

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologia della Chimica Industriale

Sintesi e caratterizzazione  
di nuovi poliesteri alifatici a base di  
poli(butilen 1,4-cicloesandicarbossilato)  
per imballaggi alimentari

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Asja Pettignano

**RELATORE**

**Chiar.ma Prof.ssa** Elisabetta Salatelli

**CORRELATORE**

**Prof.ssa** Nadia Lotti

**Sessione I**

# INDICE

<b>Capitolo 1: Introduzione</b> .....	<b>1</b>
1.1 Poliesteri alifatici .....	7
1.1.1 Strategie di sintesi .....	10
1.1.2 Policondensazione.....	11
1.2 Copolimerizzazione .....	18
1.2.1 Copolimeri a blocchi.....	19
1.2.2 Miscelazione (Blending) .....	22
1.2.3 Miscelazione reattiva (Reactive Blending).....	25
1.3 Proprietà.....	26
1.4 Degradazione .....	27
1.4.1 Idrolisi chimica.....	29
1.4.2 Idrolisi enzimatica .....	31
1.4.3 Parametri che influenzano l'idrolisi .....	32
1.5 Compostaggio .....	35
1.5.1 Condizioni di processo.....	38
1.6 Packaging.....	40
1.6.1 Packaging alimentare .....	41
<b>Capitolo 2: Scopo del lavoro</b> .....	<b>45</b>
<b>Capitolo 3: Materiali e metodi</b> .....	<b>49</b>
3.1 Materiali.....	49
3.2 Sintesi dei poliesteri .....	49
3.2.1 Sintesi degli omopolimeri.....	49
3.2.2 Sintesi dei copolimeri .....	52
3.3 Stampaggio di film.....	53
3.4 Caratterizzazione molecolare.....	54
3.4.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR).....	54
3.4.2 Cromatografia a permeazione di gel (GPC).....	55
3.5 Caratterizzazione termica .....	55

3.5.1	Analisi termogravimetriche (TGA).....	55
3.5.2	Calorimetria differenziale a scansione (DSC) .....	56
3.5.3	Analisi dinamico meccanica (DMTA) .....	57
3.6	Analisi strutturale .....	58
3.6.1	Diffrazione a Raggi X (WAXS).....	58
3.6.2	Angolo di contatto (WCA) .....	58
3.7	Caratterizzazione meccanica.....	59
3.7.1	Misure stress-strain.....	59
3.8	Studi di degradazione in compost.....	60
3.8.1	Perdite di peso .....	62
3.8.2	Microscopia a scansione elettronica (SEM) .....	63
3.9	Proprietà barriera.....	63
<b>Capitolo 4: Risultati e discussione .....</b>		<b>65</b>
4.1	Caratterizzazione molecolare.....	65
4.2	Caratterizzazione termica e diffrattometrica .....	73
4.2.1	Sistema P(BCE <sub>x</sub> DGCE <sub>x</sub> ).....	73
4.2.2	Sistema P(BCE <sub>x</sub> TDGCE <sub>x</sub> ).....	82
4.3	Caratterizzazione meccanica.....	90
4.3.1	Sistema P(BCE <sub>x</sub> DGCE <sub>x</sub> ).....	90
4.3.2	Sistema P(BCE <sub>x</sub> TDGCE <sub>x</sub> ).....	92
4.4	Misure di bagnabilità.....	93
4.5	Proprietà barriera.....	95
4.5.1	Sistema P(BCE <sub>x</sub> DGCE <sub>x</sub> ).....	95
4.5.2	Sistema P(BCE <sub>x</sub> TDGCE <sub>x</sub> ).....	97
4.6	Prove di degradazione in compost.....	99
4.7	Confronto tra i copolimeri P(BCE <sub>x</sub> DGCE <sub>x</sub> ) e P(BCE <sub>x</sub> TDGCE <sub>x</sub> ) .....	102
<b>Capitolo 5: Conclusioni e prospettive future .....</b>		<b>104</b>
<b>Bibliografia .....</b>		<b>106</b>

# CAPITOLO 1:

## INTRODUZIONE

A partire dagli anni '40, si è assistito alla creazione di un mondo in cui gran parte degli oggetti di uso quotidiano sono composti, totalmente o in parte, da polimeri sintetici. La diffusione di tali materiali è stata estremamente rapida, in quanto le loro innovative proprietà hanno permesso di introdurre importanti miglioramenti ai prodotti (inerzia chimica, proprietà isolanti, leggerezza, eccellenti proprietà meccaniche, resistenza a corrosione e invecchiamento fisico) e ai processi (basso costo, risparmio energetico, versatilità). L'utilizzo estensivo dei polimeri di sintesi ha comportato, inoltre, numerosi vantaggi economici e sociali, fornendo ai consumatori un vasto assortimento di nuovi prodotti e rendendo più economici alcuni di quelli già esistenti (Martuscelli, 1996).

Nel 2011, sono state prodotte in tutto il mondo circa 280 Mt di polimeri sintetici, utilizzati principalmente nel campo del packaging (che rappresenta il 39% della domanda complessiva), dove la loro combinazione di leggerezza, resistenza, stabilità, impermeabilità e versatilità (utilizzabili sia come solidi rigidi che come film flessibili) ha favorito questo successo commerciale (PlasticsEurope, 2012). Il packaging, oltre a rappresentare il maggiore campo di applicazione di tali materiali, è anche il settore che più contribuisce alla produzione di scarti: tale dato è evidenziato nella Figura 1.1 (Mudgal *et al.*, 2011), che riporta la quantità di rifiuti plastici prodotta nel 2008 in EU, Norvegia e Svizzera, in diversi settori.

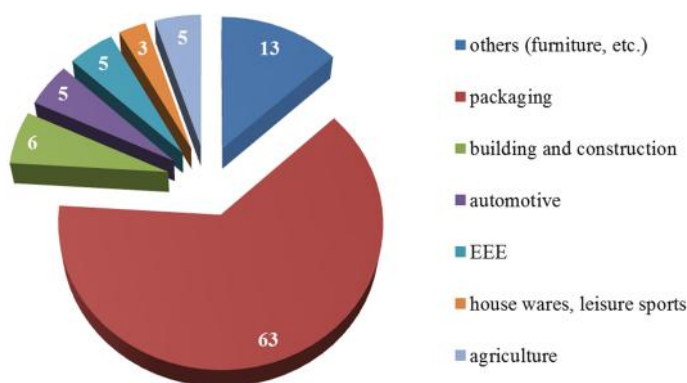


Figura 1.1 Scarti plastici in EU, Norvegia e Svizzera in base al settore di applicazione (2008)

Una maggiore produzione di materie plastiche si riflette, dunque, in un loro rapido accumulo nei rifiuti solidi urbani (RSU), con un conseguente aumento dei costi di gestione e dei danni ambientali legati allo smaltimento in discarica (Rudnik, 2008).

Dal punto di vista teorico, il riciclo di materie plastiche risulta un efficace metodo per la riduzione sia dell'impatto ambientale che del consumo di risorse ma è necessario tener conto delle difficoltà che tale processo comporta. Mentre per materiali come carta, vetro e metalli, le tecnologie per il riciclo sono state largamente sviluppate, il riciclo delle materie plastiche comporta numerosi problemi di natura economica e tecnica. Una prima problematica nasce dal confronto tra i costi dei prodotti derivanti dal riciclo e quelli ottenuti da processi tradizionali: la plastica riciclata presenta, infatti, costi superiori rispetto ai materiali vergini (Rizzarelli, 2000).

Inoltre, l'elevato numero di polimeri attualmente in commercio, la possibile contaminazione da parte di sostanze biologiche durante l'uso (es. packaging alimentare), la presenza di additivi (coloranti, riempitivi, plasticizzanti), pigmenti, adesivi, frammenti di carta e metalli, contribuiscono a rendere il riciclo una pratica complessa, costosa e, a volte, svantaggiosa rispetto allo smaltimento in discarica (Gross & Kalra, 2002; Song *et al.*, 2009).

Infine, per rendere economicamente competitivo il processo di riciclo è necessario tenere in considerazione i costi derivanti dagli stadi di raccolta, di separazione, di macinazione e di lavaggio del materiale da riciclare, dal numero e dall'onerosità delle operazioni che occorrono per ottenere i composti di partenza col grado di purezza desiderato (filtrazioni, distillazioni, cristallizzazioni, ecc.) (Rizzarelli, 2000).

L'incenerimento dei materiali plastici di recupero si pone come un'alternativa al riciclo in quanto, sfruttando il potere calorifico delle macromolecole, permette di ridurre sia la necessità di combustibili fossili che la produzione di CO<sub>2</sub>. L'entità del recupero energetico varia in base al tipo di rifiuto utilizzato: il potere calorifico del polietilene, ad esempio, è analogo a quello dell'olio combustibile e il suo incenerimento produce un'energia termica pari a quella consumata per la sua produzione (Scott, 2000). D'altro canto, però, il rischio di generare, mediante combustione, inquinanti altamente tossici (quali diossine, bifenili policlorurati e furani) provoca una generale sfiducia da parte dell'opinione pubblica, rendendo l'incenerimento una strategia secondaria rispetto al riciclaggio meccanico o allo smaltimento in discarica (Hopewell *et al.*, 2008).

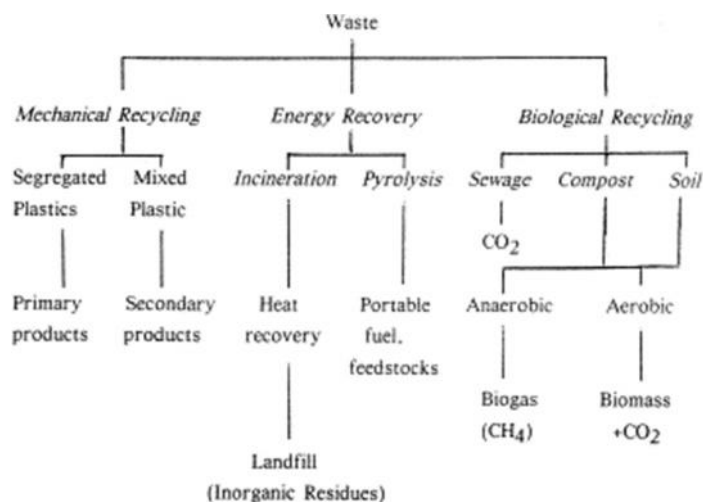
In alternativa all'incenerimento diretto, è possibile sfruttare processi di pirolisi o idrogenazione per convertire i materiali polimerici a idrocarburi a basso peso molecolare, utilizzabili come combustibili, in campo petrolchimico o come monomeri. Questa è un'operazione interessante, specialmente in seguito all'aumento del prezzo del petrolio, ma la sua complessità la rende poco appropriata per lo smaltimento di rifiuti urbani (Thompson *et al.*, 2009).

In un quadro di questo tipo, la resistenza alla biodegradazione da parte dei più diffusi polimeri di sintesi rappresenta un'importante fonte di inquinamento ambientale e un considerevole problema nella gestione dei rifiuti solidi, specialmente in settori in cui essi vengono usati per un periodo di tempo relativamente breve (ambito sanitario, agricoltura e imballaggi). L'uso, in alternativa ai materiali plastici convenzionali, di polimeri progettati per essere resistenti durante l'uso ma biodegradabili a fine vita potrebbe contribuire a mitigare questi importanti problemi ambientali, fornendo nuove opzioni per il loro smaltimento.

I polimeri biodegradabili, se smaltiti in ambienti bioattivi (compost, suolo, fanghi attivi, etc.), vengono degradati mediante rottura delle catene polimeriche ad opera dell'azione enzimatica di alcuni microrganismi (batteri, funghi, alghe) o per via di reazioni non enzimatiche (idrolisi chimica). Al termine di tali processi di biodegradazione, le macromolecole saranno convertite a CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> (recuperabile per scopi energetici), acqua, composti inorganici (sali) e nuova biomassa, riassorbibili dall'ambiente (Grima *et al.*, 2002).

Materiali biodegradabili possono, dunque, venire incorporati nei rifiuti organici e trattati mediante compostaggio aerobico o digestione anaerobica, rappresentando una possibile soluzione alle problematiche legate allo smaltimento dei rifiuti plastici.

I vantaggi risultano ancor più evidenti nel caso di imballaggi alimentari, prodotti per uso agricolo e sacchetti per la raccolta dei rifiuti, difficilmente separabili dai rifiuti organici; in questi casi, l'utilizzo di polimeri biodegradabili rappresenta, infatti, una notevole semplificazione sia per il processo di smaltimento dei materiali polimerici sia per quello di gestione dei rifiuti organici.



**Figura 1.2 Strategie alternative allo smaltimento in discarica per la gestione dei rifiuti polimerici**

Attualmente, nonostante i vantaggi legati alla maggiore facilità di smaltimento, l'uso dei biopolimeri risulta ancora fortemente limitato dalla competizione con materiali tradizionali. Mentre i convenzionali polimeri non biodegradabili associano elevate prestazioni a un basso costo, la creazione di processi industriali economicamente competitivi per la sintesi di biopolimeri richiederebbe un intenso lavoro di ricerca e notevoli investimenti economici. D'altro canto, il miglioramento delle prestazioni chimiche e meccaniche dei biopolimeri, la standardizzazione dei processi di produzione (e la conseguente riduzione dei costi), l'aumento del prezzo del petrolio e l'emanazione di norme ambientali sempre più stringenti contribuiscono a favorire, direttamente o indirettamente, l'utilizzo di prodotti biodegradabili (Flamel, 2007).

I polimeri biodegradabili rappresentano un'ampia famiglia di materiali e, grazie alla possibilità di modularne proprietà, possono essere applicati in gran parte dei segmenti di mercato attualmente occupati da polimeri convenzionali. Nonostante siano particolarmente indicati per prodotti mono-uso o con un breve ciclo di vita (es. packaging, prodotti usa e getta per la casa e l'igiene personale), risultano adatti anche alla realizzazione di beni di consumo durevoli o semi durevoli, trovando applicazioni in settori quali agricolo, automobilistico, elettronica di consumo, articoli sportivi, giocattoli, tessili e fibre (European bioplastics, 2012).

Sono state identificate quattro principali strategie per la sintesi di polimeri biodegradabili. La più conveniente prevede di sfruttare polimeri sintetici a basso costo, aggiungendovi un componente biodegradabile o foto-ossidabile. Una seconda

soluzione, caratterizzata da un costo maggiore, prevede di modificare la struttura di polimeri sintetici mediante introduzione in catena di gruppi ossidabili o idrolizzabili. La terza strategia prevede l'utilizzo di biopolimeri (quali amido, cellulosa, chitosano/chinina) o dei loro derivati (quali poliidrossialcanoati). Infine, l'ultima modalità prevede di sintetizzare nuove strutture idrolizzabili quali poliesteri, polianidridi e policarbonati (Luckachan & Pillai, 2011).

Un'altra ragione del forte interesse nei confronti dei materiali polimerici non convenzionali è la possibilità di utilizzare per la loro sintesi materie prime rinnovabili (polimeri *bio-based*). L'uso delle biomasse in questo campo è attualmente oggetto di studio, in quanto la produzione di plastiche da fonti rinnovabili permetterebbe di ridurre il consumo di risorse fossili, limitate e soggette a forti oscillazioni di prezzo. Al giorno d'oggi, il settore delle materie plastiche è il principale consumatore di combustibili fossili dopo energia e trasporti, risulta quindi evidente il potenziale vantaggio nello studio di fonti alternative. Inoltre, l'utilizzo di prodotti agricoli locali permetterebbe di ridurre la dipendenza dalle importazioni di combustibili fossili, aumentando la domanda di prodotti agricoli e sostenendo lo sviluppo delle aree rurali (Von Pogrell, 2011).

Tali considerazioni generali necessitano, però, di essere confermate da un'accurata analisi economica in quanto, se da un lato il costante rincaro delle risorse fossili può far sembrare economicamente vantaggioso l'uso di fonti rinnovabili, d'altro canto, anche la coltivazione e la lavorazione delle biomasse dipendono dall'uso di prodotto petroliferi (Barker & Safford, 2009). Un ulteriore problema è rappresentato dal rischio che l'utilizzo di colture alimentari (es. zucchero, mais) per l'ottenimento di materiali polimerici possa portare a una diminuzione delle derrate alimentari e ad aumenti nei prezzi di alimenti e foraggi. Per quanto l'impatto dei biopolimeri sul mercato alimentare risulti attualmente trascurabile (minore dello 0.1%), sarà comunque necessaria l'attenzione da parte delle nazioni interessate per monitorare i cambiamenti nello sviluppo del settore agricolo (Carus, 2010).



In genere, i materiali polimerici appena descritti rientrano nella famiglia delle “bioplastiche”, a sua volta suddivisa in tre gruppi (EuropeanBioplastics, 2012):

- plastiche non biodegradabili, parzialmente o completamente *bio-based* (es. PE, PET, poliammidi);
- plastiche biodegradabili, ottenibili da risorse fossili (es. PBAT, PBS);
- plastiche sia *bio-based* che biodegradabili (es. PLA, PHA, cellulosa).

In questo promettente settore, i poliesteri alifatici si stanno affermando come una classe economicamente competitiva di polimeri biodegradabili (Kozłowska, 2006) e, a oggi, rappresentano il 10% delle bioplastiche presenti sul mercato. Un importante vantaggio dei poliesteri alifatici è legato al fatto che alcuni dei monomeri più diffusi, quali acido succinico, adipico e lattico, 1,3-propandiolo, 1,4-propandiolo e  $\gamma$ -butirrolattone possono essere ottenuti sia da risorse fossili che per fermentazione di materie prime rinnovabili (Luckachan & Pillai, 2011).

In conclusione, nonostante il mercato globale sia dominato da materiali plastici convenzionali, l’aumento delle tipologie di polimeri biodegradabili e delle possibili applicazioni sta rendendo tali materiali sempre più competitivi. Nell’ultimo decennio, il mercato delle bioplastiche ha subito una crescita annuale di circa il 20% e, in base alle previsioni dell’associazione European Bioplastics, si assisterà a un ulteriore aumento che porterà, entro il 2016, a una produzione annua di 5.8 Mt (Europeanbioplastics, 2012).

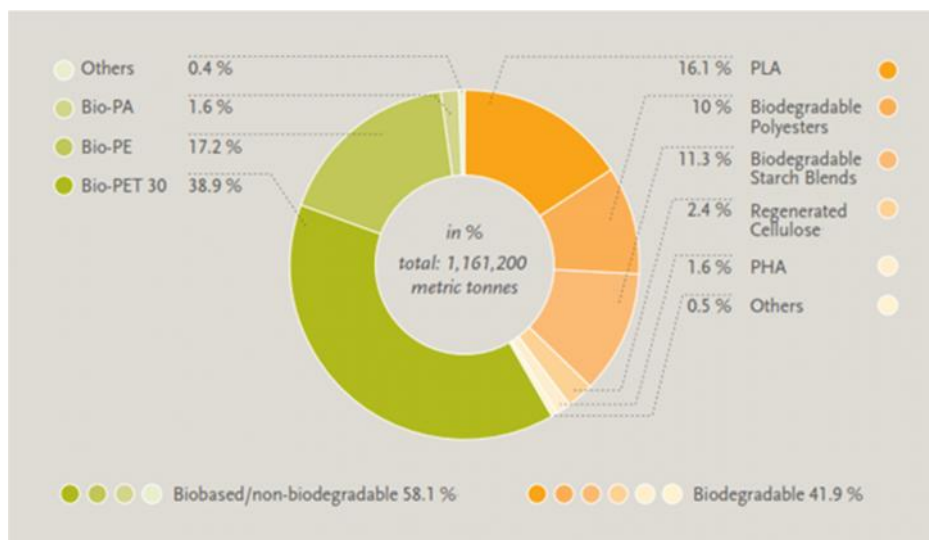


Figura 1.3 Produzione di bioplastiche per tipo, nel 2011 (fonte: European Bioplastics, 2013)

## 1.1. Poliesteri alifatici

I poliesteri sono una classe di polimeri sintetici, generalmente ottenuti per reazione di policondensazione tra un diolo e un diacido, contenenti gruppi esterei lungo la catena carboniosa principale.

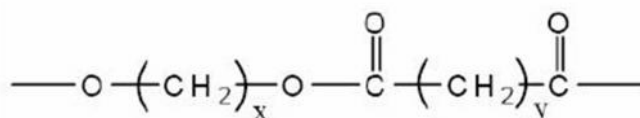


Figura 1.4 Struttura chimica dei poliesteri alifatici

Essi si presentano come una delle più importanti classi di polimeri attualmente in uso in quanto, per via della loro versatilità, trovano applicazioni nella produzione non solo di materie plastiche ma anche di fibre tessili e vernici. Grazie alla miriade di combinazioni possibili, i poliesteri presenti in letteratura sono nell'ordine delle centinaia, anche se solo una dozzina sono di interesse commerciale (Scheirs, 1997).

La sintesi dei poliesteri ha avuto inizio nel 1928, quando il chimico americano W.H. Carothers condusse, presso la DuPont, degli studi sulla formazione di polimeri per policondensazione. La reazione di condensazione tra alcol e acidi carbossilici alifatici fu la prima ad essere presa in considerazione, in quanto aveva il vantaggio di essere una delle più studiate, presentava poche reazioni parassite e i reagenti erano di facile reperibilità.

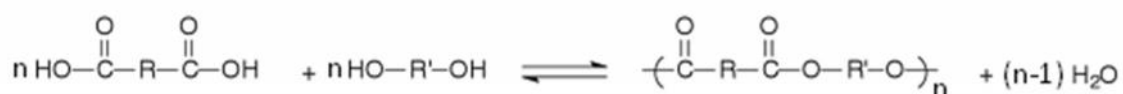


Figura 1.5 Policondensazione tra un acido dicarbossilico e un dialcol

Conducendo la reazione in presenza di un 5% di eccesso del diolo, Carothers e i suoi collaboratori ottennero numerosi poliesteri, con pesi molecolari variabili in un intervallo tra 3000 e 4000 uma. Rimuovendo l'acqua prodotta dalla reazione (mediante l'uso di un distillatore molecolare, collegato a una pompa capace di portare la pressione del reattore a 10<sup>-5</sup> mmHg), si riuscì a sfavorire l'idrolisi dei gruppi esterei e ad innalzare il peso molecolare fino a circa 12000 uma. Questi dati risultarono di fondamentale

importanza in quanto supportarono efficacemente le teorie di Staudinger, provando alla comunità scientifica la natura macromolecolare dei polimeri, ritenuti fino a quel momento semplici aggregati colloidali di molecole di piccole dimensioni.

I prodotti così ottenuti mostravano, però, uno scarso potenziale commerciale per via dei loro bassi punti di fusione, della difficoltà di ottenere alti pesi molecolari, del rammollimento in acqua e della solubilità nei comuni solventi organici. Queste proprietà rappresentavano, per l'epoca, un forte ostacolo dal punto di vista applicativo e spinsero Carothers a interrompere la ricerca sui poliesteri.

Il suo lavoro fu ripreso nel 1939 da J.R. Whinfield, presso i laboratori della Calico Printers Association, e portò al brevetto del PET, nel 1941. Questa scoperta provocò un rinnovato interesse nei poliesteri, sia aromatici che alifatici, dando inizio a una nuova serie di studi volti a indagarne le proprietà, i meccanismi e le cinetiche di reazione (Scheirs, 1997).

Visto il basso peso molecolare e le scarse proprietà dei primi poliesteri alifatici, questi vennero inizialmente utilizzati come plastificanti del PVC ma, più di recente, la loro instabilità idrolitica si è dimostrata vantaggiosa. Il legame estereo, caratteristico di questi polimeri, è estremamente diffuso in natura e fa sì che tali materiali possano degradarsi nell'ambiente, risultando adatti allo sviluppo di prodotti per applicazioni biomedicali e ambientali. La degradazione dei poliesteri alifatici avviene principalmente in seguito ad attacco idrolitico e dipende dalla reversibilità della reazione di esterificazione. Mentre nei poliesteri aromatici questo meccanismo risulta ostacolato dall'idrofobicità delle catene, al contrario, i poliesteri alifatici con segmenti metilenici relativamente corti tra i legami esterei si degradano in tempi brevi (Edlun & Albertsson, 2003).

Negli ultimi anni, queste peculiari proprietà hanno attirato l'interesse della comunità scientifica verso questa classe di polimeri, portando allo sviluppo e alla commercializzazione di un gran numero di poliesteri biodegradabili. Le categorie di poliesteri che presentano, al momento, il maggiore interesse commerciale sono:

- poli-idrossi-alcanoati (PHAs), prodotti direttamente mediante fermentazione microbica di fonti rinnovabili e immessi per la prima volta sul mercato dall'ICI Zeneca, alla fine degli anni '80. La grande variabilità delle catene laterali permette di modellare adeguatamente le proprietà fisiche del prodotto finale;

PHAs con catene laterali corte, infatti, mostrano un comportamento simile a quello del polipropilene, mentre catene laterali più lunghe conferiscono un comportamento elastomerico. Le proprietà fisiche e la biodegradabilità dei PAHs possono, inoltre, essere modulate mediante miscelazione con polimeri sintetici o naturali;

- polimeri a base di acido polilattico (PLA), inizialmente scoperti da Carothers nel 1932 e sviluppati successivamente da Dupont e Ethicon (Gross & Kalra, 2002). A causa degli elevati costi di produzione, il loro uso è stato ristretto al campo medico fino alla fine degli anni '80, quando i miglioramenti tecnologici e l'abbassamento del prezzo dell'acido lattico da fonti biologiche hanno portato a una produzione su larga scala. Il PLA viene principalmente utilizzato per imballaggi (film, contenitori termoformati e bottiglie a breve tempo di vita), specialmente in campo alimentare, grazie alla sua capacità di non sviluppare contaminazioni microbiche e batteriche anche in presenza di alti tassi di umidità. Il PLA può essere processato termicamente con semplici modifiche alle apparecchiature tradizionali e può essere filato mediante convenzionali processi di filatura da fuso. Il suo smaltimento, infine, può avvenire mediante semplice compostaggio (Woodings, 2001);
- policaprolattone (PCL), un poliesteri termoplastico biodegradabile, sintetizzato mediante conversione chimica del greggio, seguita da polimerizzazione ad apertura d'anello. Esso presenta una buona resistenza ad acqua, solventi e cloruri, un basso punto di fusione, bassa viscosità e può essere processato termicamente. Per quanto il suo grado di biodegradazione dipenda dai valori di cristallinità e peso molecolare, esistono in natura numerosi microbi in grado di biodegradarlo;
- poli(alchilen succinati), una classe di poliesteri alifatici biodegradabili ottenibili mediante semplici reazioni di policondensazione e dotati di proprietà analoghe a quelle di polimeri tradizionali come il polietilene a bassa densità (LDPE). Tra i più importanti, possiamo ricordare i poli(alchilen succinati) prodotti dalla Showa Denko, sotto il nome commerciale di Bionolle® , attualmente utilizzati per fibre, film, bottiglie e posate. Le loro proprietà fisiche e le velocità di biodegradazione

(accertata in compost, suoli umidi, fanghi attivi, acque marine e non) dipendono dalla composizione dei dioli e diacidi utilizzati;

- poliesteri alifatici-aromatici e altri copolimeri. La resistenza dei polimeri alifatici può essere aumentata sostituendo una porzione di legami esterei con gruppi ammidici che aumentano la percentuale di legami a idrogeno intercatena e, di conseguenza, la forza del materiale. Tale parametro può, inoltre, essere aumentato mediante sostituzione di una porzione di diacidi alifatici con diacidi aromatici più rigidi. Un importante esempio di questa categoria di polimeri sono le resine aromatiche/alifatiche prodotte dalla Eastman Chemical Company (Yamamoto *et al.*, 2002) e dalla BASF (Witt *et al.*, 1999), che presentano la peculiarità di combinare resistenza e biodegradabilità.

### 1.1.1. Strategie di sintesi

Le principali strategie di sintesi per la produzione di poliesteri biodegradabili sono la policondensazione di monomeri bifunzionali (idrossiacidi, dioli, diacidi e derivati) e la polimerizzazione per apertura d'anello (*Ring Opening Polymerization*) di lattoni e lattidi. Nonostante, grazie alla sua economicità e versatilità, la policondensazione risulti essere la strategia più affermata per la sintesi di poliesteri alifatici, essa presenta una serie di svantaggi. Per ottenere polimeri con un peso molecolare sufficiente da garantire adeguate proprietà meccaniche sono, infatti, necessari lunghi tempi di reazione, una continua rimozione di sottoprodotti, alte temperature ed esatti rapporti stechiometrici. Inoltre, pur garantendo le adeguate precauzioni, la presenza di reazioni secondarie e sbilanciamenti stechiometrici (dovuti, principalmente, all'evaporazione dei monomeri nelle condizioni di processo) preclude l'ottenimento di alti pesi molecolari. La ROP di lattoni e lattidi si presenta come una promettente alternativa, in quanto permette di ottenere polimeri con alti pesi molecolari, utilizzando condizioni di reazione più blande e tempi di reazione inferiori. Inoltre, le reazioni secondarie sono limitate o assenti ed è possibile avere un buon controllo di proprietà come il peso molecolare e la distribuzione dei pesi molecolari (MWD) (Albertsson & Varma, 2002). Infine, grazie a recenti progressi nello sviluppo di catalizzatori e iniziatori, la ROP permette di sintetizzare poliesteri con lunghezza delle catene, composizione e struttura predefinite, non ottenibili mediante policondensazione.

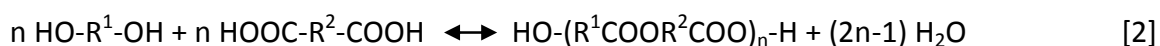
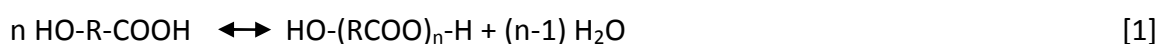
Oltre al maggior costo, uno svantaggio della ROP rispetto alla policondensazione deriva dalla minore disponibilità di monomeri, che ne limita le possibili applicazioni (Okada, 2002; Srivastava 2005).

Negli ultimi anni, importanti progressi nel campo della sintesi di poliesteri sono stati raggiunti mediante uno studio approfondito della polimerizzazione con catalisi enzimatica. Lo sviluppo di tali processi è giustificato dalla presenza di numerosi benefici, quali la possibilità di impiegare condizioni di reazione (T, P, pH) più moderate, l'ottenimento di livelli di regiospecificità e stereospecificità maggiori rispetto ai catalizzatori tradizionali, l'utilizzo di substrati provenienti da fonti rinnovabili e la minore tossicità dei biocatalizzatori rispetto ai catalizzatori metallici. La polimerizzazione *in vitro* catalizzata da lipasi si presenta, ad esempio, come una tecnica efficace ed ecologica per la produzione di poliesteri, sia mediante reazioni di policondensazione che di poliaddizione (ROP).

Le tecniche di polimerizzazione biocatalitica *in vitro* presentano, però, anche numerosi problemi che ne ostacolano l'impiego su scala industriale e che sono attualmente oggetto di studio. Tra questi, ricordiamo la necessità di una grande quantità di enzimi, gli elevati costi di quest'ultimi, i lunghi tempi di reazione e la formazione di sottoprodotti a basso peso molecolare (Varma *et al.*, 2005).

### 1.1.2. Policondensazione

La strategia di sintesi più sfruttata per la produzione di poliesteri alifatici è la policondensazione, derivabile dall'omo-policondensazione di monomeri bifunzionali del tipo "AB" (come nel caso della condensazione di idrossiacidi, mostrata nell'Equazione [1]) o dall'etero-policondensazione di una combinazione di monomeri bifunzionali di tipo "AA" e "BB" (diacidi e dioli, mostrata nell'Equazione [2], o transesterificazione di diesteri e dioli), dove A e B indicano i gruppi funzionali interessati dalla condensazione (Edlund & Albertsson, 2003).



La formazione del legame chimico tra i due monomeri comporta l'eliminazione di molecole di piccole dimensioni (quali acqua, ammoniaca o metanolo) e risulta

termodinamicamente reversibile. A tal proposito, l'ottenimento di alti pesi molecolari sarà possibile solo se la reazione è fortemente spostata verso i prodotti, presentando un'elevata costante di condensazione ( $K_C$ ):

$$K_C = \frac{[C(O)O \dots][H^2O]}{[C(O)OH][HO \dots]} \quad [3]$$

Poiché, in genere, si hanno valori di  $K_C \leq 10$  è indispensabile effettuare una continua rimozione dei sottoprodotti, al fine di aumentare il valore della costante di condensazione e ottenere un maggiore grado di polimerizzazione medio numerale ( $DP_n$ ). In base all'Equazione 4, un valore di  $K_C \approx 10$  comporterebbe un  $DP_n \approx 4$ .

$$DP_n = K_C^{0.5} + 1 \quad [4]$$

A sua volta, il valore del grado di polimerizzazione medio, sia numerale ( $DP_n$ ) che ponderale ( $DP_w$ ), è legato alla conversione ( $p$ ) dalle Equazioni 5 e 6:

$$DP_n = \frac{1}{1-p} \quad [5]$$

$$DP_w = \frac{1+p}{1-p} \quad [6]$$

Ciò comporta che, con un  $DP_n \approx 4$ , solo il 76% dei gruppi funzionali presenti reagisce prima dell'istaurarsi dell'equilibrio.

Riassumendo, per la sintesi di polimeri con peso molecolare sufficientemente alto da garantire adeguate proprietà fisiche ( $DP_n > 100$ ), è necessario garantire una conversione superiore al 98-99% e una  $K_C \geq 10^4$ . Il raggiungimento di valori così elevati di  $DP_n$  viene generalmente garantito mediante rimozione dalla miscela di reazione dei sottoprodotti a basso peso molecolare. L'entità della rimozione necessaria per l'ottenimento di uno specifico  $DP_n$  è valutabile mediante l'Equazione 7:

$$DP_n = \frac{K_C^{0.5}}{q} \quad [7]$$

dove  $q$  è il rapporto tra la concentrazione effettiva del sottoprodotto all'equilibrio e la concentrazione teorica prevista per il corrispondente grado di  $DP_n$ .

Applicando l'Equazione 7, risulta subito evidente il limite di questa metodica, in quanto, qualora si desiderasse ottenere poliesteri con  $DP_n = 10^2$  e  $K_C \approx 10$ , la quantità di sottoprodotto presente nell'ambiente di reazione non dovrebbe superare lo 0.1%. Rimozioni così efficaci presentano serie problematiche dal punto di vista operativo quali, ad esempio, un aumento della viscosità all'aumentare del grado di conversione che ostacola notevolmente la rimozione di sottoprodotti a basso peso molecolare e rende necessaria l'applicazione del vuoto al sistema.

Un altro parametro da tenere in considerazione è il rapporto stechiometrico tra i monomeri, legato al grado di polimerizzazione dall'equazione seguente:

$$DP_n = \frac{1}{1 + \frac{r}{2p}} \quad [8]$$

dove  $r$  sta per il rapporto tra la concentrazione di gruppi idrossilici e carbossilici, espresso come:

$$r = \frac{[OH]}{[CO(O)H]}, \text{ se } [CO(O)H] > [OH], \text{ e come } r = \frac{[CO(O)H]}{[OH]}, \text{ se } [OH] > [CO(O)H].$$

Ipotizzando di avere una conversione del 99% e un esatto rapporto stechiometrico tra i monomeri, si otterrà un valore di  $DP_n$  pari a 100 ma, qualora si introducesse uno sbilanciamento dell'1% in moli, il valore di  $DP_n$  si abbasserebbe a 67 (Duda & Penczek, 2005).

Tali dati mostrano la necessità di avere un elevato controllo della stechiometria, facilmente raggiungibile con l'utilizzo di monomeri di tipo "AB" ma che presenta numerosi problemi pratici quando si utilizzano dioli e diacidi. Anche alimentando i reagenti con stechiometria 1:1, uno dei componenti potrebbe andare parzialmente perso in seguito all'alta temperatura di reazione e ad eventuali reazioni secondarie. Per tale ragione, a livello industriale si preferisce lavorare con un eccesso del componente basso bollente, per compensare le eventuali perdite dovute all'applicazione del vuoto e sfavorire la reazione inversa (Velmathi *et al.*, 2007).

Un ultimo svantaggio è legato alle condizioni di reazione, in quanto per aumentare la conversione ottenibile sarà necessario operare ad alta temperatura e per lunghi tempi di reazione (Edlund & Albertsson, 2003).



Nonostante le problematiche qui elencate (necessità di un preciso equilibrio stechiometrico, rimozione dei sottoprodotti, alte temperature e tempi di reazione), la policondensazione diretta di quantità equimolari di diacido e diolo risulta ancora competitiva. Essa si presenta come una metodica economica, versatile (grazie alla vasta scelta di monomeri utilizzabili), ecocompatibile (nel caso della policondensazione allo stato fuso, si lavora in assenza di solventi e di scarti) ed è attualmente la più diffusa per la produzione di poliesteri alifatici (Velmathi *et al.*, 2007).

Dal punto di vista cinetico, la velocità di policondensazione raramente coincide con l'espressione cinetica per tutta la durata del processo, in quanto, pur assumendo un'uguale reattività dei gruppi funzionali, eventuali alterazioni nelle proprietà della miscela (variazioni di viscosità e costante dielettrica) influenzano l'andamento della reazione. Le maggiori dipendenze cinetiche riflettono i meccanismi di esterificazione formulati da Ingold (1969). In presenza di catalisi, acida o basica, la reazione di policondensazione può essere descritta mediante due meccanismi generali che coinvolgono, rispettivamente, la rottura del legame acile-ossigeno o alchile-ossigeno.

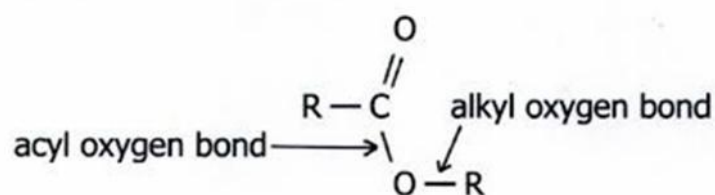
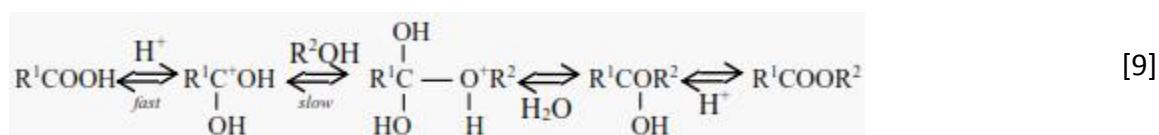


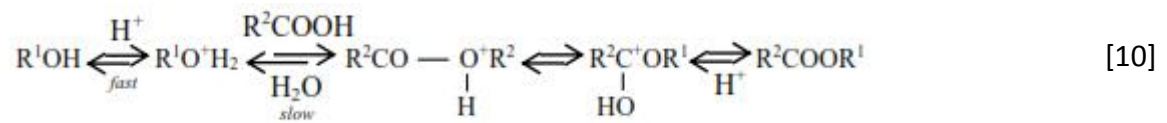
Figura 1.6 Rappresentazione dei legami acile-ossigeno e alchile-ossigeno

La rottura acido catalizzata del legame acile-ossigeno può avvenire sia mediante  $S_N1$  che mediante formazione di un intermedio tetraedrico. La seconda, più comunemente accettata, è rappresentabile come:



Questo meccanismo viene denominato  $A_{AC}2$  (catalisi Acida, con rottura del legame Acile-ossigeno, mediante reazione bimolecolare) e ha come stadio lento l'addizione dell'alcol all'acido protonato.

