

**ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DI BOLOGNA**

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Casse LM-71 – Scienze e Tecnologie della Chimica
Industriale

**Nuove procedure sintetiche sostenibili per
la preparazione di strutture
poliuretaniche**

Candidato:

Jacopo Bonucci

Relatore:

Prof. Daniele Caretti

Correlatori:

Prof.ssa Annamaria Celli

Dott. Claudio Gioia

Sessione II

Anno Accademico 2014 - 2015

Seduto alla mia scrivania, occupato negli ultimi sviluppi della tesi, ancora non mi rendo conto di essere arrivato alla fine di questo percorso che ha coinvolto tutto me stesso. Ripercorrendo la mia strada a ritroso, non posso fare a meno di pensare a quanti mi hanno sostenuto durante questo cammino.

Il mio primo pensiero va, ovviamente, ai miei genitori *Alessandro e Gianna* e al mio “fratellino” *Federico*, senza i quali non sarei mai potuto arrivare a questo punto. Non parlo solo del sostegno economico, che sicuramente è stato indispensabile, ma di quell'aiuto tacito o esplicito che tante volte è venuto dal loro cuore.

Come non ringraziare anche *Noemi*, la mia fidanzata e compagna di tanti momenti, che con estrema pazienza ha sopportato i miei sbalzi di umore e le mie paranoie quando, sotto stress, non avevo altra valvola di sfogo che lei, che mi ha sempre incoraggiato.

Non posso poi dimenticare di ringraziare i mie nonni *Pietro e Pina, Gianfranco e Anna* e ovviamente zio *Ilio (Birillo)* sui quali sempre mi sono appoggiato e che sempre mi hanno sostenuto.

Ci tengo inoltre a ringraziare tutti i miei amici, universitari e non, sui quali sempre ho potuto contare, che per qualsiasi cosa ci sono sempre stati e con i quali ho passato e sono certo che continuerò a passare momenti indimenticabili.

Ringrazio infine il mio relatore (Prof. *Daniele Caretti*) ed il gruppo di ricerca della Prof.ssa *Annamaria Celli* che mi ha consentito di portare a termine nel migliore dei modi questa mia esperienza di tesi. Un ringraziamento particolare va a *Claudio e Maria*, ai quali sicuramente avrò fatto perdere del tempo prezioso, che mi hanno aiutato e consigliato durante le varie fasi di questo progetto.

Grazie.

Indice

Capitolo Primo: Introduzione	11
1.1 I Polimeri	13
1.1.1 I Polimeri nel Mondo	14
1.1.2 Dai Monomeri ai Polimeri	16
1.1.2.1 Struttura Macromolecolare	16
1.1.2.2 Polimeri da Poliaddizione e Policondensazione	19
1.1.2.3 Omopolimeri e Copolimeri	22
1.2 Chimica Ecosostenibile ed Ecocompatibile	25
1.3 I Poliuretani	29
1.3.1 Gli Isocianati	32
1.3.2 Non Isocyanate PolyUrethanes (NIPUs)	35
1.3.2.1 NIPUs Ottenuti Tramite Policondensazione	35
1.3.2.2 NIPUs Ottenuti Tramite Polimerizzazione per Apertura d'Anello	43
1.3.2.3 NIPUs Ottenuti Tramite Step-Growth Polyaddition	44
Capitolo Secondo: Scopo	45
Capitolo Terzo: Risultati e Discussione	51
3.1 Sintesi del Monomero: bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato	53
3.1.1 Ottimizzazione della Sintesi del Monomero	56
3.2 Purificazione del Monomero	60
3.2.1 Cristallizzazione	60
3.3 Caratterizzazione del Monomero	63
3.4 Sintesi dei Polimeri e Ottimizzazione delle Procedure	66
3.4.1 Scelta del Catalizzatore	68

3.4.2	<i>Effetto della Temperatura</i>	73
3.4.3	<i>Polimerizzazione allo Stato Solido (Solid-State Polymerization)</i>	78
3.4.4	<i>Polimerizzazione in Soluzione</i>	78
3.4.5	<i>Analisi dei Copolimeri</i>	80
Capitolo Quarto: Conclusioni		97
Capitolo Quinto: Parte Sperimentale		103
5.1	<i>Reagenti</i>	105
5.2	<i>Caratterizzazione dei Reagenti e dei Prodotti</i>	105
5.3	<i>Sintesi e Purificazione del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato</i>	108
5.4	<i>Sintesi dei Polimeri: Procedura Generale</i>	109
5.4.1	<i>Sintesi del Polym-80</i>	110
5.4.2	<i>Sintesi del Polym-50</i>	111
5.4.3	<i>Sintesi del Poliester-uretano</i>	111
5.4.4	<i>Sintesi del Polym-20</i>	112
5.4.5	<i>Sintesi del Polym-80 (One - Pot)</i>	113
Bibliografia		115

ABSTRACT

Questo lavoro di tesi si inserisce in un contesto di ricerca molto attuale, il quale, studia nuove procedure sintetiche sostenibili per la preparazione di strutture poliuretaniche. Partendo dall'etilene carbonato e dall'esametildiammina, due molecole che possono essere ricavate da fonti rinnovabili, sono state ottimizzate la sintesi e la purificazione di un carbammato: bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC), senza l'impiego di solventi ed in condizioni blande. Il BHEDC è conosciuto in letteratura, ma è poco studiato e non viene attualmente utilizzato come monomero. In questo lavoro il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato è stato polimerizzato in massa con diverse percentuali di bis(2-idrossietil)-tereftalato (BHET), il quale non è ricavabile da fonti naturali ma è ottenibile dal riciclo chimico del Poli-Etilene Tereftalato (PET). Sono state successivamente analizzate la struttura chimica e le proprietà termiche nonché spettroscopiche dei nuovi composti poliuretanic, così da poterne definire le correlazioni tra la struttura e le prestazioni finali. Infine, è stata messa a punto una procedura di tipo *one-pot* per la preparazione dei poliuretani sopra citati; questa prevede la sintesi diretta dei polimeri senza la necessità dello stadio di purificazione del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

ABSTRACT

This work aims the development of new sustainable synthetic procedures for the preparation of polyurethane structures, which is a very actual and emerging topic. The strategy is based on the use of two compounds, ethylene carbonate and hexamethylenediamine, obtained from renewable sources; starting from them, a carbamate, the bis(2-hydroxyethyl)-hexane-1,6-diyl dicarbamate (BHEDC), has been synthesized with an optimized procedure, without any use of solvent. Although BHEDC has been already reported in literature, its use has been poorly investigated and in particular no reports involve it in the melt co-polymerization with bis(2-hydroxyethyl)-terephthalate (BHET), a monomer deriving from the chemical recycling of polyethylene terephthalate. After the optimization of the synthetic way, different polyurethane based materials have been synthesized and specific analysis were performed in order to correlate their structure with their thermal properties. Finally, an *one-pot polymerization* procedure for the preparation of the polyurethane compounds has been designed. It presents the significant advantage that the direct synthesis of the polymer does not require any purification process for the BHEDC.

Capitolo Primo

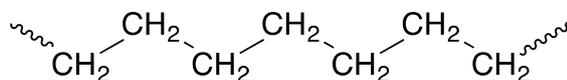
Introduzione

1.1 I Polimeri

Il termine “*polimero*” indica una molecola di grandi dimensioni, costituita da sequenze di gruppi chimici legati l’uno all’altro da forti legami covalenti ed avente una struttura a catena. Tale denominazione è stata introdotta da *Jons Jacob Berzelius* (medico svedese, 1779-1848) e deriva dalle parole greche “πολυ” (molto) e “μερος” (parte).

Sono un esempio di polimeri il polietilene e la poliammide 6 (Figura 1.1):

Polietilene



Poliammide 6

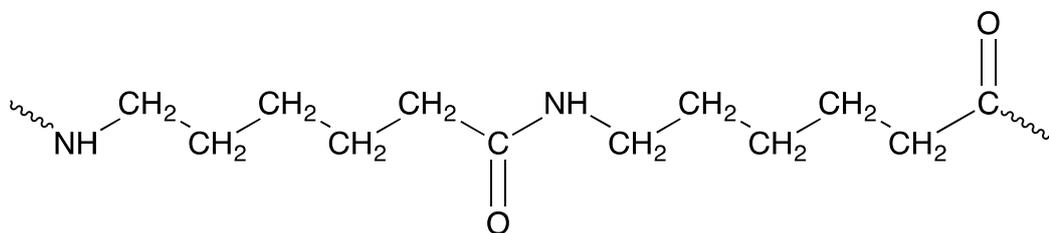


Figura 1.1: rappresentazione schematica del Polietilene e della Poliammide 6 (Nylon 6).

La scienza dei polimeri ha le sue radici in quella dei colloidi, che ebbero la loro codificazione da parte di Thomas Graham (chimico Inglese, 1805-1869), che li distinse dai cristalloidi. Fu proprio lo studio delle proprietà dei colloidi a calamitare l’interesse degli scienziati dell’epoca, mentre l’aspetto strutturale venne parzialmente trascurato. Nel 1927 *Hermann Staudinger* (chimico tedesco, 1881-1965; premio Nobel nel 1953) scoprì che alcuni colloidi ad altissima massa molecolare non erano costituiti da micelle, ma avevano una struttura polimerica. A Staudinger si deve il termine

“*macromolecola*” ad indicare una molecola gigante, costituita da un numero elevatissimo di gruppi atomici.^{1,2}

1.1.1 I Polimeri nel Mondo

Negli ultimi 100 anni le materie plastiche sono state uno strumento chiave per l’innovazione, ed hanno contribuito allo sviluppo ed al progresso della società moderna. Nel ventunesimo secolo i materiali polimerici guidano l’innovazione, aiutando a migliorare l’utilizzo efficiente delle risorse, con un più intelligente e sostenibile uso. La produzione mondiale di materiali polimerici (in particolare termoplastici e poliuretani) nel 2013 è stata di 250 milioni di tonnellate, ripartite tra i vari paesi del mondo, al primo posto dei quali si colloca la Cina (Figura 1.2).³

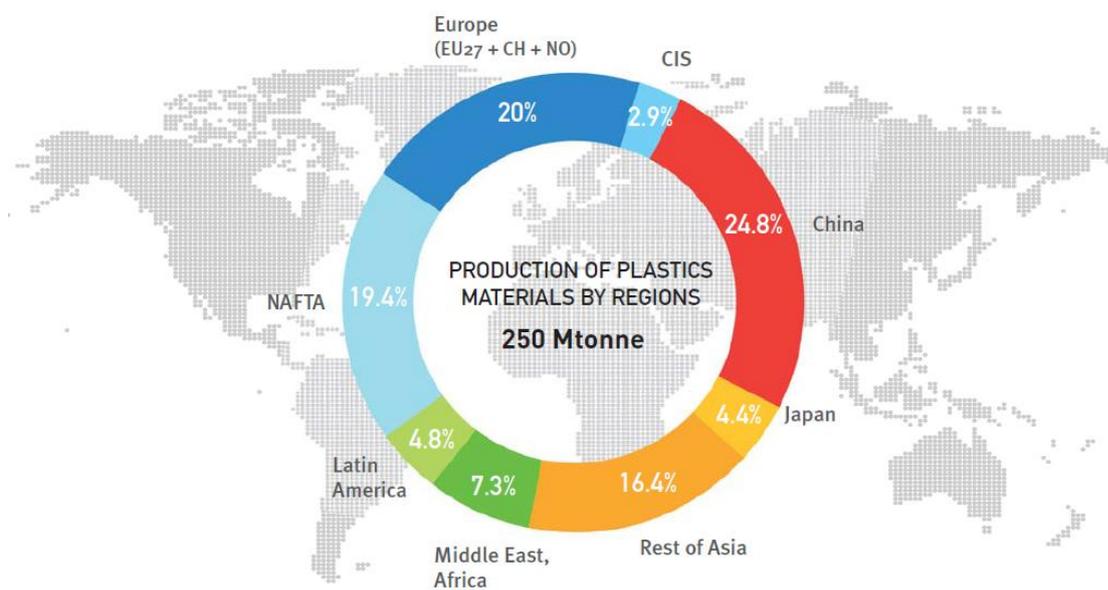


Figura 1.2: produzione mondiale di termoplastici e poliuretani per l’anno 2013.¹

Oggi praticamente ovunque possiamo individuare oggetti costituiti almeno in parte da materiali polimerici: quelli che comunemente vengono denominati plastiche nell'immaginario collettivo. Il telefonino che portiamo sempre con noi, le scarpe e parte degli abiti che indossiamo, l'auto con cui ci spostiamo ogni giorno, gli oggetti utili per svolgere le faccende domestiche e i contenitori con cui trasportiamo i cibi, sono tutti costruiti completamente o in parte da materiali polimerici. Esempi sono il **Poli Etilene Tereftalato (PET)** per le bottiglie che contengono le bevande, il **Poli TetraFluoro Etilene (PTFE / Teflon®)** per i rivestimenti antiaderenti delle padelle e utensili da cucina, il **PoliVinil Cloruro (PVC)** per i capi di abbigliamento in simil-pelle, ecc. Esiste un materiale polimerico praticamente per ogni applicazione, per ogni settore, per ogni necessità (Figura 1.3).

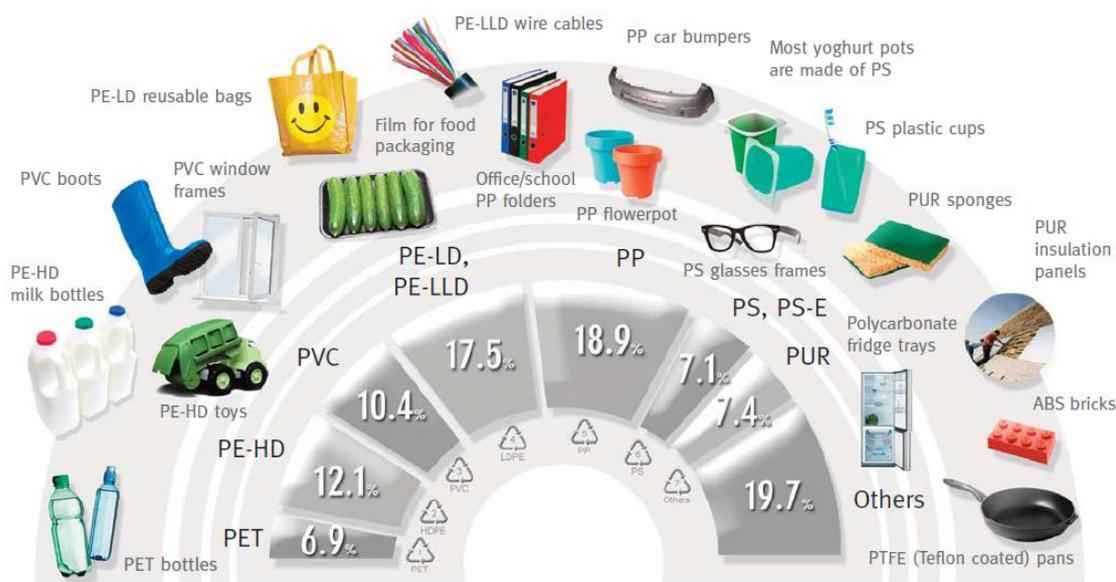


Figura 1.3: differenti materiali polimerici per differenti utilizzi.¹¹

Come precedentemente osservato, la maggior parte della richiesta di mercato dei prodotti plastici è incentrata sulla produzione di materiali termoplastici e di poliuretani, lasciando poco spazio, relativamente all'enorme mole di produzione, ai materiali che non rientrano in queste due categorie.

1.1.2 Dai Monomeri ai Polimeri

Le macromolecole polimeriche si ottengono a partire da molecole a bassa massa molecolare, dette “*monomeri*”, caratterizzati dall’aver uno o più doppi legami oppure due o più gruppi funzionali in grado di reagire tra di loro. Attraverso reazioni di polimerizzazione, i monomeri si uniscono fra loro per formare strutture costituite da una sequenza di unità strutturali, legate tra di loro tramite legami covalenti.

I polimeri possono essere classificati in vari modi, in base a diversi parametri. Tra questi, quelli più frequentemente utilizzati sono:

- in base al numero e al tipo di monomeri, i polimeri si possono distinguere in *omopolimeri* e *copolimeri*;
- in base alla loro struttura possono essere classificati in *lineari*, *ramificati* o *reticolati*;
- in base alla loro origine, possono essere classificati come *naturali*, *di origine naturale* e *sintetici*;
- in base al tipo di processo di polimerizzazione da cui sono prodotti è possibile distinguerli in polimeri *di addizione*, *ottenuti per polimerizzazione radicalica*, *cationica* o *anionica* e, polimeri *di condensazione*;
- in base alle caratteristiche fisico-meccaniche, si differenziano in *termoplastici* e *termoindurenti elastomerici*.

1.1.2.1 Struttura Macromolecolare

Per quanto riguarda la struttura del polimero, è possibile una classificazione in base al numero di legami che l’unità strutturale può formare: si parla così di *funzionalità* del monomero (f). Se un monomero ha funzionalità $f = 2$, il polimero risultante avrà una struttura lineare (Figura 1.4).

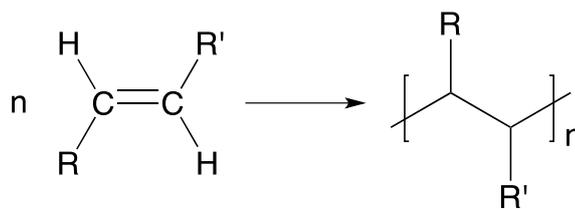


Figura 1.4: struttura lineare derivante da monomero con $f = 2$.

È questo il caso dell'etilene, dei monomeri vinilici (propilene, stirene, cloruro di vinile, acetato di vinile, etc.) e dei monomeri acrilici.

Se invece i monomeri contengono più di due funzionalità ($f > 2$), il polimero finale sarà caratterizzato da una struttura inizialmente “ramificata”. Le ramificazioni sono anche in grado di interconnettersi e dare origine ad una struttura polimerica “reticolata”, che prende anche il nome di *network polimerico*.

Ne è un esempio la reazione dell'acido isoftalico con il glicerolo (Figura 1.5) nella quale, dapprima si verifica l'esterificazione dei gruppi alcolici primari del glicerolo che danno origine a polimeri lineari e successivamente, per ulteriore reazione dell'acido isoftalico con gli ossidrili secondari, possono crearsi delle ramificazioni.

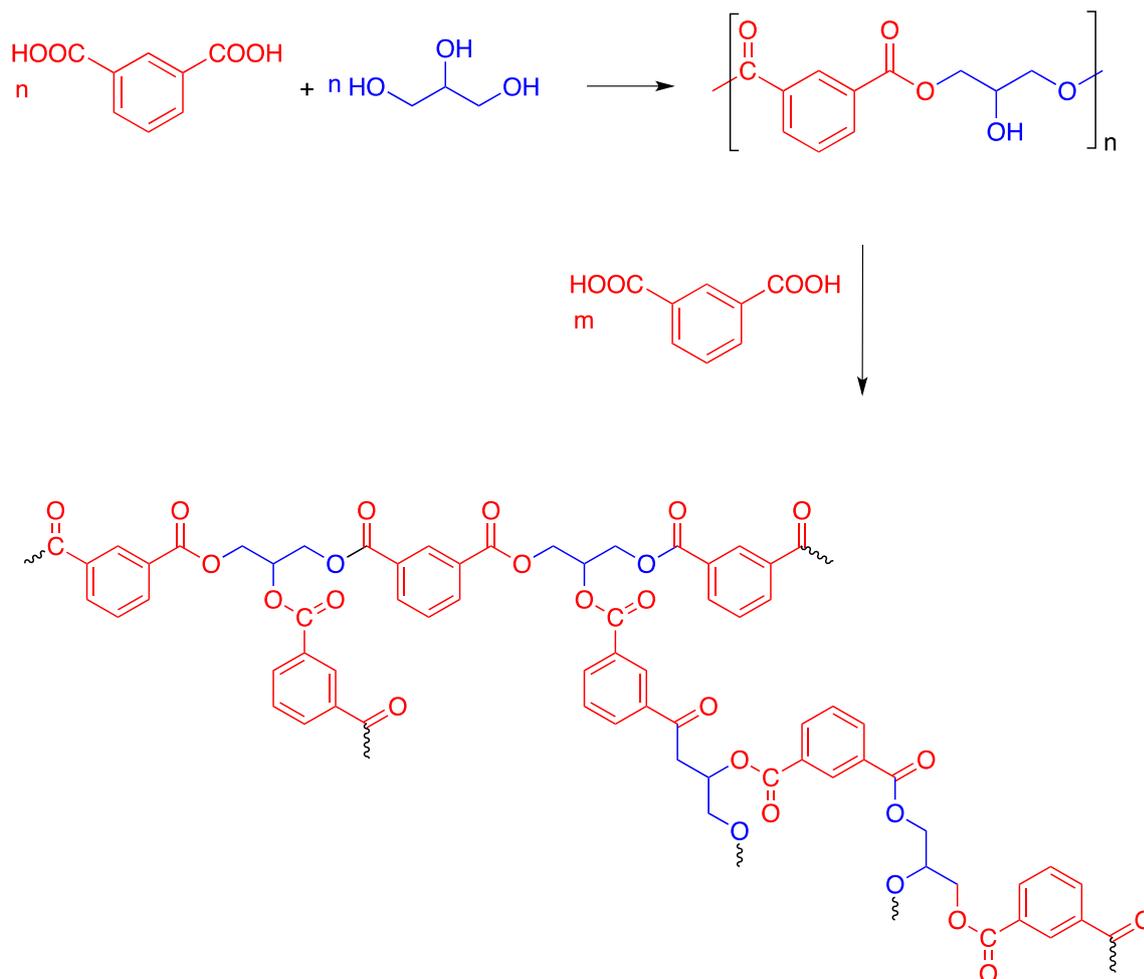


Figura 1.5: schema di reazione dell'acido isoftalico con il glicerolo: dapprima si ha l'esterificazione dei gruppi alcolici primari e successivamente l'ulteriore reazione dell'acido ftalico con gli ossidrili secondari.

Infine, se i rapporti tra i reagenti lo permettono, possono avvenire anche reazioni tra i gruppi funzionali di catene diverse creando strutture reticolate. Un esempio di tali strutture sono le resine gliceroftaliche.²

1.1.2.2 Polimeri da Poliaddizione e Policondensazione

Come abbiamo visto, una classificazione dei polimeri che spesso ricorre è basata sul tipo del processo di sintesi e porta alla distinzione tra polimeri di *policondensazione* e polimeri di *poliaddizione*.

Vengono definiti *polimeri di policondensazione* i prodotti ottenuti con reazioni che implicano l'eliminazione di molecole piccole quali, ad esempio, acqua, metanolo, glicole etilenico, etc. Queste sono reazioni a stadi in cui le macromolecole si accrescono collettivamente mediante reazioni tra coppie di gruppi funzionali. Un esempio è la polimerizzazione dell'acido tereftalico con glicole etilenico, nella quale si ha la formazione del poli-etilentereftalato (PET) con eliminazione di due molecole di acqua per ogni unità ripetente che si aggiunge alla catena (Figura 1.6).

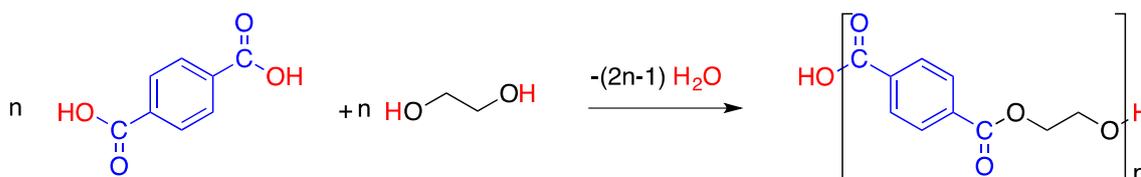


Figura 1.6: reazione di policondensazione del PET con eliminazione di H_2O .

Si definiscono, invece, *polimeri di poliaddizione* quei prodotti che si ottengono per semplice concatenamento di monomeri insaturi o ad anello: dal punto di vista della composizione l'unità monometrica coincide con l'unità di ripetizione. Ne è un esempio il polimetilmetacrilato (PMMA), che si ottiene per polimerizzazione del metacrilato di metile (Figura 1.7).

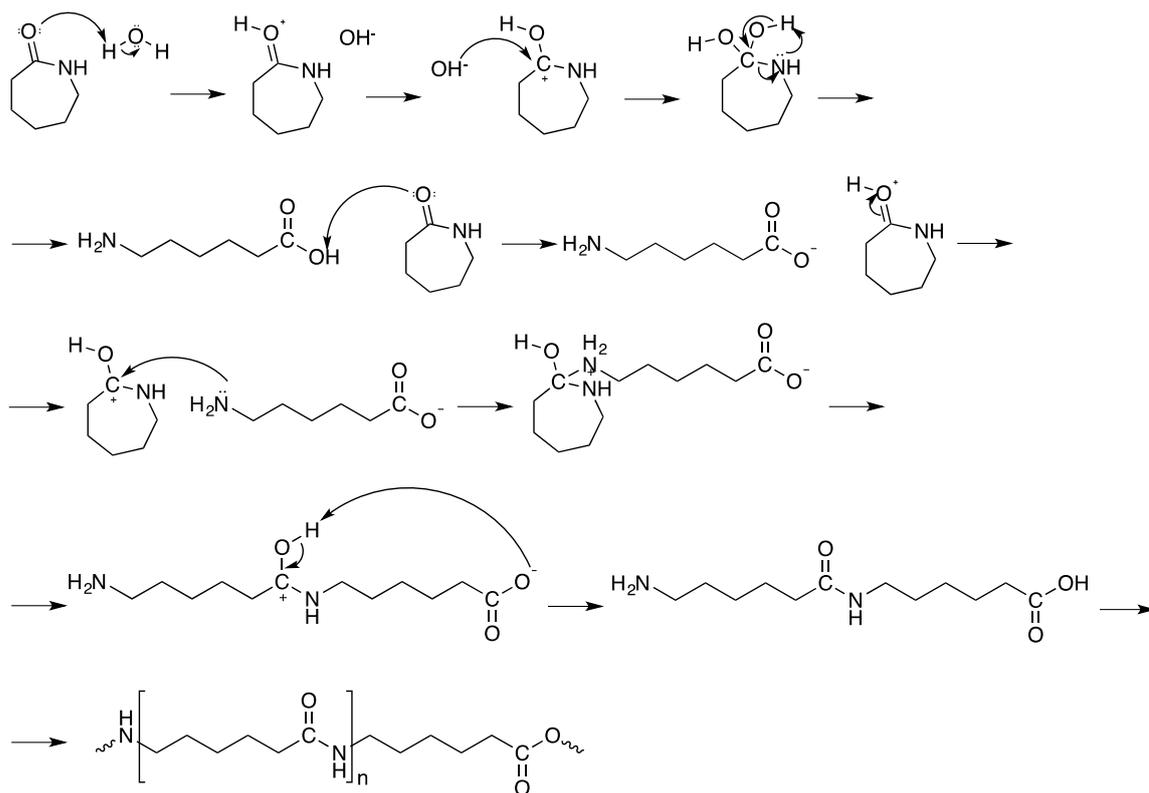


Figura 1.9: reazione di poliaddizione del Nylon 6 dall' ϵ -caprolattame con apertura d'anello.

Per evitare di incorrere in questa contraddizione è necessario superare la differenza, solo formale, tra poliaddizione e policondensazione e basare la classificazione sul meccanismo del processo di polimerizzazione, in base al quale le reazioni di polimerizzazione possono essere suddivise in polimerizzazioni a stadi e polimerizzazioni a catena.

Le polimerizzazioni a stadi procedono attraverso una successione di processi di addizione che, partendo dal monomero, portano alla formazione del dimero, successivamente del trimero, seguito dal tetramero e così via, fino ad ottenere il polimero. Le specie presenti possono continuare a reagire, aggiungendo, monomero con monomero, monomero con dimero, e così via, in tutte le combinazioni possibili. Il processo va avanti in questo modo con una rapida scomparsa del monomero dal sistema e, la formazione di oligomeri con una massa molecolare che continua a crescere nel tempo. La reazione si arresta quando la viscosità del sistema raggiunge valori elevati

dovuti agli alti pesi molecolari delle catene che si sono venute a formare. Si preparano con questo meccanismo alcuni polimeri molto diffusi, quali ad esempio la poliammide 6,6 dall'acido adipico ed esametildiammina, il poli-etilentereftalato da acido tereftalico e glicole etilenico. Quelli sopra citati sono tutti esempi di policondensazioni a stadi. È importante ricordare che questo tipo di processo produttivo viene utilizzato anche per la sintesi di poliuretani che si ottengono mediante reazioni di poliaddizione.

Per quanto riguarda, invece, il meccanismo di reazione della polimerizzazione a catena, questo comporta l'attivazione di un'unità monomerica, seguita in tempi brevissimi dall'addizione di altri monomeri. La propagazione si arresta con la disattivazione della catena in crescita. La sintesi di una catena ad alto peso molecolare avviene in tempi molto brevi, ma la scomparsa del monomero richiede invece molto più tempo.²

1.1.2.3 Omopolimeri e Copolimeri

Come precedentemente ricordato, un'altra delle possibili distinzioni tra i polimeri è quella tra *omopolimeri* e *copolimeri*. Viene dato il nome di *omopolimeri* ai prodotti derivanti dalla polimerizzazione di monomeri tutti uguali tra di loro o di reagenti che si concatenano in sequenze obbligate. Sono pertanto tali non solo il polietilene (*PE*), il polipropilene (*PP*) e la poliammide 6 (*Nylon 6*), ottenuti rispettivamente dall'etilene, dal propilene e dall' ϵ -caprolattame, ma anche la poliammide 6,6 (*Nylon 6,6*) ed il poli-etilentereftalato (*PET*). In questi casi (Figura 1.10), infatti, l'acido dicarbossilico non ha altre alternative che reagire con la diammina o con il glicole, dando luogo alle sequenze caratteristiche delle due unità ripetenti.

