

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Preparazione di una resina epossidica bio-based
e studio delle relative proprietà**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Silvia Tonelli

RELATORE

Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Dott.ssa Johanna Ertl

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Indice

Abstract.....	4
1. Introduzione	
1.1 Resine epossidiche	6
1.2 Agenti reticolanti e proprietà di resine epossidiche	9
1.3 Green Chemistry.....	10
1.4 Acido difenolico	13
1.5 Panoramica dei lavori precedenti	16
2. Scopo.....	22
3. Risultati e discussione	
3.1 Sintesi del glicidil etere del DPA da catecolo	25
3.2 Reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da catecolo	26
3.3 Reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da resorcinolo	27
3.4 Reticolazione dei prodotti epossidati	28
3.5 Scratch test	28
3.6 Prove di rilascio in soluzione	29
3.7 Prove di rigonfiamento (swelling) di DGEDPA da catecolo e resorcinolo	30
3.8 Uso di tre differenti reticolanti ed esecuzione delle analisi DSC.....	31
4. Parte sperimentale	
4.1 Solventi e reagenti	38
4.2 Caratterizzazione dei prodotti.....	38
4.3 Analisi DSC	38
4.4 Procedura di sintesi del derivato del DPA a partire da acido levulinico e catecolo.....	39
4.5 Procedura di sintesi del derivato del DPA a partire da acido levulinico e resorcinolo	41

4.6	Procedura di sintesi del glicidil tosilato a partire da glicerolo.....	43
4.7	Procedura di sintesi del diglicidil etere del DPA da catecolo.....	44
4.8	Procedura di sintesi della reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da catecolo	45
4.9	Procedura di sintesi della reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da resorcinolo	46
4.10	Preparazione dei campioni per l'esecuzione dei test successivi.....	47
4.11	Procedura per l'esecuzione delle analisi termiche.....	48
4.12	Metodologia per l'esecuzione dei test di pencil hardness.....	49
4.13	Metodologia per l'esecuzione dei test di migrazione	49
4.14	Metodologia per l'esecuzione dei test di migrazione in condizione di sterilizzazione	50
4.15	Metodologia per l'esecuzione dello swelling test.....	50
5.	Conclusioni.....	51
6.	Ringraziamenti	53
7.	Bibliografia.....	54

Abstract

Epoxy resins are very diffused materials due to their high added value deriving from high mechanical proprieties and thermal resistance; for this reason they are widely used both as metallic coatings in aerospace and in food packaging. However, their preparation uses dangerous reagents like bisphenol A and epichlorohydrin respectively classified as suspected of causing damage to fertility and to be carcinogen. Therefore, to satisfy the ever-growing attention to environmental problems and human safeness, we are considering alternative “*green*” processes through the use of reagents obtained as by-products from other processes and mild experimental conditions, and also economically sustainable and attractive for industries.

Following previous results, we carried out the reaction leading to the formation of diphenolic acid (DPA), its allylation and the following epoxidation of the double bonds, all in aqueous solvent. In a second step the obtained product were cross-linked at high temperature with and without the use of hardeners. Then, on the obtained resin, some tests were performed like release in aqueous solution, scratch test and DSC analysis.

Abstract

Le resine epossidiche rappresentano materiali molto diffusi grazie al loro alto valore aggiunto derivante dalle buone proprietà meccaniche e di resistenza termica; per questo motivo vengono utilizzate ampiamente sia come rivestimenti metallici in campo aerospaziale, sia nel packaging alimentare. Tuttavia il loro processo di sintesi utilizza reagenti pericolosi come bisfenolo A ed epicloridrina catalogati come sospetto di provocare danni alla fertilità il primo e cancerogena la seconda. Perciò, per soddisfare la sempre crescente attenzione verso problematiche ambientali e di sicurezza, si stanno valutando alternative “*green*” al processo tramite l’utilizzo di reagenti ottenuti come sottoprodotti da altre lavorazioni e condizioni sperimentali blande, quindi anche economicamente sostenibili ed appetibili in campo industriale.

Considerando risultati precedentemente ottenuti, durante questo lavoro di tesi si sono eseguiti gli stadi di reazione che portano alla formazione dell’acido difenolico (DPA), la sua allilazione e la successiva epossidazione dei doppi legami ottenuti, il tutto in solvente acquoso. In un secondo momento si è proceduto con la reticolazione ad alta temperatura in presenza o meno di induritori. Sulla resina ottenuta si sono poi eseguiti alcuni test di rilascio in soluzione acquosa, di resistenza alla scalfittura ed analisi DSC.

1. Introduzione

1.1 Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono polimeri termoindurenti, cioè infusibili ed altamente reticolati e posseggono ottime prestazioni grazie all'alto modulo elastico, alla durabilità e alla resistenza a sollecitazioni termiche e ad attacchi chimici.

In particolare, le resine epossidiche vengono così chiamate poiché il precursore contiene una funzionalità epossidica che, come si vede in figura 1.1, è una struttura ciclica formata da due atomi di carbonio e uno di ossigeno. L'alta tensione dell'anello comporta una elevata reattività che si traduce in una grande tendenza alla sua apertura sia per attacco acido che basico permettendo di farlo reagire facilmente con altri gruppi funzionali, come il gruppo ossidrilico o amminico, dando, come risultato, materiali estremamente versatili.^{[1] [2] [3]}

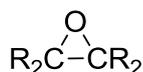


Figura 1.1 Struttura di una funzionalità epossidica

Le resine epossidiche prodotte a livello industriale si ottengono a partire da bisfenolo A ed epicheloridrina entrambi considerati pericolosi per l'uomo.

Il bisfenolo A si ottiene dalla reazione tra due molecole di fenolo ed una di acetone a 50°C ed in ambiente acido come mostrato in figura 1.2; il bisfenolo A precipita e può quindi essere filtrato e lavato con toluene per rimuovere il fenolo non reagito che così può essere riciclato nel processo. Il prodotto è poi cristallizzato in etanolo acquoso.^[4]

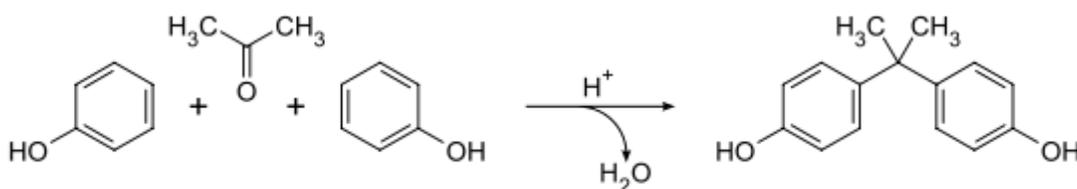


Figura 1.2 Sintesi industriale del Bisfenolo A

L'epicloridrina, invece, si produce per clorurazione del propilene a temperatura maggiore di 500°C; si ottiene il cloruro allylico che reagendo con acido ipocloroso dà una miscela 3:1 di 1,3-dicloro glicerolo e 1,2-dicloro glicerolo. Queste due molecole vengono fatte reagire con idrossido di sodio producendo l'epicloridrina. Gli stadi di reazione sono schematizzati in figura 1.3.^[5]

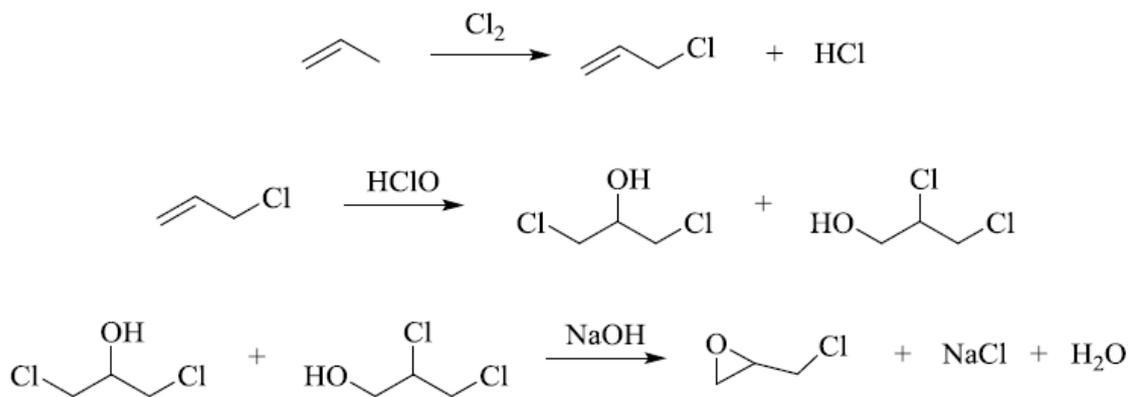


Figura 1.3 Sintesi industriale dell'epicloridrina

L'utilizzo di propilene derivante da fonti fossili, quindi esauribili e la scarsa selettività dei primi due passaggi di reazione, sta spingendo affinché si impieghino reagenti ottenibili da fonti rinnovabili come il glicerolo, sottoprodotto della sintesi del biodiesel, e simile in struttura all'epicloridrina (entrambi infatti hanno uno scheletro con tre atomi di carbonio).

La reazione che vede coinvolti epicloridrina e fenolo in ambiente basico è schematizzata in figura 1.4.^[6]

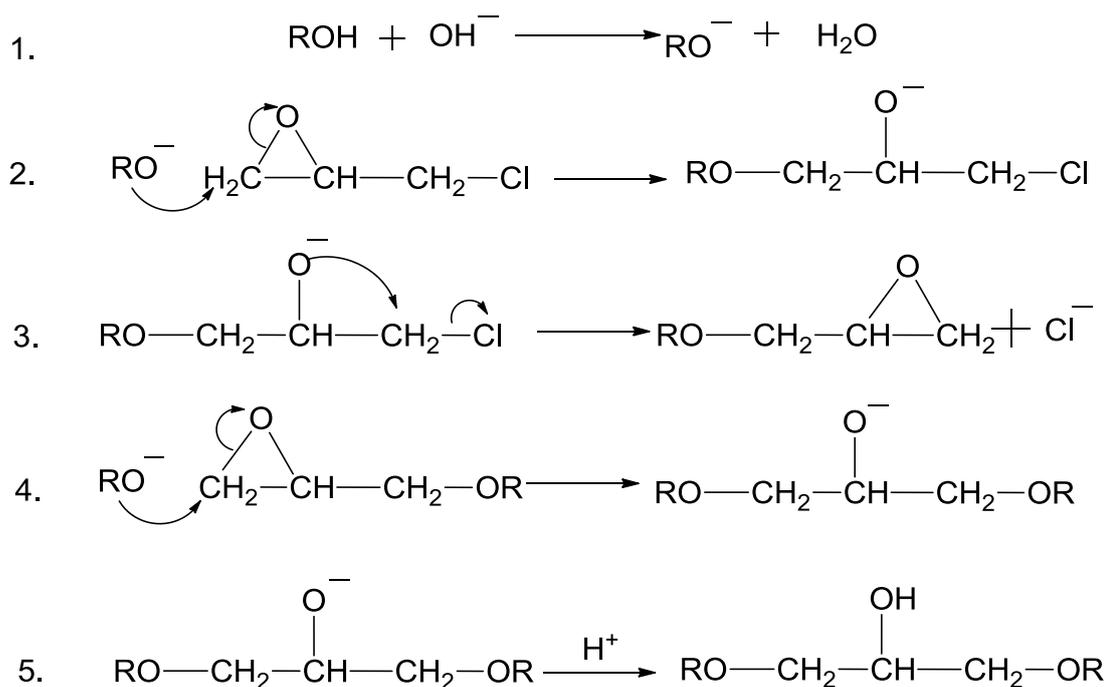


Figura 1.4 Stadi di reazione di sintesi di resine epossidiche

La reazione è costituita da diversi stadi: 1) la formazione dell'anione fenossido ad opera della base; 2) la reazione del gruppo epossidico dell'epicloridrina con l'anione fenossido; 3) l'eliminazione del cloruro che porta alla formazione del glicidil etere; 4) la reazione del gruppo epossidico del glicidil etere con un altro anione fenossido; 5) la formazione del gruppo ossidrilico per protonazione.

Se, al posto di fenolo, si usa il bisfenolo A, questo, avendo due gruppi funzionali, costituirà il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA) rappresentato in figura 1.5.^[1]

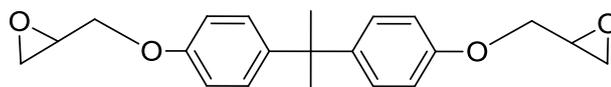


Figura 1.5 Struttura del diglicidil etere del bisfenolo A

Questo, poi, reagisce con altro bisfenolo A deprotonato ed epicloridrina portando alla formazione di un oligomero lineare. E' necessario che i gruppi terminali di tale oligomero siano epossidici, e ciò si ottiene conducendo la reazione in eccesso di epicloridrina.

La struttura dell'oligomero finale ottenuto è riportata in figura 1.6.^[6]

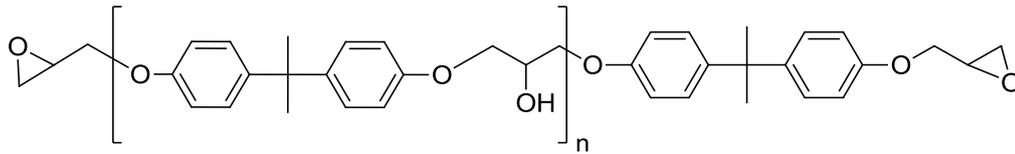


Figura 1.6 Struttura dell'oligomero epossidico

1.2 Agenti reticolanti e proprietà di resine epossidiche

Il processo di reticolazione di una resina termoindurente trasforma un materiale a medio-basso peso molecolare in un solido dal peso molecolare idealmente infinito. Nei primi stadi, la cinetica di reazione viene controllata dalla reattività dei gruppi reagenti che, con il procedere della reazione, tendono ad aggregarsi in catene più lunghe dando luogo a polimeri. Trascorso un tempo sufficientemente lungo, le catene si legano completamente tra loro generando così una rete di peso molecolare virtualmente infinito.

Le resine epossidiche non raggiungono un buon livello di reticolazione solo con il calore, ma è necessario aggiungere degli agenti reticolanti come: mono- o di-anidridi o poliammidi, ammine terziarie, poliammine alifatiche ed aromatiche.

