

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Effetto della lunghezza di ramificazione sulle
proprietà finali di copolimeri statistici ottenuti
da fonte rinnovabile**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Valerio Vannozzi

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORE

Prof.ssa Nadia Lotti

Dott.ssa Michelina Soccio

Ing. Giulia Guidotti

Indice

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	4
1.1 Packaging alimentare	4
1.2 Tipologie di confezionamento nel packaging alimentare	9
1.2.1 <i>Atmosfera interna modificata</i>	10
1.3 Fenomeni di trasporto	12
1.3.1 <i>Parametri che influenzano la permeabilità</i>	15
1.4 Impatto ambientale delle materie plastiche	19
1.5 Bioplastiche	24
1.5.1 <i>Polimeri da amido (Starch)</i>	27
1.5.2 <i>PLA (Acido polilattico)</i>	30
1.5.3 <i>Poliidrossialcanoati (PHA)</i>	32
1.5.4 <i>Polimeri celluloseici</i>	35
1.5.5 <i>Lignina</i>	36
1.5.6 <i>Altri poliesteri da monomeri (ottenuti da fonte rinnovabile)</i>	37
1.6 Tecniche di sintesi dei poliesteri	42
1.6.1 <i>Policondensazione</i>	42
1.7 Copolimerizzazione	43
1.7.1 <i>Copolimeri statistici</i>	45
1.8 Stato dell'arte su Poli(butilene succinato) e Poli(butilene trans-1,4-cicloesandicarbossilato)	49
1.8.1 <i>Poli(butilene succinato) PBS</i>	49
1.8.2 <i>Poli(butilene trans- 1,4-cicloesanoato) PBCE</i>	54
CAPITOLO 2: SCOPO	56
CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI	58
3.1 Materiali	58
3.2 Sintesi	60
3.3 Caratterizzazione Molecolare	62
3.3.1 <i>Risonanza magnetica nucleare (NMR)</i>	62
3.3.2 <i>Cromatografia a permeazione su gel (GPC)</i>	65
3.4 Realizzazione di film mediante pressofusione	67
3.5 Analisi diffrattometrica a Raggi X (WAXS)	69
3.6 Caratterizzazione termica	71
3.6.1 <i>Calorimetria a scansione differenziale (DSC)</i>	71
3.6.2 <i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	74

3.7 Caratterizzazione meccanica	75
3.8 Proprietà barriera	78
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE	82
4.1 Omopolimero PBS e copolimeri PBS_mBEPS_n, PBS_mNS_n	82
4.1.1 Caratterizzazione molecolare.....	82
4.1.2 Caratterizzazione termica e strutturale.....	85
4.1.3 Diffrazione WAXS	89
4.1.4 Caratterizzazione meccanica	91
4.1.5 Proprietà barriera	93
4.2 Omopolimero PBCE e copolimeri $PBCE_mBEPCE_n$, $PBCE_mNCE_n$ e $PBCE_mBEPCE_n_{ct}$	94
4.2.1 Caratterizzazione molecolare.....	95
4.2.2 Caratterizzazione termica e strutturale.....	99
4.2.3 Diffrazione a Raggi X.....	103
4.2.4 Caratterizzazione Meccanica	105
4.2.5 Proprietà barriera	107
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI	110
BIBLIOGRAFIA	112

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1 Packaging alimentare

Oggetto materiale della produzione industriale, l'imballaggio è diventato uno degli artefatti essenziali nel quadro della mitologia alimentare, un tramite per osservare la natura dei rapporti sociali di coloro che si cibano, nonché, la strutturazione dell'universo simbolico di un'intera comunità. Ci si trova di fronte a un oggetto che ha assunto, in particolare nel Novecento, un vero e proprio ruolo da deuteragonista sulla scena della cultura alimentare e che lo ha interpretato facendo convergere su di sé una molteplicità di funzioni. L'imballaggio nasce con il declino progressivo delle società rurali semi-autarchiche, con lo sviluppo del commercio urbano e con la nascita e il consolidamento del tessuto industriale e della rete distributiva. La sua introduzione segna, infatti, il superamento della società di tipo rurale tradizionale, flebilmente specializzata, in cui l'autoproduzione e l'autoconsumo giocavano un ruolo essenziale e, in cui il modo di vita risultava ritmato dalle stagioni e dalle loro differenti attività, ma soprattutto segna il passaggio dall'alimento sfuso a quello confezionato e predetermina il passaggio dal prodotto artigianale al prodotto industriale. La sua conseguente evoluzione in prodotto seriale, rappresenta uno dei momenti più delicati di un lungo processo di trasformazione. Quella del packaging è una storia fatta di cose epocalmente rilevanti, di fenomeni anticipatori, di innovazioni, ma anche una storia caratterizzata da fenomeni permanenti che si trasformano poi in forme della tradizione, in archetipi. Vediamo come la storia dell'imballaggio alimentare sia quindi una storia di recipienti antichi, che rimangono costantemente sullo sfondo, pur lasciando di fatto spazio all'entrata in scena di confezioni tecnologicamente sempre più avanzate, per arrivare a formare un modello di dispositivo che media la relazione con il cibo, un modello del saper fare.

Il packaging è lo strumento che rende disponibile nel tempo e nello spazio ogni sorta di prodotto. Tra il contenuto e il contenitore si crea una **simbiosi** che dà vita a un nuovo soggetto: il "prodotto confezionato". Ma per avere una simbiosi perfetta è necessario che il packaging svolga al meglio almeno 4 principali funzioni:

- Contenere il prodotto;
- Proteggerlo da possibili traumi o alterazioni provocate dall'ambiente esterno;
- Conservarlo o preservarne le caratteristiche ottimali;
- Presentarlo adeguatamente, fornendo informazioni fondamentali: ingredienti, data di scadenza, etc.

A queste se ne aggiunge una quinta: presentare sè stesso, dunque essere accattivante ai fini del marketing.

Tra le funzioni descritte una però sovrasta le altre per importanza: quella di preservare in modo sicuro le caratteristiche ottimali dell'alimento (*shelf-life*), per aumentare la probabilità che venga consumato e che quindi non vada disperso. Quasi tutti gli alimenti tenuti in condizioni ambientali (non imballati) subiscono un decadimento, in alcuni casi anche molto veloce. Il packaging limita questo decadimento riducendo le perdite, e i "packaging attivi" di ultima generazione, interagendo positivamente con l'alimento, ne incrementano ulteriormente la vita. Ciò garantisce all'acquirente una maggiore qualità, accessibilità e disponibilità.

Gli imballaggi assumono dunque un ruolo di primaria importanza all'interno di un sistema coordinato con cui si preparano le merci per il trasporto, la distribuzione, la conservazione, la commercializzazione ed il consumo. Il tutto a costi il più possibile contenuti, per poter essere competitivi sul mercato.

Tecnicamente esistono vari livelli di imballaggio:

- 1) Imballaggio primario (confezionamento): posto a diretto contatto con il prodotto, ha sia una funzione di protezione chimico-fisica dai fattori ambientali che possono provocare degradazione del prodotto, sia una funzione conservativa delle caratteristiche del prodotto stesso (per esempio umidità, aromi caratteristici e proprietà organolettiche);
- 2) Imballaggio secondario (imballaggio): è l'involucro esterno del contenitore, che deve garantire al prodotto protezione meccanica durante le operazioni di trasporto e immagazzinamento;
- 3) Imballaggio terziario (carico pallettizzato): è costituito da unità che facilitano la spedizione, il trasporto, la pallettizzazione.

