad una temperatura inferiore a quella della scansione, tuttavia è presente il suo picco di fusione a 60°C.

Analizzando i *blends* a diversa composizione, questi mostrano tutti la presenza dei due picchi di fusione indipendenti relativi ai due polimeri ad ulteriore conferma della loro immiscibilità.

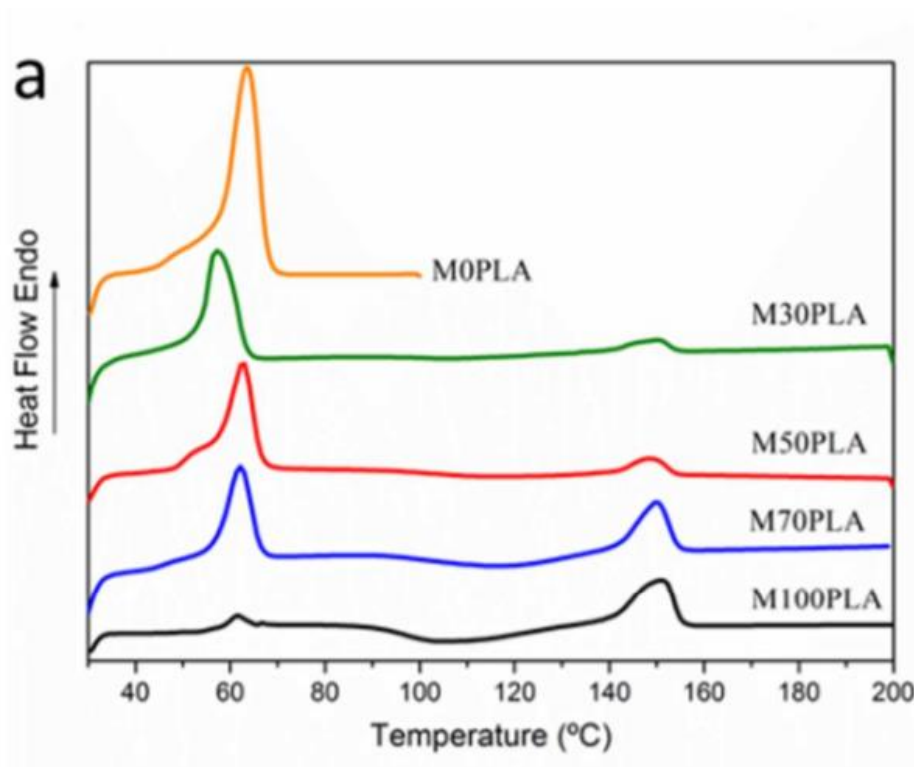


Figura 15: Curve DSC del blend PLA/PCL a diversa concentrazione: M0PLA (PLA/PCL 0/100) M30PLA (PLA/PCL 30/70) M50PLA (PLA/PCL 50/50) M70PLA (PLA/PCL 70/30) M100PLA (PLA/PCL 100/0)

1.4.5. Compatibilizzazione

Ad oggi la tecnica più utilizzata per migliorare le proprietà di un *blend* immiscibile è la compatibilizzazione, effettuata mediante due strategie diverse che differiscono per l'origine del compatibilizzante e prendono il nome di:

- Compatibilizzazione additiva
- Compatibilizzazione reattiva

L'utilizzo di un compatibilizzante tende a ridurre le tensioni interfacciali per ottenere una fase finemente dispersa, a stabilizzare la morfologia al fine di evitare sue alterazioni durante la lavorazione e migliorare l'adesione tra le fasi allo stato solido per facilitare il trasferimento dello stress da una fase all'altra, migliorando le proprietà meccaniche del prodotto.

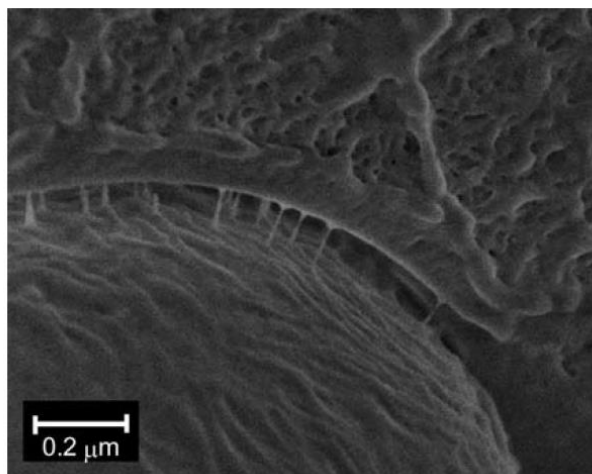


Figura 16: Immagine SEM del blend PS/PE compatibilizzato

La prima strategia prevede di aggiungere un compatibilizzante che in genere è un copolimero a blocchi, statistico o aggraffato precedentemente sintetizzato, al *blend*.

I copolimeri a blocchi sono i più utilizzati, e per risultare efficienti nel diminuire le tensioni interfacciali tra le fasi, i blocchi devono risultare miscibile rispettivamente con la fase con la quale sono in contatto. Per esempio, osservando la figura 17 il blocco C deve risultare miscibile con il polimero A e il blocco D con il polimero B. Inoltre, per risultare miscibili il blocco C e D non devono essere necessariamente identici ai polimeri A e B, ma l'importante è che siano presenti rispettivamente delle interazioni tra le macromolecole che sono in contatto tra di loro.

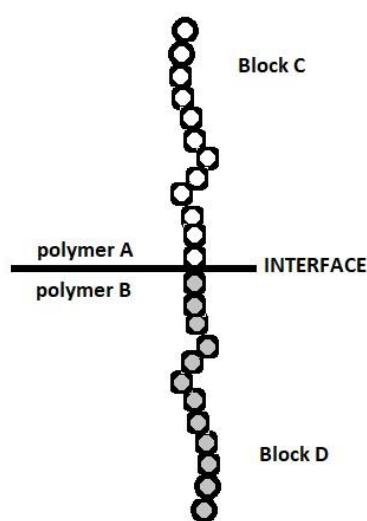


Figura 17: Disposizione di un copolimero a blocchi all'interfase di un blend polimerico

L'efficienza del compatibilizzante può essere studiata graficando la dimensione dei domini della fase dispersa in funzione della concentrazione del compatibilizzante SBS o SEBS (figura 18).

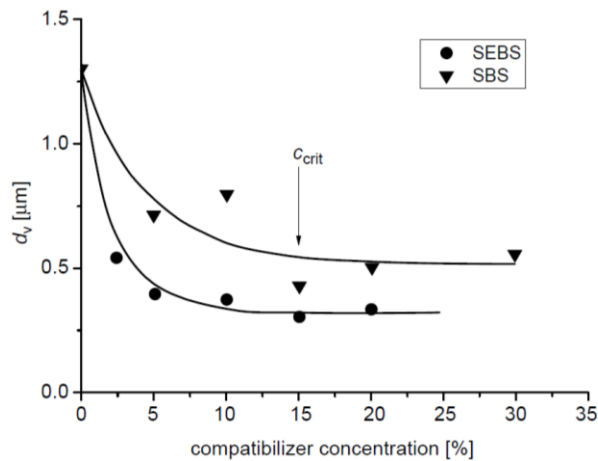


Figura 18: Influenza della concentrazione del compatibilizzante sulle dimensioni dei domini di fase dispersa nel blend PS/EPR 90/10

Mediante fenomeni diffusivi il compatibilizzante precedentemente mescolato con il *blend* tenderà a depositarsi all'interfaccia causando una diminuzione delle dimensioni dei domini di fase dispersa. Inoltre, aumentando la concentrazione di compatibilizzante è possibile osservare una diminuzione della dimensione delle particelle sino ad una concentrazione critica (concentrazione alla quale l'interfase ne è satura) dove la dimensione delle particelle resterà costante e il compatibilizzante tenderà a raggrupparsi in micelle. Questa strategia per quanto semplice essa possa inizialmente sembrare non lo è, in quanto bisogna considerare gli svantaggi che essa nasconde.

Il primo riguarda la sintesi di un nuovo copolimero che comporta un costo e un tempo di sviluppo non indifferente.

Inoltre, il copolimero deve diffondere all'interfase, ma essendo un prodotto ad alto peso molecolare il tempo necessario per fare avvenire questo fenomeno in genere è maggiore del tempo tipico di estrusione per la miscelazione di un *blend* polimerico (2-5 minuti).

Come ultimo svantaggio bisogna determinare la concentrazione critica, onde evitare la formazione di micelle, che comporterebbero un aumento di viscosità ed una diminuzione di efficienza di compatibilizzazione e delle proprietà meccaniche oltre che di un costo maggiore dovuto all'impiego di materiale non necessario.

Per questo motivo in genere non viene aggiunta mai una quantità superiore al 10% in peso del compatibilizzante.

Dato i problemi mostrati dalla prima strategia, la via più utilizzata industrialmente è la compatibilizzazione reattiva, dove il compatibilizzante viene generato *in situ* ed è possibile utilizzare un polimero reattivo o una molecola a basso peso molecolare reattiva.

Nel caso specifico di un polimero reattivo è possibile ottenere un copolimero sia a blocchi che aggraffato e non è necessario che ogni pendaglio reagisca con una fase del *blend* ma sarà sufficiente che un polimero sia miscibile con una fase del *blend* e che l'altro polimero reagisca con la seconda. A differenza della tecnica precedentemente descritta, qui troviamo il vantaggio che il compatibilizzante non tende a formare micelle e si forma solo all'interfase. Inoltre, a differenza dei copolimeri già formati i polimeri reattivi presentano una viscosità molto minore che gli permettono di diffondere all'interfase molto più rapidamente rendendo sufficiente il tempo di miscelazione del *blend* nell'estrusore per rendere la compatibilizzazione efficiente. Anche questa strategia però presenta degli svantaggi in quanto data l'elevata reattività dei gruppi terminali dei copolimeri formati questi tendono a produrre delle strutture reticolate che risultano deleterie per la miscelazione del *blend*, inoltre la presenza di residui di polimeri che non hanno reagito vanno a peggiorare le proprietà meccaniche del *blend*.

Infine, come precedentemente anticipato è possibile aggiungere una molecola a basso peso molecolare reattiva come compatibilizzante generato *in situ* che vada a reagire con entrambi i componenti del *blend*. I perossidi organici sono le molecole a basso peso molecolare più utilizzati e reagiscono mediante reazioni radicaliche. Questa strategia, usando molecole a basso peso molecolare ha il vantaggio che il loro tempo di diffusione verso l'interfase è rapido, è però meno utilizzata a livello industriale in quanto risulta difficile, se non impossibile, controllare la selettività delle molecole utilizzate.

In tutti i casi descritti è possibile studiare l'avvenuta compatibilizzazione di un *blend* polimerico mediante l'uso delle stesse tecniche usate per studiare la miscibilità di due polimeri.

1.4.6. Compatibilizzazione di leghe PLA/PCL

In letteratura è possibile trovare diversi lavori sulla compatibilizzazione del blend PLA/PCL mediante entrambe le strategie precedentemente descritte.

Come compatibilizzanti precedentemente sintetizzati sono stati utilizzati fondamentalmente copolimeri a blocchi, come per esempio PLLA-b-PCL, PLLA-b-PC, PCL-b-Poli-1,4-butandiolo e tanti altri; ognuno ha permesso di ottenere *blends* con proprietà differenti^{19, 20}.

Uno dei primi compatibilizzanti usati è stato il copolimero a blocchi PLLA-b-PCL e il *blend* è stato caratterizzato mediante analisi DSC e SEM.

Nello specifico il *blend* in esame è costituito da PLA/PCL 70/30 al quale è stata aggiunta una quantità crescente di compatibilizzante (0 phr, 5 phr, 10 phr, 15 phr). Dall'analisi DSC (figura 19) è stato possibile evincere che la presenza del compatibilizzante sino ad una concentrazione di 10 phr porta ad una diminuzione dell'area del picco endotermico di fusione del PCL, quindi una minore cristallizzazione, mentre una concentrazione maggiore del 10 phr comporta un rispettivo aumento dell'area. Questo fenomeno può essere spiegato con un'avvenuta interazione tra il compatibilizzante e i polimeri del *blend*.

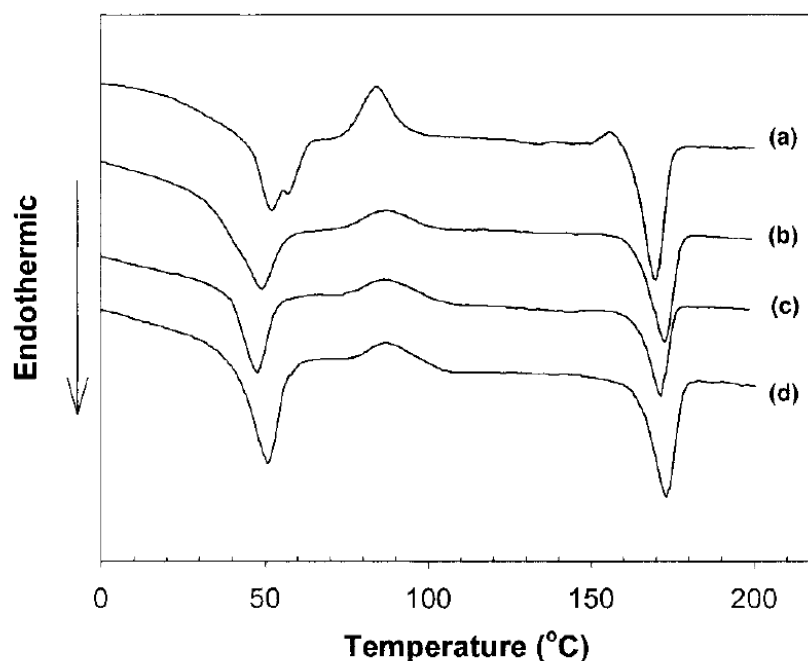


Figura 19: Curve DSC del blend PLA/PCL 70/30 a diverse concentrazioni di compatibilizzante A) 0 phr , B) 5 phr C) 10 phr D) 15 phr

Mediante analisi SEM determinando le dimensioni dei domini di fase dispersa in funzione della concentrazione di compatibilizzante, è possibile osservare un trend simile a quello ottenuto mediante analisi DSC.

Infatti, dalla figura 20 è possibile osservare una diminuzione della dimensione dei domini di fase dispersa quando il *blend* viene miscelato fino a 10 phr di compatibilizzante, mentre si osservano domini di dimensione maggiore quando vengono aggiunti 15 phr di compatibilizzante. Questo comportamento può essere collegato alla formazione di micelle quando una concentrazione maggiore di quella critica di compatibilizzante viene aggiunta al *blend*. Tuttavia, nella figura 20 (d) non sono osservabili micelle di dimensioni di 1-2 micrometri nella matrice di PLA, in quanto potrebbero essere disciolte nei domini di fase dispersa del PCL¹⁹.

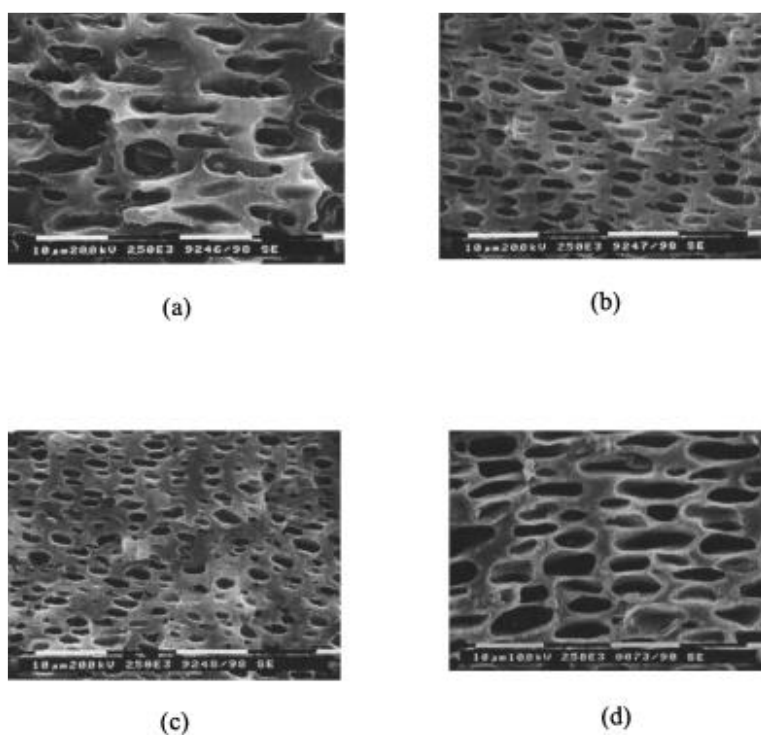


Figura 20: Immagini SEM del blend PLA/PCL 70/30 a diverse concentrazioni di compatibilizzante a) 0%phr b) 5%phr c)10%phr d) 15% phr

Effetti diversi sono stati osservati utilizzando PCL-b-Poli-1,4-butandiolo come compatibilizzante. In questo caso specifico sono stati presi in analisi campioni di PLA/PCL 80/20 e PLA/PCL/Compatibilizzante 75/20/5.

Dalle curve DSC dei due campioni è stato determinato un aumento dell'area del picco esotermico del PCL nel sistema compatibilizzato ma mediante analisi SEM sono state osservate dimensioni pressoché costanti del dominio della fase dispersa. Tuttavia, confrontando le proprietà meccaniche dei due *blends* (figura 21) è possibile ipotizzare un'avvenuta compatibilizzazione, in quanto i valori del modulo elastico, resistenza allo snervamento e rottura sono minori ma simili mentre il valore di allungamento a rottura è decisamente maggiore passando dal 15% al 105% a seguito dell'aggiunta del compatibilizzante²⁰.