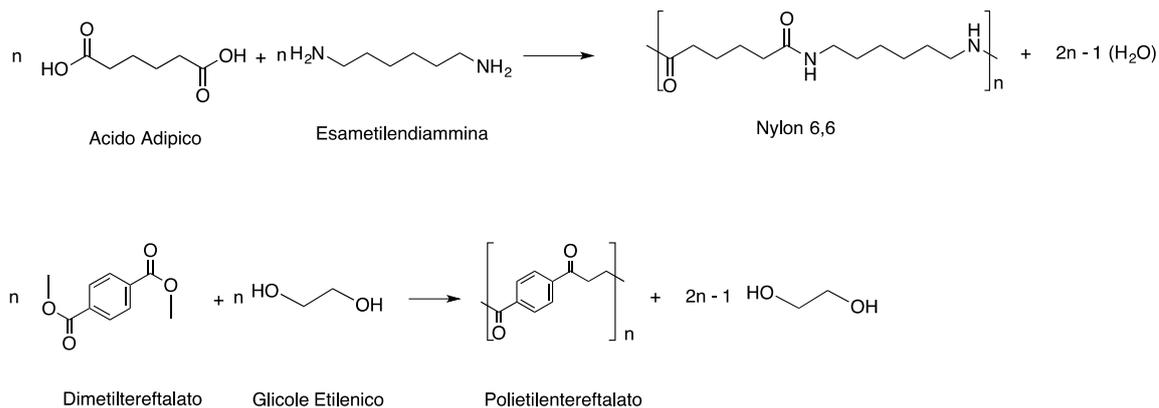


Figura 1.10: reazioni di polimerizzazione del Nylon 6,6 e del PET.

Prendono invece il nome di *copolimeri*, quei prodotti che si ottengono dalla polimerizzazione di due o più monomeri diversi o di reagenti che non si concatenano in sequenze obbligate.

È interessante osservare che nei copolimeri, possiamo avere diverse strutture (Figura 1.11).¹ Tra queste possiamo individuarne quattro tipi:

- *Random o Statistico A-co-B* (nelle quali cioè, le unità ripetenti si susseguono in maniera del tutto casuale);
- *Alternate A-alt-B* (nelle quali le unità ripetenti dei polimeri costituenti si susseguono con alternate regolarità nella struttura macromolecolare);
- *A Blocchi A-b-B* (in questo tipo di strutture, le unità ripetenti vengono a trovarsi in sequenze più o meno lunghe, andando di fatto a formare dei blocchi);
- *Ad Innesto o Aggraffati* (nelle strutture di questo tipo si viene a formare una catena principale formata da un certo tipo di polimero dalla quale partono delle ramificazioni costituite da altri tipi di polimeri).

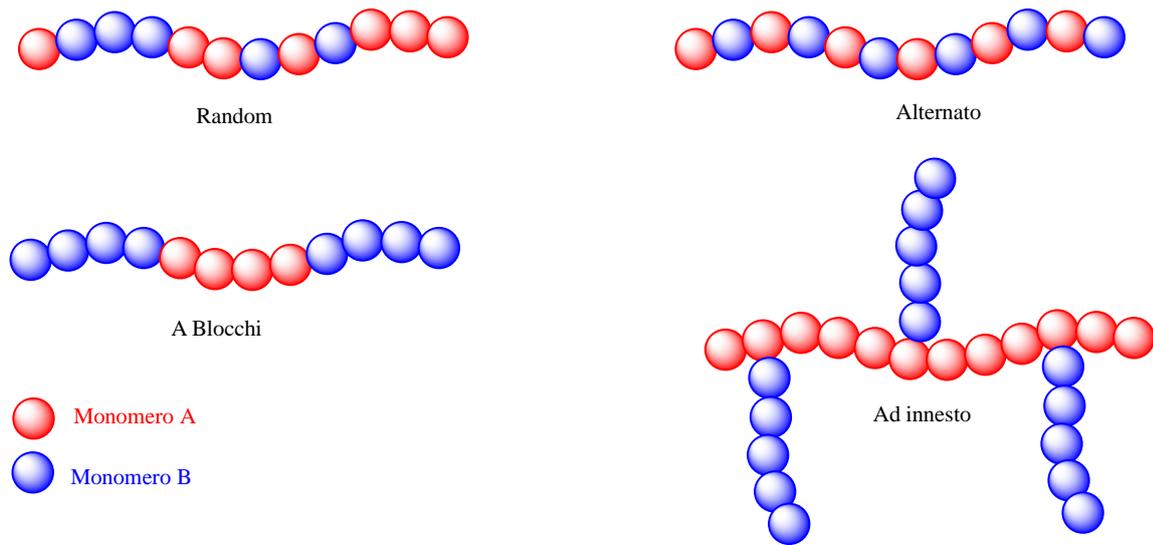


Figura 1.11: Schematizzazione delle varie strutture di copolimeri.

1.2 Chimica Ecosostenibile ed Ecocompatibile

Una delle grandi sfide nella chimica dei giorni d'oggi, guidata dalla necessità di mitigare i cambiamenti climatici e sopperire alla diminuzione delle risorse non rinnovabili, quali il petrolio, è quella di progettare delle nuove tecnologie che siano "green" e sostenibili, per la conversione delle biomasse in biocombustibili, in prodotti chimici e in materiali innovativi. I nuovi prodotti possono essere etichettati con il termine "bio-based", cioè derivati da risorse rinnovabili. Ne sono un esempio le bioplastiche ottenute da monomeri che sono ricavate non dal petrolio, ma da biomassa (Figura 1.12).

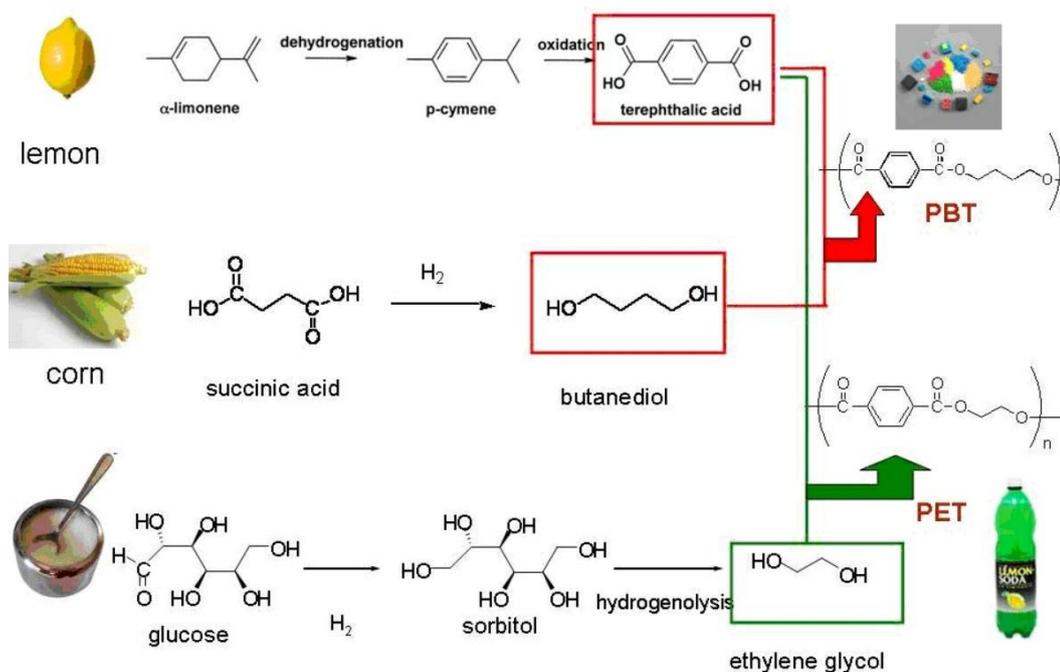


Figura 1.12: esempio di monomeri e, quindi, polimeri bio-based, derivanti cioè dalla biomassa e da scarti dell'industria agro-alimentare.^{III}

Il termine *Green Chemistry* è comparso per la prima volta all'inizio degli anni '90, ma questo non significa che la green chemistry non esistesse prima, semplicemente non aveva questo nome. In effetti la spinta verso la minimizzazione dei rifiuti nella chimica fine era già stata ben avviata sin dal 1980, anno in cui si faceva già ampiamente uso del termine "*Chimica Pulita*". Ma lo slancio decisivo si ebbe proprio nei primi anni '90 con la coniazione del termine "*Green Chemistry*" e lo sviluppo dei concetti di economia atomica e del fattore "*E*", corrispondente ai chilogrammi di rifiuti prodotti per chilogrammo di prodotto.⁴⁻⁸

Il principio guida della green chemistry è "*benign by design*".⁹

Una volta enunciato il principio guida, è possibile individuare i dodici principi fondamentali (Figura 1.13) sui quali si basa la green chemistry e che vengono di seguito riportati:

- 1°. Prevenire gli scarti;
- 2°. Progettare prodotti più sicuri;
- 3°. Progettare sintesi meno pericolose per la salute;
- 4°. Utilizzare materie prime rinnovabili;
- 5°. Utilizzare catalizzatori e non reagenti in quantità stechiometriche;
- 6°. Evitare le operazioni di protezione e deprotezione;
- 7°. Massimizzare l'economia atomica;
- 8°. Utilizzare solventi e condizioni di reazione più sicuri;
- 9°. Aumentare l'efficienza energetica;
- 10°. Progettare prodotti che si possano degradare dopo l'utilizzo;
- 11°. Monitorare i processi in tempo reale;
- 12°. Minimizzare il rischio di incidenti.



Figura 1.13: i 12 principi fondamentali della Green Chemistry.^{IV-V}

È così possibile dare una definizione tanto succinta quanto efficace per la green chemistry: *“la green chemistry utilizza efficientemente le materie prime, le quali derivano preferenzialmente da fonti rinnovabili, elimina i rifiuti ed evita l’utilizzo di solventi e reagenti tossici, o comunque pericolosi per la salute, nei prodotti e nelle applicazioni dei prodotti chimici”*.¹⁰

La definizione sopra citata comprende tre elementi base, che sono:

- Minimizzare i rifiuti attraverso l’utilizzo efficiente delle materie prime;
- Favorire la salute, la sicurezza ed eliminare i problemi ambientali, evitando l’utilizzo di sostanze tossiche e pericolose, compresi i solventi;
- Utilizzare biomasse rinnovabili al posto di risorse non rinnovabili quali ad esempio il petrolio, il carbone ed il gas naturale.

La green chemistry è rivolta principalmente alla prevenzione dell'inquinamento piuttosto che alla bonifica dei rifiuti.

È interessante notare come il concetto di green chemistry non includa elementi economici. Per contro, invece, lo sviluppo sostenibile comprende quelli che vengono chiamati “*tre pilastri della sostenibilità*”, ovvero:

- Persone;
- Pianeta;
- Profitto.

Questi, come si può notare, raccolgono gli ambiti sociale, ambientale ed economico. Si riconosce così la necessità di ottenere uno sviluppo sociale ed industriale sostenibile, definito come: “*trovare il modo di soddisfare le esigenze dell'attuale generazione senza compromettere le necessità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni*”.¹¹ In altre parole, le risorse naturali non dovrebbero essere usate al punto tale da provocarne l'esaurimento e, allo stesso tempo, i rifiuti non dovrebbero essere generati in quantità tali da superare la massima quantità assimilabile dall'ambiente naturale.

1.3 I Poliuretani

I *PoliUretani (PUs)*, principalmente termoplastici, vengono utilizzati, anche inconsapevolmente, ogni giorno in diversi formati: a casa, negli uffici o nelle automobili, nello sport e nelle attività ricreative o in vacanza, con una produzione, che per l'anno 2011 è stata di 17.5 Mt; questi polimeri sono al sesto posto tra i polimeri più ampiamente utilizzati.

Il poliuretano è un materiale plastico, mostra eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, quali ad esempio l'elasticità e la resistenza all'abrasione. È disponibile in diverse forme, può essere rigido o flessibile ed è il materiale scelto per un'ampia gamma di applicazioni di consumo, quali ad esempio:

- Isolamento di frigoriferi e congelatori;
- Isolamento di edifici;
- Imbottitura di mobili;
- Materassi;
- Componenti di automobili;
- Rivestimenti;
- Adesivi;
- Rulli e pneumatici;
- Suole di scarpe;
- Abbigliamento sportivo.

L'elenco delle applicazioni è lungo ed in costante aumento, dal momento che ogni giorno vengono scoperti nuovi utilizzi per questo materiale così adattabile. È sufficiente pensare al fatto che recentemente i poliuretani, grazie alla loro eccellente biocompatibilità e biostabilità, hanno trovato applicazione anche come materiali biomedicali.¹²⁻¹⁴

Un campo di utilizzo fondamentale dei poliuretani risulta essere l'*automotive*. All'interno di un'auto, infatti, praticamente ogni componente è costituito almeno in parte di materiali poliuretanici (Figura 1.14), e quei componenti che non ne contengono direttamente, sono incollati con adesivi poliuretanici.



Figura 1.14: parti di un autoveicolo nei quali sono presenti materiali poliuretani.^v

A seconda delle proprietà chimico-fisiche i poliuretani si differenziano per utilizzo finale. Viene sotto riportata una tabella esemplificativa (Tabella 1.1)

	Tipo di poliuretano			
	Elastomeri	Flessibili	Semirigidi	Rigidi
Aspetto fisico	Compatti, microcellulari	Espansi a bassa densità	Compatti, microcellulari	Espansi a bassa densità, compatti, microcellulari
Densità (kg/m³)	300 - 1200	15 - 50	10 - 1100	30 - 1100
Carico a rottura	40 MPa	120 - 170 kPa	350 ± 50 kPa	18 - 20 Mpa
Allungamento a rottura	460 ± 10 %	100 - 400 %	30 ± 5 %	8 - 10 %
Isocianati utilizzati	MDI, TDI, altri	TDI	MDI	MDI
Polioli utilizzati	Polietero, poliesteri	Polietero, poliesteri	Polietero	Polietero, poliesteri
Peso molecolare medio poliolo (g/mol)	1000 - 4000	3000 - 6000	1000 - 3000	500 - 1000
Struttura molecolare	Lineari, segmenti hard/soft	Poco reticolata	Reticolata	Molto reticolata
Morfologia del polimero	Microcristallina	Amorfa	Amorfa	Amorfa
Applicazioni	Calzature, vernici, esterni auto	Arredamento, materassi, sedili auto	Componenti auto, imballaggi	Coibentazione, arredamento, componentistica

*Tabella 1.1: differenziazione dei poliuretani per tipologia.*¹⁵

La chimica dei poliuretani è stata ampiamente studiata per diverse decadi, sia in ambito industriale che accademico. Le proprietà di questi materiali possono essere modulate per far sì che essi possano essere utilizzati per le più svariate applicazioni (termoplastici, termoindurenti, elastomeri, prodotti vernicianti, adesivi, materiali per rivestimenti, sigillanti, fibre, schiume e così via) a tal punto che numerosi ricercatori hanno rivolto la loro attenzione verso questi materiali così versatili.¹⁶ Solitamente i poliuretani vengono prodotti attraverso la reazione tra un diisocianato o un poliisocianato, con composti che hanno almeno due gruppi nucleofili, quali ad esempio i polioli (oligomeri terminati con gruppi idrossilici) (Figura 1.15).¹⁷

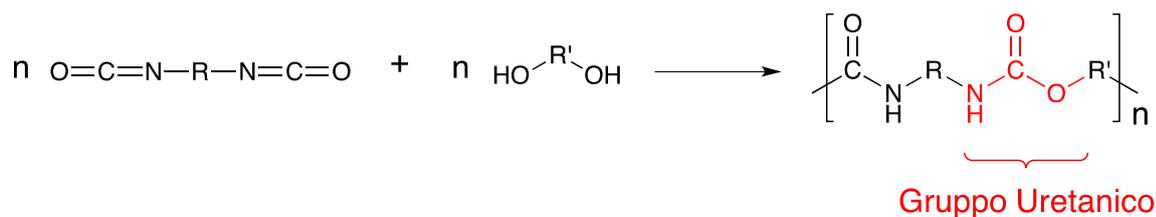


Figura 1.15: reazione di sintesi di poliuretani.

Se da un lato questi materiali sono altamente utilizzati per le loro caratteristiche uniche, modulabili e non sostituibili, l'altra faccia della medaglia mostra gli aspetti negativi di questi polimeri. Come abbiamo visto, la produzione di questi materiali si basa fondamentalmente sull'utilizzo di molecole, quali gli isocianati, che sono molto dannosi per la salute umana e generalmente poco sostenibili dal punto di vista ambientale.

1.3.1 Gli Isocianati

Gli isocianati, aromatici e alifatici, sono una classe di composti molto reattivi, i quali presentano un carbonio ibridato *sp* che forma un doppio legame con un azoto ed un doppio legame con un ossigeno. (Figura 1.16).

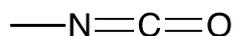
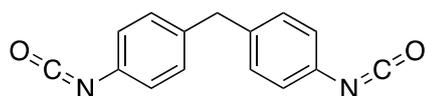


Figura 1.16: gruppo isocianato.

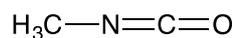
Vengono denominati “*isocianati*” quei composti organici che contengono un solo gruppo isocianato. I composti che, invece, contengono due gruppi isocianati vengono denominati “*diisocianati*”. Infine i composti contenenti più di due gruppi isocianati prendono il nome di “*poliisocianati*”.

Il gruppo funzionale in questione è in grado di reagire facilmente e velocemente con composti contenenti gruppi nucleofili. Le molecole di isocianati a basso peso molecolare sono volatili a temperatura ambiente, costituendo così un pericolo se inalati dalle persone che li stanno utilizzando. D'altra parte, gli isocianati a più alto peso molecolare, non sono volatili a temperatura ambiente, ma presentano un serio rischio per la salute umana se vengono ingeriti oppure se le polveri vengono inalate. Questi prodotti sono fortemente irritanti per le vie respiratorie, la pelle, gli occhi e l'apparato digerente. Possono portare allo sviluppo di dermatiti per contatto e ipersensibilizzazione, ma la cosa più grave è il fatto che sono in grado di provocare una forma di asma in grado di essere fatale. Questa patologia è stata riscontrata nel 5% degli operai addetti alla produzione di diisocianati e nel 30% degli operai coinvolti nella produzione di poliuretani.^{18,19}

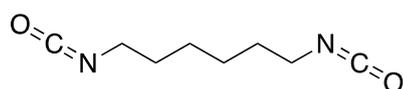
I più comuni isocianati, utilizzati nell'industria sono sotto riportati (Figura 1.17):



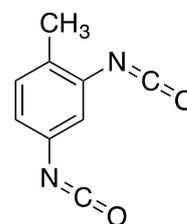
metilendifenil diisocianato



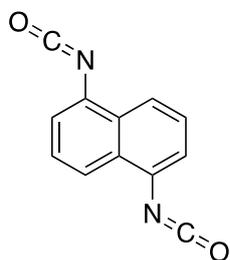
metil isocianato



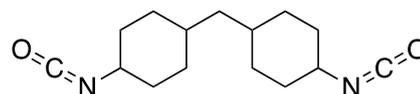
esametilen diisocianato



toluen diisocianato



naftalen diisocianato



metilen bis-cicloesil diisocianato

Figura 1.17: isocianati più comunemente utilizzati in ambito industriale.

Negli ultimi decenni la produzione e l'uso degli isocianati sono stati in continuo aumento, anche se ad oggi, alcuni paesi stanno avviando le procedure per bandire l'utilizzo di questi prodotti così dannosi per la salute e l'ambiente. Inoltre, nel processo commerciale di produzione di questi composti, viene sfruttata la reazione tra fosgene (Figura 1.18) e ammine. Il fosgene è un gas incolore, altamente reattivo e, soprattutto, altamente tossico. L'esposizione a questa sostanza può causare gravi effetti respiratori, irritazione oculare, nonché bruciature agli occhi e alla pelle; sono anche stati constatati alcuni casi di decessi.²⁰

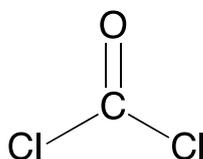


Figura 1.18: struttura chimica del fosgene.

La maggior parte dei paesi dell'Europa occidentale applica gli stessi limiti di esposizione sul luogo di lavoro ($0,005\text{ ppm}$). Gli studi dimostrano che i metodi utilizzati da anni per determinare la presenza di isocianati in Europa non sono adeguati, ragion per cui i sindacati dell'UE stanno chiedendo la definizione di norme europee per l'uso industriale di prodotti che contengono o possono emettere queste sostanze.²¹

È questo uno dei motivi, oltre all'ecosostenibilità dei processi produttivi, che ha reso necessario trovare un metodo alternativo per la sintesi di poliuretani che non comporti l'utilizzo di molecole in grado di apportare rischi alla salute delle persone. In particolare, proprio per evitare questi rischi, si stanno cercando nuove vie di sintesi per preparare quelli che vengono denominati *Non Isocyanate PolyUrethanes (NIPUs)*.^{22,23}

1.3.2 Non Isocyanate PolyUrethanes (NIPUs)

La ricerca sui poliuretani privi di isocianati risulta essere un tema estremamente attuale e presenta enormi possibilità di sviluppo futuro, sia in ambito accademico che industriale. Tali materiali, infatti, risulteranno essere la prossima generazione di poliuretani in grado di coniugare elevate proprietà meccaniche a processi sostenibili dal punto di vista della sicurezza e dell'ambiente.

Molti processi sviluppati per la produzione di questi materiali, comportano, direttamente o indirettamente, l'utilizzo di anidride carbonica come materia prima sostenibile.²⁴ I poliuretani senza isocianati, possono essere ottenuti seguendo tre metodi sintetici generali, che sono:

- Policondensazione;
- Polimerizzazione ad apertura di anello;
- Polimerizzazione a stadi.

1.3.2.1 NIPUs Ottenuti Tramite Policondensazione

Il metodo di sintesi dei Non *Isocyanate PolyUrethanes* (NIPUs) tramite policondensazione si basa principalmente su due tipi di reazioni: reazioni di cloroformiati con ammine o di carbammati con alcoli. Le sintesi dei poliuretani senza isocianati possono essere sviluppate applicando quello che viene chiamato “*precursore uretanico di tipo AB*” che contiene nella stessa molecola sia l'idrossile, sia gruppi funzionali convertibili. In questo modo vengono ottenuti quelli che prendono il nome di [n]-poliuretani. Questo approccio assicura un rapporto equimolare tra i gruppi funzionali e, come risultato, si ha la possibilità di ottenere polimeri con alto peso molecolare. È inoltre possibile utilizzare due molecole diverse, contenenti rispettivamente l'idrossile e i gruppi funzionali convertibili. In questo tipo di procedura è più complicato ottenere pesi molecolari elevati, a causa della necessità di mantenere una stechiometria quanto più

precisa possibile. In questo modo vengono ottenuti quelli che prendono il nome di [n,m]-poliuretani.

Durante gli anni '60 è stata sviluppata una metodologia di sintesi senza l'utilizzo di isocianati per la produzione di [n,m]-poliuretani basata sulla reazione di alchilen bis-cloroformiati con diammine (Figura 1.19). La reazione avviene in soluzione, oppure con processi di polimerizzazione interfacciale a temperatura ambiente.^{25,26}

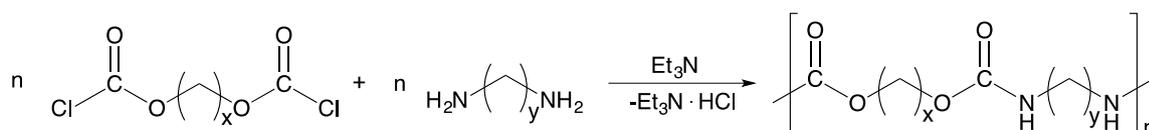


Figura 1.19: sintesi di [n,m]-poliuretani basata sulla reazione di alchilen bis-cloroformiati con diammine.

Per quanto riguarda, invece, la sintesi di [n]-poliuretani, vengono utilizzati preferenzialmente gruppi amminici, i quali possono essere facilmente bloccati. Un esempio ne è la preparazione a partire da amminoalchilcloroformiati, dove i gruppi amminici vengono appunto bloccati attraverso la formazione di sali. Durante la reazione, il monomero sotto forma di sale viene dissolto in un solvente organico e aggiunto ad una soluzione acquosa basica. Sia l'acido solforico che il *p*-toluensolfonico vengono utilizzati nella formazione del sale (Figura 1.20).²⁷

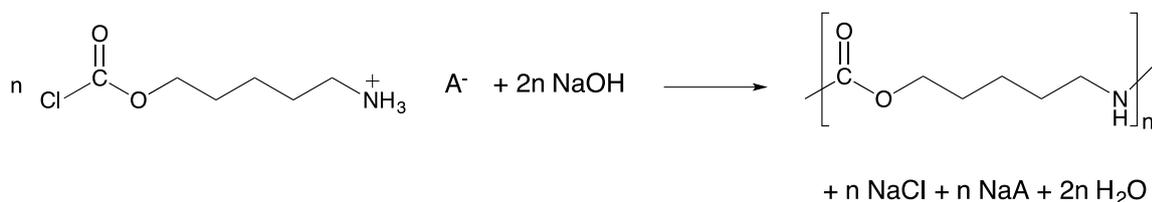


Figura 1.20: sintesi di [n]-poliuretani da amminoalchilcloroformiati.

Più recentemente sono state sviluppate altre strategie di sintesi, basate anche sull'utilizzo di reagenti bio-based. Un esempio ne è la sintesi multistadio di un monomero uretanico a partire dall'isosorbide o dall'isoidide (Figura 1.21).

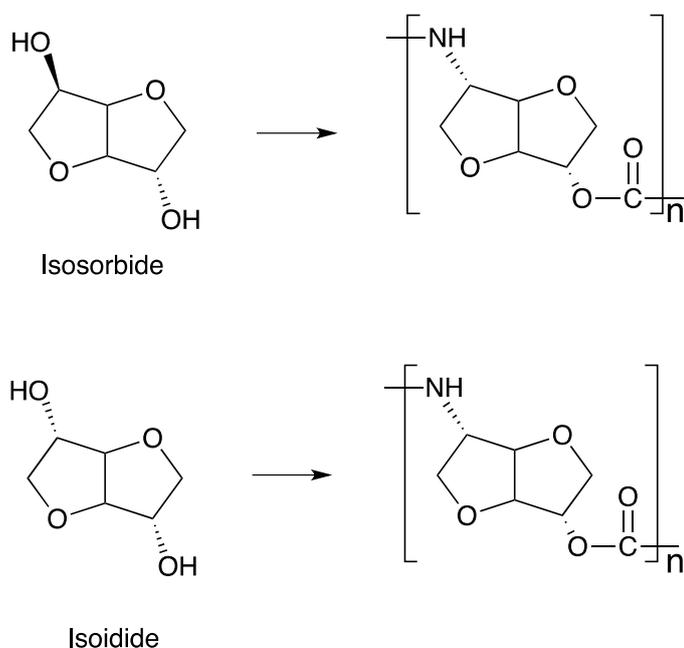


Figura 1.21: struttura chimica dell'isosorbide, dell'isoidide e relativi polimeri.

Questo processo di sintesi consente di ottenere poliuretani senza isocianati sia per poliaddizione sia per policondensazione.

I poliuretani così ottenuti mostrano forti legami a idrogeno intramolecolari, diventando così insolubili in acqua e nei solventi organici convenzionali. Si solubilizzano solamente in solventi polari aprotici quali, ad esempio, la *N,N*-dimetilacetammide, il dimetilsolfossido (DMSO), o la *N*-metilpirrolidina (NMP).²⁸

I poliuretani possono inoltre essere prodotti attraverso metodologie di sintesi basate, ad esempio, sulla carbonilazione riduttiva dei nitrocomposti,^{29,30} sulla metossicarbonilazione oppure carbonilazione ossidativa delle ammine,³¹⁻³⁴ ossia su alcolisi di uree sostituite.³⁵⁻³⁷

Ad esempio, è stata sviluppata una strategia di sintesi che, unendo le ultime due reazioni, dà origine a carbammati *N*-sostituiti. Questi sono stati sintetizzati utilizzando come materie prime derivati ureici e dialchil carbonati (Figura 1.22).³⁸

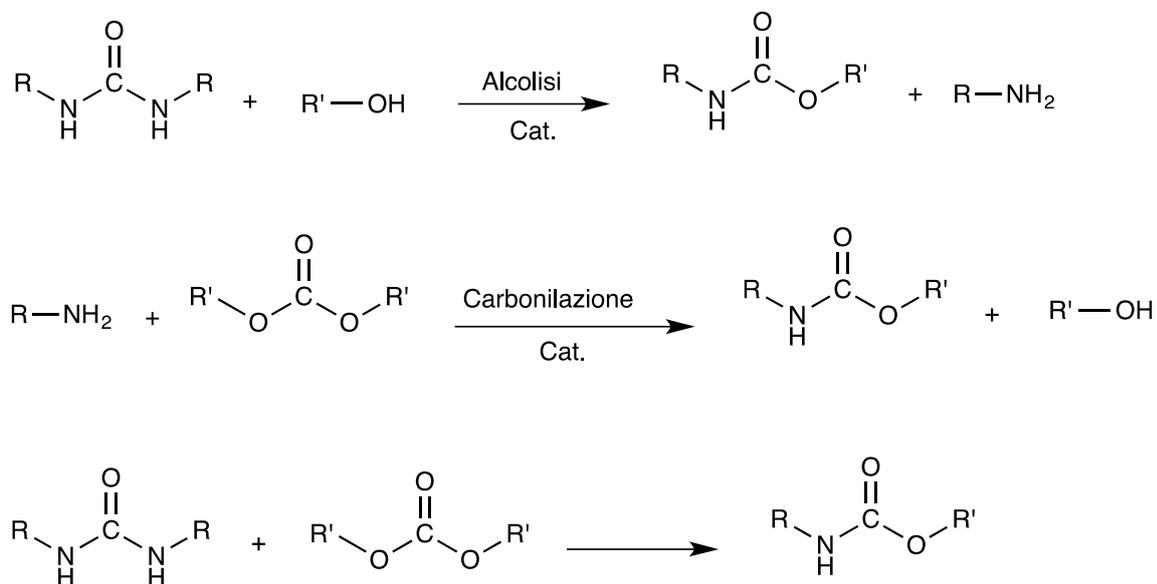


Figura 1.22: sintesi di carbammati *N*-sostituiti da derivati ureici e carbonati.