Questi ultimi due hanno unicamente il compito di facilitare il trasporto del prodotto.

Le funzioni pratiche che un imballaggio deve svolgere durante il suo ciclo di vita sono:

- contenere il prodotto;
- proteggerlo e conservarlo;
- facilitarne la distribuzione.

Come menzionato sopra, l'imballaggio riveste anche un'importante funzione di marketing: spesso infatti le differenze qualitative tra i prodotti per il consumo di massa non sono evidenti al consumatore, ragion per cui il design della confezione diventa un elemento

cruciale nella scelta: essa deve infatti attirare il consumatore, descrivere le caratteristiche del prodotto e dare un'impressione generale favorevole.

I materiali impiegati per la realizzazione di imballaggi sono diversi: vetro, metallo, carta e plastica. La scelta dell'uno o dell'altro viene effettuata sulla base della loro idoneità ad entrare in contatto col prodotto e alle loro particolari caratteristiche fisiche e meccaniche.

Vetro

È il principale materiale per la conservazione dei prodotti alimentari. Le sue caratteristiche sono trasparenza, igienicità, inerzia chimica, impermeabilità e stabilità. Di facile lavorazione, è interamente riciclabile senza alcun problema di produzione o di degradazione qualitativa, oltre ad essere economico grazie all'abbondanza delle materie prime ed alla facilità di riciclo. I principali svantaggi sono invece la fragilità ed il peso, che gravano sui costi di trasporto, oltre ai costi in termini di energia termica necessaria per la sua produzione.

Metallo

Gli imballaggi metallici mostrano prestazioni tecniche eccellenti e sono facilmente riciclabili. L'alluminio, per esempio, è leggero, flessibile, robusto, con basso peso e di perfetta tenuta; presenta inoltre sia un'ottima conducibilità termica sia un'ottima resistenza a basse temperature. Anche se reso inossidabile, è però soggetto a corrosione.

Carta

Gli imballaggi in materiale cartaceo sono molto diffusi sia per i bassi costi di produzione che per la possibilità di riciclo. La carta è leggera, flessibile, ma anche rigida e resistente; di contro è caratterizzata da scadenti proprietà barriera nei confronti dei gas, scarsa resistenza all'umidità e limitata resistenza meccanica.

Con l'avvento delle materie plastiche si è creato un nuovo tipo di imballaggio: il multistrato (poliaccoppiato), che consente di unire le proprietà della carta con quelle della plastica ampliando notevolmente le prestazioni e i campi di utilizzo.

Plastica

Fra tutti gli imballaggi, quelli in plastica sono i più recenti, dal momento che il loro impiego è iniziato negli anni settanta, con l'avvento delle bottiglie in polietilentereftalato (PET).

Grazie al basso costo di produzione, alla facilità di lavorazione, alla possibilità di modificarne le caratteristiche secondo le esigenze e al basso peso specifico che permette un notevole risparmio nel costo di trasporto, la produzione mondiale di packaging in materiali plastici è passata dal 2015 al 2016 da 322 milioni di tonnellate a 335 milioni di tonnellate, mentre quella europea da 58 a 60 milioni di tonnellate (Figura 1.1). I valori includono termoplastici, poliuretani, termoindurenti, elastomeri adesivi, rivestimenti, sigillanti e fibre in polipropilene, ma non PET, poliammidi e fibre poliacriliche, come evidenziato in Figura 1.2 dove sono indicati i campi di applicazione.



Figura 1.1 Produzione mondiale ed europea dei materiali plastici (dati Plastic Europe).

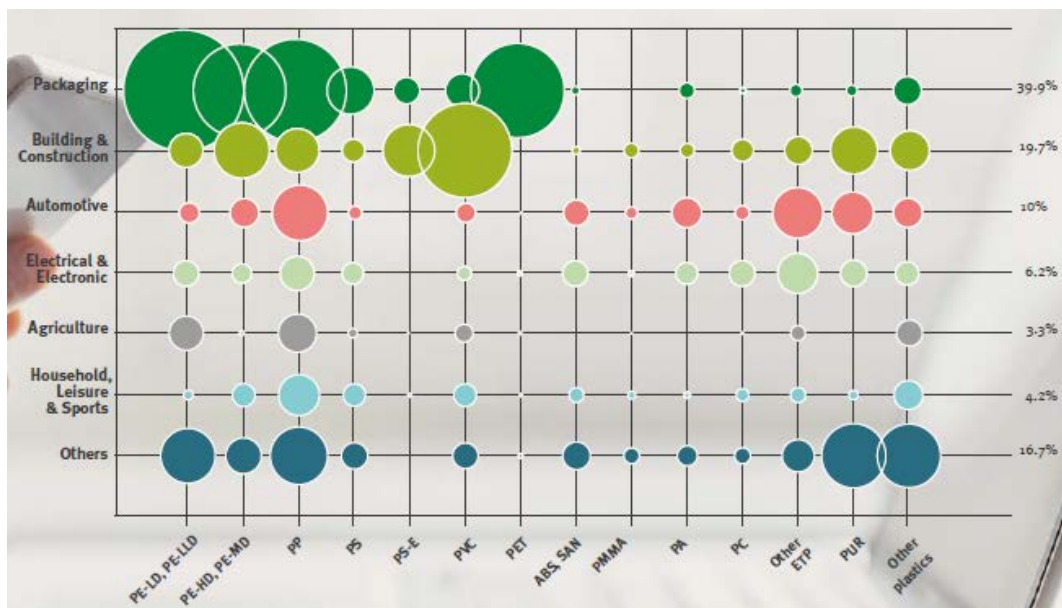


Figura 1.2 Principali settori d'impiego delle materie plastiche suddivisi per tipologie in Europa (dati Plastic Europe).

Dal grafico riportato in Figura 1.3 emerge come le materie plastiche abbiano conquistato una buona fetta di mercato, raggiungendo già nel 2012 il 37% del mercato complessivo degli imballaggi.

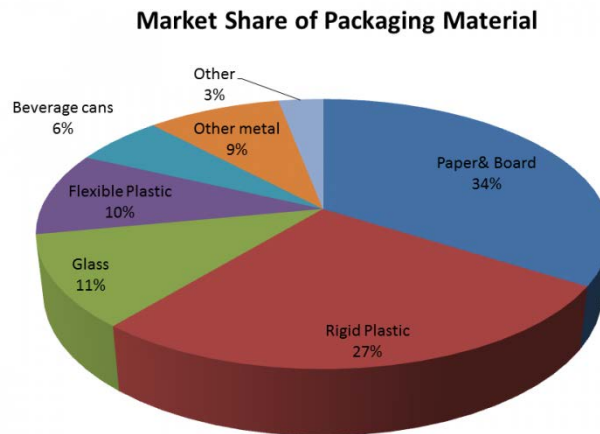


Figura 1.3 Suddivisione del mercato dei materiali impiegati nel packaging nell'anno 2012.