La rottura acido catalizzata del legame alchile-ossigeno, invece, può avvenire mediante  $S_N1$  o  $S_N2$ . Il secondo meccanismo, è rappresentabile mediante la seguente equazione:



In aggiunta all'utilizzo di catalisi acida o basica, queste reazioni possono essere condotte in presenza di alcossidi di metalli covalenti (in genere a base Sn (IV) o Ti(IV)), attraverso un meccanismo di reazione  $B_{AC}2$  (catalisi Basica, con rottura del legame Acile-ossigeno, mediante reazione bimolecolare) con scambio di legante.

Pur trattandosi di una reazione reversibile, dato che si effettua una continua rimozione dei sottoprodotti a basso peso molecolare, è possibile ricavare un'espressione per calcolare la velocità della poliesterificazione in assenza di catalisi:

La velocità della poliesterificazione è data da:

$$R_p = -\frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[Y]}{dt} = k[X][Y] = k[X]^2 \quad [11]$$

dove X e Y stanno, rispettivamente, per i gruppi  $-CO(O)H$  e  $-OH$ , t è il tempo di reazione e k la costante cinetica. Supponendo che, a  $t=0$ ,  $[X]_0$  sia uguale a  $[Y]_0$  e che i valori coincidano durante l'intera misura cinetica, dall'integrazione di questa equazione si ottiene:

$$\frac{1}{[X]} + \frac{1}{[Y]} = kt \quad oppure \quad \frac{1}{(1-p)} = DFn = kt + 1 \quad [12]$$

Poiché le reazioni di poliesterificazione sono, in genere, acido catalizzate è necessario modificare opportunamente le suddette equazioni. In caso di reazioni auto-catalizzate, avremo che:

$$R_p = k[X]^2[Y] = k[X]^3 \quad [13]$$

$$\frac{1}{[X]} + \frac{1}{[X]_0} = k't \quad oppure \quad \frac{1}{(1-p)} = DFn = k't + 1 \quad [14]$$

D'altro canto, in seguito all'aggiunta di un acido forte è possibile ricavare che:

$$R_p = k[X]^2[H^+] = k'[X]^2 \quad [15]$$

[16]

$$\frac{1}{[X]^2} - \frac{1}{[X]_0^2} = k't \quad \text{oppure} \quad \frac{1}{(1-p)^2} = DP_n^2 = 2 \frac{[X]_0^2 k't + 1}{[X]_0^2}$$

dove  $k' = k[H^+]$ . Le equazioni ottenute risultano simili a quelle viste nel caso di reazione non catalizzata, l'unica differenza sta nella concentrazione del catalizzatore ( $[H^+]$ ), contenuta nella costante di velocità apparente  $k$ .

In base alla presenza e al tipo di catalizzatore utilizzato, le dipendenze cinetiche di secondo e terzo ordine dovrebbero, dunque, risultare lineari. A basse conversioni, infatti, i dati sperimentali presentano deviazioni dalla linearità, mostrando un effetto di accelerazione (fino all'80/90%, ad esempio a  $DP_n = 5-10$ ). Flory fu il primo a spiegare questo comportamento cinetico attribuendolo alle grandi variazioni di polarità che avvengono durante le conversioni chimiche di gruppi polari, quali acidi carbossilici e gruppi idrossilici, in legami esterei con minore polarità. L'accelerazione può, inoltre, dipendere dalla diminuzione dell'associazione dei gruppi reattivi all'aumentare della conversione. Un lieve effetto inibitorio, talvolta evidente ad alte conversioni, può essere ricollegato allo sbilanciamento della stechiometria equimolare tra i gruppi funzionali coinvolti nella reazione.

La descrizione della distribuzione delle masse molecolari di poliesteri lineari, prodotti per policondensazione, può essere effettuata sfruttando equazioni messe a punto da Flory (1936).

$$n_i = p^{i-1}(1-p) \quad [17]$$

$$w_i = ip^{i-1}(1-p)^2 \quad [18]$$

dove  $n_i$  e  $w_i$  sono, rispettivamente, il numero e la frazione ponderale delle macromolecole aventi grado di polimerizzazione "i", a un dato valore di conversione ( $p$ ). Dai valori del grado di polimerizzazione medio numerale ( $DP_n$ ) e ponderale ( $DP_w$ ), ricavabili rispettivamente mediante le Equazioni 5 e 6, è possibile ottenere il valore dell'indice di polidispersità:

$$\frac{DP_w}{DP_n} = 1 + \frac{1}{p} = 2 - \frac{1}{DP_n^2} \quad [19]$$

Quindi, in presenza di conversione quantitativa ( $p=1$ ), si otterrà un valore di polidispersità pari a 2.



conversione. In seguito alle elevate viscosità ottenibili con questa metodica, è necessario munire il reattore di potenti agitatori a pale, in modo da mantenere valori di conducibilità termica (e, dunque, rimozioni di calore efficaci) durante tutto il processo. Un aumento di calore non previsto provocherebbe, infatti, un'eccessiva auto-accelerazione della reazione, rendendola difficile da controllare (O'dian, 1970).

## **1.2. Copolimerizzazione**

Nonostante i vantaggi sopra elencati, i polimeri biodegradabili attualmente disponibili non possiedono proprietà fisiche e meccaniche ideali per le applicazioni a cui sarebbero destinati e la loro lavorazione risulta costosa e tecnicamente complessa. Risulta evidente, in questo contesto, la necessità di individuare nuove metodiche che ci permettano di modellare in maniera mirata la struttura dei polimeri.

A questo proposito, la copolimerizzazione si presenta come uno strumento utile, in quanto permette di migliorare alcune proprietà di materiali già esistenti sul mercato, senza alterare eccessivamente quelle già adeguate allo scopo previsto. Utilizzando questa metodica, è possibile variare le proprietà fisiche e chimiche di un determinato polimero, in funzione della natura del comonomero, della composizione, della microstruttura e dell'architettura della macromolecola. Questo approccio permette inoltre, poiché le proprietà variano con la composizione, di ottenere nuovi tipi di polimeri, con un'ampia gamma di proprietà, variando semplicemente il rapporto delle unità comonomeriche e la loro distribuzione lungo la catena polimerica.

Al fine di garantire una migliore comprensione della struttura e delle proprietà chimico/fisiche di un copolimero, bisogna tener conto di parametri quali, nel caso di due diverse unità comonomeriche:

- la composizione del copolimero, ovvero il quantitativo relativo dei monomeri A e B;
- la tipologia delle unità ripetitive derivanti dai monomeri A e B nella catena (testa-coda o testa-testa, possibili strutture isomeriche nei monomeri polifunzionali, eventuali riarrangiamenti);
- l'ordine di incorporazione di A relativamente a B, che incide sulla lunghezza e sulla distribuzione delle sequenze monometriche;
- i pesi molecolari e la loro distribuzione;

- la misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione;
- la presenza di ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni.

I copolimeri sono classificati, in base alla distribuzione delle unità monomeriche (definite A e B, nel caso di un dimero) lungo la catena, in 3 grandi gruppi:

- copolimeri statistici, aventi una distribuzione casuale delle unità monomeriche:

A-B-A-A-B-B-A-B-A-A-B-A

- copolimeri a blocchi, in cui A e B si arrangiano in lunghe sequenze lineari:

A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B

- copolimeri alternati, in cui le unità monomeriche sono alternate in maniera regolare:

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B

In aggiunta, i copolimeri possono essere classificati in lineari o ramificati, in base alla presenza di catene laterali. Una particolare tipologia di polimeri ramificati sono i copolimeri innestati (*grafted*), in cui catene laterali sono strutturalmente diverse dalla catena principale.

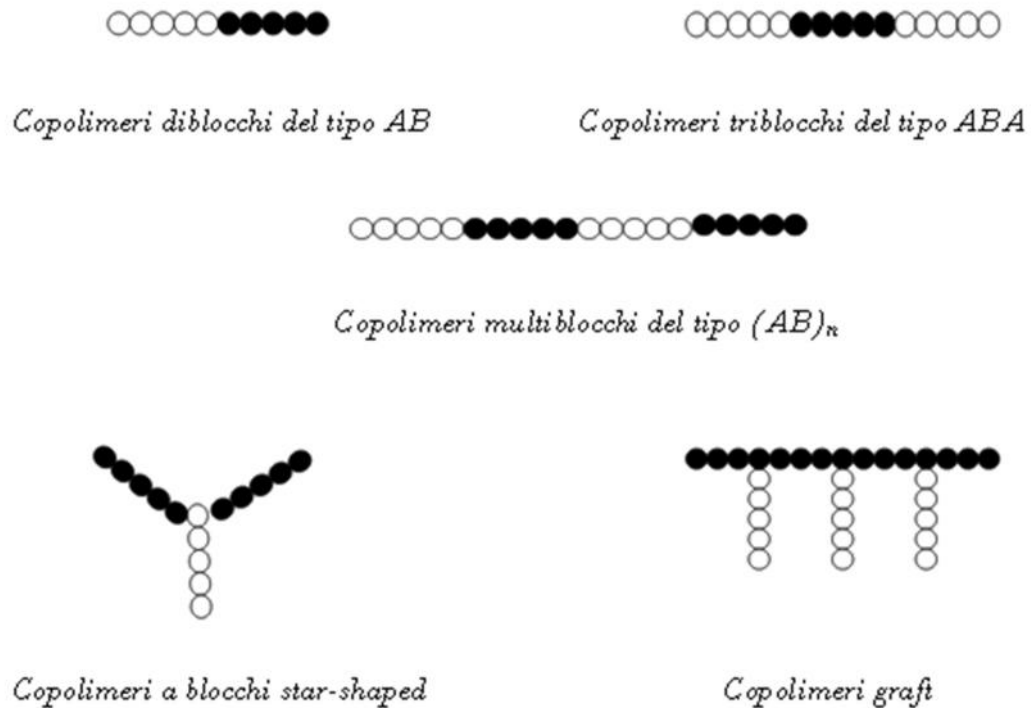
Nei prossimi paragrafi, ci si focalizzerà unicamente sui copolimeri a blocchi, in quanto oggetto di studio nel presente lavoro di ricerca.

### 1.2.1. Copolimeri a blocchi

I copolimeri a blocchi sono macromolecole formate da due o più sequenze, relativamente lunghe, di unità ripetitive chimicamente distinte. Le strutture ottenibili sono estremamente numerose ma, tra queste, è possibile ricordare:

- di-blocchi:  $A_m-B_n$ , catene lineari composte da due subunità distinte;
- tri-blocchi:  $A_m-B_n-A_m$ ,  $A_m-B_n-A_q$ ,  $A_m-B_n-C_q$ ;
- multi-blocchi: copolimeri segmentati ( $A_m-B_n-A_m-B_q-A_m-B_q$ ) o ripetuti  $(A_m-B_n)_x$ ;
- strutture non lineari: copolimeri a blocchi ramificati (es. a stella), considerati come casi particolari di copolimeri ad innesto (Dung, 2007).

Una proprietà caratteristica dei copolimeri a blocchi è la forte repulsione che si instaura tra i diversi segmenti della catena, provocando una micro-separazione all'interno del materiale. In un copolimero a blocchi A-B, i segmenti diversi tenderanno ad allontanarsi ma, poiché sono legati covalentemente, tale segregazione risulterà limitata e porterà alla formazione di specifiche morfologie.



**Figura 1.7** Strutture di copolimeri a blocchi

Per quanto la presenza dei legami non consenta la formazione di una separazione di fase macroscopica, come avviene nelle miscele dei rispettivi omopolimeri, si può osservare la formazione di microdomini. I microdomini sono strutture regolari e periodiche, presenti con tre diverse morfologie: sferica, cilindrica e lamellare. Nel caso di polimeri a blocchi, lunghezze differenti nei segmenti provocano la formazione di sfere (con dimensioni nell'ordine dei nanometri) del primo omopolimero, immerse in una matrice del secondo (ad esempio, PMMA in una matrice di PS). Una differenza meno marcata, comporta la formazione di cilindri bidimensionali con impaccamento esagonale; segmenti di lunghezza comparabile portano, infine, alla formazione di strati unidimensionali, definiti lamelle (Leibler, 1979).

La cristallizzazione all'interno dei microdomini rappresenta un aspetto importante in caso di polimeri semicristallini, in quanto può portare a cambiare radicalmente la morfologia del materiale. Lo sviluppo della struttura di un copolimero a blocchi dipende da due meccanismi competitivi: la separazione di fase e la cristallizzazione. Gli studi più comuni, presenti in letteratura, riguardano copolimeri a due blocchi, di tipo AB, o a tre

blocchi, di tipo ABA, in cui uno dei due blocchi risulta essere amorfo mentre il secondo è semicristallino.

La morfologia finale del polimero può essere determinata da cambiamenti di stato che si verificano al variare della temperatura. Sono state identificate tre transizioni fondamentali, ciascuna con la propria temperatura: la transizione ordine-disordine (Order-Disorder Transition), alla temperatura  $T_{ODT}$ ; la cristallizzazione del blocco cristallizzabile, alla  $T_c$ ; la transizione vetrosa del blocco amorfo, alla  $T_g$ . Per i copolimeri a due blocchi AB sono stati individuati cinque casi generali (Muller *et al.*, 2005):

- miscela fusa omogenea, con  $T_{ODT} < T_c > T_g$ : nel caso in cui la  $T_g$  del blocco amorfo sia inferiore della  $T_c$  del blocco cristallizzabile, la microsegregazione viene guidata dalla cristallizzazione. Ciò comporta la formazione di una morfologia lamellare, in cui le lamelle cristalline sono racchiuse tra strati amorfi, con possibile sviluppo di sferuliti in base alla composizione;
- sistemi lievemente segregati, con  $T_{ODT} > T_c > T_g$ : la cristallizzazione avviene con pochi vincoli morfologici e va a sostituire le strutture fuse viste nel caso della miscela omogenea. Si ha la formazione di strutture lamellari e, in base alla composizione, si assiste allo sviluppo di sferuliti;
- sistemi lievemente segregati, con  $T_{ODT} > T_c < T_g$ : poiché si ha una segregazione lieve, la cristallizzazione del blocco semicristallino va a sostituire i microdomini presenti nei casi precedenti, nonostante il blocco amorfo sia vetroso alla temperatura di cristallizzazione;
- sistemi fortemente segregati, con  $T_{ODT} > T_c > T_g$ : se si ha una segregazione sufficientemente forte, la cristallizzazione può essere confinata all'interno di microdomini sferici, cilindrici o lamellari, racchiusi all'interno di blocchi gommosi;
- sistemi fortemente segregati, con  $T_{ODT} > T_c < T_g$ : si osserva una cristallizzazione fortemente confinata all'interno di microdomini.

La situazione è differente nel caso in cui entrambi i blocchi, nel caso di un copolimero a due blocchi, o più di un blocco (in genere, due), nel caso di copolimeri a tre blocchi, possono cristallizzare. Il comportamento di questi copolimeri risulta, ovviamente, più complicato. Ad esempio, quando una massa fusa con microseparazione di fase viene sottoposta a quenching, portandola al di sotto della temperatura di fusione, sono



osservabili numerose situazioni. Quando le temperature di fusione dei due blocchi sono sufficientemente vicine, è possibile che il quenching provochi la simultanea cristallizzazione di entrambi i blocchi. D'altro canto, quando le temperature di fusione sono differenti, un blocco cristallizza prima, producendo una specifica morfologia che non viene modificata dalla cristallizzazione dell'altro blocco. Tali variazioni dipendono da numerosi parametri ma, in particolare, dall'intensità della segregazione, dalla temperatura di cristallizzazione e dal peso molecolare dei blocchi (Muller *et al.*, 2007).

### 1.2.2. Miscelazione (*Blending*)

Il primo esempio di miscelazione, utilizzando gomma naturale e guttaperca, risale al 1846 ed è dunque antico quanto la stessa industria dei polimeri.

Dopo gli strabilianti traguardi ottenuti nella prima metà del 1900, nel 1970 la maggior parte dei monomeri attualmente utilizzati era già stata indagata. Negli ultimi cinquant'anni, l'industria polimerica si è evoluta principalmente in due direzioni (Baker *et al.*, 2001):

- lo sviluppo di nuovi processi di polimerizzazione per l'ottenimento di omopolimeri e copolimeri, sintetizzati a partire da monomeri già noti;
- la miscelazione di polimeri pre-esistenti per ottenere un'ampia gamma di nuove proprietà.

La miscelazione ha attirato un forte interesse commerciale, in quanto presenta i vantaggi di essere il metodo più versatile ed economico per produrre materiali capaci di soddisfare complesse necessità applicative. Questa strategia risulta normalmente più economica e rapida rispetto allo sviluppo di nuovi monomeri e/o nuove strategie di polimerizzazione, per l'ottenimento di nuovi materiali polimerici. La miscelazione avviene in macchinari, come ad esempio gli estrusori a vite, normalmente presenti nelle industrie del settore, perciò il rischio finanziario legato allo sviluppo di nuovi materiali risulta essere molto limitato. Un ulteriore vantaggio delle miscele polimeriche riguarda la possibilità di ottenere un vasto assortimento di proprietà, variando semplicemente la composizione della miscela. Attualmente, il mercato dei materiali ottenuti mediante la miscelazione è in costante crescita e i principali settori di applicazione sono quello automobilistico, elettronico, edilizio e degli imballaggi (Koning *et al.*, 1998).

Le miscele polimeriche possono essere di tipo omogeneo o eterogeneo. Nel caso in cui risultino omogenee, e dunque termicamente miscibili, esse saranno caratterizzate dalla presenza di una fase e una sola temperatura di transizione vetrosa. Le loro proprietà possono essere facilmente previste effettuando una media pesata, in base alla composizione, delle proprietà dei singoli componenti. I materiali eterogenei, termicamente immiscibili, presentano una separazione di fase, mostrando le temperature di fusione e/o di transizione vetrosa di ciascuno dei componenti della miscela. Le loro prestazioni complessive non sono facilmente prevedibili, in quanto dipenderanno non solo dalle proprietà dei singoli componenti, ma anche dalla morfologia della miscela e dalle proprietà interfacciali delle fasi presenti. I polimeri che formano miscele polimeriche termicamente miscibili sono pochi, per la stragrande maggioranza sono immiscibili e, a causa della mancanza di interazioni positive tra le fasi, presentano proprietà fisiche peggiori rispetto ai loro componenti. Ciò provoca una forte tensione interfacciale tra i componenti della miscela, che rende difficile l'omogeneizzazione della fase dispersa durante la miscelazione e non permette al materiale di resistere alla coalescenza durante le successive operazioni di lavorazione. Ciò porta, inoltre, a una scarsa adesione interfacciale allo stato solido che, in base alla natura dello sforzo applicato, può provocare un cedimento prematuro del materiale (Baker *et al.*, 2001).

Per ottenere con successo miscele di questo tipo è necessario ricorrere all'uso di un compatibilizzante per migliorare la miscibilità dei componenti. I materiali ottenuti utilizzando compatibilizzanti saranno, infatti, caratterizzati dalla presenza di una fase finemente dispersa, una buona adesione tra le fasi, una forte resistenza alla coalescenza e buone proprietà meccaniche.

Poiché la compatibilità delle miscele varia notevolmente da un sistema all'altro, si rende necessario lo sviluppo di numerosi metodi per la compatibilizzazione di sistemi immiscibili. Tra i più importanti, possiamo ricordare l'introduzione di copolimeri (a blocchi o a innesto) non reattivi, interazioni specifiche di non legame, agenti di coupling a basso peso molecolare e polimeri reattivi.

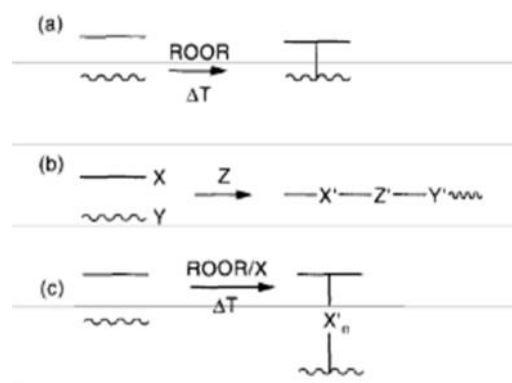
I copolimeri a blocchi o a innesto si rivelano efficaci compatibilizzanti se presentano un primo segmento miscibile (anche se non necessariamente identico) in uno dei componenti della miscela e un secondo segmento miscibile nell'altro componente. Tali

copolimeri vanno dunque a posizionarsi all'interfaccia tra le due fasi immiscibili, provocando una riduzione della tensione interfacciale tra i componenti, una riduzione nelle dimensioni della fase dispersa in seguito a miscelazione, una maggiore resistenza della miscela alla coalescenza e l'ottenimento di migliori proprietà fisiche.

Per quanto anche le interazioni specifiche di non legame (come ponti a idrogeno, interazioni ione-dipolo, dipolo-dipolo, donatore-accettore e  $\pi$ -elettrone) aiutino a migliorare la compatibilità delle miscele, esse risultano deboli e richiedono, perciò, alte concentrazioni. Ad esempio, per ottenere una compatibilizzazione efficace è spesso necessaria la presenza di un'interazione di non legame per ciascuna unità ripetente (Baker *et al.*, 2001).

L'addizione di composti reattivi a basso peso molecolare può aumentare la compatibilità delle miscele polimeriche portando alla formazione, durante la fase di miscelazione, di un copolimero (ramificato, a blocchi o a innesto) che funga da compatibilizzante. Esistono diverse procedure, in base al tipo di composto aggiunto alla miscela (Koning *et al.*, 1998):

- un perossido porterà alla formazione di copolimeri ramificati (a);
- un composto bifunzionale porterà alla formazione di copolimeri a blocchi (b);
- una miscela di perossidi e composti bifunzionali porterà alla formazione di copolimeri a innesto (c).



**Figura 1.8 Meccanismi d'azione di diversi compatibilizzanti**

Infine, è possibile ricorrere alla formazione in situ di polimeri (a blocchi o a innesto) che fungano da compatibilizzanti; tale comportamento viene permesso dallo sviluppo di legami, ionici o covalenti, durante la miscelazione di polimeri opportunamente

funzionalizzati. L'inserimento di un adeguato gruppo funzionale all'interno del polimero può avvenire in tre diversi modi (Baker *et al.*, 2001):

- inserimento dei gruppi reattivi nella catena principale, nelle catene laterali o alle estremità mediante semplice polimerizzazione;
- copolimerizzazione di monomeri contenenti i gruppi desiderati;
- modifica chimica di un polimero preformato, grazie all'utilizzo di svariate reazioni.

### *1.2.3. Miscelazione reattiva (reactive blending)*

Nella miscelazione reattiva, la compatibilizzazione di miscele eterogenee viene garantita dallo sviluppo di reazioni chimiche durante la fase di miscelazione del fuso. Tale strategia risulta essere la più economicamente conveniente ed è attualmente sfruttata per l'ottenimento di numerosissimi prodotti commerciali. Essa risulta preferibile alla miscelazione fisica in quanto, mentre quest'ultima richiede la sintesi preliminare degli agenti compatibilizzanti, la miscelazione reattiva avviene in un'unica fase.

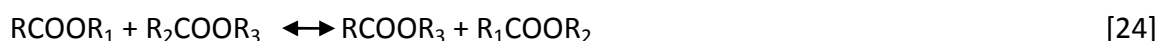
Nonostante la tecnica possa essere sfruttata per processi in soluzione, in fase fusa e allo stato solido, la polimerizzazione in fase fusa presenta numerosi vantaggi. Innanzitutto, la possibilità di lavorare in assenza di solventi non solo permette di ridurre i costi associati alla rimozione, al recupero e alle perdite di solvente, ma anche di attenersi alle vigenti normative ambientali. In secondo luogo, la possibilità di utilizzare l'estrusore come un reattore continuo offre una serie di vantaggi aggiuntivi, quali un buon controllo della temperatura, una buona efficienza di pompaggio a svariati gradi di viscosità e un risparmio economico derivante dall'integrazione di più operazioni in un'unica apparecchiatura. Infine, bisogna ricordare che la lavorazione da fuso permette di ridurre la probabilità di contaminazione dei prodotti finali.

Tale metodica richiede, però, l'utilizzo di reazioni in grado di avvenire ad alta temperatura e in assenza di solventi. Un'ulteriore limitazione deriva dalla stabilità termica sia dei gruppi coinvolti nella reazione che dei legami chimici ottenuti. Infine, a meno che non si utilizzi un processo di pre-miscelazione, la reazione dovrà avvenire rapidamente, in modo da garantire l'economicità del processo.

A causa di queste condizioni restrittive, le reazioni chimiche utilizzabili in una miscelazione reattiva sono notevolmente limitate. Le reazioni utilizzate più di frequente

possono essere racchiuse nelle seguenti categorie: ammidazioni, immidazioni, polimerizzazioni per apertura d'anello e reazioni di scambio tra policondensati (Baker *et al.*, 2001).

Le reazioni di scambio tra policondensati, sfruttate per la sintesi di copoliesteri, sono reazioni reversibili che comportano lo scambio di gruppi funzionali tra molecole con diversa composizione e diverso grado di polimerizzazione. Ad esempio, nel processo di sintesi di copoliesteri sono coinvolte tre reazioni di scambio, che dipendono dalla presenza di gruppi esterei, ossidrilici e carbossilici: alcolisi (22), acidolisi (23) ed esterolisi (24).



Durante il processo, all'aumentare del tempo di reazione, si riscontra un progressivo cambiamento nella struttura chimica della macromolecola, che può evolvere da struttura a blocchi a una struttura random (Sweileh, 1995).

### 1.3. Proprietà

Risulta difficile identificare andamenti generali nelle proprietà dei poliesteri alifatici, in quanto esse sono influenzate da un gran numero di parametri: la composizione delle unità ripetenti, il peso molecolare, il grado di cristallinità, la presenza di gruppi polari e ramificazioni, sono tra i principali fattori che contribuiscono alla determinazione delle caratteristiche di un polimero e possono, dunque, essere modulati per l'ottenimento di materiali con specifiche proprietà.

Ad esempio, è possibile variare notevolmente i dati relativi alla fusione del polimero, agendo sul numero di atomi di carbonio dei monomeri. I poliesteri alifatici con  $x, y \geq 2$  (Figura 1.4) sono caratterizzati da alti gradi di cristallinità, con temperature di fusione comprese tra 40 e 90°C (nella maggior parte dei casi, infatti, non superano i 100°C) e temperature di transizione vetrosa comprese tra -70 e -30°C. Al diminuire del rapporto tra gruppi carbossilici e metilenici in catena, si assiste a un sensibile aumento della temperatura di fusione: un esempio di questa tendenza è osservabile confrontando poli(etilene adipato), che presenta una temperatura di fusione di 47,2°C, e poli(butilene succinato), che invece fonde a 115,9°C. Proprietà fisiche come cristallinità e

temperature di fusione possono, dunque, essere efficacemente modulate mediante copolimerizzazione.

La presenza di ramificazioni ha effetti diversi in base alla lunghezza di queste ultime: catene corte riducono il grado di cristallinità del polimero mentre ramificazioni più lunghe abbassano la viscosità del fuso e impartiscono al polimero viscosità elongazionale, facendo sì che acquisisca un comportamento tension-stiffening.

Rispetto alle proprietà meccaniche, l'inserimento in catena di eteroatomi può portare a variazioni di flessibilità, cristallinità e idrofilicità della catena. Ad esempio, la presenza di ponti eterici aumenta la flessibilità del poli(1,4-diossan-2-one), conferendogli resistenza alla trazione ed elasticità simile a quella dei tessuti umani (Albertsson & Varma, 2002).

#### **1.4. Degradazione**

I polimeri tradizionali, come polipropilene e polietilene, persistono nell'ambiente per numerosi anni dopo il loro smaltimento; la loro grande resistenza alla degradazione li rende adeguati per applicazioni a lungo termine ma provoca numerosi svantaggi nel caso di applicazioni a breve e medio termine. Per queste ragioni, il raggiungimento di una parziale sostituzione dei polimeri convenzionali con polimeri biodegradabili è un obiettivo di elevata importanza, sia per le industrie produttrici che per il consumatore finale.

La degradazione dei polimeri avviene principalmente in seguito alla scissione delle catene principali o laterali delle macromolecole, indotta da sollecitazioni termiche o meccaniche, ossidazioni, fotolisi, radiolisi o idrolisi. Questo processo, in genere, comporta un deterioramento graduale e irreversibile delle proprietà fisiche del materiale e ne stabilisce il tempo di vita.

La distinzione tra polimeri degradabili e non degradabili risulta, però, poco chiara in quanto tutti i tipi di polimeri sono soggetti a questi fenomeni di degradazione. Un criterio utilizzabile per effettuare questa distinzione, è il rapporto tra la scala temporale della degradazione e quella dell'applicazione del materiale. L'attributo degradabile viene, dunque, assegnato a materiali che subiscono una degradazione significativa durante la loro applicazione o immediatamente dopo; d'altro canto, vengono indicati come non degradabili i polimeri che richiedono un periodo di tempo significativamente maggiore della durata della loro applicazione per venire degradati (Gopferich, 1996).

Per quanto riguarda la differenza tra i termini “degradazione” e “biodegradazione”, ci si può riferire alla definizione fornita dall’ASTM (American Society for Testing Materials) (1999):

- degradabili: materie plastiche progettate per subire, in specifiche condizioni ambientali, variazioni significative nella loro struttura chimica tali da provocare la perdita di alcune proprietà, misurabili con metodiche standard appropriate al materiale in oggetto e alla sua applicazione;
- biodegradabili: materie plastiche degradabili in cui la degradazione sia il risultato dell’azione naturale di microrganismi come batteri, funghi e alghe.

La definizione “biodegradabile” si riferisce, dunque, a materiali in grado di degradarsi in seguito a processi di idrolisi enzimatica o non-enzimatica (chimica). In una seconda fase, gli oligomeri a bassa massa molecolare così ottenuti possono essere sottoposti a ulteriori processi degradativi o essere metabolizzati dai microrganismi presenti (Grima *et al.*, 2002).

I processi metabolici possono avvenire sia in presenza (aerobici) che in assenza di ossigeno (anaerobici), dando i seguenti prodotti:

- condizioni aerobiche (C = Carbonio)



- condizioni anaerobiche



I parametri che influenzano maggiormente il processo di biodegradazione possono essere raggruppati in tre categorie principali (Grima *et al.*, 2002; Albertsson & Varma, 2002):

- microrganismi: in qualsiasi processo di biodegradazione, è fondamentale la presenza di microrganismi in grado di sintetizzare enzimi specifici per il materiale da degradare;
- ambiente: il processo di biodegradazione necessita di determinati valori di temperatura, pH, umidità, concentrazioni di sali e di ossigeno;
- substrato: parametri come la composizione, la tipologia di legami chimici, il grado e il tipo di ramificazioni, il grado di polimerizzazione, l’orientazione delle catene, l’idrofobicità, la stereochimica, il peso molecolare, la distribuzione dei

pesi molecolari, la cristallinità e la morfologia del polimero influenzano notevolmente la degradazione.

La maggior parte dei polimeri sintetici tradizionali presenta scarse caratteristiche di biodegradabilità, sia perché non esistono in natura depolimerasi in grado di frammentarli, sia per la scarsa somiglianza delle loro unità strutturali con i composti normalmente coinvolti nei cicli metabolici dei sistemi viventi. Inoltre, il carattere idrofobo dei polimeri convenzionali inibisce entrambi i meccanismi di biodegradazione (Rizzarelli, 2000).

La letteratura tecnica suddivide i polimeri biodegradabili in due ulteriori categorie, basate sul tipo di ambiente in cui può avvenire il processo di biodegradazione del materiale:

- materiali compostabili, che subiscono biodegradazione in seguito a processi di compostaggio (le condizioni di tali processi sono, però, variabili);
- materiali biodegradabili in suolo.

Nonostante alcuni materiali compostabili risultino anche biodegradabili in suolo, nella maggior parte dei casi questo non avviene (Briassoulis & Dejean, 2010).

#### *1.4.1 Idrolisi chimica*

Perché un polimero possa essere degradato in presenza di acqua, esso deve contenere legami covalenti idrolizzabili: legami di questo tipo possono essere identificati in esteri, eteri, anidridi, ammidi, carbammidi (urea) e così via (Lucas *et al.*, 2008).

La rottura dei legami può avvenire mediante due meccanismi principali: se la diffusione dell'acqua all'interno del polimero è più rapida della degradazione dei legami covalenti, il polimero subirà un'erosione definita "in massa", in quanto la degradazione non viene limitata alla superficie del polimero. D'altro canto, se la degradazione dei legami polimerici risulta più rapida della diffusione delle molecole d'acqua, queste verranno consumate dall'idrolisi dei legami superficiali che ne impedirà la diffusione all'interno del polimero. In questo caso, i processi di degradazione sono confinati strettamente all'esterno del polimero e si ha un'erosione definita "superficiale" (Von Burkersroda *et al.*, 2002).

La degradazione idrolitica dei poliesteri alifatici avviene mediante un processo di erosione in massa e coinvolge fenomeni come: assorbimento di acqua, rottura dei



legami esterei, neutralizzazione dei gruppi terminali carbonilici sulla superficie, autocatalisi, diffusione e solubilizzazione degli oligomeri (Li, 2006).

L'ingresso delle molecole di acqua all'interno della massa del polimero, a volte accompagnato da un rigonfiamento del materiale, porta alla formazione di oligomeri e monomeri secondo la seguente reazione (Gopferich, 1996):



La reazione di idrolisi può essere catalizzata mediante l'aggiunta di composti acidi o basici; in alternativa, può instaurarsi un processo autocatalitico, in cui gli acidi carbossilici ottenuti come sottoprodotti aumentano la velocità della reazione.

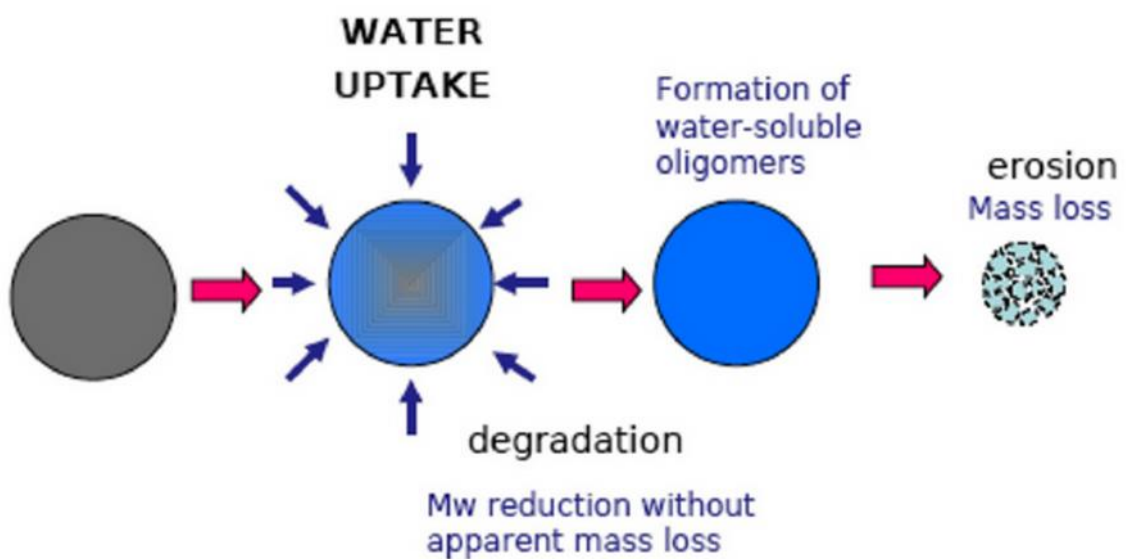


Figura 1.9 Fasi coinvolte nella degradazione idrolitica di un materiale polimerico

Da un punto di vista macroscopico, la reazione di idrolisi può essere suddivisa in due stadi:

- scissione casuale della catena principale del polimero, con una conseguente diminuzione del peso molecolare. In questa fase, si assiste a un peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale (come, ad esempio, allungamento a rottura, resistenza a trazione e agli urti) mentre le perdite di peso risulteranno trascurabili;
- solubilizzazione dei frammenti molecolari formati nel primo step (Mochizuki & Hiramji, 1997).

#### 1.4.2 Idrolisi enzimatica

Pur portando all'ottenimento degli stessi prodotti di reazione visti nel caso dell'idrolisi chimica, il processo di idrolisi biologica risulta notevolmente differente, in quanto sfrutta l'azione catalitica di alcuni enzimi.

Gli enzimi utilizzati vengono generalmente definiti depolimerasi ma si differenziano in base al tipo di legame da idrolizzare (ad esempio, proteasi, esterasi, glicosidasi, fosfatasi, etc. etc.). I legami esterei risentono fortemente di questo meccanismo di idrolisi ed è stato appurato che la rottura del legame estereo, in poliesteri alifatici, può venire efficacemente catalizzata da lipasi e PHA-depolimerasi (Mochizuki & Hiram, 1997).

L'idrolisi enzimatica di biomateriali polimerici è un processo eterogeneo, influenzato dall'interazione tra gli enzimi e le catene polimeriche. Esso si compone di quattro stadi e la velocità dell'intera reazione dipenderà da quella dello stadio più lento (Costa *et al.*, 2004):

- diffusione dell'enzima dal cuore della soluzione alla superficie del solido;
- adsorbimento dell'enzima sul substrato, portando alla formazione del complesso enzima-substrato;
- catalisi della reazione di idrolisi;
- diffusione dei prodotti di degradazione solubili dal substrato alla soluzione acquosa.