Le ammine alifatiche danno reazioni di reticolazione più veloci che possono essere condotte a temperatura ambiente, conferiscono eccellenti caratteristiche fisiche, di resistenza chimica ed ai solventi; mentre quelle aromatiche sono meno reattive e necessitano di tempi e temperature maggiori, ma conseguentemente danno una maggiore temperatura di distorsione al calore e data la struttura aromatica conferiscono maggiore rigidità.

Le anidridi, invece, sono meno reattive e portano a reazioni meno esotermiche e, per questo, necessitano di un accelerante, spesso un'ammina terziaria. La reazione si svolge ad alta temperatura, per tempi lunghi che conferiscono proprietà come una maggior stabilità termica, ottime proprietà di isolamento elettrico e buona resistenza chimica.

Le poliammidi hanno un comportamento analogo alle ammine alifatiche polifunzionali: la reticolazione avviene a temperatura ambiente, ma i tempi di conduzione sono maggiori, tuttavia conferiscono una maggiore adesione, alta viscosità. I prodotti ottenuti sono di colore scuro e perdono velocemente resistenza e capacità di isolamento con l'aumento della temperatura, per questo il loro campo di utilizzo è ristretto ad applicazioni sotto i 65°C.^[7]

Le principali proprietà delle resine epossidiche dopo la fase di indurimento sono:

- Ottima adesione sulle superfici, derivante dalla presenza dei gruppi ossidrilici polari contenuti nella resina, i quali creando interazioni con le superfici, soprattutto metalliche, danno un'elevata adesione con esse;
- Ottima resistenza agli agenti chimici, in quanto lo scheletro della resina non contiene gruppi funzionali soggetti ad ossidazione o idrolisi;
- Buona resistenza termica, in quanto la struttura reticolata e la presenza degli anelli aromatici del bisfenolo A, produce un materiale tridimensionale termoindurente e rigido;
- Buone proprietà meccaniche, dovute sempre alla struttura rigida reticolata ed alla presenza di legami covalenti relativamente forti carbonio-carbonio, carbonio-ossigeno e carbonio-azoto;
- Ottimo isolamento elettrico, in quanto non sono presenti zone di coniugazione lungo le catene della resina, che permettono il passaggio di elettroni.

Come tutti gli altri materiali polimerici, tramite l'aggiunta di additivi, queste proprietà possono essere modificate o migliorate così da rendere queste resine maggiormente idonee a moltissimi impieghi, tra i quali: rivestimenti di superfici anche nel settore alimentare, adesivi, utensili, laminati, matrici per compositi con fibre di carbonio e fibre di vetro, componenti elettrici ed elettronici, componentistica per il settore aeronautico.

1.3 Green Chemistry

Il Summit della Terra, tenutosi a Rio de Janeiro dal 3 al 14 giugno 1992, è stato la prima conferenza mondiale dei Capi di Stato sull'ambiente; all'indomani della conferenza di Rio de Janeiro l'Europa ha varato un documento che fa propri i principi dello sviluppo sostenibile ed è definito come Il V Programma di azione dell'ambiente dell'Unione Europea "Per uno sviluppo durevole e sostenibile". In questa ratifica si insiste sulla necessità di razionalizzare e ridurre i consumi di risorse e fare in modo che lo sviluppo non alteri negativamente l'ambiente. Come è infatti riportato:

“Il termine sostenibile utilizzato nel presente documento si riferisce a una politica e a una strategia per perseguire lo sviluppo economico e sociale che non rechi danno all’ambiente e alle risorse naturali dalle quali dipendono il proseguimento dell’attività umana e lo sviluppo futuro”.

La questione del rispetto dell’ambiente e della razionalizzazione delle risorse è emersa già dagli anni sessanta del secolo scorso quando gli Stati Uniti d’America introdussero le prime forme di controllo sulle attività che in maniera diretta o indiretta influenzano l’ambiente.

Tuttavia solo alla fine del’900 venne coniato il termine *Green Chemistry* che prevede di fare innovazione scientifica e tecnologica eliminando le sostanze pericolose e cioè, integrando l’industria chimica con l’utilizzo di materie prime naturali e rinnovabili e quindi meno dannose per l’ambiente e la salute dell’uomo.

Infatti si era ormai capito che le leggi per combattere l’inquinamento emesse nei decenni precedenti e che agiscono a posteriori, cioè quando l’inquinamento si è già verificato, pur dando un grosso risultato in termini di miglioramento dell’ambiente, non risultavano più sufficienti ma era piuttosto necessaria una prevenzione dei danni ambientali.

La *Green Chemistry* dunque è un nuovo approccio tecnologico che applica principi innovativi nella progettazione di processi chimici industriali e che oggi costituisce uno strumento fondamentale per conseguire uno sviluppo industriale sostenibile, prevenendo e riducendo sostanzialmente l’inquinamento e l’impatto ambientale delle industrie. L’approccio della *Green Chemistry* promuove la progettazione, la fabbricazione e l’impiego di sostanze chimiche e processi che eliminano o riducono l’utilizzo o la generazione di sostanze nocive per l’ambiente o per la salute umana.

Solitamente i residui prodotti dalle industrie durante la preparazione di prodotti chimici vengono trattati con appositi sistemi che hanno lo scopo di smaltire tali rifiuti e di eliminare l’impatto ambientale ad essi connesso solo al termine dell’intero processo produttivo. La *Green Chemistry* si propone di fornire quegli strumenti che consentano di rispondere alle nuove esigenze ambientali con lo scopo di ridurre l’impatto ambientale dei prodotti e dei processi dell’industria chimica a monte del problema.

I 12 principi della *Green Chemistry* sono:

1. Prevenzione: Meglio prevenire l’inquinamento piuttosto che intervenire per ridurlo dopo che lo si è prodotto;

2. Economia atomica: I metodi di sintesi devono essere progettati in modo da massimizzare l'incorporazione di tutti gli atomi usati nel processo all'interno del prodotto finale;
3. Reazioni chimiche meno pericolose: La sintesi di prodotti chimici deve essere progettata in modo da utilizzare e generare sostanze che abbiano una tossicità nulla o bassa per la salute umana o per l'ambiente;
4. Prodotti chimici più sicuri: I prodotti chimici devono essere progettati in maniera da mantenere la propria funzione desiderata e l'efficacia minimizzando la tossicità;
5. Solventi e co-reagenti più sicuri: L'uso di solventi e di prodotti ausiliari deve essere reso non necessario e se ciò è impossibile deve essere reso innocuo;
6. Efficienza energetica: Il consumo energetico dei processi chimici deve essere minimizzato per ragioni economiche ed ambientali. Se possibile le sintesi devono essere realizzate a temperatura e pressione ambiente;
7. Materie prime rinnovabili: Ogni volta che sia tecnicamente ed economicamente possibile, le materie prime devono provenire da fonti rinnovabili;
8. Riduzione dei derivati: Le derivatizzazioni non necessarie devono essere eliminate o minimizzate perché tali passaggi richiedono reagenti addizionali e generano residui;
9. Catalisi: I reattivi catalitici sono preferibili ai reattivi stechiometrici;
10. Sostanze non persistenti nell'ambiente: I prodotti chimici devono essere progettati in modo che al termine della loro vita utile non siano persistenti nell'ambiente e che i loro prodotti di degradazione siano innocui;
11. Analisi in tempo reale dei processi chimici: Devono essere sviluppate metodologie analitiche che consentano il controllo ed il monitoraggio dei processi in tempo reale, prima della formazione di sostanze indesiderate;
12. Chimica più sicura per la prevenzione degli incidenti: Le sostanze e la forma in cui vengono utilizzate nei processi chimici devono essere scelte in modo da minimizzare il rischio di incidenti chimici.^[8]

Oltre a questi principi può essere vantaggioso affiancare alcuni indici utili nell'analizzare la sostenibilità di una reazione, che sono:

- *Fattore E*: è definito come il rapporto in peso (Kg / Kg) tra quantità di sottoprodotti ottenuti in una sintesi rispetto ad 1 Kg di prodotto desiderato. Spesso, per riuscire ad avere un prodotto, sono necessari dei passaggi intermedi, come protezione/deprotezione dei gruppi funzionali, purificazione, estrazione, ecc., che possono generare dei sottoprodotti che devono necessariamente essere in seguito smaltiti, con relative conseguenze sull'ambiente e sulla salute;
- *Economia atomica*: tale concetto in ambito della *Green Chemistry* dovrebbe scalzare quello di resa, visto che quest'ultima incentra la propria attenzione solamente sulle moli di prodotto rispetto a quelle di reagente, ignorando completamente la formazione di sottoprodotti (magari anche tossici o pericolosi) che possono essere eventualmente generati. L'economia atomica percentuale è definita come:

$$\% \text{ Atom economy} = \frac{\text{Peso molecolare dei prodotti desiderati}}{\text{Peso molecolare di tutti i reagenti}} \times 100$$

- *Sostenibilità*: dove per processo sostenibile si intende una reazione che non compromette né l'ambiente, né le generazioni future.

1.4 Acido difenolico

La necessità di una chimica più “verde” e sostenibile ha spinto la ricerca verso lo studio di materiali “bio” anche per quanto riguarda le resine epossidiche.

Le caratteristiche di resistenza al calore ed elettrica dei composti organici, sono generalmente attribuite alla presenza di sistemi aromatici. Molti dei composti aromatici presenti in natura possono derivare dalla lignina ed è per questo motivo che si sta valutando una via per applicare questo composto macromolecolare alla sintesi di resine epossidiche legando i suoi derivati direttamente alle resine stesse, oppure modificandoli per migliorare la loro reattività ed epossidarli in un secondo momento. Si sta dunque valutando la possibilità di estrarre composti naturali dalla lignina o altri scarti di

lavorazioni, per poi poter sostituire i reagenti pericolosi coinvolti nella sintesi industriale delle resine epossidiche.

In accordo con quanto detto finora sull'importanza della tutela ambientale, alcune molecole sono state indagate per una possibile sostituzione industriale; tra queste vi è l'acido levulinico.

Questa preziosa molecola piattaforma possiede infatti una particolare struttura caratterizzata da due gruppi funzionali altamente reattivi che permettono un grande numero di trasformazioni sintetiche. La molecola in oggetto è rappresentata in figura 1.7.

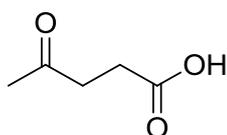


Figura 1.7 Struttura dell'acido levulinico

Nell'acido levulinico sono presenti sia una funzionalità carbossilica che un gruppo chetonico. Questa molecola è molto solubile in acqua, alcoli, esteri, chetoni ed eteri.

A dispetto del suo status di specialità chimica costosa e del mercato relativamente ristretto, l'acido levulinico e i suoi derivati hanno trovato la possibilità di essere utilizzati in settori molto diversificati.

La sua sintesi non è difficoltosa e consiste nel trattamento disidratante di biomassa o carboidrati con acidi. L'acido levulinico si può anche produrre tramite idrolisi di esteri acetil succinati, idrolisi di alcol furfurilico o per ossidazione di chetoni con ozono, ma la sintesi più *green* prevede l'utilizzo di cellulosa ricavata da scarti della produzione di carta o tabacco.

L'acido levulinico industrialmente viene fatto reagire con due molecole di fenolo usando come catalizzatore un acido di Brønsted, solitamente acido cloridrico, per ottenere l'acido difenolico (DPA). La reazione si svolge a più di 60°C per almeno 60 ore, in eccesso di fenolo.^[9]

Questo prodotto, riportato in figura 1.8, è una molecola aromatica ed irritante, per cui è necessario adoperarla utilizzando le corrette dotazioni di sicurezza.

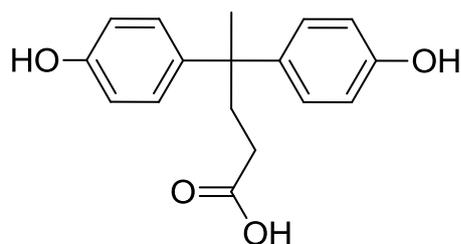


Figura 1.8 Struttura dell'acido difenolico

Data la sua struttura analoga a quella del bisfenolo A, può trovare diverse applicazioni nella produzione di polimeri ed altri materiali, e può essere utilizzato, al posto di quest'ultimo, in molte applicazioni. Tuttavia, per diverso tempo, il minor prezzo del bisfenolo A ha limitato l'affermarsi del DPA sul mercato, essendo questo sfavorito dall'alto costo di produzione dell'acido levulinico. L'avvento, però, di una sintesi di acido levulinico economicamente sostenibile ha permesso la sua diffusione ad un costo accettabile per cui ha riportato sul mercato a un prezzo competitivo anche l'acido difenolico. Da questo si sono poi sviluppate numerose applicazioni per quel che concerne i materiali polimerici altamente reticolati.^[16]

Tuttavia, per porre maggiore attenzione alle problematiche sollevate dalla *Green Chemistry*, si è scelto di far reagire l'acido levulinico con catecolo (orto di-idrossibenzene) e resorcinolo (meta di-idrossibenzene) per formare un prodotto analogo all'acido difenolico.

La scelta di ottenere un suo analogo per reazione di acido levulinico con catecolo o resorcinolo deriva dal fatto che il catecolo si ottiene per reazione del glucosio, il resorcinolo dalla lavorazione del legno: anche questi reagenti dunque si ottengono da materiali rinnovabili o scarti di lavorazione in pieno accordo con i principi della *Green Chemistry*. Una rappresentazione della loro struttura è data in figura 1.9.