La crescente popolarità di questi materiali è dovuta anche al loro utilizzo nei confezionamenti usa-e-getta, basti pensare che metà della plastica prodotta diventa rifiuto nel giro di non oltre quattro anni (Figura 1.4).

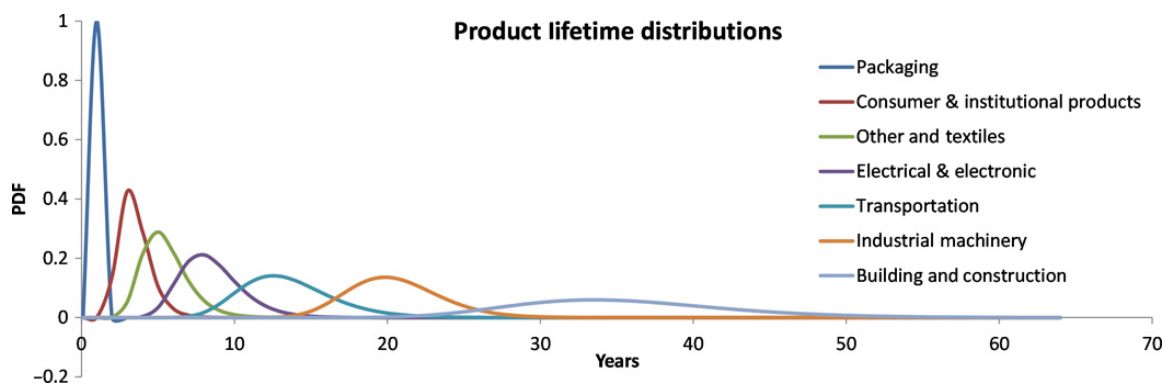


Figura 1.4 Ciclo di vita di alcuni materiali di uso comune.

Le caratteristiche principali del packaging in plastica sono la durezza, la resistenza ad acidi e basi, la facile lavorabilità, e la possibilità di mutarne le proprietà in funzione dell'impiego previsto, che ne consentono un ampio utilizzo in diversi settori. Il problema delle materie plastiche convenzionali è la non-biodegradabilità, oltre al fatto che i bassi costi di produzione ne rendono economicamente non conveniente il riciclo.

1.2 Tipologie di confezionamento nel packaging alimentare

A differenza dei prodotti inerti, gli alimenti sono sistemi dinamici con una *shelf-life* limitata e con proprietà molto specifiche. Il *packaging* rappresenta dunque un fattore chiave per la loro ottimale conservazione: da materiale usato come semplice contenitore, l'imballaggio si è trasformato sempre più in un mezzo in grado di ridurre la velocità di decadimento qualitativo del prodotto, proteggendolo dalla contaminazione microbiologica e chimica, e garantendone allo stesso tempo il mantenimento delle proprietà strutturali, organolettiche e nutrizionali.

Le proprietà caratteristiche dell'alimento, durante la sua conservazione, possono andare incontro ad alterazioni causate da reazioni enzimatiche, chimiche, e fisiche, e possono inoltre subire attacchi da parte di microrganismi come batteri e funghi.

Le reazioni chimiche causano l'alterazione delle qualità nutritive e sensoriali (come sapore, odore, colore) dell'alimento; tra le principali vi sono l'ossidazione dei lipidi e l'imbrunimento non-enzimatico. La prima è una reazione autocatalitica dell'ossigeno, il quale tramite la produzione di radicali liberi provoca l'irrancidimento dell'alimento, che assume quindi un odore sgradevole ed un sapore acido. L'imbrunimento non-enzimatico consiste invece nella "reazione di Maillard", che avviene durante la cottura, e si articola in tre fasi consecutive: la prima consiste in una reazione di condensazione tra zuccheri riducenti e ammine; questa fase non presenta effetti visibili ma causa una degradazione di amminoacidi essenziali, come ad esempio la lisina. La seconda prevede la perdita della parte azotata della molecola con la formazione, tramite enolizzazioni, ciclizzazioni, e perdita di acqua, di composti ciclici ed eterociclici, come pirrolo e pirazina, oltre che molecole volatili. I prodotti di queste reazioni conferiscono all'alimento il tipico odore di cibo cotto. Nella terza ed ultima fase si ha la polimerizzazione delle specie a basso peso molecolare formatesi nelle reazioni precedenti, in cui vengono prodotte sostanze e pigmenti che inscuriscono l'alimento portando la sua colorazione verso tonalità marroni.

Tra le altre reazioni chimiche che alterano le proprietà nutritive dell'alimento vanno menzionate la degradazione delle vitamine, la denaturazione delle proteine, l'idrolisi dei mono e polisaccaridi e la degradazione dei pigmenti. Per limitare tali fenomeni l'imballaggio deve essere in grado di controllare uno o più dei seguenti fattori: la composizione dei gas attorno all'alimento (atmosfera interna a ridotto contenuto di ossigeno), l'attività dell'acqua, l'umidità relativa (RH), il pH, la luce e la temperatura.

Le principali alterazioni fisiche che comportano un deterioramento della proprietà dell'alimento sono invece: perdite di consistenza, di solubilità e di acqua, flocculazione, coalescenza e instabilità delle emulsioni. Per quanto riguarda i cambiamenti causati dalla perdita di acqua, essi possono essere arginati controllando i valori di vapore acqueo; la crescita microbica può essere invece minimizzata grazie alla capacità dell'imballaggio di controllare la variazione di fattori come la miscela di gas interni alla confezione, il pH e la migrazione dei nutrienti. Dal momento che tutte queste alterazioni non avvengono indipendentemente le une dalle altre, controllando le reazioni chimiche e la crescita microbica è possibile migliorare la stabilità fisica e viceversa.

1.2.1 Atmosfera interna modificata

Una pratica largamente usata per prolungare la *shelf life* degli alimenti che presentano sistemi enzimatici operativi, è quella di modificare l'atmosfera interna alla confezione (MAP, ovvero *modified atmosphere packaging*), al fine di garantire una composizione di gas ottimale per massimizzare i tempi di conservazione.

Le modifiche dell'atmosfera interna possono essere di tipo attivo o passivo: nel primo caso si procede insufflando una miscela di gas appositamente scelta prima che la confezione venga sigillata (MAP), nel secondo caso invece le modifiche dei gas interni avvengono come conseguenza della respirazione dell'alimento e/o del metabolismo dei microrganismi associati al prodotto. Ad esempio, nelle confezioni di frutta e verdura la permeabilità ai gas dell'imballaggio dovrebbe consentire l'ingresso di ossigeno dall'esterno, per evitare la creazione di ambienti anaerobici e consentire la respirazione degli alimenti, permettendo allo stesso tempo la diffusione verso l'esterno della CO₂ e dell'etilene prodotti dal cibo stesso, per evitarne l'accumulo. Questo secondo sistema ad atmosfera di conservazione modificata è chiamato MAS (*modified atmosphere storage*) e prevede la regolazione continua della miscela gassosa per mantenere la concentrazione ottimale di tutti i componenti all'interno di un intervallo di tolleranza abbastanza ristretto.