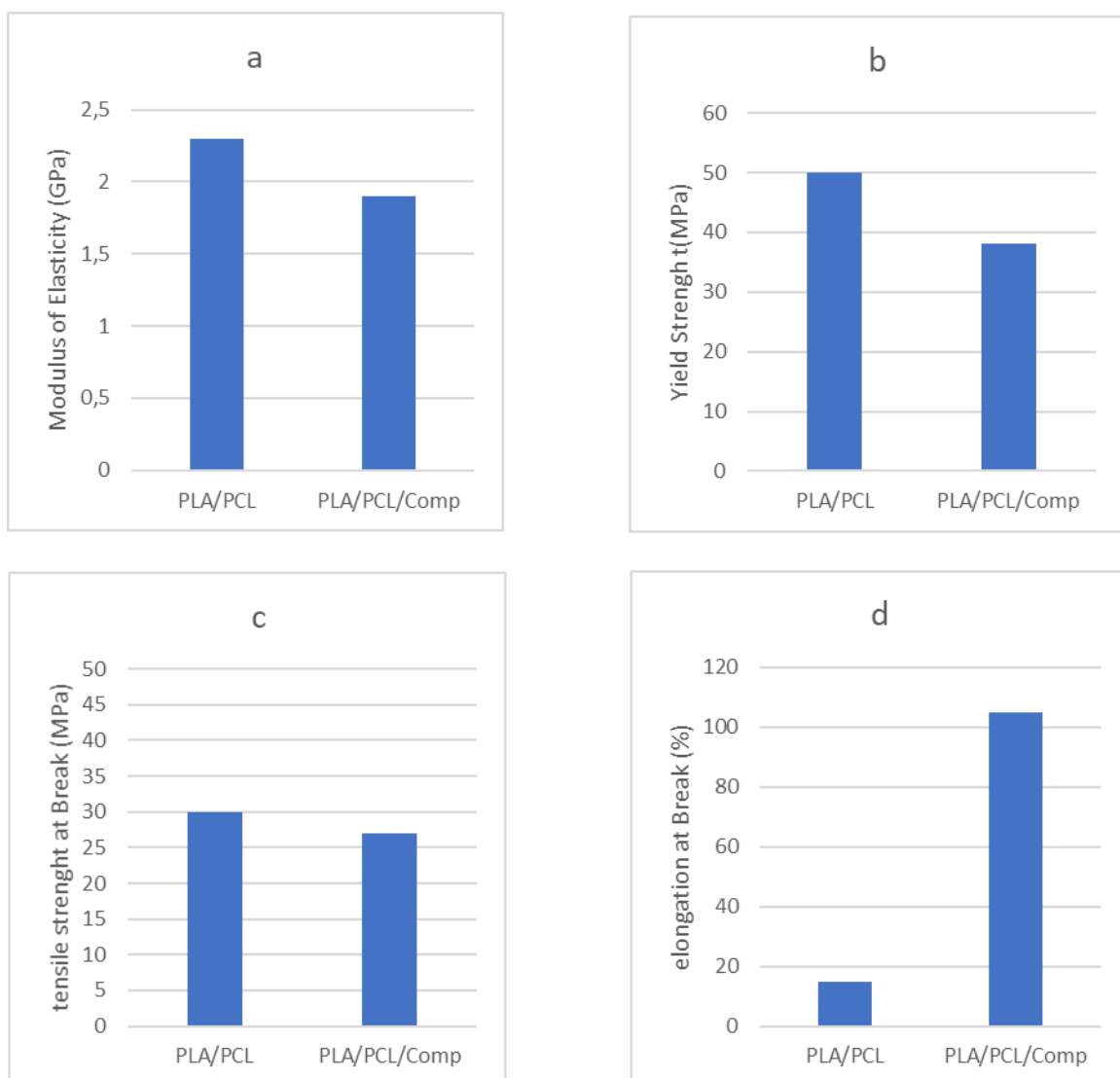


Figura 21: Confronto proprietà meccaniche del blend PLA/PCL 80/20 con e senza la presenza del compatibilizzante PCL-b-poli-1,4-butandiolo

Ottimi risultati sono stati ottenuti anche con l'uso dei compatibilizzanti generati in situ. Tra questi ha riscontrato parecchio successo la lisina triisocianato (LTI). Questa molecola tende a reagire con i gruppi idrossilici terminali del PLA e del PCL portando alla formazione di copolimeri aggraffati.

In letteratura sono stati analizzati *blends* PLA/PCL 80/20 con l'aggiunta di una quantità di 0, 0,15, 0,3 e 0,5 phr di LTI mediante analisi DSC e microscopio laser a scansione confocale (LSCM) e al dinamometro.

Mediante DSC è stato osservato che la presenza del compatibilizzante non ha portato variazioni sulle proprietà termiche dei due polimeri, infatti i picchi di fusione del PLA e del PCL sono distinti e rispettivamente a 166°C e 56°C. Tuttavia, la presenza del compatibilizzante inibisce la cristallizzazione del PLA facendone aumentare la temperatura di cristallizzazione in funzione della concentrazione.

Dall'analisi LSCM è stato possibile però ipotizzare quantomeno una parziale compatibilizzazione del *blend* confrontando i diametri delle goccioline di fase dispersa. Nel caso del *blend* PLA/PCL le goccioline hanno un diametro di 0,63 µm mentre nel *blend* PLA/PCL con una concentrazione di 0,5 phr di LTI le goccioline hanno un diametro di 0,42 µm.

Inoltre, analizzando le curve sforzo deformazione (figura 22) ottenute mediante dinamometro è possibile osservare come il compatibilizzante modifichi le proprietà meccaniche del *blend*. Il carico a rottura mostra un effetto inversamente proporzionale con la concentrazione del compatibilizzante passando da 55 MPa a 47 MPa mentre l'allungamento a rottura mostra un andamento molto crescente sino ad una concentrazione di 0,3 phr di compatibilizzante per diminuire successivamente a concentrazioni maggiori. Il *blend* PLA/PCL 80/20 presenta infatti un allungamento massimo del 22% per arrivare ad un allungamento del 288% con 0,3 phr di LTI.

La riduzione del diametro della fase dispersa ed un valore di allungamento a rottura decisamente maggiore in seguito all'uso del compatibilizzante, permettono di ipotizzare che una migliore adesione interfacciale tra il PLA e il PCL sia stata ottenuta²¹.

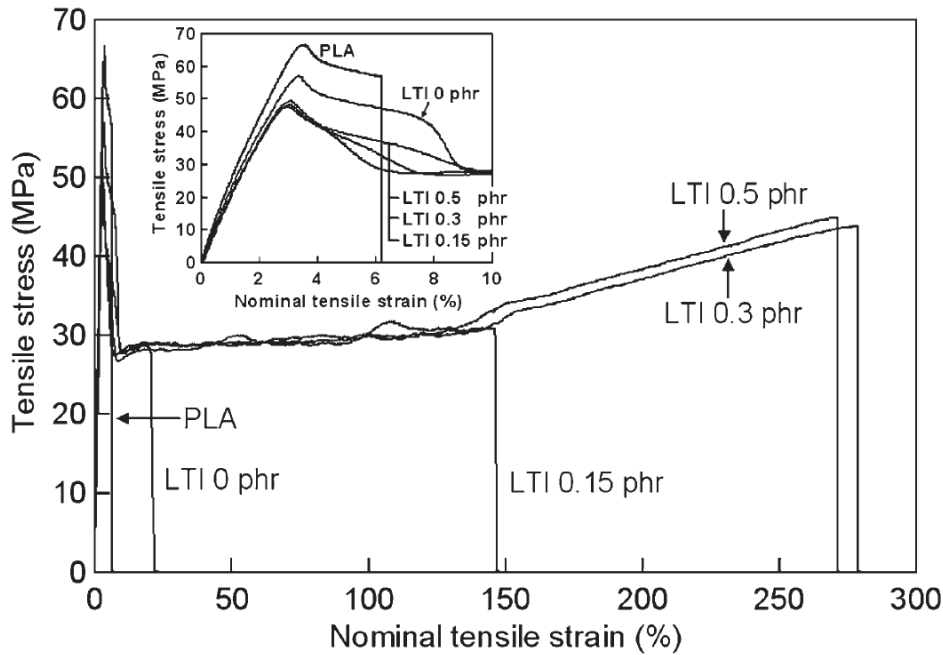


Figura 22: Curve sforzo deformazione del *blend* PLA/PCL 80/20 con diverse concentrazioni di LTI

1.5 Rapporti di reattività

In una reazione di copolimerizzazione generalmente si fanno reagire due diversi monomeri i quali possono avere una tendenza a copolimerizzare in maniera differente, ovvero quando l'unità terminale della catena polimerica è M_1 (monomero 1) questo può reagire preferibilmente mediante un meccanismo di autopropagazione o propagazione incrociata e lo stesso fenomeno vale quando l'unità terminale della catena polimerica è M_2 (monomero 2) (figura 23).

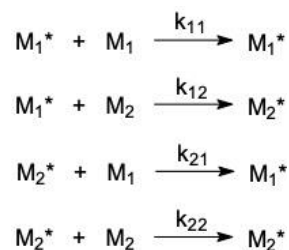


Figura 23: Schemi di reazione generici mediante meccanismo di autopropagazione e propagazione incrociata

È possibile ipotizzare con quale meccanismo un monomero tenderà a reagire andando a confrontare i rapporti di reattività, coefficienti presenti all'interno dell'equazione di

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \qquad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

copolimerizzazione, derivanti dal rapporto delle costanti cinetiche di autopropagazione e di propagazione incrociata dei monomeri.

Generalmente quando il valore del coefficiente del rapporto di reattività è alto l'unità terminale tenderà a reagire con sé stessa, ma per fare una valutazione globale del prosieguo della reazione è necessario fare un confronto tra i due valori numerici dei rapporti di reattività.

Dal valore del prodotto dei rapporti di reattività distinguiamo tre classi di copolimerizzazione che si hanno quando:

- $r_1 \cdot r_2 = 1$
- $r_1 \cdot r_2 < 1$
- $r_1 \cdot r_2 > 1$

La prima classe di copolimerizzazione si ha quando entrambi i rapporti di reattività hanno generalmente un valore unitario ed il polimero ottenuto è puramente statistico con composizione uguale all'alimentazione, quindi andando a riportare in grafico i valori di F_1 (frazione molare del monomero nel copolimero) in funzione di f_1 (frazione molare del monomero nella miscela di alimentazione) si ottiene un andamento rettilineo. Tuttavia, anche quando i rapporti di reattività sono uno il reciproco dell'altro si otterrà dal loro prodotto un valore unitario ma il copolimero non risulterà puramente statistico ma sarà più ricco del monomero con il rapporto di reattività più alto. Andando quindi a riportare in grafico i valori di F_1 in funzione di f_1 non otterremo un andamento rettilineo ma una curva tanto più pronunciata quanto maggiore è un rapporto di reattività rispetto all'altro.

La seconda classe di polimerizzazione si ha quando entrambi i rapporti di reattività hanno un valore minore di uno ed i monomeri tendono a copolimerizzare con un meccanismo di propagazione incrociata. Andando a graficare i valori di F_1 in funzione di f_1 otterremo una sigmoide che attraverserà la diagonale ad una determinata composizione, quella azeotropica, alla quale la composizione del copolimero sarà uguale a quella dell'alimentazione. Quando entrambi i rapporti di reattività tendono a zero ogni monomero tenderà a reagire con il monomero diverso formando un copolimero perfettamente alternato con una composizione di 0,5.

La terza classe si ha quando i rapporti di reattività hanno un valore maggiore di uno, ed entrambi i monomeri tendono a polimerizzare con un meccanismo di omopolimerizzazione. Dal punto di vista sperimentale, per una specifica coppia di monomeri, è possibile determinare i rapporti di reattività. Sarà necessario determinare la composizione effettiva del copolimero ottenuto da una copolimerizzazione a bassa conversione, generalmente mediante analisi $^1\text{H-NMR}$. Una volta determinata la composizione per calcolare i valori dei rapporti di reattività si possono applicare diversi metodi matematici capaci di fornire risultati con diversa accuratezza:

- Metodo di Mayo-Lewis
- Metodo di Fineman-Ross
- Metodo di Kelen-Tudosh

1.5.1 Metodo Mayo-Lewis

Il metodo di Mayo-Lewis si basa sull'equazione di copolimerizzazione riscritta nella forma:

$$r_2 = r_1 \frac{x^2}{n} + \left(\frac{x}{n} - x \right)$$

Dove r_1 ed r_2 stanno ad indicare i rapporti di reattività dei monomeri, mentre x corrisponde al valore della composizione della miscela di alimentazione e n al valore della composizione effettiva del copolimero.

Assegnando, per ogni composizione, valori arbitrari di r_1 ed r_2 si ottiene un fascio di rette passante per un punto caratterizzato dai valori dei rapporti di reattività ricercati. Tuttavia, le rette non passeranno esattamente per uno specifico punto ma si sovrapporranno in una zona del grafico ottenendo quindi un valore approssimato dei rapporti di reattività.

1.5.2 Metodo Finemann-Ross

Il metodo di Finemann-Ross invece utilizza sempre l'equazione di polimerizzazione ma scritta diversamente:

$$\left(\frac{n-1}{n}\right)x = \frac{r_1}{n}x^2 - r_2$$

Al fine di ottenere i valori dei rapporti di reattività sarà necessario graficare i valori di $\left(\frac{n-1}{n}\right)x$ in funzione di $\frac{x^2}{n}$ ottenendo una retta con ordinata all'origine e pendenza che saranno rispettivamente $-r_2$ e r_1 .

1.5.3 Metodo Kelen-Tudosh

Il metodo di Kelen-Tudosh è il metodo che fornisce i risultati con maggiore precisione risultando tuttavia più complesso rispetto ai due metodi precedenti in quanto sarà necessario determinare prima alcuni coefficienti mediante alcuni passaggi matematici. Tra questi coefficienti abbiamo G ed F definiti rispettivamente come:

$$G = \frac{x(n-1)}{n} \quad F = \frac{x^2}{n}$$

G ed F verranno successivamente sostituiti nell'equazione di polimerizzazione usata nel metodo di Finemann-Ross ottenendo quindi:

$$G = r_1 F - r_2$$

Dividendo ambo i membri per $\alpha + F$ (dove α è un valore positivo uguale a $\alpha = \sqrt{F_m F_M}$) ed effettuando successivamente delle semplificazioni si ottiene l'equazione nella forma

$$\frac{G}{\alpha + F} = \frac{F}{\alpha + F} \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) - \frac{r_2}{\alpha}$$

A questo punto vengono definiti gli ultimi due coefficienti, η e ξ , e sostituiti nell'equazione precedente

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}$$

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi)$$

Quindi andando a graficare i coefficienti η e ξ si otterrà una retta dalla quale sarà possibile determinare i valori di r_1 e r_2 .

2. SCOPO

Lo scopo di questa attività di ricerca consiste nel sintetizzare un compatibilizzante per il *blend* PLA/PCL ed effettuare le rispettive prove di compatibilizzazione.

Il compatibilizzante pensato è un copolimero di tipo statistico, ottenuto per via radicalica, composto da due unità monomeriche diverse a quelle che costituiscono il *blend*, tuttavia affini ognuna ad una delle due fasi. In particolare, le due unità monomeriche utilizzate sono il poli-vinilfenolo ed il poli-metil-metacrilato rispettivamente il primo affine con il poli- ϵ -caprolattone ed il secondo miscibile con l'acido polilattico.

A priori non è possibile conoscere la composizione del copolimero che porterebbe ad ottenere un miglior effetto compatibilizzante, quindi l'obiettivo è quello di effettuare uno screening completo sintetizzando polimeri con rapporti di concentrazione di vinilfenolo e metil-metacrilato nella miscela di polimerizzazione rispettivamente variabili tra 10/90 e 90/10.

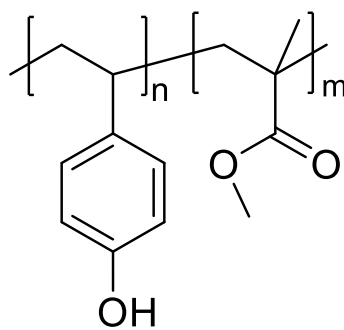


Figura 24: Struttura compatibilizzanti derivante da 4-vinilfenolo e metil-metacrilato 4-(VF)/MMA

Infine, i copolimeri saranno aggiunti al *blend* PLA/PCL con lo scopo di studiare i diversi effetti dei compatibilizzanti mediante analisi termiche e morfologiche.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Nel laboratorio dove ho svolto il tirocinio è stata studiata precedentemente la sintesi del monomero 4-vinilfenolo, non direttamente disponibile in commercio, e la sua copolimerizzazione con il metil metacrilato al fine di ottenere un sistema copolimerico che possa potenzialmente fungere da compatibilizzante per leghe acido poli-lattico / poli-(ϵ -coprolattone)²².

Durante una prima analisi sulla struttura del 4-vinilfenolo le prime attenzioni sono state poste al gruppo ossidrilico presente in posizione *para*, in quanto la presenza di un protone mobile causerebbe problemi durante le reazioni di polimerizzazione promuovendo trasferimenti di catena in una polimerizzazione radicalica, o bloccando la propagazione della catena durante una polimerizzazione anionica.

Quindi l'ipotesi effettuata per fronteggiare questo problema è stata quella di proteggere il gruppo ossidrilico, effettuare la reazione di polimerizzazione e deproteggerlo successivamente quando il polimero si è formato.

Sapendo in che ambiente di reazione sarebbe stata effettuata la polimerizzazione, come gruppo protettore si è deciso di usare il gruppo benzilico in quanto è resistente alle basi forti, può essere agevolmente rimosso mediante idrogenazione catalitica e non tende ad interagire con il metil-metacrilato.

In conclusione il monomero effettivamente utilizzato nella reazione di polimerizzazione è il 4-(benzilossi)vinilbenzene, il cui precursore è la 4-idrossibenzaldeide, molecola facilmente reperibile ed economica.

3.1. Sintesi del monomero

Prima di trovare una via sintetica che permettesse di ottenere il prodotto desiderato sono stati effettuati diversi tentativi.

Si è inizialmente pensato di effettuare la sintesi del monomero in due step dove il primo prevede la sintesi del 4-vinilfenolo mediante una reazione di *Knöevenagel* seguita da una doppia decarbossilazione mentre il secondo step prevede la protezione del gruppo

fenolico mediante una prima reazione di deprotonazione e successivamente una sostituzione nucleofila (S_N2) (figura 25).

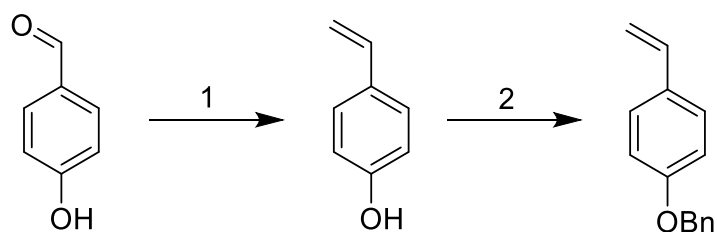


Figura 25: Primo schema di sintesi del 4-(benzilossi)vinilbenzene

Entrambe le reazioni andavano a completezza, tuttavia le vie di purificazione utilizzate non riuscivano a garantire un elevato grado di purezza del monomero, condizione necessaria per ottenere dalla reazione di polimerizzazione un polimero ad elevato peso molecolare.

La purezza del prodotto è stata determinata mediante analisi ¹H-NMR dove è stato possibile evidenziarne la presenza di tutti i picchi caratteristici ma con la compresenza di segnali relativi alle impurezze presenti. Con l'obiettivo di provare a migliorare questa via di sintesi sono stati utilizzati diversi solventi ottenendo tuttavia risultati analoghi.

Successivamente si è pensato di effettuare la stessa via sintetica tramite una reazione *one pot*, ottenendo un prodotto del tutto analogo al precedente e con l'inconveniente che le reazioni decorressero in maniera decisamente più lenta.

Non avendo ottenuto i risultati desiderati con la prima via sintetica, si è pensato di effettuare una seconda partendo sempre dallo stesso reagente ed invertendo i due step, quindi effettuando prima la protezione del gruppo ossidrilico e successivamente la formazione del doppio legame (figura 26).

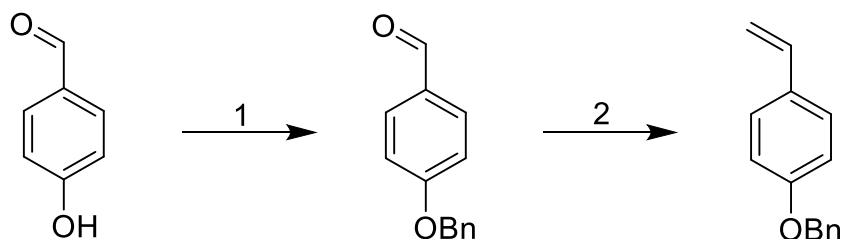


Figura 26: Secondo schema di sintesi del 4-(benzilossi)vinilbenzene

Il primo step della reazione è stato realizzato mantenendo immutate le condizioni di reazione usate precedentemente per il secondo step ed il prodotto è stato purificato mediante estrazioni liquido-liquido utilizzando come fase organica etil acetato e successivi lavaggi prima con una soluzione 1M di NaOH e dopo con una soluzione satura di NaCl. Il prodotto ottenuto è stato analizzato mediante analisi $^1\text{H-NMR}$ risultando fin da subito puro, senza mostrare la presenza dei segnali relativi alle impurezze presenti nel prodotto ottenuto durante la prima via sintetica.