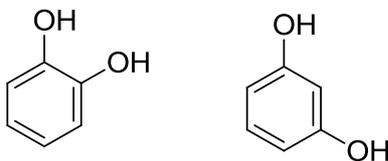


Figura 1.9 Strutture di catecolo e resorcinolo

1.5 Panoramica dei lavori precedenti

- Sintesi di derivati dell'acido difenolico a partire da composti difenolici di provenienza naturale

Poiché la reattività di questi composti naturali è simile a quella del fenolo, si può pensare che reagiscano con un meccanismo di reazione simile a quello raffigurato in figura 1.10 e che le condizioni di reazione usate siano analoghe a quelle per la sintesi del DPA.^[10]

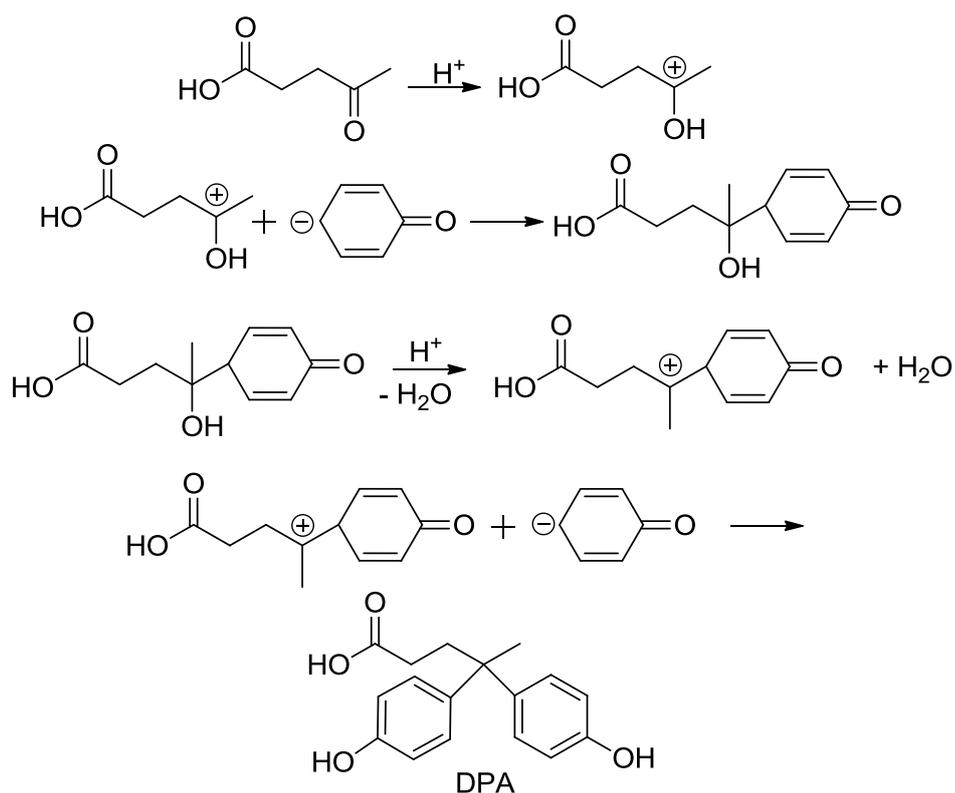


Figura 1.10 Sintesi del DPA tramite reazione dell'acido levulinico con il fenolo

E' noto che il fenolo possiede un gruppo ossidrilico che mostra un forte effetto elettron-donatore^[3], mentre l'acido levulinico in ambiente acido ha carattere elettrofilo. I due dunque reagiscono dando l'acido monofenolico, che in presenza di altro acido minerale reagisce con una seconda molecola di fenolo formando l'acido difenolico. La reazione prevede quindi l'utilizzo di due moli di fenolo per ogni mole di acido levulinico.

I composti naturali utilizzati in questo lavoro sono costituiti da anelli aromatici disostituiti per cui la loro reattività sarà influenzata dalla combinazione delle capacità attivanti e orientanti dei diversi sostituenti presenti sull'anello.

Nello svolgere la reazione si sono utilizzate le condizioni sperimentali che portassero alla costituzione della molecola con i gruppi ossidrilici in posizione para rispetto alla posizione di attacco dell'acido levulinico sull'anello aromatico in modo da poter ottenere nei successivi stadi il corrispondente diglicidil etere lineare.

- *Sintesi del derivato dell'acido difenolico a partire da acido levulinico e catecolo*

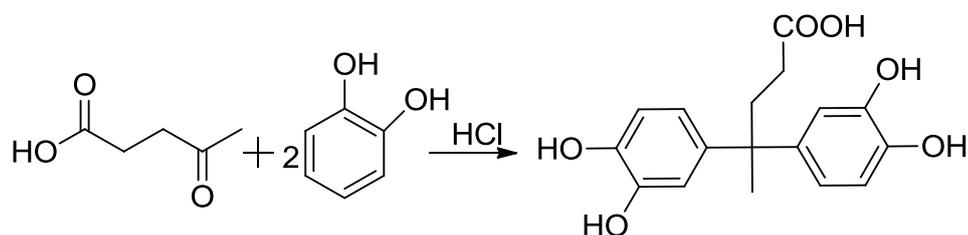


Figura 1.11 Sintesi del derivato del DPA da catecolo

Il catecolo è un composto aromatico che ha due sostituenti ossidrilici in posizione orto uno rispetto all'altro e, dal momento che il gruppo -OH è orto e para orientante tutte le posizioni dell'anello risultano ugualmente attivate come mostrato in figura 1.12.

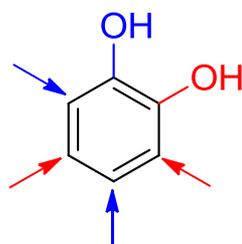


Figura 1.12 Risultato degli effetti additivi dei sostituenti sull'anello aromatico del catecolo

La reazione procede sotto agitazione magnetica per 24 ore a temperatura inferiore ai 90°C per evitare la decomposizione del catecolo poco stabile a temperature superiori ai 100°C. Il rapporto stechiometrico tra acido levulinico e catecolo è 1:2. Al termine della reazione, quando la soluzione ha raggiunto la temperatura ambiente, si è proceduto con la purificazione.^[18]

La fase di purificazione consiste nell'eseguire tre estrazioni con etil acetato (EtOAc) per separare il prodotto ed il reagente non reagito dalla soluzione acquosa acida di reazione. Successivamente si lava la fase organica con acqua per togliere tutto l'acido rimasto; si

aggiunge bicarbonato di sodio (NaHCO_3) al 10% fino ad osservare un cambiamento di colore da arancione a verde-blu scuro, ciò indica che il prodotto, più acido del reagente non reagito, è passato in fase acquosa. Questo passaggio permette di eliminare il catecolo non reagito e quindi di poterlo riciclare all'interno del processo. Poi si lava due volte la fase acquosa con etil acetato per eliminare anche le ultime tracce di catecolo e si acidifica con acido cloridrico al 37% fino ad osservare un nuovo viraggio di colore da verde-blu ad arancione per riportare il prodotto in fase organica. Si lava più volte la fase organica con acido cloridrico al 10% estraendo con etere etilico, in questo modo si elimina l'acido levulinico non reagito. La fase organica è quindi evaporata a pressione ridotta per eliminare i solventi organici volatili, poi asciugata in stufa a 110°C per alcune ore. A seguito delle operazioni di purificazione il prodotto di reazione da fluido molto viscoso si presenta come un solido di colore giallo ambrato, puro all'NMR.

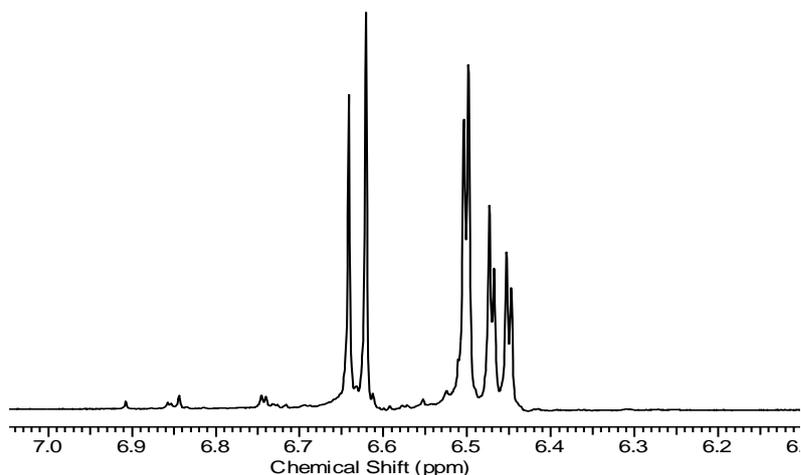


Figura 1.13 Ingrandimento della zona aromatica dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del DPA da catecolo

- Sintesi del derivato dell'acido difenolico a partire da acido levulinico e resorcinolo

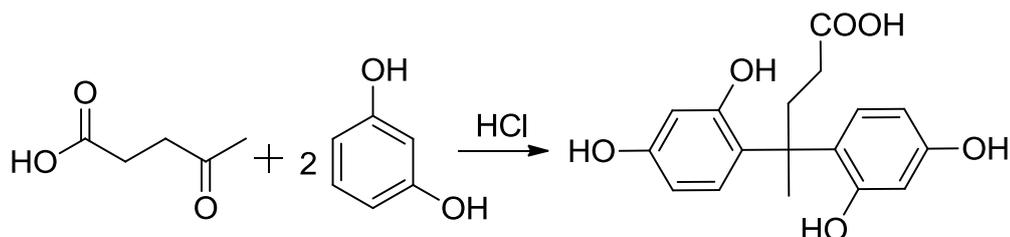


Figura 1.14 Sintesi del derivato del DPA da resorcinolo

Il resorcinolo è un composto aromatico che ha due sostituenti ossidrilici in posizione meta uno rispetto all'altro e, dal momento che il gruppo -OH è orto e para orientante è facile dedurre che i due gruppi agiscono in maniera sinergica nell'attivazione dell'anello come evidenziato in figura 1.15.

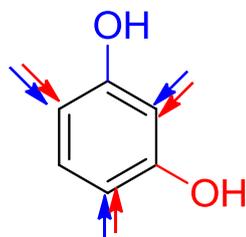


Figura 1.15 Risultato degli effetti additivi dei sostituenti sull'anello aromatico del resorcinolo

Anche con l'utilizzo di questo reagente per la sintesi del prodotto, è prevedibile che non si abbiano problemi di isomeria dal momento che la sostituzione sulla posizione al centro fra i due gruppi ossidrilici è impedita a causa dell'ingombro sterico degli -OH, mentre, grazie alla simmetria della molecola, i possibili attacchi su una delle altre posizioni attivate sono equivalenti.

La reazione è stata condotta per tre giorni alla temperatura di 100°C in modo tale da ottenere la resa maggiore possibile. Il rapporto stechiometrico tra acido levulinico e resorcinolo è stato mantenuto 1:2. Al termine della reazione, quando la soluzione ha raggiunto la temperatura ambiente, si è proceduto con la purificazione.

La fase di purificazione consiste nell'eliminare la soluzione acquosa acida, prima evaporandola a pressione ridotta, poi tirando a secco alla pompa da vuoto. In seguito si scioglie il prodotto solido nella minima quantità di n-butanolo sotto agitazione magnetica. Questi possedendo entrambi gruppi -OH hanno una buona miscibilità, inoltre il butanolo ha una temperatura di ebollizione di 118°C e quindi non risulta volatile nei passaggi successivi.

A questo punto si aggiunge ferro tricloruro e si agita la soluzione a temperatura ambiente per un'ora, poi sempre agitando magneticamente si scalda la soluzione a 70°C sempre per un'ora. Questo reagente si lega al resorcinolo non reagito portandolo in soluzione acquosa e permettendo così la sua separazione dal prodotto desiderato.

Successivamente si aggiungono 100 ml di acqua distillata e si eseguono due estrazioni con diclorometano per recuperare il prodotto rimasto in fase organica. Infine si eseguono tre lavaggi con una soluzione di acqua salata satura (brine) per riformare ferro tricloruro

non reagito e altri tre lavaggi con acqua distillata per eliminarlo completamente dalla soluzione, dal momento che interferirebbe nelle analisi magnetiche successive. La fase organica è quindi evaporata a pressione ridotta per eliminare i solventi organici volatili, poi asciugata in muffola a 150°C per due ore.

A seguito delle operazioni di purificazione il prodotto da fluido molto viscoso si presenta come un solido di colore rosso scuro.

Il prodotto è stato poi caratterizzato tramite analisi $^1\text{H-NMR}$. Il riconoscimento della struttura della molecola si è basato principalmente sull'osservazione dei picchi nella zona degli aromatici.

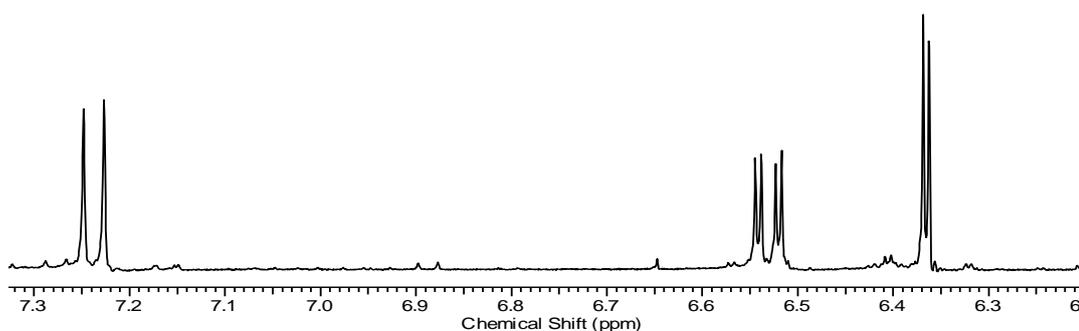


Figura 1.16 Ingrandimento della zona aromatica dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del DPA da resorcinolo

- *Reazione di tosilazione del glicerolo a glicidil tosilato*

La reazione riportata in figura 1.17 ci permette di ottenere un prodotto di tipo epossidico recante un ottimo gruppo uscente, quale il tosilato.

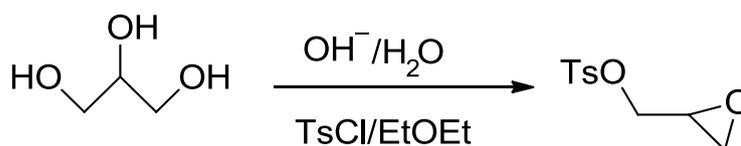


Figura 1.17 Tosilazione del glicerolo a glicidil tosilato

Studi precedenti hanno dimostrato che per condurre la reazione è conveniente utilizzare un sistema di reazione bifasico, in cui il glicerolo viene sciolto in una soluzione acquosa basica, mentre il tosil cloruro è solubilizzato in un solvente organico in cui sia solubile

anche il prodotto, ma non la base, nel caso in esame dietilere. La reazione si svolge a bagno maria in acqua fredda dove, sotto agitazione magnetica, si scioglie il glicerolo in una soluzione acquosa basica di idrossido di sodio al 33%; quando tutta la base risulta sciolta e la soluzione appare omogenea, si trasferisce goccia a goccia, tramite imbuto sgocciolatore, tosil cloruro (TsCl) precedentemente sciolto in dietilere. Vista la bassa temperatura di ebollizione del solvente, corrispondente a 34°C, il calore di reazione è stato tale da portare il dietilere all'ebollizione, per questo motivo è stato necessario utilizzare un efficace refrigerante a ricadere. Si lascia quindi procedere la reazione a riflusso per due ore sempre sotto forte agitazione magnetica. Al termine della reazione si è notata la presenza di un solido non solubile in nessuna delle due fasi e quando la soluzione ha raggiunto la temperatura ambiente, si è proceduto con la fase di purificazione.^[11]

La purificazione consiste in una filtrazione sottovuoto tramite filtro buchner per eliminare il tosil cloruro non reagito e quindi potenzialmente riciclabile alla fine del processo; mentre i cristalli color bianco sono il prodotto desiderato, glicidil tosilato, ed un sottoprodotto di reazione, il glicerolo tri-tosilato, che comunque non interferisce negli stadi successivi. Questi vengono asciugati alla pompa da vuoto per due ore.