I gas usati per modificare la miscela interna alla confezione sono anidride carbonica, azoto e ossigeno. L'anidride carbonica, CO₂, è un gas incolore dall'odore leggermente pungente se presente in alte concentrazioni, ed è il più usato per la conservazione dei cibi grazie alle sue proprietà batteriostatiche e fungicide; si dissolve velocemente nei cibi grassi e in acqua, formando specie carbonato che abbassano il pH. Come per tutti i gas, la diminuzione di temperatura porta ad un aumento di solubilità, che migliora le qualità antibatteriche ma che porta ad una diminuzione di pressione interna: per evitare tale inconveniente, che

potrebbe provocare un collasso delle confezioni più morbide, vengono utilizzate miscele di CO₂ e N₂.

L'azoto, N₂, è un gas inerte, inodore, insapore, meno denso dell'aria e con una bassa solubilità in acqua e nei cibi. Esso viene impiegato come riempitivo nelle MAP per contrastare il collasso causato dall'elevata solubilità della CO₂; possiede inoltre un effetto indiretto nella conservazione, ritardando la respirazione aerobica dei microrganismi.

L'ossigeno, O₂, è un gas inodore, insapore, e dalla bassa solubilità in acqua, che promuove diverse reazioni degradative degli alimenti oltre che il deterioramento ad opera di batteri e funghi. Per questi motivi viene preferibilmente rimosso o comunque ridotto il più possibile, eccezion fatta per le confezioni di frutta e verdura, che ne necessitano per la respirazione. L'ossigeno inoltre aiuta a mantenere, per quanto possibile, la colorazione rossa della carne fresca.

Le miscele di gas utilizzate per alimenti deperibili sono composte dalla più elevata percentuale di CO₂ possibile, limitata solo dall'effetto collassante precedentemente illustrato: in relazione alla tipologia di alimento, la quantità di CO₂ varia tra il 30 ed il 60%, mentre quella di N₂ tra il 40 ed il 70%; in particolare, nel caso di cibi che subiscono ossidazione dei lipidi si usano miscele CO₂/N₂ o 100% N₂, mentre per cibi che respirano è importante mantenere livelli di CO₂ non troppo alti e livelli di O₂ non troppo bassi, al fine di prevenire i meccanismi di respirazione anaerobica.

Oltre alla MAP, per preservare un ottimale stato degli alimenti risulta altrettanto importante risulta ottimale la conservazione refrigerata a temperature comprese tra -1° e +7°C. Infatti, le basse temperature aiutano a ritardare:

- la crescita microbica;
- le attività metaboliche post-raccolta o post-macellazione;
- le reazioni chimiche deteriorative come ossidazione dei lipidi, degradazione dei pigmenti caratteristici, reazioni di imbrunimento ossidativo (catalizzate o meno da enzimi);
- perdita di proprietà organolettiche.

Alla luce di tutte queste complesse dinamiche che intercorrono tra i cibi e l'atmosfera in cui vengono conservati, nonché delle problematiche legate alla reperibilità, all'impatto ambientale ed alle caratteristiche fisico-meccaniche dell'imballaggio, risulta oltremodo necessario che i materiali impiegati nel *packaging* alimentare presentino alcune fondamentali caratteristiche:

- proprietà di “barriera” nei confronti di gas e vapori tra l’ambiente esterno e l’interno della confezione;
- assenza di migrazione dall’imballaggio di agenti chimici dannosi per la salute del consumatore (inchiostri, solventi, elasticizzanti, additivi, ecc...), specialmente se gli alimenti sono a diretto contatto con l’imballaggio stesso;
- proprietà ottiche (trasparenza, brillantezza, colore) stabili nel tempo e non soggette a modifiche dovute a variazioni di temperatura, umidità, esposizione a radiazioni elettromagnetiche e ionizzanti, che potrebbero rendere il materiale inadeguato all’uso per cui è destinato, per motivi di carattere strutturale o estetico;
- buone proprietà meccaniche, che ne permettano la lavorabilità e la trasportabilità;
- facilità nello smaltimento, nel riciclo o nel riutilizzo/compostaggio.

1.3 Fenomeni di trasporto

Nel 1831, Mitchell fu il primo ad osservare che, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, gas diversi permeavano con velocità diverse attraverso una membrana di gomma naturale. Successivamente, Graham effettuò altri studi che lo portarono alla descrizione del fenomeno di permeazione tramite il modello “*solution-diffusion*” che ancora oggi è alla base della teoria sui fenomeni di trasporto.

Tale modello prevede che il processo di permeazione di molecole a basso peso molecolare attraverso una membrana polimerica sottoposta ad un gradiente di concentrazione, sia articolato in tre fasi (Figura 1.5):

1. Adsorbimento, che consiste nello scioglimento del penetrante nella zona ad alta concentrazione di gas;
2. Diffusione: si verifica quando il penetrante attraversa la membrana;
3. Desorbimento, che avviene quando il penetrante evapora nella zona a bassa concentrazione di gas.

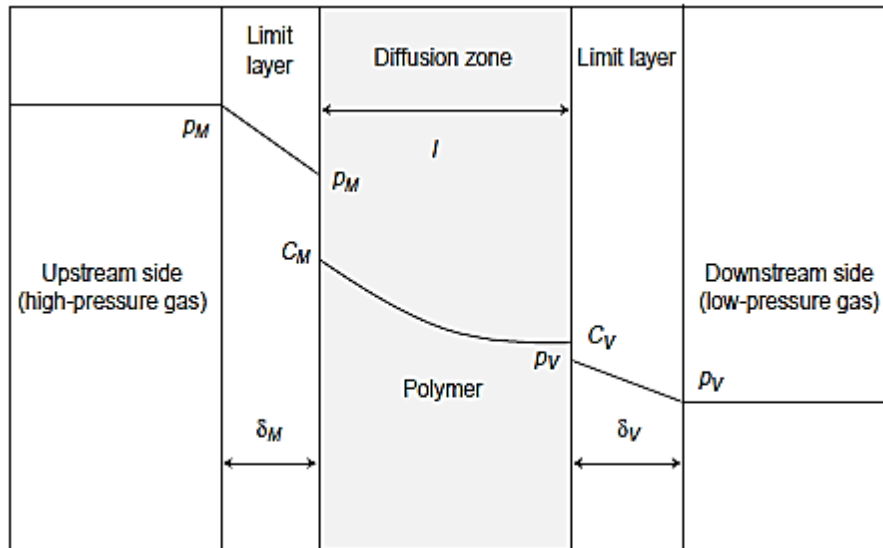


Figura 1.5 Modello “solution-diffusion”

Il flusso di permeante attraverso la membrana, J , è legato alla differenza di pressione dal coefficiente di permeabilità, P , che però non fornisce nessuna informazione sul modo in cui avviene la permeazione, secondo la relazione:

$$J = P \frac{\Delta P}{l} \quad (1)$$

dove l è lo spessore della membrana e ΔP è la differenza di pressione.