Molto recentemente, inoltre, è stata proposta una strategia di sintesi di poliuretani senza isocianati da fonti rinnovabili. Essa si basa sulla reazione di policondensazione di bis(metildicarbammati), derivanti da acidi grassi, con dioli e catalizzata da 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) (Figura 1.23).³⁹ Il passaggio chiave per la sintesi dei monomeri di bis(metilcarbammato) derivanti dagli acidi dicarbossilici contenuti negli oli vegetali si basa su di un riarrangiamento conosciuto con il nome di “*riarrangiamento di Lossen*”.

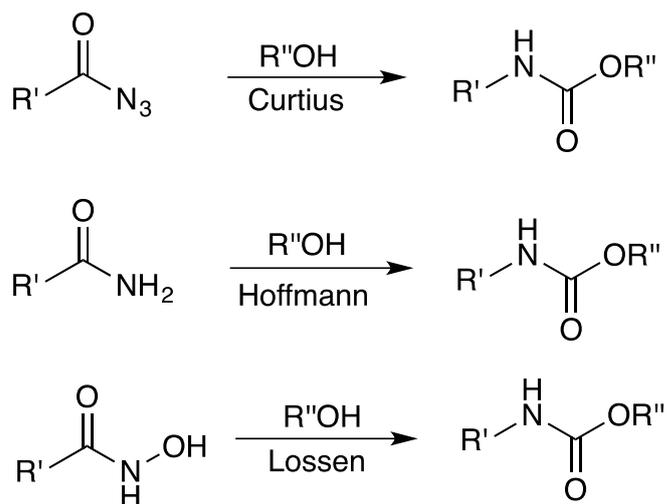


Figura 1.24: riarrangiamenti di derivati degli acidi carbossilici a carbammati.

Nel 1909 per la prima volta venne preparato un poliuretano aromatico attraverso la decomposizione termica della *p*-idrossibenzoilazide. Le acilazidi, quando vengono riscaldate, vanno incontro al riarrangiamento di Curtius per dare il corrispondente isocianato, il quale reagisce in situ con il gruppo alcolico del fenolo per dare il poliuretano.⁴⁰⁻⁴²

È utile ricordare che gli [n]-poliuretani alifatici possono essere ottenuti a partire da di-*ter*-butiltricarbonato e α,ω -amminoalcoli. La reazione viene condotta in cloroformio a temperatura ambiente per dare in circa 10 minuti il monomero dell'alcol isocianato. La reazione è accompagnata dalla formazione di due equivalenti di diossido di carbonio e dal *ter*-butilalcol. Il polimero si forma in situ a temperatura ambiente aggiungendo una quantità catalitica di zirconio (IV) acetilacetato oppure dibutilstagno dilaurato (Figura 1.25).⁴³

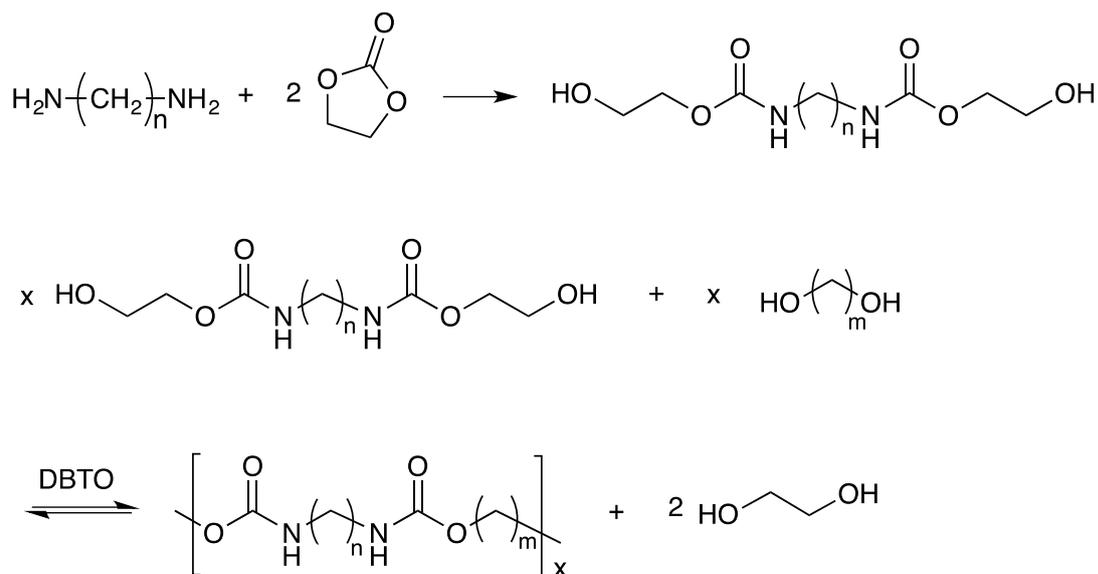


Figura 1.26: sintesi di $[n,m]$ -poliuretani a partire da etilene carbonato, α,ω -diammine, e α,ω -dioli.

Se invece vengono utilizzati α,ω -amminoalcoli contenenti quattro o più gruppi CH_2 , invece che una diammina e un diolo, si andranno ad ottenere $[n]$ -poliuretani come prodotto delle trans-uretanizzazione (Figura 1.27).⁴⁴

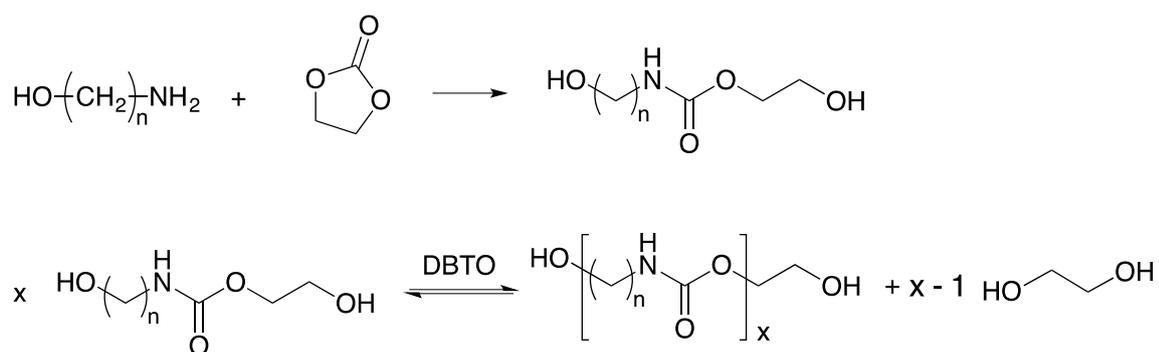


Figura 1.27: sintesi di $[n]$ -poliuretani a partire da etilene carbonato e α,ω -amminoalcol.

1.3.2.2 NIPUs Ottenuti Tramite Polimerizzazione per Apertura d'Anello

Questi materiali possono, inoltre, essere sintetizzati utilizzando la *Ring-Opening Polymerization (ROP)* di uretani ciclici alifatici. Anelli tensionati, a sei e sette termini di uretani ciclici, possono essere polimerizzati per produrre [n]-poliuretani lineari.⁴⁵⁻⁵⁸ Per quanto riguarda gli [n,m]-poliuretani, possono anch'essi essere prodotti tramite questa tecnica di sintesi; questo è possibile, ad esempio, copolimerizzando *n* molecole di urea ciclica a sette membri (tetrametilen urea, TeU) con un carbonato ciclico a sei membri (trimetilen carbonato o neopentil carbonato) in presenza di dibutil magnesio (Bu_2Mg) come catalizzatore (Figura 1.28).⁴⁹

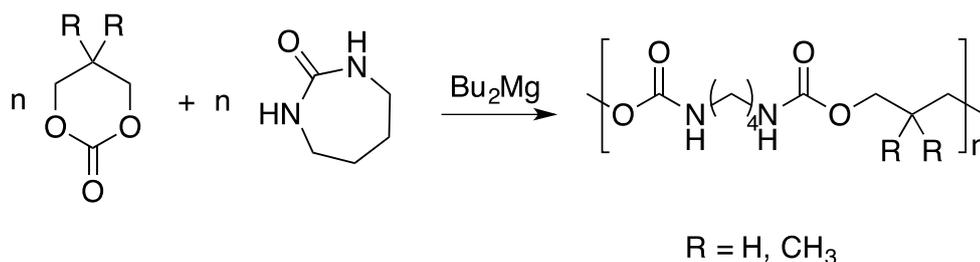


Figura 1.28: sintesi di [n,m]-poliuretani tramite copolimerizzazione di urea e carbonato ciclici.

Nel primo passaggio si forma il policarbonato e solo successivamente l'urea si va ad attaccare alla catena polimerica. La copolimerizzazione di quantità equimolari di 2,2-dimetiltrimetilen carbonato (DTC) con la tetrametilenurea va a formare un copolimero, la cui microstruttura dipende dalle condizioni di reazione e dal catalizzatore utilizzato. Se vengono utilizzati catalizzatori quali sec-butillitio, dibutilmagnesio e dietilzinco, si ottiene quasi un copolimero alternato e poliuretano. Se invece vengono utilizzati $\text{Bu}_2(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ e $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$ come catalizzatori, si ottengono copolimeri con carbonato, urea e legami uretanici.⁵⁰

1.3.2.3 NIPUs Ottenuti Tramite Step-Growth Polyaddition

Un ultimo, ma non certo per importanza, dei metodi più promettenti per la produzione di poliuretani senza l'utilizzo di isocianati, viene utilizzato principalmente per produrre poliidrossiuretani (PHUs) partendo da carbonati biciclici e diammine alifatiche (Figura 1.29). Questo tipo di polimerizzazione è stato sviluppato per la prima volta nel 1957,⁵¹ ma recentemente è stato ripreso in considerazione e ampiamente sviluppato da numerosi gruppi di ricerca.

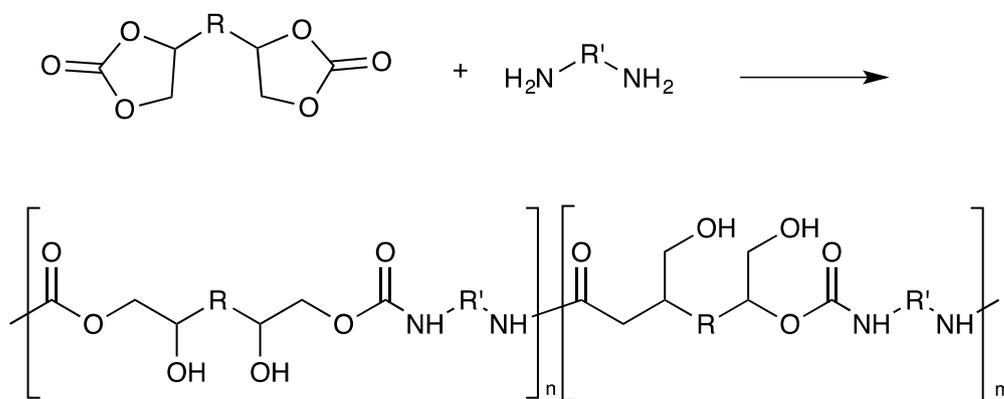


Figura 1.29: sintesi di $[n,m]$ -poliuretani tramite copolimerizzazione di urea e carbonato ciclici.

I PHUs risultanti contengono gruppi idrossilici pendenti in grado di formare legami a idrogeno inter- e intramolecolari con i gruppi carbonilici degli uretani. I legami a idrogeno intramolecolari proteggono l'atomo di carbonio del gruppo carbonilico diminuendo sensibilmente la suscettibilità dei legami uretanici di andare incontro ad idrolisi,⁵² migliorandone la stabilità rispetto ai poliuretani convenzionali.

Capitolo Secondo

Scopo

Lo scopo di questa ricerca è stato quello di mettere a punto una sequenza sintetica utile alla produzione di nuovi materiali a base poliuretanica, o contenenti poliuretani, eliminando dalla sintesi di questi l'utilizzo degli isocianati.

E' stata presa in considerazione la reazione tra diammine e carbonati ciclici per la sintesi di un diolo contenente gruppi uretanici in grado di essere introdotto in diverse strutture macromolecolari. Per fare questo, è stata cercata una procedura che porti alla formazione di nuovi materiali sostenibili, partendo dalla sintesi di un monomero tramite reagenti potenzialmente ricavabili dalle biomasse, quali l'esametildiammina e l'etilene carbonato (Figura 2.1) e, utilizzando strategie sintetiche eco-compatibili.

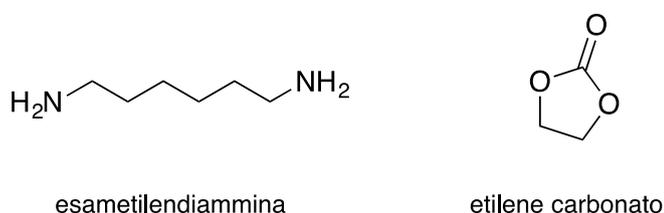


Figura 2.1: strutture chimiche dell'esametildiammina e dell'etilene carbonato.

In una prima fase del lavoro si è progettato di svolgere la ricerca principalmente sulla sintesi del *bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato* (Figura 2.2). Sebbene la preparazione di tale composto sia stata precedentemente riportata in letteratura,⁵³ durante questo lavoro di tesi si è cercato di studiare ed ottimizzare nuove condizioni di reazione, eco-compatibili, in grado di essere portate successivamente su scala maggiore.

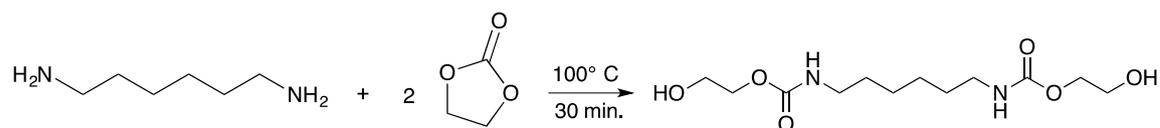


Figura 2.2: schema di reazione della sintesi del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

Per quanto concerne l'ottimizzazione della via sintetica sopra citata, si è valutato di prendere in considerazione gli effetti dovuti alle variazioni di diversi parametri sperimentali, quali la temperatura ed il tempo di reazione. Inoltre, si è progettato anche di studiare le condizioni necessarie alla purificazione del monomero, verificando quali sono i solventi e le tecniche migliori, associate a procedure quanto più eco-sostenibili.

È interessante notare che i reagenti utilizzati per la sintesi del monomero sono sostanze ampiamente diffuse in letteratura e commercialmente disponibili.^{54,55} Lo studio, associato ad un loro utilizzo come reagenti per la sintesi del monomero, è tuttavia poco sviluppato.

Successivamente si è progettata una seconda fase del lavoro di ricerca rivolta all'utilizzo del *bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato*, nella sintesi di nuovi copolimeri uretanici non contenenti isocianati. Per fare ciò, è stato scelto come monomero per la copolimerizzazione il *bis(2-idrossietil)-tereftalato* (BHET) (Figura 2.3), il quale non è derivante da fonti rinnovabili, ma può essere ottenuto dal processo di riciclo chimico del poli-etilentereftalato (PET).

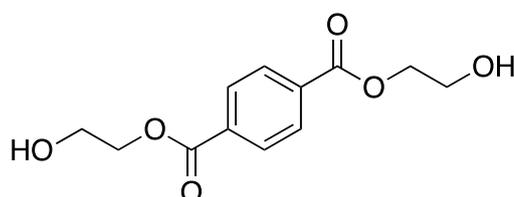


Figura 2.3: struttura chimica del bis(2-idrossietil)-tereftalato (BHET).

È stato scelto questo monomero in quanto costituisce l'unità ripetitiva del PET, materiale dalle caratteristiche e proprietà ampiamente studiate e conosciute. In questo modo è possibile valutare come il PET possa modificare le proprie proprietà attraverso la copolimerizzazione con il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato. A tal fine sono state selezionate diverse composizioni dei due monomeri (Tabella 2.1), utili per ottenere diversi copolimeri e poterne studiare le loro correlazioni tra proprietà e struttura.

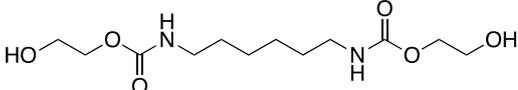
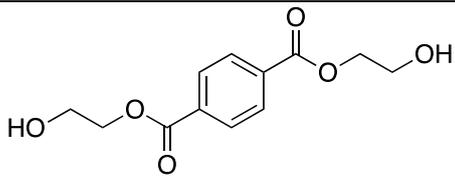
	
80%	20%
50%	50%
20%	80%

Tabella 2.1: composizione dei materiali sintetizzati.

Si è progettato di studiare ed ottimizzare diversi parametri che influenzano le reazioni di polimerizzazione, quali la temperatura di reazione, il grado di vuoto e la tipologia di catalizzatore utilizzato.

Infine, ci si è prefissi, in una terza fase di lavoro, di studiare e di mettere a punto una procedura di polimerizzazione di tipo *one-pot*, utilizzando cioè un solo stadio di aggiunta dei reagenti a partire da esametildiammina, etilene carbonato e aggiungendo poi BHET (Figura 2.4). In questo modo è possibile realizzare la sintesi di nuovi materiali poliuretani tramite una procedura completamente eco-sostenibile.

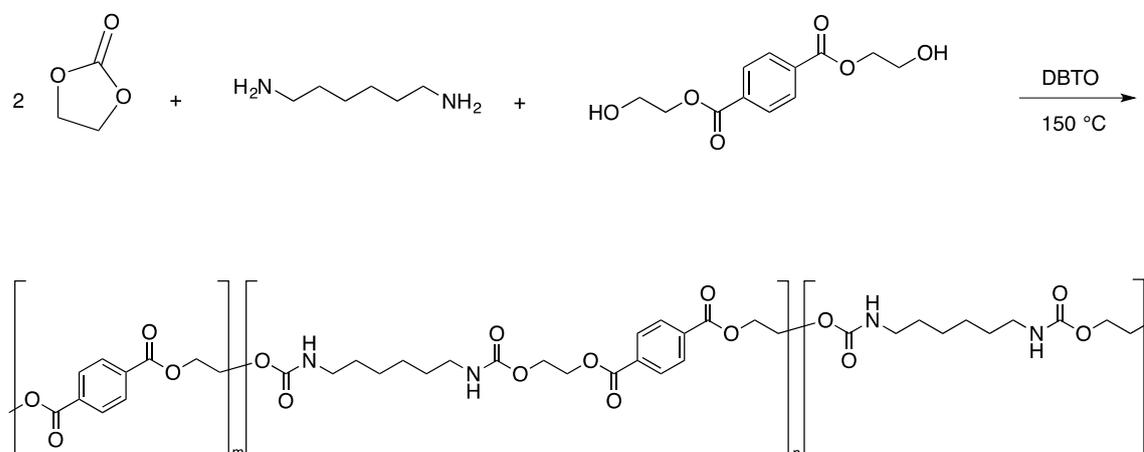


Figura 2.4: reazione per la sintesi di tipo one-pot.

Capitolo Terzo

Risultati e Discussione

3.1 Sintesi del Monomero:

bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato

Per quanto riguarda la sintesi del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC), in letteratura sono riportate diverse vie sintetiche che comportano l'utilizzo di solventi.⁵⁶⁻⁵⁸ Di queste, due risultano essere le più promettenti, in quanto forniscono una resa migliore. La prima comporta l'utilizzo di cloruro di metilene come solvente e tempi di reazione relativamente lunghi. In dettaglio, la reazione viene condotta fino a quando scompare una banda di assorbimento specifica dell'etilene carbonato, individuabile tramite spettroscopia IR a 1800 cm^{-1} . Il tempo necessario per completare questa reazione è di circa 6 ore e, porta alla resa finale del 92%.⁴⁴ La seconda via sintetica, comporta l'utilizzo di dimetilsolfossido (DMSO) come solvente. Questa procedura, richiede tempi di reazione ancora più lunghi della precedente. In particolare, i reagenti ed il solvente vengono inseriti in un pallone e la miscela viene agitata per 24 ore alla temperatura di 60°C (Figura 3.1). Al termine della reazione, al residuo viene aggiunto un eccesso di acqua ed il precipitato filtrato e successivamente ricristallizzato da una miscela di metanolo e dietil etere, comportando così un ulteriore utilizzo di solventi. La resa finale per questa reazione è solamente del 71%.⁵³ Le diverse metodiche, prevedono l'utilizzo di solventi, nonché tempi lunghi di reazione; portano a rese non ottimali e non sono molto eco-compatibili.

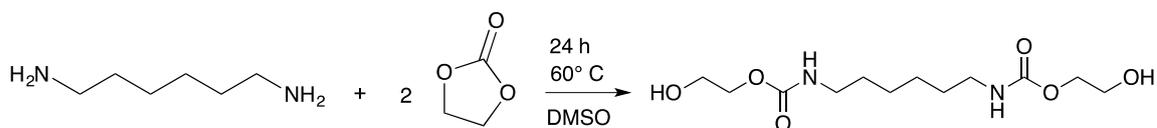


Figura 3.1: schema di reazione seguito nella procedura riportata in letteratura.

In questo lavoro si è deciso di operare in massa, principalmente per eliminare l'utilizzo di solventi, almeno nella fase di sintesi del monomero. Si è cercato di sviluppare una via sintetica nuova e di ottimizzarla, intervenendo sulla temperatura e,

conseguentemente, sui tempi di reazione. Prima di iniziare a lavorare sui parametri stabiliti, per ottimizzare la reazione, sono stati registrati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dell'esametildiammina (Figura 3.2) e dell'etilene carbonato (Figura 3.3). Entrambi gli spettri sono stati acquisiti in DMSO.

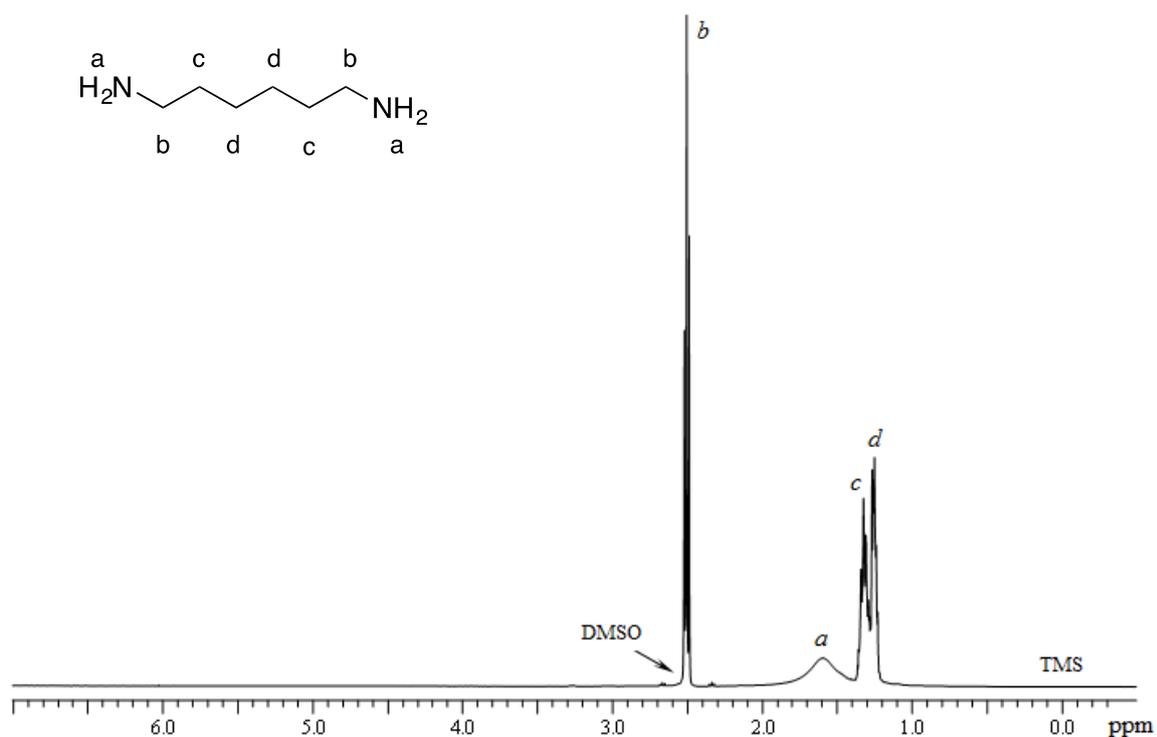


Figura 3.2: spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'esametildiammina. Il segnale derivante dal solvente (DMSO) cade sotto al picco indicato con la lettera "b".

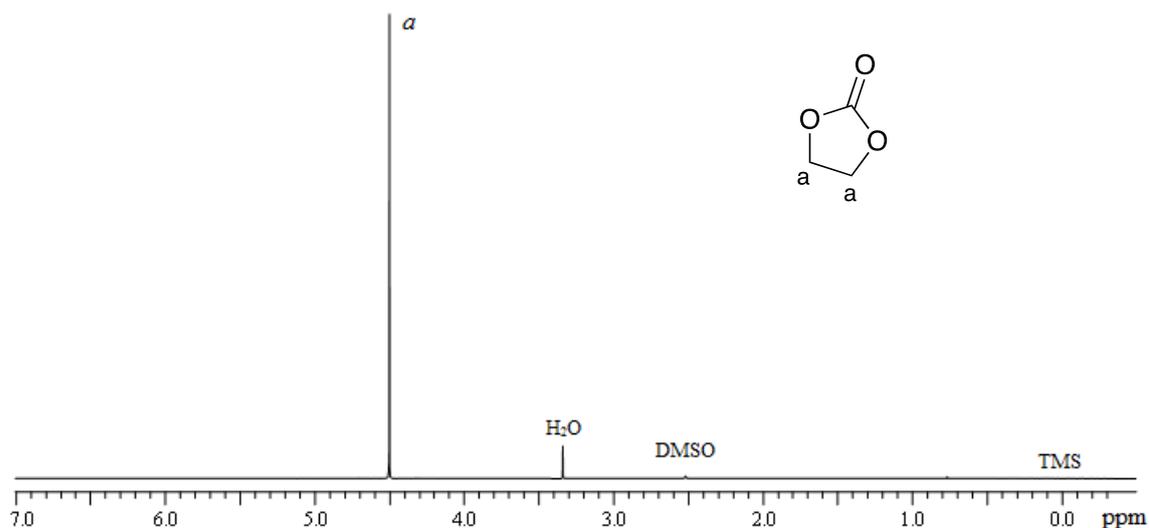


Figura 3.3: spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'etilene carbonato.

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo all'esametildiammina (Figura 3.2), è possibile osservare diversi segnali, generati dai diversi protoni presenti nella molecola. L'assegnazione dei segnali ai protoni è riportata in dettaglio nella Tabella 3.1.

Protone	Assegnazione (ppm)
<i>a</i>	1.59
<i>b</i>	2.55
<i>c</i>	1.30
<i>d</i>	1.10

Tabella 3.1: assegnazione spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo all'esametildiammina.

Lo stesso può essere fatto con lo spettro relativo all'etilene carbonato. Ovviamente, dal momento che nella molecola in esame tutti i protoni sono equivalenti, questi generano un solo segnale, che cade a 4.55 ppm.

3.1.1 Ottimizzazione della Sintesi del Monomero:

bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato

Per quanto riguarda l'ottimizzazione della sintesi del monomero, sono stati presi in considerazione due parametri:

- Temperatura;
- Tempo di Reazione.

Non vengono utilizzati catalizzatori e solventi. Le reazioni sono state condotte in atmosfera inerte (N₂) per evitare qualsiasi tipo di influenza dell'ossigeno atmosferico.

L'effetto della temperatura sulla sintesi del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato è stato valutato nella reazione che utilizza un equivalente di esametildiammina e 2 equivalenti di etilene carbonato, determinando la conversione dell'esametildiammina nel prodotto desiderato a differenti temperature. Le reazioni sono state condotte in un pallone a 3 colli munito di condensatore e in atmosfera inerte (azoto, N₂).

Tutte le reazioni svolte in questo ambito sono state campionate ad intervalli di tempo regolari, ovvero dopo 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minuti dall'inizio della reazione stessa. I prelievi sono stati poi analizzati tramite ¹H-NMR in modo da poterne valutare la conversione.

La conversione viene quantificata utilizzando gli integrali dei segnali presenti negli spettri ¹H-NMR. In particolare, in Figura 3.4 viene riportato come esempio lo spettro ¹H-NMR del secondo campionamento (dopo 10' dall'inizio) della reazione eseguita alla temperatura di 100°C.