Gli enzimi risultano composti da una porzione catalitica, che funge da sito attivo, e una porzione idrofobica che funge da sito di legame, permettendo all'enzima di aderire al substrato tramite la formazione di interazioni idrofobiche (Mochizuki & Hiram, 1997). Perché il processo di degradazione sia efficace è, però, necessario che il polimero non sia completamente idrofobico, in quanto gli enzimi extracellulari vengono trasportati dalla cellula microbica al materiale plastico in mezzi acquosi (Rizzareli, 2000).

Non potendo penetrare all'interno del materiale, gli enzimi degradano il substrato solido unicamente in superficie, provocandone l'erosione superficiale e la conseguente perdita di peso. Contrariamente a quanto accade nell'idrolisi chimica, in seguito a idrolisi enzimatica si ha una diminuzione del peso molecolare e solo lievi variazioni nella distribuzione dei pesi molecolari (Grima *et al.*, 2002).

L'idrolisi dei legami può essere definita di tipo "eso" o "endo", in base al punto in cui avviene inizialmente l'attacco al polimero. L'attacco eso avviene strettamente sulle parti terminali della catena polimerica, preferendo spesso soltanto una delle due estremità (ad es. l'estremità idrossilica di un poliidrossi acido piuttosto che quella acida carbossilica) e produce esclusivamente monomeri o piccoli oligomeri. Viceversa, l'attacco endo può, teoricamente, avvenire in qualunque punto della catena, generando una miscela di prodotti a bassa massa molare. Ripetute frammentazioni di tipo endo riducono più velocemente la massa molecolare del polimero, mentre ripetute frammentazioni eso comportano una rapida generazione di oligomeri metabolizzabili (Rizzarelli, 2000). La degradazione dei poliesteri alifatici, mediante lipasi o PHA-depolimerasi, è basata principalmente su scissioni di tipo endo e, dunque, non dipenderà né dal peso molecolare né dalla distribuzione dei pesi molecolari del polimero (Lucas *et al.*, 2008).

#### *1.4.3 Parametri che influenzano l'idrolisi*

Come affermato in precedenza, le reazioni di idrolisi dipendono fortemente dalle proprietà chimico-fisiche del substrato polimerico.

Il grado di cristallinità risulta essere il parametro morfologico che maggiormente influenza la velocità di degradazione dei materiali polimerici. Questo dato, è facilmente spiegabile se si considera che i processi di idrolisi, sia enzimatica che chimica, attaccano con maggiore facilità le regioni amorfe del materiale, permettendo l'ingresso di enzimi e molecole d'acqua all'interno del substrato. Per le stesse ragioni, le porzioni cristalline vengono degradate con tempi più lunghi e ciò si riflette in un progressivo aumento della cristallinità del campione (Mochizuki & Hiram, 1997).

Un secondo parametro da tenere in considerazione è l'orientazione delle catene, sia nelle regioni cristalline che in quelle amorfe. Ad esempio, polimeri sottoposti a processi di filatura da fuso presenteranno una maggiore resistenza all'attacco idrolitico, poiché l'orientazione delle catene lungo la direzione dello stiramento impedisce la penetrazione delle molecole di acqua. L'importanza di questo parametro risulta, inoltre, evidente in presenza di imperfezioni e difetti nelle regioni cristalline. Durante la cristallizzazione, specie non cristallizzabili come monomeri, oligomeri o impurezze

vengono, infatti, concentrate negli interstizi tra le sferuliti, dove subiscono una degradazione preferenziale (Li, 2006).

Anche la porosità della matrice polimerica influenza la velocità di degradazione, sia nel caso di idrolisi chimica che enzimatica. Nel caso dell'idrolisi chimica, si osserva un abbassamento della velocità di reazione in presenza di una struttura porosa, in quanto quest'ultima facilita lo scambio ionico, impedendo l'autocatalisi della reazione. D'altro canto, nel caso di degradazione enzimatica, la velocità di reazione aumenta in presenza di una struttura porosa, in quanto il maggiore rapporto superficie/volume faciliterà l'attacco degli enzimi (Li, 2006).

Per quanto riguarda il peso molecolare, a minori pesi molecolari corrisponde una maggiore velocità di idrolisi chimica, in quanto il maggior numero di gruppi carbossilici catalizza la reazione (Li, 2006). Per quanto riguarda l'idrolisi enzimatica, gli effetti della massa molare dipendono spesso dal meccanismo di attacco del microrganismo (attacco eso o endo). Un enzima endo attacca la catena in qualunque punto ed è meno influenzato dal peso molecolare rispetto ad un enzima eso (Rizzarelli, 2000).

La mobilità segmentale della catena è anch'essa significativa, in quanto l'aumentare del volume libero di un segmento della catena si rifletterà su una maggiore facilità di attacco al sito attivo dell'enzima. Pertanto, i polimeri che hanno un alto grado di flessibilità conformazionale e/o una bassa temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) sono degradati più facilmente. La reticolazione, riducendo la mobilità dei segmenti del polimero e l'accessibilità degli enzimi ai punti predisposti all'attacco, comporta conseguentemente una diminuzione della biodegradabilità (Rizzarelli, 2000).

Nel caso dei poliesteri alifatici, è possibile evidenziare che la velocità di biodegradazione aumenta al diminuire della temperatura di fusione; tale comportamento è ricollegabile a una maggiore flessibilità delle catene polimeriche, che permette all'enzima un attacco più agevole. Per la stessa ragione, le catene flessibili dei poliesteri alifatici vengono rapidamente degradate da lipasi mentre i poliesteri aromatici, che presentano catene più rigide, risultano inerti alla biodegradazione (Mochizuki & Hiram, 1997).

Per quanto riguarda il grado di idrofilicità, la suscettibilità di un polimero all'idrolisi chimica segue questo ordine:

- idrofilici con legami idrolizzabili;
- idrofobici con legami idrolizzabili;

- idrofilici con legami non idrolizzabili;
- idrofobici con legami non idrolizzabili.

Dunque, catene formate da forti legami covalenti (es. C-C) e che non presentano gruppi idrolizzabili presenteranno dei tempi di degradazione maggiori. Ad esempio, l'N-vinilpirrolidinone (NVP) è in grado di assorbire quantità relativamente grandi di acqua, ma non risulta biodegradabile poiché non presenta legami idrolizzabili (Costa *et al.*, 2004).

Al contrario, la degradazione enzimatica avverrà con maggiore facilità in presenza di un rapporto bilanciato di porzioni idrofobiche e idrofile nella struttura del polimero. Ad esempio, polimeri derivati da dioli C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub> risultavano più degradabili sia di polimeri più idrofili, derivati da dioli C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, che di polimeri più idrofobi, derivati da dioli C<sub>10</sub> e C<sub>12</sub> (Mochizuki & Hiram, 1997).

Il gruppo funzionale all'interno dell'unità strutturale ha anch'esso un ruolo importante ed, in particolare, i legami esterei, ammidici ed uretanici (più idrofilici) sono quelli più prontamente idrolizzati dagli enzimi.

Anche i gruppi funzionali in catena laterale possono variare l'idrofobicità di un polimero, rendendolo un habitat più o meno idoneo ai microrganismi. Le ramificazioni alifatiche, invece, influenzano la biodegradazione in maniera opposta e, ad esempio, catene altamente ramificate, con una massa molecolare effettiva inferiore a 400, sono bioresistenti (Rizzarelli, 2000).

Poiché la composizione delle catene influenza notevolmente entrambe le tipologie di biodegradazione, la copolimerizzazione può essere un'efficace strategia per aumentare le velocità di degradazione. L'inserimento in catena di un secondo monomero permette, infatti, di variare parametri quali il grado di cristallinità, la temperatura di fusione e di transizione vetrosa, influenzando indirettamente anche le velocità di degradazione (Gopferich, 1996).

Infine, parametri di processo, come la temperatura e il pH, sono da tenere in considerazione a causa dei forti effetti che presentano sia sul materiale da degradare che sulla reazione stessa.

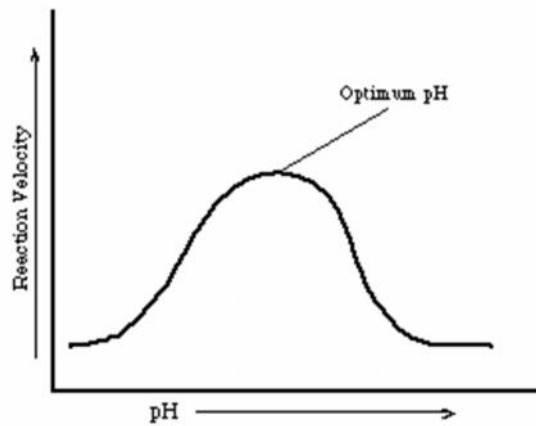


Figura 1.10 Andamento dell'attività enzimatica al variare del pH

Poiché le reazioni di idrolisi chimica avvengono in presenza di catalisi acida o basica, la loro velocità può variare anche di alcuni ordini di grandezza in seguito ad alterazioni nel pH (Gopferich, 1996). Nel caso di idrolisi enzimatica, le variazioni di pH avranno un effetto ancora più marcato, in quanto l'attività di un enzima dipende fortemente dall'acidità dell'ambiente. Ogni enzima presenta un'attività massima a un determinato valore di pH (definito optimum) e piccoli spostamenti da questo valore ne provocherebbero una drastica diminuzione. I funghi possono tollerare pH acidi (4-5), i batteri invece crescono generalmente a pH leggermente basici.

L'effetto della temperatura dipende fortemente dal tipo di microrganismo e di enzima implicato nel processo. Microrganismi mesofili, per esempio, si accrescono soprattutto in un range di temperature compreso fra 20 e 40 °C mentre i microrganismi termofili prosperano a temperature più elevate (40-70 °C). Studiando la degradazione del PCL in presenza di lipasi AK, le perdite di peso sono risultate trascurabili a 30°C e aumentavano all'aumentare della temperatura, raggiungendo il valore massimo a 50°C (Rizzarelli, 2000).

## 1.5 Compostaggio

I polimeri biodegradabili si presentano come un'alternativa conveniente ai polimeri tradizionali, specialmente per applicazioni in cui le normali modalità di gestione dei rifiuti plastici (es. riciclaggio) risultano inattuabili o poco economiche. In questo contesto, il compostaggio, tradizionalmente utilizzato per il trattamento dei rifiuti

organici, si presenta come un'interessante alternativa per lo smaltimento di materiali polimerici.

Con il termine compostaggio ci si riferisce a un processo aerobico di decomposizione e stabilizzazione biologica dei rifiuti, realizzato da diverse popolazioni di microrganismi in condizioni controllate, che consente l'abbattimento della materia organica in sostanze più semplici. Al termine del processo, si ottiene un materiale biologicamente stabile, ricco di nutrienti, privo di odori e di facile impiego.

I materiali che possono essere inviati al compostaggio sono, per esempio: la frazione umida dei rifiuti solidi urbani proveniente da raccolta differenziata, residui vegetali, scarti di legno e cotone di varia natura, residui provenienti dall'industria alimentare e fanghi di depurazione.

Il processo si sviluppa in due fasi successive:

- fase attiva ("high rate"): nella quale hanno luogo intensi processi degradativi a carico delle componenti organiche più facilmente degradabili dai microrganismi. Tale stadio procede fino al raggiungimento della stabilità biologica (quando cioè i processi di demolizione risultano notevolmente rallentati);
- fase di trasformazione ("curing phase"): caratterizzata dalla degradazione e successiva trasformazione delle componenti della sostanza organica difficilmente attaccabili dai microrganismi, con formazione, come ultimo risultato, di sostanze umiche (Adani et al., 1997).

Il prodotto ottenuto può essere utilizzato, come tal quale o miscelato con altre matrici organiche, per applicazioni diverse in base alle sue caratteristiche. Il compost di alta qualità, ad esempio, può essere sfruttato in agricoltura, orticoltura e giardinaggio; compost di media qualità, viene utilizzato per operazioni di controllo dell'erosione e ripristini ambientali; compost di bassa qualità, infine, può essere utilizzato nelle operazioni di copertura di discariche. La qualità del compost, valutabile sulla base di criteri analitici e biologici, dipende principalmente dai parametri di processo e dalle materie prime utilizzate. Tra i criteri utilizzati per la valutazione della qualità del compost possiamo ricordare il peso, la percentuale d'umidità, il contenuto di sali e nutrienti inorganici (azoto, fosforo, magnesio, calcio, azoto ammoniacale) (Tuominen *et al.*, 2002).

Secondo la norma ASTM D6400, è possibile definire “compostabile” un materiale nel caso in cui “venga degradato mediante processi biologici, producendo CO<sub>2</sub>, acqua, composti inorganici e biomassa, a una velocità compatibile con i comuni processi di compostaggio e senza lasciare residui tossici o tracce visibili”. Dalla definizione si evince che, in aggiunta ai parametri già menzionati per definire la biodegradabilità di un materiale, i polimeri compostabili devono sottostare a un’ulteriore serie di norme che assicurino la compatibilità del rifiuto da smaltire con il processo di compostaggio (Rudnik, 2008).

Nel caso degli imballaggi plastici, i criteri di valutazione per la compostabilità sono stati definiti mediante la normativa europea EN 13432:2000 (“Requisiti per imballaggi recuperabili mediante compostaggio e biodegradazione”) e comprendono (Rudnik, 2008):

- biodegradabilità: ovvero la capacità del materiale di essere degradato grazie all’azione di microrganismi, valutabile mediante studi controllati di biodegradabilità (metodo di prova EN 14046) su tutti i componenti che rappresentino più dell’1% in peso del materiale. Perché questo parametro risulti soddisfatto, deve essere raggiunto un livello di biodegradazione di almeno il 90% in un periodo di tempo inferiore a sei mesi. La valutazione di questo parametro viene effettuata rispetto a un controllo, ad esempio cellulosa, che risulti completamente degradabile nelle condizioni scelte per il test (Tuominen *et al.*, 2002);
- disintegrabilità: valuta la frammentazione e l’assenza di contaminazione visiva nel compost finale. La misura viene effettuata con una prova di compostaggio su scala pilota (EN 14045) della durata di 3 mesi. Alla fine il compost viene vagliato con un vaglio di 2 mm e la massa dei residui con dimensioni > 2 mm deve essere inferiore al 10% della massa iniziale;
- assenza di effetti negativi sul processo: assicura l’assenza di problemi operativi causati dall’introduzione del materiale ed è valutabile mediante test di compostaggio in impianto pilota;
- assenza di effetti negativi sul compost: viene garantita confrontando campioni di compost prelevati dall’impianto pilota con campioni di controllo, ottenuti con lo stesso processo ma in assenza di materiali polimerici. I risultati devono,



ovviamente, essere paragonabili e in linea con gli standard europei e nazionali. I dati da tenere in considerazione devono riguardare parametri chimico-fisici come umidità, peso, contenuto di sali, pH, concentrazioni di N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, P, Mg e K. Infine, si richiede l'utilizzo di specifici test per valutare eventuali effetti ecotossicologici sulla crescita di piante.

#### *1.5.1 Condizioni di processo*

Il processo di degradazione avviene in tre fasi (Rudnik, 2008):

- fase iniziale, o mesofila: in questa fase funghi e batteri mesofili (attivi tra 20 e 40°C) degradano le frazioni più solubili e facilmente degradabili della materia organica (quali carboidrati, lipidi e proteine). Trattandosi di reazioni esotermiche, il calore liberato provoca un aumento di temperatura spontaneo che causa l'innesco della fase termofila. Il pH, dopo un'iniziale diminuzione (fino a circa 5-5.5), dovuta alla formazione di acidi organici, subisce un rapido aumento (fino a circa 8-9) a causa del rilascio di ammoniaca legato alla degradazione delle proteine. La durata di questa fase va da poche ore a pochi giorni;
- fase termofila: il compost entra nella fase termofila quando la temperatura del materiale organico supera i 40°C. In questa fase, funghi, batteri termofili e termofili estremi prendono il sopravvento, igienizzando il compost (mediante eliminazione di agenti patogeni), causando un aumento della velocità di degradazione. E' necessario un attento controllo dei parametri operativi in quanto, per evitare una diminuzione dell'attività e della diversità microbica, è necessario lavorare a pH neutro e a temperature inferiori ai 60°C. Inoltre, l'intensa attività dei microrganismi esaurisce l'ossigeno all'interno della massa di materiale, favorendo la comparsa di microrganismi anaerobi. Poiché tali microrganismi provocherebbero una netta diminuzione della temperatura e la formazione di cattivi odori (dovuti alla presenza di metano, ammoniaca e acido solfidrico), è necessario compensare il consumo di ossigeno con un'adeguata areazione. Questa fase ha una durata che può andare da pochi giorni a diversi mesi;

- fase di raffreddamento e maturazione: una volta consumate le fonti di carbonio facilmente degradabili, le reazioni esotermiche si interrompono e il compost inizia a raffreddarsi. In questa fase, sono presenti numerose specie di microrganismi (attinomiceti, batteri e funghi); i processi biologici sono rallentati ma avviene una progressiva, anche se incompleta, degradazione di sostanze più complesse (cellulosa, lignina ed emicellulose). La temperatura si mantiene intorno ai 30°C mentre la durata della fase dipende dalla composizione del materiale organico e dall'efficienza del processo.

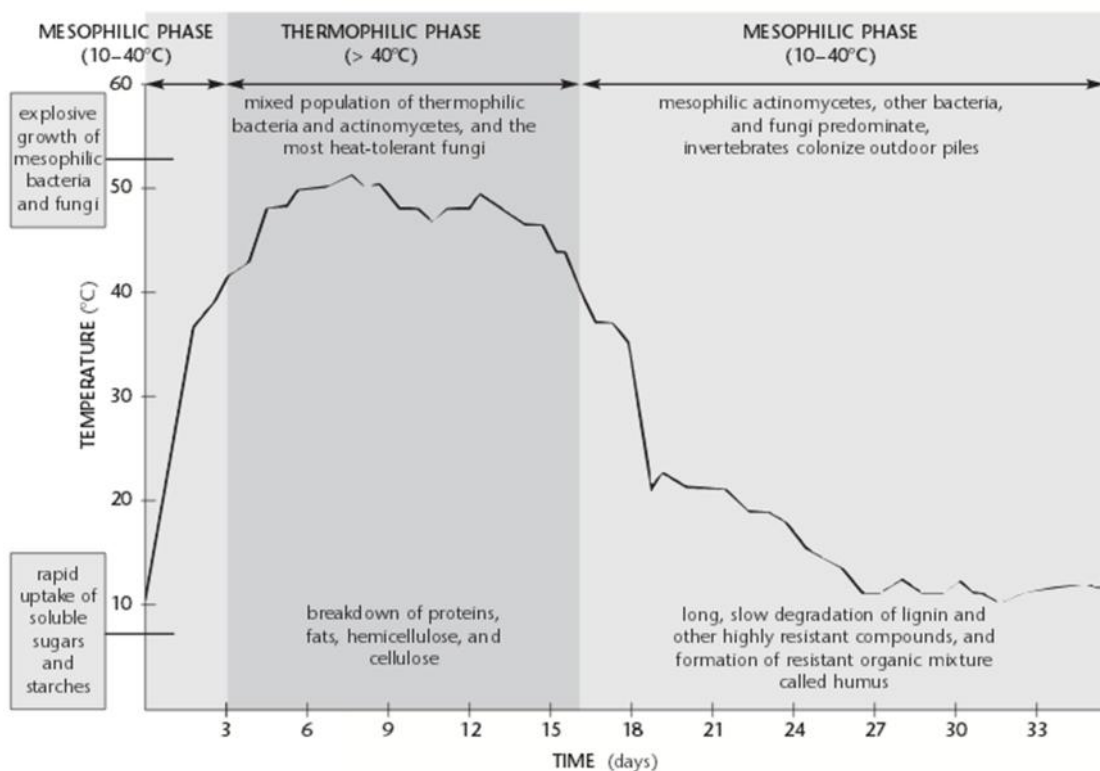


Figura 1.11 Fasi del compostaggio, in relazione alla temperatura

I comuni impianti utilizzati per il compostaggio di rifiuti e materiale organici possono essere di tre tipi:

- andane: la biomassa viene disposta in strette e lunghe pile che vengono rivoltate con frequenza periodica o continua. La sezione delle andane può variare da 1,5 a 3 metri in altezza e da 3 a 6 metri in larghezza, a seconda del materiale che compone la biomassa da compostare;
- pile statiche areate: la biomassa è disposta in una catasta simile all'andana, ma non viene rivoltata meccanicamente fino al raggiungimento della fase di

stabilizzazione. L'areazione avviene mediante ingresso, naturale o forzato, di aria all'interno del materiale;

- bioreattori: il materiale organico viene impilato in strutture chiuse (quali silo, reattori agitati o canali in cemento), in cui viene trattenuta fino alla fase di maturazione, in genere effettuata in cumuli statici o andane. L'aerazione viene effettuata mediante un'agitazione meccanica del materiale.

## **1.6 Packaging**

Già dagli inizi del 1900, con la scoperta del cellophane, i polimeri si sono dimostrati un'importante risorsa nel campo degli imballaggi, arrivando a sostituire, per numerose applicazioni, materiali come carta, vetro e metalli.

Per comprendere l'importanza di tale innovazione basti pensare che, secondo recenti stime, la completa sostituzione degli imballaggi plastici con materiali tradizionali porterebbe a raddoppiare i consumi energetici e le emissioni di gas serra legati alla loro produzione, raddoppiare il volume di rifiuti e quadruplicare il peso dei prodotti (con conseguente aumento dei costi di trasporto, delle emissioni e del consumo di carburante) (PlasticsEurope, 2012).

Fino ad oggi, il settore degli imballaggi si è basato soprattutto su materie plastiche derivanti da fonti petrolchimiche, quali polietilentereftalato (PET), polivinilcloruro (PVC), polietilene (PE), polietilene ad alta (HDPE) e bassa (LDPE) densità, polipropilene (PP), polistirene (PS) e poliammidi (PA). Il successo di tali materiali è imputabile, oltre alle proprietà già elencate, alla loro vantaggiosa combinazione di disponibilità, economicità e versatilità ma, attualmente, la loro resistenza alla biodegradazione e le difficoltà nei processi di riciclo stanno favorendo la diffusione di materiali maggiormente ecocompatibili.

In questo contesto, i polimeri biodegradabili stanno guadagnando un'attenzione sempre maggiore da parte di industrie, consumatori e istituzioni in quanto, pur mantenendo gran parte delle proprietà presenti nelle plastiche tradizionali, permettono di semplificare le fasi di smaltimento. Essi si sono dimostrati adeguati sia per la produzione di oggetti di comune utilizzo (imballaggi, buste, sacchi per la raccolta dei rifiuti, giocattoli, etc.) sia per applicazioni tecniche in campi che spaziano dall'agricoltura al biomedicale.

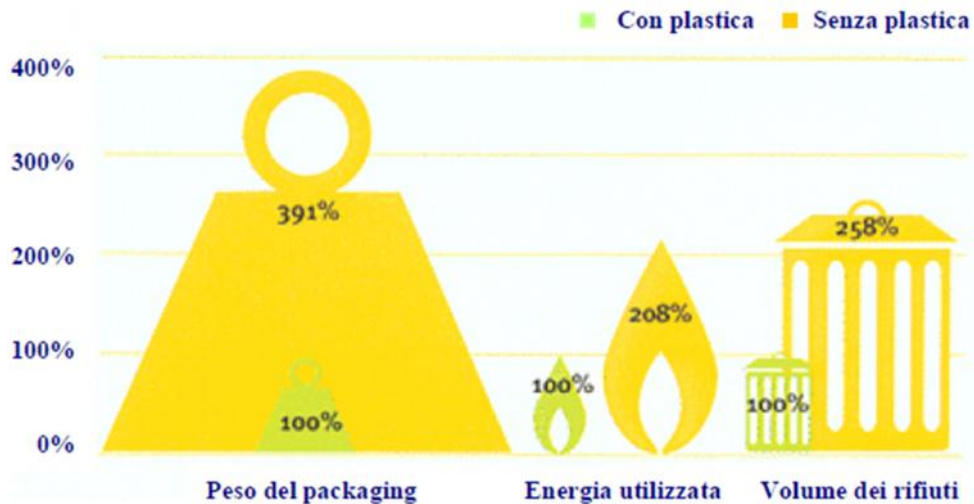


Figura 1.12 Alcuni dei vantaggi derivati dall'uso delle materie plastiche nel campo degli imballaggi

Poiché, attualmente, gli imballaggi plastici rappresentano circa il 39% del mercato europeo delle materie plastiche, un maggiore utilizzo di materiali biodegradabili risulta, se non necessario, quantomeno auspicabile (PlasticsEurope, 2012). Per quanto sia impossibile ottenere la completa sostituzione degli imballaggi convenzionali con altri biodegradabili, questa risulterebbe particolarmente vantaggiosa per le classi di prodotti che presentano eccessivi problemi in fase di riciclo.

Nello specifico, il settore alimentare si presenta come un promettente campo di applicazione per questi materiali, dal momento che il contatto con gli alimenti e la contaminazione biologica che ne consegue rendono difficile e costoso il riciclo di questa categoria di imballaggi.

### 1.6.1 Packaging alimentare

I polimeri biodegradabili si presentano come una risorsa promettente per la produzione di imballaggi e altri articoli (quali posate, bicchieri, cannucce e piatti) che richiedano un prolungato contatto con gli alimenti.

Gli imballaggi alimentari hanno lo scopo di conservare alimenti deperibili per tempi più o meno lunghi, proteggendoli dall'ambiente esterno e preservandone i valori nutrizionali e le proprietà organolettiche (Arvanitoyannis, 1999). Progettare e realizzare un materiale per la distribuzione alimentare è un processo molto complesso e presume di tenere in considerazione parametri quali: proprietà meccaniche e termiche; permeabilità a gas, vapore acqueo e aromi; facile processabilità; trasparenza; resistenza

ad acqua, grassi, acidi e luce; economicità e facile reperibilità del materiale (Perdoncin, 2008).

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il materiale deve dimostrarsi abbastanza flessibile da sopportare eventuali compressioni pur mantenendo l'integrità fisica del contenuto. Le prove meccaniche che vengono comunemente effettuate sui materiali polimerici comprendono la valutazione di resistenza alla trazione (MPa), allungamento a snervamento e a rottura, modulo elastico (GPa), resistenza all'urto e alla compressione (Siracusa *et al.*, 2012). Inoltre, numerosi imballaggi vengono utilizzati a condizioni diverse da quelle ambientali (possono essere riscaldati, congelati, esposti a radiazioni, etc.), perciò risulta necessaria una valutazione delle proprietà meccaniche nelle effettive condizioni di utilizzo (Auras *et al.*, 2005). Ad esempio, alcuni articoli possono essere progettati per resistere sia al contatto con alimenti caldi, fino a 60°C, che al successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente (Conn *et al.*, 1995).

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i polimeri biodegradabili possono essere adeguatamente modellati per ottenere valori di resistenza e rigidità analoghi a quelli dei polimeri convenzionali. Ad esempio, l'acido poli-lattico presenta valori di durezza, rigidità e resistenza all'urto simili a quelle del PET (Perdoncin, 2008).

Gli alimenti, al fine di mantenere la loro qualità durante tutto il periodo di conservazione, necessitano di specifiche condizioni atmosferiche. Proprio per questo, aumenta sempre più il numero di prodotti che vengono confezionati in atmosfera modificata (Modified Atmosphere Packaging MAP), ovvero utilizzando una miscela di gas (in genere ossigeno, anidride carbonica e azoto) volta a conservare le caratteristiche dei prodotti.

Per assicurare una composizione gassosa adeguata e costante all'interno dell'imballaggio, è fondamentale scegliere materiali che presentino proprietà di barriera adattate al tipo di alimento e di applicazione. A questo proposito, i materiali polimerici presentano una grande versatilità in quanto, mediante un'adeguata modellazione, è possibile ottenere imballaggi plastici con valori di proprietà di barriera che vadano da eccellenti a scarsi (Siracusa *et al.*, 2008).

Nel campo degli imballaggi, lo studio delle proprietà di barriera viene rivolto principalmente a valutare la permeabilità a vapore acqueo e ossigeno. Queste molecole mostrano, infatti, la capacità di diffondere attraverso il polimero, sia dall'ambiente

interno che dall'esterno, provocando continue variazioni nella qualità e nello stato di conservazione del prodotto (Germain, 1997). Inoltre, il diffondersi delle tecnologie di imballaggio in atmosfera modificata ha reso necessaria la valutazione della diffusione della CO<sub>2</sub>, in quanto un'ottimizzazione di questo parametro potrebbe portare a un allungamento dei tempi di conservazione dei prodotti (Siracusa *et al.*, 2008).

Le proprietà barriera dei polimeri biodegradabili si mostrano analoghe a quelle dei polimeri tradizionali nel caso dell'ossigeno, mentre la loro maggiore idrofilicità contribuisce a renderli più permeabili al vapore acqueo (provocando una disidratazione più rapida degli alimenti, specialmente nel caso di prodotti ortofrutticoli) e più sensibili all'umidità atmosferica. Le proprietà barriera di questi materiali potrebbero, comunque, essere migliorate mediante l'utilizzo di film multistrato o mediante deposizione di un sottile strato di silicati (Perdoncin, 2008).

Infine, è importante valutare la presenza di eventuali cambiamenti nelle caratteristiche dell'imballaggio, nel lasso di tempo in cui si trova a contatto con l'alimento (Scott, 2000). Nello specifico, bisogna tenere in considerazione gli effetti delle condizioni di conservazione (tempo, temperatura, umidità relativa e interazioni con vari tipi di alimenti) sulle proprietà meccaniche e fisiche del materiale. Questo aspetto risulta particolarmente complicato quando si utilizzano materiali biodegradabili, in quanto devono essere progettati per mostrare proprietà costanti per la durata della conservazione del prodotto ma, allo stesso tempo, subire una degradazione adeguata dopo il loro smaltimento (Perdoncin, 2008).

I polimeri biodegradabili attualmente utilizzati in campo alimentare sono i seguenti (Liu, 2006):

- polimeri termoplastici a base di amido: questi prodotti sono stati ampiamente commercializzati negli ultimi anni e, attualmente, dominano il mercato dei materiali biodegradabili. Le applicazioni in campo alimentare comprendono sia film che contenitori rigidi (ciotole, piatti, bicchieri, etc). Questi polimeri presentano buone proprietà barriera rispetto all'ossigeno ma, a causa dell'idrofilicità del materiale, non sono utilizzabili in presenza di alimenti o ambienti molto umidi;
- polimeri a base di cellulosa: a causa delle scarse proprietà meccaniche della cellulosa, la ricerca accademica e industriale si è focalizzata principalmente

sull'ottenimento e sullo sviluppo di alcuni suoi derivati utilizzabili nel campo degli imballaggi. I maggiori successi sono stati ottenuti con l'acetato di cellulosa, attualmente utilizzato come film per l'imballaggio di prodotti sia freschi che cotti. Questi film presentano, però, scarse proprietà barriera nei confronti dei gas e, in presenza di umidità, subiscono idrolisi per formare acido acetico. Tali proprietà hanno svantaggiato la diffusione di questo materiale nel campo degli imballaggi;

- acido polilattico: si tratta di un poliestere alifatico biodegradabile, derivato dall'acido lattico. Esso presenta buone proprietà barriera, proprietà meccaniche paragonabili a quelle del PET ed è lavorabile mediante processi di stampaggio a iniezione, formatura per soffiaggio o sottovuoto. Attualmente, il 70% del PLA è utilizzato nel settore alimentare, sia per articoli da tavola che per l'imballaggio di cibi e pane. Risulta, inoltre, adatto per applicazioni a contatto con grassi e oli, grazie alla sua resistenza a questi composti;
- poliidrossoalcanoati: poliesteri lineari, ottenuti mediante fermentazione batterica di zuccheri o lipidi. In questa classe di polimeri, il composto più utilizzato in campo alimentare è il poliidrossobutirrato (PHB). Le proprietà termiche e il comportamento meccanico di questo materiale ricordano quelli del polipropilene ma risulta più rigido e fragile: la scarsa resistenza all'impatto, associata agli alti costi di produzione, ha notevolmente svantaggiato la sua diffusione. A causa della sua biodegradabilità, però, non è da escludere lo sviluppo di materiali a base di PHB da utilizzare per l'ottenimento di bottiglie, buste e film, in sostituzione del PP.

In conclusione, mentre il mercato è dominato da materie plastiche tradizionali (PET, PVC, PP, PS, PA, etc.) solo pochi polimeri biodegradabili hanno mostrato di avere proprietà adeguate per essere utilizzati nel campo degli imballaggi alimentari (Siracusa *et al.*, 2008). Dato il crescente interesse sia da parte dei produttori che da parte dei consumatori nei confronti dei polimeri biodegradabili, si auspica che in futuro più risorse siano dedicate allo studio e allo sviluppo di tali materiali.

## CAPITOLO 2:

### SCOPO DEL LAVORO

Le sempre più pressanti problematiche legate all'inquinamento ambientale e la crescente attenzione da parte dell'opinione pubblica verso queste tematiche hanno fatto sì che, negli ultimi anni, si sia assistito a un marcato incremento nella richiesta di materiali biodegradabili e alla loro conseguente diffusione in numerosi e diversificati settori d'impiego.

In questo contesto, gli imballaggi alimentari biodegradabili stanno acquisendo sempre maggiore importanza, poiché il crescente aumento della potenza produttiva di questo settore (legato all'utilizzo sempre più diffuso di cibi preconfezionati), il breve tempo di vita dei prodotti e la possibile contaminazione biologica del materiale causano barriere sia di tipo tecnico che economico, rendendo difficile la gestione e il riciclo di rifiuti plastici tradizionali.

Lo sviluppo di nuovi polimeri che soddisfino requisiti di degradabilità, compatibilità con l'ambiente di smaltimento e rilascio di prodotti di degradazione con un basso livello di tossicità, oltre che possedere proprietà fisico-meccaniche adatte per l'applicazione richiesta, offre una possibile soluzione a tali questioni, ad oggi irrisolte.

Tra i polimeri biodegradabili, i poliesteri alifatici sintetici sono una delle classi più competitive, in quanto combinano a costi delle materie prime relativamente contenuti, biodegradabilità e caratteristiche chimico-fisiche di interesse commerciale (Tserki *et al.*, 2006; Mitrus *et al.*, 2009).

Tra questi ultimi, il poli(butilene 1,4-cicloesandicarbossilato) (PBCE) è un polimero di grande interesse poiché contiene nell'unità monomerica un anello alifatico, la cui stereochimica influenza fortemente le proprietà finali del materiale. In particolare, lo stereoisomero *trans* presenta una più spiccata tendenza a cristallizzare, conferendo alla catena una maggiore simmetria rispetto alla forma *cis* (Berti *et al.*, 2008a; 2008b). La presenza dell'anello alifatico conferisce al materiale un alto punto di fusione, una stabilità termica elevata, interessanti proprietà meccaniche e, al contempo, garantisce il mantenimento della biodegradabilità (Berti *et al.*, 2010). Inoltre, come riportato in



letteratura (Berti *et al.*, 2008a), i poliesteri contenenti l'anello alifatico sono caratterizzati da buona resistenza a calore, luce e umidità.

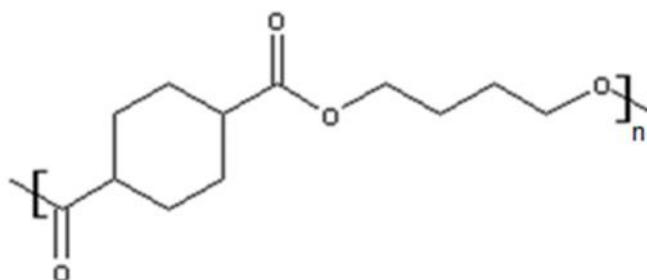


Figura 2.1 Struttura del poli(butilene 1,4-cicloesandicarbossilato)

Per contro, l'eccessiva rigidità e la bassa velocità di biodegradazione lo rendono poco versatile e ne limitano notevolmente la gamma di possibili applicazioni. In quest'ottica, la copolimerizzazione è senza dubbio lo strumento più interessante per modulare e migliorare le proprietà del PBCE, senza andare a detrimento di quelle già soddisfacenti. Mediante copolimerizzazione è, infatti, possibile ottenere una nuova classe di polimeri con un'ampia gamma di proprietà, modulabili in base alla quantità e alla distribuzione delle unità comonomeriche lungo la catena macromolecolare. Risulta dunque di cruciale importanza uno studio accurato e approfondito delle proprietà allo stato solido dei materiali sintetizzati, al fine di ottenere correlazioni proprietà-struttura che permettano il design di polimeri con caratteristiche *ad hoc* per le applicazioni desiderate.

Una strategia di copolimerizzazione molto impiegata, anche a livello industriale, è rappresentata dalla miscelazione reattiva (o *reactive blending*). Tramite questa strategia, mescolando due o più omopolimeri allo stato fuso in presenza di un opportuno catalizzatore, è possibile ottenere copolimeri con diversa architettura molecolare. Tale approccio risulta particolarmente vantaggioso sia per la sua economicità che per la completa assenza di solventi; inoltre, semplicemente variando il tempo di mescolamento, è possibile modulare la lunghezza dei blocchi, fino all'ottenimento di copolimeri con struttura statistica.

Il presente lavoro di ricerca si è, dunque, focalizzato sulla sintesi e sulla caratterizzazione di nuovi poliesteri e copoliesteri alifatici a base di PBCE, tramite policondensazione (per l'ottenimento degli omopolimeri) e miscelazione reattiva (per la sintesi di copolimeri a blocchi e statistici).

Al fine di ridurre la rigidità e i tempi di degradazione del PBCE, si è scelto di introdurre lungo la sua catena principale atomi di ossigeno o zolfo e di realizzare copolimeri a composizione fissa (50% molare dei due omopolimeri di partenza), ma con diversa architettura molecolare (lunghezza dei blocchi variabile).

Il gruppo di ricerca presso il quale è stata svolta la presente Tesi vanta, infatti, una notevole esperienza circa la modifica di poliesteri alifatici e/o aromatici tramite introduzione di eteroatomi in catena. Come riportato in letteratura (Gigli *et al.*, 2012; Lotti *et al.*, 2002), si è infatti notato che tale modifica può avere diversi effetti sulle proprietà allo stato solido del materiale:

- la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) può:
  - diminuire, poiché la catena polimerica diventa più flessibile;
  - aumentare, a causa dello sviluppo di forti interazioni intercatena.

Generalmente, il primo effetto prevale se gli eteroatomi vengono introdotti lungo la catena polimerica di un polimero rigido.

- il punto di fusione e la tendenza a cristallizzare diminuiscono, a causa di una riduzione della simmetria della catena;
- l'idrofilicità superficiale aumenta, poiché la maggiore elettronegatività degli atomi di ossigeno e zolfo, rispetto a quelli di carbonio, comporta la formazione di legami C-O e C-S con polarità maggiore rispetto al C-C.

