

**ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA**

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica  
Industriale

**Sintesi e caratterizzazione di nuovi  
biopoliesteri aromatici a base di resorcinolo**

Tesi di laurea sperimentale

Candidata

**Maria Barbara Banella**

Relatore

**Prof. Daniele Caretti**

Correlatori

**Prof.ssa Annamaria Celli**

**Dott. Claudio Gioia**

Sessione I

---

Anno Accademico 2013-2014

---



## ABSTRACT

Il lavoro di tesi si inserisce in un contesto di ricerca molto attuale, che studia la preparazione di nuovi materiali polimerici ad elevate prestazioni e derivabili da fonti rinnovabili. Partendo dal resorcinolo, una molecola che può essere ottenuta da biomassa, e dall'etilene carbonato sono state ottimizzate la sintesi e la purificazione di un diolo, l'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene (HER), senza l'impiego di solventi e con l'utilizzo di modeste quantità di catalizzatore. L'HER è conosciuto in letteratura ma è poco studiato e non viene attualmente impiegato come monomero. In questo lavoro L'HER è stato polimerizzato in massa con una serie di diacidi (alcuni derivati da biomassa, altri provenienti da fonti fossili) sia di natura alifatica (lineari e ciclici) che di natura aromatica. Sono state analizzate la struttura chimica e le proprietà termiche dei nuovi poliesteri, in modo da definire correlazioni fra struttura e prestazioni finali. E' stata infine messa a punto una procedura *one-pot* per la preparazione dei suddetti poliesteri; essa prevede la sintesi diretta dei polimeri senza lo stadio intermedio di purificazione dell'HER.



## **ABSTRACT**

This thesis work is part of a context of much current research, which studies the preparation of new high performance polymeric materials that can be derived from renewable sources. Starting from resorcinol, a molecule that can be obtained from biomass, and ethylene carbonate, synthesis and purification of a diol, the 1,3-bis (2-hydroxyethoxy)benzene (HER), have been optimized without using solvents and utilizing small amounts of catalyst. HER is known in the literature but is poorly studied and is not currently employed as a monomer. In this work HER was bulk polymerized with a series of diacids (some derived from biomass, other from fossil sources) both aliphatic (linear and cyclic) and aromatic. The chemical structure and the thermal properties of the new polyesters have been analyzed in order to define correlations between structure and final performances. It has been finally developed a one-pot procedure for the preparation of these polyesters; it consists of the direct synthesis of polymers without the intermediate stage of HER purification.



## SOMMARIO

<b><u>1. INTRODUZIONE</u></b> .....	pag. 1
1.1. Definizione di biopolimero.....	pag. 3
1.2. Vantaggi legati ai biopolimeri.....	pag. 5
1.3. Tipi di biopolimeri.....	pag. 9
1.4. I biopoliesteri.....	pag. 12
1.5. Poliesteri aromatici da fonti rinnovabili; il caso del polietilentereftalato.....	pag.16
1.6. Il resorcinolo.....	pag.19
<b><u>2. SCOPO</u></b> .....	pag. 23
<b><u>3. RISULTATI E DISCUSSIONE</u></b> .....	pag. 27
3.1. Sintesi dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene.....	pag. 29
3.1.1. Studio dell'effetto della temperatura.....	pag. 31
3.1.2. Studio dell'effetto dell'eccesso del reagente non limitante.....	pag. 35
3.1.3. Studio dell'effetto della presenza di antiossidanti.....	pag. 36
3.2. Purificazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene.....	pag. 38
3.2.1. Solubilizzazione in un solvente e precipitazione in un non-solvente.....	pag. 38
3.2.2. Colonna cromatografica.....	pag. 39
3.2.3. Cristallizzazioni.....	pag. 39
3.3. Polimerizzazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene e caratterizzazione dei polimeri ottenuti.....	pag. 41
3.4. Polimerizzazione <i>one-pot</i> dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene.....	pag. 59
<b><u>4. CONCLUSIONI</u></b> .....	pag. 61
<b><u>5. PARTE SPERIMENTALE</u></b> .....	pag. 65
5.1. Reagenti.....	pag. 67
5.2. Caratterizzazione dei reagenti e dei prodotti.....	pag. 67

5.3. Sintesi e purificazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene.....	pag. 69
5.4. Sintesi dei polimeri.....	pag. 71
5.5. Procedura <i>one-pot</i> .....	pag. 76
<b><u>6. RINGRAZIAMENTI</u></b> .....	pag. 79

# **INTRODUZIONE**



## 1.1. Definizione di biopolimero

Al termine “biopolimero” vengono accostati essenzialmente due significati:

-**BIODEGRADABILE**. La biodegradabilità è legata alla possibilità che una sostanza o un composto siano decomposti da microrganismi in molecole più semplici;<sup>1</sup> in altre parole, un materiale biodegradabile vede deteriorare le sue proprietà chimiche e fisiche fino a degradare completamente qualora esposto a microrganismi, anidride carbonica, metano ed acqua.<sup>2</sup> Tale proprietà deve essere verificata mediante l’esecuzione di test secondo la norma EN 13432.

-**DERIVANTE DA MATERIE PRIME NATURALI**. Questi materiali vengono definiti *biobased*. La fonte di atomi di carbonio è rappresentata dalla biomassa che si contrappone al petrolio, che è una fonte di carbonio non rinnovabile in tempi brevi.<sup>3</sup>

E’ importante sottolineare che i polimeri biodegradabili possono essere di origine petrolchimica o *biobased* e, similmente, i polimeri provenienti da fonti rinnovabili possono essere o non essere biodegradabili (figura 1).

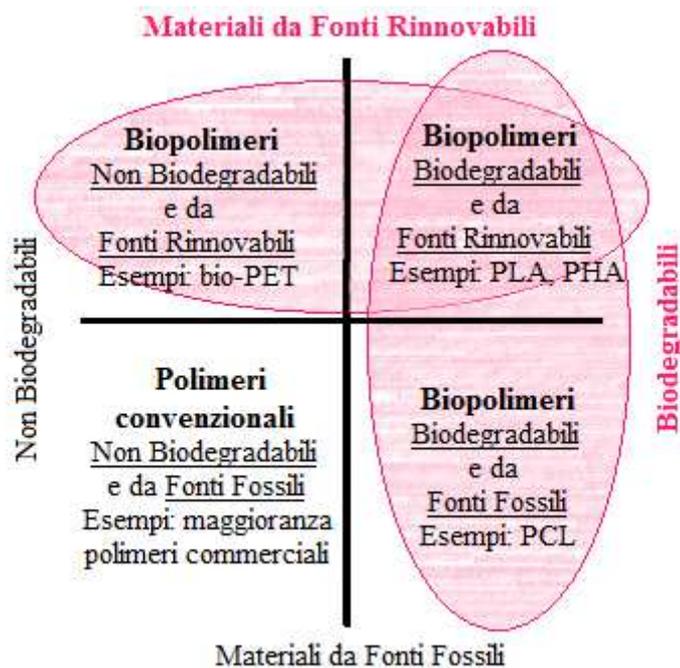


Figura 1: classificazione dei biopolimeri e dei polimeri convenzionali.

<sup>1</sup> A. Collina, “Materie plastiche biodegradabili” Enciclopedia Treccani XXI Secolo, 2010

<sup>2</sup> R. P. Babu, K. O'Connor, R. Seeram, “Current progress on bio-based polymers and their future trends” Prog. Biomater. **2** (8), 2013.

<sup>3</sup> M. T. Reetz, W. Wiesenhöfer, G. Franciò, W. Leitner, “Biocatalysis in ionic liquids: batchwise and continuous flow processes using supercritical carbon dioxide as the mobile phase” Chem. Commun. **58** (6), 992–993, 2002.

Nel presente lavoro con il termine biopolimeri ci si riferisce ai polimeri che provengono da fonti rinnovabili (biomasse) che possono presentare o non biodegradabilità, e non ai polimeri biodegradabili da fonti fossili. Sono infatti i biopolimeri provenienti da materie prime naturali ad attrarre il maggior interesse industriale: la gran parte della produzione di biopolimeri interessa infatti proprio i polimeri *biobased* e non quelli biodegradabili non provenienti da biomasse.<sup>4</sup>

Ai nostri giorni questa tipologia di biopolimeri risulta essere molto studiata, sia a livello accademico che industriale, portando ad un costante aumento delle pubblicazioni nel settore. Andando, infatti, ad effettuare una ricerca delle pubblicazioni riguardanti polimeri derivanti da fonti naturali si può osservare come sia il numero di articoli accademici (figura 2, a) che il numero di brevetti (figura 2, b) siano in costante crescita ogni anno.<sup>5</sup>

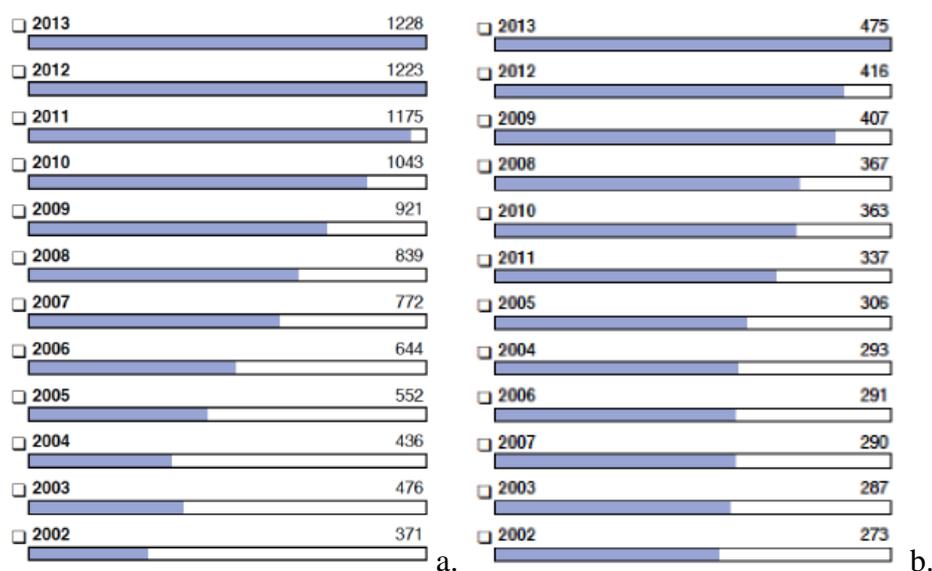


Figura 2: numero annuale di pubblicazioni di articoli accademici (a) e di brevetti (b) riguardanti i polimeri provenienti da fonti naturali dall'anno 2002 all'anno 2013.

Stando alle previsioni, la produzione mondiale delle bioplastiche è destinata a crescere in maniera notevole nel prossimo futuro; secondo tali prospettive si dovrebbe passare dalle 1.395.000 tonnellate prodotte nell'anno 2012 a 6.185.000 tonnellate nel 2017.<sup>4</sup> In altre parole, in pochissimi anni tale produzione sembrerebbe destinata a quasi quintuplicarsi.

<sup>4</sup> <http://en.european-bioplastics.org/>

<sup>5</sup> <https://scifinder.cas.org/> per "Biopolymers"

## 1.2. Vantaggi legati ai biopolimeri

Il pressante interesse per questo relativamente nuovo settore di materiali è alimentato dalla necessità di sviluppare fonti di materie prime alternative al petrolio che siano economicamente, ambientalmente e socialmente sostenibili, a causa delle numerose problematiche che lo sfruttamento di questa preziosa risorsa non rinnovabile comporta. Alcune di queste sono correlate ai piuttosto ricorrenti danni ambientali provocati dall'estrazione, dal trasporto e dalla lavorazione del petrolio, che molto frequentemente si traducono nell'inquinamento dei bacini idrici e dei terreni prossimi ai luoghi di estrazione o agli impianti di lavorazione. Ai prodotti petrolchimici è anche associato un notevole rilascio di anidride carbonica (retaggio dell'accumulo della stessa da parte dei vegetali alla base del processo di fossilizzazione) con evidente effetto serra che provoca, a sua volta, il surriscaldamento del pianeta.

In chiave geopolitica l'impiego del petrolio implica altresì la difficoltà a distaccarsi dalla dipendenza dai Paesi produttori, che sono spesso politicamente instabili e che fanno parte di organismi portati a fissare unilateralmente il prezzo del greggio. Ciò provoca crisi periodiche di approvvigionamento e grave fluttuazione dei prezzi sul mercato. E' previsto che il costo del petrolio sia destinato ad aumentare nel futuro in quanto nel 2015 si avrà il raggiungimento del picco massimo di sfruttamento delle riserve mondiali di greggio;<sup>6</sup> da tale anno pertanto le possibilità estrattive andranno sempre più assottigliandosi e, di conseguenza, le scorte mondiali tenderanno ad esaurirsi, dato il suo lunghissimo periodo di rinnovamento.

Alla luce di quanto sopra evidenziato, si può comprendere la fondamentale importanza che riveste, in luogo dell'attuale utilizzazione del fossile, il sollecito avvio di processi innovativi e competitivi per lo sfruttamento delle fonti alternative per la preparazione dei polimeri, attualmente rappresentate dalle biomasse.

Per biomassa si intende *“la frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (vegetali o animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse (comprese la pesca e l'acquacoltura) nonché la parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani”*.<sup>7</sup> Questa formulazione è prevista dalla Direttiva Europea 2009/28/CE ed è ripresa da tutta la legislazione ad essa riferente degli stati comunitari.

---

<sup>6</sup> J. H. Laherrère, *“Estimates of Oil Reserves”* IIASA International Energy Workshop, 2001.

<sup>7</sup> Direttiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 aprile 2009.

In maniera più esplicita, le biomasse sono rappresentate dai prodotti agricoli per l'alimentazione umana ed animale oppure coltivati appositamente, dai grassi nonché dai rifiuti organici provenienti dalle diverse attività umane e industriali.

Anche il petrolio può essere considerato come una biomassa, oltre ad avere una composizione complessa, variabile a seconda della fonte ha un tempo di rinnovamento dell'ordine di milioni di anni. E' possibile affermare che le biomasse convenzionali sono costituite da alcune principali classi di materie prime, tra le quali amido, cellulosa, zuccheri, lignina, oli e terpeni.<sup>8</sup> Ad ogni modo i carboidrati sono la più grande fonte di risorse rinnovabili disponibili e sono considerati come la più promettente fonte di materie prime per la *green chemistry* del futuro poiché da questi si possono ottenere, attraverso processi chimici e biochimici, un numero elevato di monomeri o intermedi.<sup>9</sup>

All'uso delle biomasse è associata, inoltre, una lunga serie di vantaggi. Uno dei principali risiede nel fatto che il costo di queste è soggetto a minori oscillazioni rispetto a quello del petrolio<sup>10</sup> (figura 3).

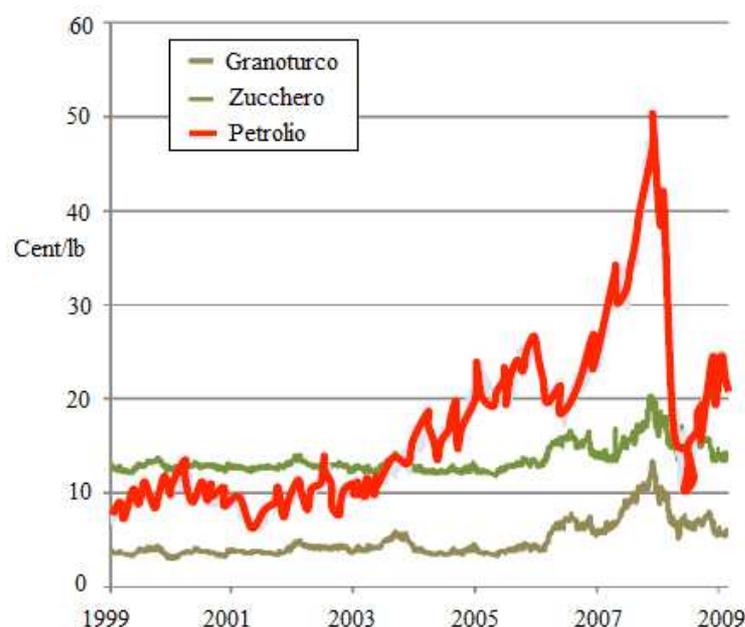


Figura 3: andamento del costo del petrolio nell'arco degli anni confrontato con due tipi di biomasse (granturco e zucchero).

<sup>8</sup> E. Santacesaria, "Dalle materie prime rinnovabili ai prodotti" Enciclopedia Treccani XXI Secolo, 2010.

<sup>9</sup> M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, "Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts" Green Chem. **13**, 520-540, 2011.

<sup>10</sup> <http://www.bloomberg.com/quote/TATE:LN>

Un altro interessante vantaggio legato all'uso delle biomasse risiede nel fatto che esse rappresentano fonti di carbonio sostenibili e rinnovabili. Queste possono essere fatte rientrare fra le fonti di materia sostenibili in quanto l'anidride carbonica che viene dalla degradazione dei prodotti da biomasse non causa un incremento di quella già presente a livello ambientale, ma è la stessa che i vegetali (la maggior parte delle biomasse viene, infatti, ottenuta da fonti vegetali) hanno assorbito per il loro sviluppo e che, alla fine del loro ciclo vitale, tornerebbe in circolo per la degradazione di tali sostanze organiche. A queste materie prime si può inoltre associare l'aggettivo "rinnovabili" poiché non sono destinate ad esaurimento in quanto si rinnovano in tempi brevi e risultano, quindi, disponibili pressoché indefinitamente.

All'uso delle biomasse sono legati altri aspetti positivi, permettono infatti, di avere a disposizione molecole stereochimicamente ed enantiomericamente definite dalla natura: esse possono essere sfruttate per la sintesi di nuovi materiali, che presentano quindi proprietà nuove e peculiari, non possedute dai materiali classici derivati dal petrolio.

L'educazione sociale in corso negli ultimi tempi sta consentendo di associare al termine *bio* dei prodotti commerciali un maggiore valore economico, favorendone una maggiore penetrazione nei mercati. Tale valore risulta, poi, incrementato qualora ai prodotti venga assegnato il privilegio di qualificazioni che attestino l'ecosostenibilità dei prodotti. Tra questi l'EcoLabel UE (Regolamento CE n. 66/2010), il marchio dell'Unione Europea che certifica la qualità ecologica dei prodotti unitamente ai migliori servizi sotto il profilo ambientale, che possono così diversificarsi dai concorrenti presenti sul mercato mantenendo comunque elevati standard prestazionali. L'etichetta attesta che il prodotto o il servizio ha un ridotto impatto ambientale nel suo intero ciclo di vita.<sup>11</sup>

Si può comprendere, quindi, come l'adozione di strategie che prevedano l'impiego delle biomasse rappresenti sempre più una tendenza per il futuro anche se, allo stato attuale, lo sviluppo di progetti di ricerca ed industriali collegati allo sfruttamento delle risorse rinnovabili risultano in genere di più difficile implementazione rispetto a quelli connessi alla petrolchimica. I costi per la messa a punto di processi industriali per l'ottenimento di prodotti chimici (e quindi anche di monomeri e polimeri) da biomasse si confermano infatti significativamente elevati rispetto a quelli legati alla preparazione di prodotti petrolchimici per i quali, invece, si fa riferimento a percorsi di produzione ormai ampiamente consolidati. In tale contesto, risulta evidente quale vasto spazio vi sia ancora per la ricerca del settore.

---

<sup>11</sup> <http://www.isprambiente.gov.it/it/certificazioni/ecolabel-ue>

Un'accusa che può essere facilmente mossa all'utilizzo delle biomasse per la chimica è rappresentata dalla possibile "sottrazione" di risorse da destinare all'alimentazione umana o animale o di terreni che potrebbero essere impiegati per la coltivazione di alimenti commestibili. In questa ipotesi, appare chiaro che lo sfruttamento delle biomasse non debba rispondere solamente a mere leggi di mercato, bensì debba essere regolato anche secondo una visione che non trascuri i riflessi di natura etico-morale. Un contributo in tal senso può sicuramente essere dato privilegiando lo sfruttamento di materiali di scarto o sottoprodotti di processi di larga scala. Ad esempio, in letteratura sono riportati studi riguardanti la lavorazione degli scarti dell'industria delle conserve di pomodoro per ottenere licopene,<sup>12</sup> di quelli dell'industria ittica per ricavare chitosano<sup>13</sup>, di altri che prevedono di usufruire del piumaggio dei polli per ricavare cheratina<sup>14</sup> ed anche studi relativi alla possibilità di sfruttamento degli scarti derivanti dalla lavorazione della carta.

---

<sup>12</sup> H. A. Wandawi , M. A. Rahman , K. A. Shaikhly "Tomato processing wastes as essential raw materials source" J. Agric. Food Chem. **33** (5), 804-807, 1985.

<sup>13</sup> P. Morganti, G. Morganti, A. Morganti, "Transforming nanostructured chitin from crustacean waste into beneficial health products: a must for our society" Nanotechnol. Sci. Appl. **4**, 123-129, 2011.

<sup>14</sup> Y. X. Wang, X. J. Cao, "Extracting keratin from chicken feathers by using a hydrophobic ionic liquid" Process Biochem. **47** (5), 896-899, 2012.

### 1.3. Tipi di biopolimeri

In generale, si può dire che i polimeri *biobased* possono essere classificati in tre gruppi:

- polimeri naturali;
- polimeri ottenuti per via fermentativa tramite microrganismi;
- polimeri sintetici da monomeri derivanti da fonti naturali.

I polimeri del primo gruppo sono già disponibili in natura, mentre per gli altri la polimerizzazione viene condotta con l'ausilio di microrganismi (secondo gruppo) oppure tramite un approccio chimico.

#### Polimeri Naturali

Alla categoria dei polimeri naturali appartengono, tra gli altri, i polinucleotidi,<sup>15</sup> i polipeptidi,<sup>16</sup> le proteine,<sup>17</sup> i polisaccaridi<sup>18</sup> (tra cui amido e cellulosa), la gomma naturale<sup>19</sup> ed anche la lignina,<sup>20</sup> che è un complesso polimero organico costituito principalmente da composti fenolici, capace di conferire rigidità alle fibre delle piante.<sup>21</sup>

Un interessante esempio di polimeri da citare è rappresentato da due polisaccaridi, ossia dalla chitina e dal chitosano. La prima, estraibile dai gusci dei gamberetti, crostacei e granchi, è uno dei più importanti polimeri naturali e viene impiegato, fra le altre applicazioni, per preparare film e fibre per applicazioni mediche e farmaceutiche. Il chitosano, derivante dalla acetilazione della chitina, trova applicazione sempre in ambito farmaceutico e medico ma anche in quello cosmetico.<sup>22</sup>

#### Polimeri ottenuti per via fermentativa

Nel caso dei polimeri prodotti per via fermentativa si sfrutta l'azione di alcuni batteri che accumulano polimeri all'interno delle loro cellule. Questi polimeri si sono rilevati

---

<sup>15</sup> E. B. Starikov, "Chemical physics of solid-state nucleic acids: new intriguing horizons" Phys. Rep. **284**, 1-89, 1997.

<sup>16</sup> D. L. Feldheim, B. E. Eaton, "Selection of Biomolecules Capable of Mediating the Formation of Nanocrystals" ACS Nano **1** (3), 154-159, 2007.

<sup>17</sup> P. A. Monnard, "Catalysis in abiotic structured media: an approach to selective synthesis of biopolymers" CMLS, Cell. Mol. Life Sci. **62**, 520-534, 2005.