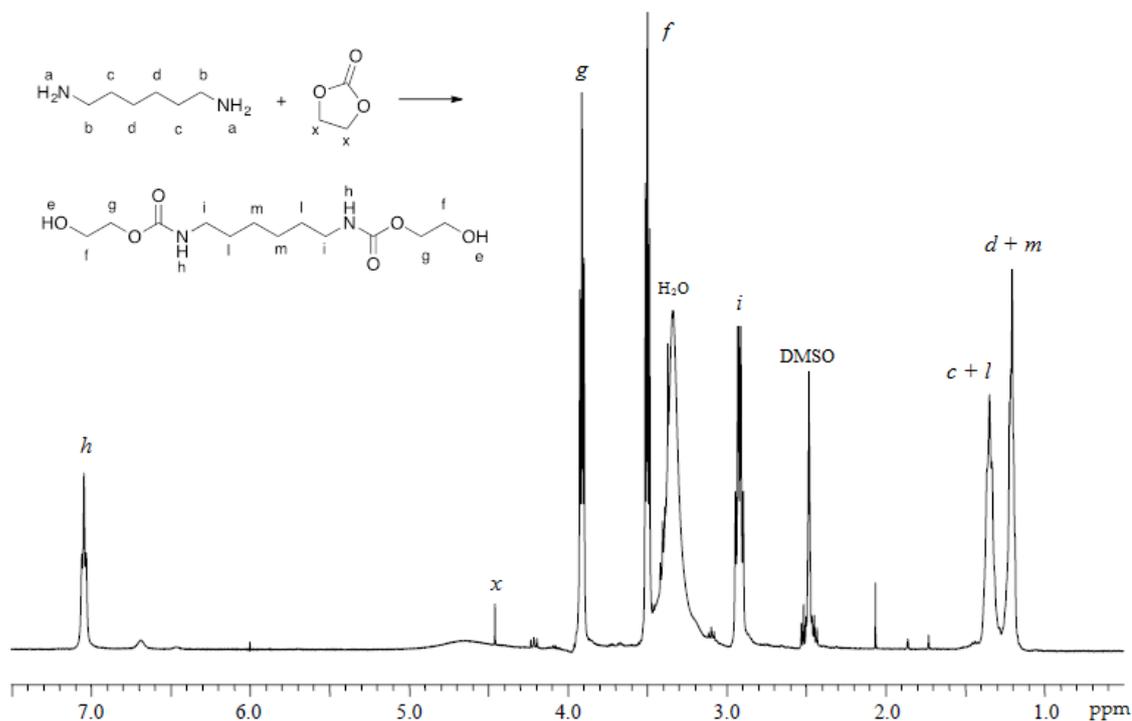


Figura 3.4: spettro $^1\text{H-NMR}$ della miscela di reazione a 100°C trascorsi 10 minuti dall'inizio della reazione stessa.

Vengono presi in esame i segnali a 4.45 ppm e 3.90 ppm, che sono quelli derivanti rispettivamente dai protoni indicati con la lettera “x” nella formula di struttura dell’etilene carbonato e quelli derivanti dai protoni indicati con la lettera “g” nella formula di struttura del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato. Dal calcolo degli integrali normalizzati rispetto al numero di protoni che li hanno generati, si può risalire alla conversione tramite un semplice calcolo matematico che, nel caso specifico, è il seguente:

$$\text{Conversione} = \frac{g/4}{g/4 + x/4}$$

In questo modo, per ogni spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo ad un diverso campionamento, è stato possibile compilare la Tabella 3.2 sotto riportata e, da essa, estrapolare il grafico (Figura 3.5) che riporta la variazione di conversione in funzione del tempo di reazione nei vari casi che sono stati studiati.

<i>Tempo (minuti)</i>	<i>80°C Conversione (%)</i>	<i>100°C Conversione (%)</i>	<i>120°C Conversione (%)</i>
0	0	0	0
5	48,3	75,8	79,8
10	52,7	97,5	99,2
15	58,2	99,8	100
30	60,0	100	100
60	60,0	100	100
120	60,0	100	100

Tabella 3.2: conversioni in funzione del tempo di reazione a diverse temperature.

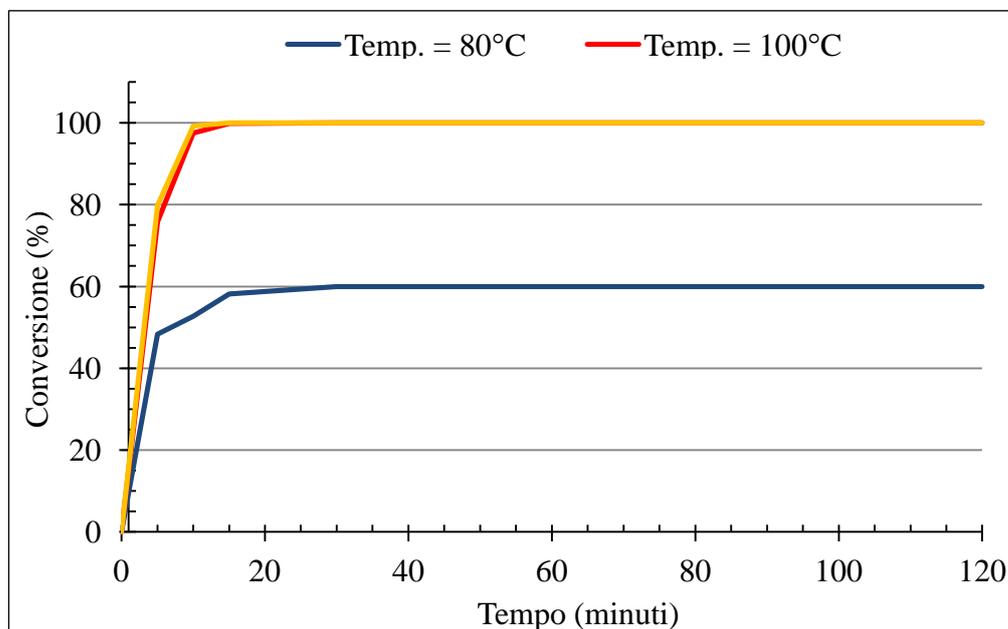


Figura 3.5: Grafico relativo alle varie cinetiche di reazione delle prove effettuate; si riporta la conversione (%) in funzione del tempo (minuti).

Come è possibile osservare dal grafico di Figura 3.5 sopra riportato, aumentando la temperatura, aumenta anche la velocità di reazione. È allo stesso tempo osservabile il fatto che alla temperatura di 80°C ci sia una conversione del 60% dopo 30 minuti, ma che essa resti tale anche proseguendo per ulteriori 90 minuti. Infatti il prodotto solidifica e la reazione non riesce a proseguire. Nel caso in cui la reazione venga condotta alla temperatura di 100°C si raggiunge il 100% di conversione dopo soli 30 minuti. Infine, lavorando alla temperatura di 120°C, la conversione pari al 100% viene raggiunta in 15 minuti. Valutando questi risultati si è scelto di lavorare a 100°C. 30 minuti è considerato un tempo più che accettabile per avere la completezza della reazione. Si evitano così temperature superiori, sconvenienti soprattutto dal punto di vista energetico. Inoltre a 100°C non si ha sviluppo di alcuna reazione secondaria che potrebbe generare sottoprodotti indesiderati.

È importante, inoltre, menzionare il fatto che si è provata una reazione alla temperatura di 200°C e che si è osservato che dopo circa 15 minuti, la soluzione passa da essere limpida e trasparente ad una colorazione giallo/arancio trasparente. Questo potrebbe indicare lo sviluppo di sottoprodotti indesiderati. Non sono comunque state svolte analisi per indagare sulla composizione della miscela finale.

3.2 Purificazione del Monomero:

bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato

Nell'articolo preso precedentemente in considerazione,⁵³ viene riportata una procedura di purificazione del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato che prevede diversi passaggi:

- I La soluzione risultante al termine della reazione viene precipitata in eccesso di acqua e successivamente viene filtrata;
- II Il filtrato ottenuto viene ricristallizzato in una soluzione di metanolo e dietil etere;
- III Il monomero viene poi asciugato sotto vuoto.

In questo lavoro, invece, sono state esplorate altre vie di purificazione, che comprendessero un minor numero di passaggi. In particolare sono state esaminate una cristallizzazione in metanolo (CH_3OH) ed una in cloroformio (CHCl_3).

3.2.1 Cristallizzazione

Inizialmente sono state eseguite alcune prove di solubilità in diversi solventi, per vedere quale risultasse il migliore per la successiva cristallizzazione. Sono stati presi in esame cloroformio, metanolo e toluene. Di questi tre, solamente i primi due si sono rivelati efficaci nella solubilizzazione del prodotto e sono così stati scelti per la cristallizzazione.

Pochi grammi del prodotto ottenuto sono stati triturati in un mortaio ed inseriti in un pallone, munito di refrigerante a ricadere, con circa 300 mL di solvente e, successivamente, portati alla temperatura di 100°C mantenendo una buona agitazione della miscela. In entrambi i casi l'agitazione della miscela è stata mantenuta per circa 4 ore, dal momento che, passato questo tempo, il prodotto era quasi completamente solubilizzato. È stato così deciso di filtrare velocemente a caldo, dopo di che la miscela è

stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente fino alla comparsa del solido cristallizzato.

Per quanto riguarda la cristallizzazione in metanolo, questa ha portato alla formazione di cristalli estremamente piccoli, in grado di inglobare molto solvente e praticamente impossibili da filtrare, ed è per questo stata scartata. La miscela in cloroformio ha invece consentito lo sviluppo di cristalli di dimensioni soddisfacenti e facilmente filtrabili.

La successiva analisi $^1\text{H-NMR}$, sia del prodotto cristallizzato sia del prodotto grezzo (Figura 3.6), ci ha consentito di osservare che il prodotto grezzo presentava una purezza più che soddisfacente, praticamente uguale a quella ottenuta dopo la purificazione.

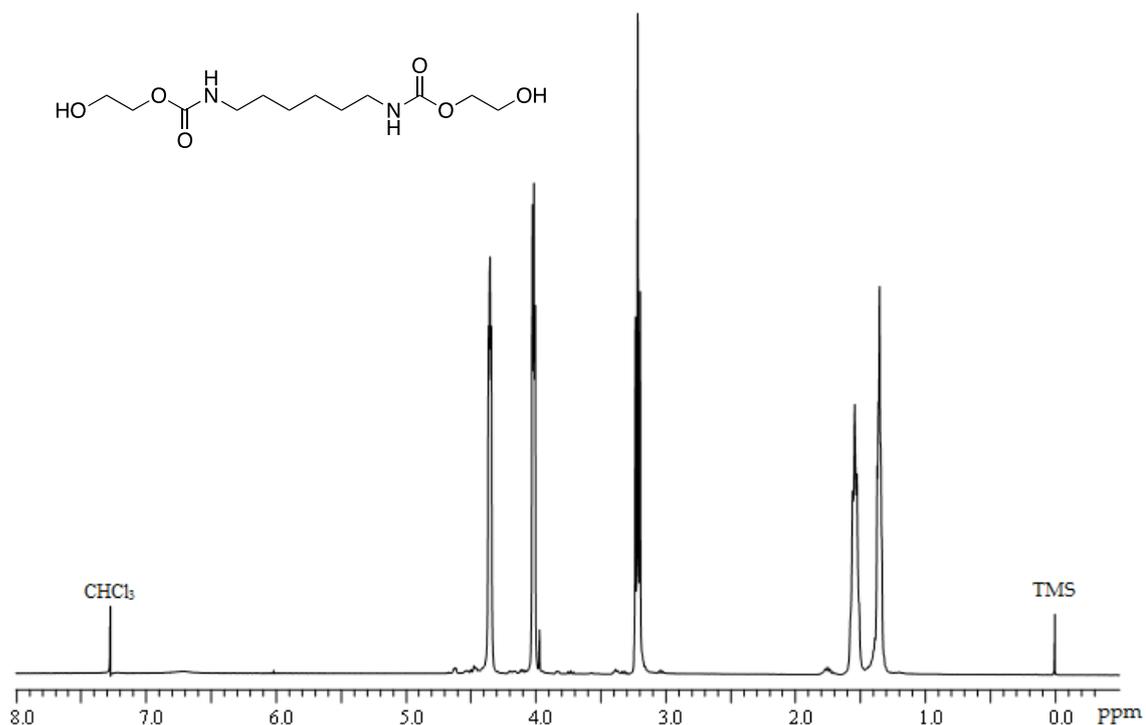


Figura 3.6: spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo al prodotto grezzo.

Per questo, si è deciso di proseguire nelle fasi successive utilizzando il prodotto tal quale, senza alcuna purificazione, rendendo così il processo ancora più ecosostenibile. Si vanno così ad evitare le grandi quantità di solvente necessarie, nonché l'ulteriore riscaldamento della miscela per tempi non trascurabili.

3.3 Caratterizzazione del Monomero:

bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato

Una volta ottenuto il prodotto, è stato caratterizzato per confermarne la struttura e per conoscerne le caratteristiche, principalmente termiche. Sono così state eseguite diverse analisi.

Si sottolinea che gli spettri riportati di seguito, relativi sia all' $^1\text{H-NMR}$, sia all'IR, nonché il termogramma, sono stati acquisiti utilizzando come campione il prodotto ottenuto dopo 30 minuti dall'inizio della reazione, avente quindi una conversione pari al 100%. In primo luogo sono state fatte analisi $^1\text{H-NMR}$ per osservare la struttura del composto, che viene sotto riportata unitamente allo spettro $^1\text{H-NMR}$ con le relative assegnazioni (Figura 3.7).

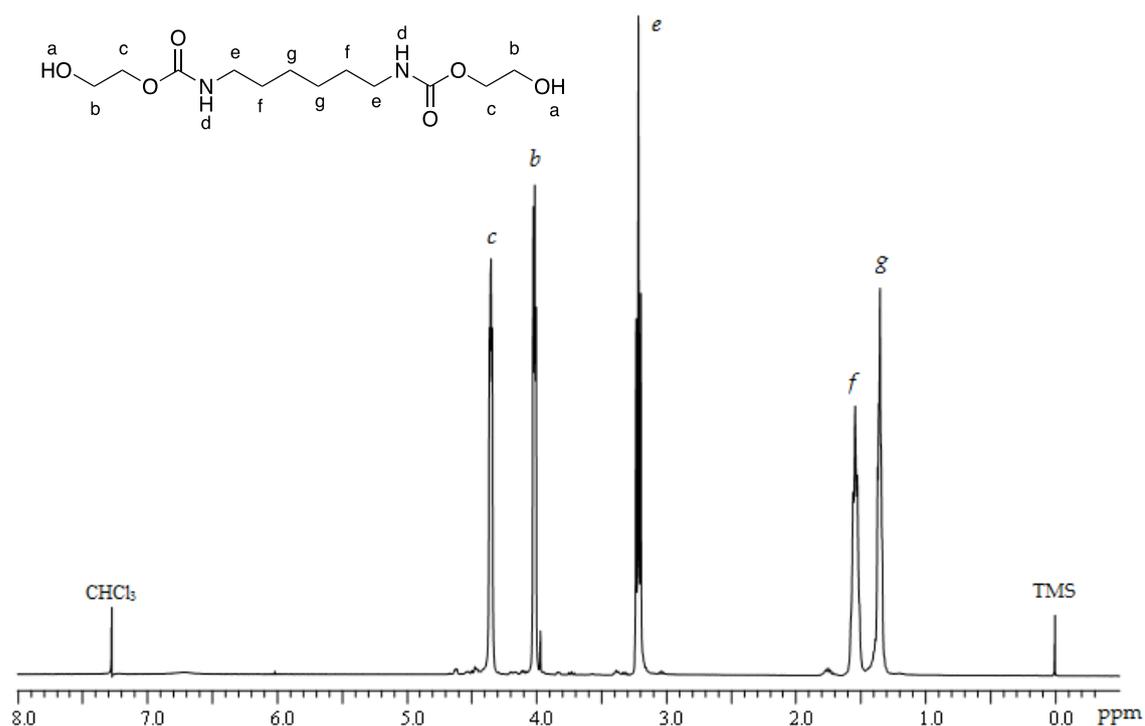


Figura 3.7: spettro $^1\text{H-NMR}$ relativo al prodotto e assegnazione dei picchi.

L'analisi spettroscopica all'infrarosso (*IR*), della quale viene riportato lo spettro (Figura 3.8), consente di osservare la presenza di alcuni picchi caratteristici, quali ad esempio quelli situati nella zona tra 2500 e 3500 cm^{-1} dovuti allo stretching dei legami N-H e O-H, nonché la presenza a 1750 cm^{-1} del picco che caratterizza il doppio legame C=O e l'assenza del picco a 1800 cm^{-1} dato dal gruppo carbonilico dell'etilene carbonato.

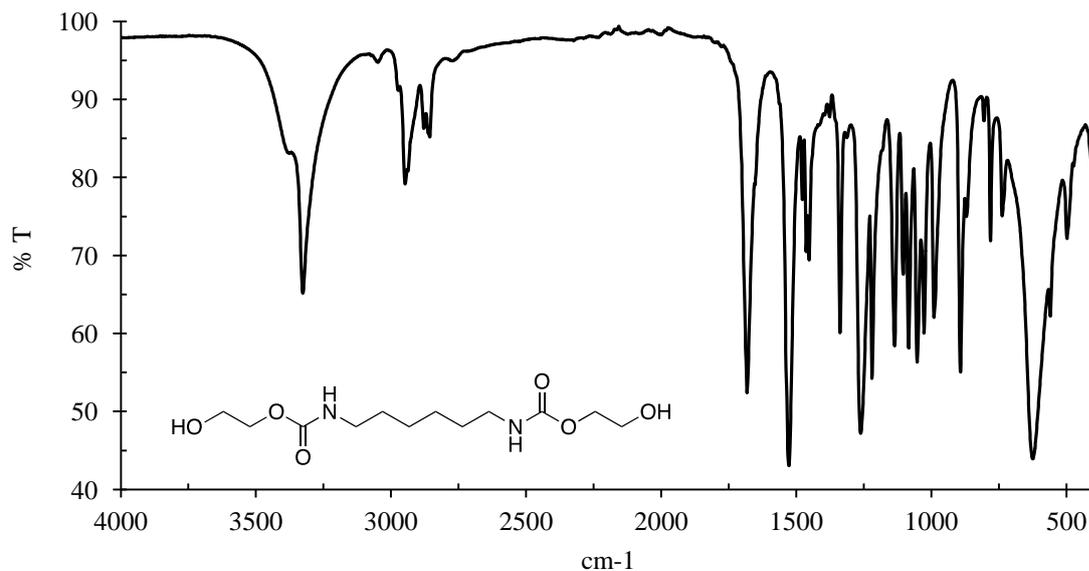


Figura 3.8: spettro IR relativo al monomero.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è utile per osservare le proprietà termiche del campione, in particolare la massima temperatura alla quale è possibile trattarlo, prima che vada incontro a fenomeni di degradazione termica o decomposizione. Viene sotto riportato il termogramma relativo al campione in esame (Figura 3.9).

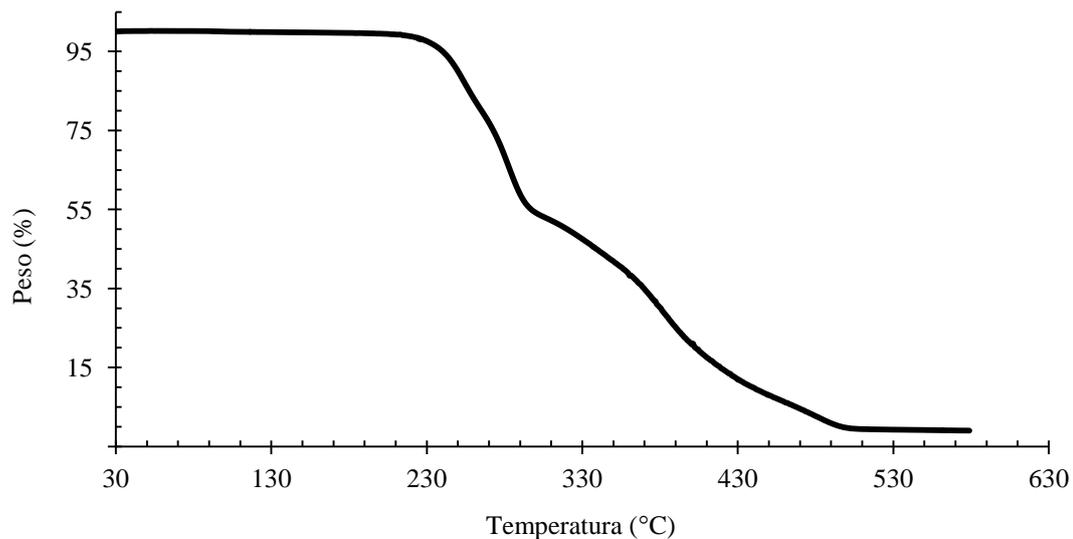


Figura 3.9: termogramma ottenuto tramite analisi TGA del monomero.

Dal termogramma sopra riportato è possibile notare che il BHEDC subisce fenomeni di degradazione termica se sottoposto a temperature superiori a 230°C, per questo è necessario mantenere una temperatura più bassa di questo limite durante le successive fasi di polimerizzazione.

3.4 Sintesi dei Polimeri e Ottimizzazione delle Procedure

Una volta ottimizzata la procedura di sintesi del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato, si è proceduto alla sintesi di diversi copolimeri contenenti BHEDC in diverse percentuali, per osservarne e valutarne le proprietà e le possibili applicazioni. È stato così necessario scegliere un secondo reagente per le sintesi successive. Come brevemente menzionato in precedenza, è stato scelto come co-monomero per la polimerizzazione il BHET.

Volendo esporre una breve panoramica sul BHET, è necessario introdurre brevemente il poli-etilentereftalato (PET), dalla cui depolimerizzazione viene appunto ricavato il BHET. Questo è un polimero sintetico non tossico, ampiamente utilizzato nel packaging, nell'elettronica e nel settore tessile. Tuttavia, questo materiale non è biodegradabile ed il suo stoccaggio, a fine utilizzo, richiede enormi spazi in discarica. Per questo il recupero sembra essere il miglior modo per risolvere queste problematiche.^{59,60}

Il riciclo chimico del PET, che porta alla formazione diretta o successiva del BHET, è ad oggi il processo più importante ed ampiamente studiato per il recupero di questo materiale.⁶¹⁻⁶⁴ Il riciclo può avvenire tramite idrolisi,^{65,66} glicolisi (Figura 3.10),⁶⁷ o con altre metodiche ancora in fase di ottimizzazione.

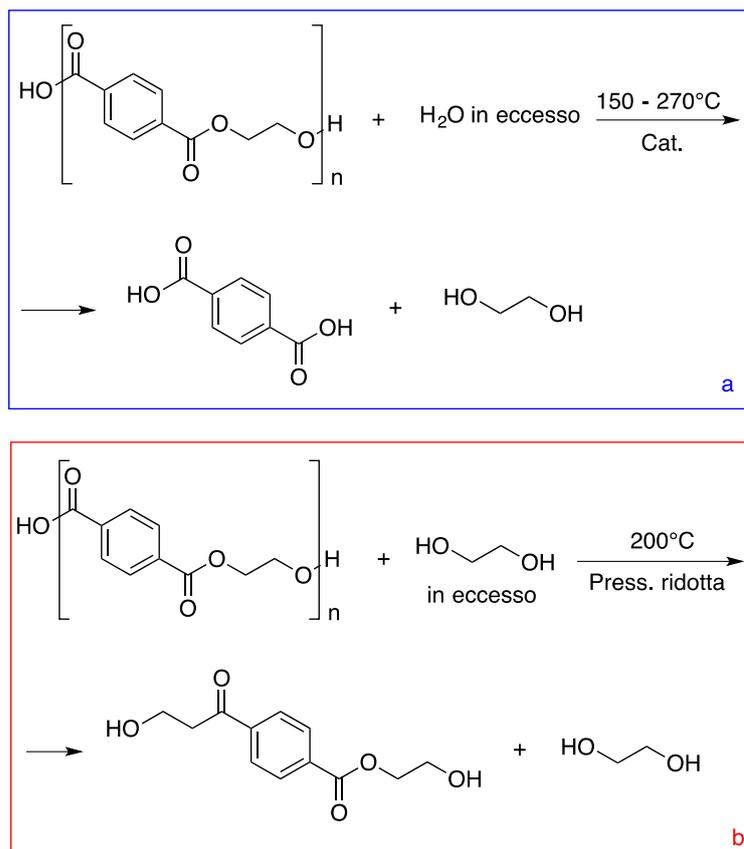


Figura 3.10: schema di reazione inerente il riciclo del PET tramite a) idrolisi e b) glicolisi.

Per i motivi sopra riportati, il BHET è stato scelto come partner di polimerizzazione con il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato. In questo modo, è possibile ottenere materiali con caratteristiche di sostenibilità e con proprietà modulabili in base alle percentuali dei due monomeri, utilizzate nelle varie reazioni di polimerizzazione; si è cercato così di sviluppare un processo quanto più possibile eco-sostenibile.

In letteratura non vi è alcun articolo che riporti procedure di sintesi in massa simili a quelle qui studiate, per questo è stato necessario progettare dall'inizio una strategia di sintesi che portasse ai prodotti desiderati. Sono così stati studiati diversi catalizzatori, nonché l'effetto della temperatura ed infine l'effetto della pressione.

3.4.1 Scelta del Catalizzatore

Lo studio del catalizzatore è stato sviluppato utilizzando come reazione di polimerizzazione quella ottenuta aggiungendo i due monomeri in parti uguali (1:1), secondo la reazione sotto riportata (Figura 3.11).

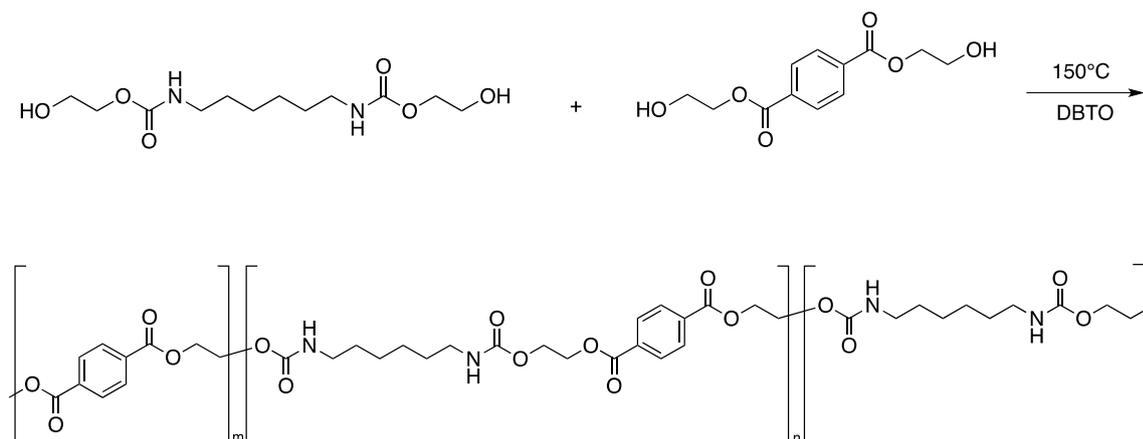


Figura 3.11: reazione utilizzata per i test sul catalizzatore.

È così stato necessario individuare un catalizzatore adatto alla reazione di polimerizzazione. La scelta, dopo aver svolto un'accurata ricerca bibliografica, si è basata principalmente su tre catalizzatori (Figura 3.12).

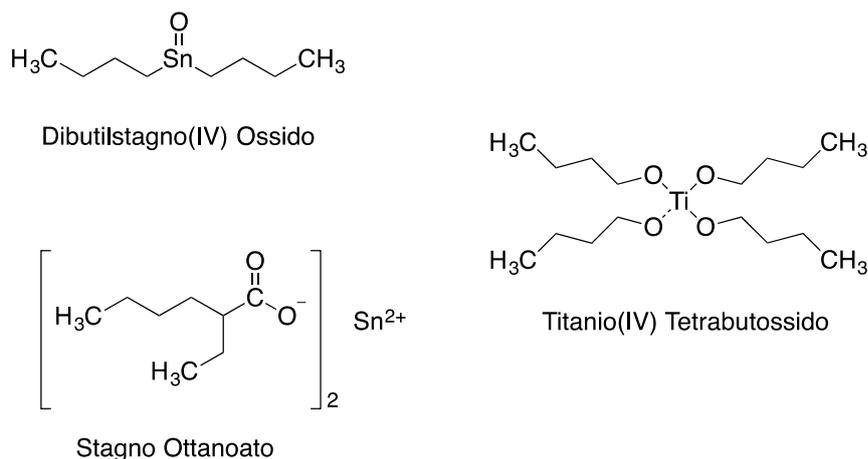


Figura 3.12: catalizzatori selezionati per le prove di polimerizzazione.

Le prove sono tutte state svolte in un pallone a 3 colli munito di condensatore, agitatore e mantenuto in atmosfera inerte (N₂), utilizzando i monomeri in rapporto 1:1 e portando avanti la reazione alla temperatura di 180°C senza applicare il vuoto. Il catalizzatore è stato aggiunto in quantità pari a 300 ppm per quanto riguarda il dibutilstagno (IV) ossido (DBTO), mentre il titanio (IV) tetrabutossido (TBT) e lo stagno ottanoato [Sn(OCT)₂] sono stati aggiunti in moli equivalenti, calcolate rispetto ai 300 ppm di DBTO. Tutte le varie prove sono state campionate ad intervalli di tempo regolari, ovvero dopo 30, 60, 120, 180 e 240 minuti dall'inizio della reazione. I prelievi sono poi stati analizzati tramite ¹H-NMR, utile per valutare l'avanzamento della reazione osservando la percentuale di gruppi terminali presenti e, mediante cromatografia a permeazione di gel (GPC) per valutare la crescita del peso molecolare. Vengono di seguito riportati i dati ottenuti dalle analisi GPC (Tabella 3.3) ed il relativo grafico (Figura 3.13), che delinea la cinetica della reazione con i vari catalizzatori, riportando l'aumento del peso molecolare in funzione del tempo.

<i>Tempo (min)</i>	<i>TBT</i> <i>M_w</i>	<i>DBTO</i> <i>M_w</i>	<i>Sn(OCT)₂</i> <i>M_w</i>
0	0	0	0
30	660	350	430
60	970	860	800
120	1800	930	1200
180	1800	1100	1400
240	3600	3200	1700

Tabella 3.3: dati ricavati dalle analisi GPC per le polimerizzazioni effettuate in presenza dei diversi catalizzatori.