L'entità della variazione nelle proprietà finali del materiale, rispetto all'omopolimero di riferimento, risulta funzione della natura chimica dell'eteroatomo introdotto. In particolare:

- le maggiori dimensioni degli atomi di zolfo, rispetto a quelli di ossigeno, e la conseguente maggiore lunghezza dei legami C-S, rispetto ai legami C-O, comportano l'ottenimento di catene più flessibili e con una più spiccata tendenza a cristallizzare;
- la minore elettronegatività degli atomi di zolfo, rispetto all'ossigeno, provoca la formazione di legami C-S meno polari e, dunque, una minore idrofilicità superficiale.

Un altro parametro che influenza significativamente le proprietà fisico-chimiche finali del materiale è la lunghezza dei blocchi: ad esempio, ci si aspetta che la velocità di

crystallizzazione, la quantità e la perfezione dei cristalli aumentino all'aumentare della lunghezza dei blocchi cristallizzabili.

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

- ricerca bibliografica, al fine di esaminare i più recenti sviluppi sull'argomento;
- sintesi degli omopolimeri PBCE, poli(dietilenglicole 1,4-cicloesandicarbossilato) (PDGCE) e poli(tiodietilenglicole 1,4-cicloesandicarbossilato) PTDGCE, mediante policondensazione in massa allo stato fuso;
- sintesi, mediante miscelazione reattiva, di due serie di copolimeri a blocchi, contenenti atomi di ossigeno ( $P(BCE_xDGCE_x)$ ) o zolfo ( $P(BCE_xTDGCE_x)$ ), dove  $x$  indica la lunghezza dei blocchi di ciascuna unità comonomerica;
- caratterizzazione molecolare dei campioni sintetizzati, tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e cromatografia a permeazione su gel (GPC);
- caratterizzazione termica, mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), analisi termogravimetrica (TGA) e dinamico-meccanica (DMTA);
- analisi strutturale, mediante diffrattometria a raggi X (WAXS) e misura di angolo di contatto (WCA);
- caratterizzazione meccanica dei film, tramite misure di trazione;
- studi di degradazione in compost;
- caratterizzazione dei film parzialmente degradati, mediante valutazione gravimetrica delle perdite di peso e microscopia elettronica a scansione (SEM);
- analisi delle proprietà barriera dei film polimerici rispetto a  $O_2$  e  $CO_2$ ;
- analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazione di correlazioni proprietà-struttura.

# CAPITOLO 3:

## MATERIALI E METODI

### 3.1. Materiali

I reagenti utilizzati per la sintesi dei polimeri oggetto del presente elaborato, sono stati acquistati presso Sigma Aldrich (Milano, Italia). Tutti i monomeri impiegati sono prodotti con grado di purezza analitico e non sono stati sottoposti a ulteriori purificazioni, mentre il titanio tetrabutossido ( $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ ), utilizzato come catalizzatore, è stato distillato prima dell'uso.

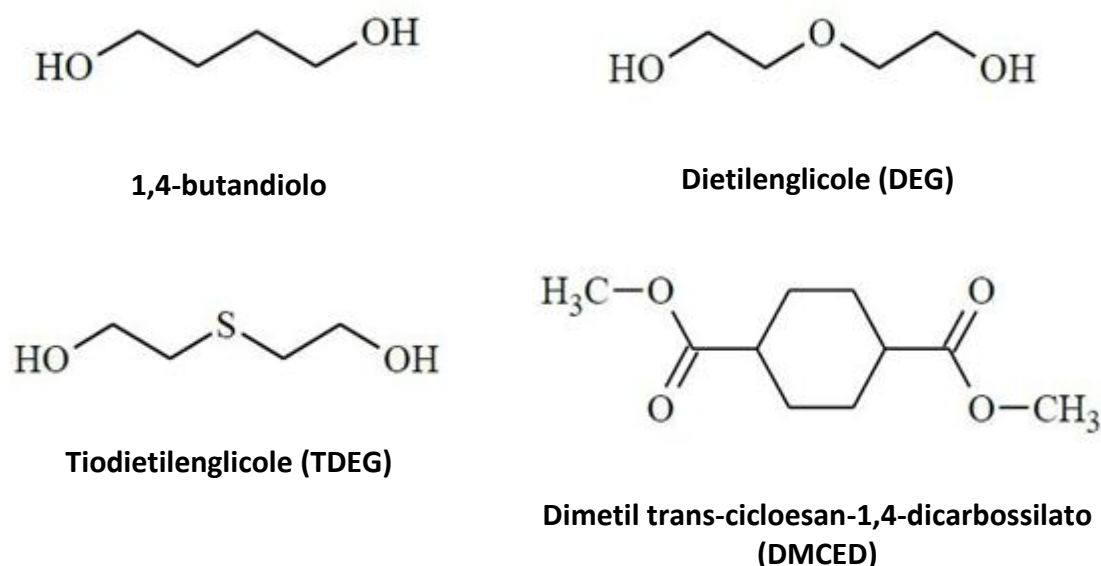


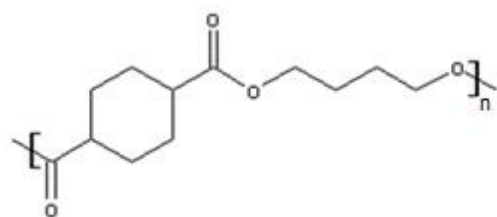
Figura 3.1 Reagenti utilizzati per la sintesi degli omopolimeri

### 3.2. Sintesi dei poliesteri

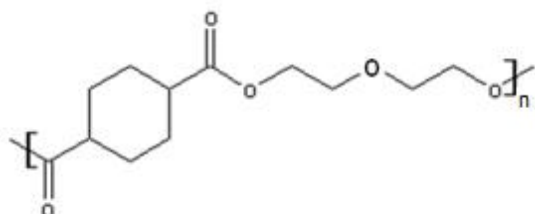
#### 3.2.1. Sintesi degli omopolimeri

Gli omopolimeri, mostrati in Figura 3.2, sono stati sintetizzati mediante reazioni di policondensazione in massa a due stadi.

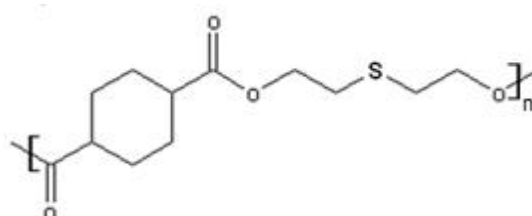
Durante il primo stadio, il catalizzatore ( $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ , circa 150 ppm di Ti per grammo di polimero teorico), e i monomeri vengono posti all'interno di un reattore a tre colli da 250 mL.



**Poli(butilen 1,4-cicloesandicarbossilato)  
(PBCE)**



**Poli(diethylglicole 1,4-cicloesandicarbossilato)  
(PDGCE)**



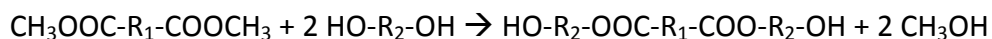
**Poli(tiodiethylglicole 1,4-cicloesandicarbossilato)  
(PTDGCE)**

**Figura 3.2 Omopolimeri sintetizzati per policondensazione**

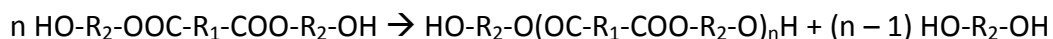
La reazione viene condotta in presenza di un flusso costante di azoto (in modo da mantenere un ambiente di reazione inerte ed evitare reazioni di termo-ossidazione) e ad una temperatura di 180°C; il primo stadio ha termine una volta distillato almeno il 90% del metanolo previsto dalla stechiometria di reazione.

Il riscaldamento avviene per mezzo di una miscela di sali fusi (nitrati e nitriti di sodio e potassio, con punto di fusione a 150°C), che permette di ottenere un buon controllo della temperatura. La testa del reattore è avvolta in una fascia riscaldante, per evitare la condensazione e la successiva ricaduta dei prodotti di distillazione nella miscela di reazione. La miscelazione, fissata a 100 rpm, viene garantita da un agitatore meccanico. La reazione risulta divisa in due stadi e può essere schematizzata come segue:

- I stadio



- Il stadio



Durante il primo stadio, avvengono le reazioni di transesterificazione e la conseguente formazione di sottoprodotti a basso peso molecolare che vengono continuamente rimossi dal reattore, al fine di spostare l'equilibrio della reazione verso i prodotti. Bisogna precisare che tutte le sintesi sono state condotte utilizzando un eccesso di diolo del 20% molare, al fine di favorire le reazioni di transesterificazione.

Nel secondo stadio, invece, si assiste alla formazione di catene polimeriche ad alto peso molecolare ed all'eliminazione del diolo in eccesso. La distillazione del diolo viene garantita riducendo la pressione, a circa 0.1 mbar, e aumentando lentamente la temperatura, fino a 250°C.

In questa fase, a causa della formazione di polimeri ad alto peso molecolare, si registra un incremento notevole della viscosità del fuso, misurata attraverso il lettore di Torque connesso all'agitatore meccanico. La polimerizzazione viene interrotta al raggiungimento di un valore costante del momento torcente, indice della presenza di un equilibrio tra le reazioni di crescita e di rottura delle catene polimeriche (grado di avanzamento di circa il 98%).

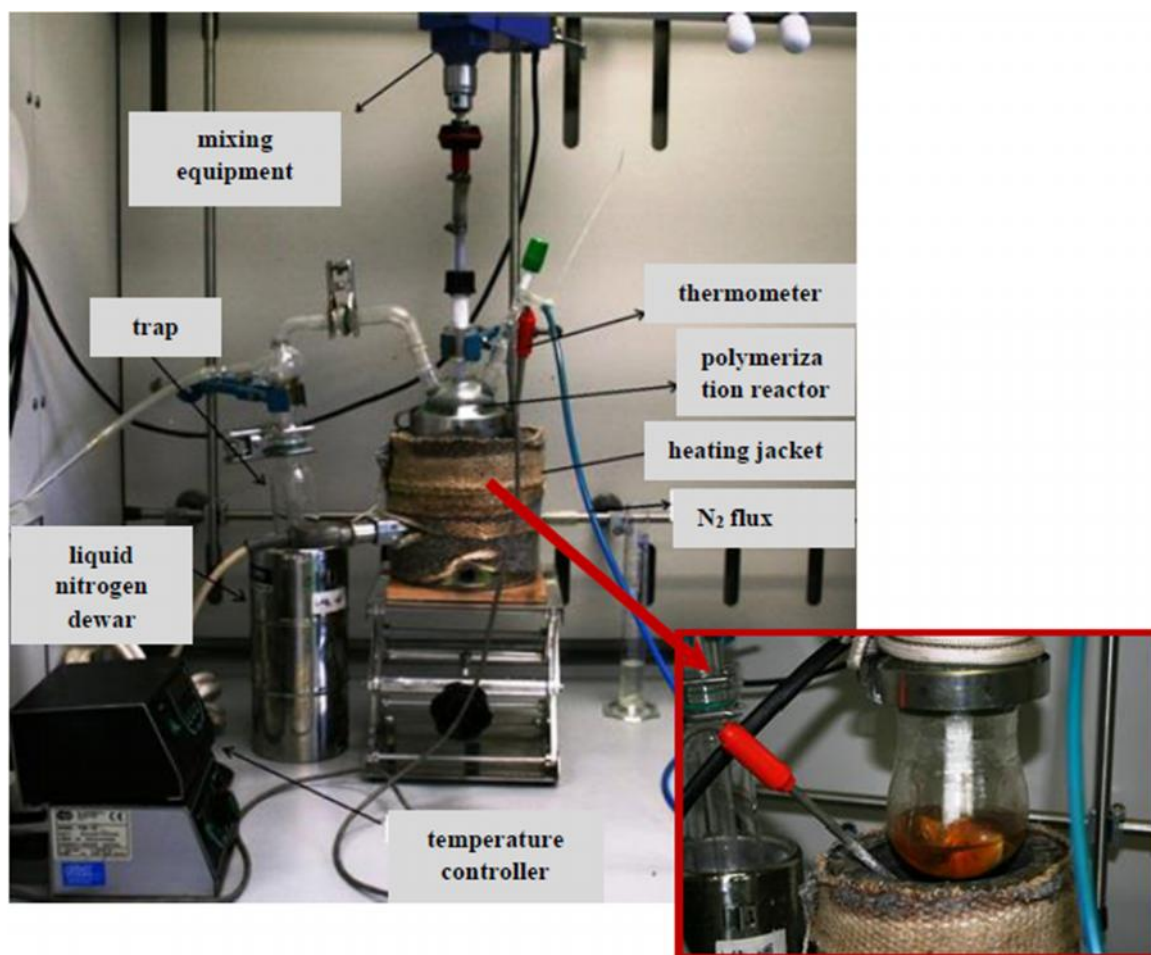
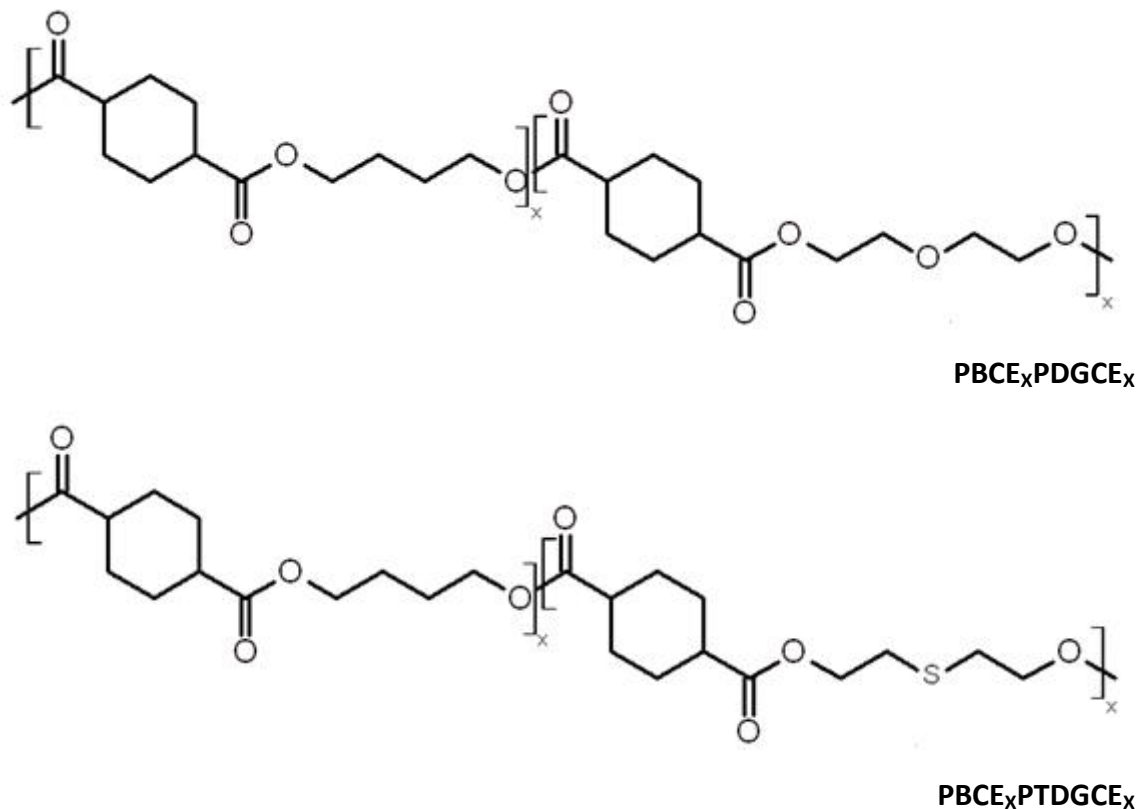


Figura 3.3 Apparecchiatura impiegata per le reazioni di policondensazione

### 3.2.2. Sintesi dei copolimeri (reactive blending)

La struttura dei copolimeri ottenuti è riportata in Figura 3.4, dove  $x$  rappresenta la lunghezza media dei blocchi di ciascuna unità comonomerica.



**Figura 3.4** Struttura dei copolimeri ottenuti mediante reactive blending

La sintesi dei copolimeri è stata effettuata, per mezzo di miscelazione reattiva, all'interno di un pallone a tre colli da 200 mL, in presenza di un flusso costante di azoto. Le reazioni sono state effettuate mescolando, ad una velocità pari a 100 rpm, una quantità equimolare dei due omopolimeri (PBCE e PDGCE o PBCE e PTDGCE), senza alcuna aggiunta di catalizzatore. Al termine della sintesi, i campioni sono stati lasciati solidificare a temperatura e pressione atmosferica.

Allo scopo di ottimizzare le condizioni di reazione, sono state condotte alcune prove preliminari a diverse temperature (220°C, 230°C, 235°C, 240°C), che hanno permesso di individuare 230°C quale valore ottimale; a tale temperatura, infatti, le reazioni di transesterificazione avvengono a una velocità tale da permettere la preparazione di poliesteri con blocchi di diversa lunghezza e non si registrano fenomeni di termodegradazione significativi.

I copolimeri ottenuti presentano blocchi di lunghezza variabile e compresa tra 20 (blocchi lunghi) e 2 (copolimero statistico). La lunghezza dei blocchi è stata modulata agendo sul tempo di reazione e i prelievi sono stati effettuati in un intervallo di tempo che va dai 35 ai 320 minuti (Tabella 3.1).

**Tabella 3.1 Condizioni operative utilizzate nella sintesi dei copolimeri**

<b>Copolimero</b>	<b>T<sub>mix</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>reazione</sub> (min)</b>
<b>P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>)</b>	230	30
<b>P(BCE<sub>10</sub>DGCE<sub>10</sub>)</b>	230	50
<b>P(BCE<sub>7</sub>PDGCE<sub>7</sub>)</b>	230	120
<b>P(BCE<sub>4</sub>DGCE<sub>4</sub>)</b>	230	220
<b>P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>)</b>	230	300
<b>P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>)</b>	230	35
<b>P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>)</b>	230	195
<b>P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>)</b>	230	320

### **3.3. Stampaggio di film**

I copolimeri e i due omopolimeri semicristallini (PBCE e PTDGCE) sono stati sottoposti a un processo di pressofusione per ottenere film sottili (con spessore di circa 0.2 mm). Non è stato, invece, possibile ottenere film dell'omopolimero PDGCE in quanto, a temperatura ambiente, si presenta come una gomma (solido amorfo con temperatura di transizione vetrosa ben al di sotto di 20°C, vedi Paragrafo 4.2.1).

La preparazione dei film è stata effettuata utilizzando una pressa idraulica da laboratorio (Laboratory Press C12 - Carver Press, USA), dotata di piastre di alluminio riscaldate e di un sistema di raffreddamento ad acqua. Il polimero viene posto tra due piastre di Teflon, all'interno di una maschera di alluminio teflonato (che permette di assicurare al film uno spessore uniforme), e inserito nella pressa. Il materiale viene riscaldato fino a una temperatura di 40°C superiore alla sua temperatura di fusione (T<sub>m</sub>) e, una volta fuso, viene mantenuto a una pressione di 2 ton/m<sup>2</sup> per circa due minuti. Alla fine del processo, le piastre vengono raffreddate e i campioni vengono mantenuti a



temperatura ambiente per almeno 2 settimane, in modo da permettere ai polimeri di sviluppare il massimo grado di cristallinità ottenibile in condizioni ambientali.

### 3.4. Caratterizzazione molecolare

#### 3.4.1. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)

L'indagine spettroscopica rappresenta un metodo di studio universalmente impiegato per il riconoscimento analitico e strutturale dei polimeri. In particolare, nell'ambito delle ricerche svolte durante la presente tesi, la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone ( $^1\text{H-NMR}$ ) è stata utilizzata per determinare le strutture dei polimeri e la composizione dei copolimeri, mentre la spettroscopia al carbonio ( $^{13}\text{C-NMR}$ ) è stata utilizzata per valutare la lunghezza e la distribuzione delle sequenze comonomeriche lungo la catena polimerica.

I campioni sono stati preparati sciogliendo circa 10 mg di polimero in cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ), contenente lo 0.03% (v/v) di tetrametilsilano (TMS) come standard interno, e le misure sono state svolte utilizzando uno strumento Varian INOVA 400 MHz (Agilent, USA).

Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  sono stati acquisiti a temperatura ambiente, utilizzando soluzioni con una concentrazione di polimero pari allo 0.5 wt% (tempo di rilassamento di 1 s, tempo di acquisizione di 1 s e fino a 64 ripetizioni). Gli spettri  $^{13}\text{C-NMR}$  sono stati ricavati da soluzioni con una concentrazione di polimero pari al 5 wt%, in condizioni di disaccoppiamento totale dal protone e con effetto NOE (tempo di rilassamento pari a 2 secondi, tempo di acquisizione di 1 secondo e fino a 512 ripetizioni).

La composizione di ogni copolimero (espressa in % di PBCE) si ricava dal rapporto tra le aree degli atomi di idrogeno presenti nelle subunità tipiche di ciascuno dei due omopolimeri. Tramite elaborazione degli spettri  $^1\text{H-NMR}$  è, inoltre, possibile ricavare la % di unità *trans* di ciascun copolimero, al fine di confermare l'assenza di processi di isomerizzazione.

Mediante spettroscopia  $^{13}\text{C-NMR}$ , invece, è stato possibile ottenere i valori relativi alla lunghezza dei blocchi ( $L$ ) e al grado di statisticità ( $b$ ), utili per ricavare informazioni circa l'architettura molecolare dei copolimeri. E' stato dimostrato che  $b$  corrisponde a 1 per i copolimeri statistici, a 2 per gli alternati, si colloca tra 0 e 1 per i copolimeri a blocchi e tende a 0 per le miscele fisiche (Soccio *et al.*, 2012).

Il calcolo di  $b$  è stato effettuato tenendo in considerazione i picchi di risonanza degli atomi di carbonio delle subunità comuni alle due unità comonomeriche ( $X$  e  $Y$ ) e può essere espresso come:

$$b = P_{X-Y} + P_{Y-X} \quad [28]$$

dove  $P_{X-Y}$  e  $P_{Y-X}$  sono, rispettivamente, le probabilità di trovare un'unità  $X$  vicino a una  $Y$  e un'unità  $Y$  vicino a una  $X$ . Queste possono essere ricavate come segue:

$$P_{X-Y} = \frac{(I_{X-Y} + I_{Y-X})/2}{(I_{X-Y} + I_{Y-X})/2 + I_{X-X}} \quad [29]$$

$$P_{Y-X} = \frac{(I_{Y-X} + I_{X-Y})/2}{(I_{Y-X} + I_{X-Y})/2 + I_{Y-Y}} \quad [30]$$

dove  $I_{X-Y}$ ,  $I_{Y-X}$ ,  $I_{X-X}$  e  $I_{Y-Y}$  rappresentano le intensità dei segnali di risonanza delle sequenze  $X-Y$ ,  $Y-X$ ,  $X-X$  e  $Y-Y$ . Inoltre, la lunghezza media delle sequenze delle due unità comonomeriche può essere definita come:

$$L_X = 1/P_{X-Y} \quad [31]$$

$$L_Y = 1/P_{Y-X} \quad [32]$$

### 3.4.2. Cromatografia a permeazione di gel (GPC)

I dati inerenti i pesi molecolari sono stati ottenuti mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC). Le misure sono state condotte a 30°C, utilizzando un cromatografo 1100 (Agilent/Hewlett Packard, USA), equipaggiato con una colonna PL gel 5µm MiniMIX-C (250 mm di lunghezza, 4.6 mm di diametro interno) e un rivelatore a indice di rifrazione. Per tutte le prove, si è scelto di impiegare cloroformio puro e degasato (con flusso di 0.3 mL/min) come eluente e di iniettare soluzioni con concentrazione di 2 mg/mL.

Per la costruzione della curva di taratura, che correla i tempi di eluizione ai pesi molecolari, sono stati impiegati quattro standard di polistirene con peso molecolare noto e compreso tra 2000 e 100000.

## 3.5. Caratterizzazione termica

### 3.5.1. Analisi termogravimetriche (TGA)

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate in atmosfera di azoto (40 mL/min), utilizzando una termobilancia TGA 4000 (Perkin Elmer, USA). I campioni (tra 5 e 7 mg)

sono stati sottoposti a un riscaldamento di 10°C/min fino a 900°C, per ricavare i valori di temperatura corrispondenti a una perdita di peso del 5% ( $T_{5\%}$ ) e alla massima velocità di perdita di peso ( $T_{max}$ ).

La calibrazione dello strumento è stata effettuata utilizzando la procedura suggerita dal produttore, basata sulla variazione delle proprietà magnetiche di due campioni metallici (nickel e perkalloy) ai rispettivi punti di Curie (354.0 e 596.0°C).

### 3.5.2. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Le misure calorimetriche sono state effettuate impiegando un calorimetro a flusso di calore Pyris DSC-6 (Perkin Elmer, USA), equipaggiato con un sistema di raffreddamento Intracooler e calibrato con standard ad elevata purezza, quali indio e fenantrene.

Le analisi sono state condotte in atmosfera di  $N_2$  (flusso costante e pari a 20 mL/min), su campioni del peso di 8 -10 mg (microbilancia XA60/220/X – Radwag, Polonia), posti in apposite capsule di alluminio da 40  $\mu$ L.

Al fine di misurare le temperature di fusione ( $T_m$ ) e di transizione vetrosa ( $T_g$ ) dei polimeri oggetto di studio, il campione e il riferimento (una capsula di alluminio vuota) sono stati collocati nelle apposite celle calorimetriche e sottoposti al seguente programma:

- I scansione: riscaldamento, alla velocità di 20°C/min, dei campioni da -65°C fino a un valore di temperatura di almeno 40°C superiore alla  $T_m$  del polimero (in prima analisi, 210°C, cioè pari alla  $T_m$  del PBCE + 40°C);
- II scansione: al termine della I scansione, si ha un'isoterma di 4 minuti seguita da un quenching (con velocità di raffreddamento di 100°C/min) fino alla temperatura di -65°C; i campioni vengono poi sottoposti a un secondo riscaldamento, da -65°C a  $T = T_m + 40^\circ\text{C}$ , alla velocità di 20°C/min.

Nella prima scansione, le transizioni termiche subite dal campione sono determinate dalla storia termo-meccanica pregressa mentre, nella seconda scansione, le transizioni dipendono esclusivamente dalla natura della sostanza e dalla storia termica relativa al raffreddamento tra le due scansioni. Ciò si verifica perché, al termine della prima scansione, il campione viene mantenuto per qualche minuto a una temperatura maggiore di  $T_m$ , in modo da cancellare la storia termica del polimero.

Al fine di determinare i valori della temperatura ( $T_{cc}$ ) e dell'entalpia legata al processo di cristallizzazione in raffreddamento, nonché indirettamente la velocità di cristallizzazione in condizioni non isoterme, si è effettuato il seguente programma:

- III scansione: i campioni vengono sottoposti a un riscaldamento (a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) fino a una temperatura di  $40^{\circ}\text{C}$  superiore a  $T_m$ , mantenuti in temperatura per 4 minuti e raffreddati a una velocità di  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fino ad una temperatura ben al di sotto della  $T_{cc}$ .

La transizione vetrosa, caratteristica della componente amorfa del campione, si manifesta come una variazione endotermica della linea di base; i relativi valori di  $T_g$  sono stati ricavati in corrispondenza della metà dell'incremento di calore specifico ( $\Delta C_p$ ) associato alla transizione. Il valore di  $\Delta C_p$  risulta proporzionale alla componente amorfa presente nel materiale ed è stato calcolato come distanza verticale tra le linee di base estrapolate alla temperatura di transizione vetrosa.

La cristallizzazione e la fusione si manifestano, rispettivamente, con picchi eso- ed endotermici e le temperature di cristallizzazione ( $T_c$ ) e di fusione sono ricavabili dal valore massimo dei picchi corrispondenti. Nei casi in cui sono evidenziabili più picchi endotermici, la  $T_m$  sarà ricavabile dal valore corrispondente al picco a più alta temperatura. I calori di fusione ( $\Delta H_m$ ) e di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ) della fase cristallina sono stati calcolati dalle aree sottese, rispettivamente, dai picchi endotermici ed esotermici.

Il valore di  $T_{cc}$  è stato, infine, ricavato misurando la temperatura corrispondente al massimo del picco esotermico presente nella curva di raffreddamento.

### 3.5.3. *Analisi Dinamico Meccanica (DMTA)*

Le prove dinamico-meccaniche sono state effettuate in flessione (bending), utilizzando uno strumento DMTA IV (Rheometric Scientific, Germania) in modalità dual cantilever.

Per questo tipo di analisi, il provino si presenta come una barretta di dimensioni  $30 \times 8 \times 1.6$  mm, ricavabile mediante un processo di stampaggio a iniezione. Il polimero, precedentemente macinato, viene inserito all'interno di una camera riscaldata (con temperatura di  $40^{\circ}\text{C}$  superiore a  $T_m$ ) e sottoposto a movimenti rotatori, per garantire la perfetta omogeneizzazione del materiale. Una volta ottenuta la completa fusione del

polimero, questo viene iniettato in uno stampo delle apposite dimensioni e lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente.

Il provino viene posto nella cella di misura e fissato con l'ausilio di tre morsetti (clamp) in titanio; il clamp centrale impone al materiale una sollecitazione periodica, mentre i due laterali rimangono fissi per tutta la durata della prova. La misura viene effettuata in scansione di temperatura, mantenendo cioè fisse la frequenza e l'ampiezza della sollecitazione e registrando le variazioni di modulo ( $E$ ) e  $\tan\delta$ , in funzione della temperatura. Quest'analisi permette, dunque, di identificare i valori di temperatura corrispondenti sia alla transizione vetrosa della fase amorfa sia a eventuali transizioni secondarie nello stato vetroso, relative a moti locali di piccola entità.

Le misure sono state condotte in aria, a una frequenza di 3Hz e con una rampa di riscaldamento di 3°C/min, da -150°C a circa 70°C.

### **3.6. Analisi strutturale**

#### *3.6.1. Diffrazione a Raggi X (WAXS)*

I pattern di diffrazione a raggi X dei film polimerici sono stati registrati utilizzando un diffrattometro X'PertPro (PANalytical, Olanda), equipaggiato con una sorgente di raggi X con anodo di rame ( $\lambda = 0.15418$  nm) e un rivelatore a stato solido X'Celerator. I dati sono stati acquisiti nell'intervallo di  $2\theta$  che va da 2.97° a 70°, procedendo con step di 0.10° e acquisendo per 100 s/step.

Gli indici di cristallinità ( $\chi_c$ ) sono stati calcolati dal rapporto tra l'area di diffrazione cristallina ( $A_C$ ) e l'area totale del profilo di diffrazione ( $A_T$ ),  $\chi_c = A_C/A_T$ . L'area di diffrazione cristallina è stata ottenuta sottraendo all'area totale del profilo di diffrazione l'alone relativo alla fase amorfa; tale porzione è stata modellata come un picco a campana sulla linea di base. In tutte le analisi, lo scattering incoerente è stato tenuto in considerazione.

#### *3.6.2. Angolo di contatto (WCA)*

Le misure di angolo di contatto statico, utilizzate per determinare la bagnabilità dei film polimerici, sono state effettuate mediante uno strumento CAM101 (KSV, Finlandia).

Per angolo di contatto ( $\theta$ ) si intende una grandezza termodinamica descritta dall'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con un'interfaccia liquido-solido.

Per convenzione, si definiscono idrofobe le superfici aventi un angolo di contatto con l'acqua maggiore di  $90^\circ$ , idrofile quelle con angoli minori di  $90^\circ$ .

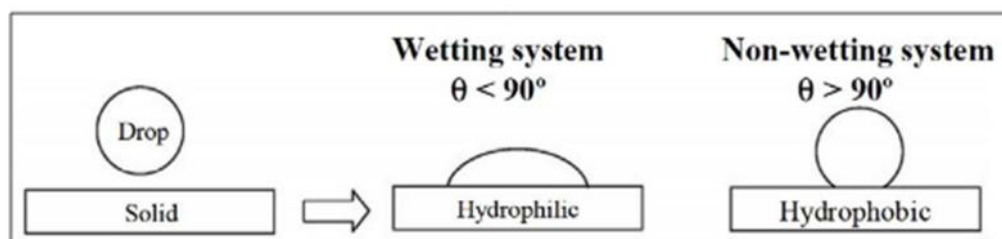


Figura 3.5 Angoli di contatto formati da superfici idrofile e idrofobe

Lo strumento è costituito da una sorgente di luce ad intensità regolabile, una telecamera digitale (dotata di zoom ottico, con funzione di rivelatore) e da un piatto portacampione mobile, interposto tra le due; sopra al portacampione, è installato un sistema dosatore del liquido, comandato elettronicamente. La telecamera è interfacciata con un software in grado di acquisire ed analizzare l'immagine, ottenendo il profilo della goccia che meglio si adatta al contorno reale.

Le prove sono state effettuate su film polimerici, depositando alcune gocce di acqua deionizzata in diverse zone del provino. I campioni da analizzare sono stati precedentemente sottoposti a una serie di lavaggi (con una soluzione al 70% v/v EtOH/H<sub>2</sub>O e con acqua distillata), per rimuovere eventuali residui grassi dalla superficie, ed essiccati sotto vuoto e a temperatura ambiente per mezzo di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Per ogni campione, sono state depositate almeno 5 gocce da 4  $\mu$ L ciascuna, con una velocità di 100  $\mu$ L/min. I dati di angolo di contatto, per ogni provino, sono espressi come valori medi ricavati dalle 5 misure  $\pm$  le rispettive deviazioni standard.

### 3.7. Caratterizzazione meccanica

#### 3.7.1. Misure stress-strain

Le misure di resistenza meccanica vengono utilizzate per studiare il comportamento dei materiali polimerici in presenza di sollecitazioni di diverso tipo. Esse rivestono notevole importanza nella progettazione di un manufatto, in quanto permettono di prevedere il comportamento meccanico nelle condizioni d'uso.

Nel presente lavoro di tesi, sono state condotte prove meccaniche di trazione, utilizzando un dinamometro Instron 4465 (Instron, USA) con cella di carico da 100 N. Lo

strumento si compone di una base (fissa) e di una traversa mobile che, durante la prova, si sposta verso l'alto a una velocità costante e pari a 5.0 mm/min.

I polimeri, sotto forma di film rettangolari con dimensioni 40 x 5 x 0.2 mm, vengono fissati alla base e alla traversa mediante appositi morsetti, posti a una distanza iniziale (tratto utile) di 20 mm l'uno dall'altro. L'allungamento del campione (ovvero la sua deformazione) viene determinato automaticamente, in base alla distanza percorsa dalla traversa mobile prima della rottura del provino. Il carico applicato è, invece, misurato dalla cella di carico (alloggiata nella traversa mobile), la quale trasmette all'elaboratore un segnale elettrico proporzionale alla forza rilevata. Il software, in base ai dati di carico e alle dimensioni del provino, permette di ottenere lo sforzo (forza per unità di superficie) corrispondente, convertendo le curve carico-spostamento in curve sforzo-deformazione. I dati di sforzo e deformazione a rottura vengono automaticamente rilevati dallo strumento, mentre il modulo elastico viene ricavato dalla pendenza del tratto rettilineo iniziale della curva sforzo-deformazione ottenuta.

I test sono stati condotti a temperatura ambiente e, per ogni campione, sono state effettuate misure su 6 provini diversi, riportando i risultati come valore medio delle 6 prove  $\pm$  deviazione standard.

E' necessario ricordare che i dati ottenuti risentono sia delle caratteristiche del materiale (struttura chimica, cristallinità, peso molecolare) sia di condizioni ambientali (temperatura e umidità) e sperimentali, quali velocità di scorrimento, forma e dimensioni dei provini. È quindi necessario operare in condizioni sperimentali strettamente controllate, in modo da poter confrontare il comportamento meccanico dei diversi materiali e porlo in relazione con le rispettive caratteristiche strutturali. Inoltre, al fine di evitare alterazioni nelle misure, i campioni utilizzati devono risultare privi di imperfezioni o disomogeneità.

### **3.8. Studi di degradazione in compost**

La biodegradazione dei poliesteri e copoliesteri oggetto di studio è stata indagata in un impianto di trattamento, recupero e smaltimento di rifiuti solidi urbani del comune di Bologna, grazie alla collaborazione con società "Nuova Geovis S.p.A." (Sant'Agata Bolognese, Italia).



Figura 3.6 Biotunnel per il trattamento della porzione organica dei rifiuti urbani

I campioni da compostare sono stati sottoposti a una serie di lavaggi successivi (con una soluzione al 70% v/v EtOH/H<sub>2</sub>O e con acqua distillata) ed essiccati sotto vuoto e a temperatura ambiente per mezzo di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Due film (delle dimensioni 35 x 35 x 0.2 mm) per ciascun polimero sono stati posti all'interno del materiale organico da compostare, a una profondità di 50 cm.

L'impianto polifunzionale di Sant'Agata Bolognese è finalizzato alla stabilizzazione biologica di frazioni organiche, derivate dai rifiuti raccolti in modo differenziato, e il processo produttivo dell'ammendante compostato si svolge secondo le seguenti fasi:

- miscelazione accurata delle varie frazioni organiche, in funzione del tenore di umidità, del contenuto di azoto e fosforo e della struttura fisica delle varie componenti. Questa fase viene attuata con la frantumazione dei tessuti freschi, previa pesatura delle varie matrici;
- bioossidazione della miscela, ottenuta attraverso frequenti rivoltamenti del materiale, depositato in cumuli all'interno di tunnel areati: in questa fase, caratterizzata da una temperatura di circa 60°C, si agevola la fermentazione aerobica della massa, in modo da garantirne l'igienizzazione, riducendo i fenomeni di fitotossicità e fitopatogenicità. La bioossidazione presenta una durata



minima di 18 giorni ed è necessario garantire una temperatura superiore a 55°C per almeno 3 giorni;

- maturazione della massa fermentata: i rivoltamenti si fanno sempre più radi, in modo da assicurare il giusto bilanciamento tra la prosecuzione della fase di igienizzazione aerobica e la produzione delle molecole umiche che qualificano il prodotto finale. La fase di maturazione ha una durata minima di 32 giorni ma non necessita di un controllo della temperatura.

Durante le prove, è stata effettuata una registrazione continua dei dati relativi alla temperatura media del cumulo e alla quantità d'aria somministrata. La fase di bioossidazione ha avuto una durata di 23 giorni e 12 ore e la temperatura media è andata da un minimo di 45°C a un massimo di 60°C; la fase di maturazione, invece, ha avuto la durata di 42 giorni e 2 ore e la temperatura media è passata da 60°C a 30°C, per poi assestarsi intorno ai 45°C.