<sup>18</sup> S. Kalia, L. Avérous, "Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications" ed. Wiley, 59, 2011.

<sup>19</sup> J. B. Van Beilen, Y. Poirier, "Establishment of new crops for the production of natural rubber" Trends Biotechnol. **25** (11), 522-529, 2007.

<sup>20</sup> G. J. Marcot, R. A. Novak, "Natural Product Interactions during Aniline Metabolism Including Their Incorporation in Biopolymers" J. Agric. Food Chem. **39** (12), 2101-2111, 1991.

<sup>21</sup> G.P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, "Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)" Pure & Appl. Chem. **67**, ( 8/9), 1307-1375, 1995.

<sup>22</sup> M. Rinaudo, "Chitin and chitosan: Properties and applications" Prog. Polym. Sci. **31**, 603-632, 2006.

interessanti per possibili applicazioni industriali e in medicina.<sup>23</sup> La figura 4 a riporta la formula chimica dei poliidrossialcanoati (PHA), che sono polimeri sintetizzati quali riserve di carbonio ed energia<sup>24</sup> tramite fermentazione da alcuni batteri all'interno degli stessi<sup>25</sup> (figura 4, b).

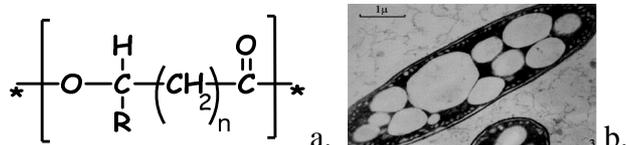


Figura 4: formula generica dei poliidrossialcanoati (PHA) (a) e granuli bianchi di PHA all'interno di un batterio (b).

Si tratta di poliesteri in cui il gruppo R è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio che va da uno a quindici, può essere ramificato o lineare e contenere sostituenti di vario tipo; i PHA sono completamente biodegradabili, inerti, non tossici e stabili all'aria. Ne esistono sia di tipo termoplastico che elastomerici.<sup>25</sup>

In passato, le applicazioni di questi poliesteri riguardavano essenzialmente il settore dell'imballaggio: venivano usati, ad esempio, per la fabbricazione di flaconi per prodotti cosmetici. Più recentemente, l'interesse per questi si è spostato, per via della loro biocompatibilità, sulle applicazioni in campo medico; sono, quindi, utilizzati come materiali per gli *stent* cardiovascolari, in sostituzione dei tessuti, per i fili di sutura o per la produzione di sistemi a rilascio di farmaci (*drug delivery*).<sup>26</sup>

Un esempio degno di nota è dato dal PHB (poli-(R)-3-idrossibutirrato) in cui il gruppo alchilico R è un metile ed  $n=1$ .<sup>27</sup> È il primo dei poliidrossialcanoati scoperto ed è il più usato. Il PHB ha proprietà meccaniche simili a quelle di una plastica convenzionale, il polipropilene, con il grande vantaggio della biocompatibilità e della biodegradabilità, tipiche dei PHA.<sup>28</sup>

<sup>23</sup> Bernd H. A. Rehm "Bacterial polymers: biosynthesis, modifications and applications" Nature Rev. Microbiol. **8**, 578-592, 2010.

<sup>24</sup> M. N. Somleva, O. P. Peoples and K. D. Snell, "PHA Bioplastics, Biochemicals, and Energy from Crops" Plant Biotechnol. J. **11**, 233-252, 2013.

<sup>25</sup> B. Laycock, P. Halley, S. Pratt, A. Werker, P. Lant, "The chemomechanical properties of microbial polyhydroxyalkanoates" Progr. Polym. Sci. **39**, 397-442, 2014.

<sup>26</sup> T. Keshavarz, I. Roy, "Polyhydroxyalkanoates: bioplastics with a green agenda" Curr. Opin. Microbiol. **13**, 321-326, 2010.

<sup>27</sup> F. W. Lichtenthaler, "Carbohydrates as Organic Raw Materials" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemical Industry, ed. Wiley VCH, Weinheim, 2010.

<sup>28</sup> K. K. Darani, Z. B. Mokhtari, T. Amai, K. Tanaka, "Microbial production of poly(hydroxybutyrate) from carbon sources" Appl. Microbiol. Biotechnol. **97**, 1407-1424, 2013.

### **Polimeri sintetici ottenuti da monomeri naturali**

Tali materiali derivano dalla polimerizzazione di monomeri naturali o ottenuti per via sintetica da composti di origine naturale. Le proprietà finali di questi polimeri dipendono strettamente dalla struttura chimica di tali monomeri, che può essere molto varia.

Attualmente si osservano notevoli sforzi per ottenere monomeri e, quindi, polimeri, storicamente derivanti da petrolio, a partire da fonti naturali. Un esempio molto significativo è quello dell'etilene e, quindi, del polietilene. L'etilene può essere ricavato da etanolo, ottenibile a sua volta per via fermentativa da zuccheri semplici.<sup>29</sup> Il bio-polietilene viene attualmente prodotto in quantità pari a 200.000 tonnellate annue.<sup>30</sup> Il bio-PE presenta le medesime caratteristiche del corrispondente petrolchimico, perciò non è biodegradabile.

---

<sup>29</sup> P. Haro, P. Ollero, F. Trippe, “*Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production*” Fuel Process. Technol. **114**, 35–48, 2013.

<sup>30</sup> <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Im-greenTM-Polyethylene>

## 1.4. I biopoliesteri

E' possibile citare diversi esempi di polimeri i cui monomeri costituenti derivano da fonti naturali (per esempio, fra le poliammidi il nylon 11 derivante dall'olio di ricino), tuttavia nell'ambito dei poliesteri, che sono polimeri contenenti il gruppo funzionale degli esteri lungo la catena principale, è possibile elencare una lunga serie di biopolimeri.<sup>31</sup> Ciò è attribuibile al fatto che in natura le funzionalità caratteristiche di questa tipologia di polimeri sono molto comuni e facilmente reperibili, di conseguenza molta ricerca è stata e viene tutt'oggi effettuata perché tali funzionalità messe a disposizione dalla natura possano essere al meglio sfruttate nella chimica di sintesi. Va inoltre ricordato che molti studi si concentrano sui poliesteri anche perché le caratteristiche meccaniche e le proprietà chimico-fisiche da questi possedute ne favoriscono l'impiego in un'ampia gamma di applicazioni: essi vengono usati nell'imballaggio, nel biomedicale, nella costruzione di parti di automobili, come prodotto di base per la produzione di vernici, resine e di fibre tessili.

Alcuni monomeri di origine naturale risultano attualmente particolarmente promettenti per la realizzazione di biopoliesteri sia dal punto di vista della ricerca accademica che dal punto di vista della produzione industriale. Per questo motivo in questo ambito la ricerca sta facendo enormi sforzi perché questi monomeri possano essere al meglio sfruttati, specialmente se si tiene conto della lunga serie di loro applicazioni, potenziali o già realizzate.

### **Acido lattico**

L'acido lattico è un importante esempio di monomero *biobased*, utilizzato per la sintesi dell'acido polilattico (PLA).

Il PLA si può produrre per condensazione diretta dell'acido lattico oppure per polimerizzazione che prevede l'apertura dell'anello del lattide, ossia del dimero ciclico dell'acido lattico (figura 5).

---

<sup>31</sup> M. E. Rogers, T. E. Long, "Synthetic Methods in Step-Growth Polymers", ed. Wiley 2003.

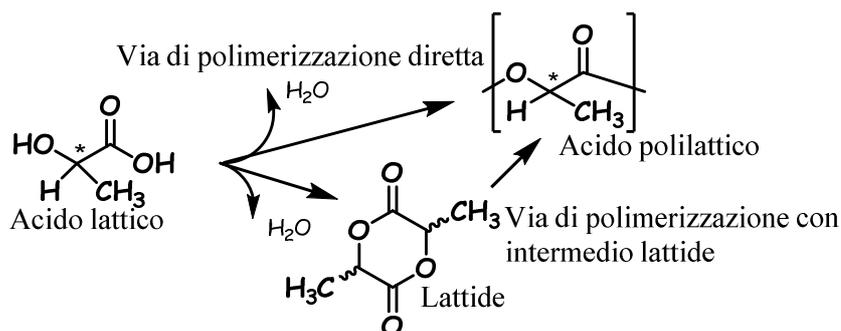


Figura 5: vie di polimerizzazione dell'acido polilattico.

L'acido lattico si può ottenere da diverse fonti tramite fermentazione da parte di batteri, funghi e lieviti. Quelle più tradizionali sono costituite da zuccheri puri o culture commestibili; tuttavia recentemente sono state individuate fonti alternative rappresentate dai materiali amidacei (biomassa lignocellulosica, scarti agro-industriali e alimentari, siero dalla lavorazione del latte, glicerolo e microalghe).<sup>32</sup>

Il PLA è un polimero biodegradabile con interessanti proprietà fisiche che può essere prodotto in maniera economica e rispettosa dell'ambiente; per questi motivi si è affermato come uno dei più importanti materiali *biobased*.<sup>33</sup>

### Glicole etilenico

Il glicole etilenico può essere ottenuto da fonti rinnovabili attraverso diverse vie sintetiche.<sup>34</sup> la prima consiste nella conversione del bio-etanolo in bio-etilene tramite la formazione dell'ossido di etilene, ma è altresì possibile effettuare un'idrogenolisi dello xilitolo (proveniente dallo xilosio), del sorbitolo (proveniente invece dal glucosio) oppure del glicerolo (sottoprodotto dell'industria del biodiesel). Il glicole etilenico viene impiegato per la preparazione di poliesteri fondamentali, il più importante dei quali è il polietilentereftalato (PET). Il PET è un polimero semicristallino ottenuto per polimerizzazione allo stato solido (*solid state polycondensation*) del glicole etilenico e dell'acido tereftalico o del corrispettivo dimetil estere. Si tratta del poliesteri maggiormente diffuso e conosciuto, tant'è che con il termine "poliesteri" molto spesso ci si riferisce a tale specifico materiale. Il PET

<sup>32</sup> M. A. A. Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, "Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes" *Biotechnol. Adv.* **31**, 877–902, 2013.

<sup>33</sup> R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, "Polylactic Acid Technology" *Adv. Mater.* **12** (23), 1841-1846, 2000.

<sup>34</sup> P. Harmsen, M. Hackmann, "Green building blocks for biobased plastics" ed. Wiley, 28, 2014.

trova applicazioni pratiche essenzialmente come fibra e come materiale plastico per imballaggio, soprattutto per la formatura di bottiglie e flaconi.

### Acido succinico

L'acido succinico è una molecola interessante che può essere ricavata dalle biomasse e che trova, fra le tante applicazioni industriali, impiego per la sintesi di polimeri. Questo diacido, molto usato per la preparazione di resine alchidiche e poliesteri, può essere ottenuto dalla fermentazione di zuccheri; per esempio, lo si può ricavare a partire da saccarosio e dalla melassa della canna da zucchero,<sup>35</sup> ma anche da biomassa lignocellulosica<sup>36,37</sup> e da scarti alimentari.<sup>38</sup>

L'acido succinico, polimerizzato con l'1,4-butandiolo (anch'esso ottenibile da fonti rinnovabili, direttamente<sup>39</sup> o per idrogenazione dell'acido succinico) fornisce il polibutilensuccinato (PBS). Esso è biodegradabile<sup>40</sup> e presenta una temperatura di fusione relativamente alta, alta cristallinità, buona processabilità termoplastica e buone proprietà meccaniche.<sup>41</sup>

### Isosorbide, Isomannide, Isoidide

Sta crescendo negli ultimi anni l'interesse per l'impiego dei derivati degli 1,4:3,6-dianidroexitoli (isosorbide, isomannide e isoidide) che vengono ricavati dal glucosio<sup>42</sup>, figura 6.

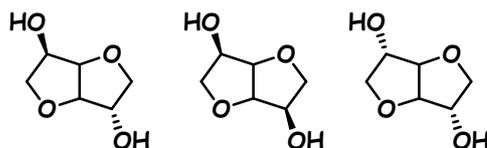


Figura 6: i derivati degli 1,4:3,6-dianidroexitoli (isosorbide, isomannide ed isoidide).

<sup>35</sup> S. Chan, S. Kanchanatawee, K. Jantama, "Production of succinic acid from sucrose and sugarcane molasses by metabolically engineered *Escherichia coli*" *Bioresour. Technol.* **103**, 329–336, 2012.

<sup>36</sup> R. Liu, L. Liang, F. Li, M. Wu, K. Chen, J. Ma, M. Jiang, P. Wei, P. Ouyang, "Efficient succinic acid production from lignocellulosic biomass by simultaneous utilization of glucose and xylose in engineered *Escherichia coli*" *Bioresour. Technol.* **149**, 84–91, 2013.

<sup>37</sup> L. Liang, R. Liu, F. Li, M. Wu, K. Chen, J. Ma, M. Jiang, P. Wei, P. Ouyang, "Repetitive succinic acid production from lignocellulose hydrolysates by enhancement of ATP supply in metabolically engineered *Escherichia coli*" *Bioresour. Technol.* **143**, 405–412, 2013.

<sup>38</sup> A. Y. Z. Zhang, Z. Sun, C. C. J. Leung, W. Han, K. Y. Lau, M. Lia, C. S. K. Lin, "Valorisation of bakery waste for succinic acid production" *Green Chem.* **15**, 690–695, 2013.

<sup>39</sup> Burk et al., "Compositions and Methods for the Biosynthesis of 1,4-Butanediol and its precursors" U.S. Pat. Appl. Publ. **8067214**, 2011.

<sup>40</sup> Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, S. Aiba, "Biodegradability of Plastics" *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 3722–3742, 2009.

<sup>41</sup> J. Xu, B. H. Guo, "Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization" *Biotechnol. J.* **5**, 1149–1163, 2010.

<sup>42</sup> F. Fenouillot, A. Rousseau, G. Colomines, R. Saint-Loupe, J.-P. Pascault, "Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydroxytols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review" *Prog. Polym. Sci.* **35**, 578–622, 2010.

Essi sono monomeri a diverso grado di reattività e capaci di conferire una notevole rigidità alla catena polimerica nella quale vengono inseriti. Questi vengono generalmente addizionati a poliammidi od a poliesteri sia alifatici che aromatici con elevata  $T_g$ , ma anche impiegati per sintetizzare dei poliesteri:<sup>43</sup> questi monomeri sono stati fatti polimerizzare, fra gli altri, con numerosi acidi dicarbossilici alifatici e lineari ma anche con molecole caratterizzate da maggior rigidità come l'acido dicarbossilico derivato dall'isoidide.<sup>43</sup>

### **Acido furandicarbossilico**

Un altro monomero al quale viene dedicata molta attenzione negli ultimi tempi è l'acido 2,5-furandicarbossilico; questo viene ricavato dalle biomasse ed è destinato a divenire, nel prossimo futuro, un *building block* nella preparazione di poliesteri.

---

<sup>43</sup> J. Wu, P. Eduard, L. J. Walc, A. Rozanski, B. A. J. Noordover, D. S. van Es, C. E. Koning, "Fully Isohexide-Based Polyesters: Synthesis, Characterization, and Structure–Properties Relations" *Macromolecules* **46**, 384–394, 2013.

### 1.5. Poliesteri aromatici da fonti rinnovabili: il caso del polietilentereftalato

L'attenzione della ricerca accademica e industriale è principalmente focalizzata sull'ideazione di strategie di produzione ecosostenibili di poliesteri aromatici; in altre parole, l'obiettivo di molti gruppi di ricerca è quello di sfruttare monomeri che presentino aromaticità e provengano da fonti naturali per la sintesi di nuovi poliesteri, in parte o interamente *biobased*. L'interesse per i poliesteri aromatici deriva dal fatto che essi presentano eccellenti proprietà meccaniche, adatte alla produzione di film e di fibre.<sup>44</sup> La "sfida" riguarda principalmente la difficile reperibilità di molecole aromatiche di origine naturale in maniera selettiva e in grande quantità, come richiesto dal mercato, a differenza dei derivati alifatici che invece possono essere prodotti con maggior facilità.

L'importanza dei poliesteri di tipo aromatico a livello industriale viene giustificata anche solo prendendo in considerazione il PET il quale, vista la sua ampia gamma di applicazioni, risulta essere, come già accennato, il poliestere per eccellenza. Numerosi studi sono attualmente condotti per individuare una strategia di produzione di un PET interamente *biobased* o per l'identificazione di un materiale di origine naturale che possa sostituirlo. Qui di seguito si riporta una breve panoramica su quale sia lo stato dell'arte riguardante l'argomento.

Va ricordato che il glicole etilenico preparato da fonti rinnovabili è già largamente disponibile; non è lo stesso per l'acido tereftalico (TPA).

Attualmente un consorzio di compagnie costituito da Coca-Cola, Heinz, Ford, Procter and Gamble e Nike sta incoraggiando la ricerca per la produzione del *bio* acido tereftalico. Queste compagnie sono infatti consapevoli che un prodotto il cui imballaggio è interamente *biobased* risulterà indubbiamente più gradito al consumatore. Anche l'azienda Pepsi-Cola si muove attualmente in questa direzione, avendo già dichiarato in passato che un PET di origine rinnovabile sarebbe stato prodotto entro la fine dell'anno 2012.<sup>45</sup>

Sono state proposte più strategie per l'ottenimento dell'acido tereftalico *bio*.

Una di queste prevede l'ottenimento del TPA dall'acido muconico; quest'ultimo può difatti essere ricavato, tramite fermentazione con isomerizzazione enzimatica, dalle biomasse e convertito in acido tereftalico.<sup>46</sup>

Gevo, inoltre, ha brevettato una via di produzione del TPA a partire da xylene ottenuto da bio-isobutanolo.<sup>47</sup>

---

<sup>44</sup> <http://www.sapere.it/enciclopedia/poli%C3%A8stere.html>

<sup>45</sup> <http://plasticsengineeringblog.com/2012/08/13/the-race-to-100-bio-pet/>

<sup>46</sup> Frost et al., "Biobased Polyesters" U.S. Pat. Appl. Publ. **20110288263**, 2011.

E' stata altresì messa a punto un'interessante via di produzione del TPA a partire da limonene, che è un terpene presente in grandi quantità nella buccia degli agrumi.<sup>48-52</sup> Questa sintesi prevede l'ottenimento del TPA attraverso la formazione di cimene, ottenibile dal limonene attraverso deidrogenazione di quest'ultimo. Analoga via di sintesi può essere sviluppata anche dal pinene, che è il componente principale dell'olio di una resina chiamata trementina, sottoprodotto dell'industria della carta (figura 7).<sup>53</sup>

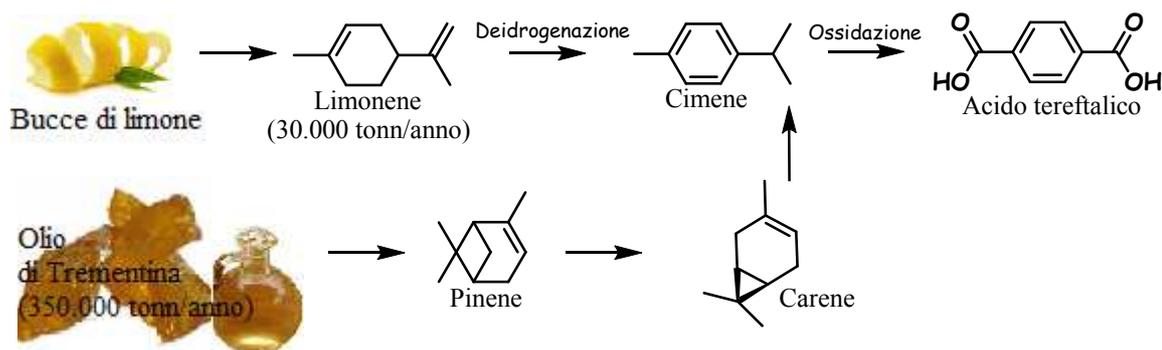


Figura 7: preparazione dell'acido tereftalico a partire da limonene e da pinene.

La polimerizzazione del bio-dimetil tereftalato, che deriva dal bio-TPA, prodotto secondo lo schema di figura 7, insieme al glicole etilenico *bio* e al bio-butandiolo consente l'ottenimento, rispettivamente, di un PET e di un PBT completamente *biobased*, caratterizzati dai medesimi struttura chimica, peso molecolare e proprietà termiche dei PET e PBT ottenuti da petrolio e commercialmente disponibili.

Come già accennato, è stata anche presa in considerazione la strategia che consiste nella preparazione di materiali simili al PET (cosiddetti "*PET-like*"), ossia aventi proprietà simili a quelle del PET ma costituiti da unità monomeriche differenti.

Notevole interesse stanno ricevendo i derivati di tipo furanico ottenibili dall'idrossimetilfurfurale (HMF, facilmente ricavabile da carboidrati C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub> tra cui

<sup>47</sup> Peters et al., "Integrated Process to selectively convert Renewable Isobutanol to p-Xylene" U.S. Pat. Appl. Publ. **20110087000**, 2011.

<sup>48</sup> M. Colonna, C. Berti, M. Fiorini, E. Binassi, M. Mazzacurati, M. Vannini, S. Karanam "Synthesis and radiocarbon evidence of terephthalate polyesters completely prepared from renewable resources" Green Chem. **13**, 2543-2548, 2011.

<sup>49</sup> Colonna et al., "Bio-based Terephthalate Polyesters" U.S. Pat. Appl. Publ. **2010168371**, 2010.

<sup>50</sup> Colonna et al., "Bio-based Terephthalate Polyesters" U.S. Pat. Appl. Publ. **2010078328**, 2010.

<sup>51</sup> Colonna et al., "Bio-based Terephthalate Polyesters" U.S. Pat. Appl. Publ. **2010168373**, 2010.

<sup>52</sup> Colonna et al., "Bio-based Terephthalate Polyesters" U.S. Pat. Appl. Publ. **2010168461**, 2010.

<sup>53</sup> A. Gandini, "The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology" Green Chem. **13**, 1061-1083, 2011.

fruttosio<sup>54</sup> e glucosio<sup>55</sup>, reperibili praticamente in qualsiasi biomassa<sup>56</sup>). Il più interessante di questi (e quindi quello al quale viene dedicata particolare attenzione) è l'acido 2,5-furandicarbossilico (figura 8).

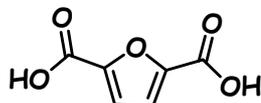


Figura 8: struttura chimica dell'acido 2,5-furandicarbossilico.

Questo monomero è parso molto interessante anche a livello industriale per le sue proprietà barriera e meccaniche, tanto che alcune aziende, fra le quali l'Avantium, si propongono di sviluppare poliesteri derivati dall'acido 2,5-furandicarbossilico, come il PEF (polietilenfuranoato), in diverse applicazioni.

Secondo uno dei recenti studi il PEF risulterebbe essere uno dei più promettenti materiali *biobased* poiché, oltre alle ottime proprietà termiche e meccaniche, simili a quelle del PET e di altri poliesteri aromatici, consentirebbe di risparmiare dal 43% al 51% delle risorse fossili ed inoltre di ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> dal 46% al 54%.<sup>57</sup>

Anche l'acido ferulico, in natura abbondantemente presente nelle granaglie (avena, grano, riso) oltre che in molti vegetali e frutti, qualora trasformato in acido diidroferulico, può essere usato, in alternativa al TPA, per la produzione di un polimero simile al PET; va inoltre ricordato che esistono tecnologie capaci di estrarre l'acido ferulico dalla lignocellulosa di frumento o crusca di riso.<sup>58</sup>

---

<sup>54</sup> G. A. Halliday, R. J. Young, Jr., V. V. Grushin, "One-Pot, Two-Step, Practical Catalytic Synthesis of 2,5-Diformylfuran from Fructose" *Org. Lett.* **5** (11), 2003-2005, 2003.