Il prodotto è stato poi caratterizzato tramite analisi ¹H-NMR. Il riconoscimento della struttura della molecola si è basato sull'individuazione degli idrogeni epossidici rispettivamente a 2,59 (H_h) e 2,81 (H_g) ppm. Lo spettro del prodotto ottenuto è riportato in figura 1.18.

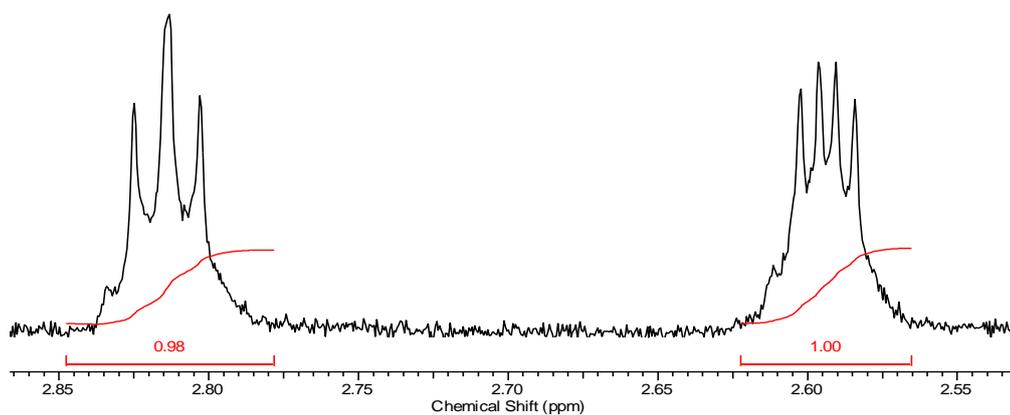


Figura 1.18 Zona epossidica dello spettro ¹H-NMR del glicidil tosilato

2. Scopo

Questo lavoro si è focalizzato sullo studio di resine epossidiche, materiali coinvolti in un grande numero di applicazioni. Allo stato attuale la loro sintesi prevede l'utilizzo di reagenti pericolosi per l'uomo oltre che per l'ambiente, inoltre uno di questi, il bisfenolo A è ancora completamente legato all'industria petrolchimica dalla quale si ricavano i reagenti necessari alla sua preparazione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi, che si inserisce in un progetto di ricerca più ampio già avviato all'interno del Dipartimento, consiste nell'ottimizzazione di una via di sintesi alternativa di resine epossidiche a partire da prodotti di derivazione naturale presenti in larga scala. Questo si traduce in un duplice vantaggio: in primo luogo si potrebbero abbattere i costi dovuti all'approvvigionamento di materie prime, rendendo il processo competitivo sul mercato a vantaggio delle aziende; in secondo luogo riutilizzando scarti di produzioni industriali o agricole si elimina il problema del loro smaltimento e del costo ad esso associato.

Le molecole prese in esame sono state: acido levulinico, catecolo e resorcinolo, tutte rinnovabili ed ampiamente diffuse. Dalla reazione tra questi reagenti si ottiene un derivato dell'acido difenolico, buon candidato per la sostituzione del bisfenolo A grazie alla similarità delle loro strutture.

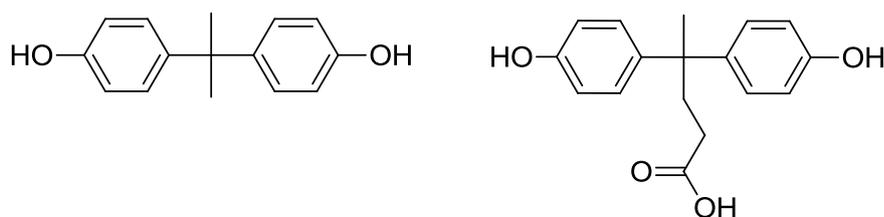


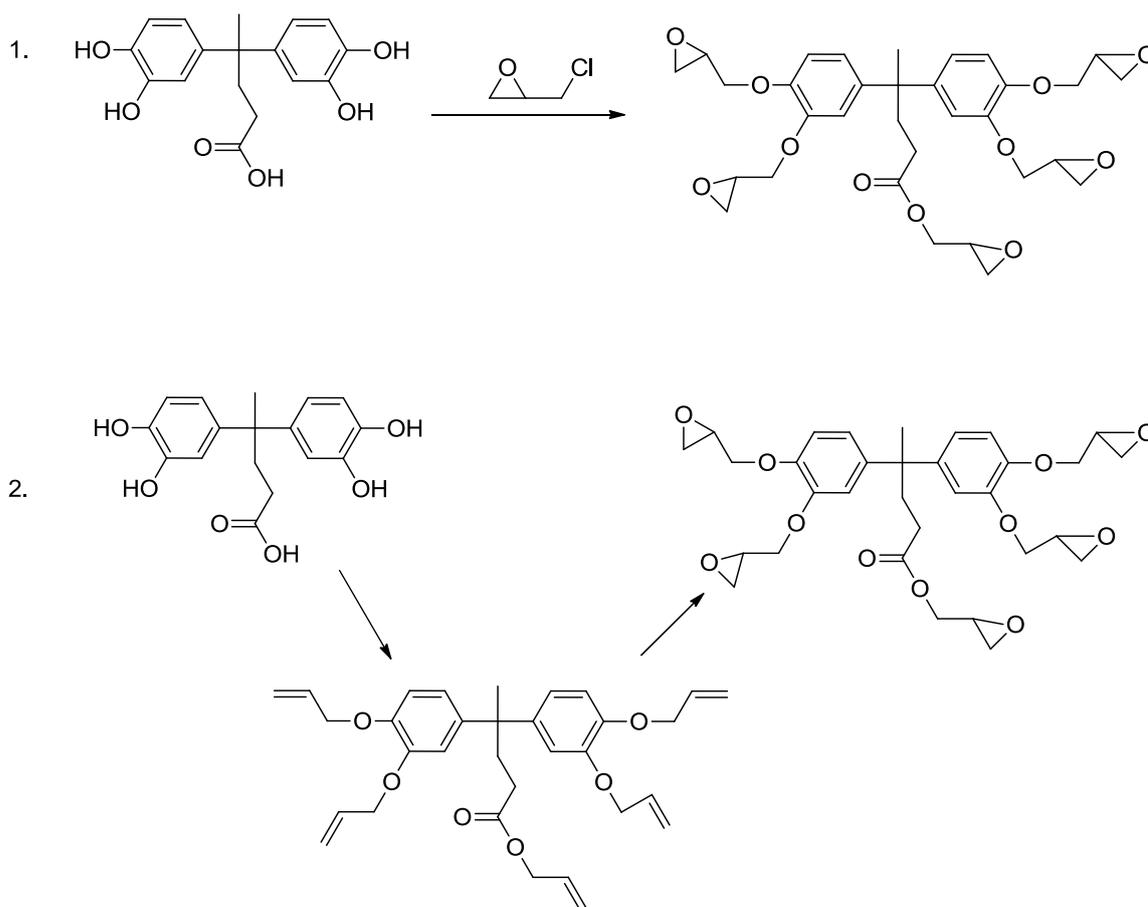
Figura 2.1 Struttura del bisfenolo A e dell'acido difenolico

In un precedente lavoro queste molecole sono state confrontate per ciò che concerne la possibilità di formare i rispettivi diglicidil eteri. Questo permette la potenziale formazione di un prepolimero epossidico totalmente proveniente da fonte rinnovabile.

Un precursore del diglicidil etere del bisfenolo A deve possedere un "core" formato da un ciclo aromatico in grado di garantire rigidità, inerzia chimica e termica al prodotto finale, e non deve contenere catene alchiliche lunghe poiché queste abbassano le proprietà meccaniche della resina ottenuta aumentandone la flessibilità.

Per questo motivo si è pensato di utilizzare resorcinolo e catecolo. Queste molecole possiedono un anello aromatico e possono essere successivamente funzionalizzate sfruttandone gli ossidrili fenolici.

Al fine di ottenere un diepossido con struttura simile al diglidil etere del bisfenolo A a partire dai substrati scelti, sono possibili due vie. Una è l'epossidazione diretta con epicloridrina degli ossidrili aromatici (1), l'altra è la sequenza sintetica di allilazione degli ossidrili aromatici seguita dall'epossidazione dei doppi legami ottenuti (2).



La prima via, che rispecchia la sintesi industriale del diglidil etere del bisfenolo A, porta alla formazione del prodotto desiderato in un unico passaggio ma usa l'epicloridrina che, come detto precedentemente, è cancerogena.

La seconda via, inesplorata a livello industriale, può essere perseguita minimizzando l'impatto ambientale e riducendo i fattori di rischio, per via della versatilità dei reagenti e delle blande condizioni di reazione.

Una volta ottenuto il prepolimero epossidico questo è stato fatto reticolare al fine di ottenere la resina.

Il lavoro è poi proseguito con lo studio di test di rilascio in soluzione acquosa, acida e salina, e di alcune proprietà come resistenza alla scalfittura e prove di durezza. Questo ha permesso di verificarne l'uguaglianza di tali parametri rispetto a quelli ottenuti con una resina preparata mediante un processo classico al fine di valutare se, in un prossimo futuro, una effettiva sostituzione del processo fosse realizzabile, e se il prodotto ottenuto soddisfacesse le normative ambientali e di sicurezza sulla salute.

Infatti la resina ottenuta sarà successivamente studiata per un eventuale utilizzo in campo aeronautico o come rivestimento in contenitori alimentari.

Infine, seguendo i principi della *Green Chemistry*, in questo lavoro si sono utilizzati solventi poco o per nulla tossici (prevalentemente acqua) e condizioni di reazione blande con temperature relativamente basse e a pressione atmosferica.

Lo scopo di questo elaborato è quindi di valutare le caratteristiche delle resine derivanti da questi due DPA e di scegliere una formulazione corretta anche tramite l'uso di agenti reticolanti idonei.

3. Risultati e discussione

3.1 Sintesi del diglicidil etere del DPA da catecolo

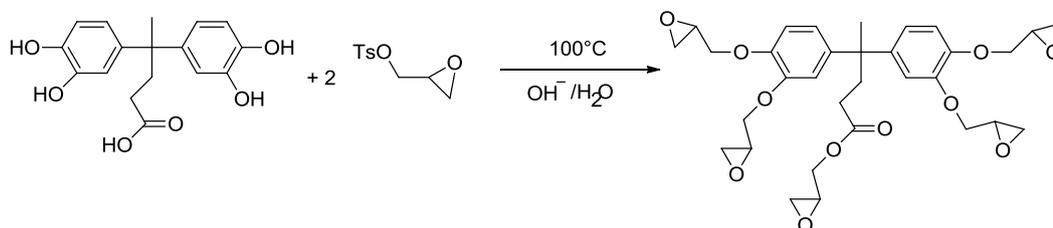


Figura 3.1 Sintesi del DGEDPA da catecolo

Dopo aver ottenuto i derivati dell'acido difenolico si è passati alla fase successiva consistente nella sintesi dei rispettivi diglicidil eteri per reazione dei prodotti fenolici con glicidil tosilato.

Si è deciso di utilizzare la stessa metodologia di sintesi che viene usata a livello industriale per la produzione del diglicidil etere del bisfenolo usando epiclorigidina, che era già stata testata precedentemente con il BPA.^[11]

La reazione viene eseguita con un rapporto molare tra glicidil tosilato e DPA di 8:1, in presenza di benzil-trietilammonio cloruro in rapporto molare 1:10 rispetto al DPA, la miscela viene riscaldata fino a 100°C e lasciata sotto agitazione per un'ora.

La soluzione prende una colorazione verde smeraldo intenso.

Le successive fasi di purificazione vengono descritte nella parte sperimentale dell'elaborato.

L'ottenimento del prodotto desiderato è stato verificato tramite analisi ¹H-NMR, ma, essendo la resa molto bassa e contenendo molti sottoprodotti, si è deciso di continuare la sintesi con un altro sistema: l'allilazione dei gruppi ossidrilici seguito da epossidazione dei doppi legami creati.

3.2 Reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da catecolo

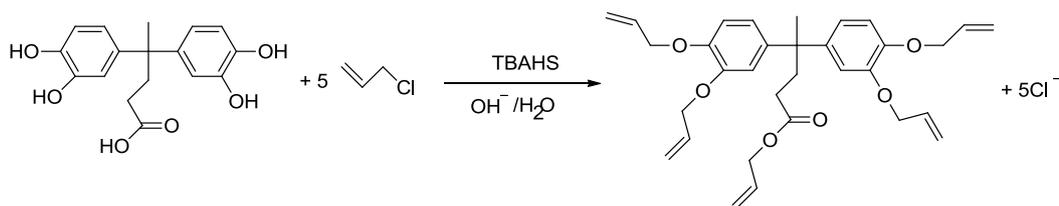


Figura 3.2 Reazione di allilazione del DPA da catecolo

Da studi precedentemente svolti su molecole simili si sono individuate le condizioni sperimentali ottimali per condurre la reazione di allilazione.

Questa viene eseguita in ambiente basico e con un rapporto molare tra allil cloruro e DPA del catecolo rispettivamente di 5:1 in presenza di tetrabuttilammonio idrogeno solfato (TBAHS). Quest'ultimo reagente funge da catalizzatore a trasferimento di fase. A questo punto la miscela viene riscaldata a 30°C e lasciata sotto agitazione magnetica per tre ore, prendendo una colorazione marrone.