Analizzando lo spettro in figura 27 è possibile attribuire tutti i picchi ai protoni della 4-(benzilossi)benzaldeide. Nella zona aldeidica è presente un singoletto a 9,89 ppm attribuibile al protone aldeidico, mentre nella zona aromatica i doppietti a 7,84 e 7,08 sono stati attribuiti ai protoni aromatici p-disostituiti e il multipletto a 7,33-7,46 ppm è stato attribuito ai 5 protoni aromatici del gruppo benzilico. Infine, nella zona alifatica il singoletto a 5,15 ppm è stato attribuito ai protoni del gruppo OCH_2 .

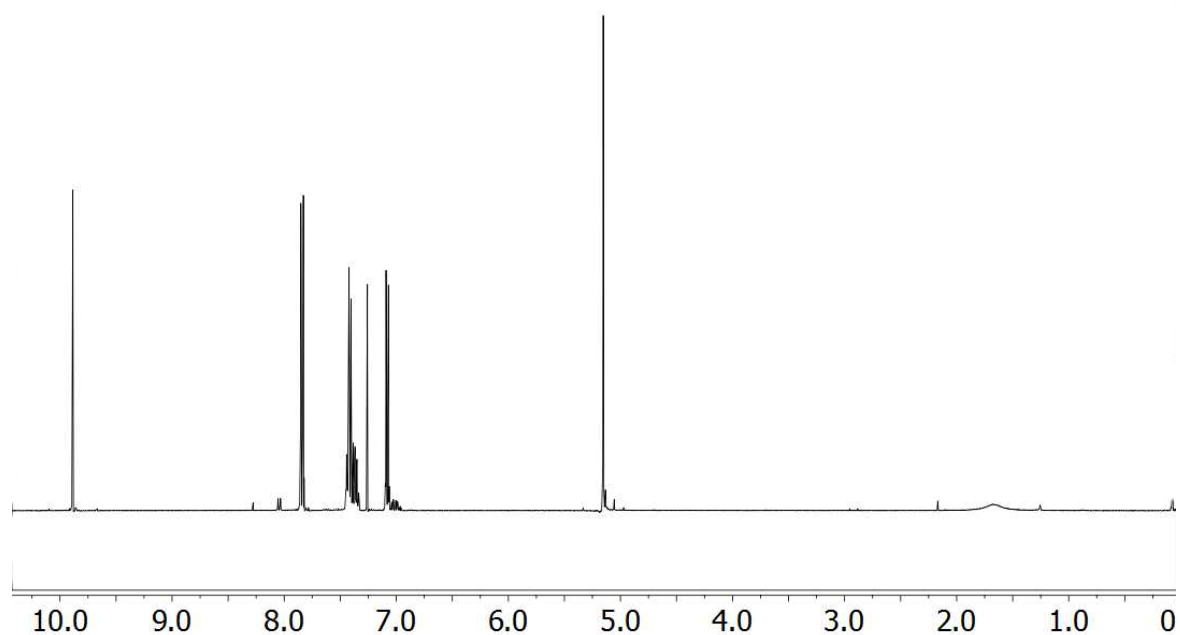


Figura 27: Spettro $^1\text{H-NMR}$ della 4-(benzilossi)benzaldeide

Dopo aver sintetizzato la 4-(benzilossi)benzaldeide, si è pensato di effettuare il secondo step utilizzando la reazione di *Knöevenagel* mantenendo immutate le condizioni, non ottenendo tuttavia i risultati sperati. Infatti, analizzando il prodotto mediante analisi $^1\text{H-NMR}$

NMR è stato possibile ipotizzare che in mancanza del gruppo ossidrilico, che in questo caso si trova ad essere protetto, la reazione si interrompesse con la formazione di un intermedio, l'acido 3-(4-(benzilossi)fenil)-3-idrossipropanoico (figura 28).

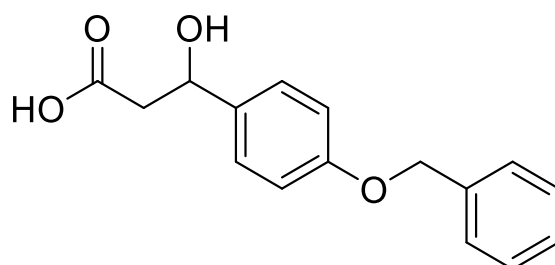


Figura 28: Struttura acido 3-(4-(benzilossi)fenil)-3-idrossipropanoico

Considerando che la condensazione di *Knöevenagel* con successiva doppia decarbossilazione non ha portato alla sintesi del 4-(BVB), si è pensato di effettuare il secondo step della reazione mediante reazione di *Wittig*, inizialmente non presa in considerazione a causa dei costi e rischi maggiori (figura 29).

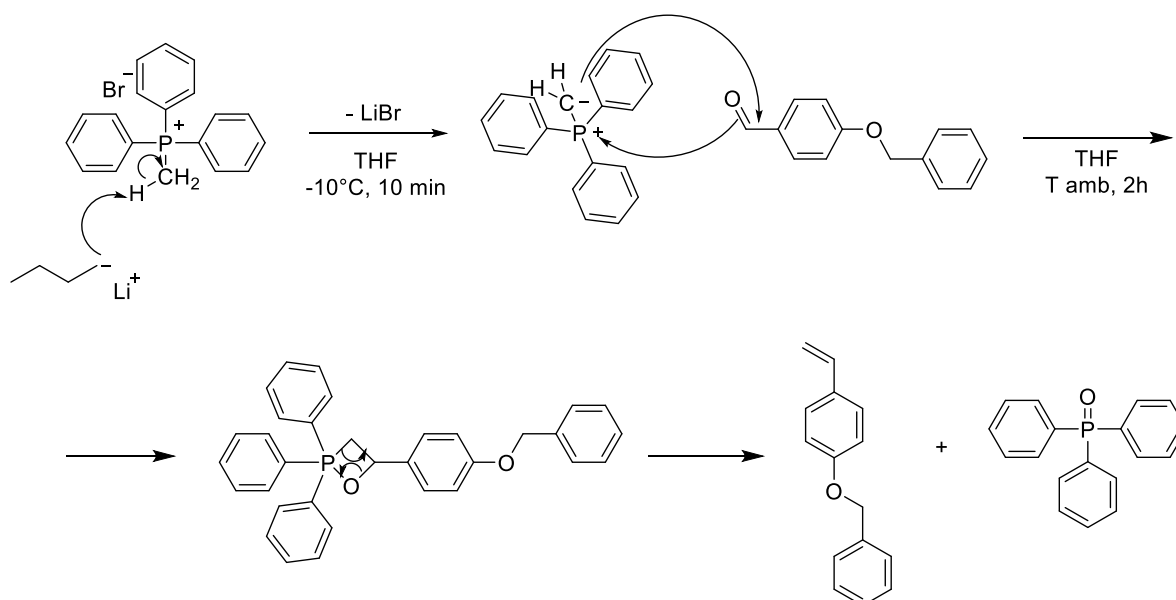


Figura 29: Schema di reazione Wittig

Questa reazione avviene mediante un meccanismo noto, dove un sale di fosfonio, carico positivamente sull'atomo di fosforo, viene deprotonato da parte di una base forte come n-butil litio. Questa reazione è facilitata dalla presenza di gruppi elettron-donatori sul

fosforo, come ad esempio i gruppi fenilici, che aumentando l'acidità dei protoni aiutano la base a rimuoverli con maggiore facilità.

Quindi, dalla deprotezione si ha la formazione di un'ilide altamente reattiva che reagisce con il gruppo carbonilico ottenendo come prodotto un intermedio instabile che prende il nome di ossafosfetano che successivamente decompone nell'alchene desiderato e nel fosfinossido del rispettivo sale di fosfonio.

Il prodotto ottenuto è stato estratto mediante estrazione liquido-liquido, lavato con acqua e successivamente purificato mediante colonna cromatografica.

Infine, il prodotto è stato analizzato mediante analisi $^1\text{H-NMR}$ dove è stato possibile osservare tutti i segnali che lo descrivono.

Confrontando lo spettro in figura 30 con lo spettro precedente di Figura 27 è infatti possibile notare la totale scomparsa del segnale a 9,89 ppm rispettivamente del protone aldeidico e la comparsa di tre doppi doppietti rispettivamente a 6,5-6,8 , 5,6-5,7 e 5,1-5,0 ppm attribuibili a protoni $\text{CH}=\text{CH}_2$, a conferma dell'avvenuta reazione di *Wittig*. Inoltre, nella zona aromatica è possibile notare la presenza di alcuni multipletti sovrapposti che rendono impossibile l'attribuzione di ogni segnale al rispettivo protone, ma tuttavia la loro integrazione è in accordo con la struttura prevista. Il singoletto a 5,0 ppm viene attribuito ai protoni del gruppo OCH_2 .

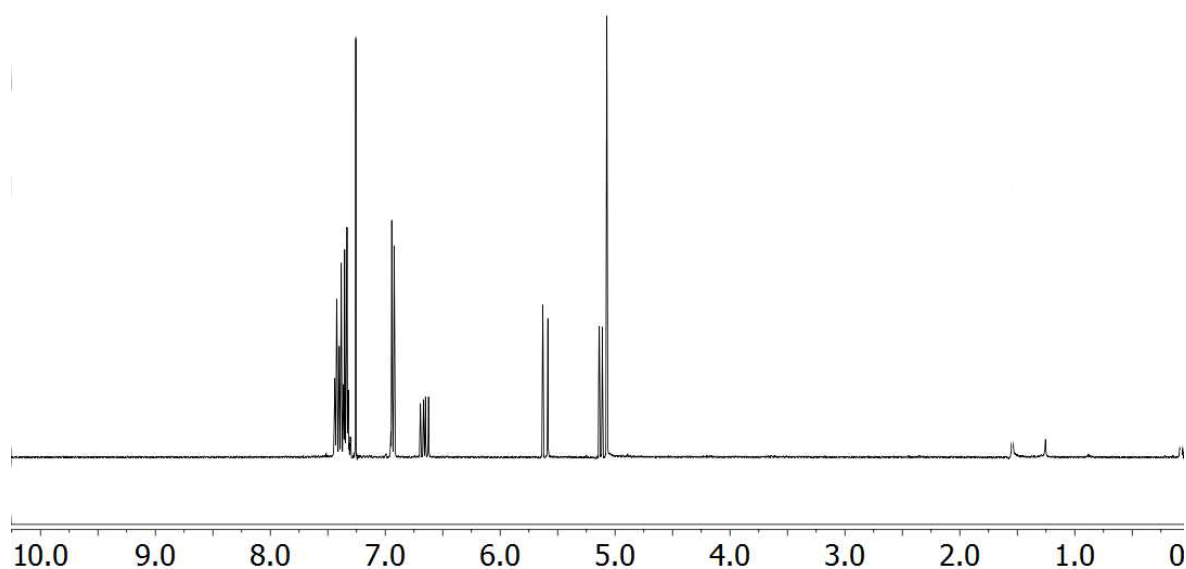


Figura 30: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di 4-(benzilossi)vinilbenzene

3.2. Sintesi dei copolimeri

Una volta sintetizzato il 4-(benzilossi)vinilbenzene, quest'ultimo è stato fatto copolimerizzare con il metil-metacrilato utilizzando come iniziatore termico l'azobisisobutirronitrile (AIBN) portando all'ottenimento di copolimeri statistici (figura 31).

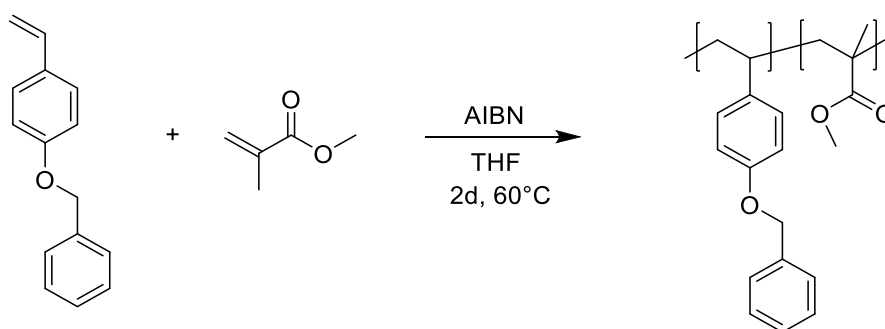


Figura 31: Schema di reazione per la sintesi del copolimero 4-(BVB)/MMA

Il copolimero 4-(VF)/PMMA non è mai stato riportato in letteratura come eventuale compatibilizzante per il *blend* PLA/PCL. Allo scopo di studiare sistematicamente le proprietà di tale copolimero si è reso necessario preparare diversi campioni contenenti percentuali diverse in termini di moli dei rispettivi monomeri al fine di poterli caratterizzare, testarli e determinare quale di questi avesse eventualmente un miglior effetto compatibilizzante.

Con l'obiettivo di effettuare uno screening completo i copolimeri sintetizzati presentano rapporti di concentrazione di 4-(BVB)/MMA nella miscela di polimerizzazione rispettivamente variabili tra 10/90 e 90/10.

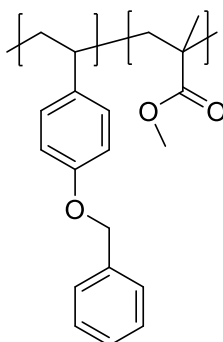


Figura 32: Struttura del copolimero 4-(BVB)/MMA 30/70 dove 4-(BVB) identifica il (benzilossi)vinilbenzene, MMA il metil-metacrilato mentre il primo numero la composizione molare del 4-(BVB) e il secondo numero del MMA nel copolimero

Alcuni di questi erano stati preparati in un precedente lavoro di tesi ma sono stati inseriti anche in questo lavoro per ricavare delle correlazioni tra la loro struttura e le corrispondenti proprietà.

Inoltre, per completezza del lavoro si è deciso di omopolimerizzare anche il metilmetacrilato ed il 4-(benzilossi)vinilbenzene.

I copolimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi $^1\text{H-NMR}$, GPC, TGA, DSC e ATR.

3.2.1. Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$

I copolimeri sono stati caratterizzati mediante analisi $^1\text{H-NMR}$, con l'obiettivo di verificare inizialmente se vi fosse la presenza, all'interno dei prodotti, di eventuali monomeri non reagiti o impurezze e successivamente determinare la composizione percentuale effettiva dei copolimeri.

In figura 33 troviamo gli spettri $^1\text{H-NMR}$ del copolimero (figura 32) a diverse composizioni.

Il primo passo per determinare la composizione dei copolimeri è quella di identificare un segnale noto ed attribuirgli un determinato valore integrale, quindi il segnale a 6,7 ppm è stato attribuito ai 4 protoni aromatici dell'anello stirenico del 4-(BVB).

Successivamente alla somma integrale dei protoni alifatici, compresi tra 0 e 4 ppm, sono stati sottratti i protoni alifatici del 4-(BVB), tre in totale. In questo modo l'integrale descrive esclusivamente il segnale dato dai protoni alifatici del MMA, che se diviso per il numero dei protoni totali del MMA (8) rappresenta il rapporto tra le unità ripetenti di MMA rispetto al 4-(BVB).

Quindi sfruttando questo metodo è stato possibile determinare le composizioni effettive dei copolimeri 4-(BVB)/MMA che sono risultate essere 15/85, 25/75, 30/70, 37/63, 45/55, 48/52, 56/44, 60/40 e 75/25.

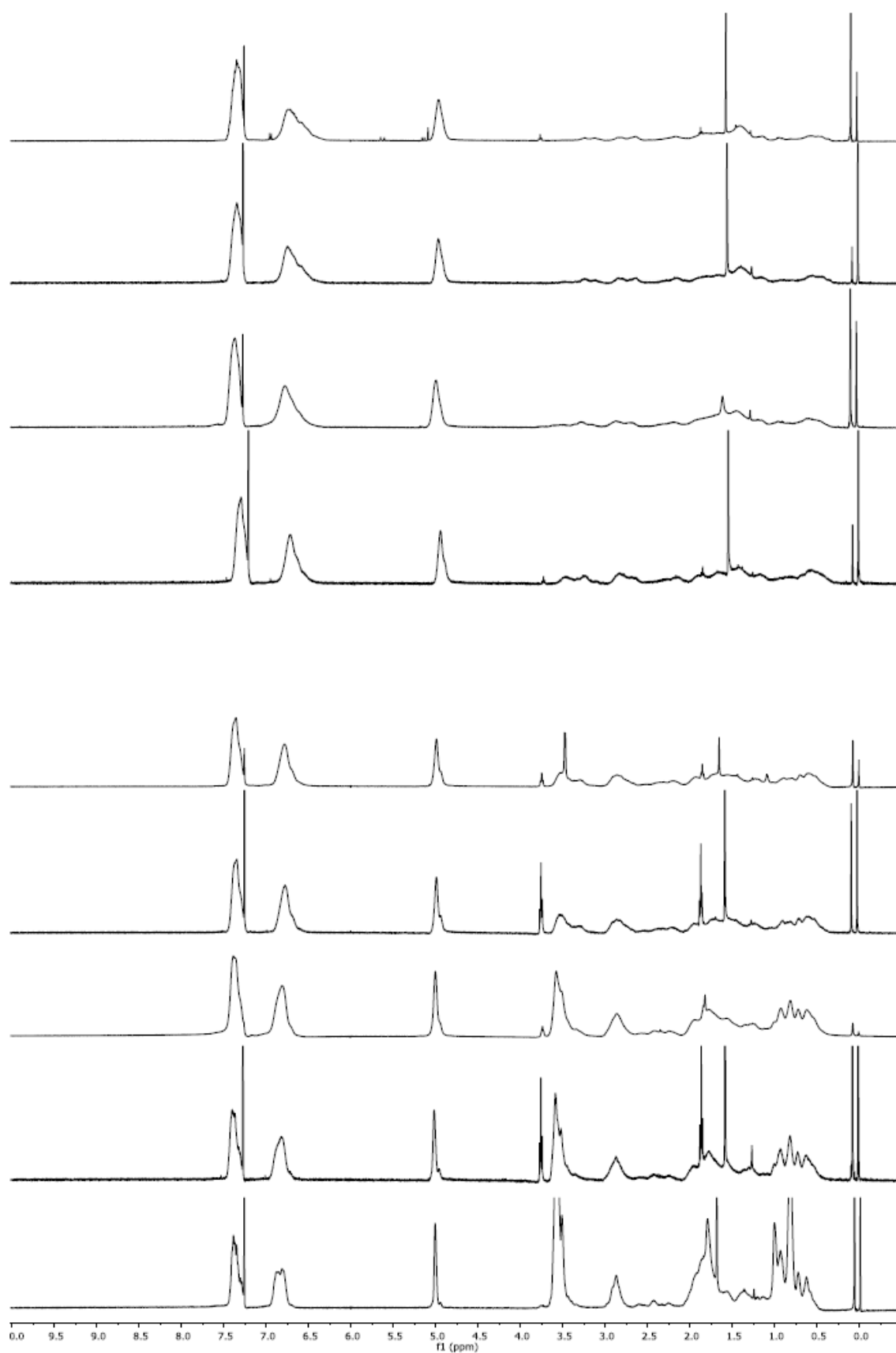


Figura 33: Spettri ¹H-NMR dei copolimeri di 4-(benzilossi)vinilbenzene e MMA. Dal basso, copolimero 15/85, 25/75, 30/70, 37/63, 45/55, 48/52, 56/40 e 60/40, 75/25.

3.2.2. Determinazione rapporti di reattività

In questo lavoro di tesi sono stati determinati i valori dei rapporti di reattività dei due comonomeri utilizzando tutti e tre i metodi descritti nel paragrafo 1.5 e ottenendo come risultati:

Mayo-Lewis		Fineman-Ross		Kelen-Tudosh	
r ₁	r ₂	r ₁	r ₂	r ₁	r ₂
0,1	0,6	0,19	0,68	0,04	0,61

Tabella 1: Valori dei rapporti di reattività ottenuti dai modelli matematici.