<sup>55</sup> H. Q. Florentino, R. Aguilar, B. M. Santoyo, F. Díaz, J. Tamariz "Total Syntheses of Natural Furan Derivatives *Rehmanones A, B, and C*" *Synthesis* **7**, 1023-1028, 2008.

<sup>56</sup> A. Gandini, "Furans as offspring of sugars and polysaccharides and progenitors of a family of remarkable polymers: a review of recent progress" *Polym. Chem.* **1**, 245-251, 2010.

<sup>57</sup> A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, M. K. Patel, "Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance" *Energy Environ. Sci.* **5**, 6407-6422, 2012.

<sup>58</sup> S. A. Miller, "Degradable Biopolymers" *C&I Magazine* **7**, 2013.

## 1.6. Il resorcinolo

Il resorcinolo (figura 9) è un composto fenolico, la cui struttura può essere osservata in alcuni composti naturali vegetali ligneo-cellulosici. Tale composto, sebbene attualmente venga ora prodotto a partire da fonti fossili, può essere considerato un composto aromatico potenzialmente rinnovabile, perché alcune vie di sintesi da biomassa sono già state individuate.

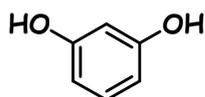
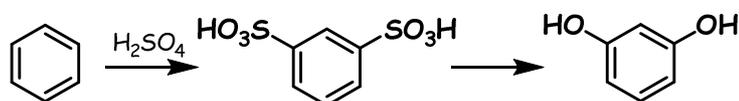


Figura 9: struttura chimica del resorcinolo.

Il resorcinolo viene attualmente prodotto industrialmente tramite solfonazione del benzene e successiva idrolisi del benzene disolfonato (schema 1). Si tratta della via di produzione più tradizionale, ma è accompagnata da aspetti negativi, dovuti al fatto che prevede più passaggi, alta temperatura e l'impiego di reagenti dotati di notevole impatto ambientale.



Schema 1: via di produzione più comune del resorcinolo.

Negli ultimi tempi stanno però prendendo sempre più piede nuove strategie che ne consentono l'ottenimento a partire dalle biomasse.

Ad oggi esistono due vie di produzione a partire da fonti rinnovabili: la prima consiste in una diretta estrazione dalle biomasse che lo contengono tal quale, mentre la seconda lo vede ricavato attraverso processi fermentativi e/o chimici da sostanze naturali.

Per quel che riguarda la prima via di produzione, il resorcinolo può essere estratto dall'olio di argan,<sup>59</sup> dalle foglie del the Awa-Ban<sup>60</sup> e dalla polpa del caffè.<sup>61</sup>

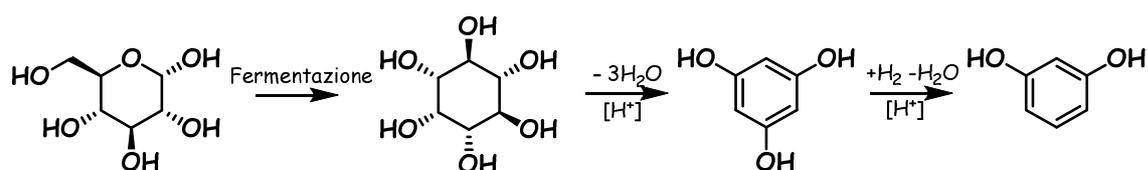
<sup>59</sup> Z. Charrouf, D. Guillaume, "Phenols and Polyphenols from *Argania Spinosa*" Am. J. Food Technol. **2** (7), 679-683, 2007.

<sup>60</sup> M. Hiasa, M. Kurokawa, K. Ohta, T. Esumi, H. Akita, K. Niki, Y. Yagi, N. Echigo, D. Hatakeyama, T. Kuzuhara, "Identification and Purification of Resorcinol, an antioxidant specific to Awa-ban (pickled and anaerobically fermented) tea" Food Res. Int. **54** (1), 72-80, 2013.

Relativamente, invece, alla metodologia biotecnologica, esistono le possibilità di ottenere il resorcinolo dalle catechine (metaboliti secondari di molte piante) con l'ausilio di alcuni microrganismi<sup>62</sup> o, più comunemente, dal glucosio.

Dal glucosio si può giungere al resorcinolo usufruendo di due possibilità:

- dal glucosio si ricava inositolo per via fermentativa<sup>63</sup> e da questo l'1,3,5-benzenetriolo per via catalitica<sup>64</sup>; da quest'ultimo si può ottenere resorcinolo tramite riduzione (schema 2).



Schema 2: prima procedura per l'ottenimento del resorcinolo da glucosio.

L'iniziale conversione del glucosio ad inositolo è favorita enzimaticamente ed avviene tramite una ciclizzazione che porta ad un anello a sei atomi di carbonio; l'inositolo, tramite deidratazione, viene convertito nell'1,3,5-benzenetriolo ed in seguito un'idrogenazione catalizzata forma il resorcinolo.

- dal glucosio si ottiene il resorcinolo passando dall'etere metilico dell'1,3,5-benzenetriolo; in un caso, da questo si ottiene direttamente il resorcinolo, mentre nell'altro si passa anche attraverso l'1,3,5-benzenetriolo (schema 3).

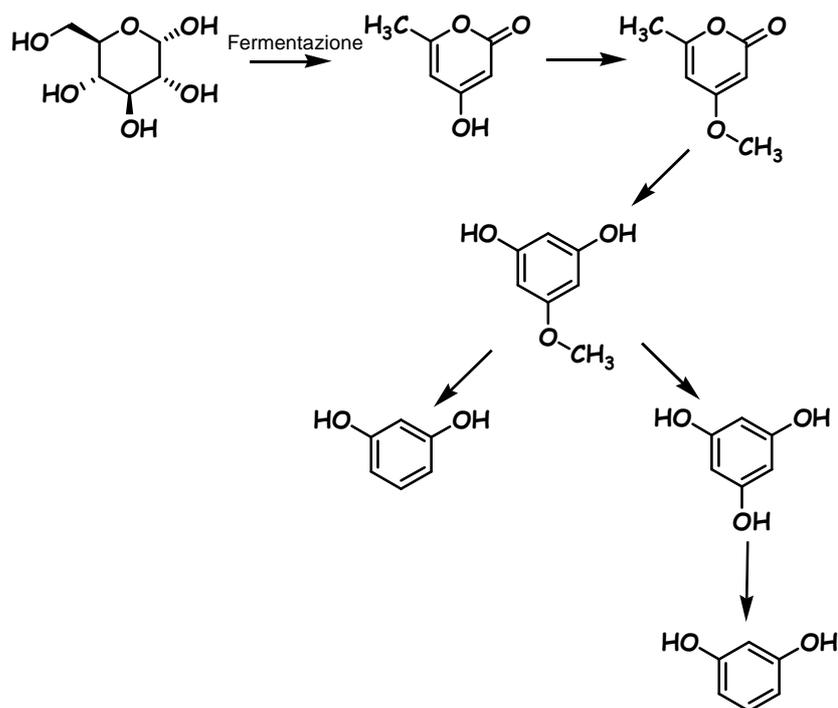
Più dettagliatamente dal glucosio si ricava il lattone dell'acido triacetico grazie all'ausilio di microrganismi; questo viene convertito nel corrispondente etere metilico e poi questo convertito nell'etere metilico dell'1,3,5-benzenetriolo attraverso sole vie catalitiche. A questo punto si può ottenere da questo direttamente il resorcinolo oppure l'1,3,5-benzenetriolo e quindi da quest'ultimo il resorcinolo come detto nel punto precedente.

<sup>61</sup> T. Lopez, A. Prado-Barragan, G. V. Nevarez-Moorillon, J. C. Contreras, R. Rodriguez, C. N. Aguilar, "Enhancement of antioxidant capacity of coffee pulp extracts by solid-state lactic fermentation" *CyTA J. Food* **11** (4), 359-365, 2013.

<sup>62</sup> N. Vasunevan, A. Mahadevan, "Utilization of Catechin by microorganisms" *Curr. Sci.* **59** (24), 1323-1325, 1990.

<sup>63</sup> K. Sanderson, "A field in ferment" *Nature* **7** (444), 673-676, 2006.

<sup>64</sup> L. Rocha, A. Marston, O. Potterat, M. A. C. Kaplan, K. Hostetmann, "More Phloroglucinols from *Hypericum Brasiliense*" *Phytochemistry* **42** (1), 185-188, 1996.



Schema 3: seconda procedura per l'ottenimento del resorcinolo da glucosio.

Osservando le vie produzione sopra riportate ben si comprende quanto il resorcinolo non si discosti dal rappresentare una sostanza che a breve potrebbe essere considerata “*bio*”. Alla luce di queste considerazioni si comprende, altresì, quanto possa risultare interessante lo studio dello sfruttamento del resorcinolo per la produzione di nuovi materiali, fra i quali poliesteri.



# **SCOPO**



## 2. Scopo

Lo scopo della presente ricerca è quello di impiegare il resorcinolo, sostanza potenzialmente ricavabile dalle biomasse, come monomero per la preparazione di poliesteri, sfruttando procedure eco-compatibili, che non implicino l'impiego di solventi e che prevedano l'uso di modeste quantità di catalizzatore.

Poiché il resorcinolo non è direttamente utilizzabile per la sintesi di poliesteri a causa della sua scarsa reattività si è cercato di ottimizzare la sintesi e la purificazione di un monomero da lui derivante, che abbia caratteristiche di maggiore reattività verso le reazioni di policondensazione per la sintesi di poliesteri. Tale monomero è l'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene e viene identificato con la sigla "HER" (figura 10).

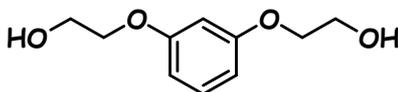


Figura 10: struttura chimica dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene (HER).

Partendo dalla procedura di sintesi e di purificazione dell'HER descritte in letteratura brevettuale,<sup>65</sup> si prevede di studiare approfonditamente la sintesi del monomero a partire dal resorcinolo. Per quel che riguarda il perfezionamento della suddetta sintesi verranno studiati gli effetti della variazione di diversi parametri operativi. Successivamente verranno prese in considerazione le condizioni di purificazione di tale monomero; a questo scopo verranno studiate diverse tecniche al fine di determinare le condizioni migliori associate a procedure eco sostenibili.

L'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene è una sostanza conosciuta in letteratura e commercialmente disponibile,<sup>66</sup> tuttavia lo studio ad esso associato per un suo utilizzo come monomero per poliesteri non risulta essere sviluppato: a parte alcuni casi,<sup>67,68</sup> l'HER risulta impiegato per la preparazione di polimeri essenzialmente come comonomero ed in

---

<sup>65</sup> C. E. Summer et al. "Process for preparation of resorcinol bis(dihydroxyethyl)ether" Int. Pat. Appl. Publ. **9116292**, 1991.

<sup>66</sup> <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=CAS%20No.&term=102-40-9&N=0+&mode=partialmax&focus=product&lang=it&region=IT>

<sup>67</sup> C. T. Vijayakumar, P. Sivasamy, T. Rajkumar, "Synthesis and characterization of 1,3-bis(2-hydroxyethoxy)benzene based saturated and unsaturated polyesters" Europ. Polym. J. **43**, 3028-3035, 2007.

<sup>68</sup> Barbee et al, "Copolyesters from Ether-containing Glycols and Acids" U.S. Pat. Appl. Publ. **4518763**, 1985.

modeste percentuali.<sup>69-76</sup>

Una seconda fase del lavoro prevederà l'impiego dell'HER nella sintesi di poliesteri a diversa struttura macromolecolare, partendo da differenti diacidi e diesteri, sia derivanti da fonti naturali che aventi origine non rinnovabile. A tal fine sono stati scelti diacidi/diesteri sia di tipo alifatico (lineari e ciclici) che di tipo aromatico, in modo di studiare e paragonare le proprietà dei diversi poliesteri e studiarne le correlazioni fra proprietà e struttura. L'elenco dei diacidi e diesteri impiegati è riportato in figura 11.

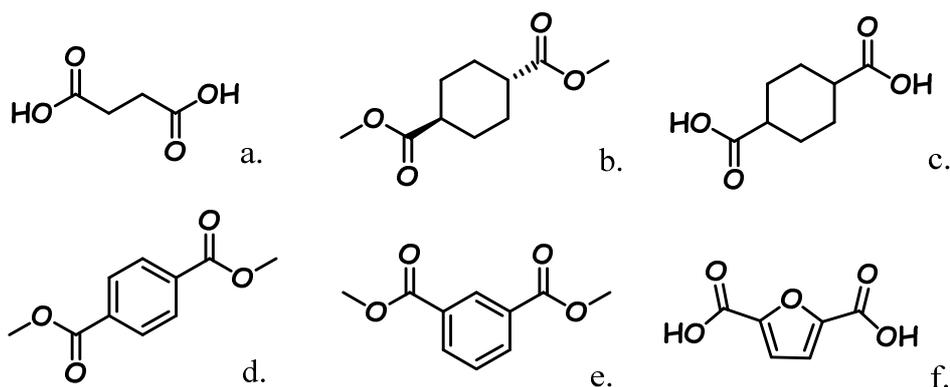


Figura 11: struttura chimica dei diacidi e diesteri polimerizzati con l'HER. Acido succinico (a), *trans*-dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato (b), acido 1,4-cicloesandicarbossilico (miscela 65% *cis*, 35% *trans*, c), acido tereftalico (d), acido isoftalico (e) ed acido 2,5-furandicarbossilico (f).

Infine, si prevede anche di studiare la messa a punto di una polimerizzazione *one-pot*, ossia in un solo stadio a partire da resorcinolo. Si vuole evitare il passaggio intermedio di purificazione del monomero HER. In questo modo, si potrà realizzare la sintesi di un nuovo poliestere aromatico con una procedura estremamente eco-sostenibile.

<sup>69</sup> Jabarin et al, "Process for applying copolyester barrier layer on polyester containing" U.S. Pat. Appl. Publ. **4601926**, 1986.

<sup>70</sup> Jabarin et al, "Polymer blends and articles prepared therefrom" Eur. Pat. Appl. Publ. **0171161**, 1985.

<sup>71</sup> R. B. Durairaj, "Resorcinol additives for packaging extend product life for food and drink" Plast. Additiv. Compound. **1** (5), 30-34, 1999.

<sup>72</sup> Nakamachi, "Polyester pellets and process for preparing the same" Eur. Pat. Appl. Publ. **0939095**, 1999.

<sup>73</sup> Takahashi et al, "Novel Polyesters Pellets and Process for Preparing the Same" U.S. Pat. Appl. Publ. **20010017429**, 2001.

<sup>74</sup> Asano et al, "Polyethylene Naphtalate Fiber" U.S. Pat. Appl. Publ. **6177192**, 2001.

<sup>75</sup> Hitoshi et al., "Amorphous Polyester Compositions and uses of thereof" Eur. Pat. Appl. Publ. **0262929**, 1987.

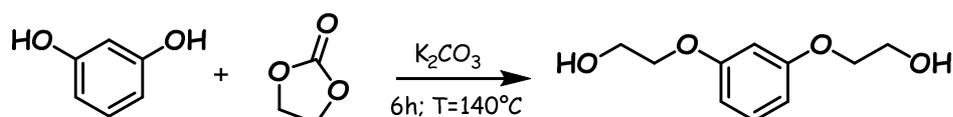
<sup>76</sup> Wu et al, "Golf Ball Comprising Water Resistant Polyurethane Elastomers and Methods of making the Same" U.S. Pat. Appl. Publ. **20020160863**, 2002.

**RISULTATI E**  
**DISCUSSIONE**



### 3.1. Sintesi dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene

Per la sintesi dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene è stato preso spunto dalla procedura riportata in un brevetto.<sup>65</sup> Tale procedura prevede di impiegare resorcinolo, etilene carbonato presente con un eccesso molare del 10% e  $K_2CO_3$  come catalizzatore. Il processo richiede, inoltre, lunghi tempi di reazione (6 ore) ed una temperatura di  $140^\circ C$  (schema 4).



Schema 4: sintesi dell'HER a partire da resorcinolo e da etilene carbonato riportata in letteratura brevettuale.

Questa procedura è stata ottimizzata svolgendo una serie di prove che prevedevano d'intervenire su differenti parametri; più nello specifico sono stati studiati l'effetto della temperatura (col quale è stato anche possibile analizzare l'effetto del tempo di reazione e del carico catalitico), dell'eccesso del reagente non limitante e della presenza di antiossidanti.

Prima dell'esecuzione delle suddette prove sono stati registrati gli spettri  $^1H$ -NMR del resorcinolo e dell'etilene carbonato (figura 12). Il segnale che compare a 7,26 ppm è dato dal cloroformio.

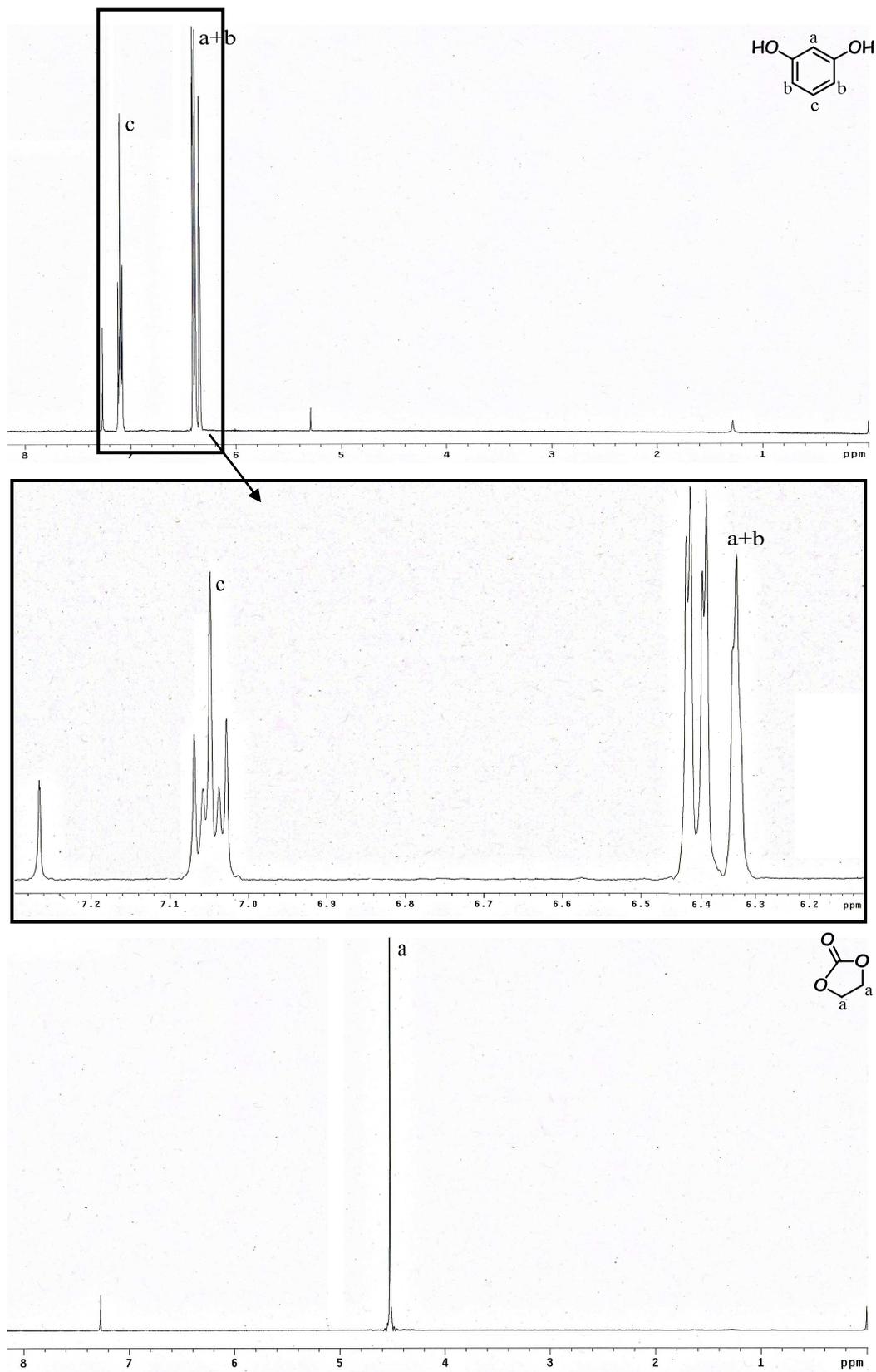


Figura 12: spettri  $^1\text{H-NMR}$  del resorcinolo ed ingrandimento di questo sui picchi originati da tale sostanza e dell'etilene carbonato.

Nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  del resorcinolo si osserva a 7,06 ppm il segnale generato dal protone che nella figura 12 è stato indicato con la lettera c. A 6,35 ppm è presente un segnale provocato dai protoni (indicati con la lettera b) immediatamente adiacenti ad Hc e ai due gruppi fenolici e dal restante protone aromatico che è stato indicato con la lettera a. I segnali  $^1\text{H-NMR}$  del resorcinolo (e, di conseguenza, i segnali aromatici dell'HER) sono stati assegnati usufruendo di dati di letteratura.<sup>77</sup>

Tutti i protoni dell'etilene carbonato danno origine ad un unico segnale poiché tutti equivalenti fra loro. Questo segnale si trova a 4,55 ppm.

### 3.1.1. Studio dell'effetto della temperatura

Le prove sono state effettuate facendo reagire 1 equivalente di resorcinolo, 2,2 equivalenti di etilene carbonato e 24 milliequivalenti di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  che fungono da catalizzatore e variando la temperatura di reazione.

Tali reazioni sono state campionate a 15, 30 e 60 minuti a partire dall'inizio della prova ed i prelievi analizzati tramite  $^1\text{H-NMR}$  al fine di valutare la conversione del resorcinolo in HER.

La conversione è stata calcolata prendendo in esame le aree sottese ai picchi originati dalle diverse sostanze che costituiscono la miscela di reazione; il valore di queste aree è infatti proporzionale al quantitativo della sostanza presente nella miscela. Un esempio di tale calcolo viene illustrato utilizzando lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  riportato nella figura 13.

---

<sup>77</sup> R. B. Durairaj, "Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications" Springer, 2005.