Il meccanismo di permeazione dipende dalla velocità con cui le molecole diffondono nella membrana e dall'affinità termodinamica tra polimero e penetrante. Per capire le modalità di permeazione è di fondamentale importanza conoscere il coefficiente di diffusione D , un indice di quanto il penetrante disciolto è in grado di muoversi tra le catene polimeriche, ed il coefficiente di solubilizzazione S , che indica l'affinità tra polimero e penetrante:

$$D = \frac{A}{t} \quad (2)$$

$$S = \frac{Q}{V \Delta P} \quad (3)$$

dove A è l'area della membrana, t il tempo, Q la quantità di gas e V il volume del polimero. Nel 1920 Daynes mostrò che era impossibile calcolare sia il coefficiente di solubilità sia il coefficiente di diffusione tramite prove di permeabilità allo stato stazionario. Propose perciò il metodo “time-lag”: secondo tale metodo, il quantitativo di gas, Q , che attraversa la membrana nel tempo t , è dato dallo sviluppo in serie impiegato per approssimare l'integrazione della seconda legge di Fick:

$$\frac{Q(t)}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (4)$$

dove C_1 è la concentrazione di penetrante all'esterno del film.

Riportando in grafico la quantità di penetrante in funzione del tempo si ottiene una curva di permeabilità (Figura 1.6) che in genere presenta due zone: lo stato transitorio iniziale, caratterizzato da un continuo aumento di pendenza, ed il tratto rettilineo di regime, dove si raggiunge lo stato stazionario.

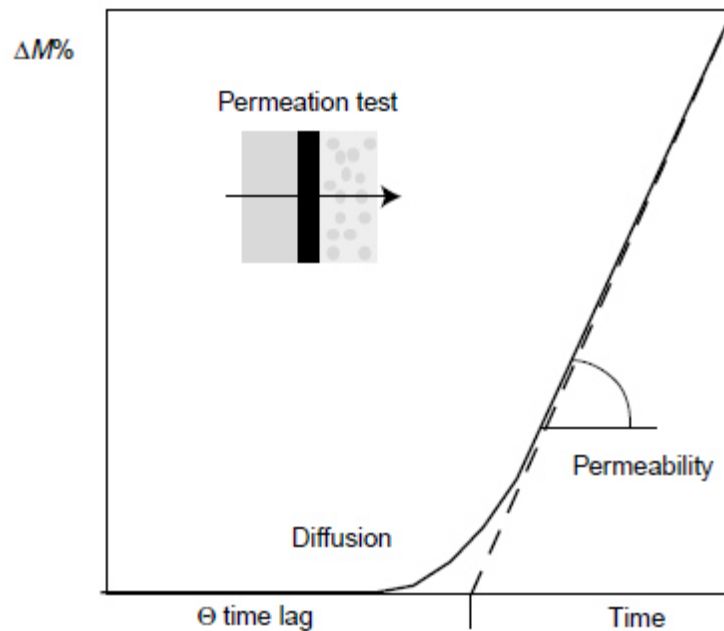


Figura 1.6. Modello "time-lag"

Per tempi molto lunghi si raggiunge lo stato stazionario, ed il termine esponenziale diventa trascurabile. L'equazione si semplifica in questo modo:

$$Q(t) = \frac{D C}{l} (t - \text{time lag}) \quad (5)$$

La componente transitoria, o dinamica, può essere rappresentata dal parametro *time-lag*, ottenuto dalla differenza finita di tempo osservata tra il momento in cui il penetrante entra nella membrana ed il tempo in cui la portata di penetrante raggiunge lo stato stazionario. Il *time-lag* è un valore dipendente dal coefficiente di diffusione; lo si può calcolare trovando l'intercetta della retta relativa allo stato stazionario sull'asse delle ascisse, ed è pari a

$$\tau = \frac{l^2}{6D} \quad (6)$$

In condizioni stazionarie è possibile definire il coefficiente di diffusione D, per poi trovare il coefficiente di solubilità S (dato dal rapporto tra la costante di permeabilità P del polimero ed il coefficiente di diffusione D).

Nel caso di un polimero gommoso, solubilità e diffusività sono descritte dai 2 parametri indipendenti S e D per cui risulta:

$$P = D * S \quad (7)$$

Per i polimeri semi-cristallini o vetrosi risulta più difficile esplicitare la dipendenza del coefficiente di permeabilità da tali grandezze.

1.3.1 Parametri che influenzano la permeabilità

Il processo di permeazione di specie gassose attraverso una membrana polimerica è influenzato da numerosi fattori. Basandosi sul modello *solution-diffusion*, si nota come il coefficiente di solubilità S sia dipendente dall'interazione polimero-penetrante, dalla condensabilità della molecola permeante e dalla densità di energia coesiva del polimero (CED).

Il coefficiente di diffusione D, invece, è influenzato dalla dimensione delle molecole permeanti, dal grado di cristallinità, dal volume libero e dalle rigidità delle catene polimeriche.

Volume libero

Il concetto di volume libero è basato su 3 componenti: volume occupato dalle catene, volume libero interstiziale, volume libero delle cavità grandi abbastanza da consentire il passaggio di gas.

La frazione di volume libero (FFV), è costituita dal volume complessivo di vuoti statistici creati da un impacchettamento non perfetto tra le catene, oppure dei vuoti transitori creati dai riarrangiamenti di catena indotti termicamente. Dalla FFV dipendono le proprietà di trasporto di un penetrante: più numerosi e maggiori sono questi percorsi preferenziali per la diffusione e più velocemente le molecole permeate riescono ad attraversare il polimero.

Il volume occupato dalle catene è stimato col metodo di Bondi:

$$FFV = \frac{V_{sp} - V_o}{V_{sp}} \quad V_{sp} = 1,3 V_o \quad (8)$$

Dove V_{sp} è il volume specifico di *bulk*, mentre V_o è il volume di Wan Der Waals, determinabile con il metodo della contribuzione a gruppi. La FFV è stata correlata al coefficiente di diffusione mediante l'equazione di Doolittle:

$$D = A * e^{\frac{-B}{FFV}} \quad (9)$$

dove A e B sono parametri empirici.

La FFV risulta proporzionale alla diffusione, mentre l'influenza sulla solubilità non è molto marcata, specialmente nei polimeri amorfi.

Nei polimeri vetrosi, il volume libero può essere modificato fino ad un certo grado agendo sulla storia termica del campione: se il polimero viene raffreddato velocemente si favorisce la creazione di volume libero, viceversa nel caso di un raffreddamento lento. Un modo significativo di alterare il volume libero è agendo sulla struttura chimica tramite l'aggiunta o la rimozione di gruppi pendenti sulla catena carboniosa principale: la presenza di gruppi polari con bassi volumi specifici può ridurre il volume libero, e grazie all'aumento delle forze di interazione intermolecolari si facilita l'impaccamento tra le catene¹.

Transizione vetrosa

La transizione vetrosa, T_g , è uno dei parametri che incide maggiormente sulla mobilità delle catene e quindi sulla permeabilità del polimero. Infatti, durante il passaggio da stato vetroso a stato gommoso, si registra un aumento del volume libero; tale passaggio provoca una discontinuità nel volume specifico del polimero, che consente movimenti cooperativi di grandi segmenti di catena, favorendo così la permeabilità.

Nella famiglia dei poliesteri amorfi e copoliesteri sono state trovate correlazioni tra i rilassamenti delle catene al di sopra della T_g e la permeabilità ad O_2 e CO_2 .

Tuttavia, l'esatta natura dei moti molecolari che controllano la diffusione del penetrante sono complessi e ancora non chiari, e non si è in grado di fornire correlazioni predittive tra la T_g , i rilassamenti allo stato gommoso e la diffusività del permeante; infatti l'alterazione della struttura molecolare del polimero spesso porta alla variazione di più di un singolo fattore che influenza la permeabilità, rendendo difficile predirne l'effetto complessivo.