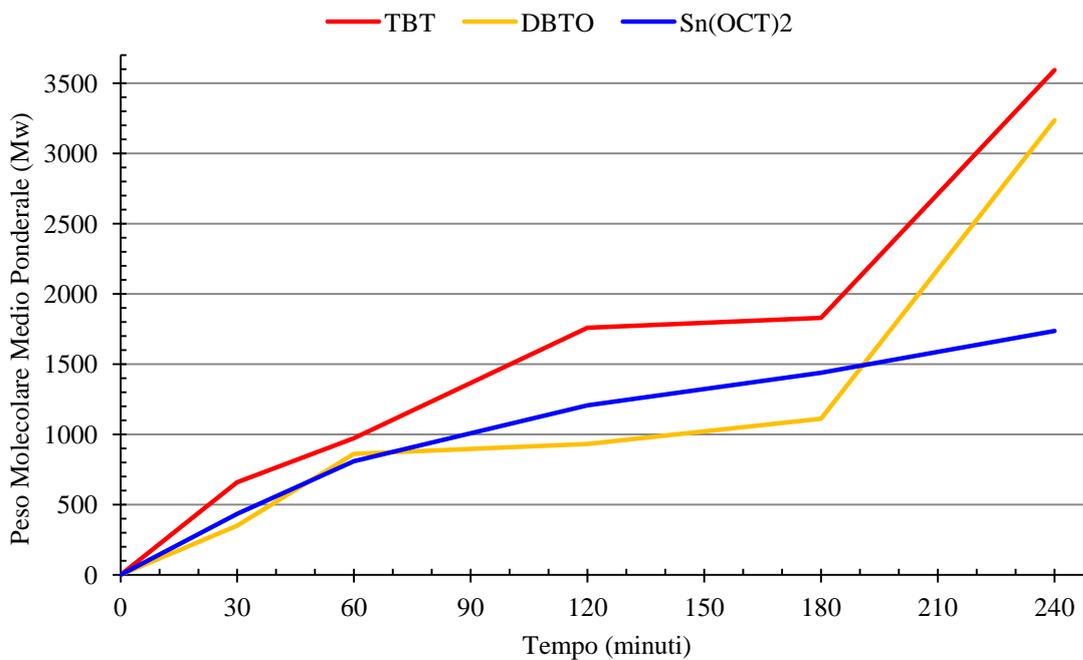


Figura 3.13: grafico raffigurante le cinetiche delle reazioni di polimerizzazione sviluppate in presenza dei tre catalizzatori.

Dal grafico di Figura 3.13 si osserva che, in presenza di TBT, si ha fin da subito una crescita maggiore e più rapida del peso molecolare. Dopo 240 minuti di reazione il TBT porta al peso molecolare più alto. Questo non è però tanto superiore rispetto a quello ottenuto con il DBTO. Del tutto differente è invece la situazione che si

va delineando quando viene utilizzato $\text{Sn}(\text{OCT})_2$, il quale produce un aumento di peso molecolare ed un avanzamento della reazione di polimerizzazione costante con il tempo, ma con tempi molto più lunghi rispetto casi precedenti. Quindi, l'analisi dei risultati ottenuti ha suggerito di scartare lo stagno ottanoato come catalizzatore e di orientare la scelta verso uno degli altri due catalizzatori. Infine, si è testato l'utilizzo di TBT e DBTO in condizioni di reazione più spinte, per valutare la presenza di effetti indesiderati e definire meglio il catalizzatore da utilizzare.

Per questo scopo, in un pallone a 3 colli munito di condensatore e agitatore, mantenuto in atmosfera inerte (N_2), si sono utilizzati i monomeri in rapporto 1:1 e si è portata avanti la reazione alla temperatura di 180°C , applicando anche il vuoto. Si mantiene la miscela reagente alla temperatura di 180°C per 4 ore, dopo di che si applica un leggero vuoto (32 mbar) per 60 minuti. Successivamente si inizia una rampa di pressione, utile per raggiungere la pressione finale di 0,2 mbar. Si nota in questo caso che, utilizzando TBT come catalizzatore, alla pressione finale di 0,2 mbar, si ha reticolazione del prodotto dopo pochi minuti, utilizzando invece DBTO come catalizzatore, nelle stesse condizioni operative, alla pressione finale di 0,2 mbar, si ha reticolazione del prodotto dopo circa 40 minuti. La reticolazione viene accertata sia visivamente, in quanto il composto risulta avere una consistenza gommosa e non più fluida, ma soprattutto in quanto il composto non risulta più solubile in miscela di cloroformio e acido trifluoroacetico, ma rigonfia.

La reticolazione può essere attribuita ad un meccanismo di rottura del monomero, che libera l'ammina, la quale è in grado di attaccare altre catene polimeriche per dare reticolazione (secondo il meccanismo descritto in Figura 3.14).

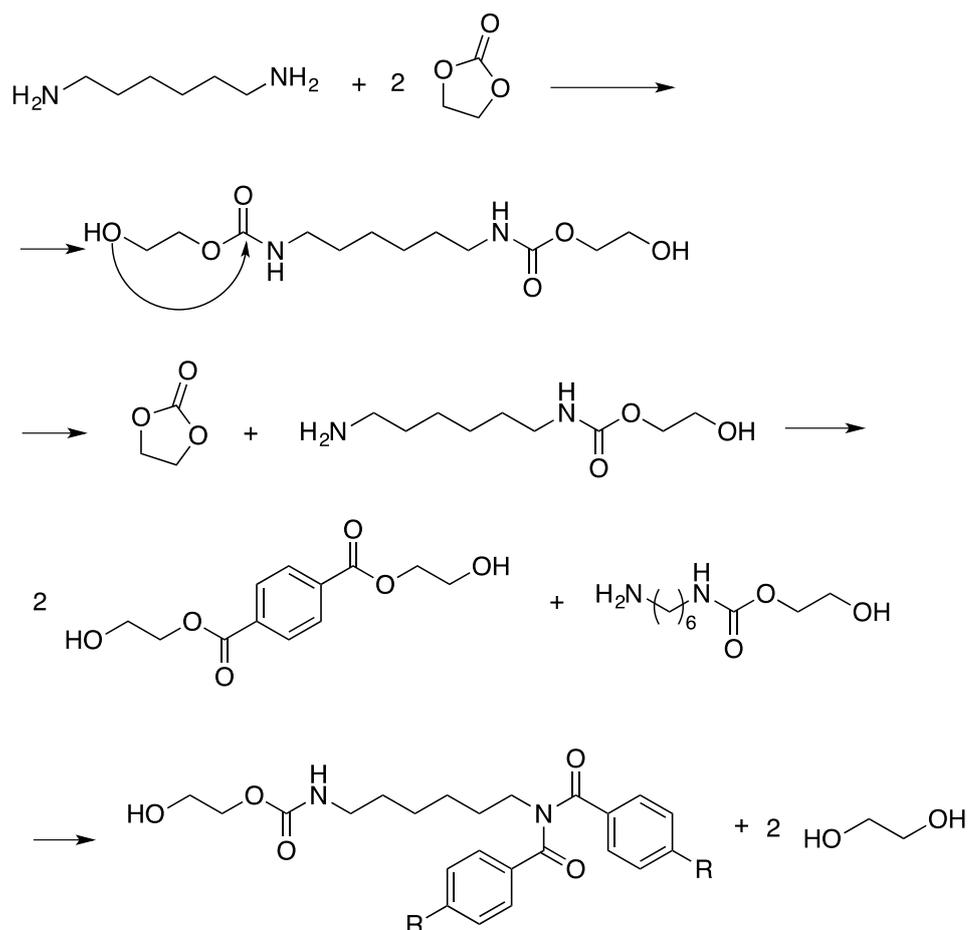


Figura 3.14: meccanismo di rottura del monomero e reticolazione.

Quest'ipotesi è supportata anche dal fatto che, in letteratura, viene evidenziata la formazione di poliurea se si polimerizza il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato con se stesso (Figura 3.15).

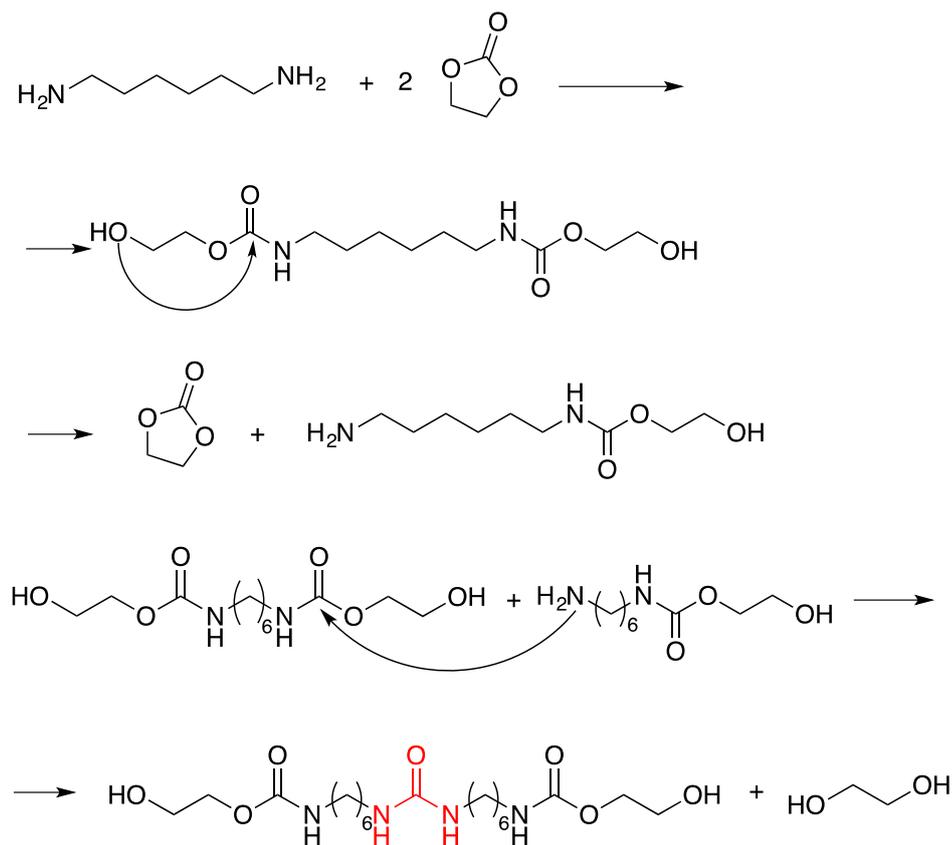


Figura 3.15: meccanismo di rottura del monomero e formazione di legami ureici.

Si crede che la reticolazione, molto più veloce utilizzando TBT piuttosto che DBTO, sia dovuta al fatto che il TBT è un acido di Lewis più forte del DBTO e che quindi, andando ad agire sul carbonile, aumenti le reazioni parassite di rottura del monomero e porti alla reticolazione. Chiarito anche questo aspetto, è stato infine scelto il DBTO come catalizzatore da utilizzare nelle reazioni di polimerizzazione.

3.4.2 Effetto della Temperatura

Scelto il catalizzatore, è stato valutato l'effetto della temperatura sulla polimerizzazione, soprattutto dopo aver individuato un possibile meccanismo di degradazione del prodotto che, libera l'ammina e porta allo sviluppo di reazioni parassite

in grado di dare poi origine alla reticolazione. Per quanto riguarda la reazione di polimerizzazione del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato con se stesso, viene riportato in letteratura dal gruppo di ricerca di Ochiai et al.,⁵³ il fatto che aumentando la temperatura da 150 a 180°C si ha un aumento della percentuale di gruppi ureici presenti nel polimero. Questo ci induce a pensare che aumentando la temperatura si aumenti il numero di reazioni che riportano alla formazione di etilene carbonato con conseguente formazione dell'ammina. Sono così state eseguite diverse prove per valutare quale fosse la temperatura ottimale alla quale lavorare in modo da evitare reazioni secondarie indesiderate.

Anche in questo caso, le prove sono state svolte in un pallone a 3 colli munito di condensatore, agitatore e mantenuto in atmosfera inerte (N₂), utilizzando i monomeri in rapporto 1:1. Come catalizzatore viene aggiunto DBTO in quantità pari a 300 ppm. Il problema principale è quello di dover distillare via glicole etilenico per poter fare avanzare la reazione di polimerizzazione. Il glicole etilenico è un liquido incolore, di densità pari a 1.11g/cm³ la cui temperatura di ebollizione è pari a 197.6°C. Essendoci imposti di lavorare a temperature comprese tra 150°C e 180°C, non è possibile distillare via il glicole etilenico portandolo ad ebollizione. Per questo motivo si è deciso inizialmente di lavorare alla temperatura di 180°C per tempi di 4 ore, utilizzando un flusso di azoto piuttosto consistente per cercare di eliminare il sottoprodotto. Nessun uso del vuoto è stato fatto in questa fase di studio.

Sono state eseguite analisi ¹H-NMR e GPC per seguire l'andamento della reazione; i campionamenti sono stati effettuati ad intervalli di tempo regolari, dopo 120 e 240 minuti dall'inizio della reazione. In questo caso (240 minuti) si nota che il prodotto ottenuto è perfettamente solubile in miscela di cloroformio e acido trifluoroacetico e presenta una colorazione giallo pallido trasparente: non appare nessuna evidenza di reticolazione. Dagli spettri ¹H-NMR del campione, è possibile notare che dopo 120 minuti (Figura 3.16 A) la miscela di reazione presenta ancora una grande quantità di gruppi terminali che indicano la presenza di tante catene di piccole dimensioni. Questo risultato significa che non è stato distillato un sufficiente quantitativo di glicole etilenico. Questo è confermato anche dall'analisi GPC che mostra un peso molecolare (Mw) pari a 1110. La situazione migliora notevolmente dopo ulteriori 2 ore: lo spettro ¹H-NMR di

Figura 3.16 B mostra la presenza di una percentuale molto più bassa di gruppi terminali, anche se non ottimale.

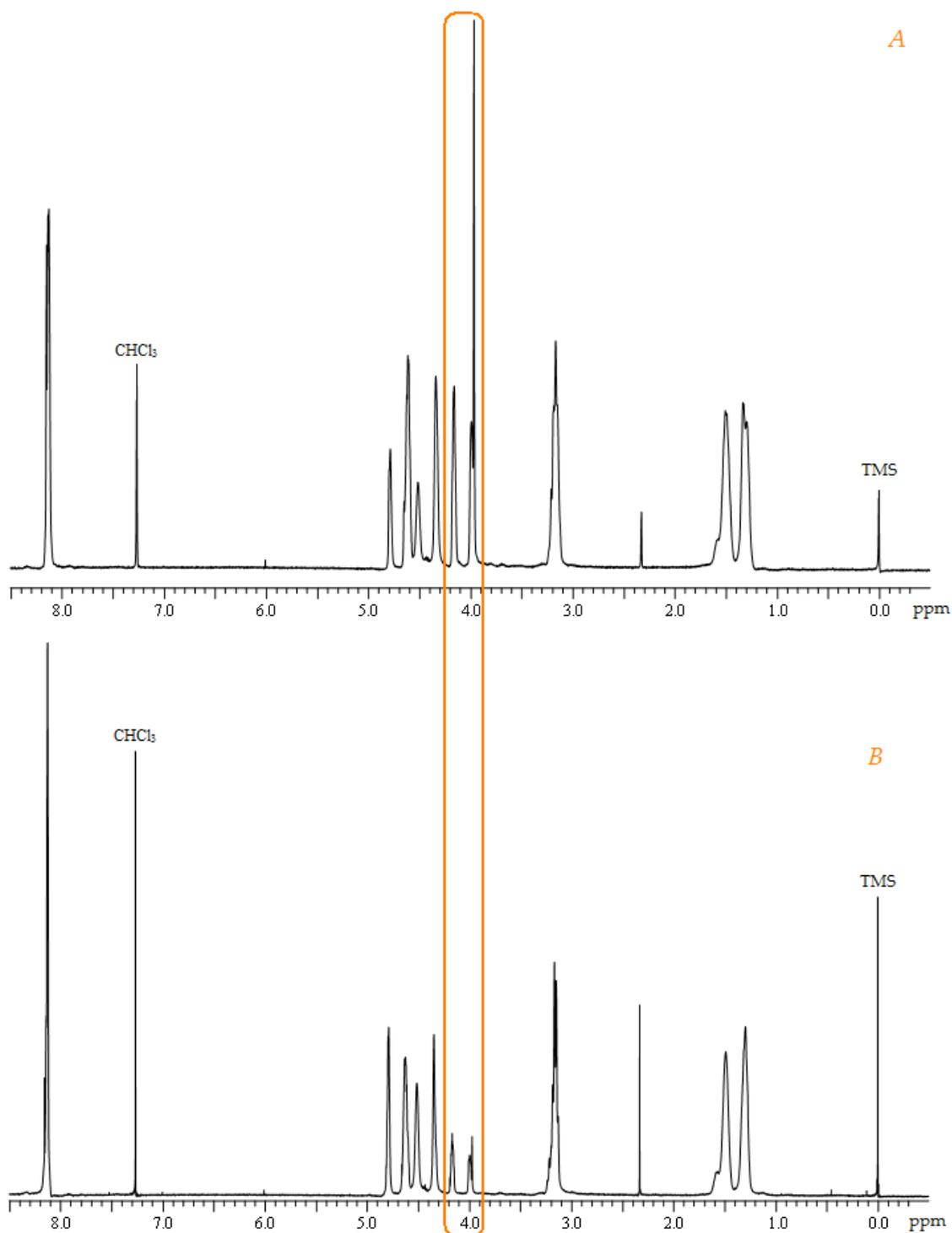


Figura 3.16: spettri $^1\text{H-NMR}$ a confronto dei campioni dopo 120 minuti (A) e 240 minuti (B).

In quest'ultimo caso, l'analisi GPC denota un peso molecolare (Mw) di 3200, migliore rispetto al precedente, ma ancora basso.

È stato quindi utilizzato il vuoto per eliminare il glicole etilenico dalla miscela di reazione, in modo tale da favorire un aumento di peso molecolare. Avendo però osservato, nella fase di selezione del catalizzatore, che alla temperatura 180°C non è possibile mantenere la miscela sotto vuoto a causa dell'insorgere di reazioni di reticolazione, è stata abbassata la temperatura fino a 150°C. Questo ha aumentato i tempi di reazione.

Le prove sono state svolte nelle medesime precedenti condizioni, alla temperatura di 150°C; come catalizzatore si aggiunge DBTO in quantità pari a 300 ppm. Dopo 3 ore dall'inizio della reazione, si attiva il vuoto (32 mbar) e si lascia procedere così per ulteriori 3 ore, al termine delle quali, non osservando condense nei raccordi (indice del fatto che non distilliamo via glicole etilenico), si inizia una rampa di pressione, fino ad arrivare al valore finale di 0,2 mbar. Raggiunte queste condizioni, la reazione viene lasciata proseguire per 1 ora. La miscela è stata campionata diverse volte. I campionamenti sono stati poi analizzati tramite ¹H-NMR, DSC e GPC, principalmente per determinare l'avanzamento della reazione. L'analisi GPC dei campioni ci fornisce dati utili per esprimere graficamente l'aumento di peso molecolare in funzione del tempo (Figura 3.17). Si osserva che che la procedura porta a buoni risultati; il peso molecolare (Mw) raggiunge il valore di 6900.

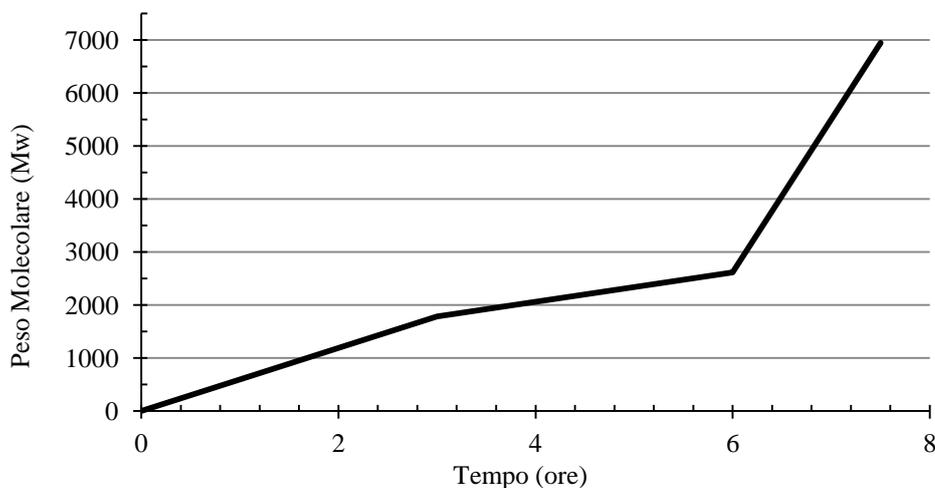


Figura 3.17: aumento di peso molecolare in funzione del tempo.

Anche osservando lo spettro $^1\text{H-NMR}$ derivante dall'analisi del campione ottenuto dall'ultimo prelievo (Figura 3.18) si denota un buon avanzamento della reazione, confermato da una piccola quantità di gruppi terminali residui.

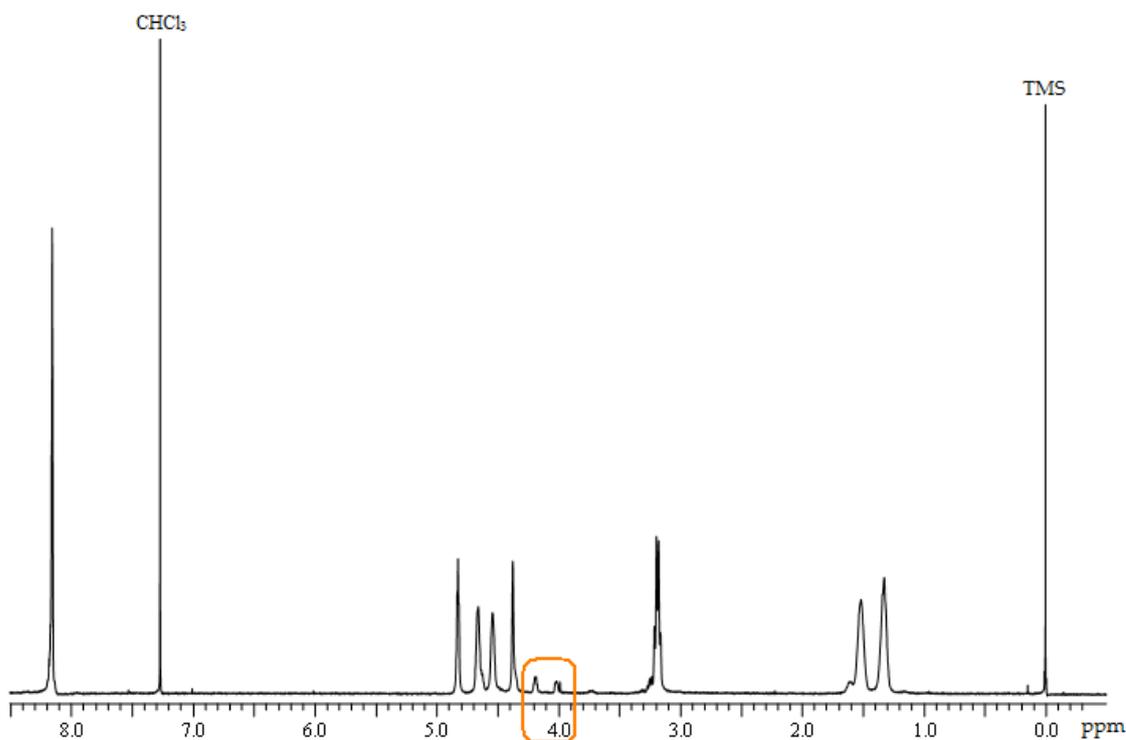


Figura 3.18: spettro $^1\text{H-NMR}$ del prodotto finale.

Al termine di questo studio sulle condizioni di reazione è stata scelta, come procedura finale per lo sviluppo delle reazioni di polimerizzazione (ovviamente con le eventuali modifiche che possono essere apportate per le necessità specifiche) quella che utilizza DBTO come catalizzatore in quantità pari a 300 ppm, alla temperatura di 150°C utilizzando il vuoto fino a 0,2 mbar.

La sola differenza apportata tra le varie sintesi è l'utilizzo del vuoto che non è stato applicato per le sintesi dei materiali contenenti percentuali di BHET superiori al 50%. Per questi materiali, infatti, è stata utilizzata una procedura di sintesi sviluppata in reattori per *solid-state polymerization* che comportano l'uso di un flusso di gas inerte (N_2)

riscaldato alla temperatura voluta, in grado di attraversare il solido finemente triturato ed eliminare così il glicole etilenico, non necessitando dell'applicazione del vuoto.

3.4.3 Polimerizzazione allo Stato Solido (Solid-State Polymerization)

Come accennato in precedenza, per la sintesi dei copolimeri contenenti percentuali superiori al 50% di BHET, la procedura ottimizzata ed utilizzata fino ad ora non risulta utile. Questo perché, durante il procedere della reazione, la notevole presenza di oligomeri di PET, dovuta all'alta percentuale di BHET utilizzata come comonomero, alla temperatura di 150°C, fa precipitare la miscela reagente. Si arriva alla situazione in cui la formazione di una fase solida impedisce il normale progredire della reazione. Si è così preso in considerazione l'utilizzo di un reattore per *solid-state polymerisation*, utile per portare a termine la reazione in esame. La miscela reagente solidificata viene scaricata e macinata finemente; viene poi setacciata per ottenere una granulometria quanto più omogenea possibile e caricata nel reattore per *solid-state polymerisation*. Un flusso caldo di gas inerte (N₂) viene fatto passare all'interno del reattore, il quale viene immerso in un bagno siliconico per mantenere la temperatura desiderata. L'inevitabile allungamento dei tempi di reazione (fino a 15 ore) è utile per l'ottenimento del materiale desiderato. Vari campionamenti sono stati eseguiti durante il progredire della reazione. Le successive analisi ¹H-NMR e GPC hanno poi mostrato, per il copolimero ottenuto, la struttura molecolare desiderata, nonché un peso molecolare (M_w) di 23500.

3.4.4 Polimerizzazione in Soluzione

La reazione di sintesi, da noi sviluppata ed ottimizzata, per la produzione del copolimero contenente uguali percentuali di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC) e BHET produce un materiale contenente sia blocchi di poliuretano, nonché di poliesteri e di poliesteri-uretano. Al fine di confrontarne la struttura e le proprietà di

questo copolimero con un analogo polimero, sintetizzato partendo dal BHEDC, ma costituito solo da poliestere-uretano, è stato necessario cercare di sviluppare una procedura utile per la sintesi. La soluzione è stata quella di polimerizzare in presenza di un solvente. Dovendo effettuare una reazione di questo tipo, è stato necessario individuare innanzitutto il solvente più idoneo con il quale lavorare. Sono state fatte diverse prove di solubilità del nostro monomero in diversi solventi:

- Toluene;
- Dimetilformammide (DMF);
- Cloroformio;
- Piridina;
- Dimetilsolfossido (DMSO).

Premettendo che il monomero in esame non è facilmente solubilizzabile nei principali solventi a causa della massiccia presenza di legami a idrogeno che è in grado di formare, è stato riscontrato la migliore solubilità in DMSO e DMF. Essendo però il secondo un solvente più ampiamente utilizzato per questo tipo di reazioni, la nostra scelta è ricaduta sulla DMF. Per quanto riguarda invece il cloroformio, il toluene e la piridina, questi non sono riusciti a solubilizzare la totalità del BHEDC e sono perciò stati scartati. La reazione viene quindi condotta utilizzando DMF come solvente per solubilizzare il monomero, trietilammina come base e cloruro di tereftaloile.

La procedura sintetica è stata poi ottimizzata considerando la temperatura di reazione. Sono state eseguite due prove: una a temperatura ambiente, l'altra alla temperatura di 100°C. Il risultato migliore, basandosi sull'analisi degli spettri ¹H-NMR e sui dati ricavati dalle analisi GPC, è stato ottenuto dalla sintesi a 25°C. L'analisi GPC indica un peso molecolare (M_w) di 1800. Le variabili da verificare per ottenere un buon risultato in questo tipo di polimerizzazione sono molte e difficili da controllare; la presenza di tracce di acqua o umidità e la stechiometria dei reagenti possono infatti influire pesantemente sui valori di peso molecolare del materiale. Dal momento che il polimero è utile solamente per un confronto delle caratteristiche, si è considerato accettabile il risultato ottenuto.

3.4.5 Analisi dei Copolimeri

I materiali sintetizzati sono stati analizzati tramite spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR), IR, DSC e TGA. Ognuno di essi presenta diverse caratteristiche, in funzione principalmente delle diverse percentuali delle varie unità ripetitive presenti all'interno della struttura polimerica. I polimeri ottenuti dalla reazione dei monomeri in diverse percentuali hanno una struttura copolimerica complessa in cui unità di poliestere, poliestere-uretano e poliuretano sono presenti come blocchi disposti in maniera statistica. Hanno invece strutture di omopolimeri quelli ottenuti polimerizzando i monomeri con se stessi o il poliestere-uretano ottenuto per polimerizzazione in soluzione.

Di seguito viene riportata la Tabella 3.4, contenente le sigle con le quali i diversi polimeri sono stati contrassegnati durante le sintesi, le percentuali dei due monomeri utilizzate per le sintesi stesse e i valori ricavati dalle analisi GPC dei copolimeri ottenuti.

Campione	Composizione		Dati GPC		
	% molare di BHEDC	% molare di BHET	Mn	Mw	D
Polym-80	80	20	3800	8200	2,2
Polym-50	50	50	1800	7000	3,9
Polym-20	20	80	2300	23500	10,1

Tabella 3.4: caratterizzazione dei materiali sintetizzati.

L'analisi tramite spettroscopia NMR ha consentito di ottenere gli spettri dei copolimeri, necessari per identificarne la composizione. Vengono sotto riportati gli spettri $^1\text{H-NMR}$ dei copolimeri da noi sintetizzati con le relative caratterizzazioni (Figure

3.19; 3.20; 3.21). La successiva integrazione dei segnali consente di valutare le diverse percentuali di ogni unità strutturale presente all'interno della struttura complessa.