Il prelievi delle due serie di campioni sono avvenuti, rispettivamente, dopo 14 e 37 giorni di incubazione.

### *3.8.1. Perdite di peso*

I campioni, prima di essere inviati alle prove di degradazione, sono stati essiccati fino ad ottenere valori di peso costanti, che sono stati registrati al fine di calcolare eventuali perdite di peso.

Al termine dell'incubazione, i campioni sono stati attentamente lavati con acqua distillata, per rimuovere i residui di materiale organico, e con sodio dodecilsolfato (SDS), per garantire la rimozione di un eventuale biofilm sviluppatosi sulla superficie polimerica durante il compostaggio. La rimozione del biofilm è stata effettuata immergendo i campioni in una soluzione all'1% di SDS e ponendoli in incubatore agitato (Orbital Incubator SI500 - Stuart, UK ), a 30°C per 3 ore.

Al termine del processo, i campioni sono stati ripetutamente lavati con acqua distillata ed essiccati per mezzo di P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sotto vuoto e a temperatura ambiente, fino a ottenere valori di peso costanti. Le perdite di peso sono state determinate per via gravimetrica, dal rapporto tra il peso dei campioni, in seguito al compostaggio e alla rimozione del biofilm, e il loro peso iniziale.

### 3.8.2. *Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)*

I campioni parzialmente degradati (37 giorni di incubazione), sono stati sottoposti a microscopia elettronica a scansione, al fine di studiarne la morfologia superficiale.

I film polimerici vengono fissati su supporti (stub) in alluminio, utilizzando un nastro biadesivo conduttivo a base di grafite, e rivestiti con un sottile strato di oro, al fine di garantirne la conducibilità. La metallizzazione (coating) dei campioni è stata effettuata mediante un processo di "sputtering" in vuoto, utilizzando un metallizzatore Emitech K550 (Quorum Technologies, UK). L'analisi morfologica degli stub così ottenuti è stata condotta per mezzo di un microscopio elettronico a scansione Philips 515 (Philips, Olanda), utilizzando una tensione di 15 keV e ingrandimenti di 1000x.

## **3.9. Proprietà barriera**

La valutazione delle proprietà di barriera dei polimeri in oggetto è stata condotta presso i laboratori del dipartimento di Scienze degli Alimenti dell'Università di Bologna, grazie alla collaborazione scientifica con la Prof.ssa Valentina Siracusa.

La determinazione della permeabilità è stata effettuata mediante un metodo manometrico, usando un permeabilmetro GDP-C (Brugger Feinmechanik GmbH, Germania) e basandosi sulle indicazioni fornite dalle metodiche ASTM D1434-82 (Metodo Standard per la Determinazione delle Caratteristiche di Permeabilità ai Gas di Film Plastici), DIN 53 536 (Deutsches Institut für Normung), in accordo con le linee guida ISO/DIS 15 105-1 e con il Manuale delle Prove di Permeabilità ai Gas (Brugger Feinmechanik GmbH).

Lo strumento è composto da due camere tra cui viene posizionato un film polimerico con diametro pari a 2 cm, area pari a 3.14 cm<sup>2</sup> e spessore noto; quest'ultimo valore (in µm) viene ricavato con l'ausilio di uno spessimetro automatico DMG (Brugger Feinmechanik GmbH, Germania), effettuando 3 misure in 10 diverse zone del film e calcolando il valore medio. Dopo aver effettuato il vuoto in ambedue le camere (circa 2 ore), la camera superiore viene riempita con il gas in oggetto (CO<sub>2</sub> o O<sub>2</sub>), a una pressione di 1 atm. Eventuali difficoltà nell'ottenimento del vuoto sono indice di un campione non del tutto integro e rendono necessaria la sostituzione del film. Un trasduttore di pressione, posto nella camera inferiore, registra gli incrementi di pressione e, dunque, la permeazione del gas attraverso il materiale.

Al termine della misura, tenendo conto della sua durata, dell'incremento di pressione registrato durante il test e del volume del dispositivo, è possibile ricavare il valore dell'indice di trasmissione del gas (GTR,  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ ). Tale parametro è indice della permeabilità del materiale al gas utilizzato ed è esprimibile come il volume di gas che, in condizioni statiche e a temperatura costante, attraversa l'unità di area di un campione nell'unità di tempo e sotto una differenza costante di pressione parziale (nel caso in questione, pari a 1 bar). Il calcolo di tale parametro è stato effettuato utilizzando la seguente equazione:

segue l'equazione:

$$GTR = k \left[ \frac{V}{T(29N - t_L)} \right] \quad [35]$$

Dove  $k=9.89 \cdot 10^8$ , V è il volume di gas permeato (mL), T è la temperatura (in K), N la pendenza della curva di misura (s) e  $t_L$  è il time lag (s). Quest'ultimo parametro, rappresenta l'intervallo di tempo necessario per raggiungere un valore costante di quantità permeata/tempo, ovvero perché il processo di diffusione raggiunga lo stato stazionario. Il valore di time lag è ricavabile graficamente, riportando in grafico la differenza di pressione tra le due camere rispetto al tempo e individuando il punto in cui la curva di misura assume una pendenza costante.

La temperatura dei campioni è stata impostata mediante un termostato esterno HAAKE DC10-K15 (Thermo Scientific, USA) e le fluttuazioni di temperatura ambientale durante il test sono state controllate mediante un appropriato software con compensazione automatica, che minimizza le deviazioni dell'indice di trasmissione del gas (direttamente proporzionale alla temperatura del campione). Tutte le misure sono state effettuate a 23°C, con un'umidità relativa (RH) del 26%; sono stati, inoltre, utilizzati gas puri, con un'umidità relativa dello 0% e una velocità pari a 100  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Le misure di permeabilità sono state effettuate su tre provini per ciascun campione, ricavando il valore medio.

# CAPITOLO 4:

## RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione effettuate sugli omopolimeri (PBCE, PDGCE, PTDGCE) e sui copolimeri a blocchi P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) e P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>), le cui strutture chimiche e le relative strategie di sintesi sono state descritte al Paragrafo 3.2. Verranno inizialmente illustrati i dati ottenuti per ciascuna delle due serie di copolimeri, per poi effettuare un confronto tra alcune delle proprietà caratteristiche dei due sistemi.

### 4.1. Caratterizzazione molecolare

A temperatura ambiente, tutti i campioni sintetizzati si presentano come solidi semicristallini e opachi di colore giallo, ad eccezione del PDGCE, la cui natura amorfa gli conferisce un aspetto gommoso e trasparente. Inoltre, la presenza di eteroatomi (O, S) nella struttura polimerica impartisce ai campioni una maggiore elasticità e un colore più scuro, rispetto al PBCE.

I dati riguardanti la caratterizzazione molecolare dei copolimeri e dei rispettivi omopolimeri sono riportati in Tabella 4.1, per il sistema P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>), e in Tabella 4.2, per il sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>). I pedici rappresentano, per ciascun copolimero, la lunghezza media dei blocchi delle relative unità comonomeriche.

**Tabella 4.1** Dati di caratterizzazione molecolare, P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>)

Polimero	M <sub>n</sub> <sup>1)</sup>	D <sup>2)</sup>	BCE (mol %) <sup>3)</sup>	L <sub>BCE</sub> <sup>4)</sup>	L <sub>DGCE</sub> <sup>4)</sup>	b <sup>5)</sup>
PBCE	48400	2.0	100	/	/	/
P(BCE <sub>20</sub> DGCE <sub>20</sub> )	34900	2.3	50.4	20	20	0.1
P(BCE <sub>11</sub> DGCE <sub>11</sub> )	34600	2.3	50.6	11	11	0.18
P(BCE <sub>7</sub> DGCE <sub>7</sub> )	38600	2.3	49.9	7	7	0.28
P(BCE <sub>4</sub> DGCE <sub>4</sub> )	42500	2.5	49.9	4	4	0.52
P(BCE <sub>2</sub> DGCE <sub>2</sub> )	49400	2.5	52.5	2	2	1.02
PDGCE	36000	2.2	0	/	/	/

Tabella 4.2 Dati di caratterizzazione molecolare, P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)

Polimero	M <sub>n</sub> <sup>1)</sup>	D <sup>2)</sup>	BCE (mol %) <sup>3)</sup>	L <sub>BCE</sub> <sup>4)</sup>	L <sub>TDGCE</sub> <sup>4)</sup>	b <sup>5)</sup>
PBCE	48400	2.0	100	/	/	/
P(BCE <sub>18</sub> TDGCE <sub>18</sub> )	40800	2.3	51.0	18	18	0.11
P(BCE <sub>7</sub> TDGCE <sub>7</sub> )	44200	2.3	50.1	7	7	0.27
P(BCE <sub>2</sub> TDGCE <sub>2</sub> )	45800	2.5	49.0	2	2	1.02
PTDGCE	38300	2.1	0	/	/	/

<sup>1)</sup> peso molecolare medio numerale (GPC);

<sup>2)</sup> indice di polidispersità (GPC);

<sup>3)</sup> composizione effettiva (<sup>1</sup>H-NMR);

<sup>4)</sup> lunghezza dei blocchi delle unità comonomeriche (<sup>13</sup>C-NMR);

<sup>5)</sup> grado di statisticità (<sup>13</sup>C-NMR).

Mediante analisi GPC è stato possibile dimostrare che copolimeri e omopolimeri risultano caratterizzati da pesi molecolari (M<sub>n</sub>) elevati e confrontabili, indice dell'assenza di processi di degradazione durante la sintesi e di un buon controllo della polimerizzazione. Per quanto riguarda i copolimeri, è possibile osservare un lieve aumento del peso molecolare all'aumentare del tempo di reazione, imputabile al prevalere delle reazioni di transesterificazione. Infatti, mentre per tempi brevi sono favorite le reazioni di scissione del legame estereo, all'aumentare del tempo di reazione si assiste alla formazione di blocchi di lunghezza sempre minore e al conseguente moltiplicarsi dei terminali reattivi che comportano un progressivo aumento delle reazioni di transesterificazione. Inoltre, il processo di polimerizzazione non ha alterato significativamente la distribuzione dei pesi molecolari, come indicato dai valori circa costanti degli indici di polidispersità.

Al fine di verificare la struttura chimica dei polimeri sintetizzati, i campioni sono stati sottoposti a spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR; in tutti i casi, gli spettri ottenuti sono risultati coerenti con la struttura prevista, permettendo di escludere la presenza di reazioni secondarie durante la polimerizzazione. A titolo di esempio, nelle Figure 4.1, 4.2 e 4.3 sono riportati gli spettri dei tre omopolimeri, con la relativa assegnazione dei segnali.

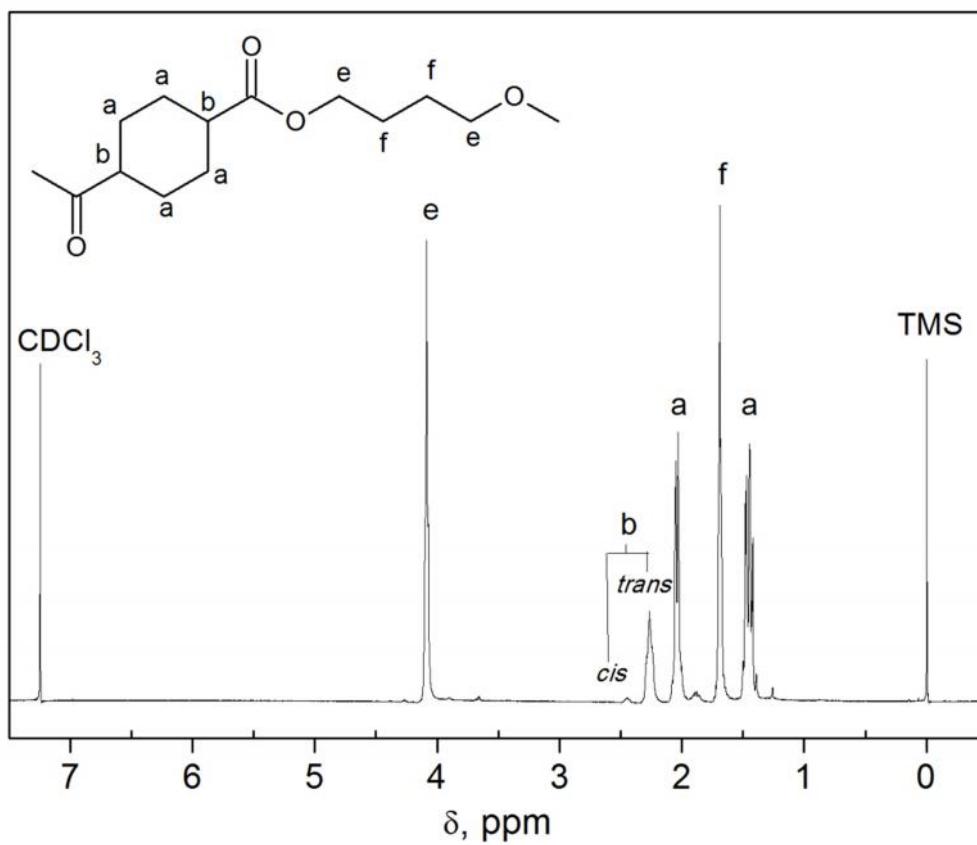


Figura 4.1 Spettro  $^1\text{H-NMR}$ , PBCE

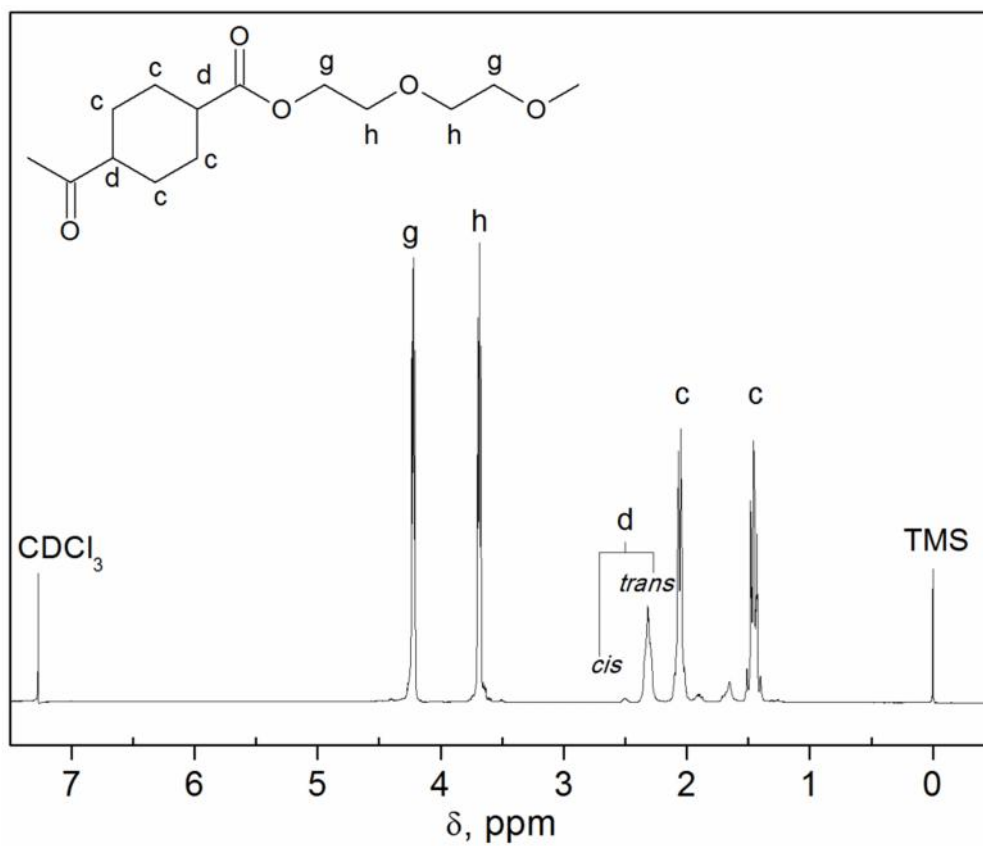


Figura 4.2 Spettro  $^1\text{H-NMR}$ , PDGCE

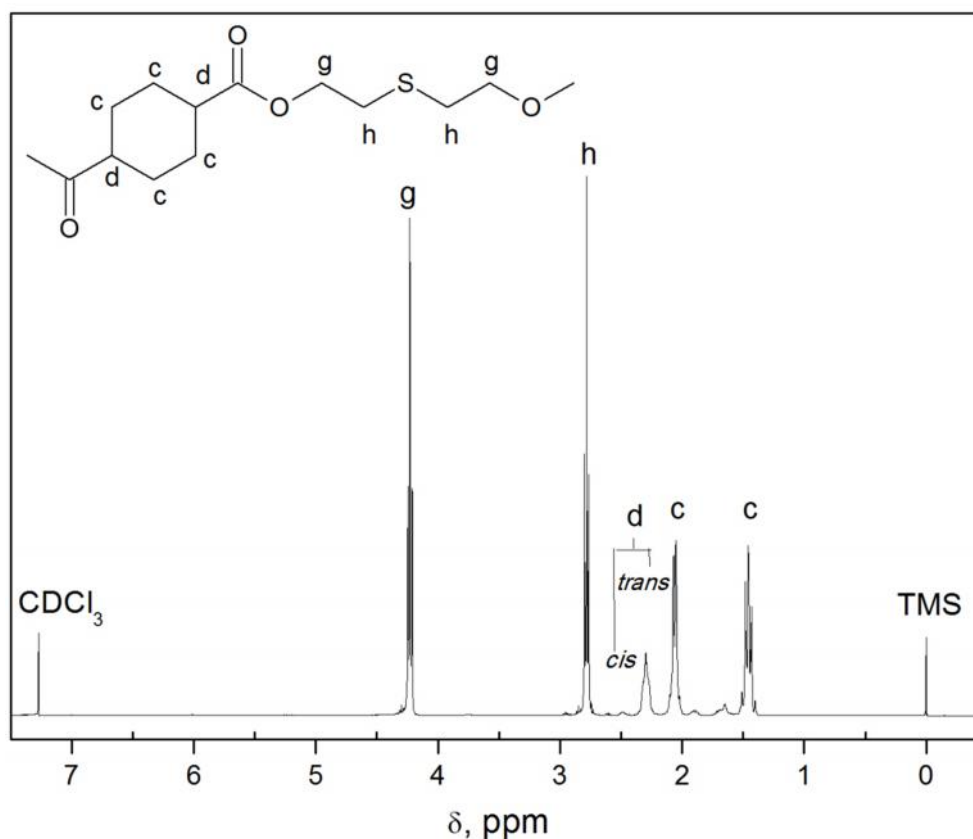


Figura 4.3 Spettro <sup>1</sup>H-NMR, PTGCE

Per quanto riguarda i copolimeri, la loro composizione effettiva è stata valutata mediante analisi <sup>1</sup>H-NMR, tenendo conto delle aree dei protoni presenti nelle subunità tipiche di ciascuno dei due omopolimeri. Il calcolo della composizione è stato effettuato in base al rapporto tra le aree dei picchi di risonanza dei protoni alifatici "e" (4.1 ppm) della subunità butandiolica e dei protoni "g" (4.25 ppm) dei gruppi metilenici della subunità dietilenglicole, nel caso del sistema P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>), o della subunità tiodietilenglicole, per il sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>). A titolo di esempio, in Figura 4.4 e 4.5 sono stati riportati gli spettri del PBCE<sub>7</sub>PDGCE<sub>7</sub> e del PBCE<sub>7</sub>PTDGCE<sub>7</sub>, con le relative assegnazioni dei picchi. Dai dati riportati in Tabella 4.1 e 4.2, è possibile notare come la composizione effettiva sia risultata, in tutti i casi, molto vicina a quella di alimentazione.

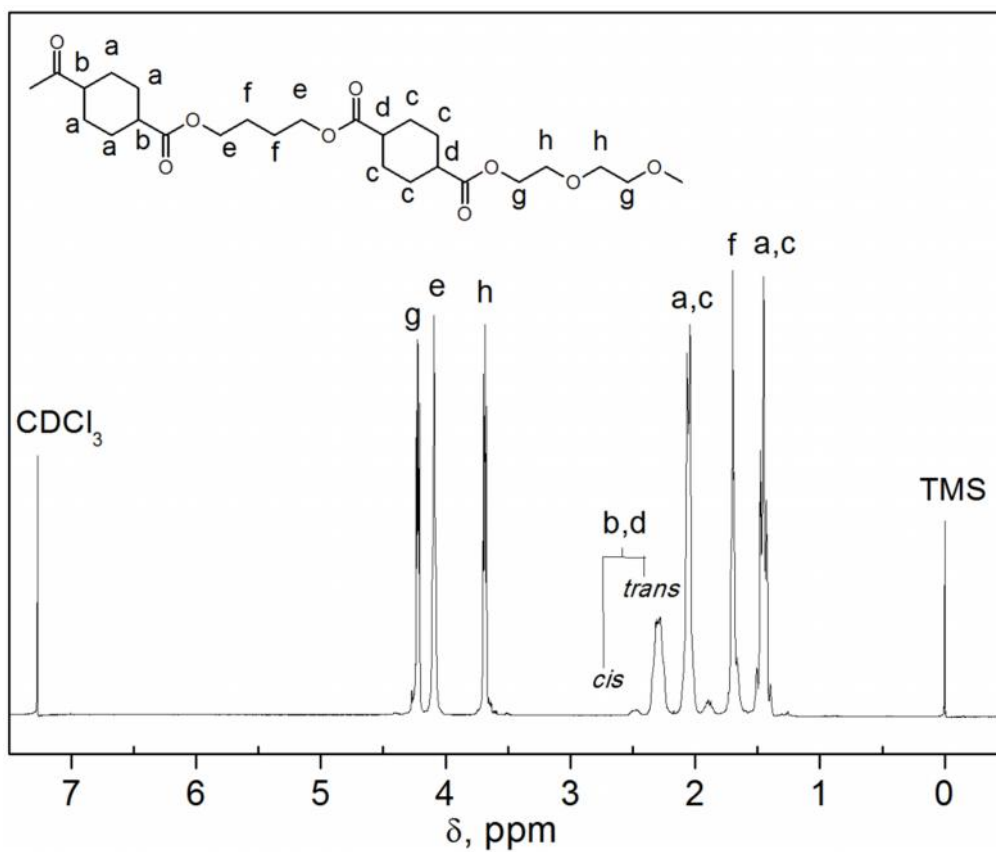


Figura 4.4 Spettro <sup>1</sup>H-NMR, P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>)

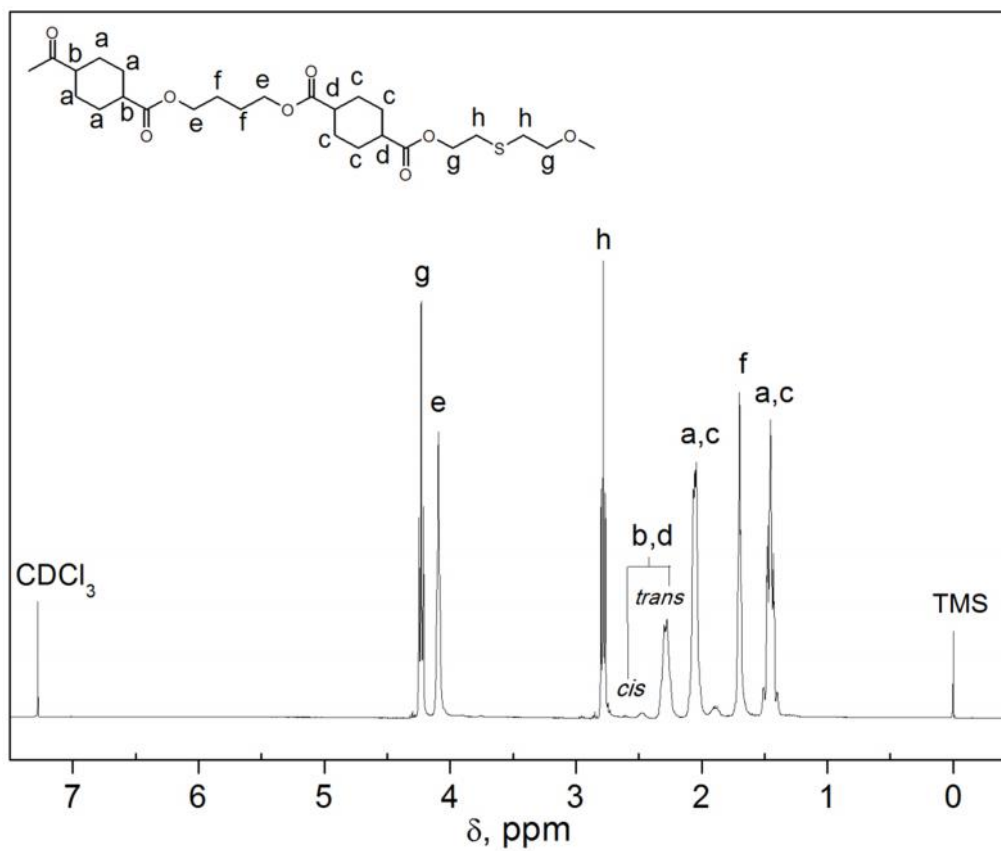


Figura 4.5 Spettro <sup>1</sup>H-NMR, P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>)



L'analisi di spettri NMR può essere, inoltre, utilizzata per studiare i cambiamenti strutturali indotti nei copolimeri dalle reazioni di transesterificazione e per monitorare il procedere di queste reazioni al variare del tempo di mescolamento. Dal momento che i picchi di interesse per seguire le reazioni di transesterificazione non apparivano sufficientemente risolti nello spettro  $^1\text{H-NMR}$ , si è scelto di effettuare un'analisi spettroscopica  $^{13}\text{C-NMR}$ , al fine di valutare le variazioni di lunghezza e distribuzione delle unità comonomeriche lungo la catena polimerica (Paragrafo 3.4.1). A titolo di esempio, in Figura 4.6 e 4.7 sono stati riportati gli spettri  $^{13}\text{C-NMR}$  del  $\text{PBCE}_7\text{PDGCE}_7$  e del  $\text{PBCE}_7\text{PTDGCE}_7$ , con le relative assegnazioni dei picchi.

In ciascuna delle due serie di copoliesteri, è stato possibile individuare 3 subunità fondamentali: l'unità cicloesilendicarbossilato (CED), l'unità butandiolica (BD) e l'unità glicolica (diethylenglicole, DEG, o tiodiethylenglicole, TDEG). Prendendo come esempio il sistema  $\text{P}(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$  e come subunità centrale l'unità CED, è possibile supporre la presenza di tre diverse sequenze: BD-CED-BD, tipica dell'omopolimero PBCE; TDEG-CED-TDEG, tipica dell'omopolimero PTDGCE; e, infine, una sequenza mista BD-CED-TDEG (o TDEG-CED-BD), ottenuta in seguito alla reazione di transesterificazione tra i due omopolimeri. La valutazione della disposizione delle subunità comonomeriche e, di conseguenza, dell'avanzamento della reazione di transesterificazione può essere monitorata osservando eventuali variazioni dei picchi relativi all'unità CED. A questo proposito, la regione compresa tra  $\delta = 27.75$  e  $\delta = 28.15$  ppm, dove sono collocati i segnali relativi ai carboni "2" e "7" del cicloesano, risulta di particolare interesse. L'espansione di tale regione, mostrata in Figura 4.7, permette di notare la presenza di due intensi picchi riconducibili, in ordine di chemical shift crescente, alle sequenze caratteristiche di PBCE e PTDGCE; accanto ai picchi relativi agli omopolimeri di partenza, si nota la presenza di un nuovo segnale (legato allo sviluppo di forme miste) la cui intensità aumenta all'aumentare del tempo di mescolamento. La comparsa di tale picco avviene, in presenza di reazioni di transesterificazione, a causa dell'istaurarsi di intorni chimici differenti, rispetto a quelli riscontrabili nei due omopolimeri. Poiché i picchi di risonanza relativi alla subunità in oggetto risultavano parzialmente sovrapposti, lo spettro è stato elaborato mediante deconvoluzione, che ha portato a un'ottima separazione dei segnali.

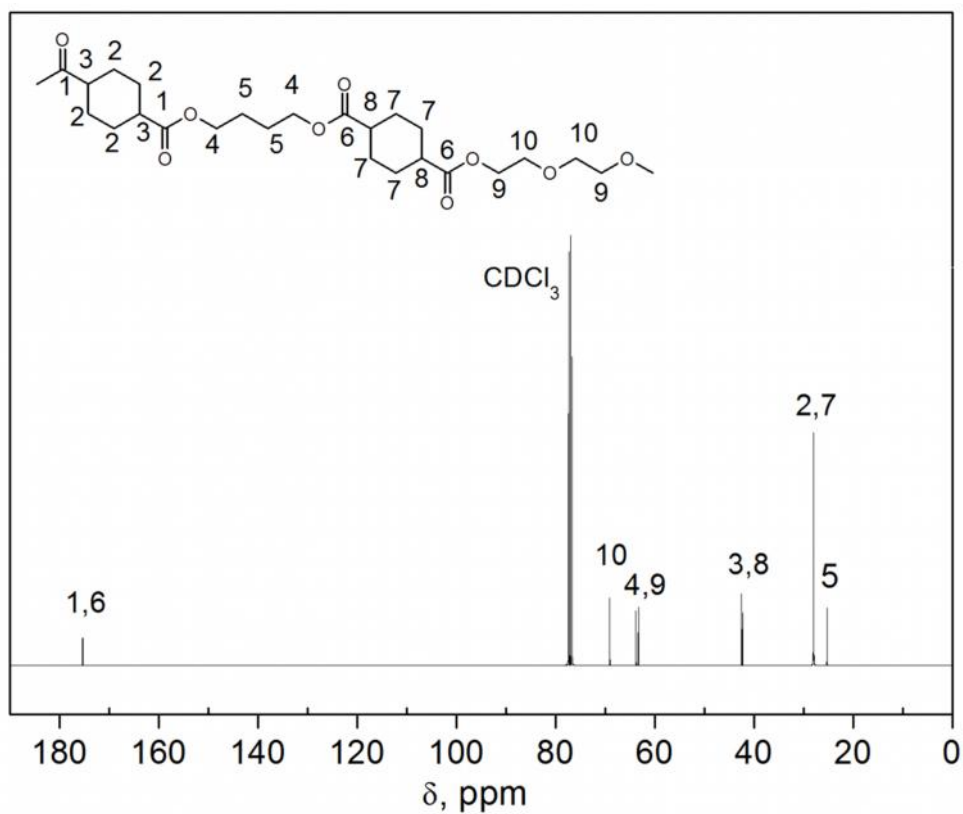


Figura 4.6 Spettro <sup>13</sup>C-NMR, P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>)

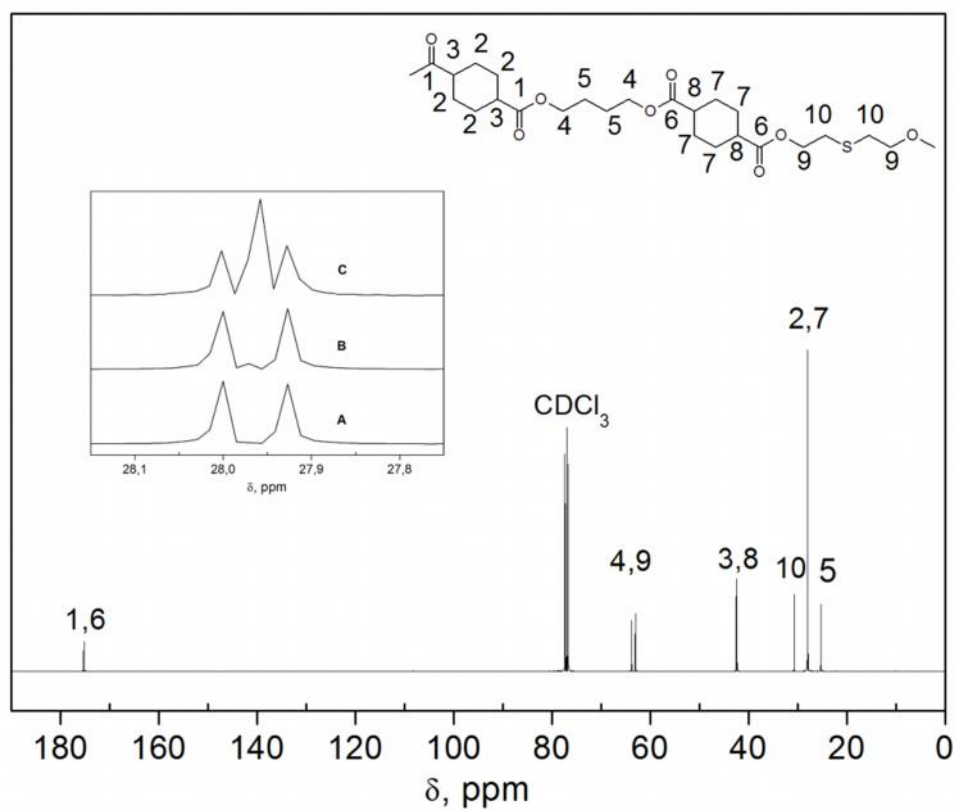


Figura 4.7 Spettro <sup>13</sup>C-NMR, P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>); in evidenza, l'espansione della regione compresa tra 27.75 e 28.15 per i copolimeri A) P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>) B) P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>) C) P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>)

La lunghezza media dei blocchi e il grado di statisticità ( $b$ ), riportati in Tabella 4.1, indicano che i copolimeri in oggetto sono caratterizzati da differenti architetture molecolari e mostrano un differente avanzamento delle reazioni di transesterificazione, al variare del tempo di mescolamento. I copolimeri ottenuti con minori tempi di mescolamento mostrano valori di  $b$  compresi tra 0.1 e 0.52, indice di una distribuzione a blocchi delle sequenze comonomeriche, mentre i campioni P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>) e P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>), ottenuti con tempi di mescolamento maggiori, presentano  $b$  pari a 1.02 e, dunque, una distribuzione statistica delle sequenze. Per quanto concerne la lunghezza dei blocchi, è possibile notare che al prolungamento del tempo di mescolamento corrisponde una diminuzione della loro lunghezza; tale andamento risulta in accordo con quello visto per il grado di statisticità ed è ascrivibile al procedere delle reazioni di scambio. E', dunque, possibile concludere che le condizioni sperimentali utilizzate permettono, mediante una semplice variazione del tempo di reazione, l'ottenimento sia di svariati copolimeri a blocchi, la cui lunghezza diminuisce con l'aumento del tempo di mescolamento, che di copolimeri statistici.

Nonostante la sintesi degli omopolimeri sia stata effettuata utilizzando un monomero (DMCED) con conformazione 100% *trans*, è risultata necessaria un'ulteriore analisi dei copolimeri, al fine di escludere la presenza di reazioni di isomerizzazione durante il processo di miscelazione reattiva. Studi precedenti (Berti *et al.*, 2008; Colonna *et al.*, 2011) hanno riportato che, in seguito a trattamenti termici a temperature maggiori di 260°C per più di un'ora, l'anello del gruppo 1,4-cicloesilene potrebbe subire isomerizzazione, tendendo al rapporto *cis/trans* termodinamicamente stabile di 34/66%. L'analisi <sup>1</sup>H-NMR è stata, dunque, utilizzata anche per calcolare la percentuale di *trans* nei polimeri sintetizzati, dal rapporto tra le aree dei segnali a 2.3 ppm (protoni dell'isomero *trans*) e a 2.5 ppm (isomero *cis*). Poiché in tutti i casi il contenuto della forma *cis* si è dimostrato inferiore al 3%, è possibile concludere che le reazioni di isomerizzazione sono state trascurabili.

## 4.2. Caratterizzazione termica e diffrattometrica

La caratterizzazione di omopolimeri e copolimeri è proseguita sottoponendo i campioni alle seguenti analisi:

- termogravimetrica (TGA);
- calorimetrica differenziale a scansione (DSC);
- diffrattometrica ai raggi X (WAXS).

I copolimeri sono stati, inoltre, sottoposti ad analisi dinamico meccanica (DMTA), al fine di confermare la miscibilità del sistema nello stato amorfo.

### 4.2.1. Sistema $P(BCE_xDGCE_x)$

La tabella 4.3 riporta i dati riguardanti la caratterizzazione termica dei copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$  e dei relativi omopolimeri.

**Tabella 4.3 Dati di caratterizzazione termica e diffrattometrica di PBCE, PDGCE e dei relativi copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$**

Polimero	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	1 <sup>st</sup> scan		2 <sup>nd</sup> scan							
			$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/°Cg)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	$X_c$
PBCE	388	422	167	30	12	0.059	/	/	166	28	144	42 ± 3
P(BCE <sub>20</sub> DGCE <sub>20</sub> )	389	431	158	18	-6	0.214	/	/	155	16	136	28 ± 3
P(BCE <sub>11</sub> DGCE <sub>11</sub> )	385	434	150	17	-5	0.232	/	/	149	16	128	26 ± 3
P(BCE <sub>7</sub> DGCE <sub>7</sub> )	385	434	140	17	-5	0.237	/	/	140	16	117	25 ± 3
P(BCE <sub>4</sub> DGCE <sub>4</sub> )	389	433	120	15	-2	0.200	/	/	120	15	94	21 ± 3
P(BCE <sub>2</sub> DGCE <sub>2</sub> )	386	431	95	13	-3	0.301	50	14	95	12	59	n.d.
PDGCE	385	451	/	/	-7	0.370	/	/	/	/	/	/

Le prove termogravimetriche sono state condotte in atmosfera di azoto e hanno permesso di determinare, per ciascun polimero, i valori di temperatura corrispondenti a una perdita di peso del 5% ( $T_{5\%}$ ) e alla massima velocità di perdita di peso ( $T_{max}$ ). Come evidenziato dalle curve termogravimetriche, riportate in Figura 4.8, la perdita di peso è in tutti i casi pari al 100% ed avviene praticamente in un unico stadio. Nonostante entrambi gli omopolimeri presentino un'elevata stabilità termica, da un confronto tra le rispettive curve termogravimetriche è possibile evidenziare la maggiore stabilità del

PDGCE, dovuta alla presenza degli atomi di ossigeno nella catena polimerica. Questo andamento può essere spiegato sulla base della maggiore energia del legame C-O rispetto al legame C-C.

Per quanto riguarda i copolimeri, essi presentano un comportamento intermedio rispetto ai due omopolimeri di riferimento e sono caratterizzati da valori di stabilità termica simili ed elevati ( $T_{max}$  compresa tra 431 e 434°C).