Dopo aver determinato i diversi rapporti di reattività e inseriti nell'equazione di polimerizzazione, in funzione di essi sono stati determinati i valori della frazione molare teorica del monomero 1 nel polimero (F_1), utilizzando i valori forniti dai tre diversi metodi, partendo dai valori della frazione molare dei monomeri 1 e 2 dell'alimentazione (f_1 e f_2).

L'equazione di polimerizzazione utilizzata è la seguente

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

Nella tabella 2 si possono osservare i valori di F_1 in funzione di ogni frazione molare e metodo utilizzato. Questi valori successivamente sono stati confrontati graficamente, come è possibile osservare in figura 34, con i valori ottenuti sperimentalmente andando a riportare i valori di F_1 in funzione di f_1 .

Da una prima analisi è possibile osservare che la curva ottenuta utilizzando i valori sperimentali presenta lo stesso andamento delle curve ottenute con i diversi modelli matematici, ovvero un andamento sigmoidale, come ci saremmo aspettati, in quanto i rapporti di reattività ottenuti presentano entrambi un valore minore di 1. Inoltre, è presente una composizione azeotropica a 0,3 alla quale la composizione del copolimero è uguale a quella della alimentazione. Tuttavia, contro le aspettative, l'andamento della curva sperimentale risulta più simile alla curva ottenuta con il modello matematico di

Finemann-Ross piuttosto rispetto a quella determinata con il modello di Kelen-Tudosh che in generale viene ritenuto maggiormente accurato. Questo fenomeno potrebbe essere giustificato dal fatto che sperimentalmente le reazioni di polimerizzazione sono state terminate ad una conversione di circa il 30%, rispetto alle conversioni normalmente usate negli studi dei rapporti di reattività, circa 10%.

Mayo-Lewis		Fineman-Ross		Kelen-Tudosh		Sperimentali	
f_1	F_1	f_1	F_1	f_1	F_1	f_1	F_1
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,10	0,14	0,10	0,12	0,10	0,13	0,10	0,15
0,20	0,23	0,20	0,22	0,20	0,23	0,20	0,25
0,30	0,30	0,30	0,29	0,30	0,30	0,30	0,3
0,40	0,36	0,40	0,36	0,40	0,35	0,40	0,37
0,50	0,41	0,50	0,41	0,50	0,39	0,50	0,45
0,60	0,45	0,60	0,47	0,60	0,43	0,60	0,48
0,70	0,50	0,70	0,53	0,70	0,46	0,70	0,56
0,80	0,55	0,80	0,60	0,80	0,50	0,80	0,61
0,90	0,64	0,90	0,72	0,90	0,56	0,90	0,75
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabella 2: valori della frazione molare del monomero 4-(BVB) in alimentazione e nel copolimero

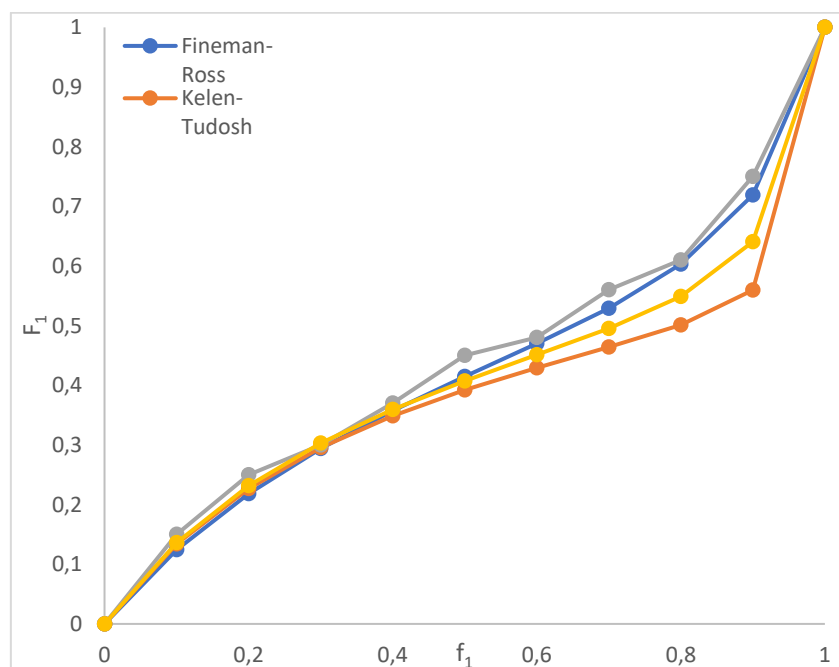


Figura 34: Curve ottenute dalla frazione molare del 4-(BVB) nel copolimero in funzione della frazione molare del 4-(BVB) nella miscela di alimentazione.

3.2.3. Determinazione del peso molecolare mediante GPC

Al fine di conoscere i valori dei pesi molecolari e la loro distribuzione, tutti i copolimeri sintetizzati sono stati caratterizzati mediante cromatografia per permeazione su gel (GPC). Per effettuare le analisi sono state utilizzate due diverse colonne lunghe 300 mm, operanti a basso ed alto peso molecolare, ed un detector a indice di rifrazione come rilevatore. Le analisi sono state effettuate a 20°C, con una velocità di flusso di 1 mL/min utilizzando come solvente per solubilizzare i campioni DMF.

Come standard sono stati utilizzati campioni di polistirene (PS) monodispersi con pesi molecolari che vanno da 2000 a 100000. L'utilizzo di standard diversi rispetto al campione analizzato può causare un errore nella misura dovuto alla differenza tra i volumi di ritenzione che a rigore dipendono dai volumi idrodinamici.

Analizzando i risultati ottenuti è stato possibile confermare che durante le reazioni non siano avvenuti significativi fenomeni di trasferimento che abbiano causato l'interruzione della polimerizzazione, infatti i polimeri di 4-(BVB)/MMA presentano pesi molecolari elevati, tra 6900 e 23000.

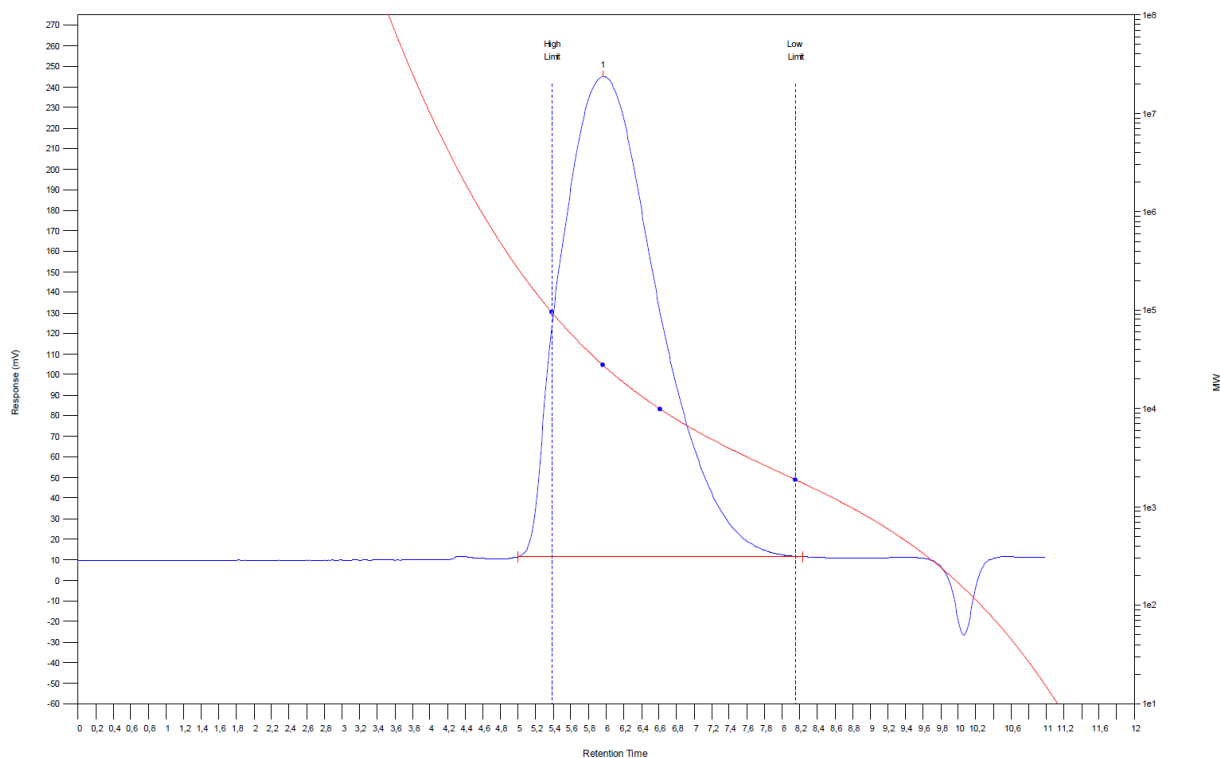


Figura 35: Analisi GPC del copolimero 4-(BVB)/MMA 30/70.

GPC

Copolimero	Composizione	\overline{Mn}	\overline{Mw}	I_d	Solvente
4-(BVB/MMA)	15/85	27600	50600	1,8	DMF
4-(BVB/MMA)	30/70	13700	27200	2,0	DMF
4-(BVB/MMA)	45/55	7700	14700	1,9	DMF
4-(BVB/MMA)	56/44	6900	11800	1,7	DMF
4-(BVB/MMA)	75/25	13000	20200	1,6	DMF

Tabella 3: Pesi molecolari e indice di distribuzione per i copolimeri di 4-(BVB)/MMA a diversa composizione

3.2.4. Caratterizzazione Termogravimetrica TGA

I copolimeri sono stati caratterizzati mediante analisi TGA con l'obiettivo di determinare la loro stabilità termica andando a monitorare le perdite in massa all'aumentare della temperatura. Le analisi sono state effettuate scaldando il campione 20°C al minuto in atmosfera di azoto sino ad una temperatura di 600°C.

In figura 36 è possibile osservare i termogrammi ottenuti, attraverso i quali sono state determinate le temperature di decomposizione dei rispettivi copolimeri, mediante l'*onset* delle curve, e la percentuale del residuo carbonioso al termine dell'analisi. Questi valori sono riportati nella tabella 4.

Dal confronto dei termogrammi ottenuti è possibile affermare che un aumento percentuale del monomero 4-(BVB) all'interno del copolimero ne comporta un aumento della stabilità termica, in maniera pressoché lineare (figura 37), ed un aumento generalizzato del residuo carbonioso. Quest'ultimo fenomeno può essere spiegato del fatto che il PMMA, se sottoposto ad un aumento di temperatura tende a depolimerizzare in MMA, molecola a basso peso molecolare, volatile.

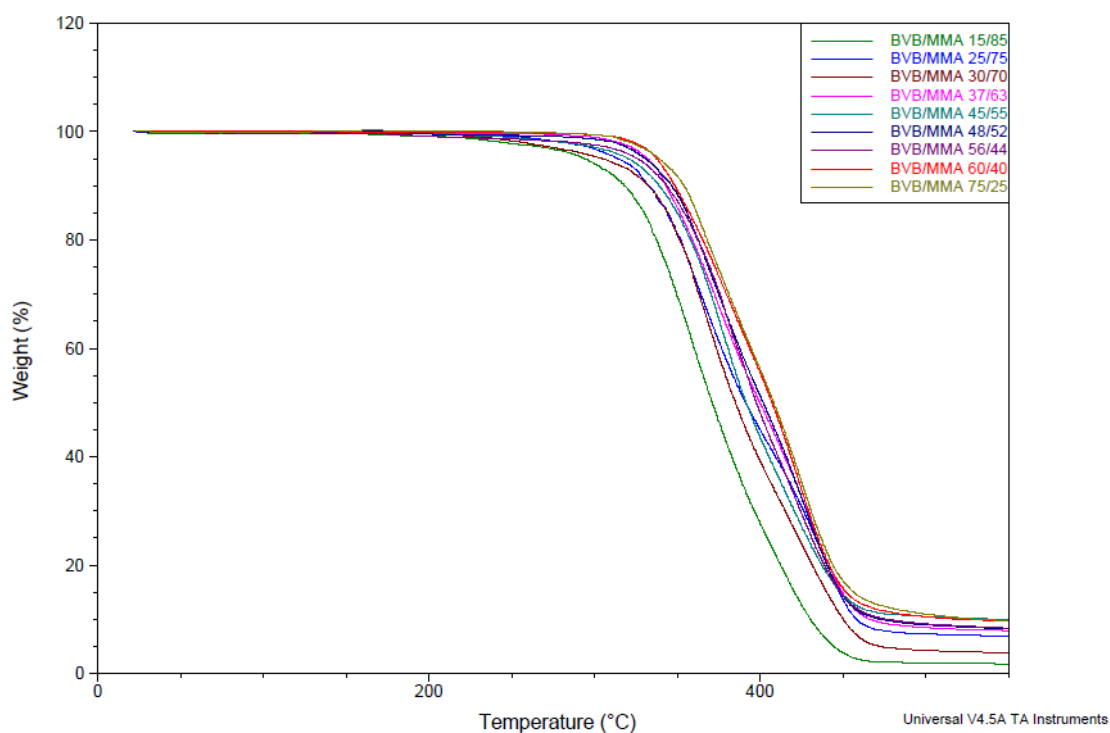


Figura 36: Termogrammi dei copolimeri di 4-(benzilossi)vinilbenzene e MMA a diversa composizione

Composizione polimero	T degradazione (°C)	Residuo (%)
15/85	313	1,6
25/75	317	6,2
30/70	320	3,6
37/63	328	7,0
45/55	333	9,7
48/52	337	7,8
56/44	339	7,9
60/40	342	9,0
75/25	347	8,4
100/0	352	11,4

Tabella 4: TGA dei copolimeri costituiti da 4-(benzilossi)vinilbenzene e MMA

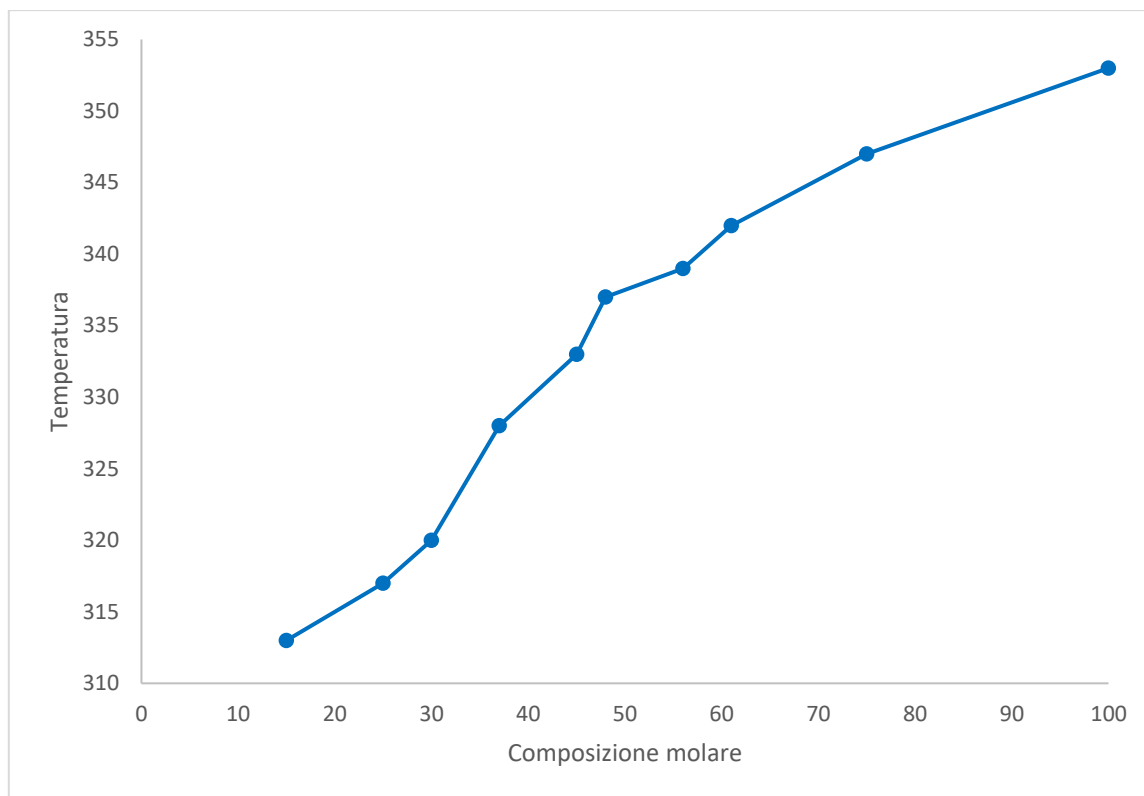


Figura 37: Variazione della temperatura di degradazione al variare della composizione del copolimero 4-BVB/MMA

3.2.5. Caratterizzazione termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione DSC

Dopo aver determinato la loro temperatura di decomposizione, per i copolimeri composti da 4-(BVB)/MMA si vuole determinare la loro temperatura di transizione vetrosa T_g quindi, i campioni sono stati caratterizzati mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC). Prima di effettuare effettivamente l'analisi del campione, quest'ultimo è stato riscaldato fino a 200°C con una rampa di 20°C al minuto e successivamente fatto raffreddare sino a temperatura ambiente con una rampa di 10°C al minuto al fine di annullarne la storia termica. Quindi, il campione viene nuovamente riscaldato fino a 200°C con una rampa di 20°C al minuto ed i dati discussi sono solo quelli ottenuti da questo riscaldamento.

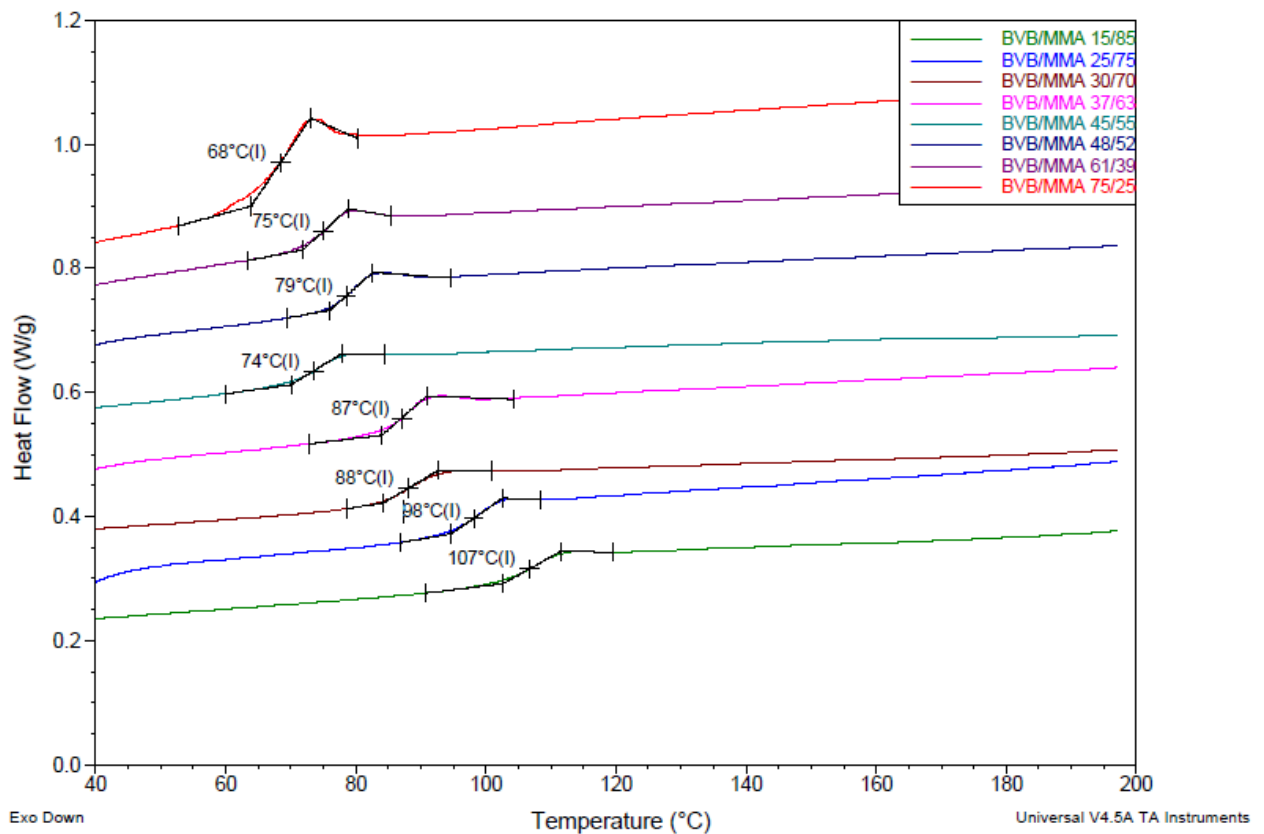


Figura 38: Analisi DSC dei copolimeri di 4-(benzilossi)vinilbenzene e MMA

Come è possibile osservare dai termogrammi mostrati in figura 38 per ogni curva è presente un solo flesso, indice del fatto che sia una sola T_g , a conferma che il copolimero ottenuto sia di tipo statistico e non si tratti di una miscela di due omopolimeri.