Dall'analisi ¹H-NMR successiva è emerso che una parte del prodotto ha subito un riarrangiamento di Claisen, infatti alcuni picchi risultano sovrapposti. Dalla integrazione dei segnali risulta che il 28% del prodotto ha subito riarrangiamento, mentre il 72% non ha riarrangiato.

Il riarrangiamento di Claisen avviene solo se ci sono degli idrossidi liberi; se si fosse ottenuto il prodotto desiderato non si sarebbe osservato tale riarrangiamento, che invece è presente perché molti -OH sono liberi.

La trasposizione di Claisen è un particolare tipo di trasposizione [3,3] sigmatropica a sua volta facente parte delle reazioni pericicliche. In questo particolare tipo di reazioni che riguardano gli allil vinil eteri si ha la migrazione di un legame semplice da un'estremità della molecola all'altra formando un nuovo legame carbonio-carbonio.

La trasposizione di Claisen aromatica implica l'uso di un allil fenil etere con formazione di un tautomero intermedio che dà origine ad un fenolo orto-sostituito.

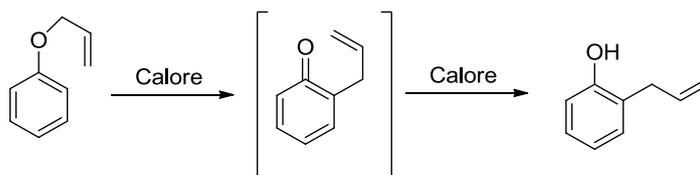


Figura 3.3 Schema di una generica trasposizione di Claisen aromatica indotta dal calore

3.3 Reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da resorcinolo

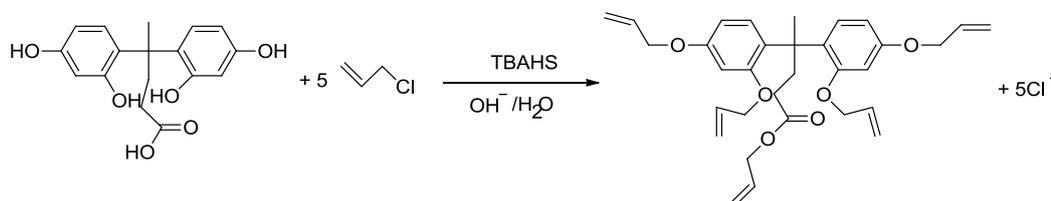


Figura 3.4 Reazione di allilazione del DPA da resorcinolo

Come per la reazione di allilazione del DPA da catecolo, anche questa reazione, viene eseguita in ambiente basico con un rapporto molare tra allil cloruro e DPA del resorcinolo rispettivamente di 5:1 in presenza di tetrabuttilammonio idrogeno solfato (TBAHS). Come nella sintesi precedente, questo reagente funge da catalizzatore a trasferimento di fase.

Successivamente la miscela viene riscaldata fino a 70°C e lasciata sotto agitazione magnetica per tre ore, prendendo una colorazione rosso mattone.

Anche in questo caso, tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ successiva, si è notato che una parte di prodotto ha subito riarrangiamento di Claisen. Dalla integrazione dei segnali si può affermare che il prodotto ha per il 66% riarrangiato, mentre il restante 33% risulta non riarrangiato.

Tale trasposizione sembra essere più favorita sul prodotto derivante dal resorcinolo, piuttosto che sul prodotto derivante dal catecolo. Ciò è riconducibile alla maggiore densità di carica nella posizione centrale tra i due gruppi sostituenti del composto derivante dal resorcinolo. In tale prodotto infatti vi sono, al contrario di quello derivante da catecolo, due gruppi elettron donatori in posizione orto. La posizione relativa di tali sostituenti aumenta la densità di carica nella suddetta posizione e facilita il riarrangiamento. E' pertanto ipotizzabile che la reazione sia controllata da fattori elettronici, più che da fattori sterici.

Purtroppo, siccome le rese rimangono abbastanza basse, entrambi i DPA da catecolo e resorcinolo sono stati epossidati con epicloridrina per poter portare avanti il progetto.

3.4 Reticolazione dei prodotti epossidati

Una volta ottenuto il prodotto epossidato si è passati alla fase di reticolazione.

Come detto in precedenza, il prepolimero non dovrebbe necessitare dell'uso di un agente reticolante o *hardener*, in quanto possedendo potenzialmente cinque funzionalità epossidiche, si suppone che già somministrando calore si crei una rete di legami in grado di formare un materiale rigido e reticolato.

Per questo motivo si è reticolato il composto epossidato derivante dal catecolo in stufa a 200°C per due ore ottenendo un film sottile ed omogeneo di colore giallo. Il campione è stato depositato su lastre di alluminio o in granuli per l'esecuzione delle prove successive.

Lo stesso procedimento si è seguito per la reticolazione del prodotto epossidato derivante da resorcinolo (color rosso mattone), ma anche dopo sei ore in stufa, il prodotto non risultava completamente reticolato, bensì solo polimerizzato.

Si è comunque passati all'esecuzione dei test programmati con questi due campioni per conoscere le potenzialità di questi due composti molto diversi.

3.5 Scratch test

Il diglicidil etere del DPA ottenuto da catecolo (DGEDPAC) precedentemente depositato su una lastra di alluminio con una superficie di 1 cm² è stato inciso come previsto dalla prova ASTM D3363 – 05.^[12] Questa prova di durezza dimostra che la resina non subisce scalfittura fino ad una durezza 2H; mentre rimane ancorata alla lastra di alluminio senza essere rimossa neanche con la matita di durezza maggiore. La prova è stata ripetuta tre volte dando sempre lo stesso risultato.

Lo stesso procedimento si è seguito per il diglicidil etere del DPA ottenuto da resorcinolo (DGEDPAR). La prova dimostra che il prodotto non subisce scalfittura fino ad una durezza HB; mentre rimane ancorata alla lastra di alluminio fino ad una durezza di 2H. La prova è stata ripetuta tre volte dando sempre lo stesso risultato.

Il DGEDPAC risulta quindi resistere ad una durezza maggiore per stress improvvisi, e rimane ben ancorato al suo supporto; il DGEDPAR invece resiste ad una durezza definita “media” e si separa dal suo supporto con matita medio-dura per il fatto di non aver reticolato completamente ma solo polimerizzato. Rimane il fatto però che per un film polimerico è comunque un buon risultato.

3.6 Prove di rilascio in soluzione

- *Prove di migrazione:*

DGEDPAR:

Le prove di migrazione sono state eseguite per quantificare il rilascio di prodotto da parte della resina nel corso della vita del prodotto, più particolarmente durante il suo stoccaggio. In effetti pensando ad un potenziale uso come rivestimento alimentare (per esempio per il *coating* di lattine in alluminio) il film è stato depositato in uno strato sottile su alluminio, polimerizzato in stufa, e poi tenuto dieci giorni in condizioni tipiche d'uso in una lattina cioè immerso in acqua. Poi è stato lasciato in invecchiamento accelerato a 40°C in un ambito chiuso per dieci giorni. Oltre all'acqua distillata, si è usata anche una soluzione acida per simulare le condizioni di vita del prodotto se in futuro verrà effettivamente usato per la ricopertura di contenitori alimentari di alluminio quali bevande gassate.

Si ottiene un valore medio del rilascio in soluzione di 7,9 mg/dm² (deviazione standard 0,9) e 8,1 mg/dm² (deviazione standard 1,2) rispettivamente per l'acido e l'acqua.

I dati di migrazione ottenuti sono minori del limite permesso dalla legge e corrispondente a 10 mg/dm²,^[19] perciò il test risulta superato nonostante si tratti solo di un film polimerico e non di una resina reticolata.

DGEDPAC:

Si è seguito lo stesso procedimento adottato per le prove di migrazione di DGEDPAR.

Si ottiene un valore medio di 8,1 mg/dm² (deviazione standard 0,75) e 7,8 mg/dm² (deviazione standard 0,85) rispettivamente per l'acido e l'acqua.

Anche in questo caso, come nel precedente, i valori di migrazione riscontrati sono inferiori al limite di legge, per cui il test risulta essere superato.

- *Prove di migrazione in condizione di sterilizzazione:*

DGEDPAR:

Queste prove sono state eseguite per quantificare il rilascio di prodotto da parte della resina nel corso della vita del prodotto, più particolarmente durante la sua sterilizzazione. In effetti pensando ad un potenziale uso come rivestimento alimentare (per esempio per il *coating* di lattine in alluminio) il film è stato depositato in uno strato sottile su alluminio, polimerizzato in stufa, e poi tenuto due ore a riflusso sia in una soluzione di acido acetico al 3%, per simulare un contenitore per bevande gassate, sia in una soluzione di NaCl al 5% questa volta per riprodurre le condizioni di salamoie.

In realtà le prove eseguite in ambito industriale prevedono una ebollizione fino a un massimo di un'ora, ma in questo caso si è preferito raddoppiare i tempi.

Si ottiene un valore medio di 8,3 mg/dm² (deviazione standard 0,74) e 8,3 mg/dm² (deviazione standard 0,27) rispettivamente per l'acido e la soluzione salina.

I dati ottenuti in queste condizioni sono minori del limite permesso dalla legge e corrispondente a 10 mg/dm²,^[19] perciò il test risulta superato nonostante si tratti solo di un film polimerico e non di una resina reticolata.

DGEDPAC:

Si è seguito lo stesso procedimento adottato per le prove di sterilizzazione di DGEDPAR. Si ottiene un valore medio di 8 mg/dm² (deviazione standard 1) e 7,9 mg/dm² (deviazione standard 0,9) rispettivamente per l'acido e la soluzione salina.

Anche in questo caso, come nel precedente, i valori di cessione riscontrati in condizioni di sterilizzazione risultano inferiori al limite di legge, per cui il test risulta positivamente superato.

3.7 Prove di rigonfiamento (swelling) di DGEDPA da catecolo e resorcinolo:

Le prove sono state eseguite seguendo la procedura trovata in letteratura.^[13] Tre granuli di DGEDPAC sono inseriti in altrettante fiale con poco THF; le fiale sono state chiuse e lasciate un'ora a temperatura ambiente. Lo stesso procedimento è stato seguito per il

DGEDPAR. Al termine della reazione i granuli sono stati asciugati e pesati ed i risultati ottenuti sono riassunti in tabella 3.1.

Tabella 3.1 Risultati delle prove di swelling di DGEDPA da catecolo e resorcinolo

Numero della fiala	Peso iniziale (g)	Peso finale (g)	Composto	Swelling %
1	0,0110	0,0124	DGEDPAC	12,7
2	0,0207	0,0238	DGEDPAC	15
3	0,0271	0,0323	DGEDPAC	19,1
4	0,0178	-	DGEDPAR	-
5	0,0064	-	DGEDPAR	-
6	0,0097	-	DGEDPAR	-

I valori di swelling riportati sono definiti non come variazione di dimensione, bensì di peso e ciò è funzione della densità di reticolazione. Il valore medio del risultato del DGEDPAC è 16% e la sua deviazione standard è 2,7.

I campioni di DGEDPAR invece si sono sciolti in THF, questo ha dimostrato che il prodotto non aveva reticolato, ma solo polimerizzato e per questo motivo si è scelto di eseguire ulteriori prove.

3.8 Uso di tre differenti reticolanti ed esecuzione delle analisi DSC

Si è proceduto con la reticolazione di DGEDPAR utilizzando tre diversi reticolanti: esametildiammina, 1,4-diamminobutano e L-lisina, le cui strutture sono riportate in figura 3.5.

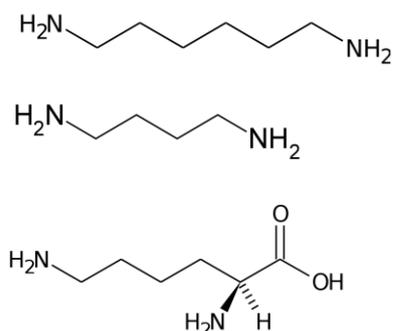


Figura 3.5 Struttura di esametildiammina, 1,4-diamminobutano e L-lisina

Gli agenti indurenti sono stati scelti tra le ammine alifatiche, infatti, come descritto precedentemente, queste reagiscono facilmente a temperatura ambiente ed in tempi brevi danno un prodotto reticolato dalle buone caratteristiche.

L'esametildiammina è un agente reticolante industrialmente molto comune, viene infatti utilizzato anche nella sintesi del nylon 6,6. È una diammina che a temperatura ambiente si presenta come un solido ceroso, ha temperatura di fusione di 39°C, di colore bianco e con un odore pungente. Risulta irritante, nocivo e corrosivo, per cui deve essere maneggiato con molta attenzione.

Il secondo preso in considerazione è stato 1,4-diamminobutano. Questo prodotto si ottiene dalla rottura degli amminoacidi o dall'acido itaconico che è un acido bicarbossilico alifatico insaturo che ha origine naturale e sul quale si sta ponendo grande interesse per il prossimo futuro. L'1,4-diamminobutano, essendo un suo derivato, può essere quindi considerato un derivato da fonte rinnovabile; possiede una temperatura di fusione di 27°C, è tossico, nocivo e corrosivo, per cui è stato necessario l'adozione di tutte le norme di sicurezza del caso.

Il terzo ed ultimo reticolante investigato è stato la lisina che è uno dei venti amminoacidi essenziali ed è chirale. Possiede quindi sia un gruppo acido, che uno amminico, che le conferisce un comportamento basico. Si presenta come un solido cristallino di colore giallo; è un prodotto di origine naturale la cui estrazione risulta abbastanza semplice. Sfortunatamente questo prodotto non si scioglie bene nei solventi utilizzati per solubilizzare il prepolimero DGEDPAR, quindi, con questo indurente, non si sono ottenuti risultati soddisfacenti perciò non è stato più preso in considerazione.

Si sono quindi eseguite una serie di analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry) sui campioni di resina ottenuti per poter caratterizzare il materiale.

Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una stessa temperatura variabile definita da un programma prestabilito.

Per quanto riguarda il funzionamento, lo strumento viene predisposto mettendo sugli alloggiamenti due capsule identiche scelte in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Una delle due capsule rimarrà vuota in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale.

Tramite l'unità di controllo si chiude ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno. Una volta stabilito il programma termico (solitamente una rampa lineare di temperatura), all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di N₂. Durante l'esecuzione della prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo. Ogni fenomeno che insorge nel materiale da analizzare tende a fare cambiare la temperatura del campione: una reazione esotermica tenderà a farne innalzare la temperatura, mentre una endotermica farà l'opposto.

Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati e li invia ad un sistema di elaborazione che provvede a somministrare o sottrarre calore in modo tale che i due campioni mantengano la stessa temperatura. Il dato fornito dallo strumento è quindi la quantità di calore ceduta o assorbita dal campione in concomitanza ad una transizione termica del campione. Una volta terminata la prova il sistema di raffreddamento permette all'operatore di aprire la macchina e rimuovere le capsule.

Utilizzando esametildiammina si è reticolato il DGEDPAR presumendo che il diglicidil etere abbia solo tre funzionalità epossidiche in quanto i due gruppi -OH interni risultano fortemente inibiti per questioni di ingombro sterico.

Con lo scopo di determinare la cinetica di reticolazione, si sono svolte tre prove non isoterme con le seguenti velocità di riscaldamento: 5°C/min, 10°C/min e 20°C/min. Si sono sempre ottenuti due picchi esotermici ed uno endotermico. Si ritiene che quest'ultimo sia dovuto all'evaporazione del solvente ancora presente in tracce nel campione; mentre il primo picco esotermico compare, rispettivamente alle velocità di riscaldamento sopra elencate, a 60,4°C, 64,4°C e 67,6°C; invece il secondo picco esotermico risulta in parte coperto da quello endotermico. In seguito si è applicato il

metodo di Kissinger per determinare l'energia di attivazione (E_a) della reazione di reticolazione.

L'equazione di Kissinger è la seguente:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{exo}^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_{exo}} + \ln\frac{AR}{E_a}$$

Dove: β è la velocità di riscaldamento; T_{exo} è la temperatura al massimo del picco esotermico; A è il fattore di frequenza ed R è la costante universale dei gas.^[17]

Dal grafico $\ln(\beta/T_{exo}^2)$ in funzione di $1/T_{exo}$, è quindi possibile ricavare l'energia di attivazione, che infatti corrisponde alla pendenza della retta, che è $-E_a/R$.

Utilizzando i dati ottenuti dalle analisi DSC si ottiene un valore di energia di attivazione pari a 5,7 KJ/mol, valore che può essere considerato molto basso..

Ripetendo la stessa metodologia per il secondo picco esotermico, corrispondente a 123°C e 125°C rispettivamente per la velocità di riscaldamento di 10°C/min e 20°C/min, si ottiene un'energia di attivazione pari a 57,3 KJ/mol; questo corrisponde a un tipico valore per reazioni ammina-epossido.

Possiamo quindi dedurre che questo secondo picco esotermico corrisponda alla reazione ammina primaria-epossido del DGEDPAR.

Come si è evinto dai dati sopra riportati, la temperatura di reticolazione dipende dalla velocità del riscaldamento in maniera direttamente proporzionale, questo perché scaldando velocemente, il materiale non ha il "tempo" di disporsi in maniera ordinata e ha temperatura di reticolazione maggiore.

Dalle DSC inoltre si è estrapolato anche il valore di temperatura di transizione vetrosa della resina, che nel caso dell'esametildiammina corrisponde a 20°C.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) rappresenta il valore di temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso. Rappresenta quindi la temperatura sotto la quale sono congelati i movimenti di contorsione e rotazione di segmenti di molecole e i movimenti traslazionali dell'intera molecola e c'è energia sufficiente solo per le vibrazioni degli atomi intorno alle posizioni di equilibrio. In pratica la temperatura di transizione vetrosa segna il confine tra lo stato amorfo vetroso e lo stato amorfo gommoso. La transizione vetrosa non è una transizione

termodinamica, bensì cinetica, alla quale non corrisponde alcun cambiamento nella disposizione degli atomi nello spazio, come invece avviene nel passaggio di stato da solido cristallino a liquido. Per rapido raffreddamento di un materiale in modo da impedire l'organizzazione in strutture cristalline ordinate si ottiene un materiale amorfo. Bisogna inoltre considerare che l'eventuale presenza di additivi influenza la Tg modificandola, così come la struttura chimica della resina epossidica, il tipo di reticolante utilizzato ed il grado di polimerizzazione.

Se lo stesso materiale è reticolato ad una temperatura maggiore si otterrà una Tg più alta. Inoltre la temperatura di transizione vetrosa di strutture epossidiche può essere considerevolmente ridotta dall'assorbimento di umidità.

Per valori di Tg maggiori, vi sarà una maggiore densità di reticolazione e conseguentemente di modulo elastico, perciò si osserverà un minore grado elongazionale con minore dissipazione di energia sotto stress.

Quando si oltrepassa il valore di temperatura di transizione vetrosa, il materiale subisce un ammorbidimento e perde parte della sua resistenza a trazione, ma parallelamente si nota un aumento di coefficiente di espansione termica.

Come con l'esametildiammina, si è reticolato il DGEDPAR con 1,4-diamminobutano. Utilizzando lo stesso metodo si è ricavata una temperatura del massimo del picco esotermico di 74°C, 104°C e 144,6°C, rispettivamente alle stesse temperature precedenti. Da questi si è ricavata una energia di attivazione pari a 60,2 KJ/mol simile alla precedente; questo non sorprende visto che entrambi i reticolanti sono diammine alifatiche simili in struttura che differiscono leggermente per la lunghezza.

In questo caso il valore di Tg riscontrato è pari a 96°C.

Si è inoltre eseguita una ulteriore prova di *pencil hardness* sul campione reticolato con 1,4-diamminobutano. La resina, dopo essere stata fatta reticolare in stufa a 110°C per due ore, è stata incisa con matite di durezza crescente. La resina resiste fino ad una durezza corrispondente alla matita H; mentre neanche con la matita 7H si riesce a separare la resina dal supporto di alluminio. Affinché la prova possa avere una certa validità la si è ripetuta tre volte ottenendo sempre lo stesso risultato. La resina dunque ha un buon grado di resistenza alla scalfittura.

In conclusione le analisi DSC hanno fatto emergere che esametilendiammina e 1,4-diamminobutano danno risultati simili e analoghi a quello di energia di attivazione del BPA con un'ammina alifatica che oscilla tra 55-67 KJ/mol.^{[14] [15]} L'1,4-diamminobutano però è da preferirsi in quanto ottenuto da fonte rinnovabile, al contrario dell'altro che non è considerabile *green*.

Infine si sono eseguite analisi termogravimetriche sul campione ottenuto per reticolazione con esametilendiammina.

L'analisi termogravimetrica o TGA è una metodica di analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa espressa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

La strumentazione utilizzata per la termogravimetria è composta da quattro parti:

- una bilancia termica;
- una fornace;
- un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte;
- un computer per il controllo dello strumento.

Nella termobilancia il solo campione è posto nella fornace, mentre il resto della apparecchiatura è isolato termicamente. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va a interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione.

La fornace opera solitamente in un range compreso tra temperatura ambiente e oltre i 1000°C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata a piacimento.

Solitamente viene utilizzato azoto per spurgare la fornace e prevenire l'ossidazione del campione. La presenza di un'atmosfera inerte favorisce lo svolgimento dei gas di

decomposizione del campione, che altrimenti verrebbe ostacolato dalla saturazione dell'ambiente.

I termogravigrammi forniscono informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole, tanto che possono essere utilizzati per il riconoscimento delle sostanze.

Nel caso del DGEDPAR reticolato con esametildiammina, si è eseguita un'analisi con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min da temperatura ambiente fino ad 800°C. Il risultato osservato è tipico delle resine epossidiche con temperatura di degradazione 350°C. Il residuo a 800°C è il 20%.

4. Parte sperimentale

4.1 Solventi e reagenti

I reagenti e i solventi utilizzati sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati tal quali.

4.2 Caratterizzazione dei prodotti

Di tutti i prodotti sintetizzati sono registrati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ con spettrometri Varian “Mercury 400” e Varian “Gemini 300” operanti rispettivamente a 400 e 300 MHz per il protone.

I campioni sono stati preparati in soluzione di cloroformio deuterato (CDCl_3) e di dimetilsolfossido deuterato (DMSO-d_6), scelti sulla base della solubilità dei composti analizzati. I chemical shifts (δ) per il protone vengono riportati in ppm relativamente ai segnali noti del riferimento interno tetrametilsilano (TMS). Per indicare la molteplicità si sono usate le seguenti sigle: s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; q, quartetto; m, multipletto; dd, doppio doppietto.

4.3 Analisi DSC

Per la registrazione degli spettri DSC si è utilizzato lo strumento TA Instruments DSC 2920 Modulated DSC.

4.4 Procedura di sintesi del derivato del DPA a partire da acido levulinico e catecolo

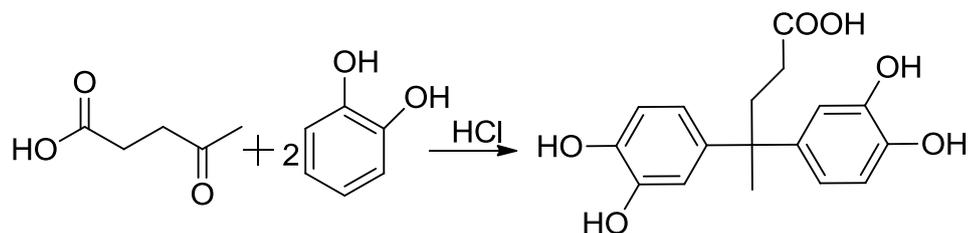


Figura 4.1 Sintesi del derivato del DPA da catecolo

Per la reazione si è adoperato un pallone a tre colli da 250 ml dotato di agitazione magnetica, termometro e sistema refrigerante. Il tutto è posto in un bagno ad olio di silicone su piastra riscaldante.

Nel pallone di reazione si sono inseriti nell'ordine 8 ml di acqua e 10 ml di acido cloridrico al 37% v/v. Successivamente si sono aggiunti 9,4 ml di acido levulinico (0,091 mol), e 20 g di catecolo (0,182 mol). La reazione è stata condotta ad una temperatura compresa tra gli 80°C e i 90°C per 24 ore.

Al termine del tempo di reazione si è purificato il prodotto ottenuto da eventuali residui di reagenti tramite estrazioni con solvente in imbuto separatore.

Si sono eseguite tre estrazioni con etil acetato per separare il prodotto ed il reagente non reagito dalla soluzione acquosa acida; successivamente si è lavata la fase organica con acqua distillata per togliere tutto l'acido rimasto, dopodiché si è aggiunta una soluzione satura di bicarbonato di sodio fino ad osservare un viraggio di colore da arancione a verde-blu scuro indicante il passaggio del prodotto, più acido del reagente non reagito in fase acquosa; si è lavata due volte la fase acquosa con etilacetato per eliminare tutto il catecolo ancora presente, e la si è neutralizzata con acido cloridrico al 37% fino ad osservare un nuovo viraggio di colore per riportare il prodotto in fase organica. Si è poi lavata la fase organica con HCl al 10% fino ad osservare uno schiarimento della soluzione estraendo con etere etilico al fine di eliminare l'acqua e l'acido levulinico rimasti che potrebbero interferire nelle successive analisi.

Il solvente è stato poi eliminato per distillazione a pressione ridotta in evaporatore rotante e il prodotto risultante lasciato per qualche ora in stufa a 110°C per eliminarne le tracce residue di solvente.

A seguito delle operazioni di purificazione il prodotto di reazione da fluido molto viscoso si presenta come un solido di colore giallo ambrato.

Resa = 30%

Economia atomica = 0,95

Il prodotto è stato poi caratterizzato tramite analisi $^1\text{H-NMR}$. Il riconoscimento della struttura della molecola si è basato principalmente sull'osservazione dei picchi nella zona degli aromatici dal momento che la loro molteplicità dipende dal modo in cui sono posizionati i sostituenti sull'anello.

Dallo spettro risulta evidente la presenza di un doppio doppietto centrato a 6,46 ppm e di due doppietti a 6,5 ppm e a 6,63 ppm. Il doppio doppietto presenta una costante di accoppiamento di 8,2 Hz, che indica la presenza di un idrogeno sul carbonio adiacente, e una costante di 2,3 Hz, caratteristica dell'accoppiamento con un idrogeno sul carbonio in posizione meta. Il doppietto a 6,5 ppm ha una sola costante di accoppiamento di 2,3 Hz: questo significa che non sono presenti idrogeni nelle posizioni ad esso adiacenti, ma l'accoppiamento spin-spin avviene con un protone in posizione meta rispetto allo stesso. Il doppietto a 6,63 ppm, invece, è caratterizzato da una costante di accoppiamento di 8,2 Hz e quindi accoppia solamente con un idrogeno ad esso adiacente. In questo caso quindi abbiamo una selettività del 100% verso il prodotto desiderato la cui struttura è mostrata in figura 4.2.

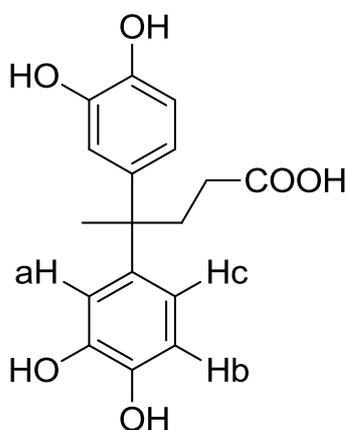


Figura 4.2 Struttura del prodotto ottenuto per reazione tra acido levulinico e catecolo

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in DMSO-d6)

1,4 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,93 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2$); 2,15 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2$); 6,46 ppm (dd, 2H, Hc); 6,5 ppm (d, 2H, Ha); 6,63 ppm (d, 2H, Hb)

4.5 Procedura di sintesi del derivato del DPA a partire da acido levulinico e resorcinolo

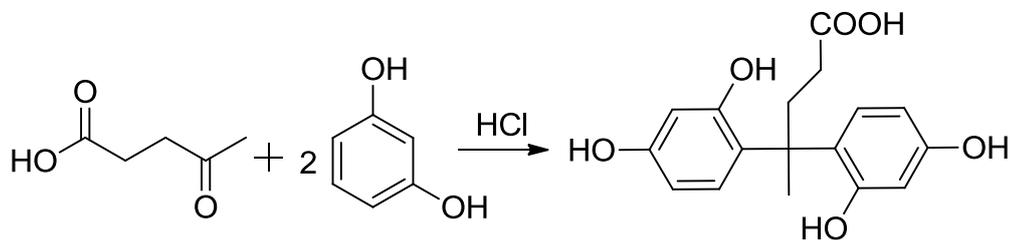


Figura 4.3 Sintesi del derivato del DPA da resorcinolo

Per la reazione si è adoperato un pallone a tre colli da 250 ml dotato di agitazione magnetica, termometro e sistema refrigerante. Il tutto è posto in un bagno ad olio di silicone su piastra riscaldante.