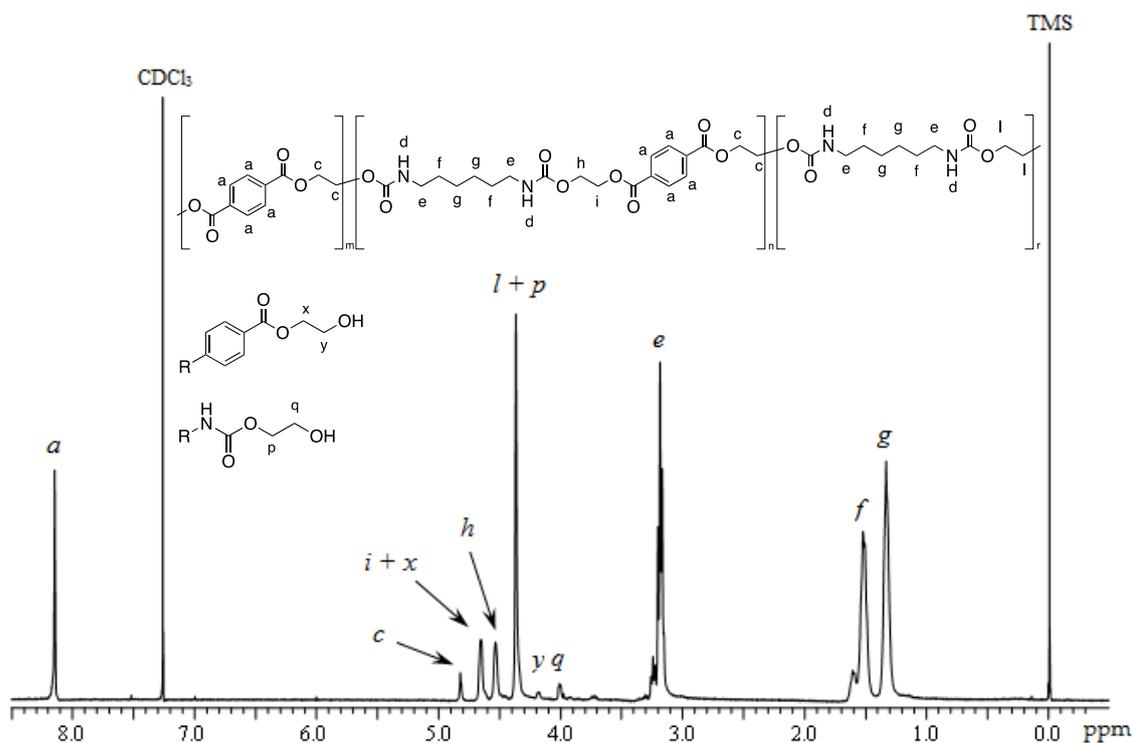


Figura 3.19: spettro ¹H-NMR del copolimero contenente l'80% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

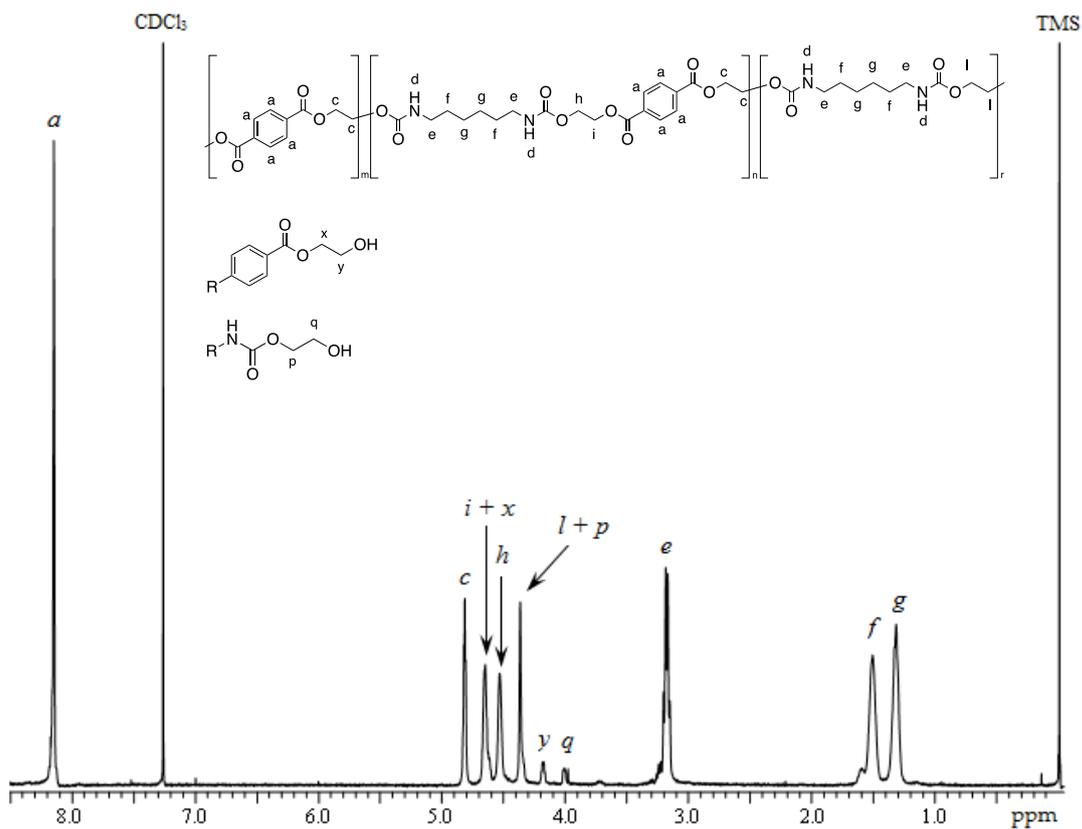


Figura 3.20: spettro $^1\text{H-NMR}$ del copolimero contenente il 50% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

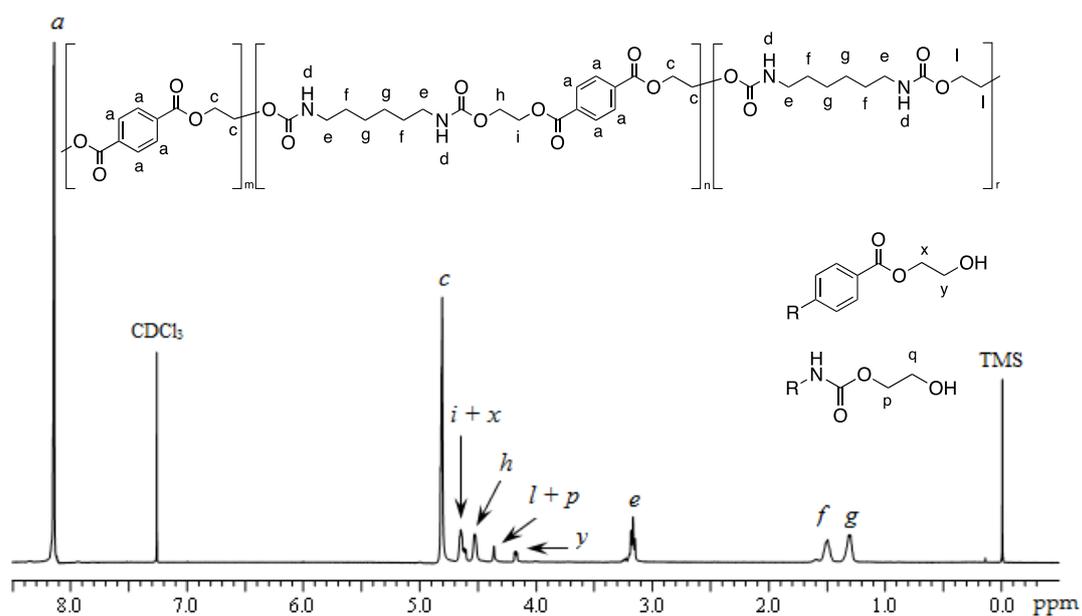


Figura 3.21: spettro $^1\text{H-NMR}$ del copolimero contenente il 20% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

Dagli spettri $^1\text{H-NMR}$ è possibile notare diverse differenze tra i diversi copolimeri. Principalmente, come atteso, queste differenze sono osservabili nella zona tra 4 e 5 ppm, nella quale cadono i segnali derivanti dai protoni delle unità presenti all'interno della struttura polimerica. Per valutare meglio le diverse composizioni dei vari prodotti, sono state calcolate le percentuali delle tre unità comonomeriche presenti. Integrando i segnali presenti negli spettri $^1\text{H-NMR}$, i valori sono stati poi normalizzati rispetto al numero di protoni che li hanno generati; in questo modo sono state ottenute le diverse percentuali delle unità comonomeriche. I grafici a torta (Figure 3.22; 3.23; 3.24) riescono a delineare bene questo aspetto per i diversi materiali. In ogni grafico vengono indicate con PET le unità poliestere, con PU le poliuretaniche e con PEU quelle poliestere-uretano.

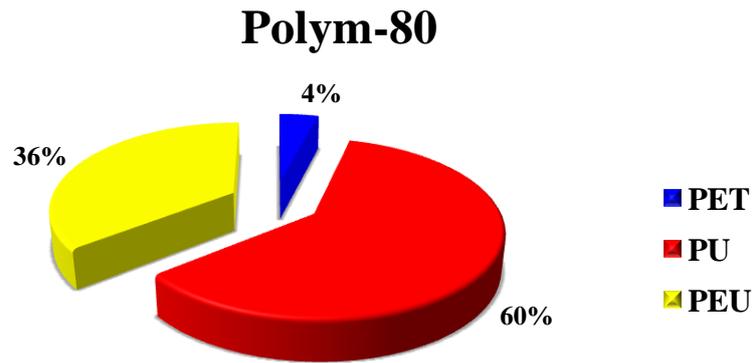


Figura 3.22: composizione del copolimero contenente l'80% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC).

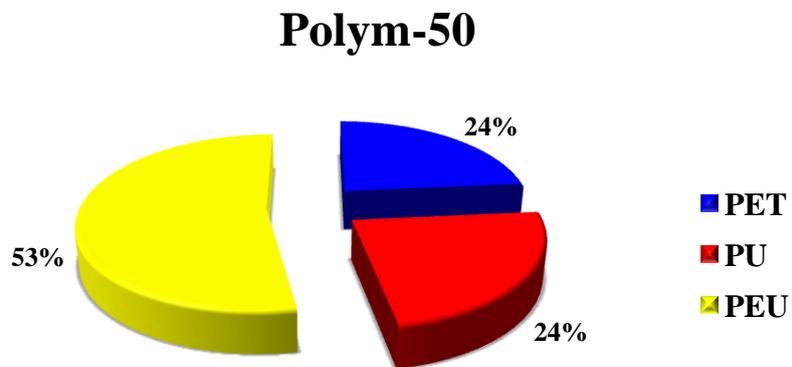


Figura 3.23: composizione del copolimero contenente il 50% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC).

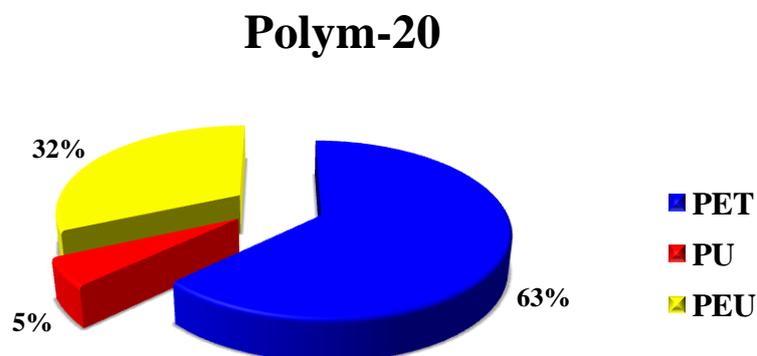


Figura 3.24: composizione del copolimero contenente il 20% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC).

È possibile notare che, partendo dal copolimero Polym-80 fino ad arrivare a Polym-20, la composizione dei copolimeri cambia significativamente. Questo era prevedibile in quanto, aumentando la percentuale di uno dei due monomeri rispetto all'altro, si andrà ad aumentare la percentuale di polimero da esso derivante presente nella miscela finale. I risultati ottenuti per i copolimeri sintetizzati con miscele reagenti 80 - 20% in moli sono piuttosto coerenti tra loro, ottenendo percentuali circa pari al 60% del polimero derivante dal monomero in quantità maggiore, circa 5% del polimero derivante dal monomero in quantità minore e circa 35% del polimero restante. Per quanto riguarda invece il materiale Polym-50, si nota la presenza di circa il 50% di poliestere-uretano mentre il restante 50% è costituito in parti praticamente uguali da poliestere e poliuretano.

Ulteriori analisi spettroscopiche, in particolare all'infrarosso, sono state eseguite per osservare la struttura chimica dei copolimeri in esame. Gli spettri riportati in seguito (Figure 3.25; 3.26; 3.27) mostrano alcuni picchi di assorbimento caratteristici che possono far valutare la presenza o meno di determinati gruppi funzionali.

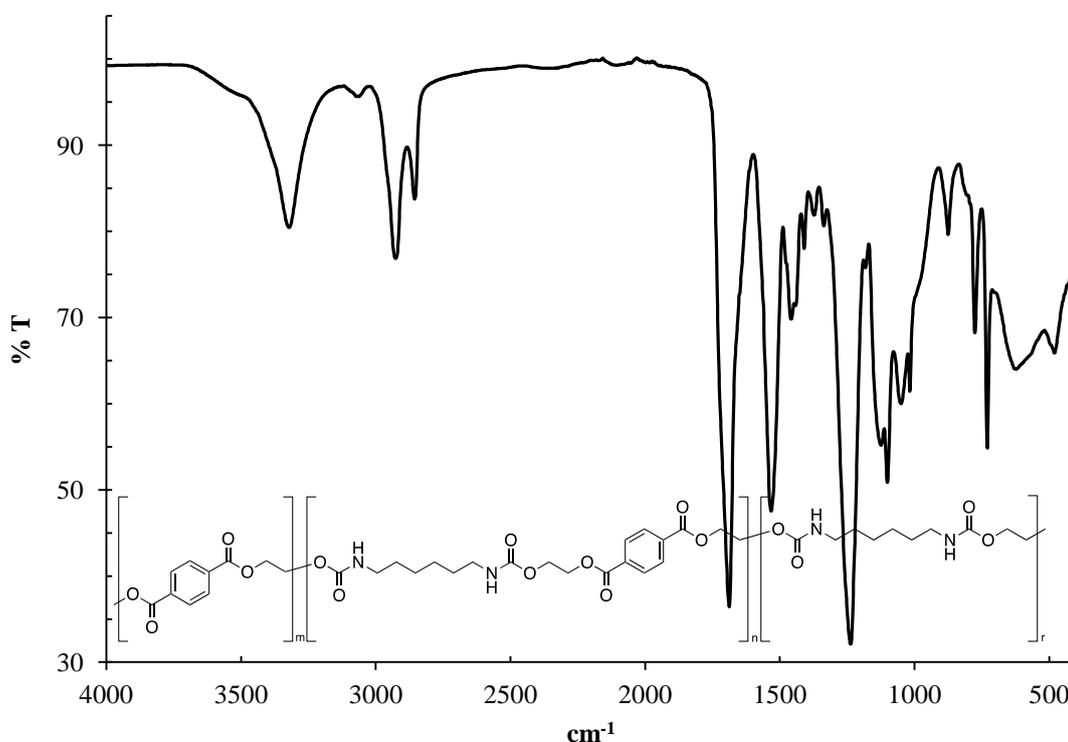


Figura 3.25: spettro IR del copolimero contenente l'80% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

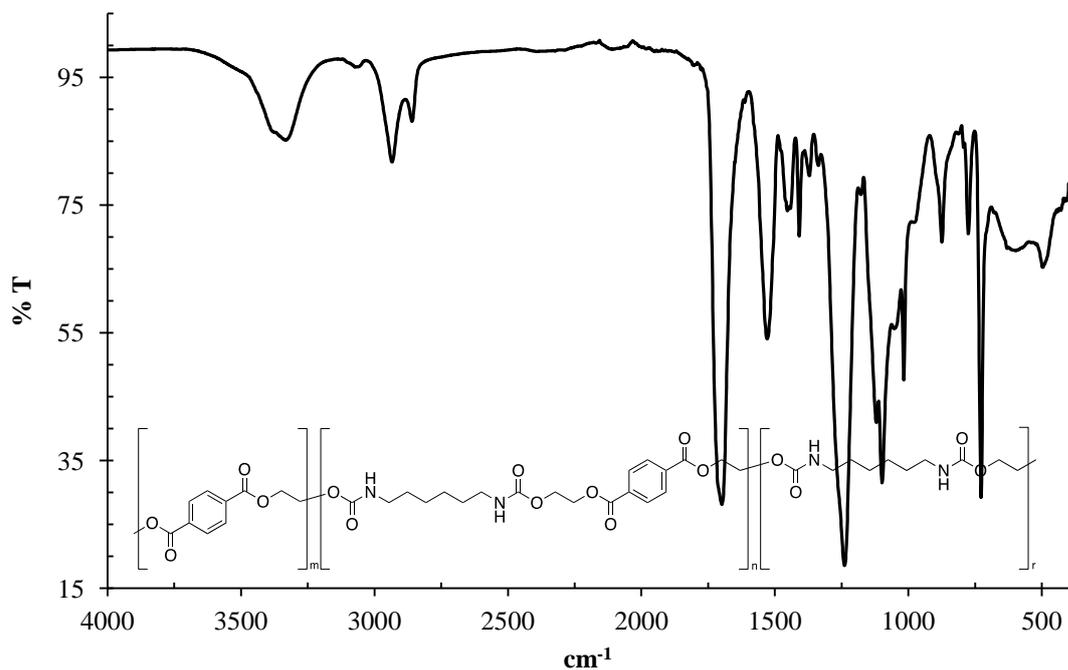


Figura 3.26: spettro IR del copolimero contenente il 50% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

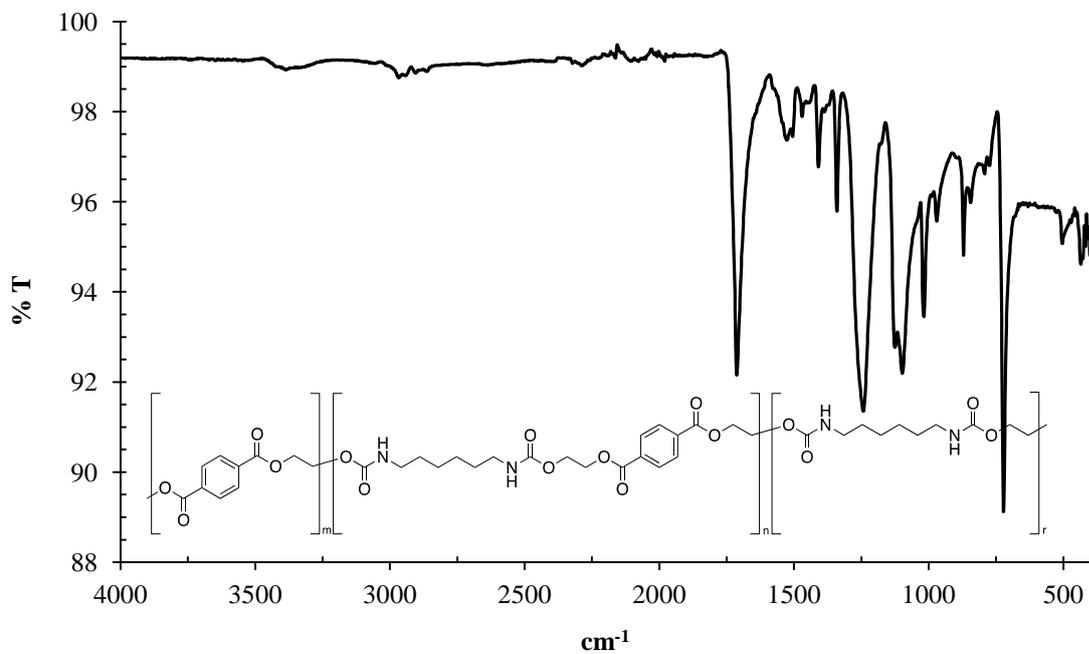


Figura 3.27: spettro IR del copolimero contenente il 20% di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato.

Dagli spettri sopra riportati, con la diminuzione graduale della percentuale di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato nella miscela reagente, si può notare una graduale diminuzione dei picchi che si vengono a trovare nell'intervallo tra 2500 e 3500 cm^{-1} , dovuti allo stretching dei legami N-H e O-H. Questa diminuzione è dovuta al fatto che aumentando la percentuale di BHET presente nella miscela reagente, si ha un aumento della quantità di unità poliestere all'interno della struttura finale, con una conseguente diminuzione sia del poliestere-uretano che del poliuretano, i quali contengono i gruppi responsabili di tale assorbimento.

Le analisi NMR e IR mostrano, quindi, che i materiali sintetizzati presentano importanti differenze nella struttura molecolare, queste differenze si ripercuotono sulle caratteristiche termiche dei materiali stessi. Sono state, quindi, condotte analisi TGA per valutare la resistenza termica dei nuovi copolimeri. Le curve termogravimetriche ottenute, sono riportate in Figura 3.28.

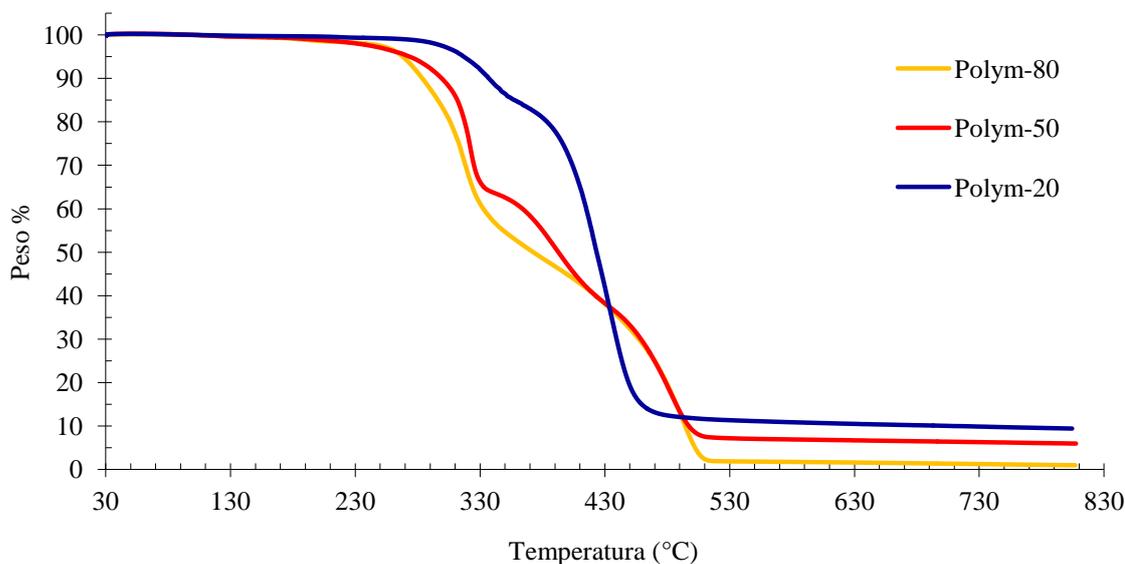


Figura 3.28: curve TGA dei campioni sintetizzati.

Si ritiene utile inserire anche i termogrammi in derivata (Figura 3.29), così da poter meglio valutare le temperature di degradazione dei diversi copolimeri a confronto.

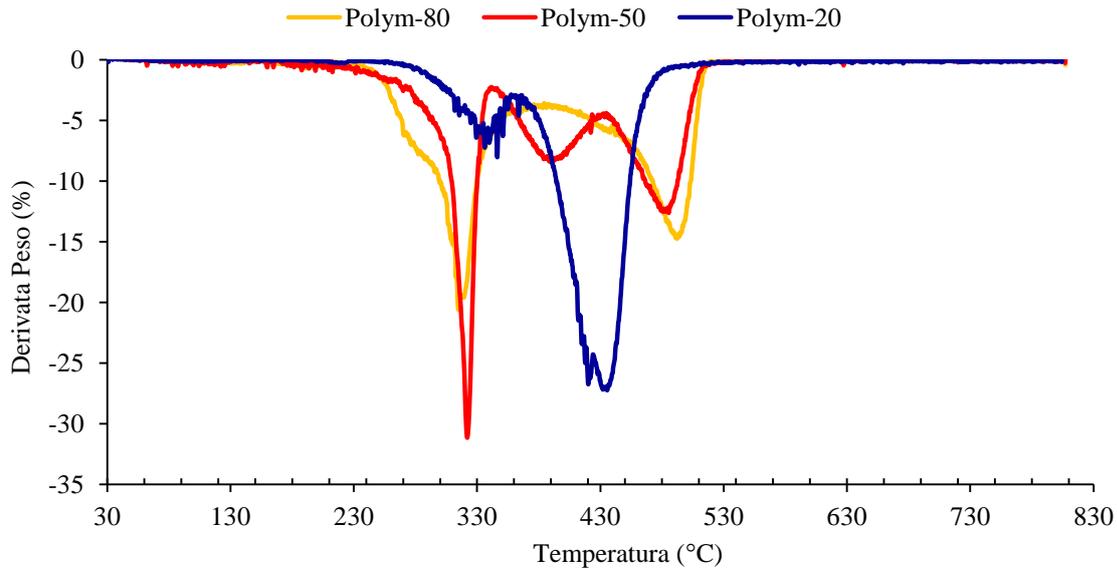


Figura 3.29: derivate delle curve TGA di Figura 3.29.

Dalle curve TGA si osservano diversi processi di degradazione, che probabilmente possono essere attribuibili alle diverse unità ripetitive (PET, PEU, PU), anche se è difficile indicarne una precisa attribuzione. Inoltre, i materiali risultano avere una buona stabilità termica, che tende a migliorare per il campione Polym-20, cioè per il campione più ricco in PET.

Successivamente analisi DSC sono state effettuate per osservare il comportamento termico, in termini di temperature caratteristiche (T_g , T_c e T_m), nonché l'eventuale cristallinità dei copolimeri sintetizzati. La Figura 3.30 mostra le curve DSC ottenute in seconda scansione dopo fusione e raffreddamento controllato. Le analisi sono state effettuate riscaldando i campioni fino a temperature diverse in quanto, il copolimero Polym-20, ha una temperatura di fusione vicina ai 230 °C, mentre gli altri due copolimeri alla stessa temperatura tendono a degradare.

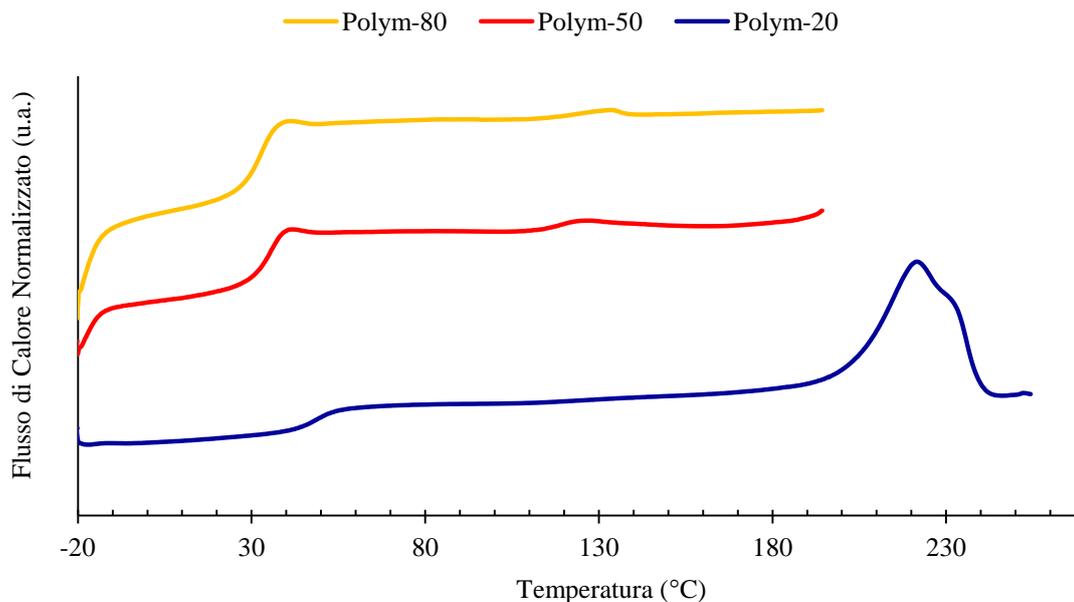


Figura 3.30: curve DSC a confronto.

Dalla Figura 3.30 e dai corrispondenti dati riportati in Tabella 3.5 si osserva una variazione della T_g che tende ad aumentare con l'aumento del contenuto di anelli aromatici nella catena polimerica. Gli anelli aromatici causano, infatti, una notevole rigidità delle catene. Inoltre, i materiali presentano una diversa tendenza a cristallizzare, che risulta in aumento incrementando le percentuali di BHET nella miscela reagente. Questo è riconducibile al fatto che, aumentando la percentuale di questo monomero nella miscela di reazione, si ottiene un materiale caratterizzato da percentuali più elevate di poliestere, con caratteristiche quindi più simili al PET piuttosto che al poliuretano. In ogni caso i bassi valori delle entalpie di cristallizzazione e di fusione per il copolimero Polym-50 indicano una natura sostanzialmente amorfa, come per il campione Polym-80.

Campione	Tg (°C) ^a	Tc (°C) ^b	ΔH_c (J/g) ^b	Tcc (°C) ^a	ΔH_{cc} (J/g) ^a	Tm (°C) ^a	ΔH_m (J/g) ^a
Polym-80	31	-	-	-	-	-	-
Polym-50	34	-	-	-	-	125	7
Polym-20	49	175	28	-	-	222	28

Tabella 3.5: dati DSC dei materiali sintetizzati. ^{a)} dati misurati durante la seconda scansione; ^{b)} dati misurati durante il raffreddamento del fuso.