Successivamente i valori di T_g ottenuti per via sperimentale sono stati confrontati con quelli calcolati empiricamente mediante equazione di *Flory-Fox*.

L'equazione di *Flory-Fox* utilizzata è la seguente:

$$\frac{1}{T_{g,cop}} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}}$$

Dove, w_1 e w_2 rappresentano le frazioni in peso dei due monomeri nel copolimero mentre $T_{g,1}$ e $T_{g,2}$ sono le temperature di transizione vetrosa dei due diversi omopolimeri. Le composizioni utilizzate per effettuare i calcoli sono quelle effettive, ovvero quelle determinate sperimentalmente mediante analisi $^1\text{H-NMR}$, mentre per quanto riguarda le

temperature di transizione vetrosa del e del poli(4-(BVB)) sono state determinate sperimentalmente avendo a disposizione gli omopolimeri.

Composizione molare copolimero	T_g (C°) sperimentale	T_g (C°) teorico
0/100	120	120
15/85	107	103
25/75	98	95
30/70	88	91
37/63	87	87
45/55	74	83
48/52	79	81
61/39	75	76
75/25	68	71
100/0	64	64

Tabella 5: Temperatura di transizione vetrosa sperimentale e teorica per i copolimeri 4-(BVB)/MMA a diversa composizione.

Nel grafico in figura 39 è mostrato il confronto delle T_g dove è possibile evincere che sono presenti delle deviazioni rispetto al modello di *Flory-Fox*.

La temperatura di transizione vetrosa di un polimero dipende dal suo peso molecolare e può aumentare con l'aumentare di questo sino ad un valore costante. L'ipotesi che si può fare quindi è che queste deviazioni siano dovute al fatto che i polimeri presi in analisi presentando un peso molecolare variabile all'interno di un range che va tra 6900 e 23000 possono causare deviazioni sia positive che negative rispetto al modello teorico. Osservando la figura 39 infatti si può notare come il copolimero 4-(BVB)/MMA 45/55 presenta un valore di T_g anomalo. Dal confronto del suo peso molecolare con quello degli altri copolimeri si evince che è nettamente inferiore (circa la metà) questo potrebbe giustificare un valore di T_g sperimentale nettamente inferiore rispetto a quello teorico.

In ogni caso, deviazioni positive o negative da quelle previste dal modello di *Flory- Fox* possono derivare inoltre, da variazioni conformazionali indotte dalla presenza di strutture copolimeriche e da interazioni tra i vari costituenti il copolimero

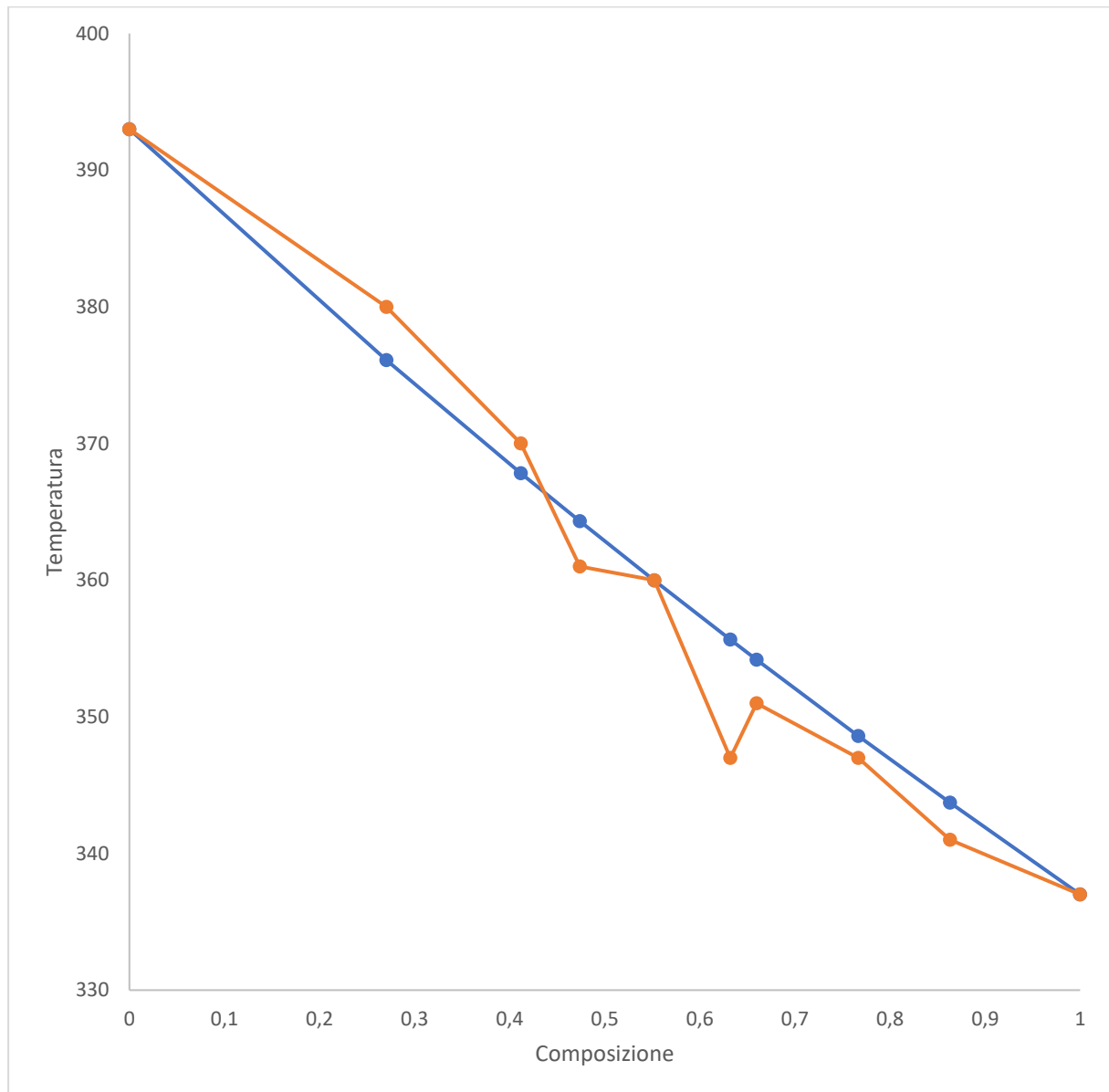


Figura 39: Confronto grafico tra le T_g sperimentali (arancio) e teoriche (blu) nei copolimeri di 4-(BVB)/MMA a diversa composizione

3.2.6. Caratterizzazione spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata ATR

I prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi ATR, attraverso la quale è possibile identificare le bande caratteristiche che descrivono le unità ripetenti presenti nel copolimero (figura 32) al fine di avere un'ulteriore prova che le reazioni di polimerizzazione siano andate a buon fine.

Osservando la figura 40 è possibile, infatti, notare come in tutti gli spettri siano presenti le bande a 693 e 732 cm^{-1} , caratteristiche entrambe di un anello aromatico monosostituito mentre la banda a 826 cm^{-1} è attribuibile ad un anello aromatico p-disostituito. La banda a 1507 cm^{-1} invece è attribuibile allo stretching dei legami C-C aromatici.

Inoltre, come ci saremmo aspettati a 1723 cm^{-1} è presente la banda derivante dallo stretching del carbonile del PMMA mentre le bande a circa 3000 cm^{-1} sono attribuibili allo stretching dei legami C-H aromatici e quelle a numero d'onda minori a quelli alifatici.

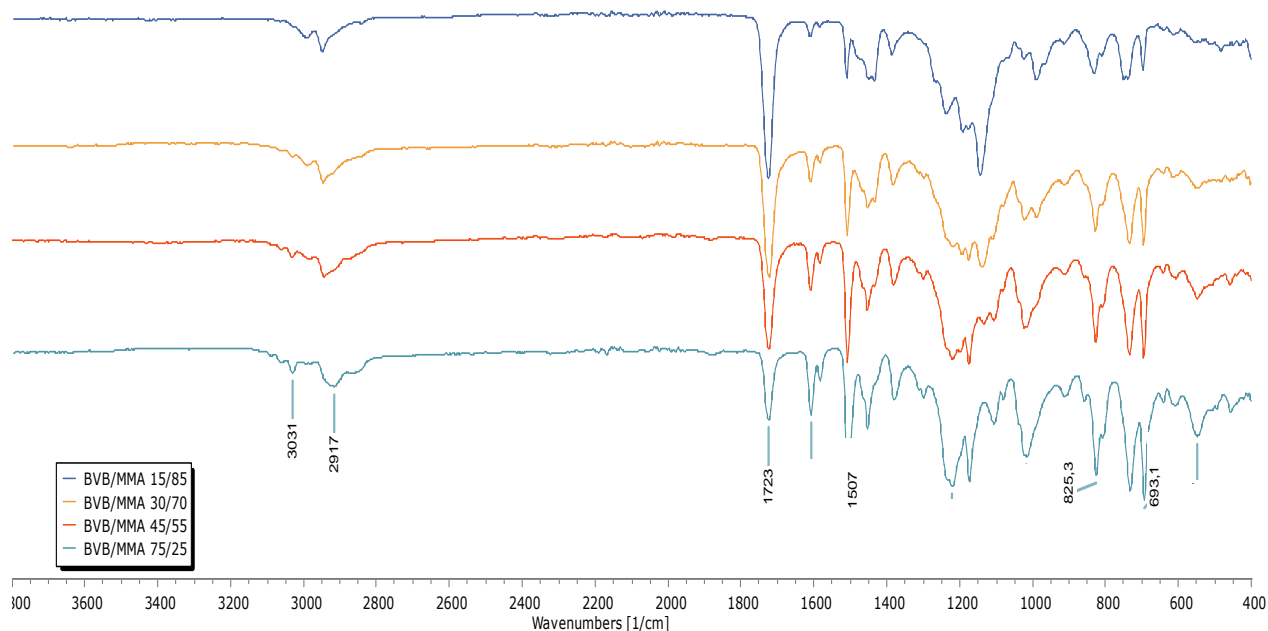


Figura 40: Spettri ATR dei copolimeri 4-(BVB)/MMA a diversa composizione

3.3. Sintesi del copolimero 4-vinilfenolo/metilmetacrilato

L'ultimo step della reazione prevede la deprotezione del gruppo idrossilico mediante una reazione di idrogenazione catalitica, dalla quale si spererebbe di ottenere un'alta resa di reazione come avviene nei substrati a basso peso molecolare. A questo riguardo si deve ricordare che quando si cerca di effettuare una reazione su un polimero a causa dell'ingombro sterico, delle interazioni tra le catene e della loro tipica forma raggomitolata, denominata *random coil*, le rese non raggiungono mai i valori attesi.

Il primo tentativo di rimozione del gruppo benzilico è stato effettuato mediante un idrogenatore basculante di *Parr* a temperatura ambiente, flussando idrogeno alla pressione di 4 atm ed utilizzando una piccola quantità di palladio su carbone come catalizzatore. La reazione è stata seguita mediante analisi $^1\text{H-NMR}$ ed è stato possibile osservare, confrontando l'intensità dei segnali dei protoni aromatici e del CH_2 benzilico, come dopo 5 ore di reazione il copolimero non avesse subito alcuna alterazione. Per questo motivo si è deciso di effettuare la reazione di deprotezione su questo copolimero utilizzando condizioni di reazione più spinte. Sarebbe teoricamente stato possibile effettuare l'idrogenolisi con una pressione di idrogeno notevolmente maggiore ma per motivi di sicurezza questa via è stata abbandonata.

Il secondo tentativo di reazione consiste nell'effettuare la reazione alla temperatura di ebollizione del solvente, producendo in situ l'idrogeno dal disproportionamento dell'ammonio formiato catalizzato dal palladio supportato su carbone attivo (figura 41).

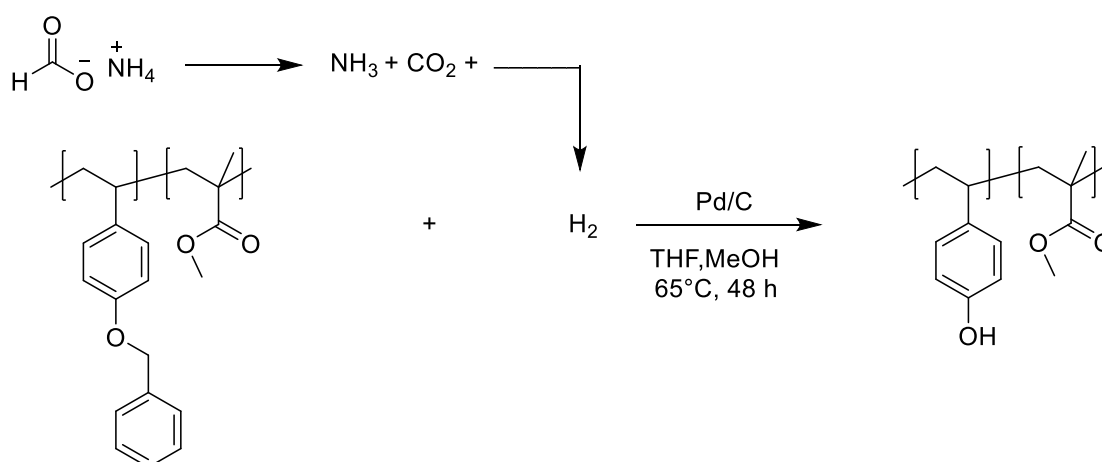


Figura 41: schema di reazione relativo al disproportionamento dell'ammonio formiato che genera H_2 in situ per la reazione di deprotezione del 4-(BVB)/MMA

Anche in questo caso la reazione è stata seguita mediante analisi $^1\text{H-NMR}$ e queste condizioni si sono dimostrate sufficienti per far avvenire la reazione di idrogenolisi del legame OCH_2 , ottenendo rese soddisfacenti dopo 48 ore di reazione.

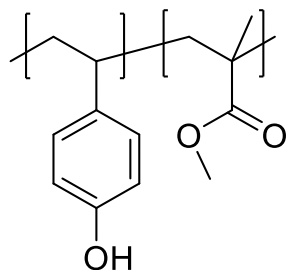


Figura 42: Struttura del copolimero 4-(VF)/MMA 30/70 dove 4-(VF) identifica il vinil fenolo, MMA il metil-metacrilato mentre il primo numero la composizione molare del 4-(VF) e il secondo numero del MMA nel copolimero

3.3.1. Caratterizzazione $^1\text{H-NMR}$

Il prodotto di idrogenolisi è stato analizzato mediante analisi $^1\text{H-NMR}$. Confrontando gli spettri, in figura 43, dello stesso copolimero prima (figura 32) e dopo essere sottoposto ad idrogenazione (figura 42), è stato possibile osservare la scomparsa del segnale a circa 5 ppm relativo ai protoni alifatici del gruppo benzile e la presenza di un nuovo segnale a circa 9 ppm attribuibile al protone ossidrilico. Queste evidenze sperimentali ci permettono di ipotizzare che la reazione di rimozione del gruppo protettore sia andata a completezza. In Figura 42 sono riportati gli spettri del copolimero a composizione 75/25 prima e dopo la reazione di idrogenazione.

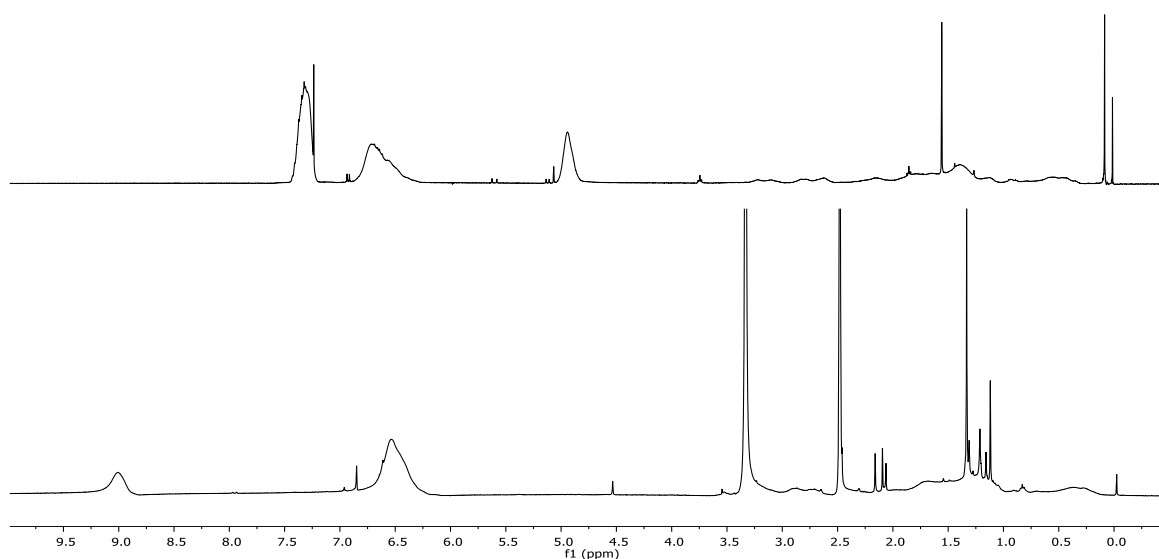


Figura 43: Confronto di spettri $^1\text{H-NMR}$ di copolimeri 75/25 di 4-(benzilossi)vinilbenzene e MMA, in alto, e di 4-vinilfenolo e MMA, in basso.

3.3.2. Determinazione del peso molecolare mediante GPC

Il campione è stato caratterizzato successivamente mediante GPC e le analisi sono state effettuate con lo stesso solvente e gli stessi parametri utilizzati per analizzare il polimero con il gruppo idrossilico protetto.

Dopo la rimozione del gruppo benzilico, ci saremmo aspettati una perdita in peso che va da circa 500 a 3500 unità di massa in base alla composizione del copolimero preso in esame, tuttavia dalle analisi è stato ottenuto un peso molecolare paragonabile al copolimero con il gruppo ossidrilico protetto. Questo fenomeno potrebbe essere spiegato dal fatto che questa tecnica non si basa su una misura diretta del peso molecolare ma su una misura del tempo di eluizione che risulta direttamente proporzionale al volume idrodinamico della molecola. Tal parametro è il volume del polimero in soluzione, le dimensioni del *random coil*, posso variare non solo in funzione del peso molecolare, ma anche degli eventuali legami intramolecolari e a come il polimero interagisce con il solvente. In questo caso si può quindi giustificare dalla combinazione di questi tre fattori che il valore del peso molecolare misurato tramite GPC sia rimasto pressoché invariato.