Densità di energia coesiva del polimero (CED)

La densità di energia di coesione (CED) è un parametro che possiede una forte influenza sulla permeazione del penetrante, andando ad influire sul volume libero. La CED è infatti la radice quadrata del parametro di solubilità del polimero in esame e caratterizza la forza di attrazione (o interazione) tra le catene. Le interazioni intercatena possono essere aumentate aggiungendo uno o più gruppi polari alla catena: ad esempio, sostituenti non polari come il gruppo metilico ostacolano il moto delle catene portando ad una

diminuzione di permeabilità; invece, l'introduzione in catena di gruppi esterei polari incrementa il CED, provocando una riduzione del volume libero. In questo caso però aumenta l'idrofilicità del polimero, che può portare ad una minore resistenza all'umidità.

Cristallinità

La cristallinità influenza sia la solubilità che la diffusione. Le regioni cristalline (Figura 1.7) sono molto più dense, compatte e ordinate rispetto alle zone amorfie, per cui precludono l'adsorbimento del penetrante riducendone la solubilità. La presenza di cristalli impermeabili nella matrice polimerica agisce come una barriera alla diffusione, aumentando la lunghezza del percorso che il permeante deve affrontare, e, in alcuni casi, incrementa la rigidità di catena, fattore che contribuisce a sua volta alla riduzione del coefficiente di diffusione².

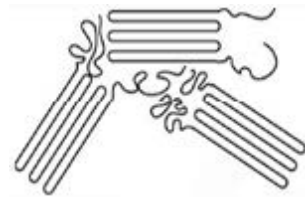


Figura 1.7 Schematizzazione della porzione cristallina di un polimero

Dimensione, forma e orientazione dei cristalli generalmente non influiscono in maniera significativa sulla solubilità dei gas nel polimero ma possono diventare rilevanti nella diffusione dei permeanti gassosi. È stata trovata un'equazione che esprime una correlazione tra l'effetto della cristallinità e la diffusione:³

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad (10)$$

Dove D_a è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo, β è il fattore di immobilizzazione della catena, τ è l'impedenza geometrica, ovvero un parametro che descrive il percorso che il penetrante deve effettuare attraverso le regioni amorfie non potendo penetrare in quelle cristalline.

In particolare, il fattore τ è dato dal rapporto tra la distanza media percorsa da una molecola di penetrante e lo spessore della membrana, e può essere funzione del contenuto cristallino, così come della dimensione, della forma e dell'orientazione dei cristalli.

I cristalli possono restringere la mobilità dei segmenti delle catene agendo da vulcanizzanti fisici (*physical crosslinks*): questo fenomeno è considerato all'interno del fattore β . L'effetto di reticolante fisico è più marcato in polimeri gommosi piuttosto che nei polimeri vetrosi. Nei polimeri semicristallini la solubilità del permeante viene descritta tramite un

modello a 2 fasi, che tiene conto sia della porzione amorfa sia di quella cristallina, secondo l'equazione:

$$S = S_a \cdot \phi_a \quad (11)$$

dove S_a è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorse del polimero e ϕ_a la frazione di volume della fase amorfa. Questo modello assume che la solubilità nelle regioni cristalline sia nulla e che la presenza di cristalli non modifichi il coefficiente di solubilità della fase amorfa.

Per i polimeri che mostrano elevate proprietà barriera, come ad esempio quelli impiegati per il *packaging*, l'assunzione di solubilità nulla nei domini cristallini è generalmente veritiera, mentre quella secondo cui la solubilità della fase amorfa è indipendente dal contenuto cristallino non sempre lo è. Nei polimeri vetrosi, per esempio, l'organizzazione strutturale della fase amorfa può essere fortemente influenzata da fattori come orientazione dei cristalli, *stretching*, invecchiamento, contatto con agenti che promuovono la cristallizzazione.

Il modello più semplice e comune per esprimere l'effetto della cristallinità sulla permeabilità di stato stazionario è basato su queste assunzioni ed è espresso dalla relazione seguente:

$$P = (S_a \cdot \phi_a) \left(\frac{D_a}{\tau \beta} \right) \quad (12)$$

Per i polimeri vetrosi essa si semplifica imponendo $\tau = \phi^{-1}$ e $\beta = 1$.

Orientazione delle catene

L'orientazione delle catene è una strategia sfruttata anche a livello industriale al fine di aumentare la cristallinità di un polimero, e di conseguenza migliorarne le proprietà meccaniche e barriera. L'orientazione delle catene in direzioni specifiche è possibile a seguito di uno stiramento meccanico applicato a una temperatura leggermente inferiore a quella di fusione del polimero, in cui i cristalli sono parzialmente fusi, mantenendo la forma desiderata durante il raffreddamento. In base alle modalità dello stiramento è possibile un aumento oppure una diminuzione di permeabilità. I cristalli polimerici durante la deformazione possono orientarsi in strutture lamellari, e questo diminuisce la diffusività a causa dell'aumento di tortuosità del percorso che il penetrante deve effettuare. Inoltre, lo stiramento di polimeri semi-cristallini può migliorarne le proprietà barriera attraverso cristallizzazioni e orientazioni indotte da stress sulla porzione amorfa.

1.4 Impatto ambientale delle materie plastiche

Il riciclo dei rifiuti è un processo particolarmente costoso, poiché composto da numerose fasi: la raccolta del rifiuto plastico eterogeneo, la separazione, il lavaggio ed infine la lavorazione. Al termine del processo, inoltre, si ottengono prodotti di valore inferiore e meno performanti rispetto al prodotto vergine.

Per ottenere materiali plastici riciclati di qualità paragonabile a quelli vergini sarebbe necessario differenziarli e separarli per tipologia, procedura tutt'altro che semplice considerando che ai centri di riciclo arriva una massa estremamente eterogenea di polimeri provenienti dalla raccolta differenziata. Un ulteriore problema è dovuto alla presenza di additivi, aggiunti per modificare le proprietà dal materiale vergine, come plastificanti, coloranti, antimuffa, e riempitivi che rendono ulteriormente eterogenea la massa da riciclare.

Questo fa sì che le soluzioni privilegiate siano lo smaltimento in discarica o la combustione. Tra i possibili smaltimenti, la combustione dei rifiuti plastici in inceneritori sembrerebbe il più semplice ed economicamente vantaggioso, dal momento che le catene carboniose che compongono i polimeri hanno un elevato potere calorifero, comparabile agli oli combustibili. La presenza di sostanze alogenate e materiale estraneo provoca però la formazione di ceneri e scorie contenenti diossine e bifenili policlorurati (PCB), sostanze altamente tossiche e cancerogene, il cui smaltimento provoca un aumento dei costi.

A combustione finita, la plastica diventa perlopiù CO₂ e vapore acqueo, provocando un'ulteriore immissione in atmosfera di gas serra, oltre a quelli già derivanti dai combustibili fossili usati come carburante.

Un'alternativa all'incenerimento diretto è il processo di pirolisi (idrogenazione) volto ad ottenere oli combustibili come nafta e gasolio; si tratta però di un processo costoso, ed il prodotto finale risulta di scarso valore.