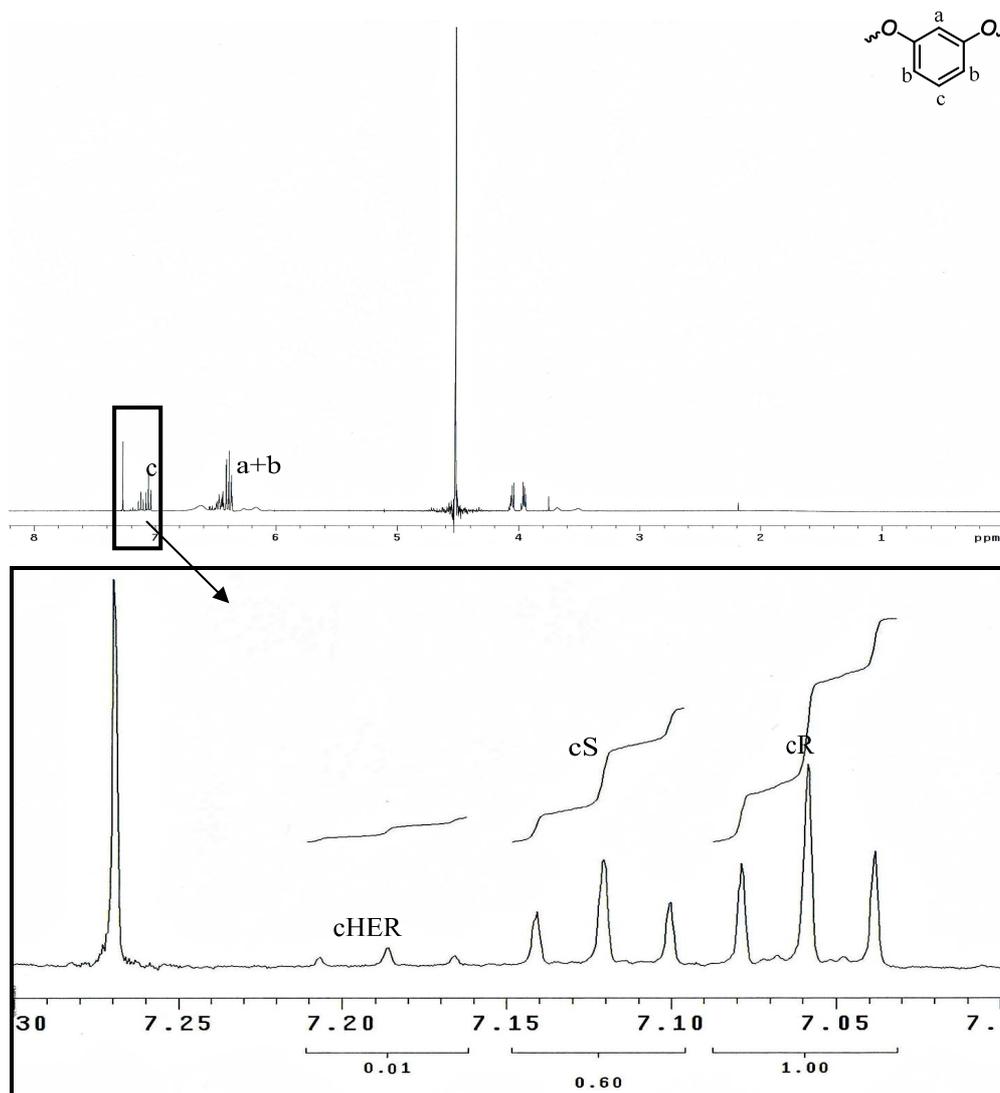


Figura 13: spettro  $^1\text{H-NMR}$  della miscela di reazione di una delle prove descritte in 3.1.1 ed ingrandimento sui picchi la cui area è stata utilizzata per il calcolo della conversione. Le sigle R, S ed HER, riportate a fianco alla lettera c, indicano, rispettivamente, il resorcinolo, il sottoprodotto riportato in figura 15 e l'HER.

A 7,06 ppm si osserva un picco derivante da uno dei protoni del resorcinolo, a 7,12 ppm uno relativo al prodotto ottenuto unicamente dalla reazione di uno dei due gruppi ossidrilici appartenenti al resorcinolo (di questa sostanza, riportata nella figura 15, si discuterà più dettagliatamente in seguito) ed a 7,18 ppm il picco associato ad uno dei protoni dell'HER. Più nel dettaglio, il protone che dà origine a questi segnali è quello che nella figura 13 è stato indicato con la lettera c.

Per determinare la conversione del resorcinolo in HER si divide il valore dell'area sottesa al picco associato all'HER per la somma delle tre aree. Nello specifico esempio riportato, il calcolo da effettuare è il seguente:

$$0,01 / (0,01 + 0,60 + 1,00) = 0,6\%.$$

I valori di conversione nelle varie prove sono riportati nel grafico 1.

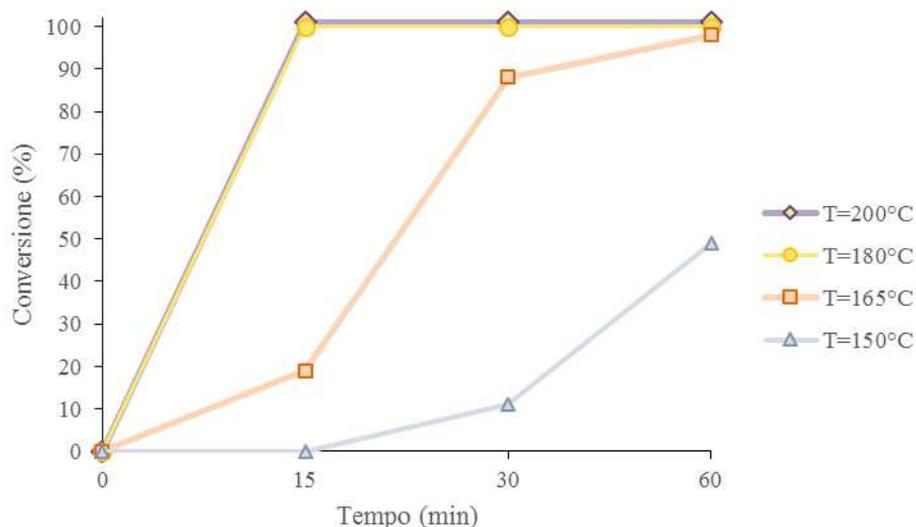


Grafico 1: conversione del resorcinolo in HER dopo 15, 30 e 60 minuti dall'inizio delle prove alle varie temperature.

Il grafico 1 conferma innanzitutto che la temperatura ha un effetto importante sulla velocità della reazione e, in particolare, che questa aumenta all'aumentare della temperatura. Più nello specifico, la reazione si completa in tempi molto brevi a temperature che risultino essere uguali o maggiori di 180°C; a temperature inferiori, invece, la reazione necessita di tempi più lunghi per pervenire a completamento. Si è, quindi, deciso di continuare ad effettuare le prove conducendo la reazione per un quarto d'ora e lavorando alla temperatura di 180°C; tale temperatura garantisce, infatti, il conseguimento del prodotto desiderato affiancato da modestissime quantità di sottoprodotti e in tempi brevi. Inoltre, essa consente di preservare nel prodotto finale il colore relativamente chiaro posseduto dalla miscela di reazione nei primi minuti della prova. A 200°C dopo qualche minuto si osserva, infatti, che la miscela passa da un colore chiaro ad uno notevolmente più scuro. Inoltre, lavorando a temperature molto elevate, si presenta il rischio che parte dell'etilene carbonato, presente

in eccesso, reagisca con l'ossidrilico di uno dei rami alifatici dell'HER, dando luogo al sottoprodotto riportato nella figura 14.

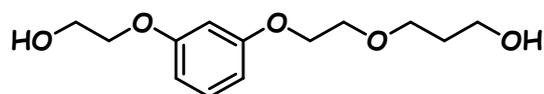


Figura 14: struttura chimica di uno dei sottoprodotti di reazione.

Successivamente è stato deciso di valutare la possibilità di diminuire la quantità di carbonato di potassio impiegato. A tal scopo è stato eseguito un esperimento utilizzando gli stessi rapporti stechiometrici precedentemente riportati, una temperatura di 180°C e una quantità di sale dimezzata (12 milliequivalenti). Le cinetiche di reazione sono riportate nel grafico 2 dove si può osservare una sostanziale diminuzione della velocità di reazione a causa della minore quantità di carbonato di potassio. Si è quindi stabilito che la dose di catalizzatore necessario fosse quella utilizzata nelle prime prove, quantità che non risulta comunque essere elevata.

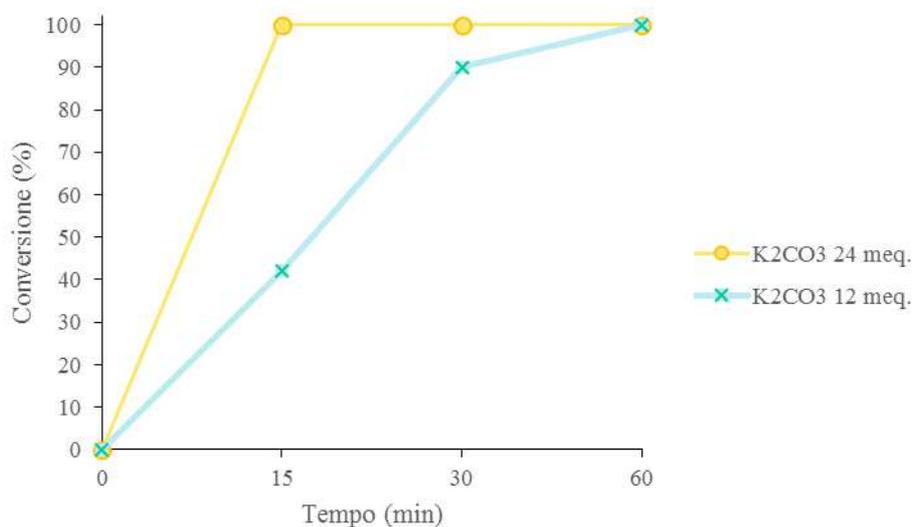


Grafico 2: conversione del resorcinolo in HER dopo 15, 30 e 60 minuti dall'inizio delle prove con quantità di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> di 24 e 12 milliequivalenti.

### 3.1.2. Studio dell'effetto dell'eccesso del reagente non limitante

Un altro parametro che si è ritenuto importante analizzare è l'entità dell'eccesso di etilene carbonato rispetto al resorcinolo. Risulta, infatti, necessario l'inserimento di un eccesso di etilene carbonato in quanto questa è una sostanza molto volatile che tende, seppur in piccole quantità, ad evaporare e quindi, se inserita in quantità stechiometrica, potrebbe non garantire il completamento della reazione.

Si è lavorato con un eccesso di etilene carbonato pari al 5% (perciò con rapporti molari resorcinolo/etilene carbonato pari ad 1:2,1) ed al 10% (rapporti molari di 1:2,20).

Le sintesi sono state effettuate impiegando 150 mmoli (16,5 g) di reagente limitante alla temperatura di 180°C, in presenza di 500 mg di sale, compiendo un'analisi del prodotto di reazione unicamente al termine della prova, ossia dopo un'ora dall'inizio della sintesi.

Nel caso dell'impiego di un eccesso di etilene carbonato del 5% in moli, una quantità, seppur modesta, del prodotto ottenuto unicamente dalla reazione di uno dei due gruppi ossidrilici appartenenti al resorcinolo (figura 15) risulta presente.

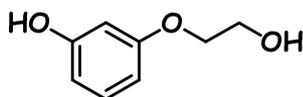


Figura 15: struttura chimica di uno dei sottoprodotti della reazione.

Ciò è attribuibile al fatto che il quantitativo di etilene carbonato presente nella miscela di reazione non è sufficiente a far sì che essa giunga a completezza in quanto una parte di questo, maggiore dell'eccesso introdotto, tende ad evaporare.

Il prodotto descritto in figura 15 si è rivelato essere dannoso nel momento della polimerizzazione: è stato osservato che esso, anche se presente in esigua quantità, fa sì che la polimerizzazione si arresti perché l'ossidrile di tipo fenolico è molto poco reattivo e, non reagendo con i diacidi o diesteri, funge da gruppo terminale. Come risultato si ottengono polimeri dai pesi molecolari modesti.

Impiegando, invece, un eccesso molare del 10%, la quantità di questo sottoprodotto è ancora inferiore.

Poiché anche quantità notevolmente esigue del prodotto di figura 15 hanno ripercussioni negative non indifferenti, si è deciso che è conveniente lavorare con un eccesso pari al 10% e non al 5% anche se, eccetto nel caso della polimerizzazione *one-pot*, il prodotto è sottoposto a purificazione.

### 3.1.3. Studio dell'effetto della presenza di antiossidanti

Sebbene le prove a diverse temperature svolte in precedenza abbiano rivelato quali siano le condizioni che consentono l'ottenimento di un polimero dalla colorazione accettabile, è stato studiato l'effetto sul colore della presenza di due antiossidanti commerciali: Doverphos S-9228<sup>®</sup> (figura 16, a) e Tinuvin 770<sup>®</sup> (figura 16, b). Dal punto di vista industriale, infatti, l'ottenimento di un prodotto dal colore molto chiaro è auspicabile.

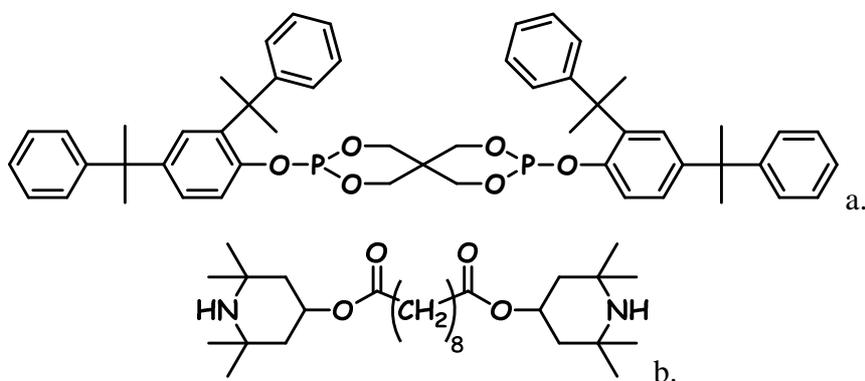


Figura 16: struttura chimica del Doverphos S-9228<sup>®</sup> (a) e del Tinuvin 770<sup>®</sup> (b).

Sono state svolte tre prove ed ognuna di queste è consistita nel far reagire 7,6 mmoli (836 mg) di resorcinolo unitamente all'etilene carbonato presente con un eccesso molare del 10% alla temperatura di 200°C (è stata scelta questa temperatura in quanto si desiderava che l'influenza di questa sulla colorazione fosse massima) per trenta minuti con una quantità di base corrispondente ad una punta di spatola.

Le prove si sono svolte contemporaneamente in tre tubi di reazione Schlenk differenti;

nel primo erano presenti unicamente i reagenti ed il  $K_2CO_3$ , nel secondo i reagenti ed il  $K_2CO_3$  insieme ad una aliquota di Doverphos S-9228<sup>®</sup> (1% w/w) ed infine nel terzo unitamente ad una aliquota di Tinuvin 770<sup>®</sup> (1% w/w).

I colori dei contenuti dei tre reattori osservabili al termine delle prove sono risultati differenti: la colorazione del primo era notevolmente scura, quasi tendente al nero, quella del secondo e del terzo si era invece mantenuta decisamente più chiara, molto simile a quella posseduta dalla miscela a inizio prova. Alla luce di questi risultati è stato deciso di impiegare entrambi gli antiossidanti in ogni sintesi dell'HER.

In seguito è stata effettuata una serie di sintesi operando con i parametri operativi scelti grazie alle prove in precedenza elencate; l'aggiunta di questi due antiossidanti ha effettivamente garantito che le colorazioni assunte dalle miscele di reazione fossero meno intense.

## **3.2. Purificazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene**

Nel brevetto in precedenza menzionato, è riportata una procedura di purificazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene che prevede l'utilizzo di una cristallizzazione del prodotto grezzo in acqua. In particolare, vi è descritto che, nel caso dell'ottenimento di 1 mole (teorica) di HER, è necessario aggiungere, direttamente nel pallone in cui è avvenuta la sintesi, 400 mL di acqua alla miscela di reazione che da 140°C viene fatta raffreddare a 90°C. In seguito al raffreddamento, è possibile raccogliere un precipitato costituito da 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene puro.

Per l'operazione di purificazione dell'HER sono state valutate le seguenti opzioni: solubilizzazione in un solvente con successiva precipitazione in un non-solvente, uso di colonna cromatografica e cristallizzazione.

### **3.2.1. Solubilizzazione in un solvente e precipitazione in un non-solvente**

Uno dei problemi connessi all'impiego di questa tecnica di purificazione risiede nel fatto che l'HER presenta una bassa solubilità in tutti i solventi che sono stati presi in esame (metanolo, diclorometano ed acetato di etile). Un primo tentativo di purificazione è consistito nella solubilizzazione del materiale grezzo in acetato di etile caldo, seguito da una precipitazione mediante sgocciolamento della soluzione in esano. Il prodotto desiderato è stato ottenuto come solido bianco a seguito di una filtrazione.

L'analisi <sup>1</sup>H-NMR di tale prodotto, tuttavia, ha evidenziato la presenza di diversi sottoprodotti che evidentemente non erano stati eliminati. In questo caso la tecnica di purificazione, che prevede una precipitazione in un non-solvente, consente, infatti, solamente di eseguire una purificazione grossolana del prodotto, senza garantire la rimozione di prodotti di reazione indesiderati, tra i quali il composto rappresentato in figura 15, particolarmente problematico in fase di polimerizzazione.

Oltre al fatto di non consentire l'ottenimento di un buon grado di purezza, a questa tecnica risultano associati aspetti negativi in quanto richiede l'impiego d'ingenti quantità di solventi, aspetto che non caratterizza un processo eco-compatibile.

### **3.2.2. Colonna cromatografica**

E' stato altresì preso in considerazione l'impiego di una colonna cromatografica per effettuare la purificazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene grezzo.

Il prodotto è stato purificato su silice utilizzando una miscela eluente 50:50 n-esano/acetato di etile. Il materiale ottenuto è risultato essere estremamente puro; ad ogni modo non è stato deciso di adottare questa tecnica separativa in quanto implica l'impiego di notevoli quantità di solvente e, a causa degli alti costi, non risulta essere praticamente applicabile in scala industriale.

### **3.2.3. Cristallizzazioni**

Sono state effettuate prove di cristallizzazione in tre solventi, ossia metanolo, diclorometano ed acqua.

La cristallizzazione mediante metanolo ha portato alla formazione di cristalli molto piccoli, in grado di inglobare le acque madri ricche dei sottoprodotti non desiderati. La consistenza stessa del precipitato non ha permesso, quindi, un'adeguata filtrazione, comportando una purificazione del tutto non soddisfacente.

Anche la cristallizzazione mediante diclorometano non ha portato a risultati soddisfacenti, a causa della scarsa solubilità del composto in tale solvente. Il precipitato ottenuto, anche in questo caso, è risultato contaminato dalle impurezze presenti nel grezzo di reazione.

La cristallizzazione in acqua ha richiesto un raffreddamento particolarmente lento associata all'aggiunta di germi di cristallizzazione al fine di favorire la crescita di cristalli. Tali condizioni hanno favorito la formazione di cristalli dalle dimensioni sufficienti per garantirne la filtrazione. L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  dei suddetti cristalli ha rivelato che il grado di purezza ottenuto era molto soddisfacente. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  dell'HER a seguito di una cristallizzazione in acqua è riportato nella figura 17.

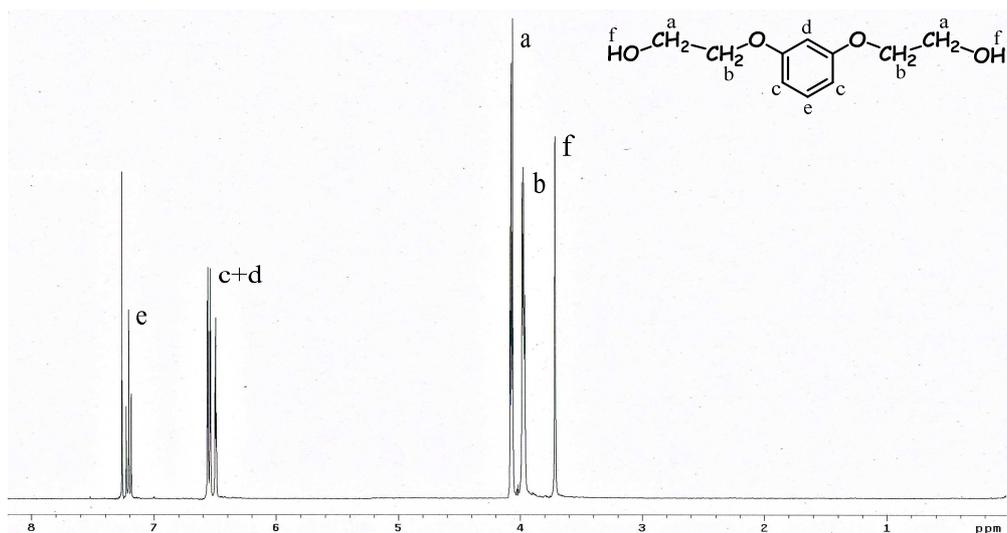


Figura 17: spettro dell'HER registrato a seguito di una purificazione di questo tramite cristallizzazione con acqua.

I segnali generati dai protoni Hc, Hd ed He sono stati identificati esaminando lo spettro NMR al protone del resorcinolo, quelli generati da Ha ed Hb sono invece stati assegnati grazie ad un articolo di letteratura.<sup>67</sup>

Si è, quindi, constatato che la colonna cromatografica garantisce l'ottenimento di un prodotto dall'elevato grado di purezza, ma tale tecnica presenta caratteristiche non compatibili con i principi di eco-sostenibilità, a causa della necessità d'impiego di grandi quantità di solventi organici. Alla luce di queste considerazioni è stato, quindi, deciso di adottare come tecnica separativa la cristallizzazione mediante acqua.

### 3.3. Polimerizzazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene e caratterizzazione dei polimeri ottenuti

L'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene è stato polimerizzato con differenti diacidi (o diesteri), scelti in modo da rappresentare diverse tipologie di strutture organiche. Tali diacidi e diesteri comprendono molecole alifatiche lineari e cicliche e molecole aromatiche. Nella tabella 1 sono riportate le caratteristiche dei nuovi polimeri.

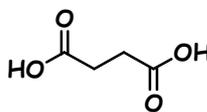
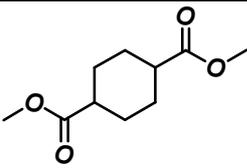
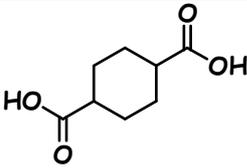
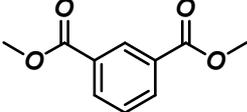
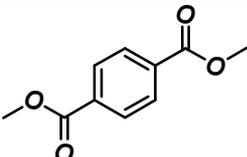
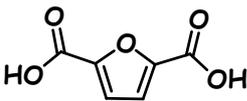
Sigla del polimero	Struttura chimica del diacido o diestere che ha reagito con l'HER	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% isomero <i>trans</i> nel polimero
P(HER-SA)		9500	27000	2,9	/
P(HER-DMCD94)	 100% <i>trans</i>	8700	29200	3,4	96
P(HER-CHDA65)	 65% <i>trans</i> , 35% <i>cis</i>	8000	46000	5,7	65
P(HER-I)		10600	28500	2,7	/
P(HER-T)		17000	55500	3,2	/
P(HER-F)		17000	28500	1,7	/

Tabella 1: sigle e caratteristiche molecolari dei polimeri sintetizzati.