Nel pallone di reazione si sono inseriti nell'ordine 17 ml di acqua e 22 ml di acido cloridrico al 37% v/v. Successivamente si sono aggiunti 9,32 ml di acido levulinico (0,091 mol), e 20 g di resorcinolo (0,182 mol).. La reazione è stata condotta ad una temperatura compresa tra i 90°C ed i 100°C per tre giorni.

Al termine del tempo di reazione si è purificato il prodotto ottenuto da eventuali residui di reagenti tramite estrazioni con solvente in imbuto separatore.

Si è eliminata l'acqua acida dal pallone di reazione tramite evaporazione a pressione ridotta e successivamente alla pompa da vuoto. Poi si è sciolto il prodotto oleoso nella minima quantità di n-butanolo (200 ml) in quanto questo solvente ha una buona miscibilità con il prodotto, inoltre ha una temperatura di ebollizione abbastanza alta. Poi si sono aggiunti 9,84 g (0,061 mol) di ferro tricloruro (rapporto molare 1:3 con il resorcinolo). Questo reagente si lega al resorcinolo non reagito portandolo in soluzione acquosa e permettendo così la sua separazione dal prodotto desiderato. Si è lasciata reagire a temperatura ambiente per un'ora sotto agitazione magnetica e un'ulteriore ora a 70°C; in seguito si sono aggiunti 100 ml di acqua distillata e si sono eseguite due estrazioni con 50 ml con diclorometano per recuperare il prodotto rimasto in fase organica. In seguito si sono effettuati tre lavaggi con una soluzione satura di cloruro di sodio (brine) e tre con acqua distillata per eliminare completamente il sale dalla soluzione.

Il solvente è stato eliminato per distillazione a pressione ridotta in evaporatore rotante e il prodotto risultante lasciato per due ore in stufa a 150°C per eliminarne le tracce residue.

A seguito delle operazioni di purificazione il prodotto da fluido molto viscoso, si presenta come un solido di colore rosso scuro.

Resa = 40 %

Economia atomica = 0,95

Il prodotto è stato poi caratterizzato tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ della zona degli aromatici. I segnali caratteristici del prodotto sono un doppietto con costante di accoppiamento di 2,5 Hz a 6,36 ppm, indicante l'accoppiamento con un idrogeno non sostituito in meta rispetto al protone che fornisce questo segnale, un doppio doppietto a 6,52 ppm con una costante di accoppiamento di 8,6 Hz e una di 2,5 Hz, che indica l'accoppiamento con un idrogeno adiacente e uno in meta rispetto a quello considerato, e un doppietto a 7,25 ppm la cui costante di accoppiamento è 8,6 Hz, prova della presenza di un idrogeno nella posizione adiacente.

La struttura del prodotto finale ottenuto è mostrata in figura 4.4.

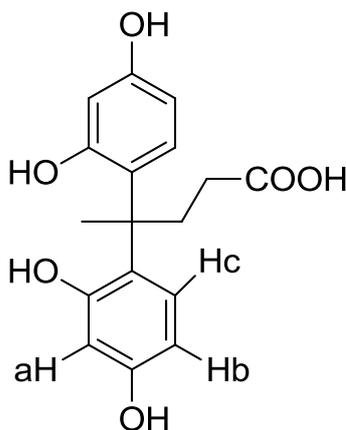


Figura 4.4 Struttura del prodotto ottenuto per reazione tra acido levulinico e resorcinolo

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, in DMSO- d_6)

1,55 ppm (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1,99 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2$); 2,5 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2$); 6,36 ppm (d, 2H, Ha); 6,52 ppm (dd, 2H, Hb); 7,25 ppm (d, 2H, Hc)

4.6 Procedura di sintesi del glicidil tosilato a partire da glicerolo

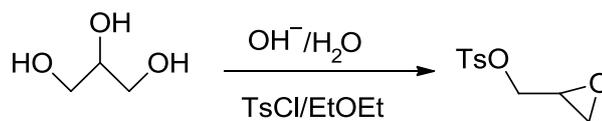


Figura 4.5 Tosilazione del glicerolo a glicidil tosilato

In un pallone a tre colli da 250 ml mantenuto in acqua fredda e sotto agitazione, si sono aggiunti 2 g di glicerolo (0,0217 mol), 20 ml di acqua distillata e lentamente 10 g di idrossido di sodio.

Al termine dell'aggiunta della base, la miscela è stata lasciata sotto agitazione magnetica per altri 10 minuti in modo da omogeneizzarla completamente.

Successivamente, al pallone contenente la miscela, si è montato un refrigerante a bolle ed aggiunta, tramite imbuto sgocciolatore, una soluzione costituita da 12 g di tosil cloruro (0,063 mol) sciolti in 50 ml di etere dietilico.

La miscela bifasica così ottenuta è stata lasciata reagire per due ore a riflusso mantenendo le fasi mescolate tra loro tramite una forte agitazione.

Terminata la reazione le due fasi sono state filtrate sottovuoto tramite l'utilizzo di un filtro buchner e i cristalli bianchi ottenuti sono stati essiccati alla pompa da vuoto per due ore.

Resa = 52,4 %

Economia atomica = 0,81

Il prodotto è stato poi caratterizzato tramite analisi $^1\text{H-NMR}$. Il riconoscimento della struttura della molecola si è basato sull'individuazione degli idrogeni epossidici. La struttura del prodotto ottenuto è mostrata in figura 4.6.

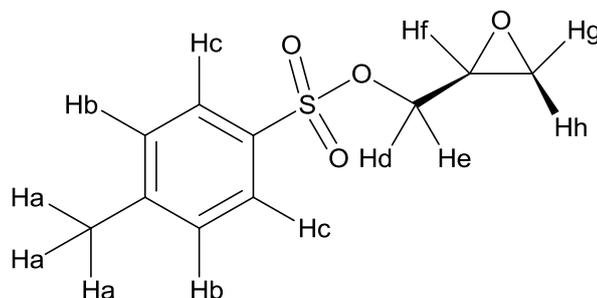


Figura 4.6 Struttura del prodotto glicidil tosilato

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃)

2,47 ppm (s, 3H, Ha), 2,59 ppm (dd, 1H, Hh), 2,81 ppm (dd, 1H, Hg), 3,19 ppm (m, 1H, Hf), 3,96 + 4,26 ppm (2dd, 2H, Hd + He), 7,41 ppm (d, 2H, Hb), 7,81 ppm (d, 2H, Hc)

4.7 Procedura di sintesi del diglicidil etere del DPA da catecolo

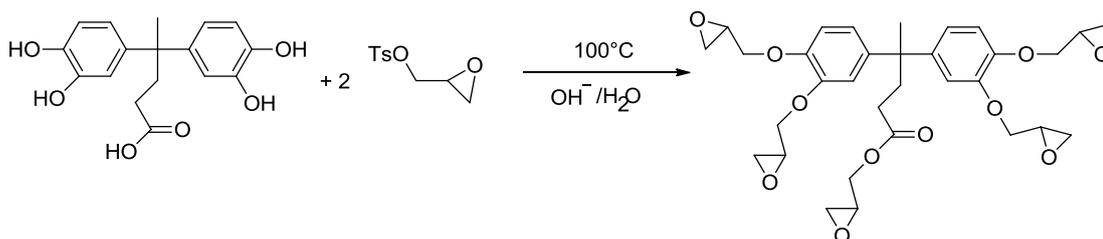


Figura 4.7 Sintesi del DGEDPA da catecolo

Per la reazione si è adoperato un pallone a tre colli da 50 ml dotato di agitazione magnetica, termometro e sistema refrigerante. Il tutto è posto in un bagno ad olio su piastra riscaldante.

La reazione si svolge in eccesso di glicidil tosilato con rapporto molare di 8:1 rispetto al derivato dell'acido difenolico proveniente da catecolo.

Nel pallone di reazione si sono inseriti nell'ordine 0,3 g di DPA da catecolo (1,125 mmol), 4 g di glicidil tosilato (0,011 mol) sciolti preventivamente in 3 ml di acqua distillata, e 0,0256 g di benzil trietil ammonio cloruro (0,1125 mmol). Si è acceso il sistema riscaldante, refrigerante e l'agitazione magnetica e si è lasciata reagire la miscela alla temperatura di 100°C per un'ora.

Al termine della reazione si è spento il riscaldamento e, nella miscela mantenuta ancora sotto agitazione, sono stati gocciolati 10 ml di una soluzione basica di idrossido di sodio al 20% contenente 0,37 g di benzil-trietilammonio cloruro.

La miscela così ottenuta è stata fatta raffreddare sotto agitazione fino a temperatura ambiente e successivamente estratta con tre aliquote da 30 ml l'una di etilacetato.

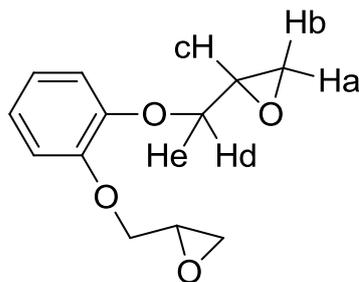
La fase organica ottenuta è poi stata lavata con 30 ml di acqua distillata ed infine tirata a secco per evaporazione del solvente a pressione ridotta.

RESA = 10 %

La figura sottostante rappresenta solo una porzione della molecola, quella di interesse, cioè dove è avvenuta l'epossidazione.

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃)

2,73 ppm (m, 5H, Ha), 2,88 ppm (m, 5H, Hb), 3,33 ppm (m, 5H, Hc), 3,93 + 4,15 ppm (m, 10H, Hd + He)



4.8 Procedura di sintesi della reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da catecolo

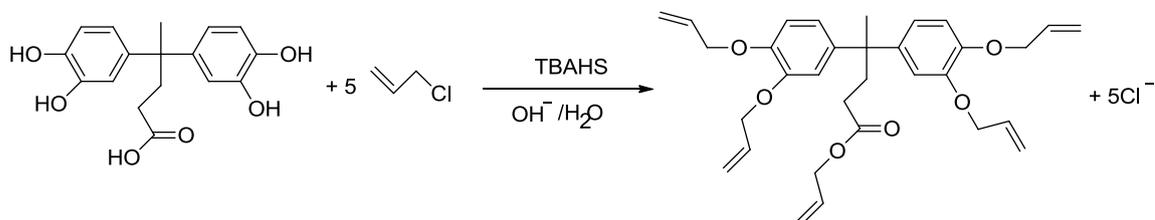


Figura 4.8 Reazione di allilazione del DPA da catecolo

Per la reazione si è adoperato un pallone a tre colli da 50 ml dotato di agitazione magnetica, termometro e sistema refrigerante. Il tutto è posto in un bagno ad olio su piastra riscaldante.

Nel pallone di reazione si sono inseriti nell'ordine 2 g di DPA da catecolo (7,05 mmoli), 20 ml di una soluzione basica di idrossido di sodio al 33%, 0,51 g di TBAHS e 5 ml di allil cloruro (0,061 moli). Stabilizzato il bagno ad olio a 30°C si accende il sistema refrigerante e si fa reagire la miscela per tre ore agitando magneticamente.

Al termine del tempo di reazione, quando la soluzione ha raggiunto la temperatura ambiente, si è purificato il prodotto ottenuto da eventuali residui di reagenti tramite estrazioni con solvente in imbuto separatore.

Si sono eseguite tre estrazioni consecutive da 20 ml l'una con etere diisopropilico; la fase organica risultante è poi stata evaporata a pressione ridotta ed alla pompa da vuoto per alcune ore per eliminare l'allil cloruro non reagito evitando così la sua polimerizzazione se esposto all'aria.

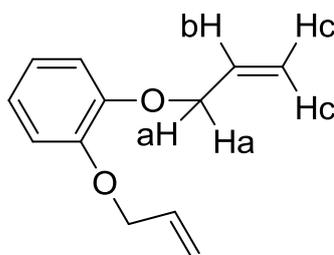
RESA = 25 %

35% allilato

La figura sottostante rappresenta solo una porzione della molecola, quella di interesse, cioè dove è avvenuta l'allilazione.

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃)

4,6 ppm (m, 10H, Ha), 5,1 ppm (m, 10H, Hc), 5,0 ppm (m, 5H, Hb)



4.9 Procedura di sintesi della reazione di allilazione dell'acido difenolico ottenuto da resorcinolo

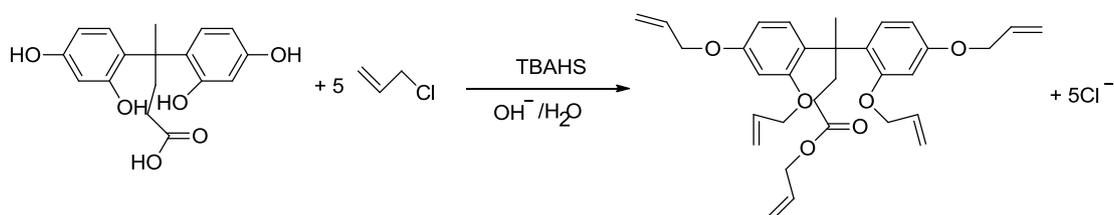


Figura 4.9 Reazione di allilazione del DPA da resorcinolo

Per la reazione si è adoperato un pallone a tre colli da 50 ml dotato di agitazione magnetica, termometro e sistema refrigerante. Il tutto è posto in un bagno ad olio su piastra riscaldante.

Nel pallone di reazione si sono inseriti nell'ordine 0,5 g di DPA da resorcinolo (1,57 mmoli), 50 ml di una soluzione basica di idrossido di sodio al 33%, 0,133 g di TBAHS e

5 ml di allil cloruro (0,016 moli). Stabilizzato il bagno ad olio a 70°C si accende il sistema refrigerante e si fa reagire la miscela per tre ore agitando magneticamente.

Al termine della reazione, quando la soluzione ha raggiunto la temperatura ambiente, si è purificato il prodotto ottenuto da eventuali residui di reagenti tramite estrazioni con solvente in imbuto separatore.