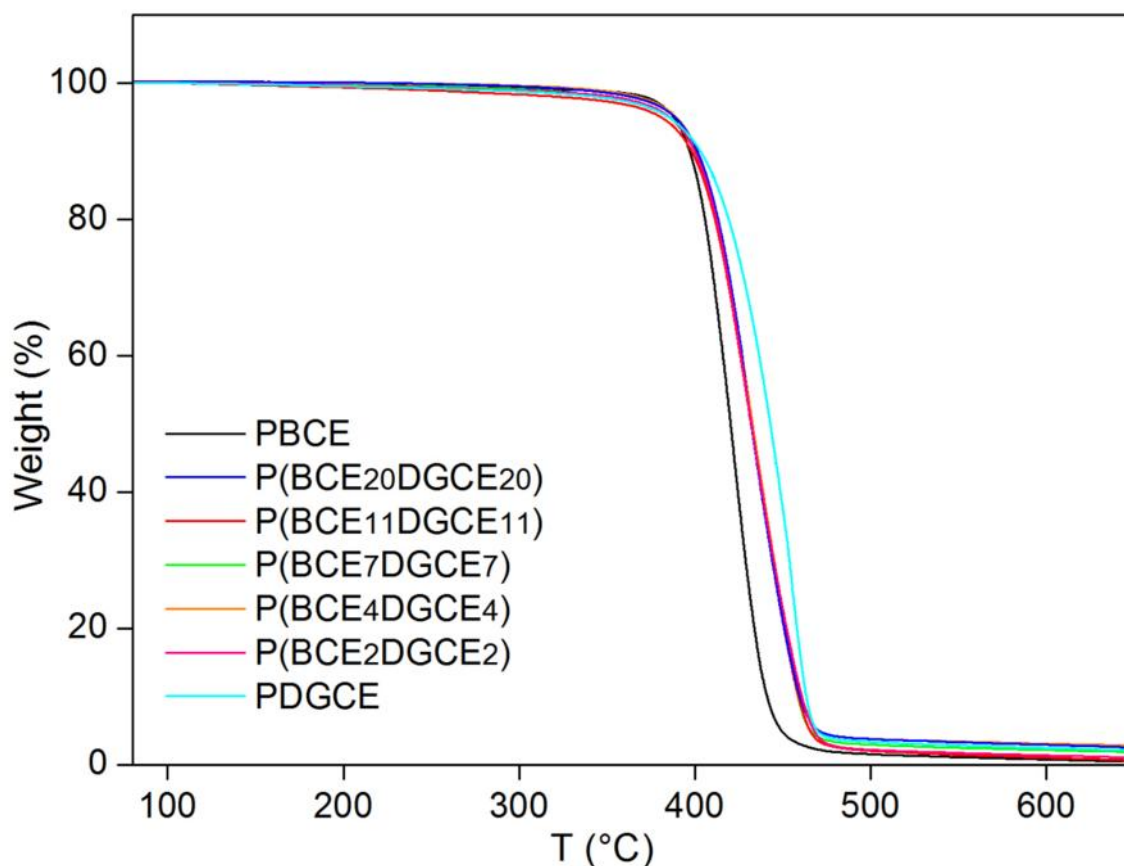


Figura 4.8 Curve termogravimetriche di PBCE, PDGCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>)

Successivamente, omopolimeri e copolimeri sono stati sottoposti a misure calorimetriche: il peso molecolare, elevato e comparabile, dei campioni in esame permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche, dipendenti unicamente dalla struttura delle macromolecole.

Dalle curve calorimetriche, riportate in Figura 4.9, è possibile notare come tutti i campioni presentino una variazione endotermica della linea di base, associata alla transizione vetrosa. Inoltre, ad eccezione del PDGCE che è completamente amorfo, tutti i poliesteri risultano semicristallini, mostrando un'endoterma di fusione. I dati ottenuti

ci permettono, dunque, di evidenziare come i due omopolimeri presentino un comportamento di fase opposto: il PBCE è un materiale semicristallino, mentre il PDGCE è completamente amorfo. Per quanto concerne i copolimeri, invece, essi risultano caratterizzati da un comportamento di fase analogo al PBCE.

Nel caso del PBCE, il picco di fusione si manifesta ad alta temperatura (166 °C); ciò è imputabile all'elevata rigidità conferita alla struttura dalla presenza dell'anello alifatico e dalla simmetria impartita dall'elevata percentuale di conformazione *trans*. Tutti i copolimeri in oggetto presentano una temperatura di fusione e un calore di fusione significativamente inferiori rispetto al PBCE; questo differente comportamento termico è attribuibile alla presenza degli atomi di ossigeno che, a causa del loro minore raggio di Van der Waals rispetto ai gruppi metilenici (O, 1.4 Å; -CH<sub>2</sub>-, 2.0 Å), provocano una diminuzione della simmetria della catena polimerica, con conseguente riduzione della capacità di cristallizzare.

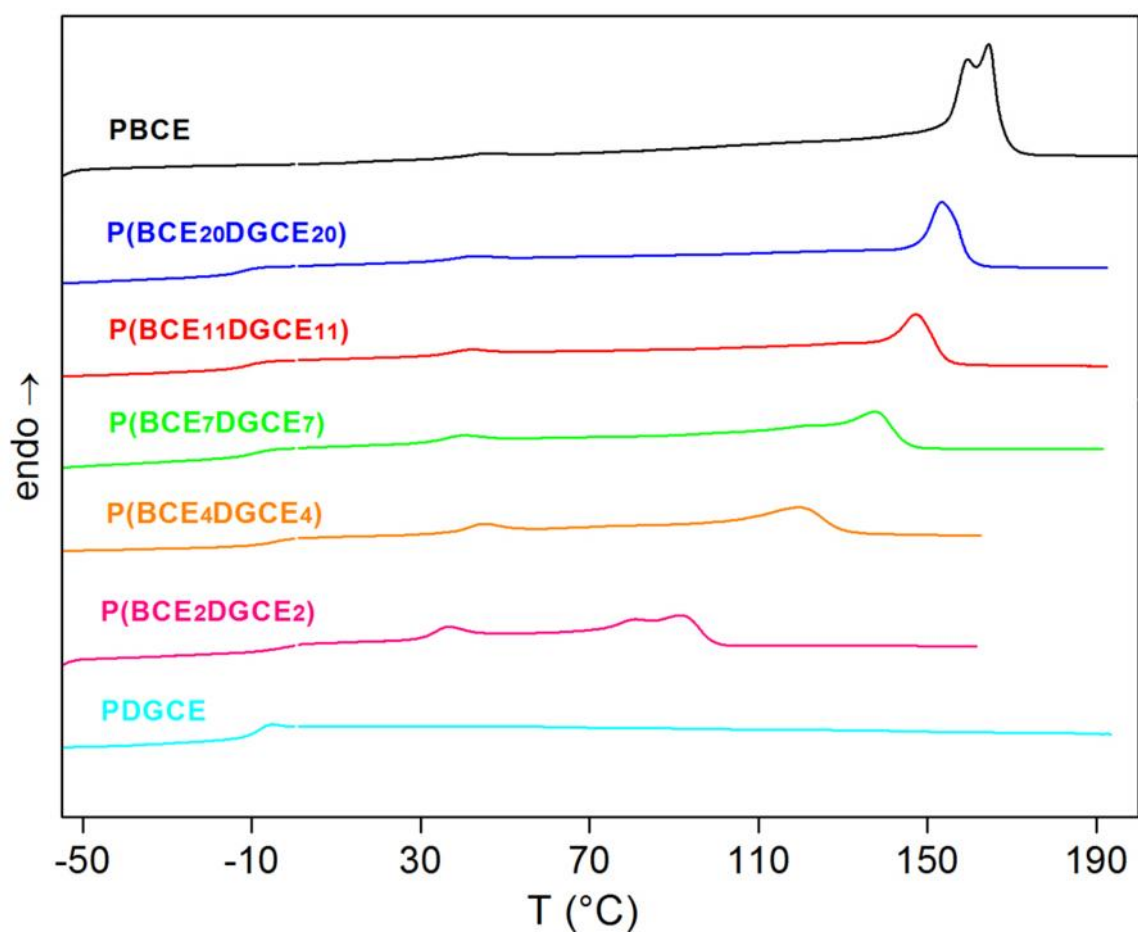


Figura 4.9 Curve calorimetriche di PBCE, PDGCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) (I Scansione)

Tra i diversi copolimeri, invece, è possibile notare un graduale spostamento del picco di fusione principale, al variare del tempo di mescolamento e della lunghezza dei blocchi. In particolare, la temperatura di fusione diminuisce regolarmente al diminuire del valore di  $L_{BCE}$ , a causa della formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione. Allo stesso tempo, la diminuzione della lunghezza dei blocchi cristallizzabili comporta anche una riduzione del calore di fusione, indice di un abbassamento del valore di cristallinità. La maggiore cristallinità dei copolimeri contenenti blocchi lunghi può essere spiegata sulla base della loro maggiore capacità a cristallizzare, dovuta alla presenza di lunghe sequenze cristallizzabili (blocchi BCE). Nel caso di blocchi corti l'arrangiamento delle catene in un assetto ordinato risulta, invece, sfavorito dalla presenza di segmenti non cristallizzabili (blocchi DGCE).

Nel caso dei copolimeri è evidente la presenza di un picco di prefusione, intorno ai 40°C, attribuibile alla presenza di cristalli con minore grado di perfezione. Si nota, inoltre, un allargamento dell'endoterma di fusione, tanto maggiore quanto più corti sono i blocchi delle due unità. Questo risultato conferma ulteriormente la presenza di cristalliti con una più ampia distribuzione di gradi di perfezione, che fondono a temperature diverse. Infine, tanto il PBCE quanto il copolimero statistico risultano caratterizzati da picchi multipli di fusione, che possono essere attribuiti a processi di fusione/ricristallizzazione durante la scansione calorimetrica, tipici dei poliesteri.

Al fine di verificare la natura della fase cristallina e calcolare il grado di cristallinità ( $X_C$ ), i campioni sono stati studiati mediante diffrazione a raggi X e i diagrammi di diffrazione del PBCE e dei copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$  sono stati riportati in Figura 4.10. I profili sono tipici dei materiali semicristallini avendo alcuni riflessi ben evidenti, caratteristici della porzione ordinata del materiale, sovrapposti ad una linea di base a campana, dovuta alla presenza di materiale amorfo.

I copolimeri, eccetto il  $P(BCE_2DGCE_2)$ , mostrano lo stesso diagramma di diffrazione, caratterizzato da 4 intensi picchi a 15.2°, 18.1°, 20.7°, 22.8° ( $2\theta$ ) e da uno meno intenso a 28.8°. Il profilo del PBCE risulta estremamente simile ma presenta anche alcuni riflessi a 16.2°, 19.2° e 19.6°, non rilevabili nei copolimeri sopra citati. Gli spettri sono caratterizzati da picchi che si mantengono relativamente intensi e ben definiti per tutti i campioni, pur mostrando lievi spostamenti non correlabili al variare della lunghezza dei blocchi. Fa eccezione il campione  $P(BCE_2DGCE_2)$  il quale presenta un diagramma

nettamente differente, lasciando supporre la presenza di una diversa fase cristallina caratterizzata da un riflesso principale, largo e scarsamente intenso, a  $16.5^\circ$  seguito da riflessi a  $18.5^\circ$ ,  $19.8^\circ$ ,  $20.8^\circ$ . In base a questa osservazione, è possibile proporre che i picchi a  $16.2^\circ$ ,  $19.2^\circ$  e  $19.6^\circ$  del PBCE appartengano a una seconda fase cristallina, osservabile anche nel copolimero  $P(\text{BCE}_2\text{DGCE}_2)$ .

I dati dei campioni in analisi riportati in Tabella 4.3, evidenziano come i gradi di cristallinità dei copolimeri risultino inferiori rispetto a quello del PBCE. Tali valori presentano, inoltre, una progressiva diminuzione all'aumentare del tempo di reazione, indice di un minore grado di ordine della struttura al diminuire della lunghezza dei blocchi. Sfortunatamente, non è stato possibile calcolare il valore di  $\chi_c$  del campione  $P(\text{BCE}_2\text{DGCE}_2)$ , data l'impossibilità di escludere il contributo dovuto alle seconda fase cristallina presente.

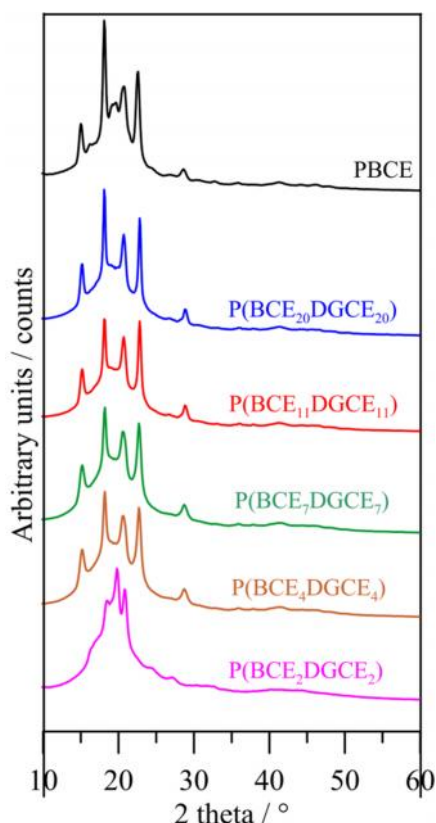


Figura 4.10 Diagrammi di diffrazione di PBCE e dei relativi copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{DGCE}_x)$

Per confermare la minore tendenza a cristallizzare dei copolimeri rispetto al PBCE, sono stati condotti esperimenti di cristallizzazione in condizioni non isoterme, sottoponendo i campioni a un raffreddamento del fuso a velocità controllata. Tali analisi hanno



permesso la determinazione della temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione ( $T_{cc}$ ), che risulta correlabile alla velocità di cristallizzazione del materiale in condizioni isoterme. I picchi esotermici di cristallizzazione dei campioni sono mostrati in Figura 4.11, mentre i valori di  $T_{cc}$  sono riportati in Tabella 4.3.

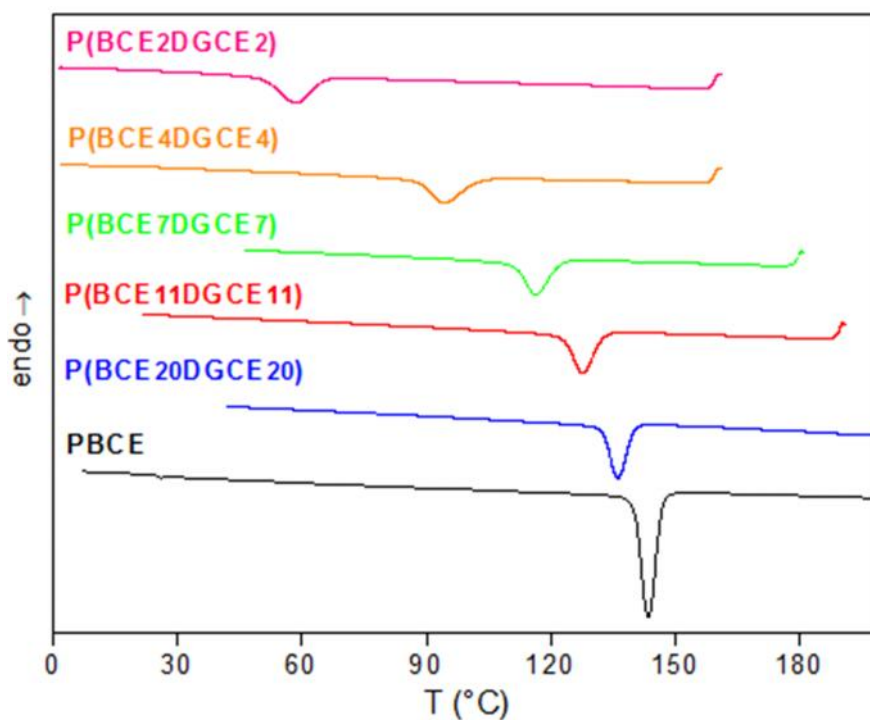


Figura 4.11 Curve calorimetriche di cristallizzazione di PBCE e dei relativi copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$

Come si può notare dai dati riportati in Tabella 4.3, la temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione esoterma diminuisce regolarmente all'aumentare del tempo di mescolamento e quindi al diminuire della lunghezza dei blocchi cristallizzabili (BCE). Questo andamento riflette una maggiore difficoltà nel processo di cristallizzazione, imputabile all'effetto delle sequenze DGCE, che ostacolano il regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del PBCE. I dati riportati evidenziano, dunque, una progressiva diminuzione della velocità di cristallizzazione al diminuire della lunghezza dei blocchi.

Per quanto riguarda la transizione vetrosa, dal grafico in Figura 4.9 e dai dati riportati in Tabella 4.3, è evidenziabile una notevole differenza nei valori di  $T_g$  dei due omopolimeri. Mentre la curva calorimetrica del PDGCE, come atteso per un materiale completamente amorfo, presenta una netta variazione endotermica della linea di base a circa  $-7^\circ\text{C}$ , il PBCE è caratterizzato da una transizione vetrosa a circa  $12^\circ\text{C}$ , poco evidente a causa

della sua elevata cristallinità. La cospicua differenza di  $T_g$  è in accordo con la diversa struttura chimica dei due omopolimeri; è ben noto, infatti, che l'introduzione lungo la catena polimerica di atomi di ossigeno etero comporta un aumento della flessibilità di catena e una conseguente diminuzione di  $T_g$ .

Anche i copolimeri, come prevedibile, mostrano una  $T_g$  nettamente inferiore a quella del PBCE. Inoltre, la loro curva calorimetrica è caratterizzata da un'unica transizione vetrosa, indicazione della presenza di uno stato amorfo omogeneo.

La miscibilità dei due componenti nella fase amorfa è stata ulteriormente indagata analizzando il comportamento termico dei campioni dopo rapido raffreddamento dal fuso ("quenching"). Utilizzando una velocità di raffreddamento superiore alla velocità di cristallizzazione del polimero risulta, infatti, possibile impedirne la completa cristallizzazione; in tal modo si ottiene un materiale con grado di cristallinità sufficientemente basso da permettere di rilevare, in fase di riscaldamento, un fenomeno di transizione vetrosa intenso.

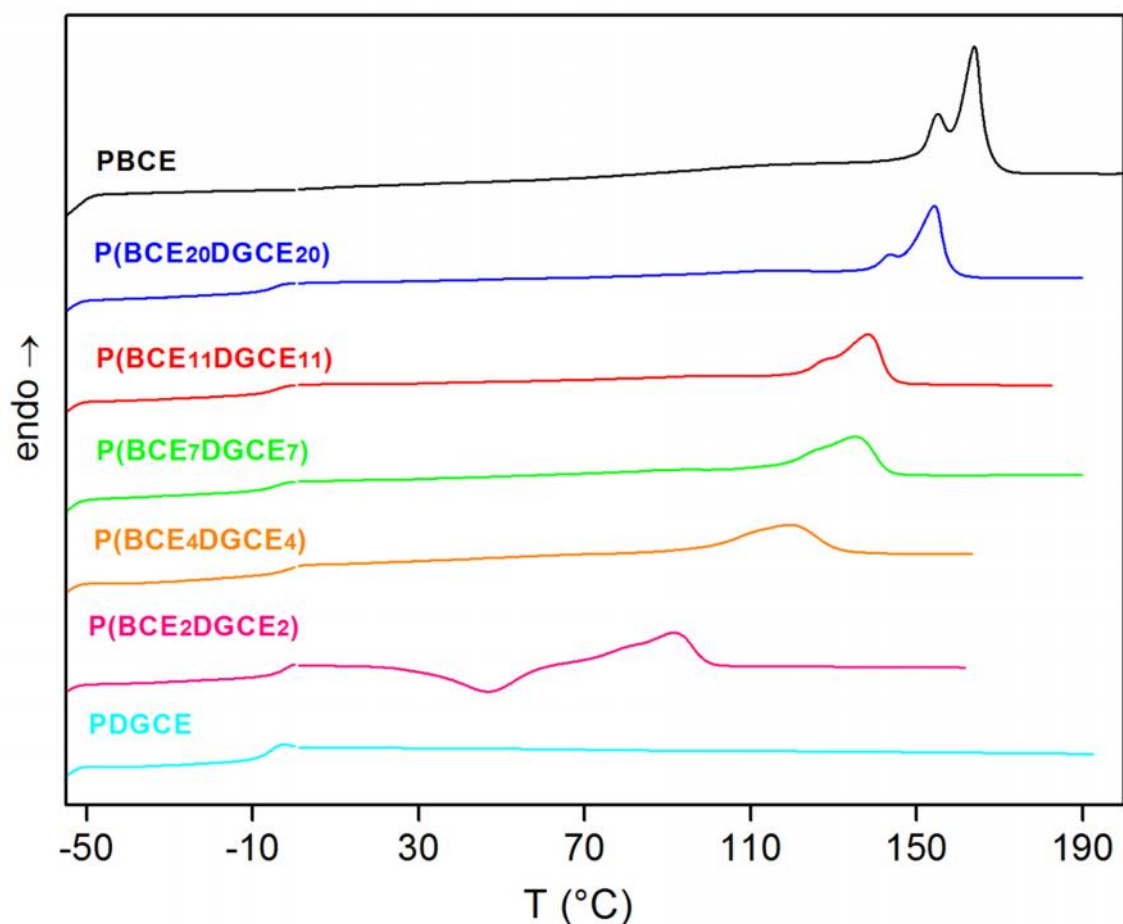


Figura 4.12 Curve calorimetriche di PBCE, PDGCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) (Il Scansione)

Le curve calorimetriche dei campioni sottoposti a tale trattamento sono riportate in Figura 4.12. Tutti i copolimeri, eccetto il P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>), presentano una variazione endoterma della linea di base, associata al fenomeno di transizione vetrosa, seguita da un picco di fusione a più alta temperatura. La presenza di endoterme di fusione indicano che il raffreddamento non è stato dimostrato sufficientemente veloce da permettere l'ottenimento di polimeri completamente vetrificati nello stato amorfo; tale fenomeno risulta in accordo con quanto previsto dai valori di T<sub>cc</sub> di questi materiali, che riflettono un'elevata velocità di cristallizzazione. Fa eccezione il P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>), la cui curva calorimetrica risulta, invece, caratterizzata da una transizione vetrosa, seguita da un picco esotermo di cristallizzazione e da uno di fusione a più alta temperatura. L'entalpia associata al fenomeno di cristallizzazione risulta praticamente comparabile al calore di fusione, indicando la natura totalmente amorfa del polimero. Il comportamento di fase dei copolimeri risulta, quindi, dipendere dal tempo di mescolamento (e, dunque, dalla lunghezza dei blocchi): si può notare come si ottiene un materiale completamente amorfo esclusivamente per lunghi tempi di mescolamento.

I dati ottenuti per i copolimeri indicano un aumento, seppur modesto, del valore di T<sub>g</sub> all'aumentare del tempo di mescolamento. L'andamento osservato può essere spiegato supponendo che la diminuzione della lunghezza dei blocchi comporti una progressiva riduzione dell'effetto flessibilizzante dei blocchi contenenti l'ossigeno etero.

Per confermare l'andamento trovato con le misure calorimetriche ed altresì confermare la completa miscibilità del sistema nella fase amorfa, si è scelto di effettuare misure dinamico meccaniche che, grazie alla loro maggiore sensibilità, permettono di determinare con precisione transizioni caratterizzate da un basso calore latente. La Figura 4.13 mostra, a titolo di esempio, lo spettro DMTA del campione P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>) mentre in Tabella 4.4 sono riportate le temperature dei picchi di rilassamento di tanδ dei copolimeri e, a titolo di confronto, del PBCE. Non è stato, purtroppo, possibile sottoporre il PDGCE ad analisi dinamico-meccanica, in quanto la bassa temperatura di transizione vetrosa (ben al di sotto della temperatura ambiente) e la sua natura amorfa non hanno permesso l'ottenimento dei provini necessari.

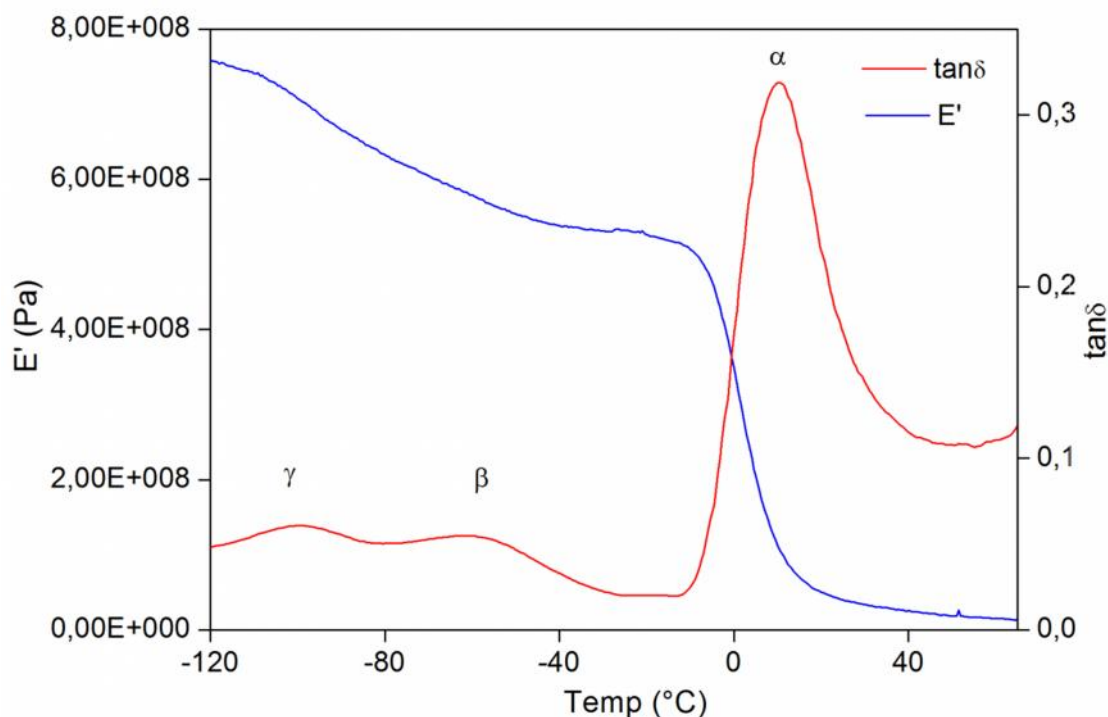


Figura 4.13 Curve dinamico-meccaniche di P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>)

Tutti i campioni mostrano, nell'intervallo compreso tra -150°C e 130°C, tre picchi di rilassamento di  $\tan\delta$ , definiti  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\alpha$ , in ordine di temperatura crescente. Inoltre, dall'osservazione del grafico in Figura 4.10 è possibile notare come il modulo elastico ( $E'$ ) presenti, inizialmente, un lieve calo legato a fenomeni di espansione termica, seguito da una ripida diminuzione (circa due ordini di grandezza) in corrispondenza del rilassamento  $\alpha$ .

Tabella 4.4 Temperature relative ai picchi di rilassamento di PBCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>)

Polimero	$T_{\alpha}$ (°C)	$T_{\beta}$ (°C)	$T_{\gamma}$ (°C)
PBCE	40	-59	-99
P(BCE <sub>20</sub> DGCE <sub>20</sub> )	5	-58	-96
P(BCE <sub>11</sub> DGCE <sub>11</sub> )	8	-62	-100
P(BCE <sub>7</sub> DGCE <sub>7</sub> )	9	-61	-100
P(BCE <sub>4</sub> DGCE <sub>4</sub> )	10	-69	-102
P(BCE <sub>2</sub> DGCE <sub>2</sub> )	16	-58	-103

#### 4.2.2. Sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)

La tabella 4.5 riporta i dati riguardanti la caratterizzazione termica dei copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>) e dei relativi omopolimeri.

**Tabella 4.5 Dati di caratterizzazione termica e diffrattometrica di PBCE, PTDGCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)**

Polimero	T <sub>5%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	1 <sup>st</sup> scan				2 <sup>nd</sup> scan							
			T <sub>m</sub> , TDGCE (°C)	ΔH <sub>m</sub> , TDGCE (J/g)	T <sub>m</sub> , BCE (°C)	ΔH <sub>m</sub> , BCE (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (J/°Cg)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>cc</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PBCE	388	422	/	/	167	30	12	0.059	/	/	166	30	144	42±4
P(BCE <sub>18</sub> TDGCE <sub>18</sub> )	356	404	41	7	156	18	-11	0.197	/	/	156	18	131	35±3
P(BCE <sub>7</sub> TDGCE <sub>7</sub> )	356	403	45	2	139	17	-8	0.181	/	/	139	17	113	29±3
P(BCE <sub>2</sub> TDGCE <sub>2</sub> )	357	401	42	3	83	11	-7	0.284	60	-2	86	2	37	n.d.
PTDGCE	344	388	56	26	/	/	-14	0.344	/	/	/	/	/	36±3

Le prove termogravimetriche sono state condotte nelle stesse condizioni riportate per il sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>). Come evidenziato dalle curve termogravimetriche, mostrate in Figura 4.14, in tutti i casi la perdita di peso è del 100% ed avviene praticamente in un unico stadio. Da un confronto tra le curve termogravimetriche dei due omopolimeri, è possibile evidenziare un marcato effetto della presenza dell'eteroatomo, che conferisce al PTDGCE una minore stabilità termica. Questo andamento può essere spiegato sulla base della minore energia del legame C-S rispetto al legame C-C.

Per quanto riguarda i copolimeri, essi presentano un comportamento intermedio rispetto ai due omopolimeri di riferimento e sono caratterizzati da valori di stabilità termica simili ed elevati (T<sub>max</sub> compresa tra 401 e 404°C).

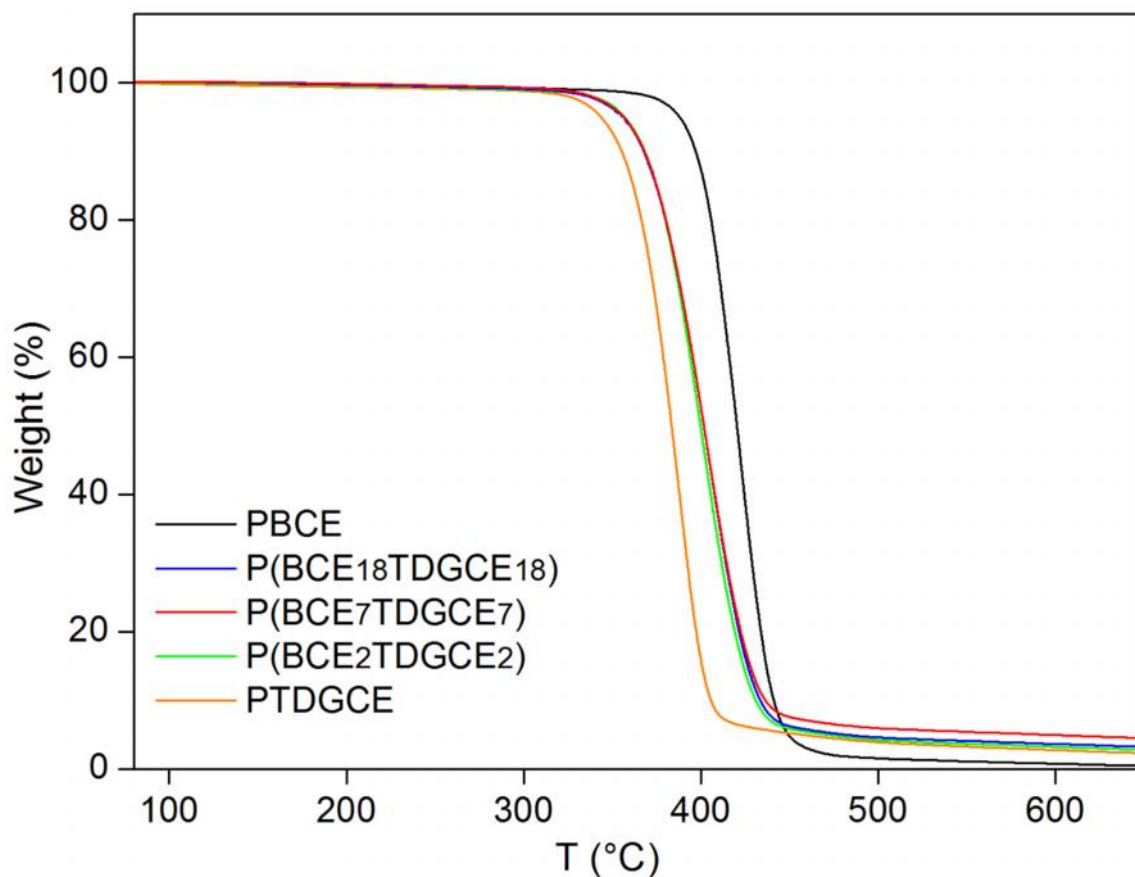


Figura 4.14 Curve termogravimetriche di PBCE, PTDGCE e dei relativi copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$

Successivamente, omopolimeri e copolimeri sono stati sottoposti a misure calorimetriche. Gli elevati pesi molecolari dei campioni in esame hanno permesso, come già riportato per il sistema  $P(BCE_xDGCE_x)$ , di escludere l'influenza di questo parametro sulle proprietà termiche dei materiali.

Sia gli omopolimeri (PBCE e PTDGCE) che i copolimeri in oggetto si presentano, a temperatura ambiente, come solidi semicristallini; tale osservazione risulta confermata dalle curve calorimetriche, caratterizzate dalla presenza di un fenomeno di transizione vetrosa seguito, a più alta temperatura, da fenomeni endotermici di fusione.

Sia le curve DSC degli omopolimeri che quelle dei copolimeri, mostrate in Figura 4.15, presentano un picco doppio di fusione: nel caso del PBCE e del PTDGCE, i due picchi risultano parzialmente sovrapposti e, dunque, riconducibili a fenomeni di fusione/ricristallizzazione tipici dei poliesteri; al contrario, nei copolimeri i due picchi endotermici sono ben distinti, suggerendo la presenza delle fasi cristalline di entrambi gli omopolimeri. Si può, pertanto, attribuire il picco endotermico che si manifesta a più alta temperatura alla fusione della fase cristallina delle sequenze BCE, mentre il

fenomeno di fusione a temperatura più bassa è in relazione alla fusione delle porzioni cristalline delle sequenze TDGCE.

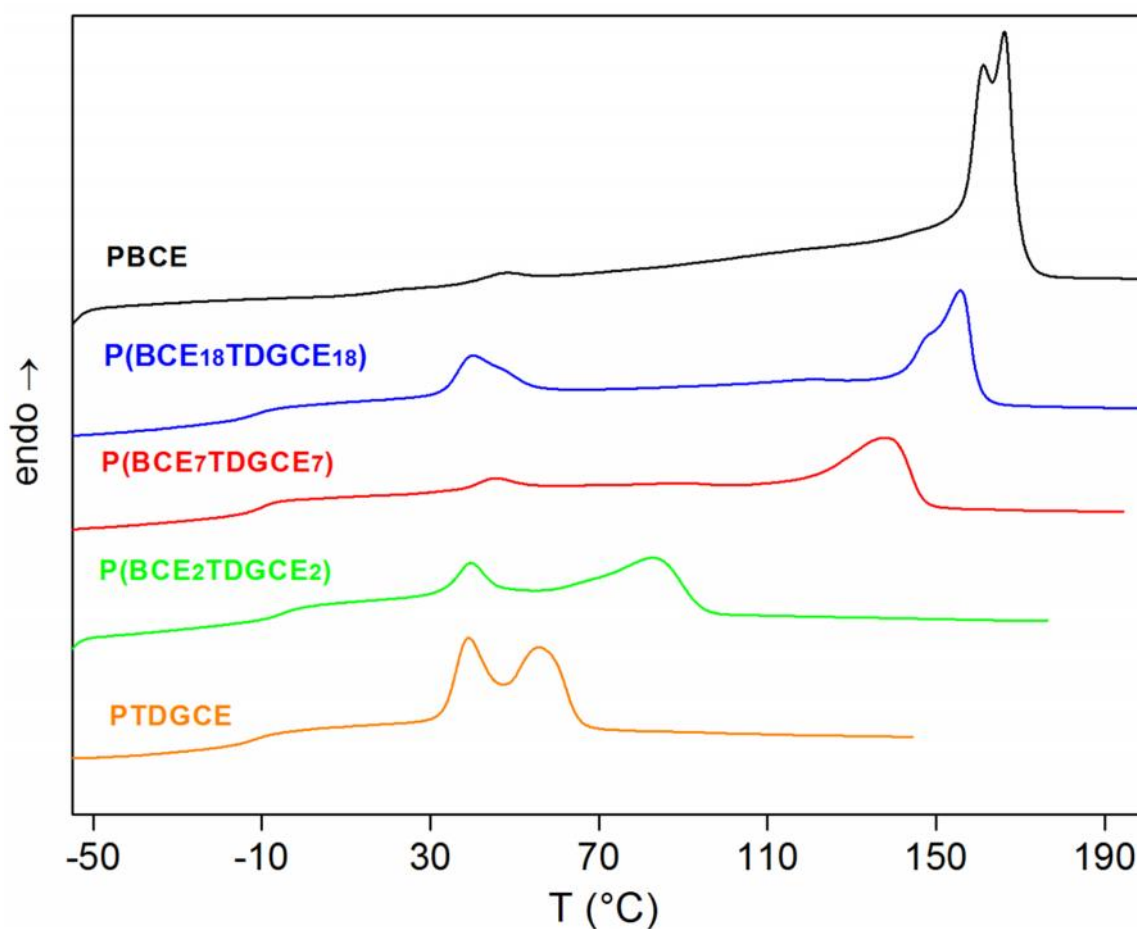


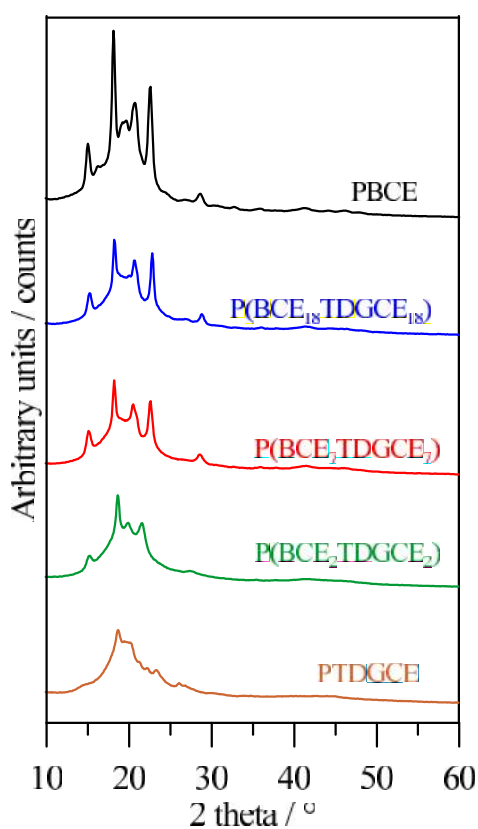
Figura 4.15 Curve calorimetriche di PBCE, PTDGCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>) (I Scansione)

Per quanto concerne la fusione dei due omopolimeri, si può notare come il PTDGCE fonda ad una temperatura molto più bassa rispetto al PBCE; questo differente comportamento termico è attribuibile alla presenza degli atomi di zolfo, che provocano una diminuzione della simmetria della catena polimerica e una conseguente riduzione della capacità di cristallizzare. E' interessante notare come il PTDGCE riesca comunque a cristallizzare, diversamente dal PDGCE; ciò può essere spiegato tenendo conto che lo zolfo ha un raggio di Van der Waals (1.8 Å) molto simile rispetto a quello dei gruppi -CH<sub>2</sub>- adiacenti (2.0 Å) e conferisce, dunque, una maggiore simmetria alla catena. Come visto per il sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>), è possibile notare un graduale spostamento del picco di fusione delle sequenze BCE al variare della lunghezza dei blocchi. Anche in questo caso, la temperatura di fusione diminuisce regolarmente al diminuire del valore di L<sub>BCE</sub>,

a causa della formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione.