Si considera ora la caratterizzazione del materiale ottenuto mediante una procedura sintetica di tipo *one-pot* (Polym-80 *one-pot*). Questa procedura è stata sviluppata considerando un rapporto molare 80 - 20% tra bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato e BHET. Per questo motivo i dati ricavati dalle analisi sul copolimero ottenuto tramite questa strategia sintetica vengono confrontati con i risultati ottenuti dalle analisi del campione Polym-80. Dall'analisi ¹H-NMR è possibile calcolare la composizione del copolimero. Si possono così confrontare le composizioni dei due copolimeri, ottenuti con vie sintetiche diverse, utilizzando diagrammi a torta (Figura 3.31) che si mostrano molto semplici e intuitivi.

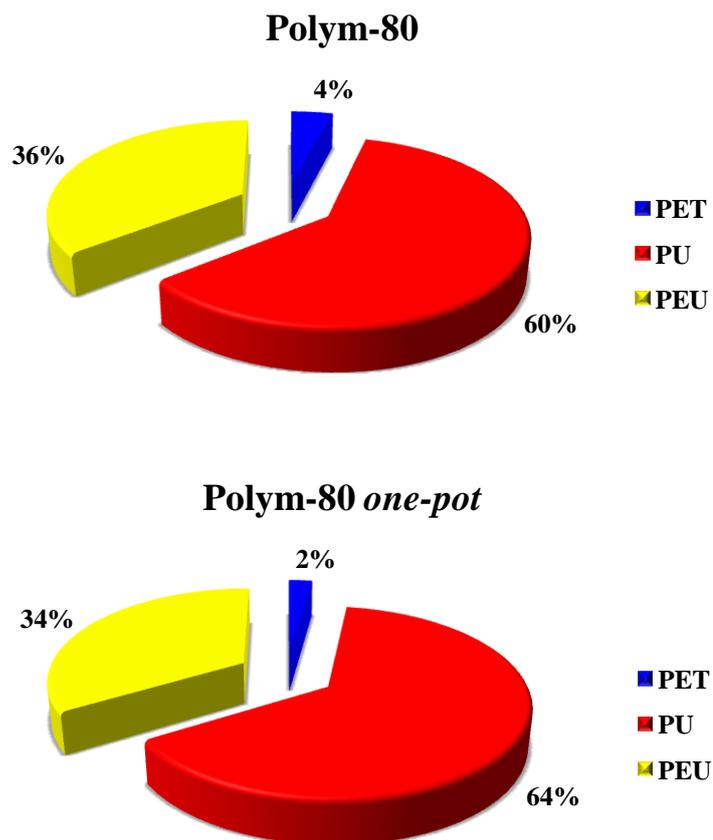


Figura 3.31: composizioni copolimeri sintesi one-pot e sintesi standard a confronto.

Dai grafici a torta si nota che le composizioni sono molto simili: le piccole discrepanze possono essere dovute a diversi fattori, quali ad esempio la preparazione della miscela di reazione, che porta quindi a lievi differenze nella composizione finale del copolimero comunque entro l'errore sperimentale. Si confrontano inoltre i dati relativi alle analisi DSC (tracciati Figura 3.32) e TGA (termogrammi Figura 3.33).

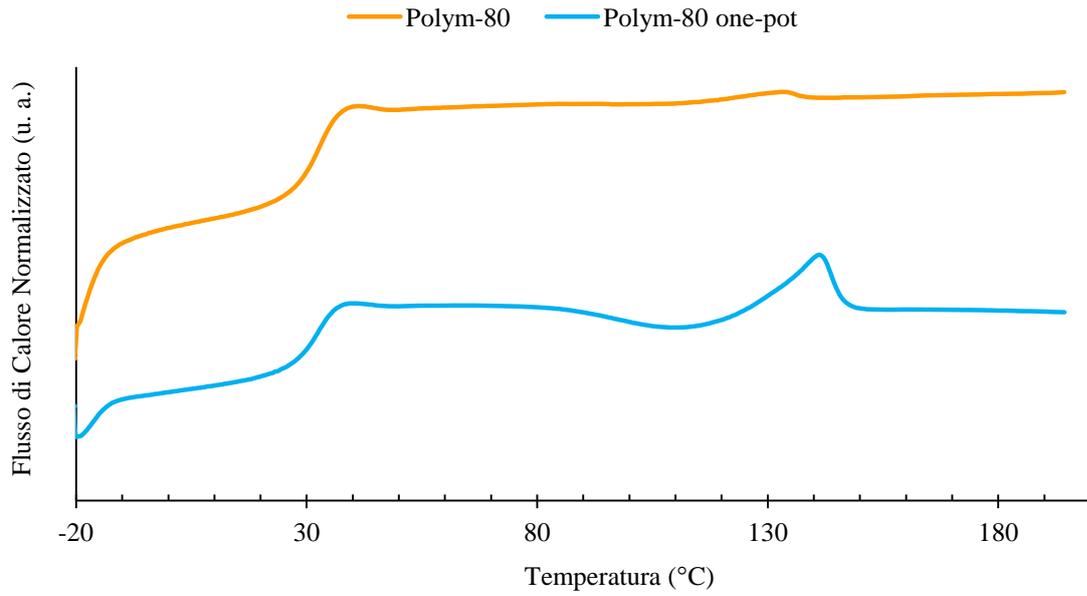


Figura 3.32: traccianti DSC a confronto.

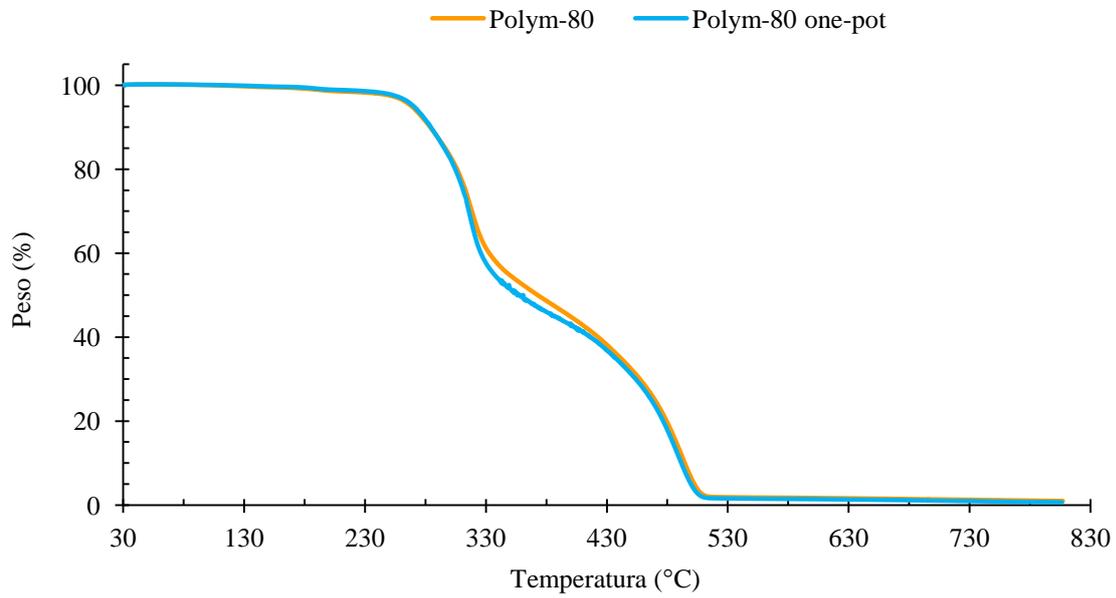


Figura 3.33: termogrammi a confronto.

Sia dai tracciati DSC, che dalle curve TGA sopra riportate, si può notare una forte analogia per quanto riguarda i comportamenti termici dei due copolimeri ottenuti attraverso vie sintetiche differenti. Si riportano infine, nella Tabella 3.6 i dati GPC e DSC dei due copolimeri. Si può osservare che, a differenza del Polym-80, il campione Polym-80 *one-pot* presenta una cristallizzazione di lieve entità, seguita dal processo di fusione. Probabilmente, i due copolimeri differiscono leggermente nella struttura chimica, forse a causa di piccole differenze nelle procedure sperimentali (ad esempio, differente efficacia di mescolamento) per cui, nel campione Polym-80 *one-pot*, la formazione di una piccola frazione cristallina è in qualche modo favorita, anche se la velocità di cristallizzazione è sempre bassa.

Campione	Peso Molecolare					
	Mw	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)
Polym-80	8200	31	-	-	-	-
Polym-80 <i>one-pot</i>	10200	31	109	4	141	4

Tabella 3.6: dati GPC e DSC dei due copolimeri a confronto. I dati DSC sono stati ottenuti dalle seconde scansioni.

Vengono infine riportate le proprietà termiche del campione PEU, ottenuto tramite polimerizzazione in soluzione. Questo materiale presenta unicamente unità di poliuretano. Dalle analisi $^1\text{H-NMR}$ e GPC si è notata una difficoltà nel processo di sintesi: è stato ottenuto un prodotto con basso peso molecolare (Mw), pari a 1800. Le proprietà termiche sono state paragonate a quelle del copolimero Polym-50, sintetizzato utilizzando percentuali uguali di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato e BHET. Le curve DSC e TGA sono riportate nelle Figure 3.34 e 3.35.

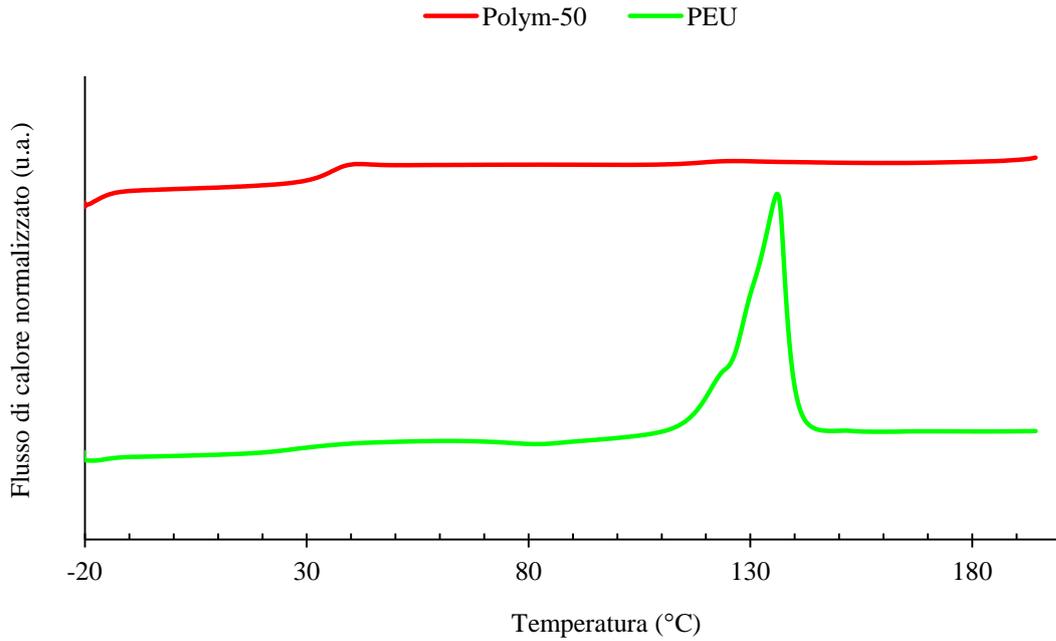


Figura 3.34: traccianti DSC a confronto.

Dai traccianti sopra riportati si denota una certa differenza tra i due polimeri in esame. In particolare il poliester-uretano ottenuto tramite polimerizzazione in soluzione (PEU) presenta un significativo livello di cristallinità, che è invece totalmente assente nel copolimero sintetizzato in massa. Questo differente comportamento è probabilmente dovuto ad una struttura chimica meno complessa per il campione PEU. Per quanto riguarda le Tg dei due campioni, non sono evidenti significative differenze, essendo i valori uguali a 34°C per Polym-50 e 32°C per PEU.

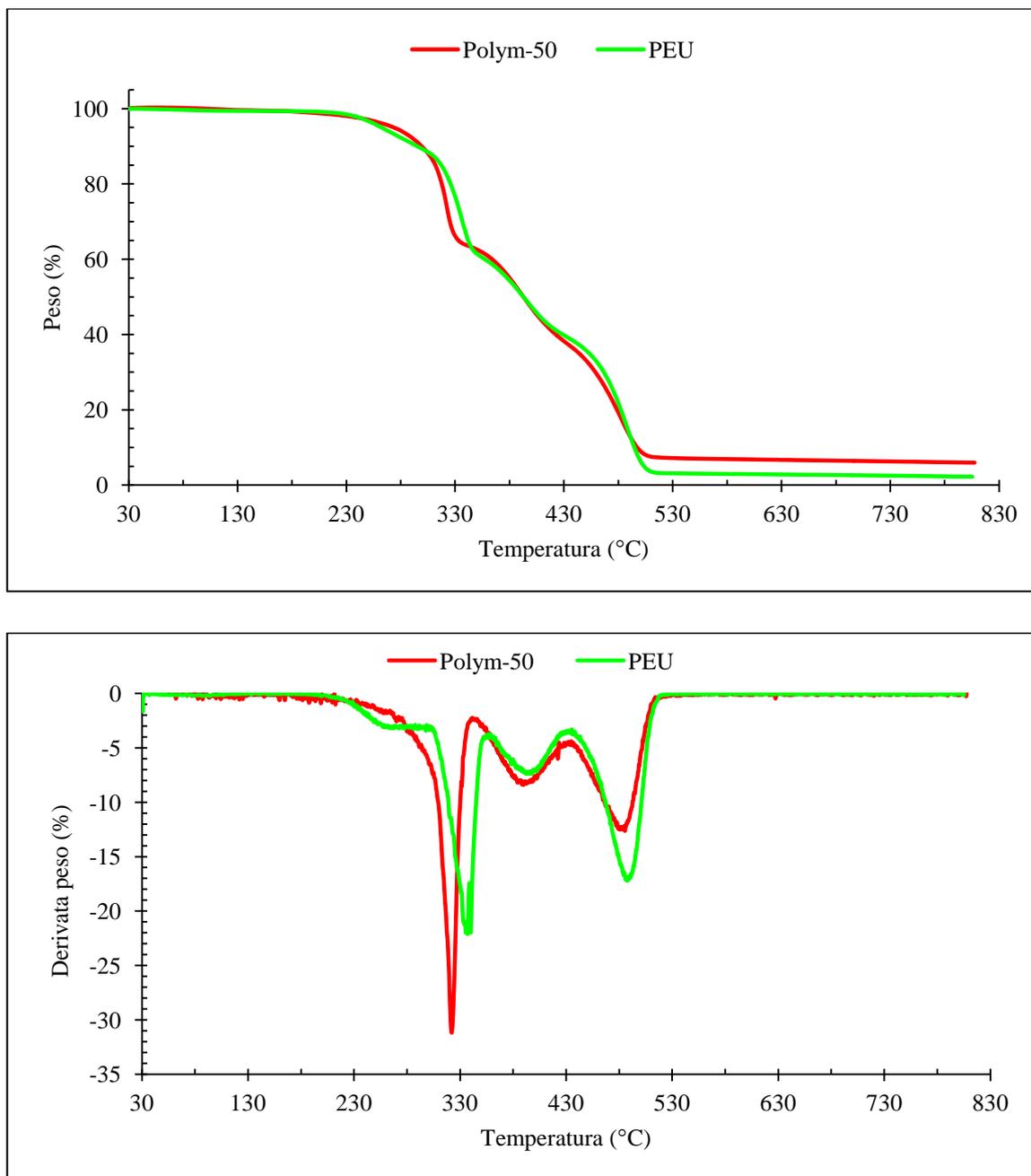


Figura 3.35: termogrammi TGA e relative derivate a confronto.

I termogrammi TGA sopra riportati e le loro derivate mostrano una buona sovrapposizione delle curve, indice di similarità nelle proprietà di stabilità termica dei due polimeri. Tuttavia il campione sintetizzato in massa (Polym-50) presenta una temperatura di inizio degradazione superiore rispetto a quella del campione PEU sintetizzato in soluzione, delineando un miglioramento delle proprietà termiche di questo

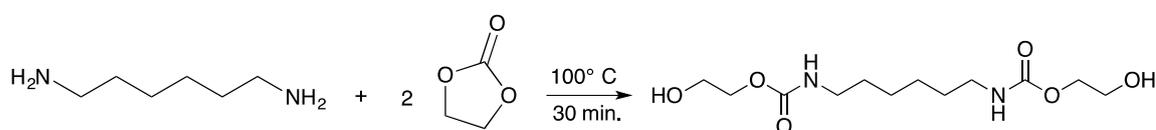
copolimero, probabilmente dovute alla presenza di blocchi di polimeri diversi al suo interno.

Capitolo Quarto

Conclusioni

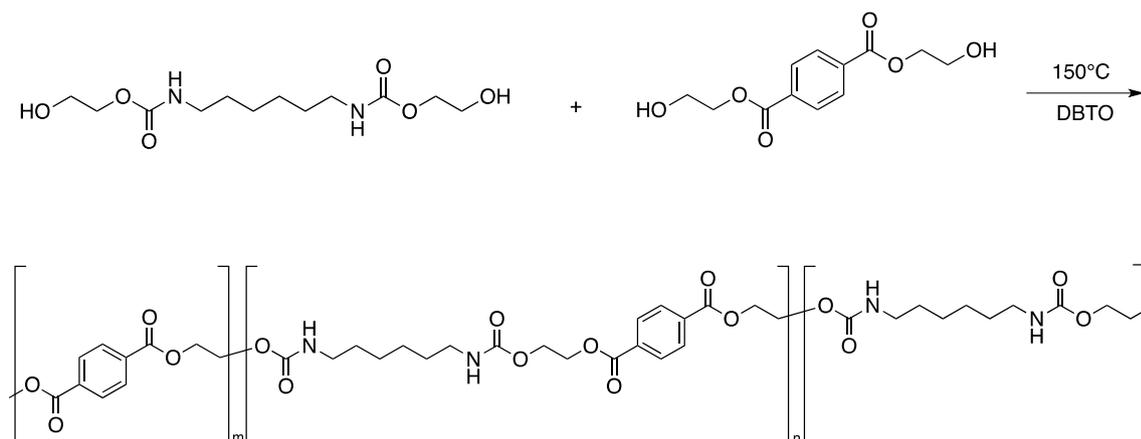
In conclusione il lavoro di ricerca che è stato svolto per la realizzazione del presente elaborato, ha condotto al conseguimento di risultati interessanti, in grado di soddisfare le aspettative inizialmente prefissate.

In particolare, è stata progettata ed ottimizzata una nuova via sintetica per la sintesi di un diolo di carbammato, il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato (BHEDC). È importante sottolineare che la nuova procedura risulta significativamente migliorata rispetto a quelle già presenti in letteratura.



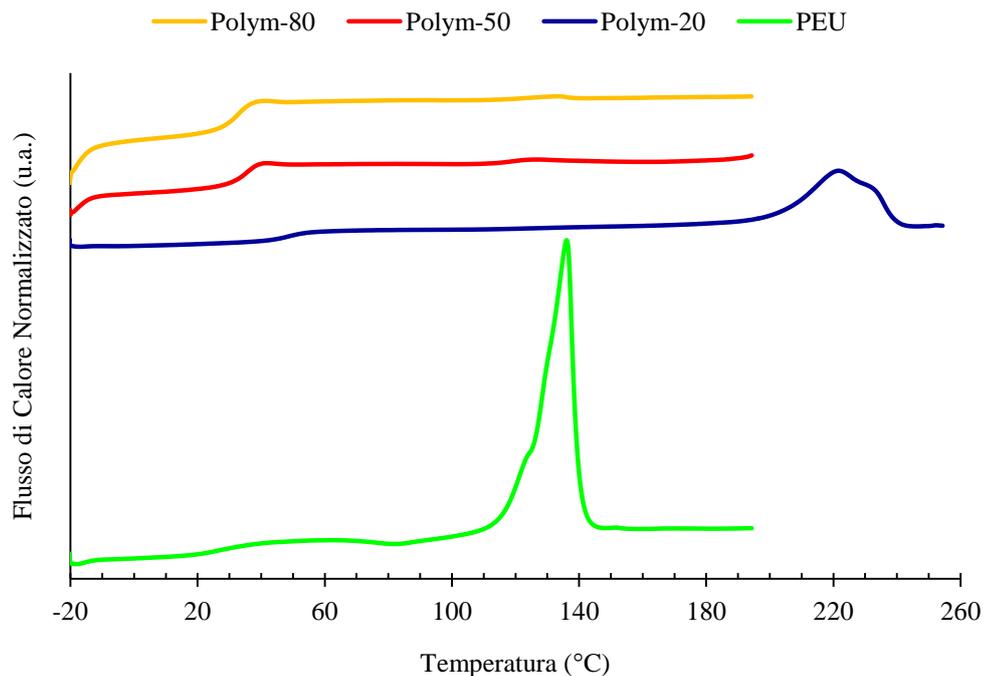
I benefici introdotti riguardano, in particolare, tempi di reazione estremamente ridotti, assenza di solventi, temperature di esecuzione relativamente basse ed elevato grado di purezza. È stata eseguita un'accurata analisi delle proprietà termiche e spettroscopiche di tale monomero. Dalle analisi spettroscopiche NMR il dicarbammato sintetizzato è risultato puro tanto da non richiedere successive operazioni di purificazione e da poter essere utilizzato nelle fasi seguenti tal quale. Il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato si caratterizza, quindi, per la sua eco-sostenibilità in quanto, come i reagenti dai quali deriva, può potenzialmente essere ricavato da fonti rinnovabili. Inoltre le procedure di sintesi, e l'assenza di uno stadio di purificazione, risultano essere di basso impatto ambientale.

In secondo luogo è stata progettata una strategia sintetica per la preparazione di un copolimero costituito da unità uretaniche ed esteree, utilizzando il bis(2-idrossietil)-tereftalato (BHET).

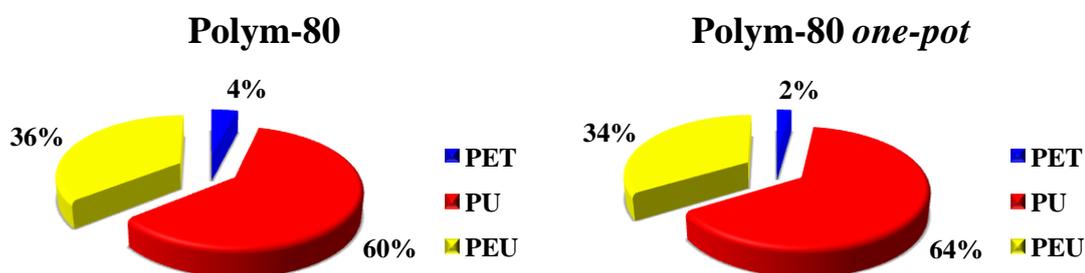


Durante l'ottimizzazione della procedura di polimerizzazione è stato necessario valutare ed eliminare gli effetti della degradazione del monomero stesso che portavano ad una reticolazione del materiale; utilizzando i monomeri scelti, è stato quindi possibile ottenere un copolimero statistico contenente unità di poliestere, poliuretano e poliestere-uretano, senza la necessità di utilizzare composti a base di isocianati, ma a partire da sostanze di origine naturale (etilene carbonato ed esametildiammina) e da riciclo (BHET).

Utilizzando poi percentuali diverse degli stessi monomeri, sono stati sviluppati materiali che presentano una struttura chimica molto variegata e complessa. In base alle diverse percentuali dei due monomeri utilizzati, per le reazioni di polimerizzazione, si ottengono copolimeri che presentano prevalenze rilevanti di blocchi di poliestere, poliuretano e poliestere-uretano. È stato inoltre necessario sviluppare una procedura in *solid-state polymerization* per ottenere materiali ad alto contenuto di PET, nonché una procedura in soluzione per ottenere un copolimero alternato poliestere-uretano. Le diverse strutture sono state comparate dal punto di vista delle proprietà spettroscopiche e termiche. È stato così osservato che i copolimeri statistici presentano prevalentemente un carattere amorfo, ad eccezione del materiale ad alto contenuto di BHET, in cui le sequenze di PET riescono a cristallizzare. È inoltre importante osservare che il copolimero alternato presenta una struttura semicristallina, dovuta all'elevato grado di ordine molecolare.



Infine è stata sviluppata una strategia di sintesi di tipo *one-pot*, in cui i reagenti vengono aggiunti in successione in un unico stadio, accorciando così le tempistiche di reazione. Tale procedura ha portato all'ottenimento di un materiale con caratteristiche e proprietà paragonabili a quello ottenuto tramite la procedura ottimizzata, questo sia dal punto di vista della composizione, sia per quanto riguarda il comportamento termico.



Questa procedura può essere considerata il primo step per lo sviluppo di un passaggio di scala della sintesi del materiale, a partire da una polimerizzazione ancora su scala di laboratorio (1 Kg) fino, eventualmente, ad una scala pilota.

In conclusione, le nuove procedure di sintesi sono state ottimizzate con successo. I nuovi materiali possono essere prodotti con composizione variabile e controllata, a seconda delle proprietà finali ricercate in base alle possibili applicazioni.

Capitolo Quinto
Parte Sperimentale

5.1 Reagenti

Esametildiammina, etilene carbonato, bis(2-idrossietil)-tereftalato (BHET), cloruro di tereftaloile, trietilammina, dibutilstagno (IV) ossido (DBTO), titanio (IV) tetrabutossido (TBT), stagno (II) ottanoato ed i solventi, sono prodotti commerciali e sono stati utilizzati tal quali.

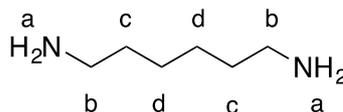
5.2 Caratterizzazione dei Reagenti e dei Prodotti

Esametildiammina, etilene carbonato, dimetil tereftalato (DMT), bis(2-idrossietil)-tereftalato (BHET) e tutti i prodotti di reazione sono stati analizzati tramite $^1\text{H-NMR}$, in una miscela al 5% di acido trifluoroacetico deuterato in cloroformio deuterato (CDCl_3), utilizzando uno spettrometro *NMR* “*Varian Mercury 400*” operante a 400 MHz oppure, in alternativa, uno spettrometro *NMR* “*Varian Mercury 600*” operante a 600 MHz.

I Chemical Shifts (δ) per ^1H vengono riportati in ppm rispetto ai segnali noti del *TetraMetilSilano* (TMS), utilizzato come riferimento interno.

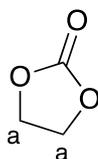
Le molteplicità di spin vengono indicate utilizzando le classiche abbreviazioni: *singoletto* (*s*); *doppietto* (*d*); *doppio doppietto* (*dd*); *tripletto* (*t*); *multipletto* (*m*).

esametildiammina



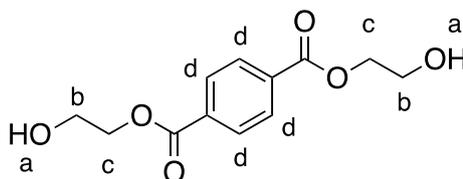
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2,68 (t, $J_t = 7.0$ Hz, 4H, H_b), 1,48 – 1,40 (m, 4H, H_c), 1,37 – 1,31 (m, 4H, H_d).

etilene carbonato



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.53 (s, 4H, H_a).

bis(2-idrossietil)-tereftalato (BHET)



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8.15 (s, 4H, H_d), 4.63 – 4.59 (m, 4H, H_c), 4.19 – 4.15 (m, 4H, H_b).

I pesi molecolari medi dei polimeri sintetizzati, sono stati determinati attraverso l'utilizzo di un *cromatografo HP Series 1100* equipaggiato con una colonna PL gel 5mm MiniMIX-C (avente un rapporto lunghezza/diametro interno pari a 250mm/4.6mm) e rivelatori UV/RI. La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando campioni monodispersi di polistirene. I campioni sono stati solubilizzati in una miscela al 2% di 1,1,1,3,3,3-esafuoro-2-propanolo (esafluoroisopropanolo) in cloroformio (CHCl_3).

Le proprietà termiche dei campioni sono state studiate tramite l'utilizzo di un calorimetro differenziale a scansione *DSC-6 (Perkin-Elmer)*, fornito di accessorio per il raffreddamento (Intracooler), il quale è in grado di raffreddare la cella fino a -70°C . Lo

strumento sopra citato viene calibrato con standard ad elevata purezza quali Indio e Fenantrene.

Le analisi sono state condotte in flusso di azoto (20 cc/min) secondo i seguenti cicli termici:

Prima scansione: riscaldamento da 30°C a 200°C a 20°C/min, seguito da isoterma a 200°C per 1 minuto;

Raffreddamento: da 200°C a -20°C a 20°C/min, seguito da isoterma a -20°C per 3 minuti;

Seconda Scansione: riscaldamento da -20°C a 200°C a 20°C/min.

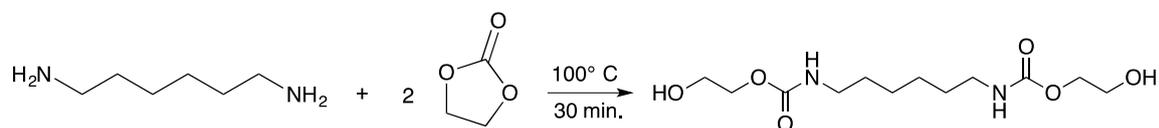
La prima scansione cancella la “storia termica” del materiale attraverso un processo di fusione. Dalla seconda scansione si ricavano la temperatura di transizione vetrosa (T_g) ed il calore specifico ad essa associato (ΔC_p), l’eventuale temperatura di cristallizzazione (T_{cc}) ottenibile dal rispettivo picco esotermico dopo la T_g , dal quale è possibile ricavare l’entalpia di cristallizzazione (ΔH_{cc}) e la temperatura di fusione (T_m) con la relativa entalpia di fusione (ΔH_m).