Per quanto riguarda la sigla utilizzata per distinguere i diversi polimeri, è stata scelta **P(HER-X)**, dove P sta per polimero, HER per 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene e X identifica il diacido o il diestere impiegato: SA indica l'acido succinico, DMCD il dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato, CHDA l'acido 1,4-cicloesandicarbossilico, I il dimetilisofalato, T il dimetiltereftalato ed F l'acido 2,5-furandicarbossilico. Nel caso del CHDA e del DMCD la sigla è seguita da una cifra indicante la percentuale d'isomero *trans* derivante dall'acido o dall'estere presente nel polimero finale. I polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante le tecniche <sup>1</sup>H-NMR e IR per accertarsi che le strutture chimiche di questi corrispondessero a quelle attese. Gli spettri NMR acquisiti per i polimeri e per i diesteri sono riportati nelle figure 18-23 e descritti in seguito. Non sono riportati gli spettri dei diacidi impiegati in quanto è risultato impossibile sciogliere questi nella miscela cloroformio /esafluoroisopropanolo utilizzata per i polimeri. Per l'attribuzione dei segnali del polimero originati dal diolo (indicati con lettere) ci si è serviti di uno spettro <sup>1</sup>H-NMR di tale sostanza e per l'attribuzione dei segnali originati dai diesteri (indicati, invece, con numeri) dello spettro del diestere preso in esame. Non è risultata difficoltosa l'attribuzione dei segnali derivanti dai diacidi.

Il segnale che compare a 7,26 ppm è dato dal cloroformio residuo.

#### - P(HER-SA)

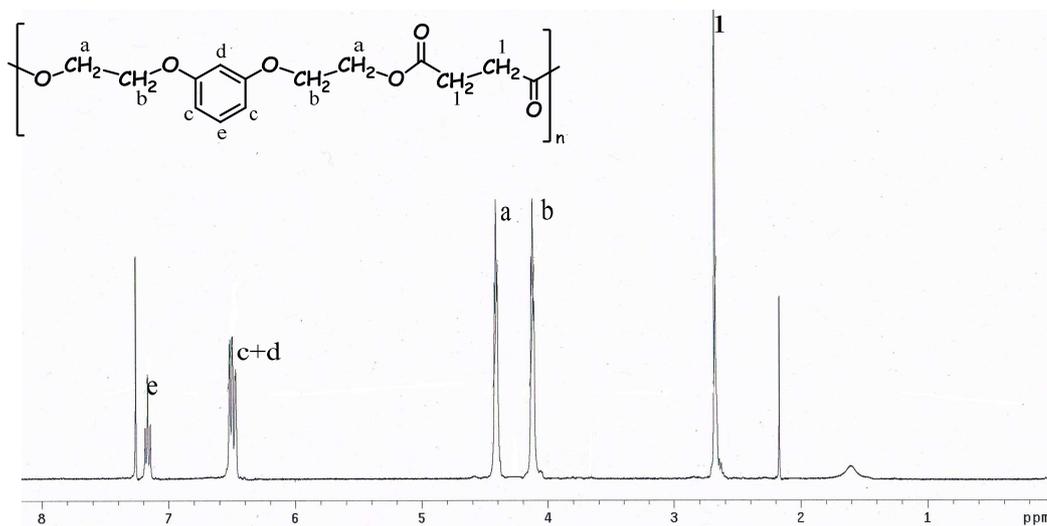


Figura 18: spettro <sup>1</sup>H-NMR dell'acido succinico e del polimero **P(HER-SA)**.

I segnali derivanti dalla catena alifatica appartenente all'acido succinico non sono risultati di difficile attribuzione in quanto originanti un unico segnale.

- P(HER-DMCD94) e P(HER-CHDA65)

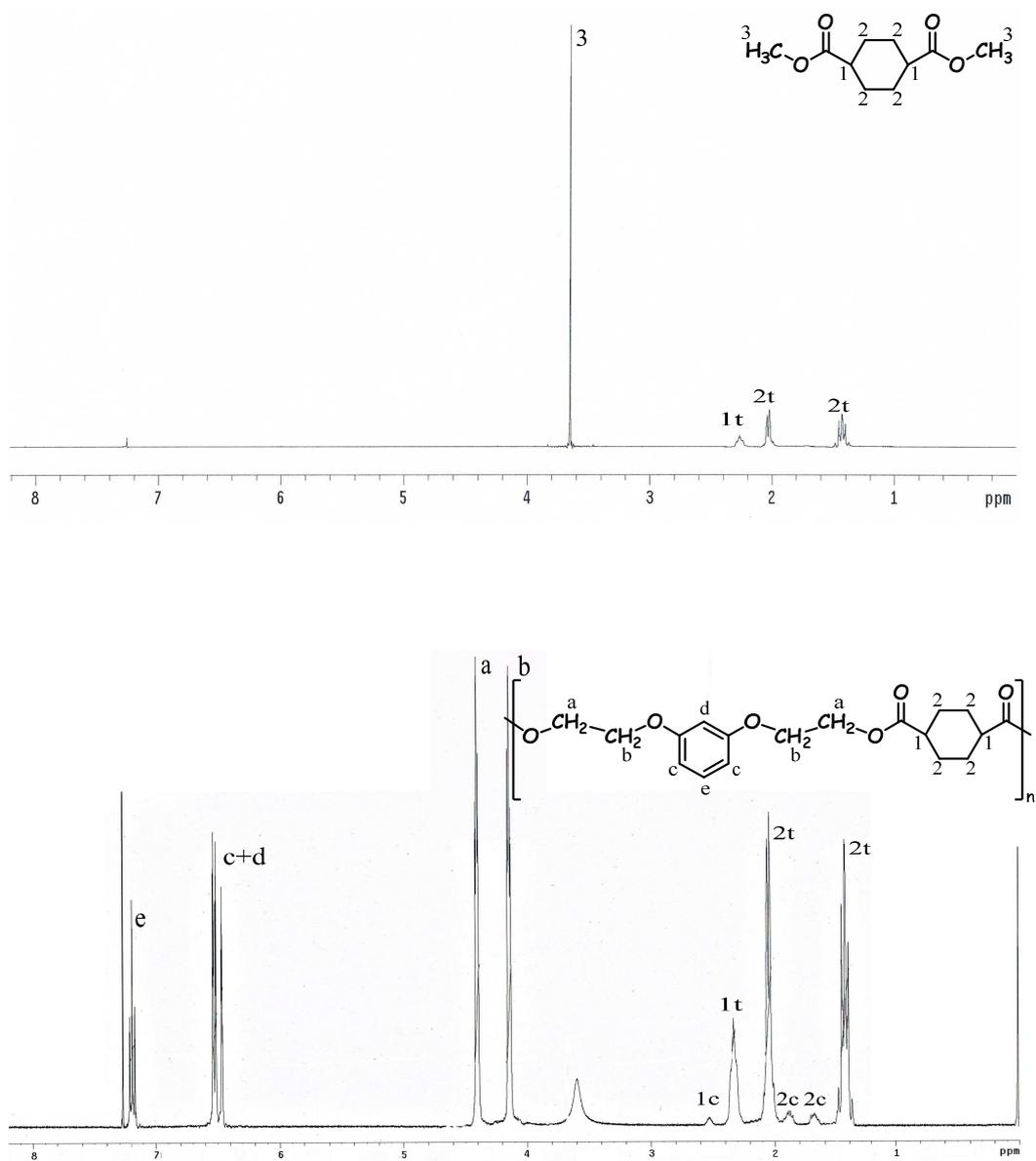


Figura 19: spettro <sup>1</sup>H-NMR del *trans*-dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato e del polimero **P(HER-DMCD94)**. Le lettere t e c affiancate ai numeri 1 e 2 indicano, rispettivamente, *trans* e *cis*.

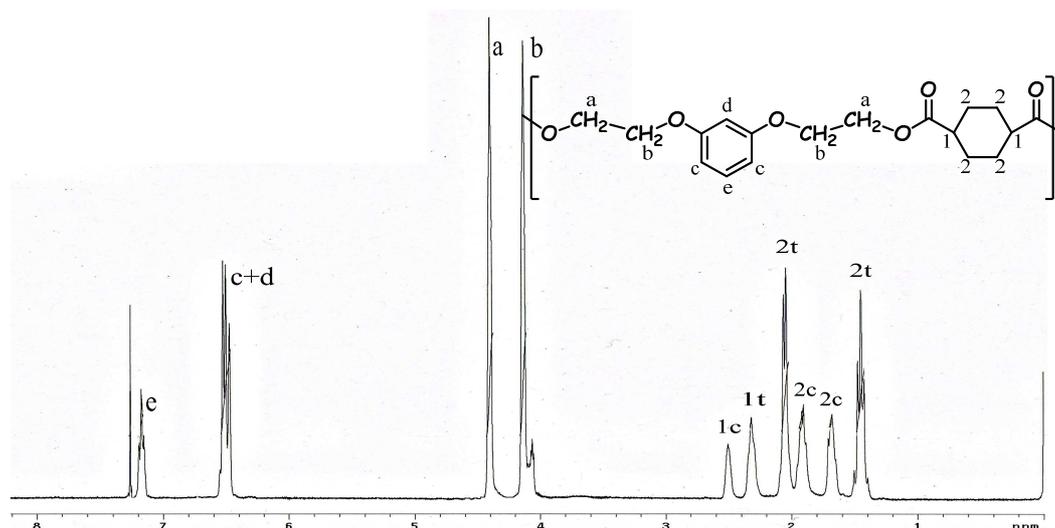


Figura 20: spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero **P(HER-CHDA65)**. Le lettere t e c affiancate ai numeri 1 e 2 indicano, rispettivamente, *trans* e *cis*.

Andando ad effettuare un'analisi  $^1\text{H-NMR}$  del cicloesano si osserverebbe nello spettro acquisito un unico segnale dovuto ai protoni di tipo assiale ed equatoriale: a temperatura ambiente i diversi protoni passano infatti da una posizione all'altra talmente velocemente da generare un unico segnale.

I protoni dell'anello cicloesile, come si osserva nello spettro del DMCD (e in quelli dei polimeri derivati da questo e dal CHDA), si comportano diversamente generando segnali distinti nello spettro. A temperatura ambiente si ha infatti che in posizione assiale ed equatoriale danno luogo a segnali differenti. Ciò è dovuto al fatto che gli isomeri *cis* e *trans* risultano essere stabili a temperatura ambiente. Poiché i due isomeri sono stabili, i protoni equatoriali ed assiali hanno un intorno chimico differente in quanto orientati in direzioni differenti.

Per assegnare i segnali generati dai protoni in posizione *cis* o *trans* si è fatto riferimento a quanto riportato in letteratura<sup>78,79</sup>

Analizzando gli spettri risulta che il polimero **P(HER-DMCD94)** subisce una piccola diminuzione della percentuale iniziale di isomero *trans* (da 100% a 94%). Il polimero

<sup>78</sup> C. Berti, A. Celli, P. Marchese, E. Marianucci, S. Sullalti, G. Barbiroli, "Environmentally Friendly Copolyesters Containing 1,4-Cyclohexane Dicarboxylate Units, 1-Relationships Between Chemical Structure and Thermal Properties" *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 1559–1571, 2010.

<sup>79</sup> C. Berti, A. Celli, P. Marchese, E. Marianucci, G. Barbiroli, F. Di Credico, "Influence of Molecular Structure and Stereochemistry of the 1,4-Cyclohexylene Ring on Thermal and Mechanical Behavior of Poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate)" *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1333-1344, 2008.

**P(HER-CHDA65)**, invece, non subisce isomerizzazione, dal momento che la percentuale di isomero *trans* presente nel monomero di partenza corrisponde a quella termodinamicamente stabile.

**- P(HER-I)**

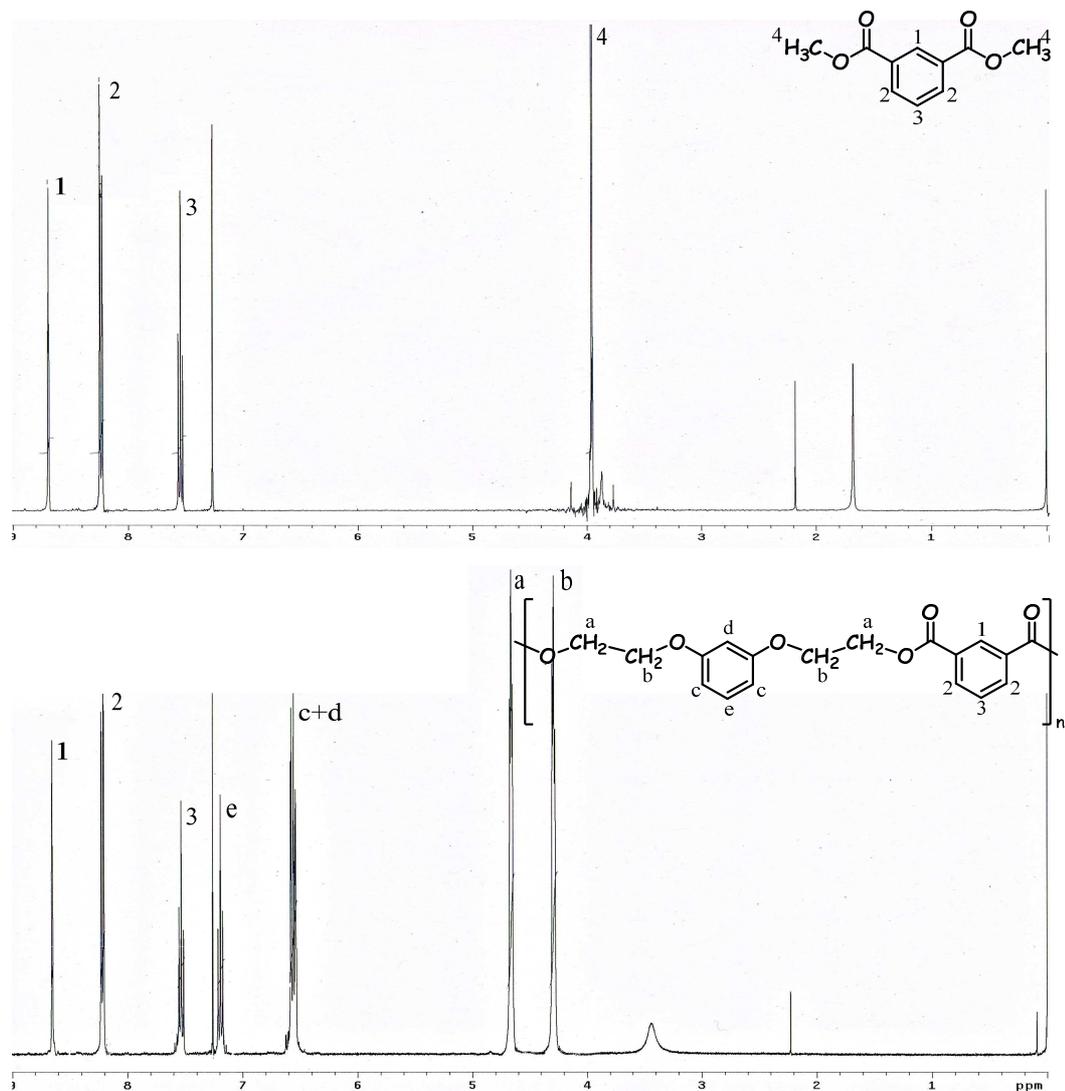


Figura 21: spettro <sup>1</sup>H-NMR del dimetil isoftalato e del polimero **P(HER-I)**.

I segnali dovuti ai protoni aromatici derivanti dal dimetil tereftalato (e, di conseguenza, i segnali generati dall'unità derivante dal dimetil tereftalato nel polimero) sono stati attribuiti usufruendo di un *database* disponibile *online*.<sup>80</sup>

<sup>80</sup> [http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

- P(HER-T)

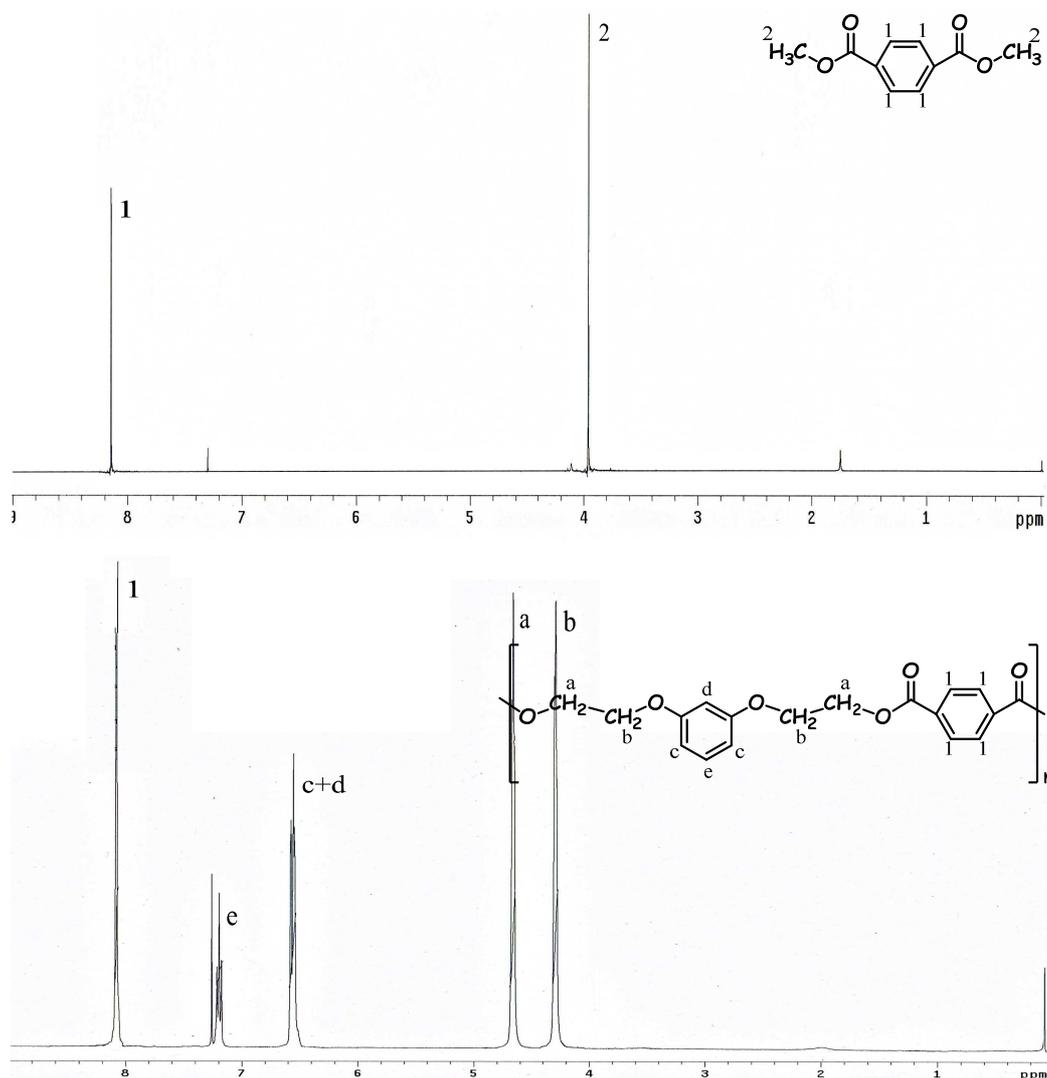


Figura 22: spettro  $^1\text{H-NMR}$  del dimetil tereftalato e del polimero P(HER-T).

I segnali originati dai protoni appartenenti al dimetil tereftalato (e, pertanto, quelli originati dal gruppo tereftalato nel polimero) sono stati attribuiti con relativa semplicità in quanto i segnali da questo derivati sono generati da protoni tutti equivalenti fra loro.

**- P(HER-F)**

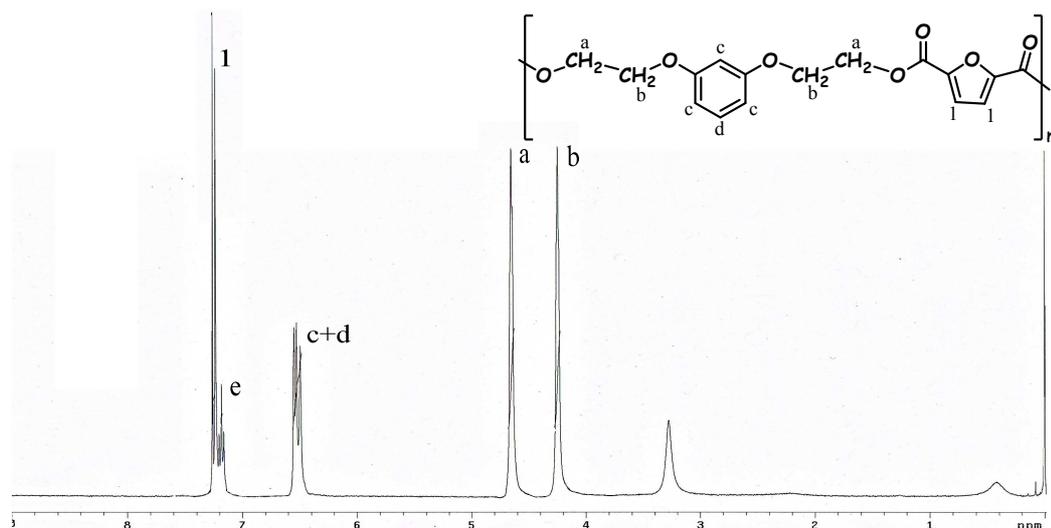
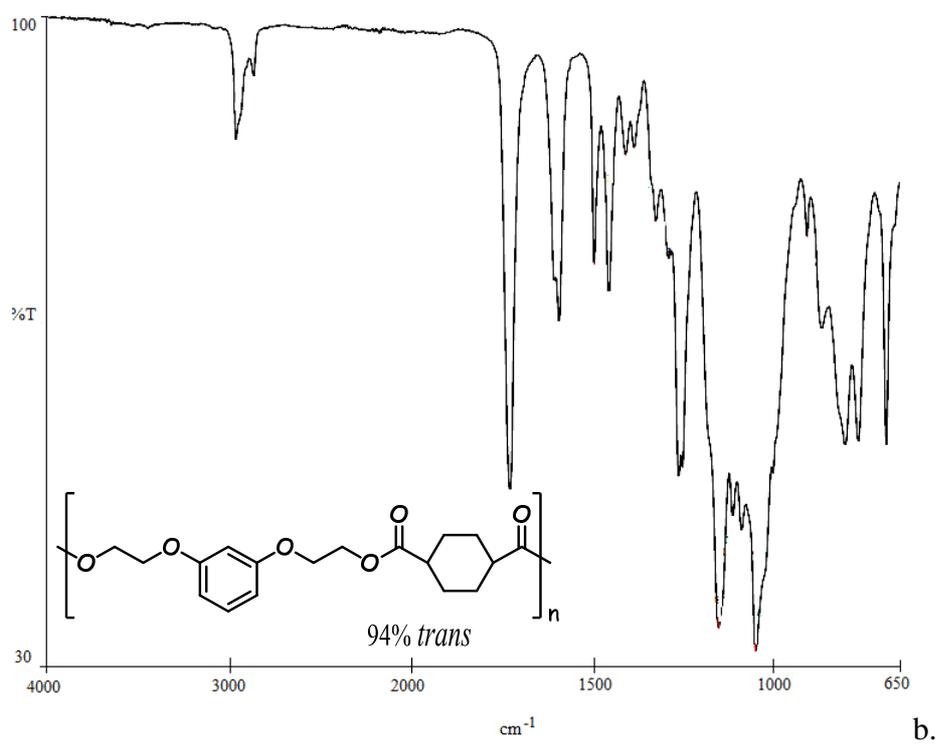
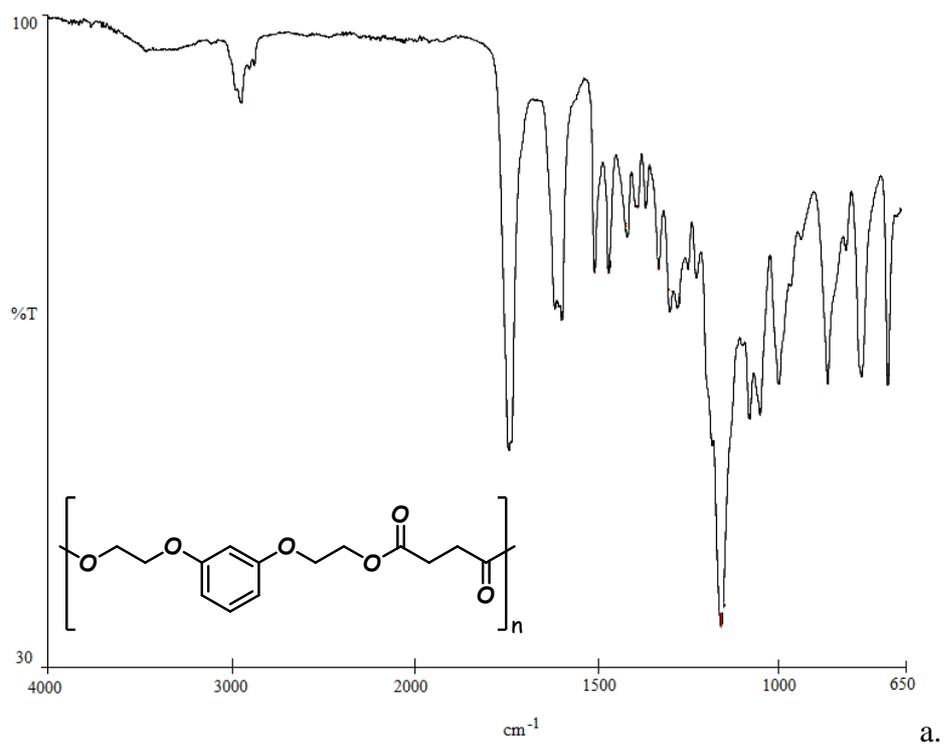