Nel 2016, in Europa sono stati generati 27,1 milioni di tonnellate di rifiuti plastici, di cui il 31,1% è stato riciclato, il 41,6% sottoposto ad incenerimento per produrre energia, ed il 27,3% accumulato in discarica (Figura 1.8).

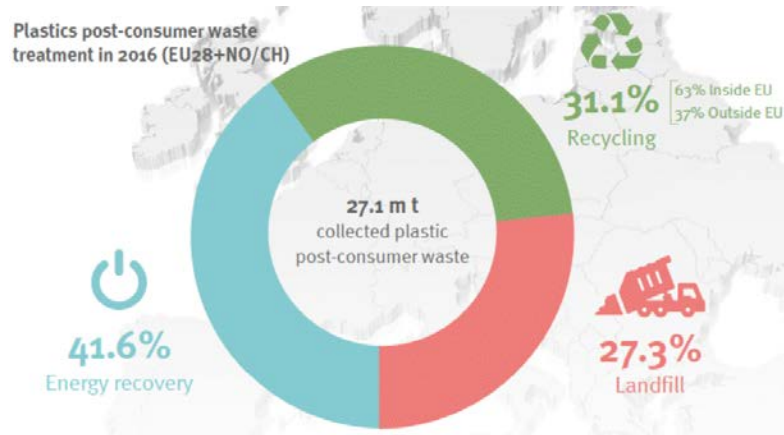


Figura 1.8 Dati di Trattamento rifiuti plastici nel 2016 in Europa (Plastic Europe).

Negli ultimi 10 anni, in Europa il riciclo delle materie plastiche è aumentato dell'80%, il recupero di energia del 61%, l'accumulo in discarica del 43% (Figura 1.9)

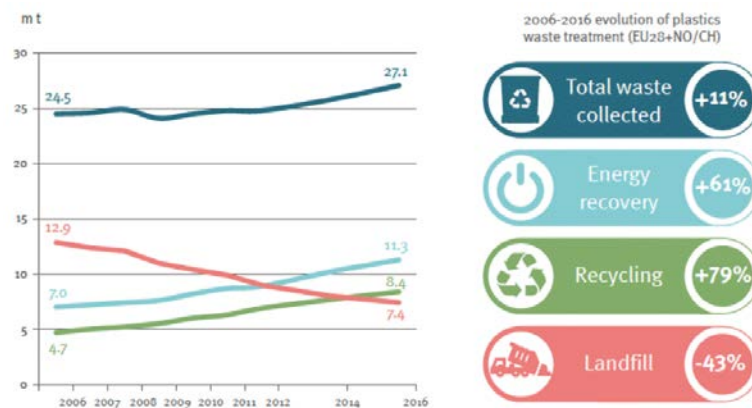


Figura 1.9 Trattamento rifiuti plastici nel periodo 2006-2016 in Europa.

Sebbene alcuni paesi UE come Germania, Svizzera, Olanda, Paesi Scandinavi, Belgio e Austria abbiano vietato lo smaltimento in discarica, riuscendo ad evitare l'accumulo in discarica per l'80-100% dei rifiuti plastici, solo il 28% di questi viene riciclato (Figura 1.10).

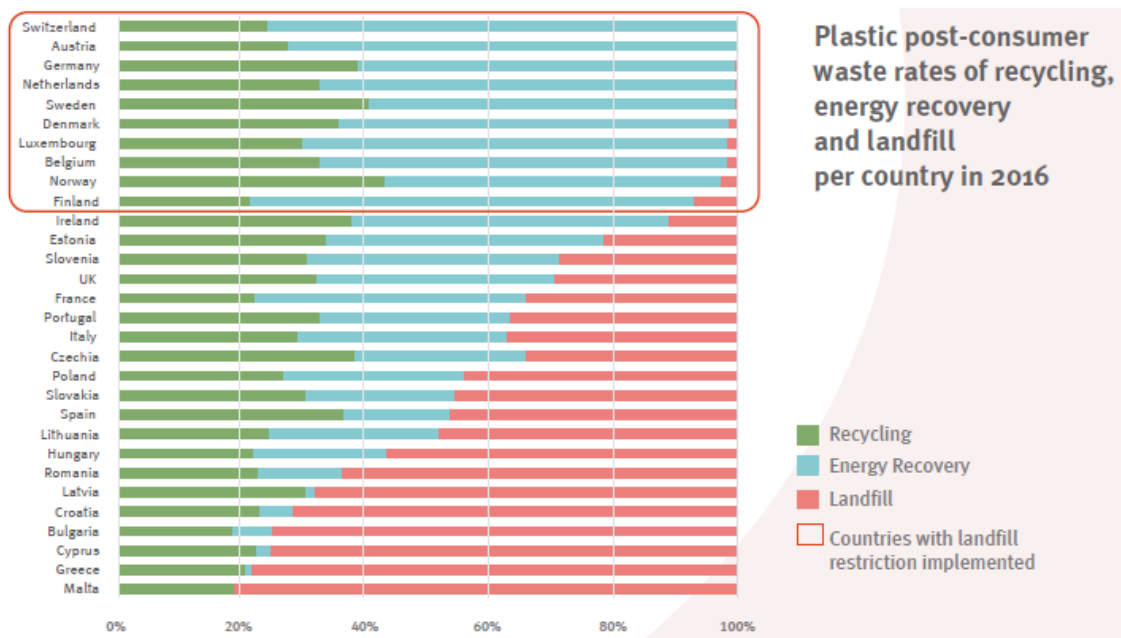


Figura 1.10 Trattamento dei rifiuti plastici nei paesi della UE nel 2016.

Benchè la situazione legata allo smaltimento dei rifiuti plastici in Europa stia migliorando, in molti paesi europei l'accumulo in discarica rappresenta a tutt'oggi la seconda scelta per il trattamento dei rifiuti plastici. Se si considera la situazione extraeuropea il problema dello smaltimento dei rifiuti plastici diventa drammatico. Data l'abbondanza e la vasta presenza di rifiuti plastici nell'ambiente, questi sono stati addirittura suggeriti come indicatore geologico dell'era dell'Antropocene⁴.

La non corretta gestione dei rifiuti plastici ha portato all'inquinamento degli oceani: studi recenti mostrano che ogni anno 12,2 milioni di tonnellate di materiale plastico vengono sversate in mare, di cui circa il 70% proviene da paesi del quadrante Asia - Oceano Pacifico. Questi paesi, che negli ultimi anni hanno assistito ad un brusco sviluppo, non hanno saputo portare avanti con la stessa velocità efficaci politiche di raccolta e smaltimento dei rifiuti, che vanno così ad accumularsi negli ecosistemi, sia terrestri ma soprattutto marini. Oltre l'80% proviene da fonti terrestri. Il principale contributo è rappresentato da una più grande lettiera di plastica, compresi oggetti di uso quotidiano come bottiglie di bevande e altri tipi di imballaggi in plastica, inclusa la microplastica. Il resto proviene da plastica rilasciata in mare, la maggior parte a causa di attività di pesca - ad esempio, a causa di attrezzi da pesca persi e gettati via. Il 94% della plastica che entra nell'oceano finisce sul fondo del mare. In media, si calcola in media 70 kg di plastica per ogni chilometro quadrato di fondo marino.