Si può notare, infine, come la diminuzione della lunghezza dei blocchi comporti sia una riduzione dei calori di fusione dei blocchi BCE e TDGCE, che un allargamento dei picchi.

Anche questo sistema è stato sottoposto ad analisi ai raggi X per ottenere informazioni sulla natura della/e fasi cristalline presenti e le curve di diffrazione ottenute per i due omopolimeri di riferimento, PBCE e PTDGCE, e per i copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$  sono riportate in Figura 4.16.



**Figura 4.16** Diagrammi di diffrazione di PBCE e dei relativi copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$

Dall'osservazione dei diagrammi di diffrazione, è possibile notare come il PTDGCE presenti dei riflessi poco intensi e definiti, il principale a  $18.6^\circ$  ( $2\theta$ ). I copolimeri, analogamente a quanto osservato per il sistema  $P(BCE_xDGCE_x)$ , mostrano chiaramente la presenza della fase cristallina del PBCE, con i picchi più intensi a  $18.1^\circ$  e  $22.8^\circ$  e altri meno pronunciati a  $15.2^\circ$ ,  $20.7^\circ$  e  $28.8^\circ$ . E' possibile, inoltre, notare come al diminuire della lunghezza dei blocchi si assista a un progressivo allargamento dei picchi, dovuto a un aumento della porzione amorfa del materiale. Purtroppo, a causa della parziale



sovrapposizione dei riflessi caratteristici dei due omopolimeri, le analisi diffrattometriche sui copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$  non hanno permesso di confermare la presenza di una seconda fase cristallina relativa ai segmenti TDGCE, chiaramente evidenziabile mediante analisi DSC.

I dati di cristallinità dei polimeri, riportati in Tabella 4.5, evidenziano come il grado di cristallinità dei copolimeri risulti inferiore rispetto a quelli di PBCE e PTDGCE. Si osserva, inoltre, una diminuzione di  $\chi_c$  all'aumentare del tempo di reazione, indice di un minore grado di ordine della struttura al diminuire della lunghezza dei blocchi. Sfortunatamente, non è stato possibile calcolare il valore di  $\chi_c$  del campione  $P(\text{BCE}_2\text{TDGCE}_2)$ , come già precisato per il  $P(\text{BCE}_2\text{DGCE}_2)$ .

Da ultimo, sono stati condotti esperimenti di cristallizzazione in condizioni non isoterme, sottoponendo i campioni a un raffreddamento del fuso a velocità controllata. I picchi esotermici di cristallizzazione dei campioni sono mostrati in Figura 4.17, mentre i valori di  $T_{cc}$  sono mostrati in Tabella 4.5. Non è stata mostrata la curva di raffreddamento relativa al PTDGCE, poiché tale campione non cristallizza anche se raffreddato a partire dallo stato fuso ad una velocità molto bassa ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

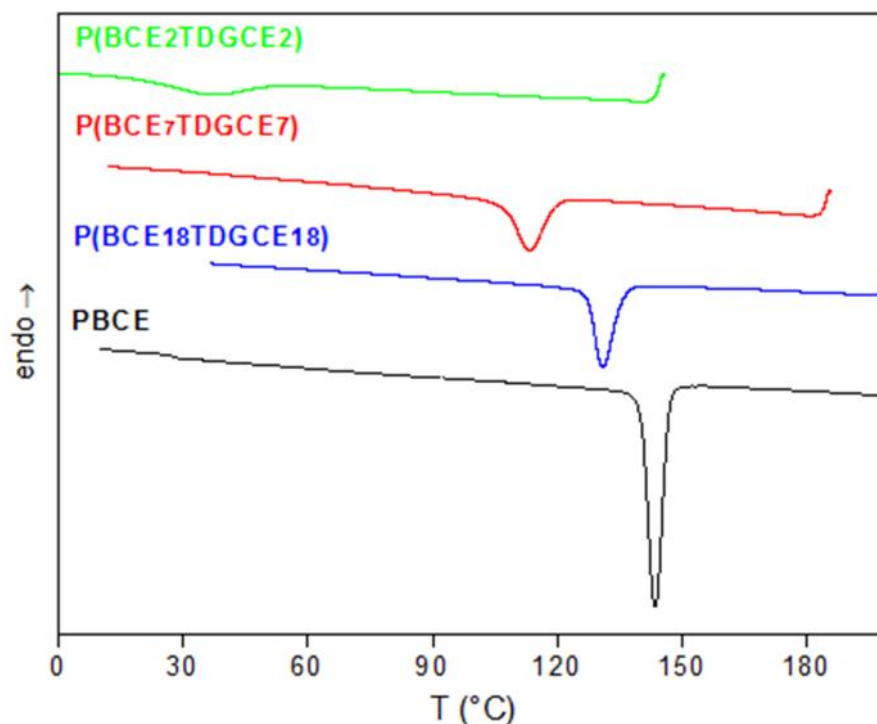


Figura 4.17 Curve calorimetriche di cristallizzazione di PBCE e dei relativi copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$

Come si può notare dai dati riportati in Tabella 4.5, la temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione esoterma diminuisce regolarmente all'aumentare del tempo di mescolamento e, quindi, al diminuire della lunghezza dei blocchi cristallizzabili BCE. Questo andamento riflette una maggiore difficoltà nel processo di cristallizzazione e, considerando che la cristallizzazione in questi copolimeri comporta la segregazione delle co-unità non cristallizzabili, la cospicua diminuzione della velocità di cristallizzazione risulta correlabile all'azione di ostacolo espletata dai blocchi TDGCE sul regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del BCE.

Per quanto riguarda la transizione vetrosa, è possibile fare riferimento alle curve calorimetriche in Figura 4.15 e ai dati riportati in Tabella 4.5. Per quanto riguarda i due omopolimeri, è possibile notare come il PTDGCE presenti un valore di  $T_g$  notevolmente inferiore ( $-11^\circ\text{C}$ ) rispetto al PBCE ( $12^\circ\text{C}$ ); tale differenza è attribuibile alla differente struttura chimica, poiché l'introduzione in catena dell'atomo di S provoca una maggiore flessibilità della catena, ascrivibile alla maggiore lunghezza dei legami C-S rispetto ai quelli C-C. Non è, dunque, sorprendente che anche i copolimeri siano caratterizzati da una  $T_g$  inferiore rispetto a quella del PBCE.

Anche in questo caso, i polimeri in oggetto sono stati sottoposti a quenching, al fine di studiare il fenomeno della transizione vetrosa su un materiale con cristallinità ridotta o assente. Le curve calorimetriche dei campioni sottoposti a tale trattamento sono riportate in Figura 4.18: come si può notare, le curve di PBCE,  $\text{P}(\text{BCE}_{18}\text{TDGCE}_{18})$  e  $\text{P}(\text{BCE}_7\text{TDGCE}_7)$  presentano una variazione endoterma della linea di base, associata al fenomeno di transizione vetrosa, seguita da un picco endotermo di fusione a più alta temperatura.

Il trattamento di quenching in questi casi non ha, dunque, permesso di ottenere campioni completamente amorfi. La curva calorimetrica del  $\text{P}(\text{BCE}_2\text{TDGCE}_2)$  risulta, invece, caratterizzata da una transizione vetrosa, seguita da un picco esotermo di cristallizzazione e da uno di fusione a più alta temperatura. Dato che l'entalpia associata al fenomeno di cristallizzazione risulta praticamente comparabile al calore di fusione, si può affermare la natura totalmente amorfa del  $\text{P}(\text{BCE}_2\text{TDGCE}_2)$ . Per quanto riguarda l'omopolimero PTDGCE, infine, è possibile osservare solo un'intensa deviazione endoterma della linea di base, associata alla transizione vetrosa. In quest'ultimo caso, il

quenching ha portato all'ottenimento di un materiale completamente amorfo che non risulta in grado di ricristallizzare, anche a temperature superiori a  $T_g$ .

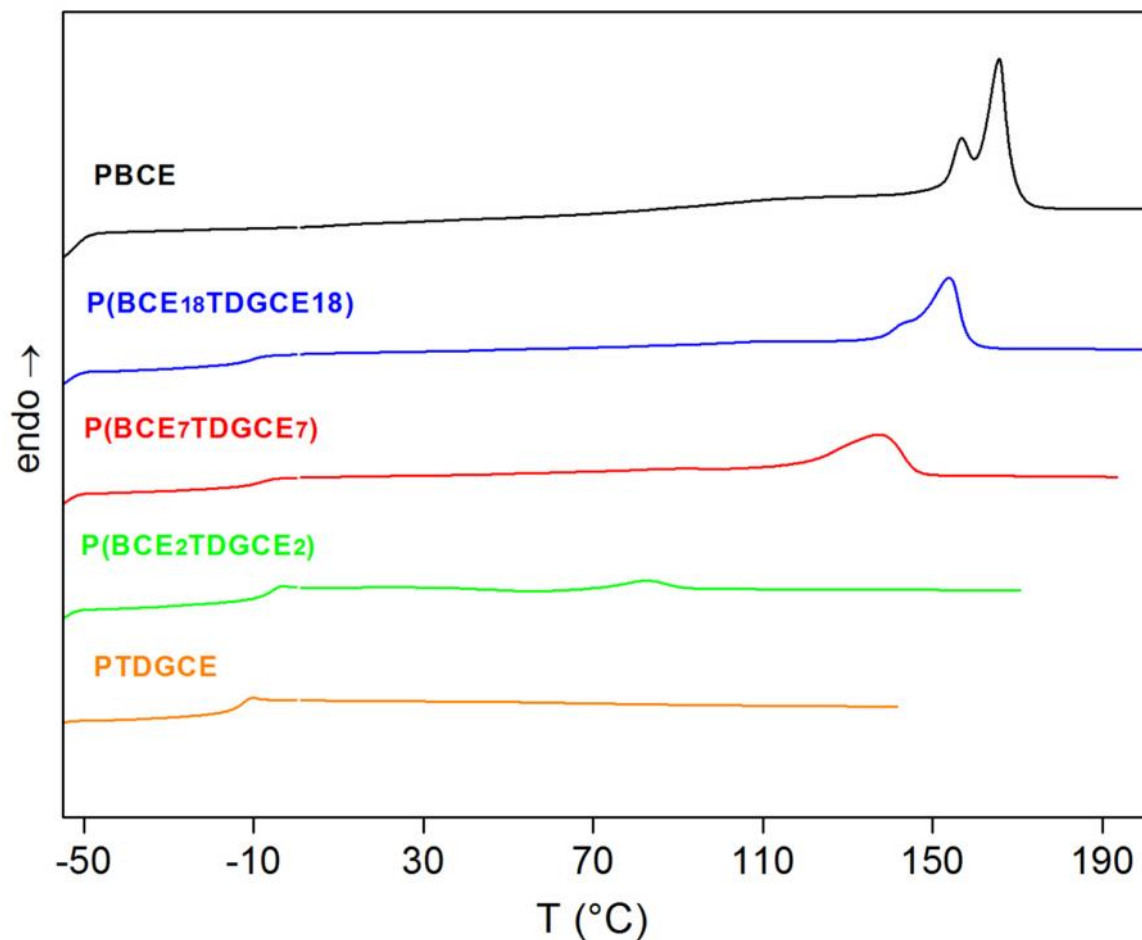


Figura 4.18 Curve calorimetriche di PBCE, PTDGCE e dei relativi copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$  (II Scansione)

I dati ottenuti per i copolimeri permettono di individuare un aumento regolare del valore di  $T_g$ , al diminuire della lunghezza dei blocchi; tale andamento può essere interpretato supponendo che la minore lunghezza dei blocchi contenenti l'eteroatomo comporti una riduzione del loro effetto flessibilizzante.

In entrambe le scansioni, i copolimeri in oggetto mostrano, indipendentemente dalla lunghezza dei blocchi, un'unica transizione vetrosa e di conseguenza uno stato amorfo omogeneo.

Come nel caso del sistema  $P(BCE_xDGCE_x)$ , si è scelto di confermare sia gli andamenti di  $T_g$  che la totale miscibilità nello stato amorfo mediante misure dinamico meccaniche. La Figura 4.19 mostra, a titolo di esempio, lo spettro DMTA del campione  $P(BCE_7TDGCE_7)$ , mentre in Tabella 4.6 sono riportate le temperature dei picchi di rilassamento di  $\tan\delta$

dei copolimeri e, a titolo di confronto, del PBCE. Non è stato, purtroppo, possibile sottoporre il PTDGCE ad analisi dinamico-meccanica poiché la sua bassa velocità di cristallizzazione ha impedito l'ottenimento dei provini necessari.

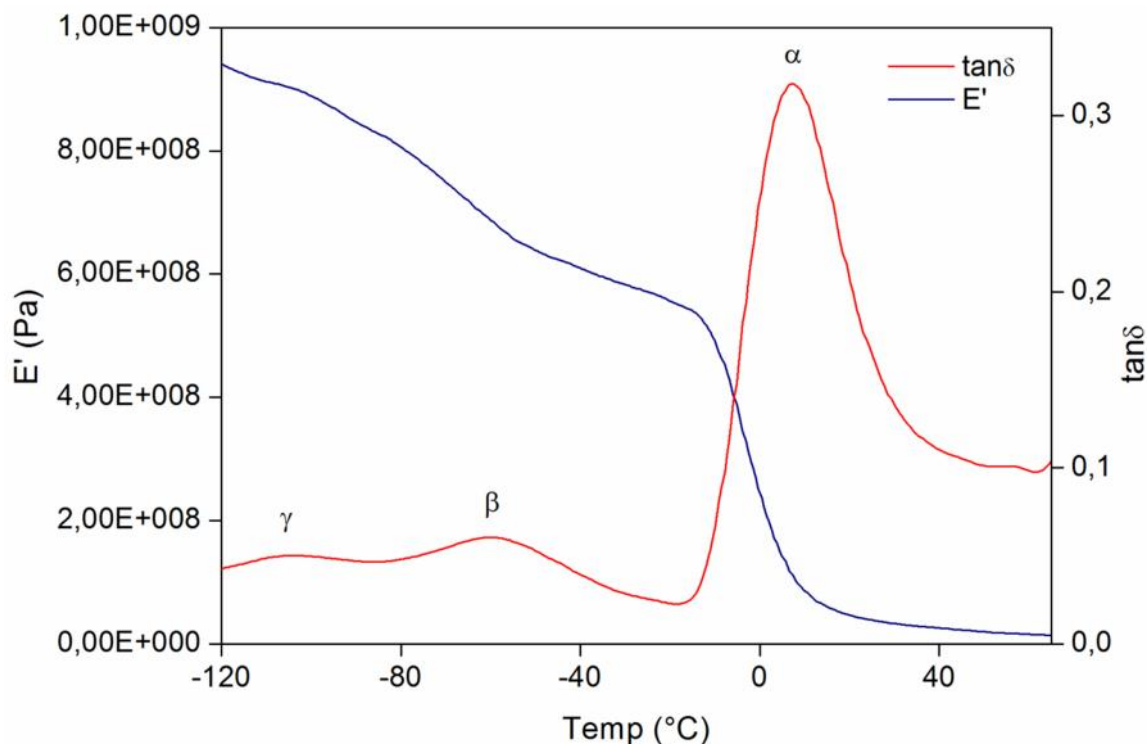


Figura 4.19 Curve dinamico-meccaniche di P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>)

I copolimeri oggetto della presente Tesi mostrano il rilassamento  $\alpha$  a una temperatura notevolmente inferiore a quella del PBCE e compresa tra i 4°C e i 10°C. Come peraltro già visto per il sistema P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) analisi calorimetrica e analisi dinamico meccanica producono risultati in perfetto accordo.

Tabella 4.6 Temperature relative ai picchi di rilassamento di PBCE e dei relativi copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)

Polimero	T <sub>α</sub> (°C)	T <sub>β</sub> (°C)	T <sub>γ</sub> (°C)
PBCE	40	-59	-99
P(BCE <sub>18</sub> TDGCE <sub>18</sub> )	4	-55	-98
P(BCE <sub>7</sub> TDGCE <sub>7</sub> )	7	-58	-107
P(BCE <sub>2</sub> TDGCE <sub>2</sub> )	9	-55	-111

### 4.3. Caratterizzazione meccanica

Prendendo in considerazione le possibili applicazioni dei polimeri oggetto di studio (ad esempio, film per imballaggi alimentari), l'analisi delle proprietà meccaniche risulta di cruciale interesse. Tali proprietà sono state investigate su campioni in forma di film, mediante misure sforzo-deformazione in trazione, allungando un provino di forma rettangolare a velocità costante e misurando lo sforzo al variare della deformazione. Per ogni campione, le misure sono state effettuate su 6 provini diversi, riportando i risultati come valore medio delle 6 prove  $\pm$  deviazione standard.

#### 4.3.1. Sistema $P(BCE_xDGCE_x)$

La Tabella 4.7 riporta i valori di modulo elastico (E), di sforzo a rottura ( $\sigma_b$ ) e di deformazione a rottura ( $\epsilon_b$ ) di PBCE e dei copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$ . Non è stato possibile effettuare alcuna caratterizzazione meccanica sull'omopolimero PDGCE, in quanto la sua natura amorfa e la bassa temperatura di transizione vetrosa impediscono l'ottenimento dei film da sottoporre ad analisi.

**Tabella 4.7 Modulo elastico (E), sforzo ( $\sigma_b$ ) e allungamento a rottura ( $\epsilon_b$ ) per PBCE e i relativi copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$**

<b>Polimero</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_b</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>
<b>PBCE</b>	459 $\pm$ 11	33 $\pm$ 1	31 $\pm$ 11
<b>P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>)</b>	92 $\pm$ 15	7 $\pm$ 1	29 $\pm$ 4
<b>P(BCE<sub>11</sub>DGCE<sub>11</sub>)</b>	75 $\pm$ 14	7 $\pm$ 1	45 $\pm$ 10
<b>P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>)</b>	80 $\pm$ 7	9 $\pm$ 1	103 $\pm$ 26
<b>P(BCE<sub>4</sub>DGCE<sub>4</sub>)</b>	100 $\pm$ 7	10 $\pm$ 2	240 $\pm$ 66
<b>P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>)</b>	121 $\pm$ 5	15 $\pm$ 2	785 $\pm$ 74

Si evince come l'omopolimero PBCE sia, tra i materiali studiati nella presente tesi, quello più rigido, in quanto caratterizzato da un valore di modulo elastico (E) nettamente superiore rispetto ai copolimeri. Esso presenta, inoltre, un valore estremamente basso di deformazione a rottura, mostrando un comportamento tipico dei materiali fragili.

Le prove di trazione hanno evidenziato chiaramente come l'introduzione dell'unità DGCE all'interno della catena di PBCE comporti una variazione delle proprietà meccaniche del

materiale, provocando una netta diminuzione del modulo elastico, in tutto l'intervallo di valori di lunghezza dei blocchi. La deformazione a rottura, invece, si differenzia significativamente da quella del PBCE solo nei campioni con blocchi più corti ( $L_{BCE} \leq 7$ ) mostrandosi invece equivalente nei copolimeri con blocchi lunghi.

Per quanto riguarda il modulo elastico, gli andamenti riscontrati nel sistema  $P(BCE_x DGCE_x)$  non permettono di individuare una correlazione diretta tra i valori ottenuti e la lunghezza dei blocchi. Al diminuire di  $L_{BCE}$ , infatti, il modulo presenta una diminuzione iniziale tra  $P(BCE_{20} DGCE_{20})$  e  $P(BCE_{11} DGCE_{11})$ , seguita da un regolare incremento tra  $P(BCE_7 DGCE_7)$  e  $P(BCE_2 DGCE_2)$ . Per interpretare il complesso andamento osservato, è stato necessario interpretare le proprietà meccaniche dei copolimeri sulla base dei seguenti parametri:

- flessibilità di catena, influenzata dalla presenza degli eteroatomi e, in particolare, dal valore di lunghezza dei blocchi;
- quantità di fase cristallina presente.

Poiché tali parametri presentano, al variare della lunghezza dei blocchi, andamenti opposti, il valore di modulo rilevato dipenderà dal prevalere dell'uno o dell'altro effetto. I bassi valori di modulo elastico dei copolimeri, rispetto al PBCE, possono essere, dunque, ascrivibili sia alla loro minore cristallinità che a una maggiore flessibilità di catena, dovuta all'introduzione dell'atomo di ossigeno.

Osservando i dati relativi ai copolimeri  $P(BCE_{20} DGCE_{20})$  e  $P(BCE_{11} DGCE_{11})$ , il calo del modulo elastico può essere ricondotto alla diminuzione del valore di cristallinità, evidenziato sia dalla minore entalpia di fusione che dal minore grado di cristallinità (Tabella 4.3), essendo la flessibilità di catena (ricollegabile ai dati di  $T_g$  presenti in Tabella 4.3 e 4.4) praticamente comparabile. Tale ipotesi risulta confermata dai simili valori di modulo riscontrati nei copolimeri  $P(BCE_{11} DGCE_{11})$  e  $P(BCE_7 DGCE_7)$ , caratterizzati da analoga cristallinità e flessibilità. Tra  $P(BCE_7 DGCE_7)$  e  $P(BCE_2 DGCE_2)$ , è possibile osservare un regolare aumento del modulo elastico; questo andamento non può essere certamente imputato al grado di cristallinità dei copolimeri, che diminuisce, ma può essere giustificato sulla base della progressiva diminuzione di flessibilità della catena, dovuta alla presenza di sequenze DGCE sempre più corte.

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura, è possibile osservare un regolare incremento al diminuire della lunghezza dei blocchi, in totale accordo con la progressiva diminuzione della cristallinità dei copolimeri in oggetto.

Ai fini di future applicazioni nel campo del packaging alimentare, può risultare interessante sottolineare che i copolimeri con  $L_{BCE} \leq 7$  sono caratterizzati da un comportamento elastomerico, che rende questi materiali adatti alla produzione di film per imballaggi.

#### 4.3.2. Sistema $P(BCE_xTDGCE_x)$

La Tabella 4.8 riporta i valori di modulo elastico (E), di sforzo a rottura ( $\sigma_b$ ) e di deformazione a rottura ( $\epsilon_b$ ) di PBCE, PTDGCE e dei copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$ .

**Tabella 4.8 Modulo elastico (E), sforzo ( $\sigma_b$ ) e allungamento a rottura ( $\epsilon_b$ ) per PBCE, PTDGCE e per i relativi copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$**

<b>Polimero</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\sigma_b</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>
<b>PBCE</b>	459 ± 11	33 ± 1	31 ± 11
<b><math>P(BCE_{18}TDGCE_{18})</math></b>	187 ± 8	12 ± 1	178 ± 40
<b><math>P(BCE_7TDGCE_7)</math></b>	99 ± 10	11 ± 0	402 ± 53
<b><math>P(BCE_2TDGCE_2)</math></b>	130 ± 9	18 ± 2	905 ± 54
<b>PTDGCE</b>	204 ± 23	7.4 ± 0.3	59 ± 16

I dati riportati mostrano chiaramente il diverso comportamento meccanico dei due omopolimeri. Mentre il PBCE risulta caratterizzato da un elevato modulo elastico e una scarsa deformazione a rottura, presentandosi come un materiale rigido e fragile, il PTDGCE mostra un modulo elastico praticamente dimezzato e una deformazione a rottura quasi doppia, rispetto al PBCE. Poiché i valori di cristallinità dei due campioni non risultano tanto diversi da giustificare differenze così marcate, esse sono da imputare principalmente all'effetto flessibilizzante dovuto alla presenza dell'atomo di zolfo nella catena del PTDGCE.

Per quanto riguarda i copolimeri, essi presentano un minore modulo elastico e una maggiore deformazione a rottura, rispetto a quelle di PBCE e PTDGCE. Anche il differente comportamento dei copolimeri  $P(BCE_xTDGCE_x)$ , rispetto al PBCE, può essere

interpretato sulla base dei due parametri citati per il precedente sistema copolimerico. È interessante notare come  $P(\text{BCE}_{18}\text{TDGCE}_{18})$  e  $\text{PTDGCE}$  presentino analoghi valori di modulo elastico e deformazione a rottura, nonostante il copolimero risulti meno cristallino. Ciò può essere spiegato sulla base della maggiore flessibilità della catena del  $\text{PTDGCE}$  rispetto a quella del copolimero.

All'interno della serie di copolimeri, l'andamento del modulo elastico risulta dipendere dalla combinazione dei valori di flessibilità e cristallinità del materiale. Il modulo presenta, infatti, un'evidente diminuzione tra  $P(\text{BCE}_{18}\text{TDGCE}_{18})$  e  $P(\text{BCE}_7\text{PTDGCE}_7)$ , dovuta al calo del valore di cristallinità; invece, l'aumento di modulo elastico osservato tra  $P(\text{BCE}_7\text{TDGCE}_7)$  e  $P(\text{BCE}_2\text{PTDGCE}_2)$  è riconducibile alla minore flessibilità di catena del copolimero statistico.

Per quanto riguarda l'allungamento a rottura, è possibile osservare un regolare incremento al diminuire della lunghezza dei blocchi e della cristallinità dei campioni. Inoltre, risulta interessante sottolineare come tutti i copolimeri di questo sistema siano caratterizzati da un comportamento elastomerico, che li qualifica come materiali promettenti per la produzione di film per imballaggi.

#### **4.4. Misure di bagnabilità**

Al fine di indagare l'idrofilicità dei polimeri sintetizzati, i film sono stati sottoposti a misure di angolo di contatto con acqua e i risultati ottenuti sono stati riportati in Tabella 4.9. Non è stato possibile sottoporre l'omopolimero  $\text{PDGCE}$  a tali misure, poiché la sua natura amorfa e la bassa temperatura di transizione vetrosa ne hanno impedito l'ottenimento in forma di film. A titolo di esempio, in Figura 4.20 sono state mostrate le immagini relative ad alcuni dei film polimerici in oggetto.

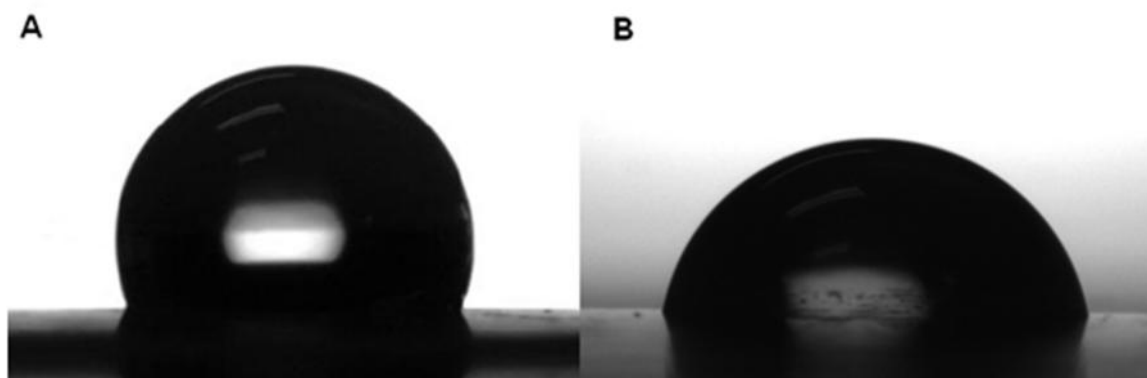
Il  $\text{PBCE}$  (con un angolo di contatto di  $110^\circ$ ) risulta essere il materiale più idrofobico tra quelli esaminati, mentre il  $\text{PTDGCE}$  (con un angolo di  $83^\circ$ ) il più idrofilo. La minore affinità del  $\text{PBCE}$  all'acqua, rispetto al  $\text{PTDGCE}$  e alle due serie di copolimeri, dipende dalla presenza di atomi di zolfo e ossigeno che conferiscono polarità alla struttura. Tra i copolimeri, è possibile evidenziare come il  $P(\text{BCE}_{20}\text{DGCE}_{20})$  mostri la maggiore idrofilicità, dovuta alla presenza di lunghe catene contenenti legami polari C-O. I restanti copolimeri si sono dimostrati tutti lievemente idrofili ( $\text{WCA} < 90^\circ$ ) e mostrano valori



estremamente simili tra loro, rendendo impossibile l'osservazione di andamenti legati alla lunghezza dei blocchi o alla morfologia del materiale.

**Tabella 4.9 Valori di idrofilicità (WCA) relativi a PBCE, PTDGCE e ai copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) e P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)**

<b>Polimero</b>	<b>WCA</b>
<b>PBCE</b>	110 ± 2
<b>P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>)</b>	84 ± 2
<b>P(BCE<sub>11</sub>DGCE<sub>11</sub>)</b>	89 ± 1
<b>P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>)</b>	88 ± 2
<b>P(BCE<sub>4</sub>DGCE<sub>4</sub>)</b>	89 ± 1
<b>P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>)</b>	87 ± 2
<b>P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>)</b>	89 ± 3
<b>P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>)</b>	87 ± 2
<b>P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>)</b>	89 ± 2
<b>PTDGCE</b>	83 ± 3



**Figura 4.20 Gocce d'acqua depositate su campioni A) PBCE B) P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>)**

## 4.5. Proprietà barriera

Al fine di verificare il possibile impiego dei polimeri in oggetto nel campo degli imballaggi alimentari, si è scelto di sottoporre i film ottenuti a prove di permeabilità ai gas. I permeanti più studiati in campo alimentare sono ossigeno e anidride carbonica, in quanto la loro capacità di penetrazione nel film polimerico può influenzare sia la qualità che la durata del prodotto.

### 4.5.1. Sistema $P(BCE_xDGCE_x)$

La Figura 4.21 riporta i valori di permeabilità (GTR) all' $O_2$  e alla  $CO_2$ , per il PBCE e per i copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$ , prendendo come riferimento l'acido polilattico (PLA). Non è stato possibile effettuare misure di permeabilità sull'omopolimero PDGCE, in quanto la sua natura amorfa e il basso valore della temperatura di transizione vetrosa impediscono l'ottenimento dei film da sottoporre ad analisi.

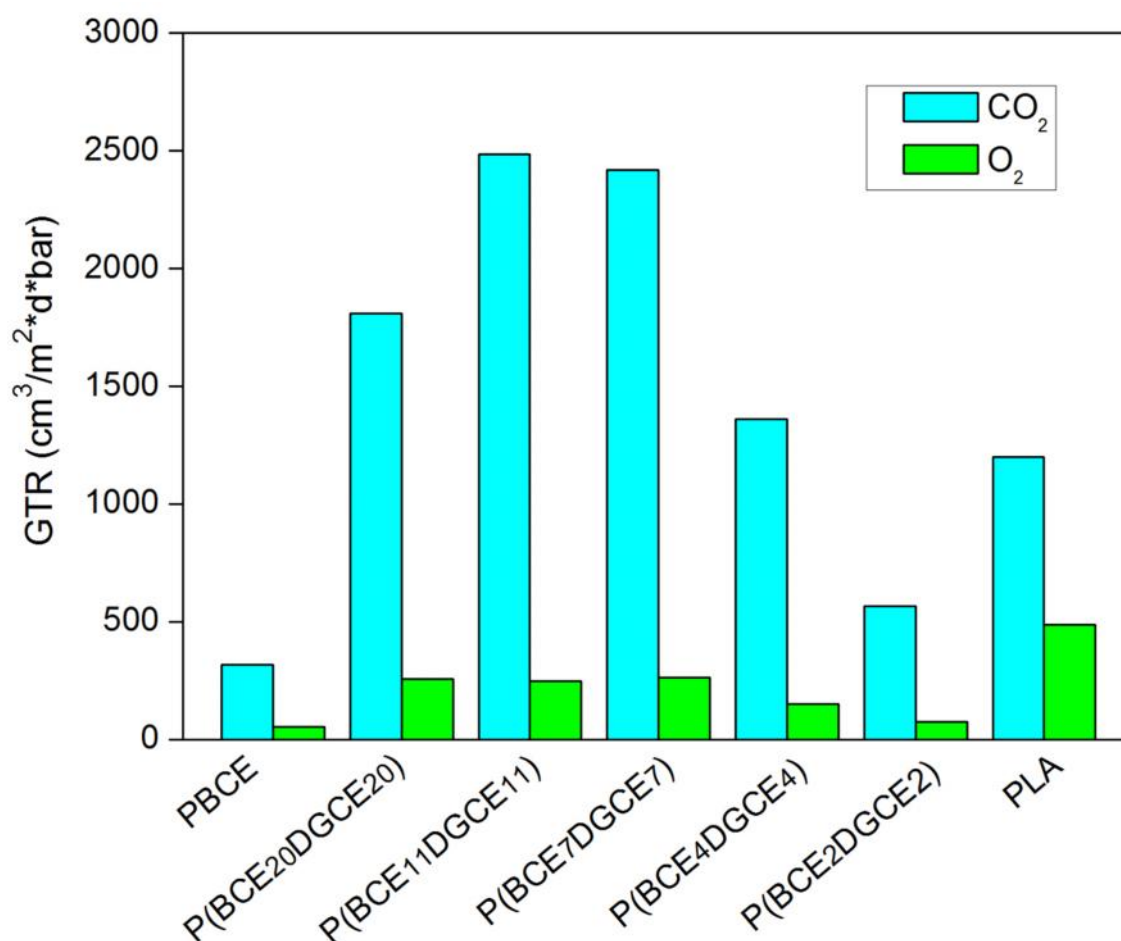


Figura 4.21 Valori di permeabilità a  $O_2$  e  $CO_2$  relativi a PBCE e ai copolimeri  $P(BCE_xDGCE_x)$ , rispetto al PLA

Come è possibile notare, il PBCE presenta i più bassi valori di permeabilità, sia all'O<sub>2</sub> che alla CO<sub>2</sub>, comparabili a quelli rilevati per il campione P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>). L'elevata cristallinità del PBCE spiega la bassa permeabilità, in quanto la rigidità delle regioni cristalline rappresenta un ostacolo al passaggio delle molecole di gas (George & Thomas, 2001). La sola cristallinità non è, però, sufficiente per spiegare la ridotta permeabilità del P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>), in quanto tale campione presenta valori di cristallinità notevolmente inferiori rispetto al PBCE. Questo comportamento, apparentemente anomalo, può essere interpretato tenendo in considerazione il calo della permeabilità al diminuire della lunghezza dei blocchi, evidenziabile nei copolimeri e attribuibile alla perdita dell'effetto flessibilizzante dell'atomo di ossigeno. La presenza in catena dell'atomo di ossigeno (dotato di un minore raggio atomico rispetto al carbonio) facilita, infatti, il passaggio delle molecole di gas, in quanto conferisce ai segmenti DGCE una mobilità che risulta tanto più elevata quanto maggiore è la lunghezza dei blocchi.

Per quanto concerne i valori di GTR relativi all'O<sub>2</sub>, i campioni P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>), P(BCE<sub>11</sub>DGCE<sub>11</sub>) e P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>) sono caratterizzati da una permeabilità comparabile, mentre i campioni P(BCE<sub>4</sub>DGCE<sub>4</sub>) e P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>), pur essendo meno cristallini, presentano entrambi una permeabilità più bassa, che si riduce al diminuire della lunghezza dei blocchi, a causa della perdita dell'effetto flessibilizzante dell'eteroatomo nelle sequenze corte. I campioni in oggetto non rispettano, dunque, la regola generale secondo cui il GTR aumenta al diminuire della fase cristallina, dimostrando che non è solo il rapporto cristallino/amorfo a influenzare la permeabilità ma entrano in gioco fattori strutturali, quali la lunghezza dei blocchi e la flessibilità della catena.

La permeabilità alla CO<sub>2</sub> mostra un andamento fortemente dipendente non solo dalla flessibilità, ma anche dalla cristallinità del materiale. Il GTR subisce, infatti, un significativo aumento tra P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>) e P(BCE<sub>11</sub>DGCE<sub>11</sub>), che risulta attribuibile unicamente alla diminuzione del valore di cristallinità. Tale dato risulta confermato dagli analoghi valori di GTR riscontrati nei copolimeri P(BCE<sub>11</sub>DGCE<sub>11</sub>) e P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>), caratterizzati da analoga cristallinità. Nel caso dei copolimeri P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>), P(BCE<sub>4</sub>DGCE<sub>4</sub>) e P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>), è possibile osservare una regolare diminuzione del GTR; questo andamento non può essere spiegato sulla base del grado di cristallinità dei polimeri, ma può essere giustificato tenendo conto della progressiva perdita dell'effetto flessibilizzante impartito dall'eteroatomo, al diminuire della lunghezza delle sequenze.

E' importante precisare che, nonostante le dimensioni molecolari delle specie permeanti possano influenzare la velocità di trasmissione, i gas utilizzati non mostrano alcuna relazione tra le dimensioni molecolari e la permeabilità. Nei materiali polimerici, infatti, la CO<sub>2</sub> presenta una maggiore permeabilità rispetto all'O<sub>2</sub>, nonostante il suo diametro molecolare risulti maggiore (3.4 contro 3.1 Å). Il differente comportamento dei due gas è evidente dai valori di GTR: la permeabilità all'O<sub>2</sub> risulta molto inferiore rispetto alla CO<sub>2</sub>, con un rapporto che va da 1:6 a 1:10 e che varia in base alla struttura chimica del campione analizzato.