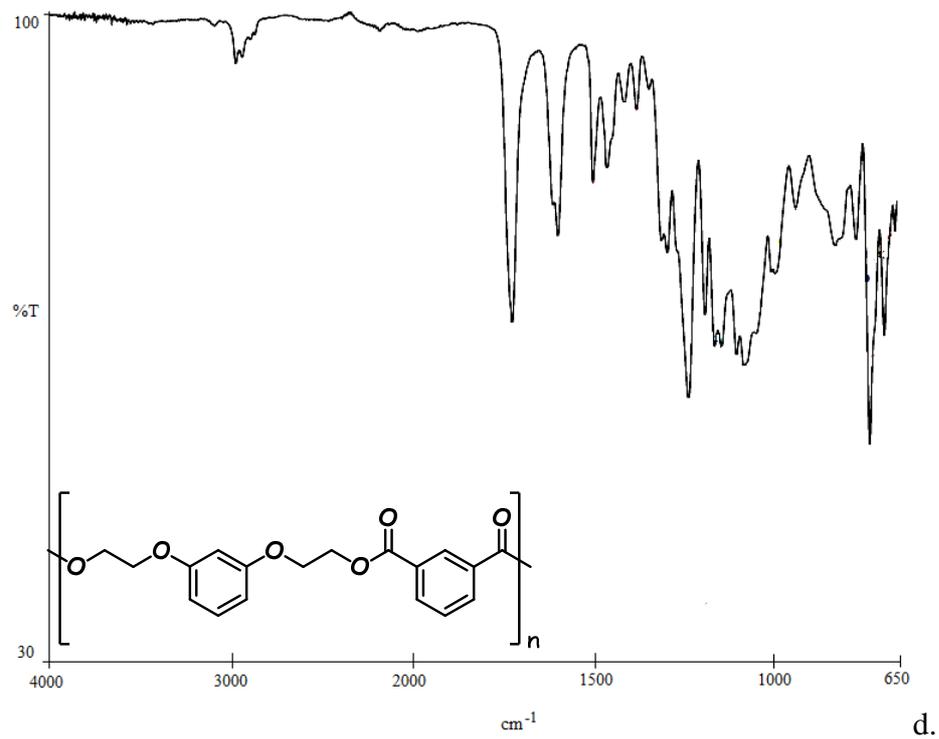
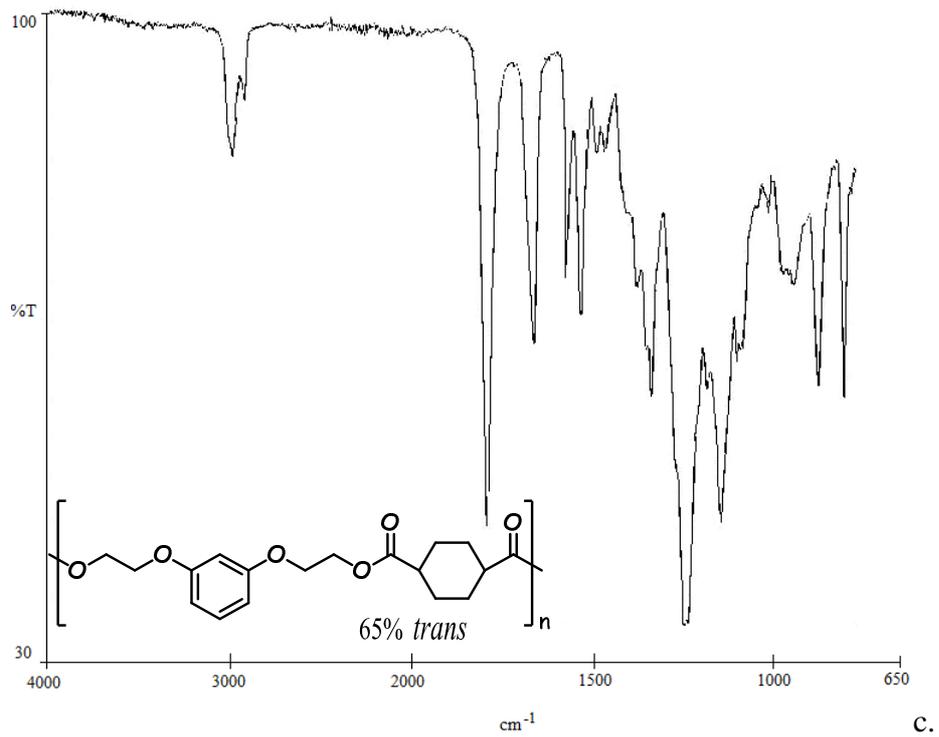
Figura 23: spettro <sup>1</sup>H-NMR del polimero **P(HER-F)**.

I protoni che originano un segnale nello spettro al protone del polimero dall'acido furandicarbossilico sono equivalenti fra loro e quindi non è risultata problematica l'assegnazione del segnale da questi generato.

Grazie all'analisi NMR al protone è stato, quindi, possibile confermare che le strutture polimeriche ottenute corrispondono a quelle attese.

I polimeri sono stati sottoposti anche ad analisi IR e gli spettri ottenuti sono riportati in figura 24.





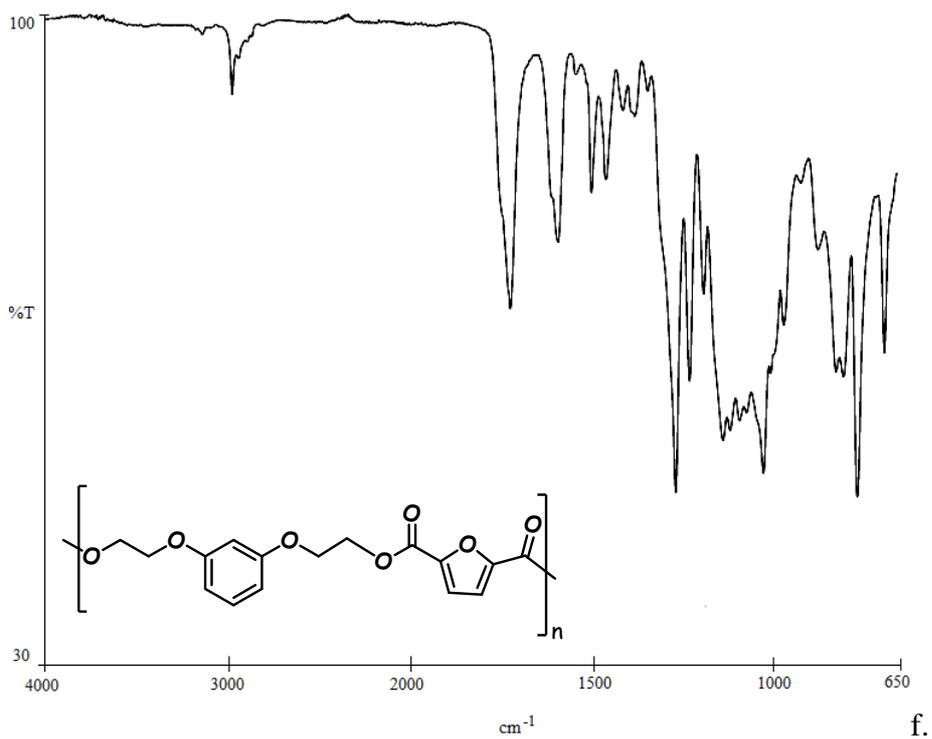
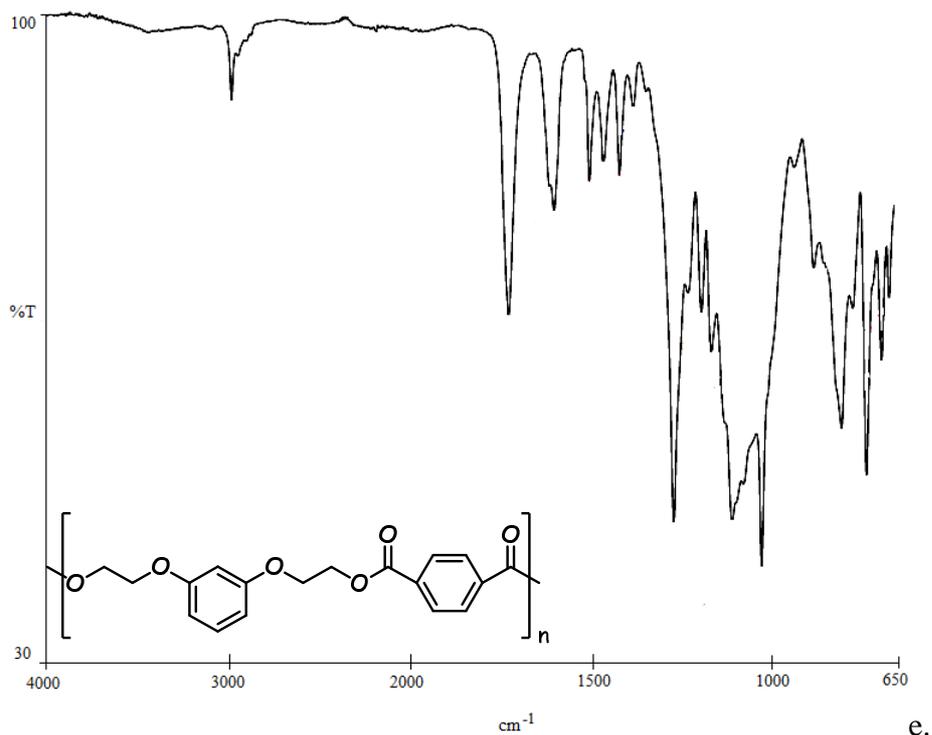


Figura 24: spettri infrarosso dei polimeri **P(HER-SA)** (a), **P(HER-DMCD94)** (b), **P(HER-CHDA65)** (c), **P(HER-I)** (d), **P(HER-T)** (e) e del polimero **P(HER-F)** (f).

In tutti gli spettri riportati in figura 24 si osserva innanzitutto la presenza di un picco di forte intensità nell'intervallo fra  $1715$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ ; questo indica la presenza di un

gruppo carbossilico di tipo estereo e, in particolare, il segnale è generato dallo stretching del doppio legame C=O.

Intorno a  $1250\text{ cm}^{-1}$  è presente in tutti gli spettri (seppur in alcuni non risulti ben visibile a causa di una sovrapposizione con altri segnali) un segnale di notevole intensità indicante lo *stretching* del legame fra il carbonio del gruppo carbossilico e un atomo di ossigeno. Tali segnali indicano chiaramente che i polimeri presi in esame sono dei poliesteri.

E' inoltre possibile affermare che in ogni campione analizzato è presente una struttura aromatica. Infatti sono presenti segnali, anche se di debole intensità, tra i  $3100$  ed i  $3000\text{ cm}^{-1}$ , dovuti allo stiramento del legame fra gli atomi di carbonio aromatici e di idrogeno. Inoltre, a circa  $1600$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  sono presenti le bande dovute agli stiramenti dei legami ibridi C-C dell'anello; a circa  $1260\text{ cm}^{-1}$  è presente un picco di forte intensità attribuibile ad uno *stretching* tra un atomo di carbonio aromatico ed un sostituente che, nei nostri casi, è rappresentato da un secondo atomo di carbonio o da uno di ossigeno. Tra  $900$  e  $675\text{ cm}^{-1}$  si osserva una serie di bande dovute ai *bending* dei C-H aromatici al di fuori del piano.

E' possibile identificare anche delle bande indicanti la presenza di un etere di tipo alifatico (gruppi eterei si ritrovano nell'unità derivante dall'HER). Queste si osservano a circa  $1150$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$ ; in taluni spettri queste non risultano nettamente visibili perché parzialmente coperte da altri segnali.

Al di sotto di  $3000\text{ cm}^{-1}$ , più precisamente fra circa  $3000$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ , sono presenti delle bande che indicano lo stiramento dei legami C-H di tipo alifatico, più precisamente di alcani.

L'alto peso molecolare dei campioni può essere verificato dall'assenza di intensi segnali nella zona dei  $3500\text{ cm}^{-1}$ , dovuti ai terminali OH (appartenenti al diolo o all'acido).

In conclusione, anche l'analisi IR conferma la struttura dei polimeri sintetizzati.

Nella tabella 1 è possibile osservare che sono stati ottenuti pesi molecolari ( $\overline{M}_w$ ) compresi tra  $27000$  e  $55000$ , cioè aventi valori significativamente alti. Da ciò si comprende quindi che il diolo HER mostra una buona reattività nei confronti dei diacidi e dei diesteri utilizzati.

Sono state, inoltre, analizzate le proprietà termiche dei polimeri sintetizzati.

In figura 25 sono riportate le curve termogravimetriche ed in figura 26 le corrispondenti curve derivate.

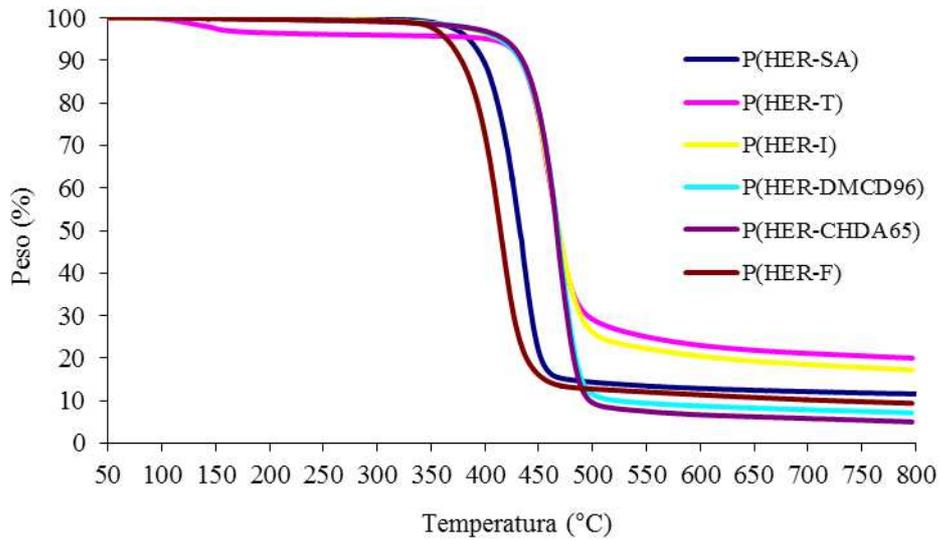


Figura 25: Curve termogravimetriche dei polimeri sintetizzati, misurate in N<sub>2</sub> a 10°C/min

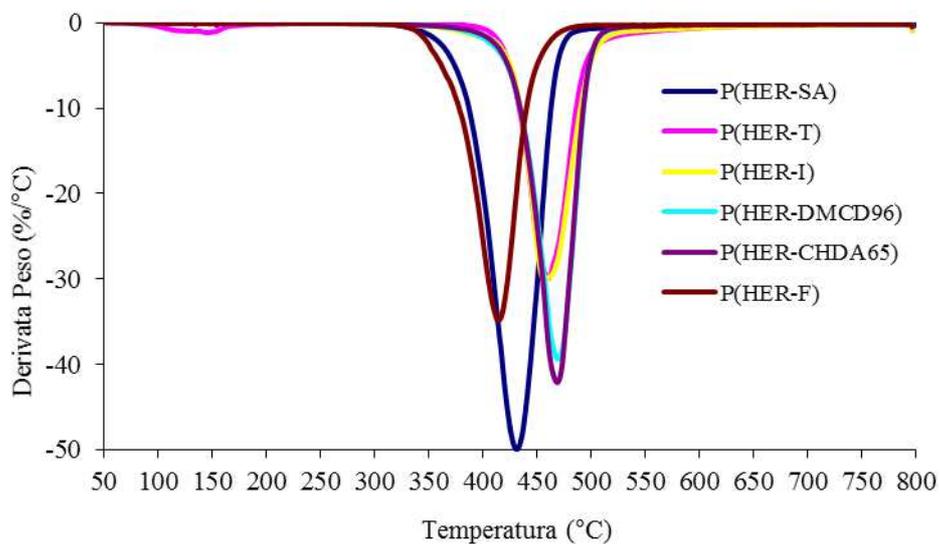


Figura 26: curve di derivata delle curve termogravimetriche della figura 24.

E' possibile osservare che i polimeri sono tutti caratterizzati da una notevole stabilità termica. Il processo di perdita di peso inizia, infatti, a temperature superiori ai 300°C.

Solo il polimero **P(HER-T)** è caratterizzato da una modesta perdita di peso che avviene attorno ai 100°C, probabilmente dovuta ad un piccolo contenuto di acqua.

Dalle figure 25 e 26 si può anche notare che i campioni contenenti l'anello aromatico del tereftalato e dell'isofталato e gli anelli alifatici del CHDA o del DMCD sono i materiali più stabili dal punto di vista termico, mentre il **P(HER-F)** è quello che degrada a temperature più basse. Queste osservazioni sono confermate dai dati riportati in tabella 2, dove sono mostrate le temperature di inizio degradazione ( $T_0$ ) e di massima velocità di degradazione ( $T_d$ ).

Sono state altresì effettuate delle prove di calorimetria a scansione differenziale; i risultati di queste sono riportati nella figura 27.

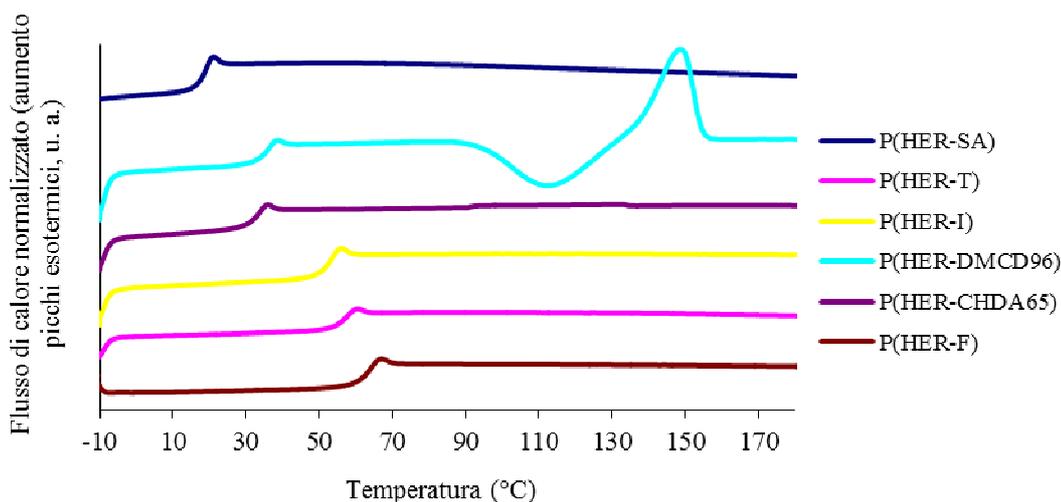


Figura 27: curve calorimetriche (DSC) dei campioni sintetizzati, misurate a 10°C/min in N<sub>2</sub> (seconda scansione dopo raffreddamento dal fuso).

In tabella 2 sono anche riportati i risultati dell'analisi DSC.  $T_g$  (2<sup>a</sup> scan) è la temperatura di transizione vetrosa determinata durante la seconda scansione in riscaldamento dopo raffreddamento dal fuso.  $\Delta C_p$  è il calore specifico associato alla transizione vetrosa.  $T_{cc}$  (2<sup>a</sup> scan) è la temperatura dell'eventuale picco esotermico di cristallizzazione registrata in seconda scansione in riscaldamento,  $\Delta H_{cc}$  l'entalpia associata alla cristallizzazione.  $T_m$  (2<sup>a</sup> scan) la temperatura di fusione dei cristalli registrata in seconda scansione in riscaldamento ed infine  $\Delta H_m$  l'entalpia associata alla fusione dei cristalli.

<b>Sigla del polimero</b>	<b>T<sub>0</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>d</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> (2<sup>a</sup> scans.) (°C)</b>	<b>ΔC<sub>p</sub> (J/g°C)</b>	<b>T<sub>cc</sub> (2<sup>a</sup> scans.) (°C)</b>	<b>ΔH<sub>cc</sub> (J/g)</b>	<b>T<sub>m</sub> (2<sup>a</sup> scans.) (°C)</b>	<b>ΔH<sub>m</sub> (J/g)</b>
<b>P(HER-SA)</b>	404	431	18	0,59	/	/	/	/
<b>P(HER-DMCD94)</b>	445	470	35	0,43	113	23	148	24
<b>P(HER-CHDA65)</b>	446	468	32	0,42	/	/	/	/
<b>P(HER-I)</b>	435	459	52	0,54	/	/	/	/
<b>P(HER-T)</b>	436	460	56	0,39	/	/	/	/
<b>P(HER-F)</b>	387	414	62	0,54	/	/	/	/

Tabella 2: caratterizzazione tramite analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC) dei polimeri ottenuti.