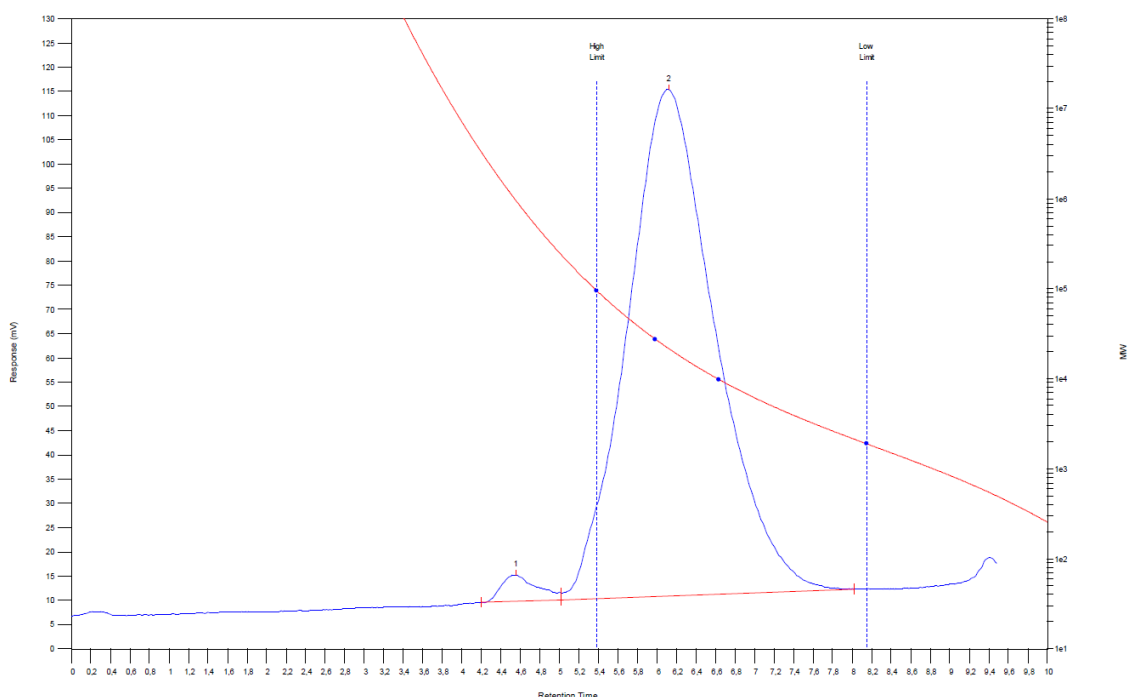


Figura 44: Analisi GPC del copolimero 4-(VF)/MMA 30/70

GPC

Copolimero	Composizione	\overline{Mn}	\overline{Mn}	I_d	Solvente
4-(VF)/MMA	15/85	37600	64300	1,7	DMF
4-(VF)/MMA	30/70	14700	23800	1,6	DMF
4-(VF)/MMA	45/55	13900	22800	1,6	DMF
4-(VF)/MMA	56/44	7300	12900	1,8	DMF
4-(VF)/MMA	75/25	14600	21100	1,4	DMF

Tabella 6: Pesi molecolari e indice di distribuzione per i copolimeri di 4-(VF)/MMA a diversa composizione

3.3.3. Caratterizzazione termogravimetrica TGA

I copolimeri deprotetti sono stati caratterizzati i mediante analisi TGA. Le analisi sono state effettuate nelle medesime condizioni utilizzate per il polimero con il gruppo idrossilico protetto. Analizzando i termogrammi presenti in figura 45, è possibile osservare come i campioni contenenti il 4-vinilfenolo presentano una temperatura di degradazione lievemente maggiore rispetto ai campioni contenenti l'unità idrossilica protetta. Inoltre, si può notare dal grafico rappresentato in figura 46 come un aumento della percentuale del 4-vinilfenolo comporti un aumento di stabilità termica in maniera direttamente proporzionale. In conclusione, nella tabella 6 sono riportati i valori della temperatura di degradazione e la percentuale del residuo carbonioso al termine delle analisi.

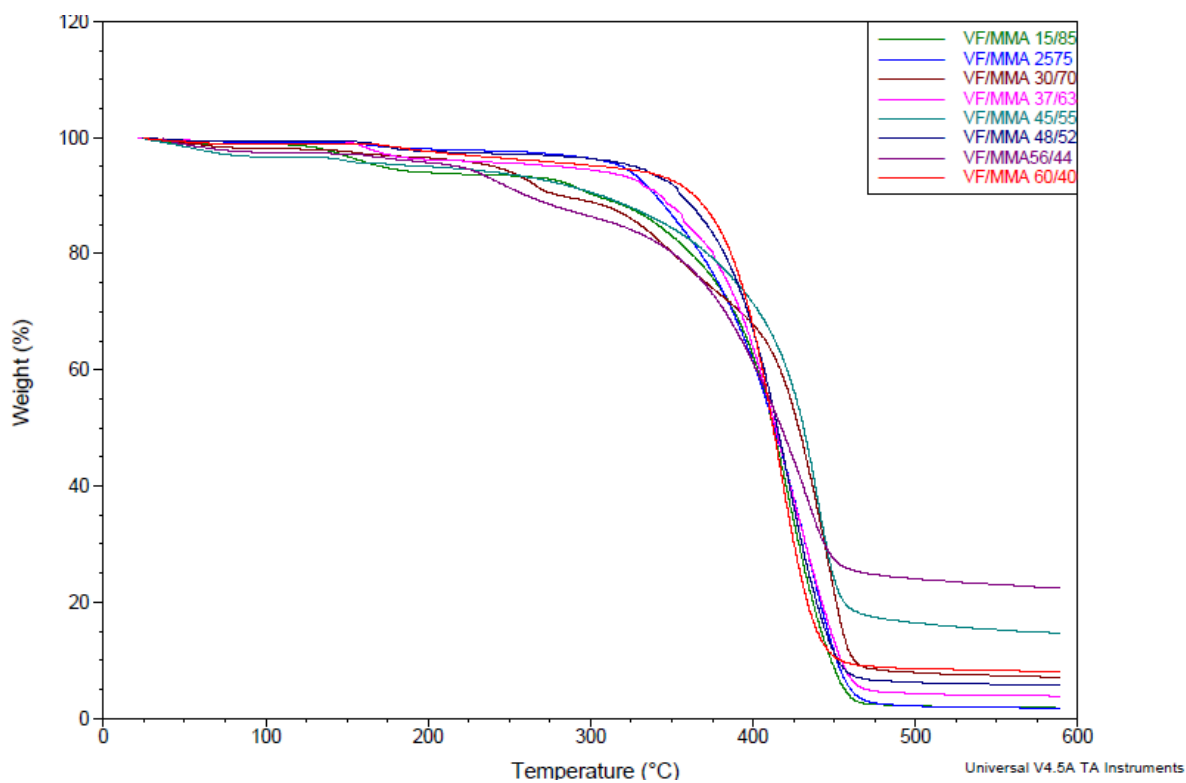


Figura 45: Termogrammi dei copolimeri di 4-vinilfenolo e MMA a diversa composizione

Composizione polimero	T degradazione (°C)	Residuo (%)
15/85	364	2,4
25/75	370	2,1
30/70	374	7,1
37/63	377	4,5
45/55	380	15,2
48/52	382	5,9
56/44	384	23
60/40	386	8,4

Tabella 7: Temperature di degradazione e percentuale di residuo del copolimero 4-vinilfenolo e MMA a diverse concentrazioni

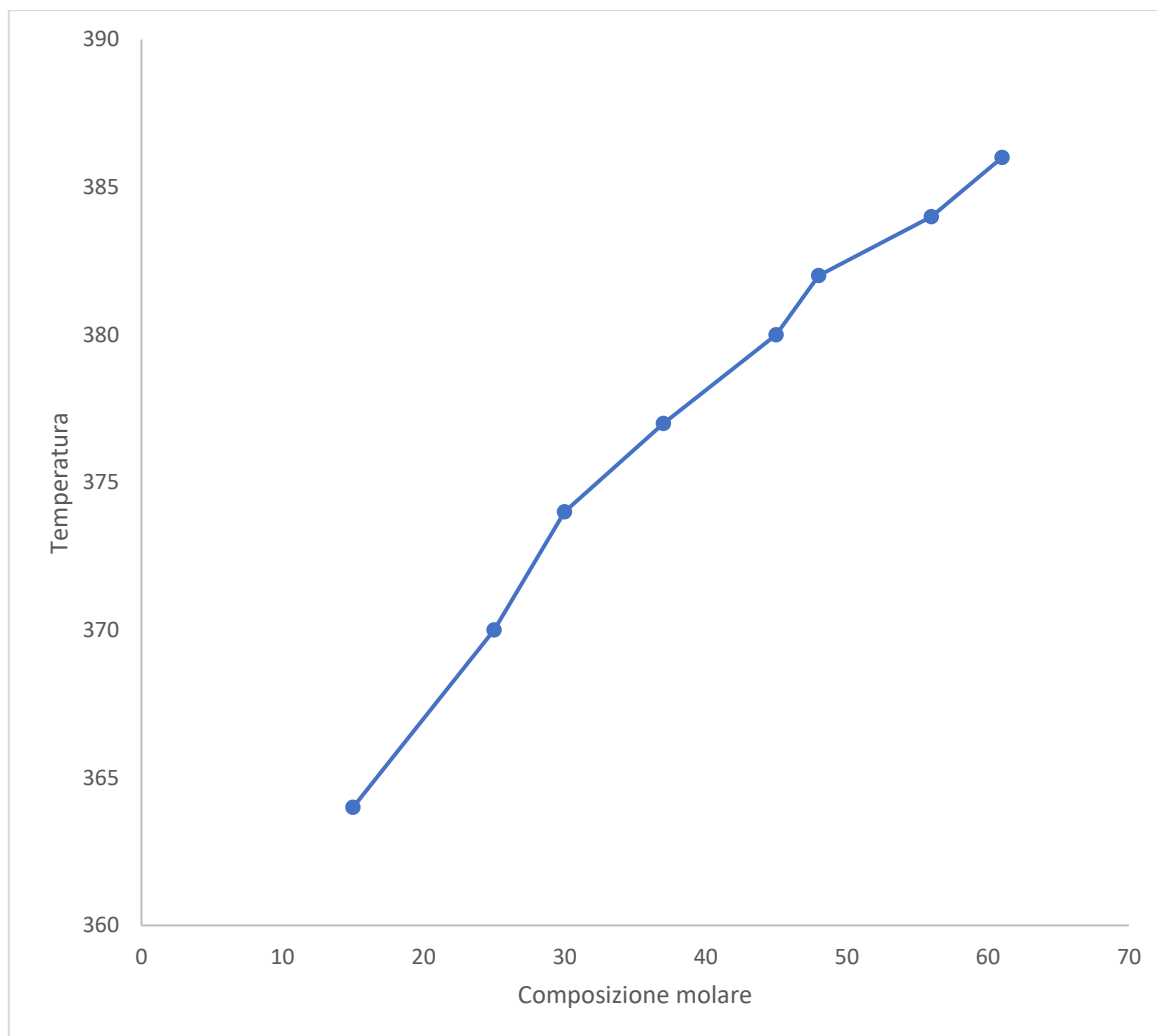


Figura 46: Variazione della temperatura di degradazione al variare della composizione del copolimero 4-(VF)/MMA

3.3.4. Caratterizzazione termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione DSC

Infine, i prodotti deprotetti sono stati caratterizzati mediante analisi DSC che sono state effettuate nelle medesime condizioni utilizzate per il polimero con il gruppo idrossilico protetto.

Analizzando i termogrammi (figura 47) è possibile osservare come i copolimeri dopo la rimozione del gruppo protettore presentano una T_g nettamente più elevata, dovuto al fatto che la presenza dei gruppi ossidrilici in catena, instaurando legami ad idrogeno, comportino un aumento delle forze intermolecolari e di conseguenza della T_g . Inoltre,

un aumento percentuale di p-vinilfenolo nel copolimero porta ad un aumento del valore di T_g del corrispettivo copolimero, per il fenomeno precedentemente descritto. In fine, confrontando i valori sperimentali di T_g con quelli ottenuti empiricamente sfruttando l'equazione di *Flory-Fox*, notiamo una deviazione negativa. È possibile ipotizzare che le deviazioni dal modello di *Flory-Fox* riscontrate siano dovute come nel caso precedente alle variazioni di volume libero del copolimero rispetto agli omopolimeri, come ad esempio gli effetti sterici e le interazioni tra le co-unità. Inoltre, un peso molecolare minore rispetto a quello del polimero precursore può portare ad un abbassamento del valore della T_g . Come nel caso della serie con il gruppo idrossilico protetto, il copolimero 4-(VF)/MMA a composizione 45/55 presenta una T_g sperimentale nettamente inferiore rispetto a quella teorica, non seguendo quindi l'andamento presentato dai restanti campioni. Ciò può essere ancora una volta attribuito al minore peso molecolare di questo polimero.

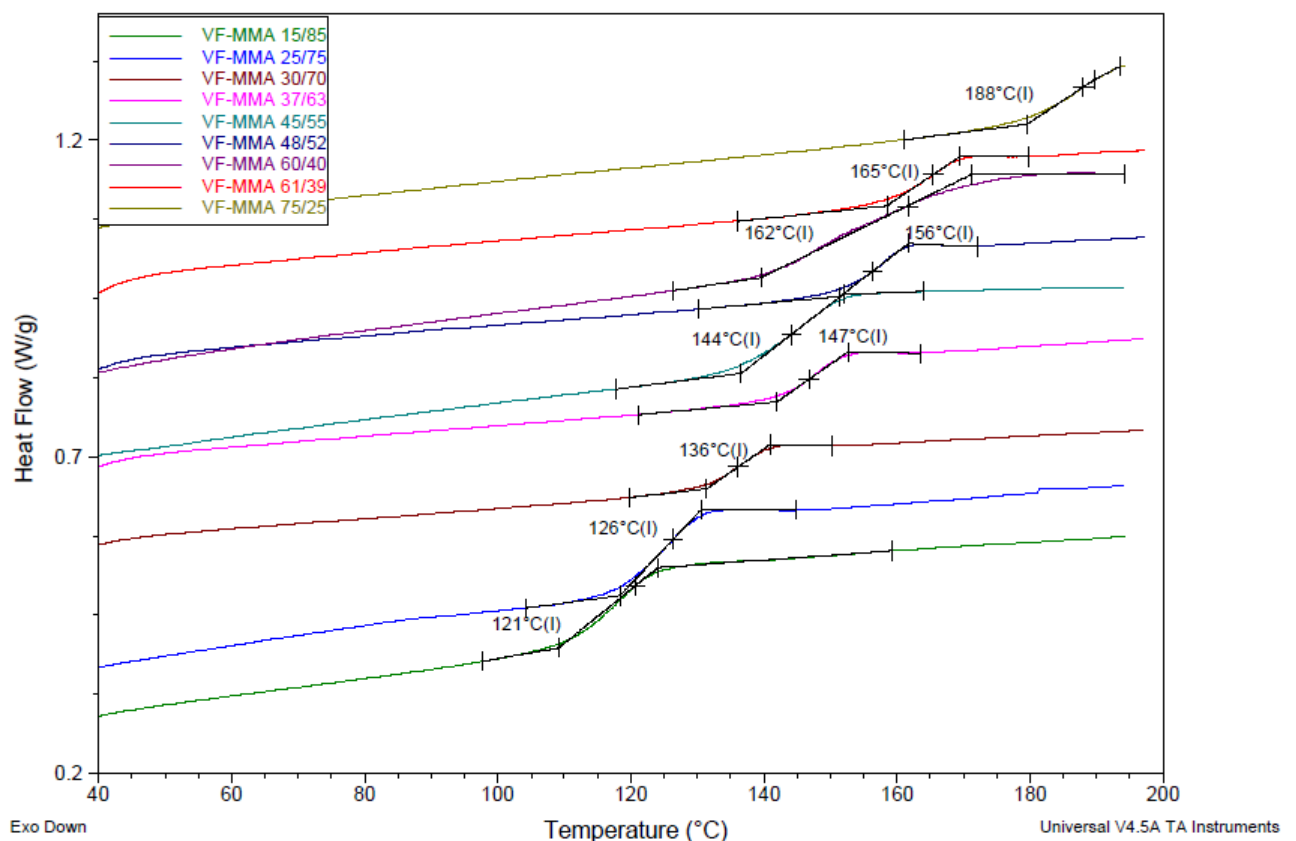


Figura 47: Analisi DSC dei copolimeri di 4-vinilfenolo e MMA

Composizione molare copolimero	T _g (°C) sperimentale	T _g (°C) teorico
0/100	120	120
15/85	120	134
25/75	126	144
30/70	136	149
37/63	146	156
45/55	144	164
48/52	156	167
56/44	161	175
61/39	166	180
75/25	188	194
100/0	220	220

Tabella 8: Temperatura di transizione vetrosa sperimentale e teorica per i copolimeri 4-(VF)/MMA a diversa composizione.

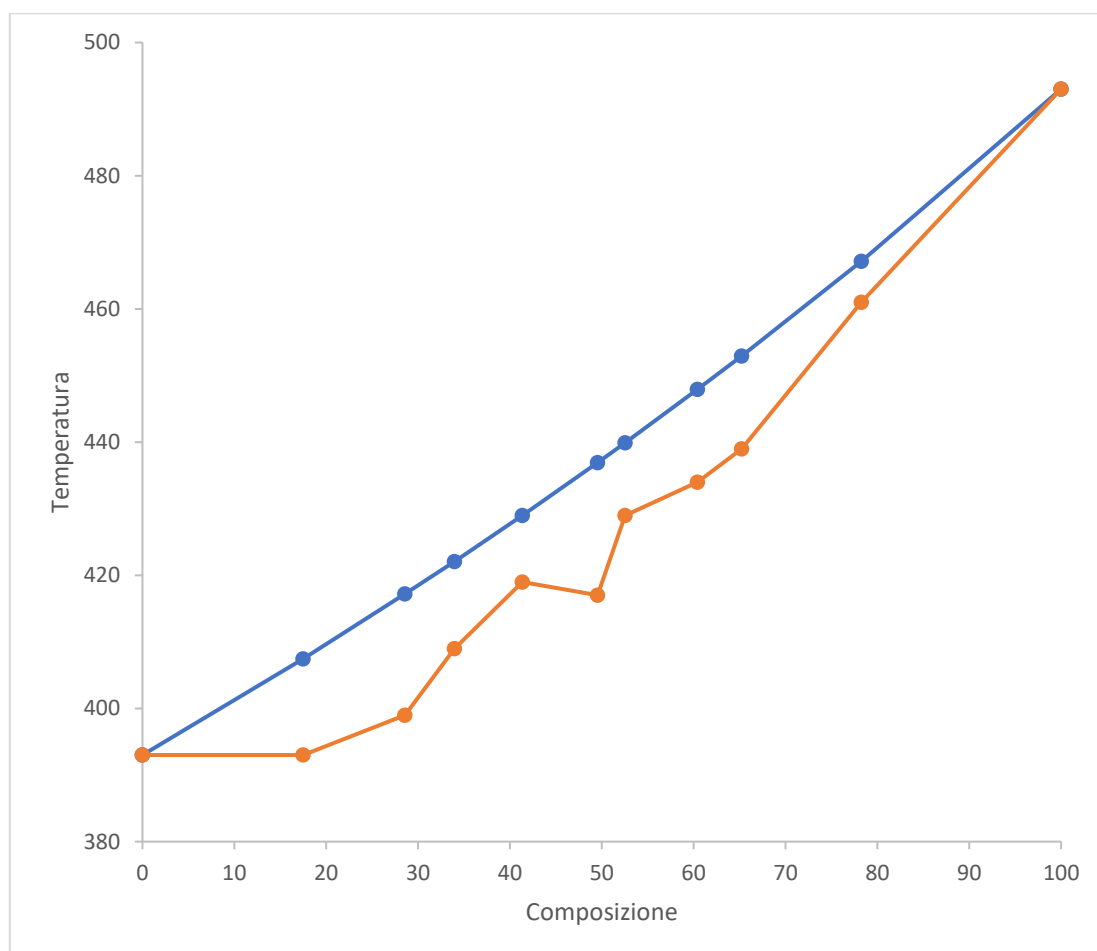


Figura 48: Confronto grafico tra le T_g sperimentali (arancio) e teoriche (blu) nei copolimeri di 4-(VF)/MMA a diversa composizione

3.3.5. Caratterizzazione IR mediante riflettanza totale attenuata

ATR

I prodotti sono stati infine caratterizzati anche mediante spettroscopia infrarossa per confermare il completamento della reazione di idrogenazione condotta sui copolimeri. Confrontando gli spettri IR dei copolimeri, in figura 49, prima e dopo idrogenazione notiamo la scomparsa delle bande a 693 e 732 cm^{-1} , caratteristiche del gruppo benzile. Inoltre, è possibile notare, nello spettro del copolimero deprotezionato, la presenza di una banda allargata tra 3200 e 3500 cm^{-1} attribuibile allo *stretching* del gruppo ossidrilico. Tuttavia, oltre alle bande appena descritte possiamo attribuire, come nel caso del copolimero protetto, la banda a 826 cm^{-1} rispettivamente ad un anello aromatico p-disostituito, la banda a 1510 cm^{-1} allo stretching dei legami C-C aromatici mentre quella a 1698 cm^{-1} è relativa allo stretching del carbonile del PMMA. Le bande a 3015 cm^{-1} sono attribuibili allo stretching dei legami C-H aromatici mentre quelle a 2920 sono attribuibili allo stretching dei legami C-H alifatici.