Si sono eseguite quattro estrazioni consecutive da 35 ml l'una di etilacetato; la fase organica risultante è poi stata lavata con acqua distillata, anidrificata con sodio solfato anidro, filtrata, evaporata a pressione ridotta ed alla pompa da vuoto per un paio d'ore, per eliminare l'allil cloruro non reagito evitando così la sua polimerizzazione se esposto all'aria.

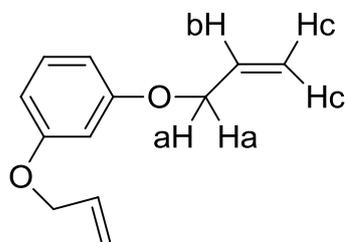
RESA = 21 %

91% allilato

La figura sottostante rappresenta solo una porzione della molecola, quella di interesse, cioè dove è avvenuta l'allilazione.

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃)

4,4 ppm (m, 10H, Hc), 5,3 ppm (m, 10H, Ha), 6 ppm (m, 5H, Hb)



4.10 Preparazione dei campioni per l'esecuzione dei test successivi

Una volta ottenuti i prodotti epossidati desiderati, si è passati alla fase di reticolazione. Il materiale di partenza è stato degasato con due cicli di congelamento e scongelamento sotto vuoto per togliere l'aria assorbita dal campione. Al termine del degasaggio un film sottile ed omogeneo di composto epossidato derivante dal catecolo e dal resorcinolo è stato depositato su alcune lastre di alluminio e messo a reticolare in stufa a 200°C rispettivamente per due ore e per sei ore.

4.11 *Procedura per l'esecuzione delle analisi termiche*

Dal momento che DGEDPAR non è risultato reticolato solo con il calore, lo si è miscelato, usando etere etilico come solvente e scaldando in bagno ad acqua a 40°C, con le quantità di agente indurente riportate in tabella 4.1.

Tabella 4.1 *Quantità di agente reticolante e di prodotto epossidato usati per la reticolazione*

Induritore	g induritore	g DGEDPAR
esametildiammina	0,0965	0,4177
L-lisina	0,1072	0,3966
1,4-diamminobutano	0,0647	0,4398

L'agente reticolante è stato dosato in quantità stechiometriche per evitare che rimanga del DGEDPAR o del reticolante non reagito; si sono calcolate le quantità da usare in base al fatto che una molecola di agente reticolante reagisce con quattro epossidi avendo quattro idrogeni attivi.

Si sono quindi eseguite su ogni campione alcune analisi DSC isotermitiche e non isotermitiche.

Il metodo utilizzato per quelle isotermitiche è il seguente:

Sotto flusso costante di azoto, si è partiti con una temperatura iniziale di 25°C, poi si è eseguita una rampa da 25°C/min fino alle temperature desiderate (40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180°C), si è lasciato il campione alla stessa temperatura per un'ora e riequilibrato a 25°C.

Per le DSC a temperatura maggiore e la successiva individuazione della Tg, si è usato questo metodo:

Sotto flusso costante di azoto, si è partiti con temperatura iniziale di 25°C, poi si è eseguita una prima rampa da 50°C/min fino alla temperatura desiderata (200°C) per svolgere la reticolazione, si è equilibrato a -10°C, si è eseguita una seconda rampa da 10°C/min fino alla temperatura di 250°C ed infine equilibrato nuovamente a 25°C.

Per le prove non isoterme, invece, si è seguito il metodo seguente:

Sotto flusso costante di azoto, si è partiti con una temperatura iniziale di 25°C, poi si è eseguita una rampa fino alla temperatura di 250°C con la velocità di riscaldamento desiderata (5, 10 e 20°C/min) e si è equilibrato a 25°C.

Per quel che riguarda l'esecuzione delle TGA, per il DGEDPAR reticolato con esametildiammina, si è eseguita un'analisi con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min da temperatura ambiente fino ad 800°C operando in flusso di azoto.

4.12 Metodologia per l'esecuzione dei test di pencil hardness

Sui campioni precedentemente preparati, si è eseguito il test seguendo la procedura reperita in letteratura^[12] ed analoga per entrambi i campioni di resina.

Su un campione di resina di superficie 1 cm² si incide, utilizzando una serie di matite di durezza crescente, precedentemente appuntite e poi appiattite con carta vetrata, con forza costante e un angolo di 45°. La serie di durezza è: 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H. Si prende il valore prima della matita che incide la resina e quello precedente a quello che stacca la resina dal supporto di alluminio. La prova deve essere ripetuta almeno tre volte affinché il risultato ottenuto possa avere una certa valenza.

4.13 Metodologia per l'esecuzione dei test di migrazione

Sui campioni precedentemente preparati, si è eseguito il test analogo per entrambi i campioni di resina.

Il prepolimero epossidico è stato depositato come film sottile ed omogeneo su alcune lastre di alluminio e reticolato termicamente. Successivamente le lastre sono state inserite alcune in contenitori con acqua distillata, altre in acido acetico al 3% e chiusi.

Si sono lasciati in un bagno d'acqua a 40°C per dieci giorni; infine si sono recuperate le lastre e si sono pesate ricavando il peso perso espresso in mg per unità di superficie in dm².

4.14 *Metodologia per l'esecuzione dei test di migrazione in condizione di sterilizzazione*

Sui campioni precedentemente preparati, si è eseguito il test analogo per entrambi i campioni di resina.

Il prepolimero epossidico è stato depositato come film sottile ed omogeneo su alcune lastre di alluminio e reticolato in stufa. Successivamente le lastre sono state inserite alcune in palloni con acqua contenente il 5% di NaCl, altre in acido acetico al 3%. Si sono lasciati i contenuti dei palloni a reflusso per due ore. Infine si sono lavate le lastre, si sono messe in stufa ad asciugare per eliminare l'umidità assorbita, si sono pesate e si è ricavato il peso perso esprimendolo in mg per unità di superficie in dm².

4.15 *Metodologia per l'esecuzione dello swelling test*

La procedura per l'esecuzione dello *swelling test* è stata ritrovata in letteratura^[13] ed è analoga per entrambi i campioni di resina.

Si sono preparati alcuni granuli di resina reticolata e si sono messi in contenitori contenenti THF. Si è chiuso il contenitore e si è lasciato il solvente in contatto con la resina per un'ora. Dopo avere recuperato i granuli, li si pesa e si ricava la quantità di solvente assorbito espresso come percentuale rispetto al peso del granulo.

5. Conclusioni

La resina studiata proveniente sia da catecolo, che da resorcinolo, per quanto riguarda le prove di rilascio in soluzione acquosa, ha dato dei risultati inferiori al limite imposto dalla legge, sia per la migrazione, che per la sterilizzazione a caldo. Il superamento dei test dimostra che questo nuovo prodotto potrebbe essere inserito tra quelli adeguati per i rivestimenti di contenitori alimentari e quindi soppiantare l'uso del bisfenolo A, del quale si richiede una veloce sostituzione a chi opera nel campo della ricerca di materiali innovativi.

Per quanto riguarda il test di resistenza alla scalfittura, entrambe le resine mostrano una certa resistenza, importante sia in campo alimentare nel trasporto del materiale, sia in campo aeronautico per le continue sollecitazioni alle quali il prodotto sarebbe sollecitato durante il suo uso.

Il DGEDPAC sembra avere proprietà migliori, oltre il fatto che la sua reticolazione può essere svolta velocemente, a temperature relativamente basse (200°C) e senza l'utilizzo di un induritore, riducendone il costo di produzione.

Il suo analogo da resorcinolo, invece, non riesce a reticolare solo con il calore, e quindi necessita obbligatoriamente dell'utilizzo di un agente reticolante affinché si formi una fitta rete di legami in grado di dare un materiale rigido e reticolato.

Tra gli *hardener* indagati quello che ha dato risultati migliori risulta essere l'1,4-diamminobutano, sia perché dà risultati analoghi al BPA reticolato con diammine alifatiche, sia perché può provenire da fonte rinnovabile, obiettivo primario di questo lavoro di tesi sperimentale.

La lisina, anch'essa proveniente da fonti naturali, ha il grosso svantaggio di non essere facilmente solubilizzabile e quindi miscelabile con i solventi utilizzati per sciogliere il prepolimero, quindi non è adatta per questo scopo.

L'esametildiammina invece dà buoni risultati, però non ha origine *green*, e quindi non si è pensato di approfondire il suo utilizzo in questo lavoro.

Per quanto riguarda l'intero processo di sintesi, già molta strada è stata fatta: la sintesi del DPA da catecolo e resorcinolo ha dato buoni risultati in termini di resa, selettività e pulizia del prodotto nella fase di purificazione da me ottimizzata.

Questa sintesi necessita però ancora di studio e ricerca soprattutto nella seconda parte per quel che riguarda la reazione di allilazione ed epossidazione se si vuole sostituire l'epicloridrina dal processo.

Questa sintesi *green* potrebbe dunque soppiantare il vecchio processo industriale di sintesi di resine epossidiche a partire da bisfenolo A ed epicloridrina a tutto vantaggio dell'ambiente e della sicurezza per i lavoratori, tuttavia necessita ancora di una buona ottimizzazione. La ricerca in questo campo perciò deve continuare.

6. Ringraziamenti

Ed eccoci finalmente giunti alla doverosa stesura dei ringraziamenti finali a tutte le persone che mi hanno accompagnato in questi lunghi anni universitari.

Come è ovvio in primo luogo voglio rivolgere un pensiero alla mia famiglia che mi è SEMPRE stata vicina, ha gioito con me dei risultati ottenuti, mi ha sorretto nei momenti di sconforto, ha avuto pazienza quando le cose non andavano come speravo.

Poi ci sono gli amici di San Marino; quante chiacchiere insieme, uscite a bere, al cinema, cene organizzate con agenda alla mano per incastrare i vari impegni, confronti su difficoltà, e tanto altro che ora non ricordo.

E gli amici universitari, conosciuti in questa città, Bologna, a me cara fin da piccola, con i quali ho trascorso anni travagliati, ma non pieni di gioie, felicità, ed anche duro lavoro, stress ed ansie per esami, problemi, “studio matto e disperatissimo”.

Anche tutte le persone che mi hanno sopportato e supportato durante il mio tirocinio in facoltà meritano un ringraziamento particolare; dal primo all’ultimo tutti hanno cercato di farmi sentire a mio agio e non hanno disdegnato di darmi un aiuto nei momenti di bisogno o per insicurezza dovuta all’inesperienza o semplicemente per chiarimenti o suggerimenti.

Infine, ma non ultimi, gli scout che con il loro modo di vivere la vita mi hanno reso una persona capace di gettarmi in nuove avventure senza prendersi troppo sul serio, più pronta ad affrontare le difficoltà che improvvisamente ci si possono presentare, con più spirito critico e che pensa più all’essenzialità delle cose che alla forma.

E poi tutti coloro che ho incontrato durante il mio “cammino” che con un sorriso, un gesto di attenzione, una porta trovata aperta, un confronto, mi hanno reso la persona che sono ora nel bene o nel male.

GRAZIE tante amici miei!!!!

7. Bibliografia

- [1] J. -M. Raquez, M. Deléglise, M. -F. Lacrampe, P. Krawczak “*Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources. A critical review*”, *Progress in polymer science*, 35, 487-509 (2010)
- [2] A. Azzola, “*Ottimizzazione degli stampi e analisi del processo RTM per materiali compositi fibrorinforzati*”, Tesi di laurea specialistica in Ingegneria dei Processi Industriali, a.a. 2008-2009, Politecnico di Milano
- [3] J. McMurry, “*Chimica organica*”, Piccin, Padova (2008)
- [4] K. J. Saunders, “*Organic Polymer Chemistry*”, Chapman and Hall, New York (1988)
- [5] Bruce M. Bell, John R. Briggs, Robert M. Campbell, Susanne M. Chambers, Phil D. Gaarenstroom, Jeffrey G. Hippler, Bruce D. Hook, Kenneth Kearns, John M. Kenney, William J. Kruper, D. James Schreck, Curt N. Theriault and Charles P. Wolfe “*Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process*” *Clean* 2008, 36 (8), 657–661
- [6] K. J. Saunders “*Organic polymer chemistry*” second edition, Chapman and Hall
- [7] Dow plastics “*Dow liquid epoxy resins*” 1999, Form No. 296-00224-0199 WC+M
- [8] P. T. Anastas, J. C. Warner, “*Green chemistry: theory and practice*”, Oxford University Press, New York (1998)
- [9] X. Yu, Y. Guo, K. Li, X. Yang, L. Xu, Y. Guo, J. Hu, “*Catalytic synthesis of diphenolic acid from levulinic acid over cesium partly substituted Wells-Dawson type heteropolyacid*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 290, 44-53 (2008)
- [10] A. R. Bader, U. S. Patent No 2,933,472, issued 19/04/1960

- [11] Stefano Oradei “*Sostituzione dell'epicloridrina con derivati del glicerolo nella preparazione di prepolimeri per resine epossidiche bio-based*” tesi di laurea magistrale, 2014
- [12] ASTM D3363 – 05 “*Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test*” 2011
- [13] Shaswat Barua, Ganesh Dutta, Niranjana Karak “*Glycerol based tough hyperbranched epoxy: Synthesis, statistical optimization and property evaluation*”, Chemical Engineering Science 95 (2013) 138–147
- [14] Mami Matsukawa, Hirotaka Okabe and Kazumi Matsushige “*Relaxations of bisphenol A-based epoxides cured with aliphatic diamines*”, Journal of Applied Polymer Science, Volume 50, Issue 1, pages 67–73, 5 October 1993
- [15] K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita and H. Kambe “*Calorimetric investigation of polymerization reactions. III. Curing reaction of epoxides with amines*”, Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, Volume 8, Issue 6, pages 1357–1372, June 1970
- [16] Joseph J. Bozell, L. Moens, D.C. Elliott, Y. Wang, G.G. Neuenschwander, S.W. Fitzpatrick, R.J. Bilski, J.L. Jarnefeld “*Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products*” Resources, Conservation and Recycling 28 (2000) 227–239
- [17] Roger L. Blaine, Homer E. Kissinger “*Homer Kissinger and the Kissinger equation*” Thermochimica Acta 540 (2012) 1–6
- [18] Elisa Cerri “*Derivati naturali dell'acido difenolico per la sostituzione del bisfenolo A*” tesi di laurea magistrale, 2012
- [19] Emanuela Di Martino “*Food packaging e rischi per la salute*” Servizio Sanitario Regionale Emilia-Romagna