Nel caso del polimero derivato dall'acido succinico la  $T_g$  è di 18°C, cioè più bassa rispetto a quella degli altri materiali. Impiegando un monomero sempre di natura alifatica, caratterizzato però dalla presenza di un ciclo, si osserva che la  $T_g$  aumenta in maniera considerevole: essa passa infatti da 18°C nel caso del **P(HER-SA)** a 35°C e 32°C per i polimeri **P(HER-DMCD94)** e **P(HER-CHDA65)**.

Il valore di  $T_g$  è strettamente correlato alla rigidità della struttura polimerica. Un ciclo conferisce maggior rigidità rispetto ad una sequenza di unità metileniche e, pertanto, una temperatura di transizione vetrosa più elevata. Questo permette di giustificare il fatto che il campione **P(HER-SA)** abbia una  $T_g$  di circa 18°C più bassa di quella dei polimeri ciclo-alifatici.

Inoltre, per spiegare l'effetto della stereochimica dell'anello alifatico sulla  $T_g$ , si può sottolineare che la simmetria della catena influenza la temperatura di transizione vetrosa. Un aumento di simmetria, infatti, può causare un aumento di  $T_g$ . Dal momento che l'isomero *trans* è più simmetrico del *cis*, questa differenza può giustificare il valore di  $T_g$  leggermente più alto per il campione **P(HER-DMCD94)** rispetto a **P(HER-CHDA35)**. Deve essere inoltre considerato il fatto che l'anello 1,4-cicloesilene in forma *trans* permette il processo di cristallizzazione. Le catene, inglobate all'interno di cristalli, sono meno libere di muoversi: anche tale fatto può spiegare perché il polimero più ricco in *trans* e parzialmente cristallino è anche caratterizzato da una  $T_g$  più alta.

Risultati simili sono riportati in letteratura. Ad esempio, l'aumento della  $T_g$  dovuto alla presenza di un ciclo è stato osservato dal confronto del comportamento termico di due poliesteri, ottenuti dal medesimo diolo (1,4-butandiolo) e da due diversi diacidi alifatici, in particolare dall'acido adipico (lineare) e dall'acido 1,4-cicloesandicarbossilico.<sup>81</sup> Inoltre, nel medesimo lavoro è anche stato riportato che al crescere della percentuale di isomeri *trans* dell'anello 1,4-cicloesilene nel polimero si assiste ad un incremento del valore della  $T_g$ . In particolare, il polimero ottenuto dall'acido adipico presenta una  $T_g$  pari a -58°C, quello derivante dall'acido 1,4-cicloesandicarbossilico 72% *trans* è caratterizzato da una  $T_g$  di -2°C, ed infine il medesimo polimero, recante però una percentuale *trans* pari al 100%, di 10°C.

Le variazioni di  $T_g$  sono molto evidenti nei polimeri riportati nell'articolo precedentemente menzionato poiché il diolo dal quale i polimeri derivano non presenta

---

<sup>81</sup> A. Celli, P. Marchese, L. Sisti, D. Dumand, S. Sullati, G. Totaro, "Effect of 1,4-cyclohexylene units on thermal properties of poly(1,4-cyclohexylenedimethylene adipate) and similar aliphatic polyesters" Polym. Int. **62**, 1210-1217, 2013.

aromaticità. Invece, i polimeri che sono stati qui sintetizzati sono stati preparati a partire da un diolo caratterizzato da un anello aromatico il quale, essendo rigido, fa sì che le  $T_g$  del polimero **P(HER-SA)** e dei polimeri **P(HER-DMCD94)** e **P(HER-CHDA65)** siano più alte e più simili.

L'HER è stato, infine, polimerizzato con monomeri aromatici. Uno degli scopi della ricerca è quello di ottenere un nuovo materiale partendo dall'acido 2,5-furandicarbossilico, del quale sono note le interessanti proprietà e la reperibilità da fonti rinnovabili. L'impiego del dimetil isoftalato e del dimetil tereftalato è giustificato dal fatto che si è voluto paragonare le proprietà del **P(HER-F)** con quelle di polimeri contenenti diversi tipi di unità aromatiche.

I polimeri ottenuti dalla polimerizzazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene con monomeri aromatici sono **P(HER-I)**, **P(HER-T)** e **P(HER-F)**: si osserva che per **P(HER-I)** la  $T_g$  è pari a 52°C, per **P(HER-T)** a 56°C ed infine a 62°C per **P(HER-F)**.

Si nota, innanzitutto, che per questi materiali la  $T_g$  assume valori notevolmente più elevati rispetto ai polimeri precedentemente descritti: la struttura aromatica derivante dal dimetil isoftalato, dal dimetil tereftalato o dall'acido 2,5-furandicarbossilico, insieme all'anello benzenico proveniente dal derivato del resorcinolo, conferiscono una notevole rigidità al materiale e, quindi, alti valori di  $T_g$ . A conferma di questo comportamento, in letteratura<sup>79</sup> sono state paragonate le proprietà del polibutilentereftalato (PBT) con quelle del poliestere ottenuto dalla polimerizzazione dell'1,4-butandiolo con l'acido 1,4-cicloesandicarbossilico. Quest'ultimo polimero, strutturalmente del tutto simile al PBT ad eccezione dell'anello a sei atomi di carbonio che è di tipo alifatico, a seconda della percentuale di isomeri *trans* dell'anello, esibisce una  $T_g$  che va da -10°C a 18°C, mentre per il PBT essa è di 67°C.<sup>82</sup> L'anello aromatico risulta essere, infatti, ancor più rigido di un anello alifatico e, quindi, inserito all'interno di una macrostruttura, è in grado di aumentare il valore di  $T_g$ .

Dai risultati della tabella 2 e dalla figura 27 è possibile, inoltre, osservare che tutti i nuovi polimeri, eccetto il **P(HER-DMCD94)**, sono amorfi, cioè non sono in grado di

---

<sup>82</sup> C. Berti, A. Celli, P. Marchese, G. Barbiroli, F. Di Credico, V. Verney, S. Commereuc, "Novel copolyesters based on poly(alkylene dicarboxylate)s: 1. Thermal behavior and biodegradation of aliphatic-aromatic random copolymers" Eur. Polym. J. **44**, 3650-3661, 2008.

cristallizzare e che, quindi, il **P(HER-DMCD94)** è l'unico materiale semicristallino. Per tale polimero avviene, infatti, un processo di cristallizzazione alla temperatura  $T_{cc}$  di  $113^{\circ}\text{C}$  durante il riscaldamento dalla fase amorfa, a cui fa seguito una fusione dei cristalli a  $148^{\circ}\text{C}$ .

E' molto probabile che se uno o più dei polimeri ottenuti dalla polimerizzazione dell'HER insieme a un diestere o a un diacido aromatico ( **P(HER-I)**, **P(HER-T)** e/o **P(HER-F)** ) fossero risultati cristallini, essi avrebbero esibito una temperatura di fusione molto alta. Un fenomeno di questo tipo è stato osservato in uno degli articoli in precedenza menzionati<sup>81</sup> in cui si precisa che il poliestere ottenuto dalla polimerizzazione dell'1,4-butandiolo insieme all'acido 1,4-cicloesandicarbossilico (che presenti almeno una percentuale d'isomero *trans* del 72%, perché al di sotto di questa non cristallizza) esibisce una  $T_m$  che va da  $122^{\circ}\text{C}$  a  $167^{\circ}\text{C}$  e che il PBT ne presenta invece una di  $224^{\circ}\text{C}$ . La  $T_m$ , infatti, aumenta con la  $T_g$ , cioè al crescere della rigidità che costituisce il polimero preso in esame, e con la capacità delle catene di assumere un assetto ordinato in cristalli ad alto grado di ordine.

Per **P(HER-DMCD94)** si osserva che le entalpie associate alla cristallizzazione ( $\Delta H_{cc}$ ) e alla fusione dei cristalli ( $\Delta H_m$ ) assumono valori non molto alti, di poco più di 20 J/g. Inoltre, la cristallizzazione avviene lentamente in quanto non è stato osservato un picco di cristallizzazione durante la scansione di raffreddamento. Prendendo come riferimento l'articolo precedentemente citato,<sup>81</sup> il poliestere ottenuto dalla polimerizzazione dell'1,4-butandiolo con l'acido 1,4-cicloesandicarbossilico 100% *trans* è cristallino e presenta  $\Delta H_{cc}$  e  $\Delta H_m$  superiori ai 40 J/g nonché un picco di cristallizzazione in raffreddamento. Tale polimero è, quindi, in grado di cristallizzare più velocemente, presumibilmente a causa del fatto che le catene caratterizzate da una sequenza di gruppi metilenici danno origine più facilmente al fenomeno di ripiegamento della catena, che è la causa del processo di cristallizzazione.

**P(HER-CHDA65)**, contenente una maggiore percentuale di isomero *cis*, è, invece, amorfo.

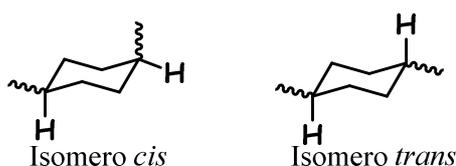


Figura 28: rappresentazione dell'anello 1,4 cicloesilene negli isomeri *cis* e *trans*.

L'isomero *trans*, infatti, consente alle catene di polimero di assumere un assetto pressoché lineare, mentre l'isomero *cis* introduce dei ripiegamenti che disturbano l'allineamento delle catene, impedendo la formazione di un assetto ordinato (figura 28). La fase cristallina, infatti, si forma quando le catene riescono a impaccarsi fra loro e tale impaccamento è favorito dalla loro regolarità e linearità.

Analoghi risultati sono stati ottenuti in letteratura con poliesteri ottenuti da CHDA o DMCD.<sup>78, 79, 81, 83</sup>

Questo comportamento risulta essere molto interessante perché è possibile ottenere, variando la percentuale degli isomeri nel monomero di partenza, materiali con proprietà modulabili, in termini di cristallinità e di temperature di fusione.

Le catene alifatiche costituite da unità metileniche generalmente conferiscono ai polimeri la possibilità di cristallizzare per via della flessibilità da queste posseduta. Esse possono impaccarsi e, quindi, cristallizzare. Tuttavia, si osserva che il campione **P(HER-SA)** non è in grado di cristallizzare. Ciò è probabilmente attribuibile al fatto che le macromolecole non sono sufficientemente regolari e flessibili.

L'unità ripetitiva appartenente a **P(HER-I)**, **P(HER-T)** ed a **P(HER-F)** assomiglia strutturalmente a quella appartenente al PET. Sebbene il PET sia un materiale semicristallino, i poliesteri aromatici ottenuti da HER non presentano tale caratteristica. La spiegazione di tale comportamento può essere ricercata nella struttura dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene: esso presenta, infatti, i propri sostituenti in meta l'uno rispetto all'altro. Tale particolare struttura potrebbe non consentire un efficace compattamento delle catene macromolecolari.

Sempre tramite tecnica DSC sono stati eseguiti anche tentativi di cristallizzazione dal fuso a basse velocità di raffreddamento. I campioni sono stati raffreddati a 1°C/min, nel tentativo di dare alle macromolecole il tempo di riorganizzarsi in un assetto ordinato e di cristallizzare. Tuttavia, a parte il campione **P(HER-DMCD94)**, gli altri materiali non hanno presentato alcuna tendenza a cristallizzare.

---

<sup>83</sup> C. Berti, E. Binassi, A. Celli, M. Colonna, M. Fiorini, P. Marchese, E. Marianucci, M. Gazzano, F. Di Credico, D. J. Brunelle, "Poly(1,4-cyclohexylenedimethylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate): Influence of Stereochemistry of 1,4-Cyclohexylene Units on the Thermal Properties" J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **46** (6), 619-630, 2008.

### 3.4. Polimerizzazione *one-pot* dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene

E' stata effettuata una polimerizzazione *one-pot* dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene. Con il termine "*one-pot*" si indica una polimerizzazione che ha luogo non appena uno dei due monomeri viene sintetizzato e senza che questo venga sottoposto a purificazione. Nel caso specifico si procede con la sintesi dell'HER e non appena questa risulta terminata si dà il via alla polimerizzazione tramite l'aggiunta del secondo monomero (nel presente elaborato il diestere impiegato è stato il dimetil isoftalato) direttamente nel reattore di reazione.

Lo sfruttamento di questa tecnica di sintesi presenta un grande vantaggio, rappresentato dalla possibilità della messa a punto di un processo che non preveda uno stadio di purificazione. Ciò consente di prevedere un'eventuale passaggio del processo di sintesi a livello industriale.

Come descritto nel paragrafo 3.1.2. il sottoprodotto riportato nella figura 15 risulta molto dannoso in fase di polimerizzazione. E', quindi, necessario far sì che questo sia presente in quantità esigue. Si è quindi deciso di operare prolungando i tempi di sintesi dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene a due ore per avere la certezza che ogni gruppo ossidrilico andasse a reagire con l'etilene carbonato.

Poiché in fase di polimerizzazione si continuava ad osservare la formazione di un distillato si è altresì prolungato il tempo per il quale il polimero è stato sottoposto al massimo grado di vuoto.

Il fatto che sia stato necessario sottoporre il polimero ad un vuoto spinto per un arco di tempo prolungato è imputabile alla presenza nella miscela di reazione del sottoprodotto rappresentato nella figura 15 nonostante l'accortezza assunta nella fase di sintesi del diolo; questo ha quindi fatto sì che un certo numero di catene presentasse un gruppo terminale di tipo fenolico, cioè un gruppo scarsamente reattivo.

Nella figura 29 è riportato lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del polimero ottenuto.

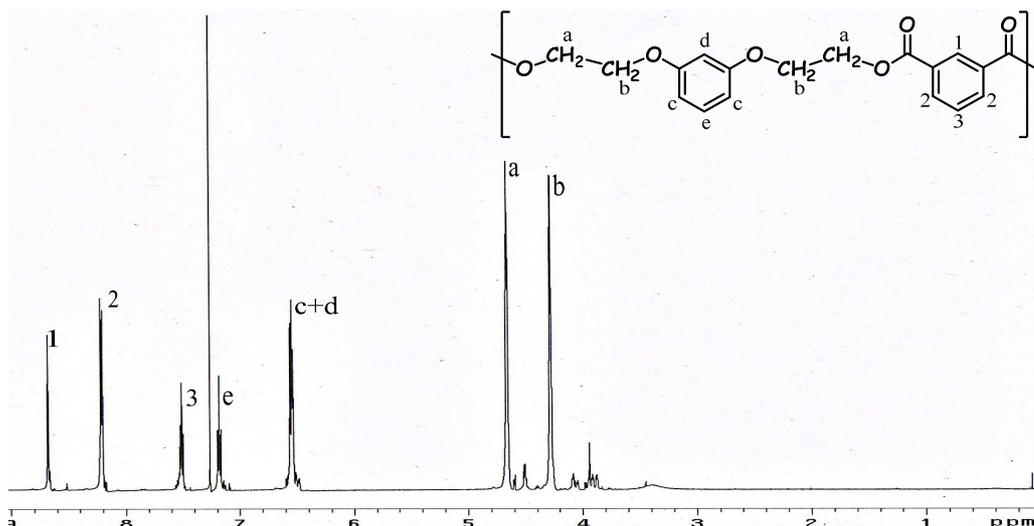


Figura 29: spettro  $^1\text{H-NMR}$  del polimero ottenuto dalla polimerizzazione *one-pot* dell'HER insieme al dimetil isoftalato.

Lo spettro NMR al protone conferma che polimero ottenuto corrisponde a quello atteso. Si osservano, però, dei picchi attribuibili ai protoni delle catene alifatiche dell'HER che non fanno parte del polimero. Questo indica che non tutto l'HER inserito è esterificato e che pertanto sono presenti dei gruppi terminali.

E' stato comunque accertato che il polimero ottenuto possiede peso molecolare ponderale pari a 37400. Analisi termiche hanno dimostrato che il polimero è amorfo, che possiede  $T_g$  di  $47^\circ\text{C}$ ,  $T_o$  pari a  $423^\circ\text{C}$  e  $T_d$  di  $453^\circ\text{C}$ .

E' stata pertanto constatata l'ottima riuscita anche di questo tipo di polimerizzazione, che richiede particolari strategie per il raggiungimento di ottimi risultati.

# **CONCLUSIONI**



## **4. Conclusioni**

E' possibile affermare che il lavoro di ricerca svolto per la realizzazione del presente elaborato ha condotto a risultati interessanti che hanno soddisfatto le aspettative inizialmente prefissate.

E' stata infatti ideata una strategia che permette di usufruire del resorcinolo (sostanza potenzialmente ricavabile dalle biomasse) per la preparazione di polimeri; la suddetta strategia prevede l'ottenimento di un diolo da questo derivato. Questo diolo è l'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene (HER) la cui sintesi è stata ottimizzata facendo riferimento ad una procedura descritta in letteratura brevettuale. La procedura di sintesi che è stata messa a punto consente di operare in tempi decisamente più brevi rispetto a quanto descritto nel brevetto, senza l'uso di solventi e usufruendo di modeste quantità di catalizzatore non costoso e non nocivo.

E' stata inoltre perfezionata una metodologia di purificazione dell'HER che consente l'ottenimento del diolo con un grado di purezza elevato. Tale tecnica prevede l'impiego di acqua (in quantità peraltro modeste) e, quindi, nell'eventualità di un passaggio a scala industriale, non sarebbe particolarmente problematica.

L'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene si caratterizza, quindi, per la sua eco-sostenibilità in quanto, come il resorcinolo dal quale deriva, può essere potenzialmente ricavato da fonti rinnovabili. Inoltre, le procedure di sintesi e di purificazione dell'HER risultano essere di basso impatto ambientale.

L'HER è stato successivamente polimerizzato con diversi diacidi o diesteri aventi caratteristiche differenti (alcuni di questi erano infatti di tipo alifatico, sia lineari che ciclici ed altri di tipo aromatico) usufruendo di due tecniche di polimerizzazione. La prima è una policondensazione allo stato fuso e prevede l'impiego dell'HER purificato, mentre la seconda, chiamata polimerizzazione *one-pot*, evita il passaggio di purificazione del monomero. In entrambi i casi le polimerizzazioni hanno avuto successo: le strutture polimeriche corrispondono a quelle attese ed i pesi molecolari sono risultati elevati.

Le proprietà termiche dei nuovi poliesteri sono state studiate e confrontate tra loro. I materiali sono caratterizzati da una notevole stabilità termica. Inoltre, i polimeri sono quasi tutti amorfi e il valore di  $T_g$  può essere facilmente correlato con le caratteristiche della struttura chimica del materiale stesso.



**PARTE**  
**SPERIMENTALE**



## 5.1. Reagenti

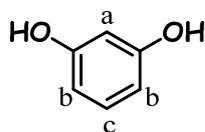
Resorcinolo, etilene carbonato, carbonato di potassio, Doverphos S-9228<sup>®</sup>, Tinuvin 770<sup>®</sup>, acido succinico, dimetil isoftalato, dimetil tereftalato, acido 1,4-cicloesandicarbossilico (contenente il 65 % di isomero *trans* e il 35% di isomero *cis*), 100% *trans* dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato, acido 2,5-furandicarbossilico, butilstagno ossido (MBTO) ed i solventi sono prodotti commerciali e sono stati utilizzati tal quali.

## 5.2. Caratterizzazione dei reagenti e dei prodotti

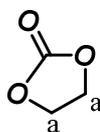
Resorcinolo, etilene carbonato, acido succinico, *trans* dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato, dimetil isoftalato, dimetil tereftalato e tutti i prodotti di reazione sono stati analizzati tramite <sup>1</sup>H-NMR, in una miscela al 2% di 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (esafluoroisopropanolo) deuterato in cloroformio deuterato (CDCl<sub>3</sub>), utilizzando lo spettrometro Varian “Mercury 400” operante a 400 MHz oppure Varian “Inova 600” operante a 600 Hz.

I *chemical shifts* ( $\delta$ ) per <sup>1</sup>H vengono dati in ppm relativamente ai segnali noti del riferimento interno (TMS).

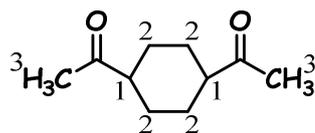
Per indicare la molteplicità sono state usate le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; dd, doppio doppietto; t, tripletto; m, multipletto.



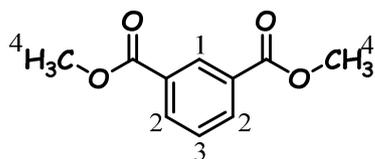
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/ d-esafluoroisopropanolo)  $\delta$ : 7,05 (dd,  $J_1=8,4$  Hz,  $J_2=0,4$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 6,40 (dd,  $J_1=8,4$  Hz,  $J_2=2,6$  Hz, 2H, H<sub>b</sub>), 6,33 (dd,  $J_1=2,6$  Hz,  $J_2=0,4$  Hz, 1H, H<sub>a</sub>). I protoni di tipo ossidrilico non generano segnale nello spettro.



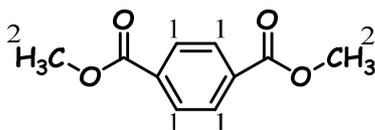
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/ d-esafluoroisopropanolo)  $\delta$ : 4,55 (s, 4H, H<sub>a</sub>).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / d-esafuoroisopropanolo)  $\delta$ : 3,65 (s, 6H,  $\text{H}_3$ ), 2,20-2,33 (m, 2H,  $\text{H}_{1,trans}$ ), 1,95-2,09 (m, 4H,  $\text{H}_{2,trans}$ ), 1,35-1,50 (m, 4H,  $\text{H}_{2,trans}$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / d-esafuoroisopropanolo)  $\delta$ : 8,69 (dd,  $J_1=1,7$  Hz,  $J_2=0,4$  Hz, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,23 (dd,  $J_1=4,6$  Hz,  $J_2=1,7$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7,54 (dd,  $J_1=4,6$  Hz,  $J_2=0,4$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 3,96 (s, 6H,  $\text{H}_4$ ).



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / d-esafuoroisopropanolo)  $\delta$ : 8,10 (s, 4H,  $\text{H}_1$ ), 3,95 (s, 6H,  $\text{H}_2$ ).

I pesi molecolari medi dei polimeri ottenuti sono stati determinati utilizzando un cromatografo HP Series 1100 equipaggiato con una colonna PL gel 5  $\mu\text{m}$  MiniMIX-C (rapporto lunghezza/diametro interno 250 mm / 4,6 mm) e un rivelatore UV. La curva di calibrazione è stata costruita con campioni monodispersi di polistirene. I campioni sono stati sciolti in miscela al 2% di esafuoroisopropanolo in  $\text{CHCl}_3$ .

Le proprietà termiche dei campioni sono state determinate attraverso un calorimetro a flusso di calore DSC-6 (Perkin-Elmer), fornito di accessori per il raffreddamento (Intracooler), che permette un raffreddamento fino a temperatura di  $-70^\circ\text{C}$ . Il DSC-6 è calibrato con standard ad elevata purezza, quali indio e fenantrene.

Sono stati utilizzati i seguenti cicli termici, utilizzando un flusso di azoto (20 cc/min):

- riscaldamento da  $40^\circ\text{C}$  a  $220^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  e isoterma a  $220^\circ\text{C}$  per 2 min (prima scansione);

- raffreddamento da 220°C a -10°C a 20°C/min e isoterma di 10 min a -10°C (raffreddamento);

- riscaldamento da -10°C a 220°C a 10°C/min (seconda scansione).