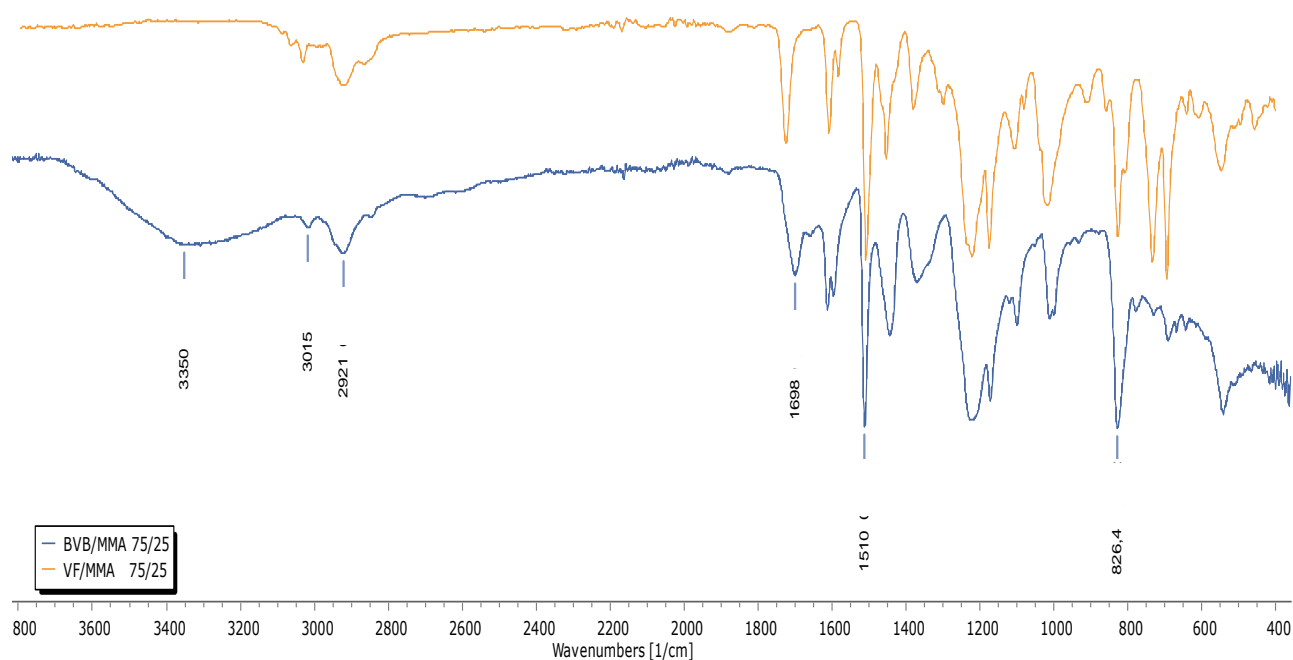


Figura 49: Spettri ATR relativi al copolimero prima e dopo la reazione di deprotezione

3.4. Compatibilizzazione di miscele PLA/PCL

3.4.1. Preparazione dei campioni

Dopo aver sintetizzato e caratterizzato i copolimeri statistici contenenti 4-(VF) e MMA a diverse composizioni, è stato studiato il loro effetto compatibilizzante sul *blend* PLA/PCL 80/20 aggiungendone il 2% in peso rispetto al peso totale degli omopolimeri costituenti il *blend*.

Gli omopolimeri, PLA e PCL, vengono sciolti all'interno di un pallone utilizzando come solvente cloroformio e mantenendo il sistema in agitazione per un'ora a temperatura ambiente.

Separatamente, all'interno di una provetta si scioglie il compatibilizzante nella minor quantità di solvente, in questo caso THF perché a causa dei gruppi ossidrilici in catena il copolimero non risulta solubile in cloroformio. Successivamente la soluzione viene aggiunta all'interno del pallone sotto agitazione ed una volta ottenuta una fase omogenea viene fatto evaporare gran parte del solvente mediante l'uso dell'evaporatore rotante e la soluzione viene depositata all'interno di un dischetto di teflon con diametro di 3 cm. Il campione viene mantenuto per 24 h all'aria permettendo alle ultime tracce di solvente di evaporare in modo da ottenere un film sottile che sarà successivamente caratterizzato mediante analisi DSC, SEM e ATR.

3.4.2. Caratterizzazione termica mediante Calorimetria Differenziale a Scansione DSC

Il film ottenuto è stato caratterizzato mediante DSC al fine di determinare e confrontare la temperatura di transizione vetrosa T_g del PLA, le temperature di fusione T_m e cristallizzazione T_c rispettivamente del PLA e PCL con e senza l'aggiunta del compatibilizzante.

Il campione viene analizzato utilizzando una programmata di temperatura che prevede tre cicli ovvero, un primo riscaldamento fino a 200°C con una rampa di 20°C al minuto, successivamente un raffreddamento sino a 20°C con una rampa di 10°C al minuto ed infine un secondo riscaldamento fino a 200°C con una rampa di 20°C.

I risultati delle analisi calorimetriche sono riportati nella tabella che segue.

Primo riscaldamento

Blend	T_m PCL (°C)	ΔH_m PCL (J/g)	T_{cc} PLA (°C)	T_m PLA (°C)	ΔH_m PLA (J/g)
PLA/PCL (80/20)	54	27,5	-	168	26
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 15/85	47	39,1	-	166	26
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 25/75	59	35,8	-	164	57
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 30/70	49	29,8	-	166	27
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 37/63	60	59,1	-	164	57
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 45/55	53	65,8	-	167	29
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 48/52	58	39,4	-	166	38
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 56/44	48	23,3	-	166	27
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 75/25	52	31,7	-	166	34

Tabella 9: Dati DSC relative al primo riscaldamento dei diversi campioni

Osservando le temperature di fusione ottenute dal primo ciclo di riscaldamento per il *blend* PLA/PCL con e senza compatibilizzante è possibile notare come i valori del PCL risultano significativamente differenti senza mostrare però alcun andamento regolare provocato dalla diversa composizione di compatibilizzante utilizzato, una totale assenza del segnale relativo alla cristallizzazione e valori pressoché costanti di temperature di fusione per il PLA. I valori riportati nella tabella 9 non hanno comunque un reale significato in quanto potrebbero essere attribuibili alla storia termica dei costituenti il *blend*.

Primo raffreddamento

Blend	T_c PCL	ΔH_c PCL
PLA/PCL (80/20)	22	31,5
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 15/85	15	26,5
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 25/75	27	16,8
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 30/70	28	10,7
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 37/63	29	8,2
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 45/55	22	34,2
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 48/52	24	9,2
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 56/44	23	37,8
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 75/25	23	36,2

Tabella 10: Dati DSC relativi al primo raffreddamento dei campioni

Dopo avere portato a completa fusione i vari componenti si è azzerata la loro storia termica ed analizzando i dati ottenuti durante il ciclo di raffreddamento è possibile notare che il PLA, all'interno del *blend*, non riesce a cristallizzare alla velocità di scansione utilizzata a causa probabilmente del contenuto dell'isomero-D (il PLA 4032D contiene in genere 1,2-1,6% dell'isomero-D). Tuttavia, è possibile notare come il PCL all'interno del *blend* presenta una tendenza diversa a cristallizzare in funzione del compatibilizzante usato come è possibile osservare nella tabella 10 dove le temperature variano in un range che va da 29,6 a 15,4°C. Oltre ad osservare una variazione delle temperature di cristallizzazione, notiamo una differenza nelle corrispondenti entalpie. I campioni contenenti il compatibilizzante, a composizione 15/85, 25/75, 30/70, 37/63, 48/52, presentano entalpie relative alla cristallizzazione minori rispetto al *blend* senza compatibilizzante. Questo fenomeno può essere giustificato dalla perdita della regolarità costituzionale del materiale legata ad una parziale compatibilizzazione del *blend*.

Secondo riscaldamento							
Blend	Tm	ΔH_m	Tg	Tcc	ΔH_c	Tm	ΔH_m
	PCL (°C)	PCL (J/g)	PLA (°C)	PLA (°C)	PLA (J/g)	PLA (°C)	PLA (J/g)
PLA/PCL (80/20)	54	20,0	59	113	34,5	165	34,4
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 15/85	54	15,8	62	126	23,5	165	26,5
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 25/75	54	17,9	60	112	29,6	166	31,1
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 30/70	55	13,8	62	129	15,7	165	21,0
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 37/63	54	9,7	59	118	32,8	165	33,9
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 45/55	56	25,0	61	110	27,7	168	30,2
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 48/52	54	7,7	59	113	23,9	167	29,6
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 56/44	54	18,9	61	130	20,8	165	23,6
PLA/PCL (80/20) + 2% VF/MMA 75/25	55	12,8	62	131	21,6	167	24,4

Tabella 11: Dati DSC relative al secondo riscaldamento dei campioni

Osservando i valori ottenuti dal secondo riscaldamento (tabella 11) notiamo come i valori di temperatura di fusione sia per il PCL che per il PLA rimangono praticamente costanti per ogni campione, mentre sono presenti delle variazioni per quanto riguarda la temperatura e le entalpie di cristallizzazione del PLA. Come citato nel caso del PCL

durante il primo raffreddamento è possibile osservare che i valori relativi alle entalpie di cristallizzazione per i campioni contenenti il compatibilizzante risultano minori rispetto al *blend* senza compatibilizzante, con la differenza però che questo fenomeno è osservato praticamente con tutte le composizioni del compatibilizzante, indice del fatto che almeno una parziale compatibilizzazione sia avvenuta.

3.4.3. Caratterizzazione mediante microscopia SEM

I film preparati con la metodica precedentemente descritta sono stati analizzati mediante analisi SEM, fratturando il campione criogenicamente dopo 1h di raffreddamento in azoto liquido, in modo da ottenere una rottura fragile per poter osservare la superficie di taglio del campione.

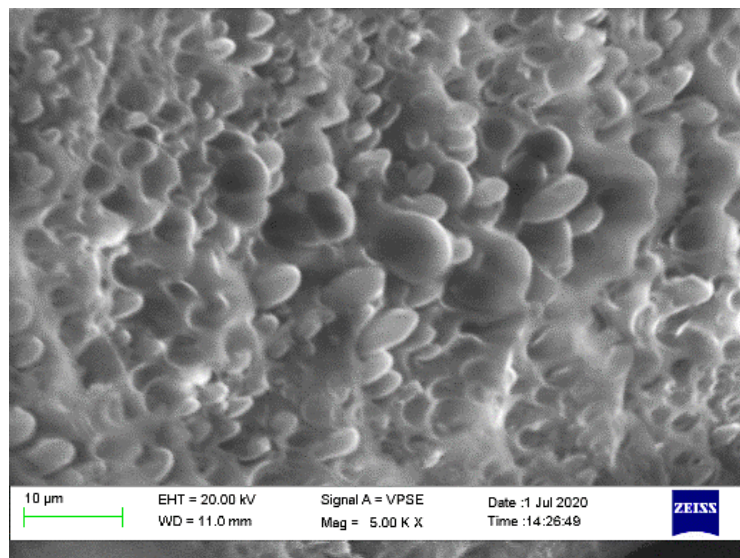


Figura 50: Immagine SEM del blend PLA/PCL 80/20

Analizzando la figura 50 che rappresenta il *blend* PLA/PCL 80/20 è possibile osservare una morfologia *sea island*, ovvero goccioline di fase dispersa composte da PCL (fase minoritaria) immerse in una matrice di fase continua composta da PLA (fase maggioritaria), tipica di diversi *blends* costituiti da polimeri non miscibili tra loro. Con l'aggiunta del compatibilizzante l'obiettivo sarebbe quello di far diminuire la dimensione delle goccioline che costituiscono la fase dispersa, sino ad ottenere idealmente una totale miscibilità tra le due fasi.

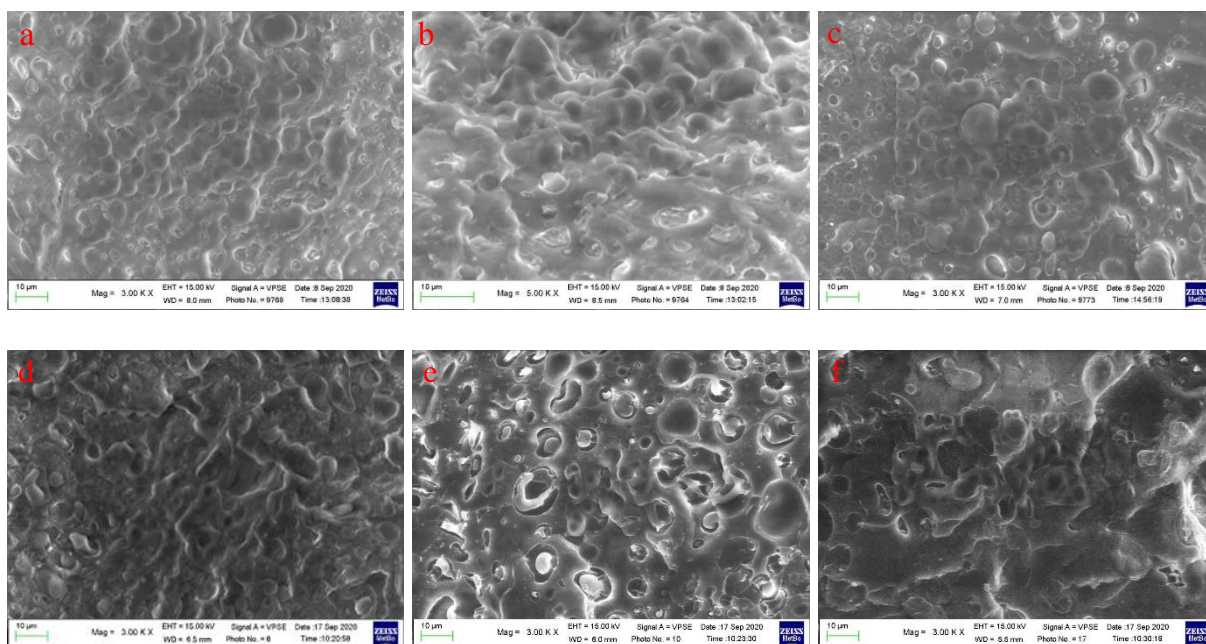


Figura 51: Immagini SEM dei blend PLA/PCL 80/20 con l'aggiunta del compatibilizzante 4-(VF)/MMA a diverse composizioni: a) 15/85; b) 25/75; c) 30/70; d) 45/55; e) 56/44; f) 75/25

Come è possibile vedere dalla figura 51 dopo l'aggiunta del compatibilizzante il *blend* composto da PLA/PCL 80/20 presenta in qualsiasi caso una morfologia *sea island* ma è interessante notare come al variare della composizione del compatibilizzante la morfologia assume una struttura diversa. Nello specifico, con l'aggiunta del compatibilizzante 4-(VF)/MMA a composizione 15/85, 25/75, 30/70 notiamo una morfologia molto simile a quella del *blend* in assenza di compatibilizzante nella quale tuttavia le goccioline di fase dispersa sono in numero leggermente minori. Una morfologia diversa invece, con goccioline di fase dispersa in quantità e dimensioni minori rispetto al *blend* PLA/PCL 80/20 è possibile notarla per i campioni contenuti il compatibilizzante 4-(VF)/MMA alla composizione 45/55, 56/44, 75/25. Questo fenomeno potrebbe essere giustificato da una parziale compatibilizzazione del *blend* come ipotizzato nel paragrafo precedente.

3.4.4. Caratterizzazione spettroscopica IR in riflettanza totale attenuata ATR

I film, relativi ai *blends* contenenti e non il compatibilizzante sono stati infine analizzati mediante spettroscopia ATR.

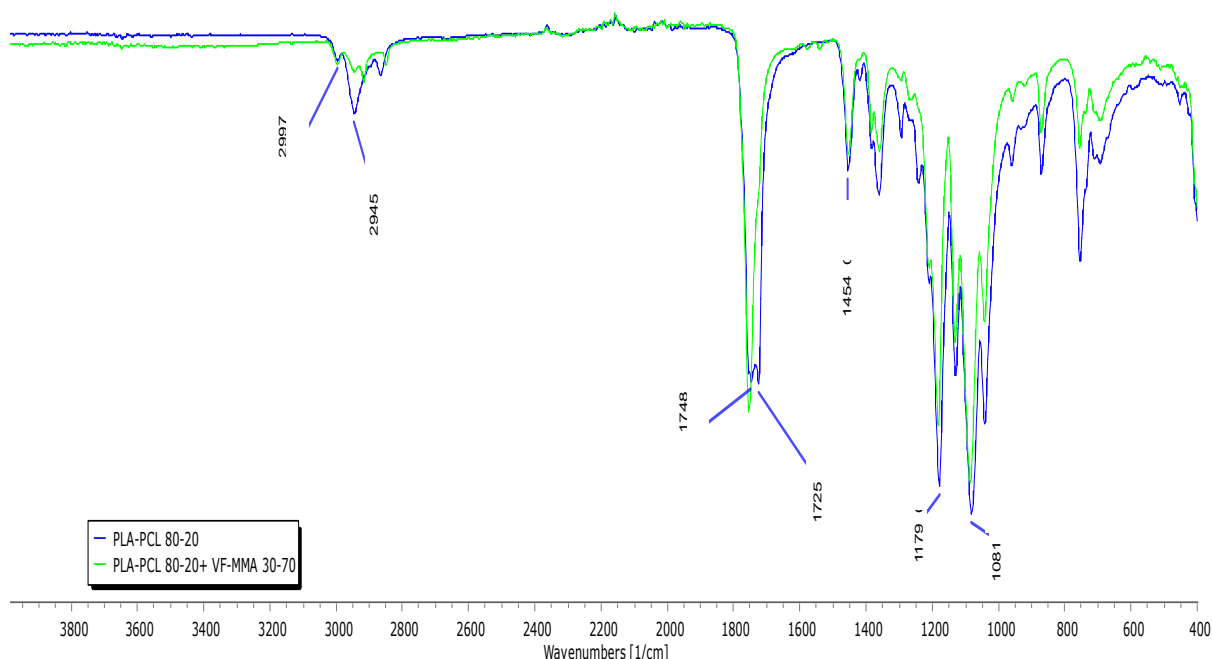


Figura 52: Spettri ATR relativi al blend PLA/PCL 80/20 senza e con il compatibilizzante 4-(VF)-MMA 30/70

Osservando la figura 52 è possibile notare come in entrambi gli spettri siano presenti le bande che descrivono il PLA e il PCL: a 2997 cm^{-1} e 2945 cm^{-1} troviamo le bande attribuibili allo stretching dei legami C-H del PLA e PCL, a 1454 cm^{-1} la banda relativa al bending del legame C-H relativo al gruppo CH_3 del PLA, mentre le bande tra 1200 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} sono attribuibili agli stretching del gruppo C-O estereo sia del PLA che del PCL. Confrontando i due spettri queste bande non presentano alcuno shift causato dalla presenza del compatibilizzante tuttavia, a conferma dell'ipotesi che una parziale compatibilizzazione sia avvenuta notiamo come il *blend* PLA/PCL 80/20 presenta due segnali distinti relativi allo stretching dei carbonili C=O, rispettivamente a 1748 cm^{-1} per il PLA e 1725 cm^{-1} per il PCL, mentre per i campioni contenenti il compatibilizzante a composizione 30/70, 45/55 e 56/44 notiamo prevalentemente un'unica banda a 1748 cm^{-1} ed una spalla meno pronunciata a circa 1725 cm^{-1} . Questo

fenomeno può essere giustificato dall'aggiunta di un compatibilizzante ad un *blend* immiscibile e alla conseguente instaurazione di interazioni tra esso e gli omopolimeri.