Per migliorare la determinazione temperature di transizione vetrosa, cristallizzazione e fusione, sono stati effettuati anche cicli termici con raffreddamento e riscaldamento (nella seconda scansione) a 10°C/min.

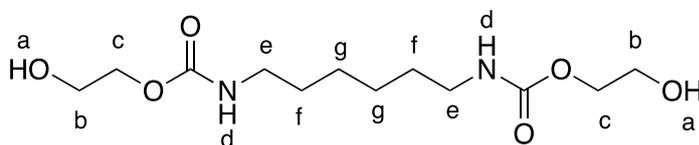
Sono stati inoltre acquisiti gli spettri IR dei diversi materiali ottenuti, nonché quelli dei composti di partenza, utilizzando uno spettrometro *Perkin-Elmer Spectrom™ 100 FT-IR*.

La stabilità termica dei campioni è stata determinata tramite analisi termogravimetrica, con l’ausilio di una termobilancia *TGA 4000 (Perkin-Elmer)*. Le analisi sono state condotte sotto flusso di azoto, riscaldando i vari materiali da 30°C a 800°C a 20°C/min. Dai grafici ottenuti è stato possibile misurare la temperatura di inizio degradazione (Temperatura di Onset T_o) e quella corrispondente al massimo della derivata (T_d)

5.3 Sintesi e Purificazione del bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato

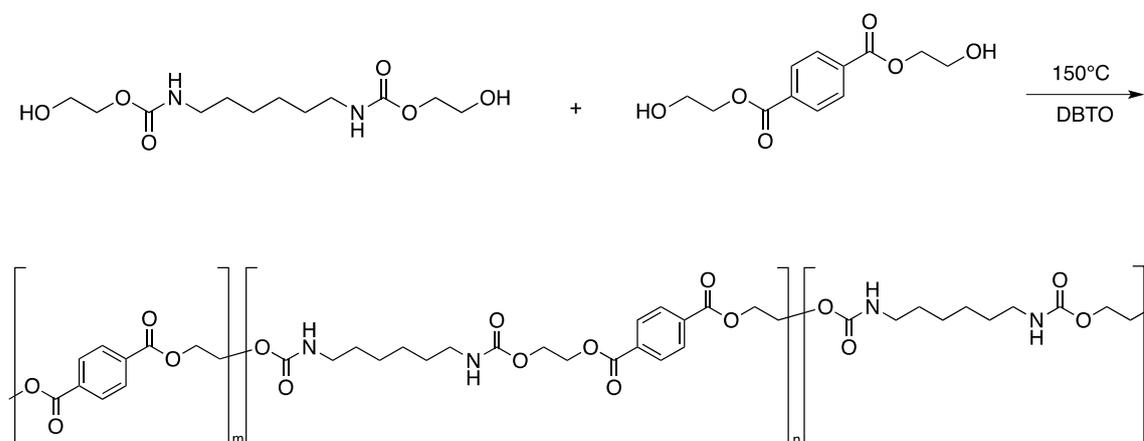


In un pallone a tre colli da 250 mL, munito di agitazione magnetica, colonna di condensazione e mantenuto sotto atmosfera inerte (N₂), vengono inseriti 30.00 g (258.62 mmol) di esametildiammina e 45.51 g (517.24 mmol) di etilene carbonato. La miscela di reazione viene portata e mantenuta alla temperatura di 100°C per 30 minuti, al termine dei quali, il prodotto viene scaricato e lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Il prodotto solidifica e risulta puro a tal punto da non richiedere purificazioni successive e può essere quindi direttamente stoccato ed utilizzato.

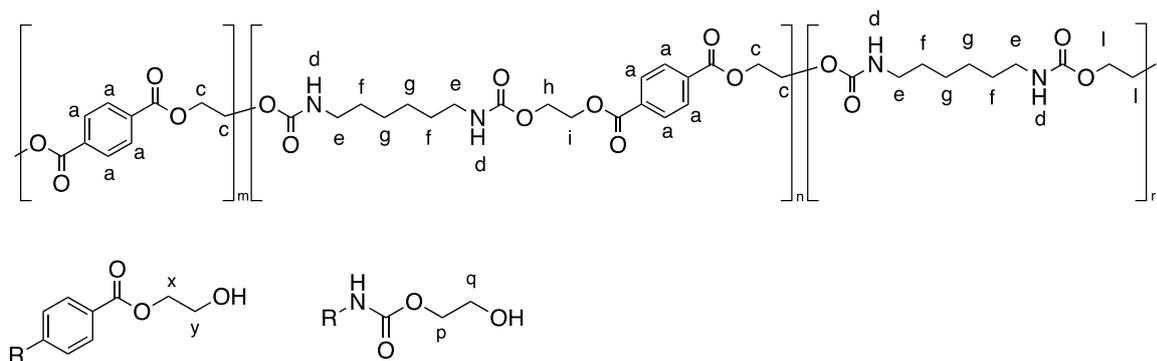


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ / acido trifluoroacetico deuterato) δ: 4.35 (t, J_t = 3.9, 4H, H_c), 4.04 – 4.00 (m, 4H, H_b), 3.21 (t, J_t = 7.3, 4H, H_e), 1.54 (m, 4H, H_f), 1.38 – 1.32 (m, 4H, H_g).

5.4 Sintesi dei Polimeri: Procedura Generale



In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica, colonna di condensazione e mantenuto sotto atmosfera inerte (N_2), vengono inseriti il bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato, il bis(2-idrossietil)-tereftalato ed il dibutilstagno (IV) ossido. La miscela reagente viene portata e mantenuta alla temperatura di 150°C. La reazione, sotto costante agitazione e atmosfera inerte, viene condotta per 3 ore, al termine delle quali si collega la pompa da vuoto. Una pressione di 32 mbar è mantenuta per ulteriori 3 ore. La pressione viene poi ridotta gradualmente di 5 mbar ogni 5 minuti, fino ad arrivare alla pressione finale di 0.2 mbar. La miscela reagente viene lasciata a 0.2 mbar per un'ora, al termine della quale il pallone viene scaricato ed il prodotto finito lasciato raffreddare.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 / acido trifluoroacetico deuterato) δ : 8.16 (s, H_a), 4.83 (s, H_c), 4.70 – 4.64 (m, $\text{H}_i + \text{H}_x$), 4.54 (s, H_h), 4.37 (s, $\text{H}_l + \text{H}_p$), 4.21 – 4.17 (m, H_y), 4.04 – 3.99 (m, H_q), 3.29 – 3.14 (m, H_e), 1.65 – 1.47 (m, H_f), 1.38 – 1.29 (m, H_g).

L'assegnazione degli spettri $^1\text{H-NMR}$ sopra riportata è valida per Polym-80, Polym-50 e Polym- 20. Non viene ripetuta ogni volta in quanto i segnali sono sempre gli stessi e cadono alle stesse frequenze. L'unica differenza è relativa alle intensità dei segnali stessi, che variano in base alle diverse composizioni dei vari copolimeri.

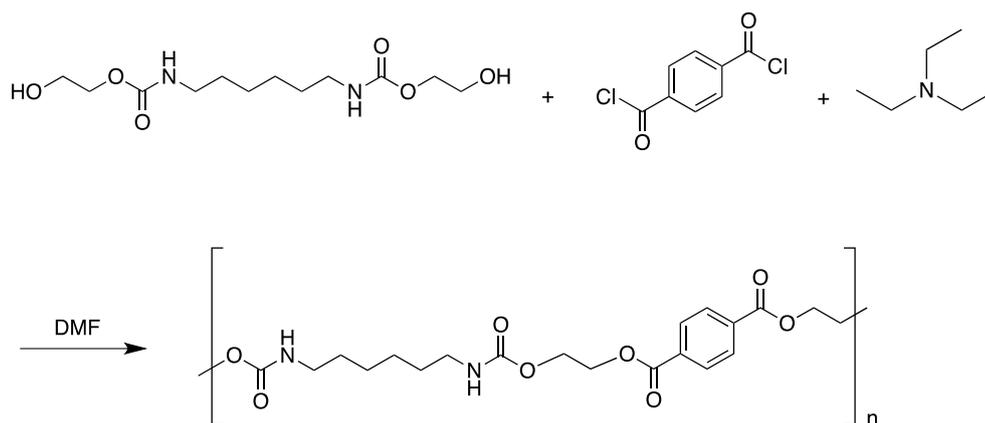
5.4.1 Sintesi del Polym-80

Per la sintesi del Polym-80, sono stati seguiti i passaggi riportati nella procedura generale di polimerizzazione riportata nel paragrafo 5.4. Vengono inseriti nel pallone 10.00 g (34.25 mmol) di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato, 2.17 g (8.56 mmol) di bis(2-idrossietil)-tereftalato e 6.1 mg (300 ppm) di dibutilstagno (IV) ossido.

5.4.2 Sintesi del Polym-50

Per la sintesi del Polym-80, sono stati seguiti i passaggi riportati nella procedura generale di polimerizzazione riportata nel paragrafo 5.4. Vengono inseriti nel pallone 10.00 g (34.25 mmol) di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato, 8.70 g (34.25 mmol) di bis(2-idrossietil)-tereftalato e 9.8 mg (300 ppm) di dibutilstagno (IV) ossido.

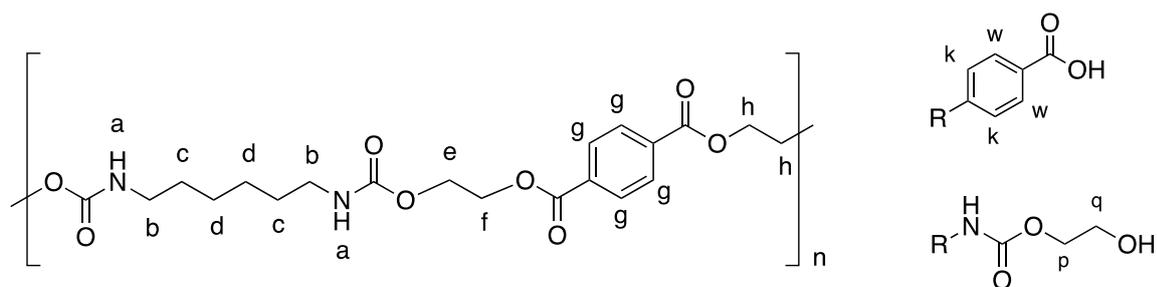
5.4.3 Sintesi del Poliester-uretano



In un pallone a tre colli da 250 mL, munito di agitazione magnetica e mantenuto sotto atmosfera inerte (N_2), vengono inseriti 4.00 g (19.70 mmol) di cloruro di tereftaloile precedentemente purificato e 55 mL di dimetilformammide anidra (anidrificata tramite l'utilizzo di setacci molecolari). A parte, in un imbuto sgocciolatore, vengono inseriti 5.75 g (19.70 mmol) di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato, 15.07 mL (108.35 mmol) di trietilammina precedentemente purificata e 35 mL di dimetilacetammide anidra (anidrificata tramite l'utilizzo di setacci molecolari). Facendo fluire azoto all'interno del pallone, lo stesso viene posizionato su di un bagno di acqua e ghiaccio utile a mantenere bassa la temperatura della reazione che risulta abbastanza esotermica. Una volta che il solido all'interno dell'imbuto sgocciolatore si è

completamente solubilizzato, si fa cadere goccia a goccia il contenuto all'interno del pallone contenente la miscela. Terminato lo sgocciolamento, si lava due volte l'imbuto sgocciolatore con 20 mL cadauno di dimetilformammide anidra, si aggiunge anche il solvente di lavaggio alla miscela di reazione e si lascia proseguire la reazione per 2 ore.

A parte si prepara una soluzione al 5% v/v di HCl in acqua, che viene aggiunta, terminata la reazione, alla miscela contenuta nel pallone, così da neutralizzare la base. Un test con la cartina al tornasole è utile per essere sicuri che le condizioni siano neutre o comunque leggermente acide. Fatto ciò, si filtra la soluzione in un Büchner, raccogliendo il solido. Questo viene lasciato asciugare più possibile sul filtro, successivamente viene rimosso ed inserito in un pallone da 25 mL ed attaccato alla pompa da vuoto per una notte.



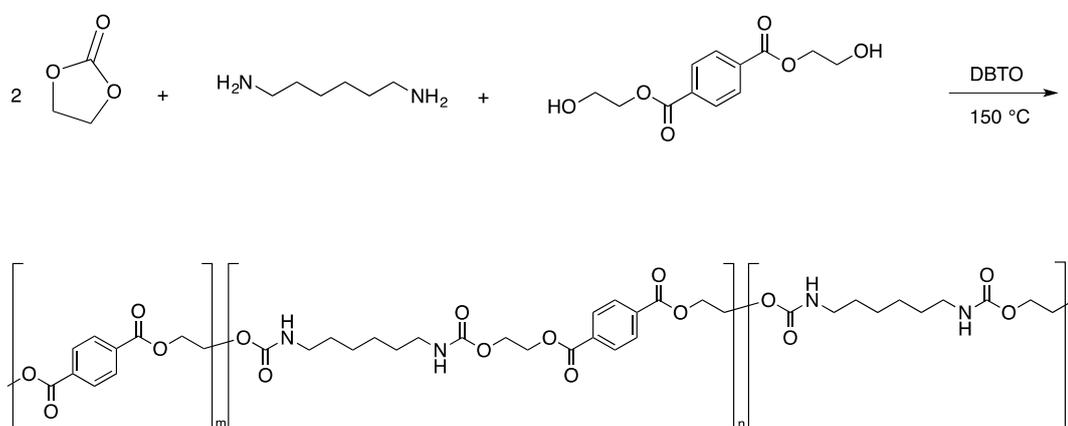
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 / acido trifluoroacetico deuterato) δ : 8.22 – 8.10 (m, $4\text{H}_g + 2\text{H}_k + 2\text{H}_w$), 4.66 – 4.60 (m, 2H_f), 4.55 – 4.48 (m, $2\text{H}_e + 4\text{H}_h$), 4.36 – 4.30 (m, 2H , H_p), 4.02 – 3.97 (m, 2H , H_q), 3.20 – 3.12 (m, 4H , H_b), 1.54 – 1.43 (m, 4H , H_c), 1.33 – 1.25 (m, 4H , H_d).

5.4.4 Sintesi del Polym-20

In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica, colonna di condensazione e mantenuto sotto atmosfera inerte (N_2), vengono inseriti 2.87 g (9.84 mmol) di bis(2-idrossietil)-esan-1,6-diildicarbammato, 10.00 g (39.37 mmol) di bis(2-

idrossietil)-tereftalato e 7.00 mg (300 ppm) di dibutilstagno (IV) ossido. La miscela reagente viene portata e mantenuta alla temperatura di 150°C per 3 ore, al termine delle quali si ha la precipitazione di un solido. A questo punto si attacca la pompa da vuoto portando l'ambiente di reazione alla pressione di 32 mbar. La miscela viene lasciata reagire in queste condizioni per ulteriori 2 ore. Fatto ciò il pallone viene scaricato; il solido viene fatto raffreddare fino a temperatura ambiente, poi viene finemente triturato in un mortaio e successivamente setacciato fino a ottenere una polvere con granulometria più o meno definita. Questa, viene trasferita all'interno di un reattore per *solid-state polymerization*, il quale viene portato e mantenuto alla temperatura di 150°C sotto un flusso costante di gas inerte (N₂). La reazione viene lasciata proseguire in queste condizioni per 15 ore, dopo di che il solido viene scaricato e lasciato raffreddare a temperatura ambiente, ottenendo così il prodotto desiderato.

5.4.5 Sintesi del Polym-80 (One - Pot)



In un pallone a tre colli da 100 mL, munito di agitazione magnetica, colonna di condensazione e mantenuto sotto atmosfera inerte (N₂), vengono inseriti 2.32 g (26.26 mmol) di etilene carbonato e 1.52 g (13.12 mmol) di esametildiammina. La miscela reagente viene portata e mantenuta alla temperatura di 100°C per 30 minuti, al termine dei quali si aggiungono, direttamente nella miscela di reazione, 0.84 g (3.28 mmol) di

bis(2-idrossietil)-tereftalato e 5.6 mg (300 ppm) di dibutilstagno (IV) ossido. Fatto ciò, si aumenta la temperatura fino a 150°C e si mantiene sotto costante agitazione e atmosfera inerte per 3 ore, al termine delle quali si collega la pompa da vuoto. Una pressione di 32 mbar è mantenuta per ulteriori 3 ore. Viene così ridotta gradualmente la pressione (5 mbar ogni 5 minuti), fino ad arrivare alla pressione finale di 0.2 mbar. La miscela reagente viene lasciata a 0.2 mbar per un'ora, al termine della quale il pallone viene scaricato ed il prodotto lasciato raffreddare.

Bibliografia

- 1 Associazione italiana Macromolecole, M. Guaita, F. Ciardelli, F. La Mantia, E. Pedemonte. *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*. Edizioni nuova Cultura. (2009)
- 2 Associazione italiana Macromolecole, E. Pedemonte. *Fondamenti di Struttura, Proprietà e Tecnologia dei Polimeri*. Edizioni nuova Cultura. (2011)
- 3 Plastics Europe, Association of Plastics Manufactures. *Plastics – The Facts 2014/2015; An Analysis of European Palstics Production, Demand and Waste Data*. (2015)
- 4 D. T. Sawyer, A. E. Martell. *Industrial Environmental Chemistry, Proceedings*. Plenum Press New York. (1992)
- 5 B. M. Trost. *The Atom Economy. A Search For Synthetic Efficiency*. Science **254**, 1471-1477. (1991)
- 6 R. A. Sheldon. *Organic Synthesis: Past, Present and Future*. Chem. Ind. **23**, 903–906. (1992)
- 7 R. A. Sheldon. *Catalysis and Pollution Prevention*. Chem. Ind.12-15. (1997)
- 8 R. A. Sheldon. *Atom Efficiency and Catalysis in Organic Chemistry*. Pure Appl.Chem. **72**, 1233-1246. (2000)
- 9 P. T. Anastas, J.C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press. (1998)
- 10 R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld. *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH. (2007)
- 11 G. G. Brundtland. *Our Common Future, The World Commission on Environmental Development*. Oxford University Press. (1987)
- 12 ISOPA, European Diisocyanate and Polyol Producers Association. www.polyurethanes.org.
- 13 C. A. Krone, J. T. A. Ely, T. Klinger, R. J. Rando. *Isocyanates in Flexible Polyurethane Foams*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. **70**, 328-335. (2003)
- 14 D. C. Allport, D. S. Gilbert, S. M. Outterside. *MDI and TDI: A Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide*. John Wiley&SonsLtd. (2003)
- 15 J. Wiley & Sons. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH. (1989)

- 16 C. Fatoumata, S. Benyahya, V. Besse, G. Boutevin, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol. *Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes*. *European Polymer Journal* **55**, 17–26. (2014)
- 17 N. Kihara, Y. Kushida, T. Endo. *Optically active poly(hydroxyurethane)s derived from cyclic carbonate and L-lysine derivatives*. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **34**, 2173–2179. (1996)
- 18 R.W. Kapp Jr. *Isocyanates*. *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* 1112-1131. (2014)
- 19 J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng. *Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**, 6517-6527. (2011)
- 20 L. Cotarca, H. Eckert. *Phosgenationsa Handbook*. Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim. (2003)
- 21 J. Andersson. *Interrogazione Parlamentare, Parlamento Europeo*. GU C 782 E, 320. (2004)
- 22 M. S. Kathalewar, P. B. Joshi, A. S. Sabnis, V. C. Malshe. *Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications*. *RSC Adv.* **3**, 4110-4129. (2013)
- 23 F. Camara, S. Benyahya, V. Besse, G. Boutevin, R. Auvergne, B. Boutevin, S. Caillol. *Reactivity of secondary amines for the synthesis of non-isocyanate polyurethanes*. *European Polymer Journal* **55**, 17-26. (2014)
- 24 J. Langanke, A. Wolf, J. Hofmann, K. Böhm, M. A. Subhani, T. E. Müller, W. Leitner, C. Gürtler. *Carbon dioxide (CO₂) a sustainable feedstock for polyurethane production*. *Green Chem.* **16**, 1865-1870. (2014)
- 25 P. W. Morgan. *Low-temperature solution polycondensation*. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **4**, 1075-1096. (1963)
- 26 J. A. Lovell. US Pat. 3 245 056. (1966)
- 27 J. R. Schaefgen, F. H. Koontz, R. F. Tietz. *Interfacial polycondensation. VIII. Application to A-B type monomers*. *J. Polym. Sci.* **40**, 377-387. (1953)
- 28 F. Bachman, J. Reimer, M. Ruppenstein, J. Thiem. *Synthesis of a novel starch-derived AB-type polyurethane*. *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 21-26. (1998)

- 29 F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini. *Phosphorus Acids as Highly Efficient Promoters for the Palladium-Phenanthroline Catalyzed Carbonylation of Nitrobenzene to Methyl Phenylcarbamate*. *Adv. Synth. Catal.* **346**, 63-71. (2004)
- 30 F. Paul. *Perspectives on the synthesis of organic carbamates*. *Coordin. Chem. Rev.* **203**, 269-323. (2000)
- 31 B. Chen, S. S. C. Chuang. *In situ infrared study of oxidative carbonylation of aniline with methanol on Cu-based catalysts*. *Green Chem.***5**, 484-489. (2003)
- 32 F. Shi, Y. Deng. *Polymer-Immobilized Gold Catalysts for the Efficient and Clean Syntheses of Carbamates and Symmetric Ureas by Oxidative Carbonylation of Aniline and Its Derivatives*. *J. Catal.* **211**, 548-551. (2002)
- 33 Y. Ono. *Polymer-Immobilized Gold Catalysts for the Efficient and Clean Syntheses of Carbamates and Symmetric Ureas by Oxidative Carbonylation of Aniline and Its Derivatives*. *Appl.Catal. A* **155**, 133-166. (1997)
- 34 N. Lucas, K. Amrute, A. P. Palraj, A. Shanbhag, A. Vinu, S. B. Halligudi. *Polymer-Immobilized Gold Catalysts for the Efficient and Clean Syntheses of Carbamates and Symmetric Ureas by Oxidative Carbonylation of Aniline and Its Derivatives*. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **295**, 29-33. (2008)
- 35 R. Juarez, A. Corma, H. Garcia. *Towards a Phosgene-Free Synthesis of Aryl Isocyanates: Alcoholysis of N-phenylurea to N- phenyl-O- methyl Carbamate Promoted by Basic Metal Oxide Nanoparticles and Organocatalysts*. *Top. Catal.* **52**, 1688-1695. (2009)
- 36 J. Wang, Q. Li, W. Dong, M. Kang, X. Wang, S. Peng. *A new non-phosgene route for synthesis of methyl N-phenyl carbamate from phenylurea and methanol*. *Appl. Catal. A* **261**, 191-197. (2004)
- 37 D. Chaturvedi. *Perspectives on the synthesis of organic carbamates*. *Tetrahedron* **68**, 15-45. (2012)
- 38 S. P. Gupte, A. B. Shivarkar, R. V. Chaudhari. *Carbamate synthesis by solid-base catalyzed reaction of disubstituted ureas and carbonates*. *Chem. Commun.* 2620-2621. (2001)
- 39 M. Unverferth, O. Kreye, A. Prohammer, M. A. R. Meier. *Renewable Non-Isocyanate Based Thermoplastic Polyurethanes via Polycondensation of*

- Dimethyl Carbamate Monomers with Diols*. Macromol. Rapid Commun. **34**, 1569-1574. (2013)
- 40 R. Stoermer. *Umlagerung aromatischer Säureazide in Arylisocyanate*. Ber. **42**, 3133-3134. (1909)
- 41 T. Curtius. *Curtius Rearrangement*. Ber. **23**, 3023. (1890)
- 42 E. F. V. Scriven, K. Turnbull. *Azides: their preparation and synthetic uses*. Chem. Rev. **88**, 297-368. (1988)
- 43 R. M. Versteegen, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer. *[n]-Polyurethanes: Synthesis and Characterization*. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **38**, 2917-2919. (1999)
- 44 G. Rokicki, A. Piotrowska. *A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols*. Polymer **43**, 2927-2935. (2002)
- 45 S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker. *Polymerization of 2,2-dimethyltrimethylene urethane; a disfavoured process*. Macromol. Chem. Phys. **199**, 197-206. (1998)
- 46 S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker. *Cationic Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Urethane: A Mechanistic Study*. Macromolecules **30**, 1289-1297. (1997)
- 47 S. Neffgen, H. Keul, H. Höcker. *Ring-opening polymerization of cyclic urethanes and ring-closing depolymerization of the respective polyurethanes*. Macromol. Rapid. Commun. **17**, 373-382. (1996)
- 48 J. Kusan, H. Keul, H. Hoecker. *Cationic Ring-Opening Polymerization of Tetramethylene Urethane*. Macromolecules **34**, 389-395. (2001)
- 49 F. Schmitz, H. Keul, H. Höcker. *Alternating copolymers of tetramethylene urea with 2,2-dimethyltrimethylene carbonate and ethylene carbonate; preparation of the corresponding polyurethanes*. Macromol. Rapid. Comm. **18**, 699-706. (1997)
- 50 F. Schmitz, H. Keul, H. Höcker. *Copolymerization of 2,2-dimethyltrimethylene carbonate with tetramethylene urea: a new route to the polyurethane*. Polymer **39**, 3179-3186. (1998)
- 51 S. J. Groszos, E. K. Drechsel. US Pat. 2 802 022. (1957)

- 52 J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng. *Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane*. Ind. Eng. Chem. Res. **50**, 6517-6527. (2011)
- 53 B. Ochiai, T. Utsuno. *Non-isocyanate synthesis and application of telechelic polyurethanes via polycondensation of diurethanes obtained from ethylene carbonate and diamines*. J. Polym. Science Part A: Pol. Chem. **51**, 525-533. (2013)
- 54 <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=MFCD00005382&interface=MDL%20No.&N=0&mode=mode%20matchall&lang=it®ion=IT&focus=product>
- 55 <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=MFCD00008243&interface=MDL%20No.&N=0&mode=mode%20matchall&lang=it®ion=IT&focus=product>
- 56 P. Deepa, M. Jayakannan. *Solvent-induced self-organization approach for polymeric architectures of micropores, hexagons and spheres based on polyurethanes prepared via novel melt transurethane methodology*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **45**, 2351–2366. (2007)
- 57 P. Deepa, M. Jayakannan. *Solvent-free and non isocyanate melt transurethane reaction for aliphatic polyurethanes and mechanistic aspects*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. **46**, 2445–2458. (2008)
- 58 D. Tang, D. J. Mulder, B. A. J. Noorder, C. E. Koning. *Well-defined Biobased Segmented Polyureas Synthesis via a TBD-catalyzed Isocyanate-free Route*. Macromol. Rapid Commun. **32**, 1379–1385. (2011)
- 59 D. E. Nikles, M. S. Farahat. *New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(EthyleneTerephthalate) (PET) Waste: a Review*. Macromol. Mater. Eng. **290**, 13-30. (2005)
- 60 Oromiehie, A. Mamizadeh. *Recycling PET beverage bottles and improving properties*. J. Polym. Int. **53**, 728-732. (2004)
- 61 L. Bartolome, M. Imran, B. G. Cho, W.A. Al-Masry, D. H. Kim. *Recent developments in the chemical recycling of PET*. D. S. Achilias (Ed.), Material Recycling – Trends and Perspectives, Intech, Croatia, pp.65-84. (2012)

- 62 S. Sivaram. *National seminar on recycling and plastics waste management*. India pp. 238-288. (1997)
- 63 H. J. Koo, G. S. Chang, S.H. Kim, W.G. Hahm, S.Y. Park. *Effects of recycling processes on physical, mechanical and degradation nproperties of PET yarns*. *Fibers Polym.* **14**, 2083-2087. (2013)
- 64 Aguado, L. Martinez, L. Becerra, et al. *Chemical depolymerisation of PET complex waste: hydrolysis vs. glycolysis*. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **16**, 201-210. (2014)
- 65 D. Carta, G. Cao, C. D'Angeli. *Chemical recycling of poly(ethyleneterephthalate) (pet) by hydrolysis and glycolysis*. *J. Environ. Sci. Pollut. Res.* **10**, 390-394. (2003)
- 66 L. R. Zhang, J. Gao, J. Z. Zou, F.P. Yi. *Hydrolysis of poly(ethyleneterephthalate) waste bottles in the presence of dual functional phase transfer catalysts*. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, 2790-2795. (2013)
- 67 M. Imran, D. H. Kim, W. A. Al-Masry, et al. *Manganese-, cobalt-, and zinc-based mixed-oxide spinels as novel catalysts for the chemical recycling of poly(ethyleneterephthalate) via glycolysis*. *Polym. Degrad. Stabil.* **98**, 904-915. (2013)

Immagini

- 1 Plastics Europe, Association of Plastics Manufactures (2015). *Plastics – The Facts 2014/2015; An Analysis of European Palstics Production, Demand and Waste Data* pag. 12.
- 2 Plastics Europe, Association of Plastics Manufactures (2015). *Plastics – The Facts 2014/2015; An Analysis of European Palstics Production, Demand and Waste Data* pag. 16.

- 3 <http://www.dicam.unibo.it/en/Research/Projects-and-activities/Materials-Chemistry/Macromolecular-Chemistry/monomers-and-polymers-from-biomass-and-from-waste-of-agro-food-industries#!uniboPrettyPhoto/0/>
- 4 <http://media.materialsviews.com/wpcontent/uploads/2014/01/Twelveprinciples-for-green-polymer-production-processes-e1391174624239.jpg>
- 5 http://beranidesigns.com/wpcontent/uploads/2012/07/GreenChemistry_2_B.jpg
- 6 <http://www.plastics.gl/automotive/structural-adhesives-for-the-joining-of-similar-and-dissimilar-substrates/>