La prima scansione è servita a cancellare la storia termica del campione. Durante la seconda scansione sono stati misurati la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), il calore specifico ad essa associato ( $\Delta C_p$ ), la temperatura dell'eventuale picco esotermico di cristallizzazione ( $T_{cc}$ ) con la relativa entalpia ( $\Delta H_{cc}$ ), la temperatura di fusione ( $T_m$ ) con la relativa entalpia di fusione ( $\Delta H_m$ ).

Per favorire il processo di cristallizzazione dei diversi campioni, sono state effettuati anche dei cicli termici con raffreddamento a 1°C/min.

Gli spettri IR dei polimeri ottenuti sono stati registrati con uno spettrometro Perkin Elmer Spectrum™ 100 FT-IR.

La stabilità termica dei campioni è stata determinata attraverso analisi termogravimetrica, utilizzando una termobilancia TGA 4000 (Perkin-Elementer). Il materiale è stato analizzato sotto flusso di azoto, riscaldando da 40 a 800°C a 10°C/min. La temperatura di inizio degradazione ( $T_o$ ) (temperatura di onset) e quella corrispondente al massimo della derivata ( $T_d$ ) sono state misurate.

### 5.3. Sintesi e purificazione dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene

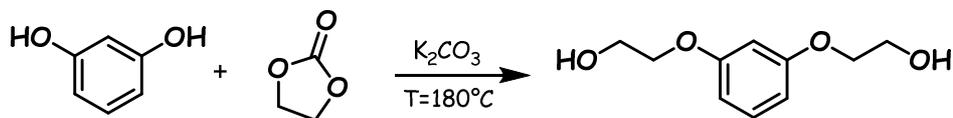
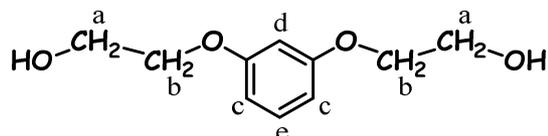


Figura 30: procedura di sintesi dell'1,3-bis(2-idrossietossi)benzene.

In un pallone a tre colli da 250 mL sono stati pesati 16,5 g (150 mmoli) di resorcinolo insieme a 29,0 g (330 mmoli) di etilene carbonato ed a 500 mg di carbonato di potassio ( $K_2CO_3$ ) unitamente a 20 mg di Doverphos S-9228<sup>®</sup> e alla medesima quantità di Tinuvin 770<sup>®</sup>. Queste sostanze sono state lasciate sotto atmosfera d'azoto per qualche minuto per evitare ogni contatto con l'aria. Successivamente è stato montato un refrigerante a bolle ad uno dei tre colli del pallone. Mantenendo l'atmosfera inerte, il pallone è stato posto in un bagno ad olio che garantiva una temperatura di reazione pari a 180°C. Il sistema veniva mantenuto sotto agitazione. La reazione è stata fatta proseguire per un'ora al termine della quale si è proceduto con la purificazione del prodotto.

Nel pallone, in cui il prodotto ottenuto risultava essere ancora caldo, sono stati inseriti 60 mL d'acqua distillata (quantità che risulta essere sufficiente a garantire la completa solubilizzazione a caldo). Si è quindi spento il riscaldamento e atteso che la soluzione raggiungesse la temperatura ambiente senza rimuoverla dal bagno ad olio: tale tecnica consente un raffreddamento molto lento e graduale al termine del quale vengono introdotti dei germi di cristallizzazione per facilitare la formazione dei cristalli. Questi risultano essere dalla dimensione sufficientemente elevata da consentire la filtrazione su filtro Buchner utilizzando della carta da filtro.



$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ / d-esaffluoroisopropanolo)  $\delta$ : 7,18 (dd,  $J_1=8,4$  Hz,  $J_2=0,4$  Hz, 1H,  $H_e$ ), 6,55 (dd,  $J_1=8,4$  Hz,  $J_2=2,6$  Hz, 2H,  $H_c$ ), 6,49 (dd,  $J_1=2,5$  Hz,  $J_2=0,4$  Hz, 1H,  $H_d$ ), 4,07 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $H_a$ ), 3,97 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $H_b$ ). I protoni di tipo ossidrilico non generano segnale nello spettro.

## 5.4. Sintesi dei polimeri

Viene qui di seguito riportata una procedura di sintesi generale; eventuali modifiche a questa verranno riportate in seguito.

In un tubo di reazione Schlenk da 100 mL in cui veniva garantita atmosfera inerte tramite insufflazione d'azoto sono stati introdotti 3,00 g (15,0 mmoli) di 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene purificato tramite cristallizzazione in acqua unitamente al diacido d'interesse (o al corrispettivo dimetil estere) in eccesso del 10% insieme a 335 ppm di MBTO.

Il tubo di reazione Schlenk, in cui è stata garantita un'agitazione tramite ancorotta magnetica, è stato inserito in un bagno di sali fusi ed è stata eseguita una rampa di temperatura che prevedeva il passaggio da 200°C a 240°C in sei ore (più precisamente nelle prime quattro ore la temperatura è stata aumentata di 10°C all'ora fino al raggiungimento di 240°C, dopodichè la temperatura è stata mantenuta a questo valore per due ore).

Al termine di questa rampa di temperatura, effettuata alla pressione atmosferica, il contenuto della fiala è stato sottoposto ad uno stadio di vuoto per il quale è stata seguita una rampa di pressione alla temperatura di 240°C. Essa prevedeva che la pressione venisse mantenuta intorno al valore di 60 mBar per sessanta minuti e che venisse progressivamente calata con una velocità pari a circa 10 mBar ogni 10 minuti fino al raggiungimento del valore di 20 mBar; da 20 mBar la pressione è stata diminuita di 5 mBar ogni dieci minuti fino al valore di 5 mBar, oltre al quale è stata abbassata con una velocità di 0,5 mBar fino minimo consentito dalla strumentazione, in genere di circa 0,5 mBar. Una volta raggiunto quest'ultimo valore il polimero veniva mantenuto a questo valore di pressione per sessanta minuti.

Come in precedenza accennato nel caso della sintesi di alcuni polimeri sono state effettuate delle modifiche alla procedura generale:

- Impiego dell'acido succinico

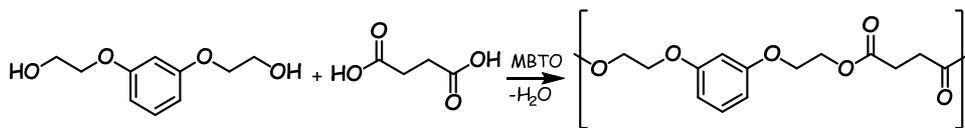
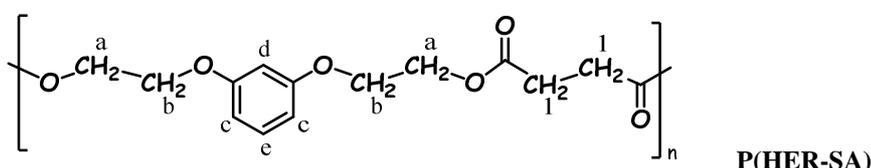


Figura 31: sintesi del polimero **P(HER-SA)**.

La polimerizzazione è stata svolta su una scala di un ordine di grandezza maggiore, in particolare sono state introdotte 134 mmoli di 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene. Il diacido è presente in questo caso con un eccesso del 20% perché particolarmente volatile.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{d}$ -esafluoroisopropanolo)  $\delta$ : 7,18 (dd,  $J_1=8,4$  Hz,  $J_2=0,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_e$ ), 6,53 (dd,  $J_1=8,4$  Hz,  $J_2=2,5$  Hz, 2H,  $\text{H}_c$ ), 6,47 (dd,  $J_1=2,5$  Hz,  $J_2=0,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_d$ ), 4,39 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_a$ ), 4,15 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ), 2,73 (s, 4H,  $\text{H}_1$ ).

- Impiego del *trans*-dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato

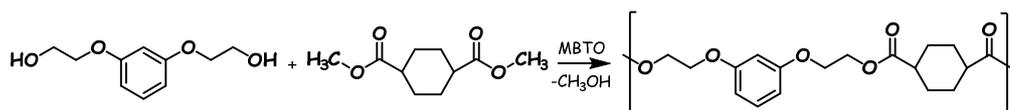
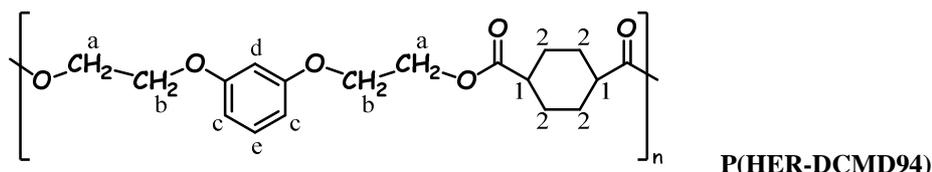


Figura 32: sintesi del polimero **P(HER-DMCD94)**.

Il numero di millimoli di 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene utilizzato per questa polimerizzazione è pari a 15,7. Il catalizzatore è stato inserito in quantità pari a circa 600 ppm.

La temperatura è stata mantenuta al di sotto di  $220^\circ\text{C}$  in quanto si era a conoscenza del fatto che a temperature maggiori di questa il diestere isomerizza portandosi alla composizione prevista dalla miscela termodinamica. Il polimero è stato quindi mantenuto a  $220^\circ\text{C}$  alla pressione atmosferica per quattro ore, dopodichè è stata effettuata la rampa di pressione sempre a questa temperatura.



Il polimero ottenuto presenta una percentuale di isomeri *trans* pari al 94%.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{d}$ -esafluoroisopropanolo)  $\delta$ : 7,18 (dd,  $J_1=7,7$  Hz,  $J_2=0,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_e$ ), 6,52 (dd,  $J_1=7,7$  Hz,  $J_2=2,0$  Hz, 2H,  $\text{H}_c$ ), 6,46 (dd,  $J_1=2,0$  Hz,  $J_2=0,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_d$ ), 4,40 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_a$ ), 4,14 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ), 2,48-2,58 (m, 1H,  $\text{H}_{1,cis}$ ), 2,26-2,38 (m, 1H,  $\text{H}_{1,trans}$ ), 1,98-2,11 (m, 4H,  $\text{H}_{2,trans}$ ), 1,85-1,93 (m, 4H,  $\text{H}_{2,cis}$ ), 1,61-1,75 (m, 4H,  $\text{H}_{2,cis}$ ), 1,36-1,51 (m, 4H,  $\text{H}_{2,trans}$ ).

- Impiego dell'acido *trans*-1,4-cicloesandicarbossilico (65% *trans*, 35% *cis*)

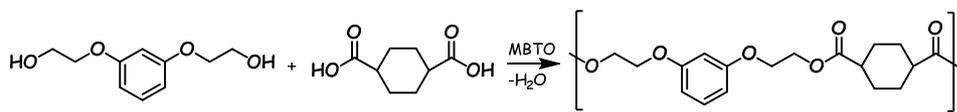
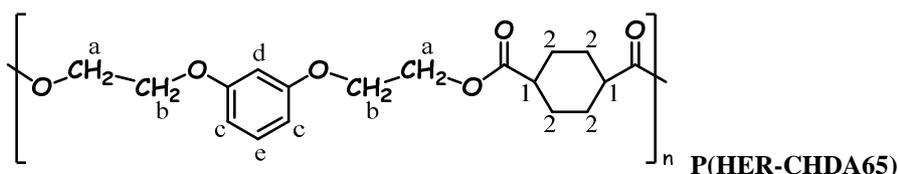


Figura 33: sintesi del polimero **P(HER-CHDA65)**.

In questo caso sono state impiegate 18,5 mmoli (3,66 g) di 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene. Il polimero è stato mantenuto al massimo grado di vuoto per dieci ore e non per sessanta minuti.



Il polimero ottenuto presenta una percentuale di isomeri *trans* pari al 65%, corrispondente a quella del diacido di partenza.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{d}$ -esafluoroisopropanolo)  $\delta$ : 7,22-7,14 (m, 1H,  $\text{H}_e$ ), 6,55 (dd,  $J_1=7,9$  Hz,  $J_2=1,9$  Hz, 2H,  $\text{H}_c$ ), 6,42 (dd,  $J_1=1,9$  Hz,  $J_2=0,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_d$ ), 4,45 (t,  $J_t=4,4$  Hz, 4H,  $\text{H}_a$ ), 4,19 (t,  $J_t=4,4$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ), 2,46-2,55 (m, 1H,  $\text{H}_{1,cis}$ ), 2,26-2,37 (m, 1H,  $\text{H}_{1,trans}$ ), 2,00/2,10 (m, 4H,  $\text{H}_{2,trans}$ ), 1,85/1,95 (m, 4H,  $\text{H}_{2,cis}$ ), 1,62/1,78 (m, 4H,  $\text{H}_{2,cis}$ ), 1,37/1,50 (m, 4H,  $\text{H}_{2,trans}$ ).

- Impiego del dimetil isoftalato

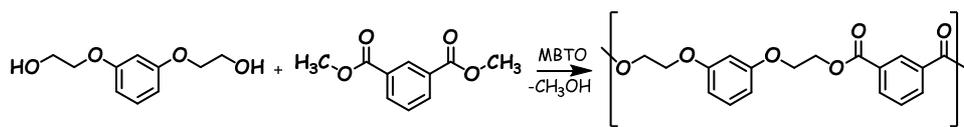
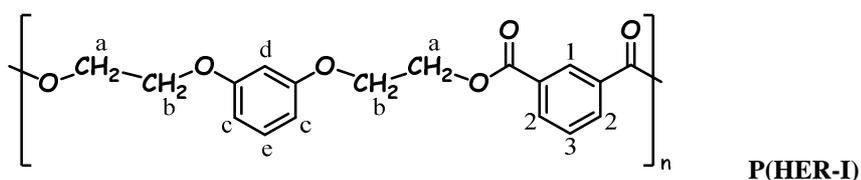


Figura 34: sintesi del polimero **P(HER-I)**.

Il polimero è stato mantenuto al massimo grado di vuoto per tre ore e non per sessanta minuti.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{d}$ -esafluoroisopropanolo)  $\delta$ : 8,63-8,68 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ), 8,22 (dd,  $J_1=4,9$  Hz,  $J_2=1,8$  Hz, 2H,  $\text{H}_2$ ), 7,53 (dd,  $J_1=4,9$  Hz,  $J_2=0,3$  Hz, 1H,  $\text{H}_3$ ), 7,24-7,16 (m, 1H,  $\text{H}_e$ ), 6,53-6,59 (m, 3H,  $\text{H}_c + \text{H}_d$ ), 4,66 (t,  $J_t=4,8$  Hz, 4H,  $\text{H}_a$ ), 4,29 (t,  $J_t=4,8$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ).

- Impiego del dimetil tereftalato

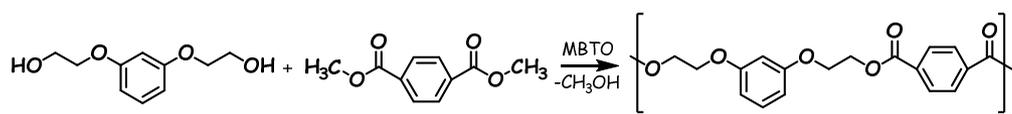
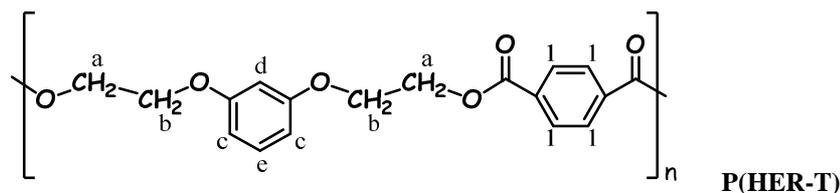


Figura 35: sintesi del polimero **P(HER-T)**.

In questo caso il numero di moli di 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene impiegate corrisponde a 5,75 mmoli (1,14 g). Il catalizzatore è stato inserito in quantità pari a circa 600 ppm.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / d-esafuoroisopropanolo)  $\delta$ : 8,08 (s, 4H,  $\text{H}_1$ ), 7,13-7,19 (m, 1H,  $\text{H}_e$ ), 6,49-6,60 (m, 3H,  $\text{H}_c + \text{H}_d$ ), 4,66 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_a$ ), 4,29 (t,  $J_t=4,7$  Hz, 4H,  $\text{H}_b$ ).

#### - Impiego dell'acido 2,5-furandicarbossilico

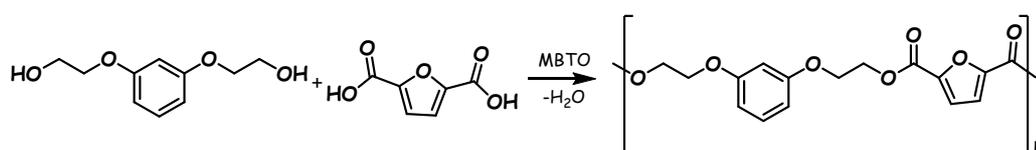
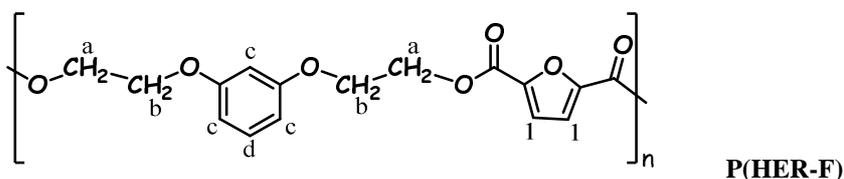


Figura 36: sintesi del polimero **P(HER-F)**.

I rapporti molarli fra i due monomeri prevedevano un eccesso molare pari al 10% dell'HER e non del diacido perché vi è maggior possibilità che sia il primo dei due ad evaporare a causa della volatilità più elevata. Il catalizzatore è stato inserito in quantità pari a circa 600 ppm. La rampa di temperatura è stata eseguita come per la polimerizzazione del 1,3-bis(2-idrossietossi)benzene insieme al *trans*-dimetil 1,4-cicloesano dicarbossilato. Il polimero è stato mantenuto al massimo grado di vuoto per novanta minuti e non per sessanta minuti.



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ / d-esafuoroisopropanolo)  $\delta$ : 7,25 (s, 2H,  $\text{H}_1$ ), 7,13-7,19 (m, 1H,  $\text{H}_e$ ), 6,49-6,60 (m, 3H,  $\text{H}_c + \text{H}_d$ ), 4,55-4,66 (m, 4H,  $\text{H}_a$ ), 4,18-4,32 (m, 4H,  $\text{H}_b$ ).

## 5.5. Procedura *one-pot*

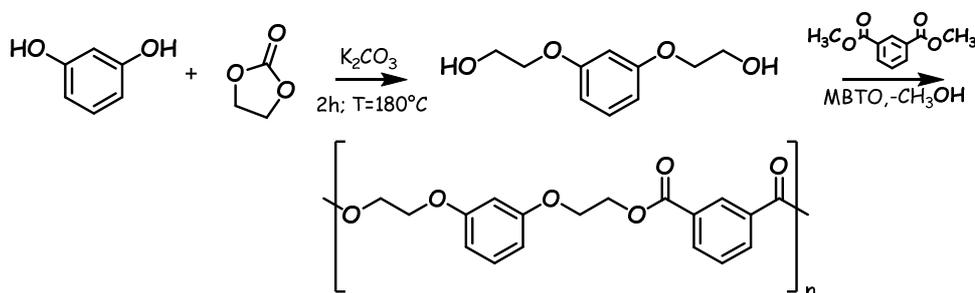


Figura 37: sintesi *one-pot* del polimero **P(HER-I)**.

In un reattore di polimerizzazione a tre colli è stata garantita un'atmosfera inerte tramite insufflazione d'azoto; nello stesso sono stati introdotti 33,0 g (300 mmoli) di resorcinolo unitamente a 58,1 g (660 mmoli) di etilene carbonato (che corrispondono ad un eccesso molare di questo del 10%) ed a 500 mg di  $K_2CO_3$ . Sono stati altresì inseriti 40 mg di Doverphos S-9228<sup>®</sup> e la medesima quantità di Tinuvin 770<sup>®</sup>. Il contenuto del reattore è stato lasciato sotto atmosfera d'azoto per qualche minuto per evitare ogni contatto con l'aria. Successivamente è stato montato un refrigerante a bolle ad uno dei tre colli del cielo del reattore e, mantenendo l'atmosfera inerte, quest'ultimo è stato posto in un bagno di sali fusi che garantiva una temperatura di reazione pari a  $180^\circ C$ . Il sistema veniva mantenuto sotto agitazione. La reazione è stata fatta proseguire per due ore al termine delle quali è stato effettuato un prelievo del contenuto del reattore e questo è stato analizzato con tecnica  $^1H$ -NMR.

Nel medesimo reattore (in cui era sempre presente un'atmosfera inerte e veniva garantita un'agitazione meccanica) sono stati inseriti 64,1 g (330 mmoli) di dimetil isoftalato unitamente a 335 ppm di MBTO. A partire dall'inserimento del diestere è stata eseguita una rampa di temperatura che prevedeva il passaggio da  $200^\circ C$  a  $240^\circ C$  in sei ore (più precisamente nelle prime quattro ore la temperatura è stata aumentata di  $10^\circ C$  all'ora fino al raggiungimento di  $240^\circ C$ , dopodiché la temperatura è stata mantenuta a questo valore per due ore).

Al termine di questa rampa di temperatura, effettuata alla pressione atmosferica, il contenuto del reattore è stato sottoposto ad uno stadio di vuoto per il quale è stata seguita una rampa di pressione alla temperatura di  $240^\circ C$ . Essa prevedeva che la pressione venisse mantenuta intorno al valore di 60 mBar per sessanta minuti e che venisse calata

progressivamente con una velocità pari a 10 mBar ogni 10 minuti fino al raggiungimento del valore di 20 mBar; da 20 mBar la pressione è stata diminuita di 5 mBar ogni dieci minuti fino al valore di 5 mBar, oltre al quale è stata abbassata con una velocità di 0,5 mBar fino a 0,5 mBar. Una volta raggiunto quest'ultimo valore il polimero veniva mantenuto in queste condizioni di pressione per nove ore, ossia fino a quando non si è più osservata la formazione di un distillato.



# **RINGRAZIAMENTI**



## **6. Ringraziamenti**

- ✚ Desidero innanzitutto ringraziare sentitamente, per la disponibilità dimostratami nel seguirmi nella realizzazione di questa tesi, il Prof. Daniele Caretti e la Prof.ssa Annamaria Celli;
- ✚ Un sentito grazie anche a Claudio, che si è sempre dimostrato disponibile nel chiarire i miei dubbi e nel darmi degli utili consigli;
- ✚ Un grazie veramente speciale ai miei genitori, per il loro sostegno materiale in questo percorso di studi, ma soprattutto per il fatto di avermi sempre incoraggiata, spinta ad andare avanti anche nei momenti più critici e sempre sostenuta nelle mie scelte. Babbo e Mami, se sono giunta a questo traguardo è anche grazie al vostro prezioso sostegno.
- ✚ Veramente grazie anche ad Alessio, che spesso è stato paziente nel sorbirsi tutti i miei sfoghi e le mie lamentele riguardanti l'università. Alessio, anche il tuo supporto ed i tuoi consigli sono stati di fondamentale importanza nel consentirmi il raggiungimento di questo traguardo.
- ✚ In generale, grazie a chiunque abbia creduto nelle mie risorse e nelle mie potenzialità.