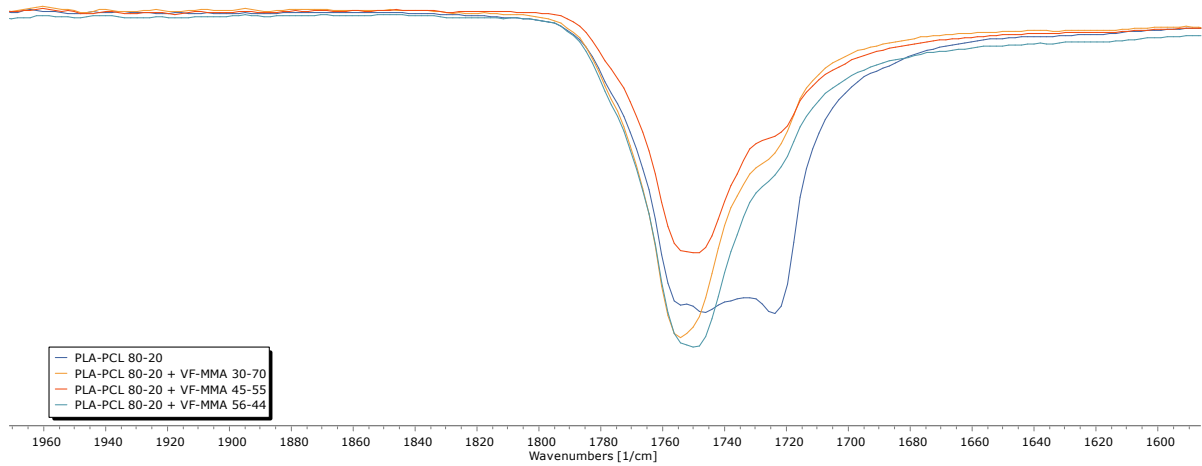


Figura 53: Ingrandimento spettro ATR. Picco relativo allo stretching del gruppo carbonilico

4. PARTE SPERIMENTALE

4.1. Sintesi del 4-(benzilossi)-benzaldeide

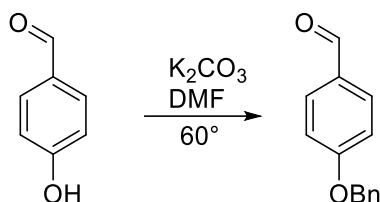


Figura 54: Schema di reazione per la sintesi de 4-(benzilossi)benzaldeide

In un pallone da 250 ml, provvisto di refrigerante e ancorotta magnetica, si dissolvono 9,01 g di 4-(idrossi)-benzaldeide in 100 ml di DMF. A tale soluzione, posta in agitazione, si aggiungono 15 g di K_2CO_3 anidro e 10 ml di benzilbromuro. Attraverso una piastra riscaldante ed un bagno d'olio si porta la soluzione sino alla temperatura di $60^\circ C$, mantenendola per 5 ore.

Al termine si lascia raffreddare la soluzione sino a temperatura ambiente, e sono aggiunti successivamente 100 ml di acqua.

Il prodotto ottenuto viene estratto con etil acetato e lavato con una soluzione satura di NaCl, quindi anidrificato con $MgSO_4$ e concentrato tramite evaporatore rotante.

Una volta ottenuto il solido, questo viene prima lavato con n-esano ed infine filtrato tramite filtro di vetro sinterizzato.

Resa di reazione: 62%

1H -NMR (400 MHz, in $CDCl_3$) (ppm riferiti al TMS) δ 9,89 (s, 1H, $HC=O$), 7,84 (d, 2H, ArH), 7,33-7,46 (m, 5H, $BnArH$), 7,08 (d, 2H, ArH), 5,15 (s, 2H, OCH_2)

4.2. Sintesi del 4-(benzilossi)-vinilbenzene (4-(BVB))

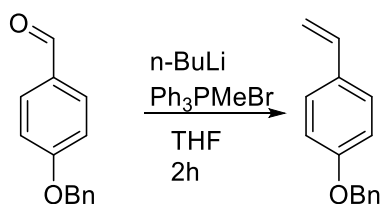


Figura 55: Schema di reazione per la sintesi del 4-(benzilossi)-vinilbenzene

In un pallone a tre colli da 250 ml, provvisto di termometro, ancoretta magnetica e imbuto gocciolatore sotto atmosfera inerte di azoto, si dissolvono 10,46 g di metiltrifenilfosfonio bromuro (Ph₃PMeBr) in 30 ml di THF anidro. Attraverso un bagno di ghiaccio e sale si porta la soluzione ad una temperatura di -10°C e successivamente vengono aggiunti 18,3 ml di n-butillitio 1,6 M in esano mediante imbuto gocciolatore. Passati 15 minuti la soluzione viene portata a temperatura ambiente e sempre mediante imbuto gocciolatore viene aggiunta una soluzione di 6,19 g di 4-(benzilossi)-benzaldeide in 70 ml di THF anidro.

La reazione di *Wittig* viene condotta per ulteriori due ore.

Il prodotto ottenuto viene estratto con diclorometano (DCM) e successivamente lavato con acqua, quindi anidrificato con MgSO₄ e concentrato mediante evaporatore rotante.

Il solido giallino ottenuto viene purificato infine tramite colonna cromatografica utilizzando come eluente etere di petrolio.

La soluzione contenente il prodotto viene fatta evaporare tramite evaporatore rotante ottenendo un solido di colore bianco.

Resa di reazione: 47%

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) (ppm riferiti al TMS) δ 7,1-7,4 (m, 7H, ArH), 6,8-7,0 (m, 2H, ArH), 6,5-6,8 dd, 1H, CH=CH₂), 5,6-5,7 (dd, 1H, CH=CH₂), 5,0-5,1 (dd, 1H, CH=CH₂) 5,0 (s, 2H, OCH₂).

4.3. Preparazione del copolimero 4-(BVB)/MMA

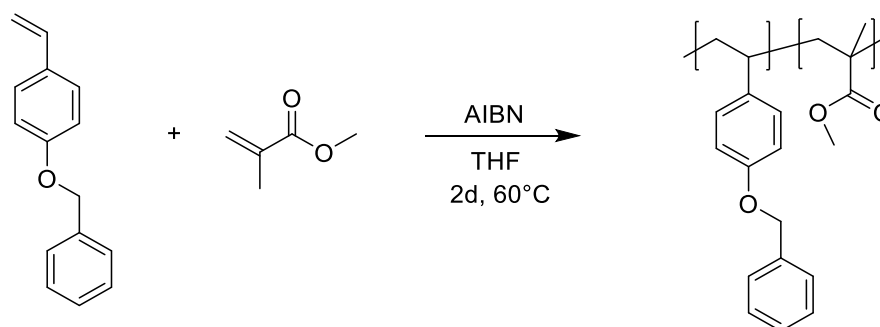


Figura 56: schema di reazione per la sintesi del copolimero 4-(BVB)/MMA

In una fiala Schlenk di polimerizzazione, precedentemente essiccata in stufa, provvista di ancoretta magnetica si pongono 10 ml di THF anidro e successivamente le quantità indicate in tabella di 4-(BVB) e MMA. Si aggiunge infine il 2% in peso del totale dei monomeri di AIBN (azo-bis-isobutirronitrile).

4-(BVB)/MMA	4-(BVB) g	MMA ml
0/100	0	1
20/80	0,69	1,4
40/60	1,2	0,88
60/40	1,14	0,4
80/20	1,33	0,2
100/0	0,68	0

Tabella 12: Quantità di monomeri utilizzati nelle polimerizzazioni radicaliche

Al fine di rimuovere tutto l'ossigeno presente all'interno dello Schlenk, quest'ultimo viene prima congelato in atmosfera inerte di azoto e dopo l'inizio dello scongelamento viene messo sottovuoto. Questo ciclo viene ripetuto tre volte.

Attraverso una piastra riscaldante ed un bagno d'olio la soluzione viene portata alla temperatura di 60°C e fatta reagire per 48h.

Al termine delle 48h la soluzione viene fatta sgocciolare in una beuta contenente 100 ml di metanolo, dove il polimero tende immediatamente a precipitare come un solido bianco.

Quest'ultimo viene filtrato mediante filtro di vetro sinterizzato, solubilizzato in 10 ml di THF anidro e successivamente riprecipitato in 100 ml di metanolo.

Infine, il solido viene nuovamente filtrato, quindi posto in stufa a 70°C per rimuovere completamente il solvente.

Resa di reazione: 98%

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃) (ppm riferiti al TMS) δ 8,2-8,5 (bs, 5H, ArH), 6,5-6,9 (bs, 4H, ArH), 4,9-5,1 (bs, 2H, OCH₂), 0,40-3,7 (bs, 11H, AlifH)

4.4. Rimozione del gruppo protettore, sintesi del copolimero 4-(VF)/MMA

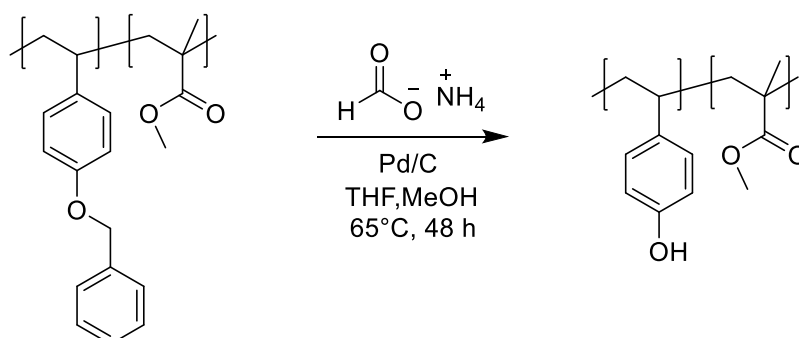


Figura 57: Schema di reazione per la sintesi del copolimero 4-(VF)/MMA

In un pallone da 250 ml, provvisto di refrigerante ed ancorotta magnetica, si dissolve la quantità di copolimero precedentemente ottenuto, circa 1 g, in 60 ml di THF anidro. A tale soluzione, posta in agitazione, si aggiungono 2 g di ammonio formiato e due punte di spatola di Pd su carbone attivo (10%) precedentemente miscelati con 30 ml di metanolo. Attraverso una piastra riscaldante ed un bagno d'olio si porta la soluzione sino alla temperatura di 65° C e la si fa reagire per 48h.

Una volta terminate le 48h la soluzione viene prima filtrata su filtro a pieghe al fine di rimuovere il catalizzatore e successivamente concentrata mediante evaporatore rotante.

Il solido ottenuto viene inizialmente sciolto in metanolo, con l'aggiunta di qualche goccia di THF se necessario, e successivamente riprecipitato in acqua. Il copolimero viene quindi filtrato su filtro di vetro sinterizzato, quindi posto in stufa a 70°C per rimuovere completamente il solvente.

Resa di reazione: 54%

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO) (ppm riferiti al TMS) δ 9,0-9,15 (bs, 1H, OH), 6,5-6,9 (bs, 4H, ArH), 0,40-3,7 (bs, 11H, Ali)

5. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Durante le attività di tirocinio sono stati sintetizzati, come inizialmente prefissato, i copolimeri contenenti 4-(VF)/MMA rispettivamente con le seguenti composizioni:

15/85, 25/75, 30/70, 37/63, 45/55, 48/52, 56/40 e 60/40, 75/25.

Tutti questi copolimeri sono stati caratterizzati mediante analisi $^1\text{H-NMR}$, GPC, TGA, DSC e ATR e successivamente utilizzati per effettuare le prove di compatibilizzazione del *blend* PLA/PCL 80/20.

Con l'obiettivo di studiare gli effetti del compatibilizzante sul *blend*, quest'ultimo è stato analizzato mediante analisi DSC, SEM e ATR ed attraverso un'accurata valutazione dei test effettuati è ipotizzabile che una parziale compatibilizzazione del *blend* sia avvenuta. Infatti, dalle analisi DSC si nota una diversa tendenza a cristallizzare del PCL durante il primo ciclo di raffreddamento che da parte del PLA durante il secondo ciclo di riscaldamento, inoltre mediante le analisi SEM è possibile notare una diversa morfologia del *blend* polimerico ed infine dall'analisi ATR notiamo uno spostamento del segnale relativo allo stretching del gruppo carbonilico.

Tuttavia, partendo quindi dai risultati ottenuti in futuro si cercheranno di sintetizzare copolimeri random che presentino un peso molecolare più elevato in quanto per ottenere migliori effetti di compatibilizzazione il valore del peso molecolare dovrebbe essere confrontabile con quello degli omopolimeri che costituiscono il *blend*. Per confermare che l'effetto compatibilizzante osservato sia concreto, si dovranno effettuare delle analisi di cristallizzazione isoterma per appurare se in presenza di questi sistemi compatibilizzanti vi sia una reale variazione dei tempi di cristallizzazione delle due fasi costituenti il *blend*.

In un lavoro svolto parallelamente a questo sono stati sintetizzati copolimeri a blocchi contenenti 4-(VF)/MMA in quanto in linea teorica questi dovrebbero risultare più efficienti come compatibilizzanti per i *blend* polimerici.

6. BIBLIOGRAFIA

- 1 Daniel Crespy, Marianne Bozonnet, Martin Meier; *100 Years of Bakelite, the Material of a 1000 Uses*; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008; 47: 3322 – 3328
- 2 Plastic- the fact 2018, Plastic europe
- 3 Alessandro Gandini, Mohamed Naceur Belgacem; *The State of the Art of Polymers from Renewable Resources*; Elsevier, *HANDBOOK OF BIOPOLYMERS AND BIODEGRADABLE PLASTICS* Ed. 2013; 71-85
- 4 Xiuzhi Susan Sun; *Overview of Plant Polymers: Resources, Demands, and Sustainability*; Elsevier, *HANDBOOK OF BIOPOLYMERS AND BIODEGRADABLE PLASTICS* Ed 2013; 1-10
- 5 Michael Niaounakis; *Biopolymers: Processing and Products*; Elsevier, Ed 1
- 6 Stephan Kabasci; *Biobased plastics*; Elsevier, *Plastic Waste and Recycling* Ed 2020; 67-93
- 7 Maja Rujnic Havstad; *Biodegradable plastics*; Elsevier, *Plastic Waste and Recycling* Ed 2020; 98-126
- 8 Luc Ave´rous; *Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid*; Elsevier, *HANDBOOK OF BIOPOLYMERS AND BIODEGRADABLE PLASTICS* Ed 2013; 171-185
- 9 Rajeev Mehta , Vineet Kumar , Haripada Bhunia & S. N. Upadhyay; *Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review*; *Journal of Macromolecular Science Part C*, 2005; 45:4, 325-349
- 10 M.S. Singhvi, S.S. Zinjarde1 and D.V. Gokhale; *Polylactic acid: synthesis and biomedical applications*; *Journal of Applied Microbiology* 2019; 127:6, 1612-1626
- 11 Jasim Ahmed & Sunil K. Varshney; *Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review*; *International Journal of Food Properties* 2011; 14:1, 37-58
- 12 Douglas G. Hayes, Sathiskumar Dharmalingam, Larry C. Wadsworth, Karen K. Leonas, Carol Miles, and Debra A. Inglis; *Biodegradable Agricultural Mulches Derived from Biopolymers*; *ACS symposium series* 2012; 1114, 201-223
- 13 Long Jiang and Jinwen Zhang; *Biodegradable Polymers and Polymer Blends*; Elsevier, *HANDBOOK OF BIOPOLYMERS AND BIODEGRADABLE PLASTICS* Ed 2013; 109-124
- 14 Leszek A. Utracki, Charles A. Wilkie; *Springer, Polymer Blends Handbook* Ed 2
- 15 S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkumar; *Wiley, Characterization of Polymer Blends, Miscibility, Morphology and Interfaces* Ed 2015
- 16 Greta Giacobazzi, Matteo Rizzuto, Manuela Zubitur, Agurtzane Mugica, Daniele Caretti, Alejandro J. Müller ; *Crystallization kinetics as a sensitive tool to detect degradation in poly(lactide)/poly(ε-caprolactone)/ PCL-co-PC copolymers blends*; *Polymer Degradation and Stability* 2019; 168, 1-13
- 17 Iván Navarro-Baena , Valentina Sessinia , Franco Dominicia , Luigi Torrea and Jose M. Kenya,b, Laura Peponib; *Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: from morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behaviour* ; *Polymer Degradation and Stability* 2016; 132, 97-108
- 18 Pongthep Prajongtat, Chakrit Sriprachuabwong, Ratchada Wongkanya, Decha Dechtrirat, Jutarat Sudchanham, Nirachawadee Srisamran, Winyoo Sangthong, Piyachat Chuysinuan, Adisorn Tuantranont, Supa Hannongbua, and Nattaporn Chattham; *Moisture-Resistant Electrospun Polymer Membranes for Efficient and Stable Fully Printable Perovskite Solar Cells Prepared in Humid Air*; *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019; 11, 27677–27685
- 19 Nam-Soon Choi, Chang-Hyeon Kim, Kuk Young Cho, Jung-Ki Park; *Morphology and Hydrolysis of PCL/PLLA Blends Compatibilized with P(LLA-co-CL) or P(LLA-b-CL)*; *Journal of applied Polymer science* 2002; 86:8, 1892-1898

20 Pablo F. M. Finotti, Lidiane C. Costa, Marcelo A. Chinelatto; *Effect of the Chemical Structure of Compatibilizers on the Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Immiscible PLA/PCL Blends*; *Macromol. Symp.* 2016;, 368, 24–29

21 Masaki Harada, Kouji Iida, Kazuaki Okamoto, Hideki Hayashi, Koji Hirano; *Reactive Compatibilization of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends with Reactive Processing Agents*; *Polymer engineering and Science* 2008; 48:7, 1359-1368

22 Elisabetta Orfei; *Sintesi e caratterizzazione di copolimeri di metil metacrilato e 4-vinilfenolo*, *Elaborato di Laurea* 2019