Infine, i valori di permeabilità qui riportati risultano di particolare interesse se comparati con quelli di film di acido polilattico, ottenuti nelle stesse condizioni sperimentali (Siracusa *et al.*, 2012). E' possibile notare come il copolimero P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>) presenti valori di permeabilità minori sia all'O<sub>2</sub> che alla CO<sub>2</sub> mostrando, dunque, migliori proprietà barriera rispetto all'acido polilattico. I restanti copolimeri, pur presentando una bassissima permeabilità all'O<sub>2</sub>, si dimostrano tutti maggiormente permeabili alla CO<sub>2</sub>, come previsto dal rapporto tra i GTR dei due gas.

Tale confronto presenta una notevole importanza per valutare eventuali applicazioni nel campo degli imballaggi alimentari in quanto l'acido polilattico è, attualmente, il poliestere più impiegato per la produzione di film biodegradabili per imballaggi.

#### 4.5.2. Sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)

La Figura 4.22 riporta i valori di permeabilità (GTR) relativi a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, per PBCE, PTDGCE e per i copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>), rispetto al PLA.

I due omopolimeri, PBCE e PTDGCE, presentano valori di permeabilità all'O<sub>2</sub> bassi e comparabili tra loro. Nonostante la minore cristallinità, il valore di permeabilità del PTDGCE risulta inferiore, in quanto le molecole di O<sub>2</sub> risentono della presenza dell'atomo di zolfo che, avendo dimensioni maggiori rispetto al carbonio, genera un forte ingombro nella struttura chimica del polimero.

Rispetto alla CO<sub>2</sub>, invece, il PTDGCE presenta un valore di GTR maggiore del PBCE, interpretabile sulla base della minore cristallinità del campione e della maggiore velocità di diffusione dell'anidride carbonica. Il moto di questo gas è più rapido e caotico rispetto all'O<sub>2</sub> risultando, dunque, meno influenzato dalla struttura chimica del materiale.

All'interno della serie di copolimeri, l'andamento della permeabilità a entrambi i gas risulta dipendere dalla combinazione dei valori di flessibilità e cristallinità del materiale. Il valore di GTR presenta, infatti, un'evidente aumento tra P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>) e P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>), dovuto al forte calo del valore di cristallinità; invece, tra P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>) e P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>) la netta diminuzione della permeabilità a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> è da mettere in relazione alla riduzione della flessibilità, dovuta alla minore lunghezza dei blocchi. La permeabilità all'O<sub>2</sub> risulta, anche in questo caso, molto inferiore rispetto alla CO<sub>2</sub>, con un rapporto che va da 1:6 a 1:9 e che varia in base alla struttura chimica del campione analizzato.

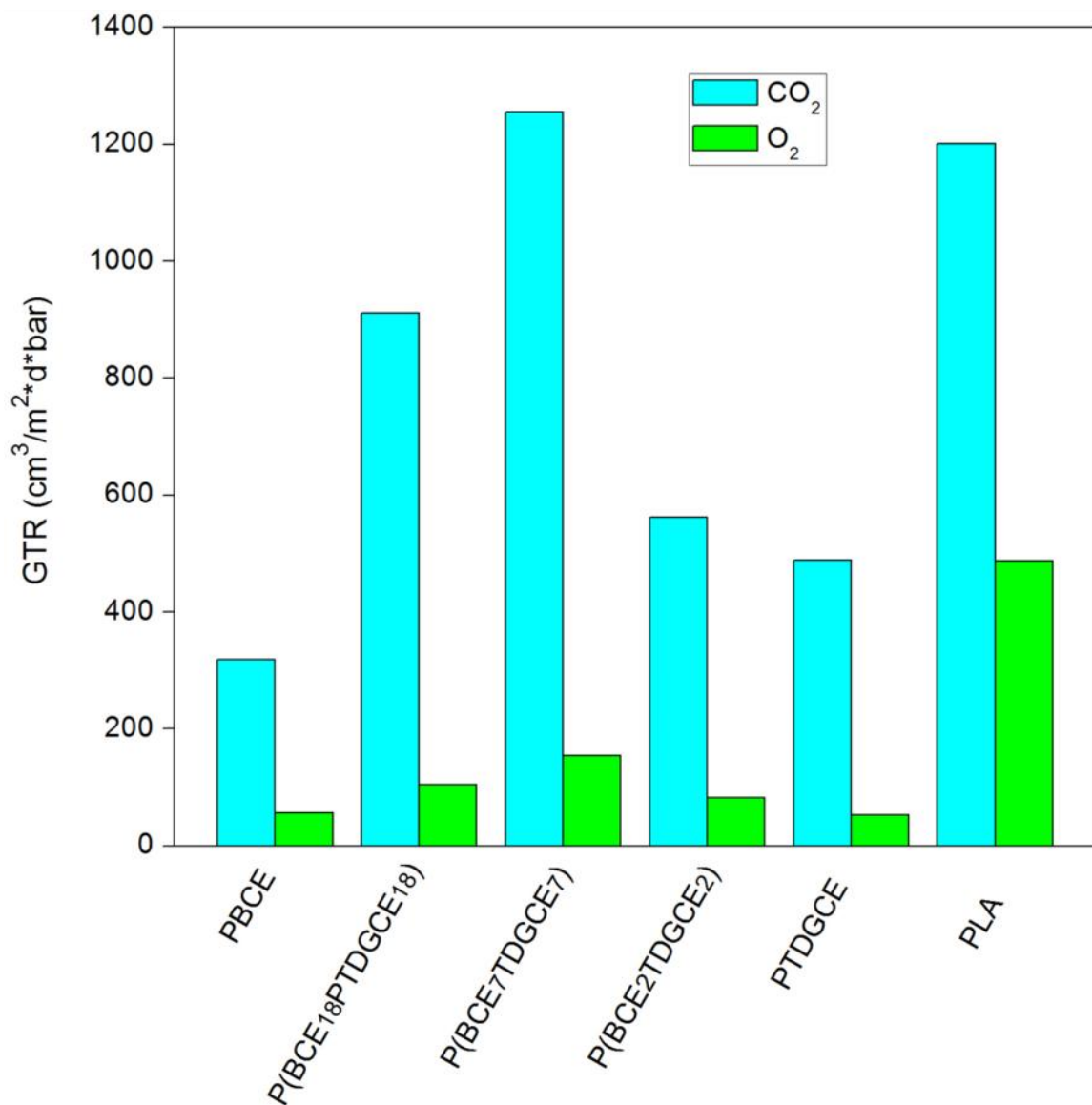


Figura 4.22 Valori di permeabilità a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> relativi a PBCE, PTDGCE e ai copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>), rispetto al PLA

#### 4.6. Prove di degradazione in compost

Visto l'interesse per lo sviluppo di nuovi materiali biodegradabili, da utilizzare nel campo degli imballaggi alimentari, si è scelto di effettuare una valutazione preliminare della degradabilità dei copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{DGCE}_x)$  e  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$ , mediante prove di compostaggio. Gli omopolimeri PBCE e PTDGCE sono stati sottoposti, per confronto, allo stesso trattamento, mentre non si è potuto fare lo stesso con l'omopolimero PDGCE, vista l'impossibilità di ottenerlo in forma di film. Il processo di biodegradazione è stato monitorato mediante misure di perdite di peso, effettuate dopo 14 e 37 giorni di incubazione, e mediante analisi SEM dei campioni con incubazione più lunga.

Le perdite di peso dei campioni sono, però, risultate nulle al primo prelievo e trascurabili al termine del processo di compostaggio. Ciò nonostante, le superfici dei film hanno subito un marcato cambiamento, evidente già nei campioni provenienti dal primo prelievo, ma più evidente nei campioni con 37 giorni di incubazione. Dalle Figure 4.23 e 4.24, è possibile notare come le superfici di PBCE,  $P(\text{BCE}_2\text{DGCE}_2)$  e  $P(\text{BCE}_2\text{TDGCE}_2)$  siano rimaste sufficientemente lisce e omogenee, mentre i restanti campioni mostrano evidenti segni di degradazione superficiale. Inoltre, le superfici dei campioni contenenti la subunità DGCE risultano maggiormente degradate rispetto ai campioni contenenti la subunità TDGCE con analoga lunghezza dei blocchi. Queste osservazioni risultano in linea con i valori di perdita di peso registrati. Mentre il campione  $P(\text{BCE}_2\text{DGCE}_2)$  mostra perdite di peso pari a 1.3%, i copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{DGCE}_x)$  con  $L_{\text{BCE}} > 2$  presentano perdite di peso maggiori e simili tra loro, comprese tra il 2 e il 3%.

Lo stesso andamento è riscontrabile nel sistema  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$ , dove il campione  $P(\text{BCE}_2\text{TDGCE}_2)$  mostra una perdita di peso pari allo 0.6%, contro l'1.2-1.4% degli altri copolimeri.

Il PBCE, caratterizzato da una struttura rigida e da un elevato valore di cristallinità, non presenta alcuna perdita di peso apprezzabile.

Il PTDGCE presenta una perdita di peso dello 0.7%, superiore rispetto a quella del PBCE, a causa della polarità conferita alla catena dall'atomo di zolfo, ma inferiore rispetto a quella dei copolimeri, probabilmente a causa della sua elevata cristallinità. Le imperfezioni superficiali del film di PTDGCE, al termine del compostaggio, sono legate a processi di fusione verificatisi durante la bioossidazione del materiale; tale fase prevede,

infatti, il raggiungimento di temperature di circa 60°C, molto vicine alla temperatura di fusione di 56°C.

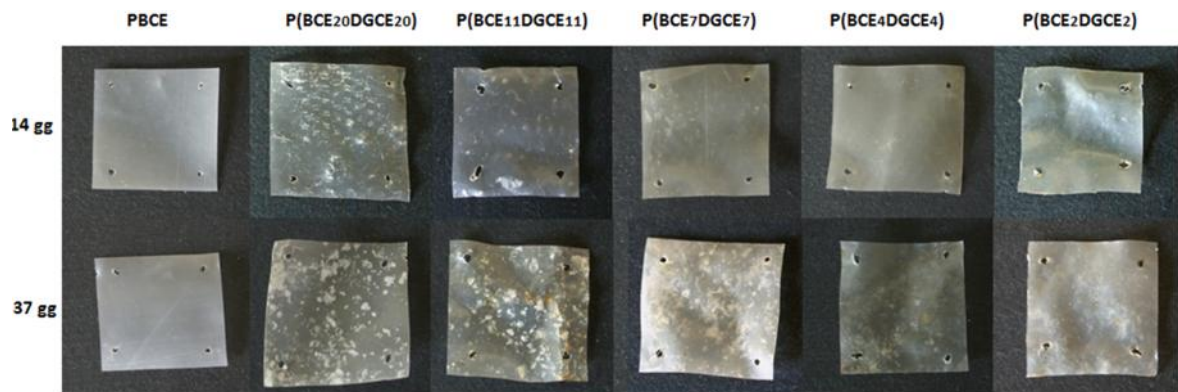


Figura 4.23 Immagini relative al sistema  $P(BCE_x DGCE_x)$  dopo 14 e 37 giorni di compostaggio

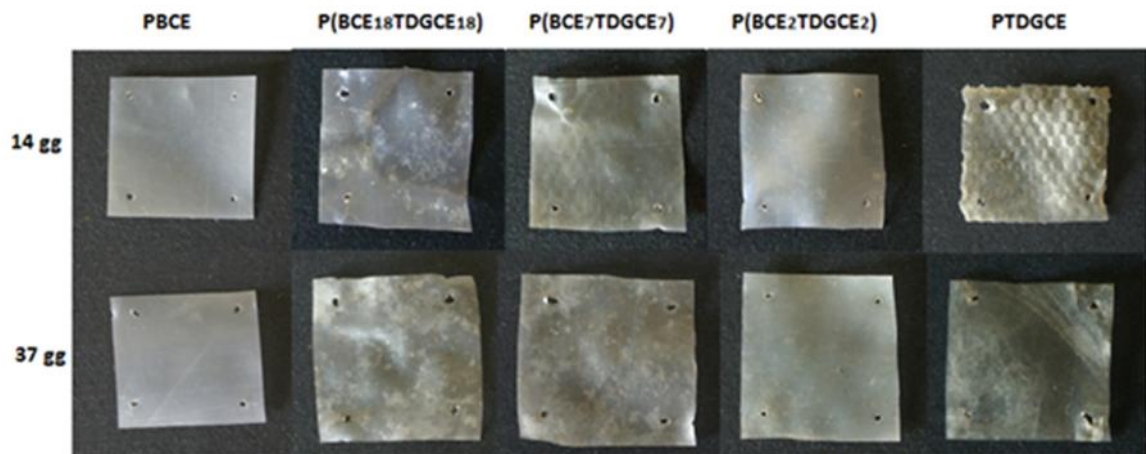


Figura 4.24 Immagini relative al sistema  $P(BCE_x TDGCE_x)$  dopo 14 e 37 giorni di compostaggio

La morfologia superficiale dei film sottoposti a compostaggio è stata osservata mediante analisi SEM, al fine di verificare l'effettiva presenza di processi di degradazione superficiale. A titolo di esempio, le Figure 4.25 e 4.26 mostrano le micrografie dei campioni con  $L_{BCE}=7$  e con  $L_{BCE}=2$ , prima di essere sottoposti al compostaggio e dopo 37 giorni di incubazione. In tutti i campioni sottoposti a degradazione, è possibile evidenziare la presenza di fratture e canali, indice del verificarsi di processi di degradazione enzimatica. Le micrografie relative ai campioni con  $L_{BCE}=2$  mostrano la presenza di una minor quantità di imperfezioni, in accordo con i valori di perdita di peso.

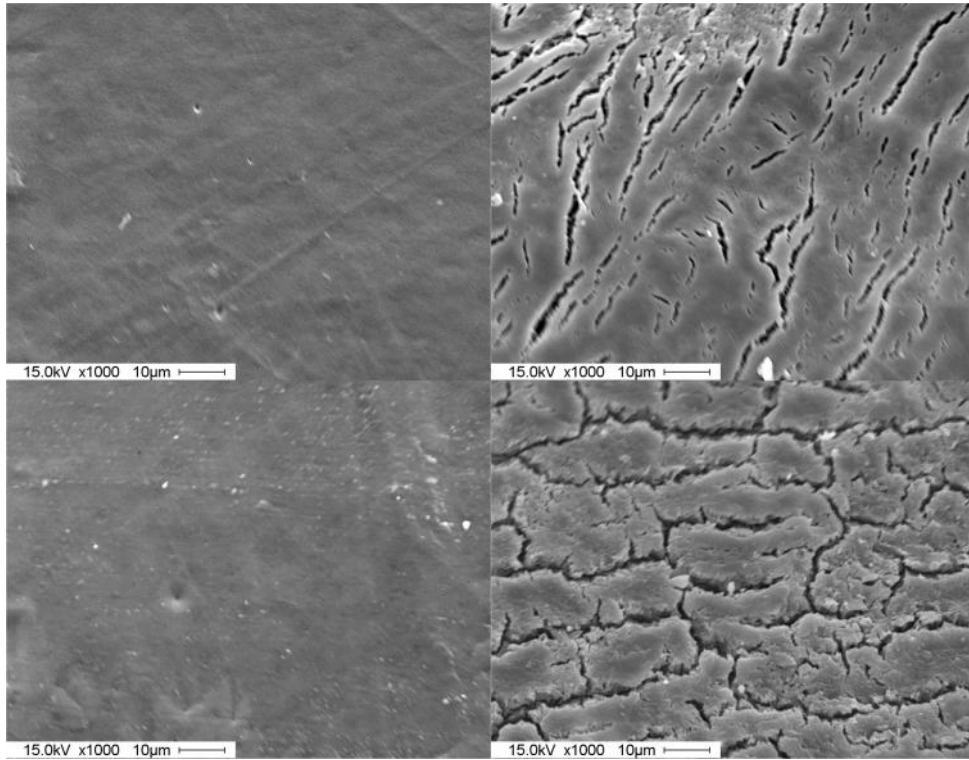


Figura 4.25 Micrografie  $PBCE_7PDGCE_7$  e  $PBCE_7PTDGCE_7$ , prima e dopo il processo di compostaggio

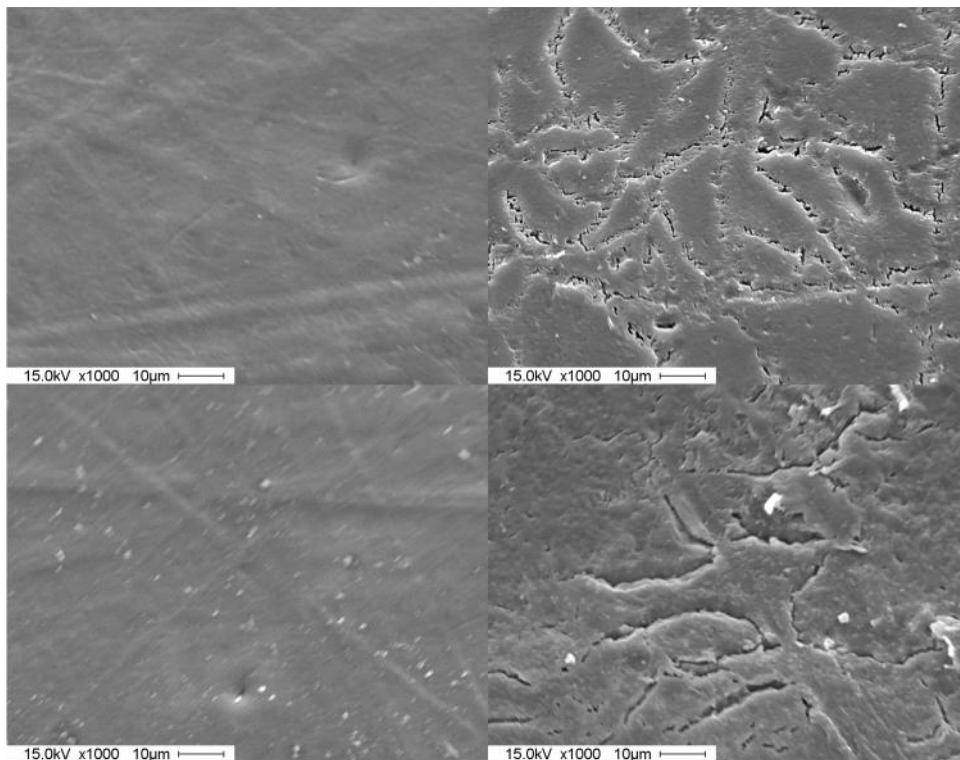


Figura 4.26 Micrografie  $PBCE_2PDGCE_2$  e  $PBCE_2PTDGCE_2$ , prima e dopo il processo di compostaggio



In conclusione, le immagini SEM e i, seppur modesti, valori di perdita di peso provano che l'introduzione di eteroatomi nella catena del PBCE ha comportato un sensibile aumento della cinetica di degradazione, in accordo con gli obiettivi prefissati.

#### **4.7. Confronto tra i copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) e P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>)**

In conclusione, si è ritenuto utile effettuare confronti "ad hoc" tra i due sistemi copolimerici, per poter valutare l'effetto della natura dell'eteroatomo introdotto. Naturalmente, sono stati messi a confronto campioni caratterizzati dalla stessa lunghezza dei blocchi, ovvero: P(BCE<sub>2</sub>DGCE<sub>2</sub>) e P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>), P(BCE<sub>7</sub>DGCE<sub>7</sub>) e P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>), P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>) e P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>).

Da un esame dei dati ottenuti mediante TGA è possibile notare che, nonostante la stabilità termica risulti elevata in tutti i casi, i copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>) presentano valori di T<sub>max</sub> superiori di circa 30°C. Questo dato è facilmente spiegabile in base alla maggiore energia del legame C-O rispetto al legame C-S, che conferisce ai copolimeri contenenti l'unità DGCE una maggiore resistenza termica.

Dai dati di T<sub>g</sub>, individuati mediante analisi DSC e DMTA, è possibile evidenziare una maggiore flessibilità dei copolimeri del sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>). Tale differenza è stata imputata alle maggiori dimensioni dell'atomo di zolfo rispetto all'ossigeno, con conseguente formazione di legami C-S più lunghi dei legami C-O.

Anche i valori di cristallinità, ottenuti mediante analisi calorimetriche e diffrattometriche, mostrano una chiara dipendenza dalla struttura chimica, risultando più elevati per i copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>). Il differente comportamento dei due sistemi risulta dipendere sia dal maggiore raggio dell'atomo di zolfo, che impartisce una maggiore simmetria alla macromolecola (Paragrafo 4.2.2), sia dalla maggiore lunghezza del legame C-S, che facilita il ripiegamento della catena polimerica e favorisce l'ottenimento di un impaccamento più regolare. La differenza di cristallinità tra i due sistemi si riduce al diminuire della lunghezza dei blocchi, poiché l'accorciarsi dei segmenti TDGCE e DGCE si riflette su una minore capacità delle sequenze cristallizzabili di PBCE di ripiegarsi in un assetto ordinato.

Per quanto concerne le proprietà meccaniche, tutti i campioni del sistema P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>) presentano valori di modulo elastico e allungamento a rottura notevolmente superiori rispetto ai copolimeri P(BCE<sub>x</sub>DGCE<sub>x</sub>). Il più elevato modulo

elastico può essere imputato al maggiore grado di cristallinità dei copolimeri contenenti zolfo. Il modulo del campione P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>) risulta, infatti, notevolmente superiore rispetto a quello del P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>), in accordo con la marcata differenza di cristallinità tra i due. I campioni P(BCE<sub>7</sub>TDGCE<sub>7</sub>) e P(BCE<sub>2</sub>TDGCE<sub>2</sub>) presentano valori di modulo elastico solo lievemente superiori rispetto ai corrispondenti copolimeri contenenti ossigeno, in linea con le minori differenze di cristallinità. I maggiori valori di allungamento riscontrati nei copolimeri contenenti zolfo sono, invece, da mettere in relazione alla loro maggiore flessibilità rispetto agli analoghi contenenti ossigeno.

La maggiore cristallinità dei copolimeri P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>) si riflette anche su una minore permeabilità del sistema sia a O<sub>2</sub> che a CO<sub>2</sub>. Il divario tra i valori di GTR dei due sistemi va riducendosi al diminuire della lunghezza dei blocchi, mantenendosi perfettamente in accordo con l'andamento dei valori di cristallinità. Infatti, mentre il campione P(BCE<sub>18</sub>TDGCE<sub>18</sub>) presenta un valore di GTR minore del 60% rispetto al campione P(BCE<sub>20</sub>DGCE<sub>20</sub>), tale differenza si riduce al 30% per i campioni con L<sub>BCE</sub>=7 ed è trascurabile nei campioni con L<sub>BCE</sub>=2, che mostrano analoghi valori di permeabilità.

Infine, è possibile notare come i campioni P(BCE<sub>x</sub>TDGCE<sub>x</sub>) abbiano subito minori perdite di peso, in seguito alle prove di compostaggio. Tenendo conto del fatto che i campioni presentano simili valori di idrofilicità, tale differenza risulta attribuibile unicamente alla maggiore cristallinità dei copolimeri contenenti l'atomo di zolfo.

## **CAPITOLO 5:**

### **CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE**

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

In tale contesto si è inserito il lavoro di ricerca svolto nella presente Tesi che, avendo come scopo principale la sintesi di nuovi poliesteri alifatici biodegradabili per impieghi nel packaging alimentare, ha portato a notevoli risultati applicativi.

Innanzitutto, la metodologia di sintesi scelta, la miscelazione reattiva, si è rivelata una tecnica estremamente vantaggiosa, poiché ha permesso di combinare efficacemente l'economicità e la semplicità del processo con l'ottenimento di un'ampia gamma di materiali differenti con proprietà modulabili in base al tipo di applicazione prevista, semplicemente variando il tempo di reazione.

Inoltre, in accordo con gli obiettivi prefissati, i risultati evidenziano che l'introduzione di unità comonomeriche contenenti eteroatomi lungo la catena polimerica del poli(butilene 1,4-cicloesandicarbossilato) e la variazione dell'architettura molecolare di tali copoliesteri hanno avuto notevole influenza sulle proprietà meccaniche e barriera, nonché sulla velocità di biodegradazione in compost dei polimeri sintetizzati. Infatti, l'inserimento di ossigeno e zolfo si è dimostrata una strategia vincente per regolare il modulo elastico dei polimeri sintetizzati, rendendoli adatti sia per la produzione di imballaggi rigidi (e.g. vaschette) che flessibili (e.g. film, buste), e per aumentare la cinetica dei processi di degradazione in compost.

Anche per quanto riguarda le proprietà barriera, è stato possibile ottenere film con grado di permeabilità a ossigeno e anidride carbonica variabile, in modo da garantire la migliore prestazione per l'applicazione desiderata (e.g. permeabilità bilanciata per il

confezionamento di frutta e verdura fresche). In generale, però, la maggiore flessibilità conferita alla catena dalla presenza di eteroatomi ha comportato un leggero aumento della permeabilità rispetto a quanto osservato per l'omopolimero di riferimento. Ciononostante, i copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{DGCE}_x)$  e  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$  mostrano proprietà barriera comparabili o addirittura migliori rispetto a quelli dell'acido polilattico, ben noto poliestere alifatico impiegato nel packaging biodegradabile.

Come atteso, le maggiori dimensioni e la minore elettronegatività degli atomi di zolfo, rispetto a quelli di ossigeno, hanno fatto emergere alcune differenze nelle proprietà finali dei due sistemi copolimerici studiati; in particolare, la maggiore lunghezza del legame C-S, rispetto a quello C-O, ha impartito ai polimeri  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$  una maggiore cristallinità e flessibilità, che si riflettono su migliori proprietà barriera e su più alti valori di modulo elastico e allungamento a rottura rispetto ai copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{DGCE}_x)$ . D'altro canto, il più alto grado di cristallinità ha rallentato, seppur leggermente, la cinetica di biodegradazione.

Occorre, infine, sottolineare che entrambi i sistemi copolimerici sono caratterizzati dal mantenimento dell'elevata stabilità termica tipica del PBCE, proprietà di particolare interesse in fase di lavorazione del materiale.

La strategia adottata nella presente Tesi ha, dunque, consentito di superare i limiti legati alla fragilità e alla lenta velocità di biodegradazione del PBCE, ottenendo materiali termicamente stabili e dotati di proprietà meccaniche e barriera competitive.

In conclusione, le proprietà dei copolimeri in oggetto risultano estremamente interessanti in vista di possibili applicazioni nel campo alimentare anche se tali risultati, seppur incoraggianti, rappresentano solo un punto di partenza verso una reale applicazione dei poliesteri qui descritti; rimane ancora da verificare la fattibilità tecnico-economica del trasferimento del processo di sintesi su scala industriale e si rendono necessari studi più approfonditi, soprattutto per quanto riguarda il processo di compostaggio e l'impatto che imballaggi realizzati a partire dai copolimeri  $P(\text{BCE}_x\text{DGCE}_x)$  e  $P(\text{BCE}_x\text{TDGCE}_x)$  possono avere sulla qualità e conservazione degli alimenti.

## BIBLIOGRAFIA

Adani F., Genevini P.L., Gasperi F., Zorzi G.; *"A new index for compost stability"*, Compost Science & Utilization, **1997**, 5 (2): 25-37.

Albertsson A.C., Varma I.K.; *"Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications"*, Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Vol. 157, **2002**.

Arvanitoyannis I.S.; *"Totally And Partially Biodegradable Polymer Blends Based on Natural and Synthetic Macromolecules: Preparation and Physical Properties and Potential as Food Packaging materials"*, Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, **1999**, C39(2): 205-271.

Auras R, Harte B, Selke S, Hernandez R.; *"Mechanical, physical, and barrier properties of poly (lactide) films"*, Journal of Plastic Film & Sheeting, **2003**, 19(2):123–5.

Costa S. A., Azevedo H. S., Reis R. L.; *"Enzyme Immobilization in Biodegradable Polymers for Biomedical Applications"*, Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine; CRC Press, Ch. 12, **2004**.

Barker M., Safford R.; *"Industrial uses for crops: markets for bioplastics. Project report"*, Home Grown Cereals Authority (HGCA), **2009**.

Baker W. E., Scott C. E., Hu G.; *"Reactive polymer blending"*, Hanser Gardner Publications, **2001**.

Bechthold I., Bretz K., Kabasci S., Kopitzky R., Springer A.; *"Succinic acid: a new platform chemical for bio-based polymers from renewable resources"*, Chemical Engineering Technology, **2008**, 31, 5: 647.

Berti C., Binassi E., Celli A., Colonna M., Fiorini M., Marchese P., Marianucci E., Gazzano M., Di Credico F., Brunelle D.J.; *"Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate): influence of stereochemistry of 1,4-cyclohexylene units on"*

*the thermal properties*”, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, **2008**, 46, 6: 619. (a)

Berti C., Celli A., Marchese P., Marianucci E., Barbiroli G., Di Credico F.; *“Influence of molecular structure and stereochemistry of the 1,4-cyclohexylene ring on thermal and mechanical behavior of poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate)”*, Macromolecular Chemistry and Physics, **2008**, 209, 13: 1333. (b)

Berti C., Celli A., Marchese P., Marianucci E., Sullalti S., Barbiroli G.; *“Environmentally friendly copolyesters containing 1,4-cyclohexane dicarboxylate units, 1- Relationships between chemical structure and thermal properties”*, Macromolecular Chemistry and Physics, **2010**, 211, 14: 1559.

Briassoulis D., Dejean C.; *“Critical Review of Norms and Standards for Biodegradable Agricultural Plastics Part II. Composting”*, Journal of Polymers and the Environment, **2010**, 18: 384.

Carus M., Piotrowski S.; *“Land use for bioplastics”*, Bioplastics Magazine, **2010**; 4: 46-49.

Colonna M., Berti C., Binassi E., Celli A., Fiorini M., Marchese P., Messori M., Brunelle D.J.; *“Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene-1,4-cyclohexanedicarboxylate): analysis of parameters affecting polymerization and cis-trans isomerization”*, Polymer International, **2011**, 60, 11: 1607.

Conn R.E., Kolstad J.J., Borzelleca J.F., Dixler D.S., Filer Jr. L.J., LaDu Jr. B.N., et al.; *“Safety assessment of polylactide (PLA) for use as food-contact polymer”*, Food and Chemical Toxicology, **1995**, 33(4): 273.

Duda A., Penczek S; *“Mechanism of Aliphatic Polyester Formation”*, Biopolymers, A. Steinbüchel, Y. Doi, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, vol 3b, ch 12: 371-430.

Dung B. T.; *“New segmented block copolymers based on hard and soft segment using selectively reacting bifunctional coupling agents”*, Tesi di laurea, Technischen Universität Dresden, **2007**.

Edlund, U., Albertsson, A. C.; *“Polyesters based on diacid monomers”*, Advanced Drug Delivery Reviews, **2003**, 55: 585-609.

European bioplastics; *“Bioplastics, facts and figures”*, **2012** (<http://en.european-bioplastics.org>).

Flamel N.; *“I biopolimeri: Compostabili, bioassorbibili o biodegradabili?”*, *Plastix*, **2007**, ottobre: 32-35.

Flory P.J.; *“Kinetics of polyesterification: a study of the effects of molecular weight and viscosity on reaction rate”*, *Journal of the American Chemical Society*, **1936**, 58: 1877.

George, S.C. and Thomas, S.; *“Transport phenomena through polymeric systems”*, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **2001**, 26(6), 985-1017.

Germain, Y.; *“Conception de films polymère à perméabilité contrôlée pour l'emballage alimentaire”*, *Industrie Alimentaire et Agricoles*, **1997**: 137-140.

Gigli M., Lotti N., Gazzano M., Finelli L., Munari A.; *“Novel eco-friendly random copolyesters of poly(butylene succinate) containing ether-linkages”*, *Reactive and Functional Polymers*, **2012**, 72, 303-310.

Göpferich A.; *“Mechanisms of polymer degradation and erosion”*, *Biomaterials*, **1996**, 17: 103.

Grima S., Bellon-Maurel V., Feuilloley P., Silvestre F.; *“Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations”*, *Journal of Polymers and the Environment*, **2002**, 8, 4: 183.

Gross R.A., Kalra B.; *“Biodegradable polymers for the environment”*, *Science*, **2002**, 297: 803.

Hopewell J., Dvorak R., Kosior E.; *“Plastics recycling: challenges and opportunities”*, *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, **2009**, 364: 2115.

Koning C., Van Duin M., Pagnoulle C., Jerome R.; *“Strategies for compatibilization of polymer blends”*, *Progress in Polymer Science*, **1998**, 23: 707-757.

Kozłowska A., Orłowski M., Majszyk J.; *“Thermal and Dielectric Properties of Biodegradable Poly(Butylene Sebacate-CO-Butylene Dilinoleate)”*, Reviews on Advanced Materials Science, **2007**, 14: 61-65.

Leibler L.; *“Theory of microphase separation in block copolymers”*, Macromolecules, **1980**, 13: 1602-1617.

Li S.; *“Degradation of biodegradable aliphatic polyesters”* Scaffolding in Tissue Engineering, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Ch. 23, **2006**.

Liu Z.; *“Edible films and coatings from starches”*, Innovations in food packaging, Elsevier, Amsterdam, pp 318, **2005**.

Lotti N., Finelli L., Siracusa V., Munari A., Gazzano M.; *“Synthesis and thermal characterization of poly(butylene terephthalate-co-thiodiethylene terephthalate) copolyesters”*, Polymer, **2002**, 43, 4355-4363.

Lucas N., Bienaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J.E.; *“Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques”*, Chemosphere, **2008**, 73: 429.

Luckachan G.E., Pillai C.K.S.; *“Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives”*, Journal of Polymer Environmental, **2011**, 19: 637.

Martuscelli E.; *“La storia dei polimeri: l'ipotesi macromolecolare di Staudinger”*, La Chimica e l'Industria, **1996**, 78: 735.

Mitrus M., Wojtowicz A., Moscicki L.; *“Biodegradable Polymers and Their Practical Utility”*, Thermoplastic Starch, Leon P.B.M. Janssen and Leszek Moscicki, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2009.

Mochizuki M., Hiramami M.; *“Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters”*, Polymers for Advanced Technologies, 1997, 8: 203.

Mudgal, S., Lyons, L., Bain, J. et al.; *“Plastic Waste in the Environment”*, Bio Intelligence Service, **2011** ([www.ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf](http://www.ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/plastics.pdf)).



Müller A.J., Balsamo V., Arnal M.L.; *“Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers”*, Advances in Polymer Science, **2005**, 190: 1.

Müller A.J., Balsamo V., Arnal M.L.; *“Crystallization in block copolymers with more than one crystallizable block”*, Lecture Notes in Physics, **2007**, 714: 229.

Odian G. G.; *“Principles of polymerization”*, McGraw-Hill, **1970**.

Okada M.; *“Chemical syntheses of biodegradable polymers”*, Progress in Polymer Science, **2002**, 27: 87.

Perdoncin S.; *“I biopolimeri nel confezionamento alimentare: stato dell’arte e prospettive dell’acido polilattico”*, Tesi di laurea, Università degli studi di Padova, **2008**.

PlasticsEurope; *“Plastics – the Facts”*, **2012**

(<http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012.aspx?FolID=2>).

Rizzarelli P.; *“Biodegradabilità di poliesteri sintetici”*, Tesi di dottorato, Università degli studi di Catania, **2000**.

Rudnik E.; *“Compostable Polymer Materials”*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.

Scheirs J.; *“Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications”*, John Wiley & Sons, **1997**.

Scott G.; *“Green polymers”*, Polymer Degradation and Stability, **2000**; 68: 1.

Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M.; *“Biodegradable polymers for food packaging: a review”*, Trends in Food Science & Technology, **2008**, 19: 634.

Siracusa V., Blanco I., Romani S., Tylewicz U., Rocculi P., Dalla Rosa M.; *“Poly(lactic acid)-Modified Films for Food Packaging Application: Physical, Mechanical, and Barrier Behaviour”*, Journal of Applied Polymer Science, **2012**, Vol. 125, E390.

Soccio M., Lotti N., Gazzano M., Govoni M., Giordano E., Munari A.; *“Molecular architecture and solid-state properties of novel biocompatible PBS-based copolyesters containing sulphur atoms”*, Reactive & Functional Polymers, **2012**, 72: 856.

Song J.H., Murphy R.J., Narayan R., Davies G.B.H.; *“Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics”*, Philosophical Transactions of the Royal Society B, **2009**, 364: 2127.

Srivastava R.K.; *“Novel methods to synthesize aliphatic polyesters of vivid architectures”*, Universitetservice US AB, Stockholm, **2005**.

Sweileh B.; *“Reazioni di Scambio in Sistemi Polimerici”*, Tesi di dottorato, Università degli studi di Bologna **1995**.

Thompson R.C., Moore C.J., vom Saal F.S., Swan S.H.; *“Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends”*, Philosophical Transactions of the Royal Society B, **2009**, 364: 2153.

Tserki V., Matzinos P., Pavlidou E., Vachliotis D., Panayiotou C.; *“Biodegradable aliphatic polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)”*, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91: 367.

Tuominen J., Kylmä J., Kapanen A., Venelampi O., Itavaara M., Seppä J.; *“Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact”*, Biomacromolecules, **2002**, 3: 445-455.

Varma I.K., Albertsson A.C., Rajkhowa R., Srivastava R.K.; *“Enzyme catalyzed synthesis of polyesters”*, Progress in Polymer Science, **2005**, 30: 949.

Velmathi S., Nagahata R., Takeuchi K.; *“Extremely Rapid Synthesis of Aliphatic Polyesters by Direct Poly condensation of 1:1 Mixtures of Dicarboxylic acids and Diols using Microwaves”*, Polymer Journal, **2007**, 39: 841–44.

Von Burkersroda F., Schedl L., Göpferich A.; *“Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion”*, Biomaterials, **2002**, 23: 4221.

Von Pogrell H.; *“Rolling out bioplastics in Europe”*, **2011**

([http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/experts-interviews/671\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/ecoap/about-eco-innovation/experts-interviews/671_en.htm)).

Yamamoto M., Witt U., Skupin G., Beimborn D., Muller R.J.; *“Biodegradable aliphatic–aromatic polyesters: Ecoflex”*, Biopolymers Polyesters, A. Steinbüchel, Y. Doi, Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Vol. 4, Ch. 3, **2002**.

Witt U., Yamamoto M., Seeliger U., Muller R.J., Warzelhan V.; *“Biodegradable polymeric materials: not the origin but the chemical structure determines biodegradability”*, Angewandte Chemie International Edition, **1999**, 38: 1438.

Woodings C.; *“NF New Fibres”*, **2001** ([www.technica.net/NF](http://www.technica.net/NF)).