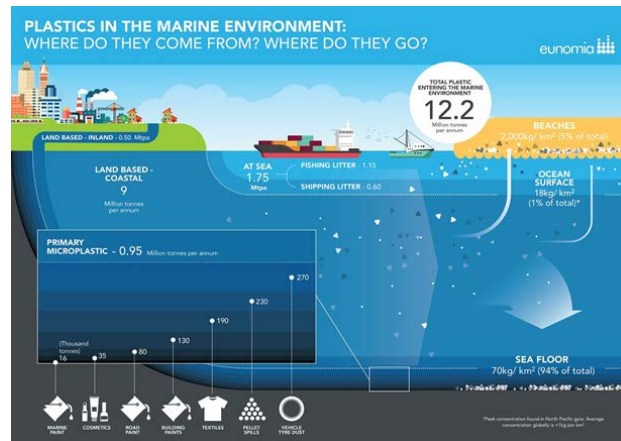


Figura 1.11 Dati relativi alla origine dei rifiuti plastici sversati nell'Oceani

Negli ultimi decenni sono state individuate delle vere e proprie “isole di rifiuti” negli oceani Pacifico, Atlantico e Indiano. Queste isole sono formate da rifiuti galleggianti di vario genere, soprattutto plastica, che si sono accumulati in alcune zone spinti dalle correnti oceaniche. Gli accumuli si sono formati a partire dagli anni '80 a causa dell'azione delle correnti che, con un particolare movimento a spirale, hanno trascinato i rifiuti verso il centro del vortice, zona relativamente stazionaria, favorendone l'accumulo. Questo fenomeno è in continua crescita: alcuni studi mostrano la possibile formazione dei primi ammassi di altre isole di rifiuti, una tra le coste di Argentina e Sud Africa, e una a largo del Cile, oltre a un ulteriore accumulo nel Mare di Barents presso il Circolo Polare Artico (Figura 1.12).

La prima drammatica conseguenza di questo fenomeno è la morte di pesci e uccelli marini, soffocati da sacchetti e frammenti di plastica di vario genere: si calcola che siano circa 100.000 gli esemplari che muoiono ogni anno a causa dell'ingestione accidentale di rifiuti plastici. Un altro aspetto non meno importante è la degradazione fotochimica della plastica, che produce dei piccoli pezzetti galleggianti, i quali mostrano un comportamento idrostatico simile a quello del plancton: tale somiglianza ne causa l'ingestione da parte degli animali planctofagi, provocandone di conseguenza l'introduzione nella catena alimentare⁵(Figura 1.13).

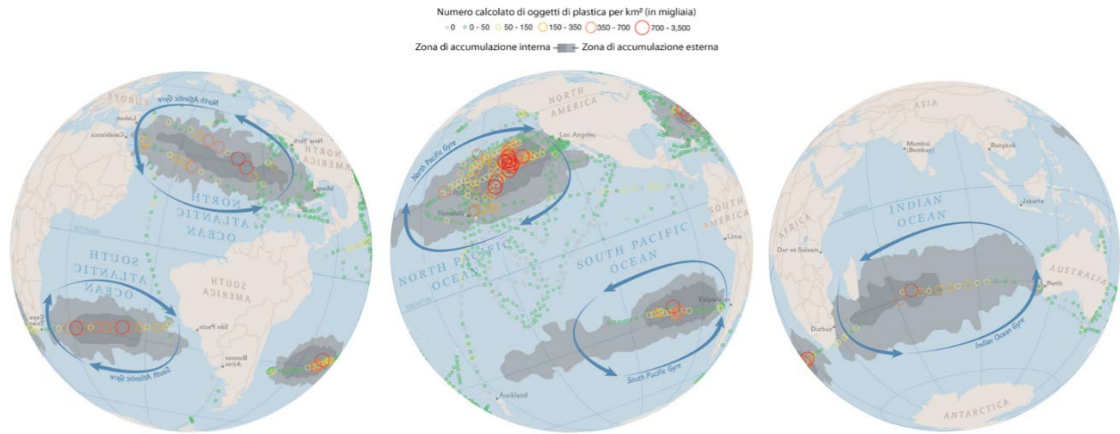


Figura 1.12 Isole di rifiuti presenti negli oceani.

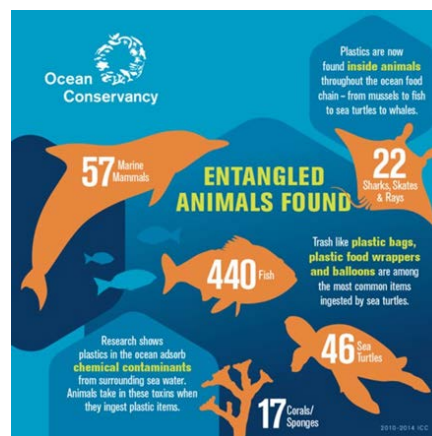


Figura 1.13. Quantità delle micro, nano-plastiche ingerite per tipologia di specie marine.

Nonostante l'elevato numero di iniziative ed investimenti intesi a ripulire le materie plastiche che galleggiano in mezzo all'oceano, in realtà relativamente poco finisce lì. Appena l'1% delle materie plastiche marine si trova a galleggiare vicino alla superficie dell'oceano, con una concentrazione media globale inferiore a 1 kg/km². Questa concentrazione aumenta in alcune località del medio oceano, con la concentrazione più alta registrata nel Gyre del Nord Pacifico a 18 kg/km².

Al contrario, l'ammontare stimato nelle spiagge di tutto il mondo è cinque volte maggiore e, soprattutto, la concentrazione è molto più alta, a 2.000 kg/km². È dunque chiaro che c'è un "flusso" di rifiuti tra le spiagge e il mare. Rimuovendo i rifiuti in spiaggia, stiamo quindi pulendo gli oceani.

Considerato l'attuale scenario, "the waste management" può essere migliorato sostituendo le plastiche tradizionali non biodegradabili e ottenute da fonte petrolifera con le bioplastiche, in linea con la Direttiva quadro sui rifiuti dell'UE (2008/98/CE), che classifica

le diverse strategie relative al trattamento di rifiuti in funzione della loro capacità a conservare le risorse (Figura 1.14).

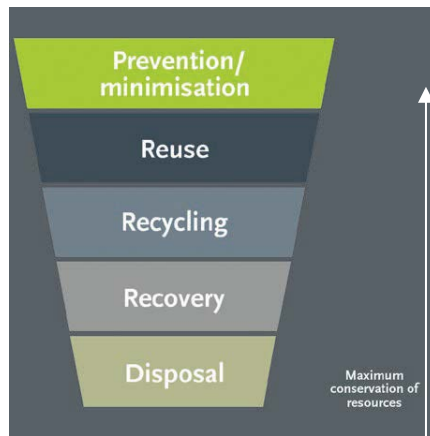


Figura 1.14 Gerarchia europea dei rifiuti.

1.5 Bioplastiche

La crescente preoccupazione sia dei governi che del comune cittadino per le problematiche legate all'inquinamento, hanno contribuito allo sviluppo e produzione di biopolimeri provenienti, interamente o in parte, da fonti rinnovabili che siano economicamente, ambientalmente, e socialmente sostenibili.

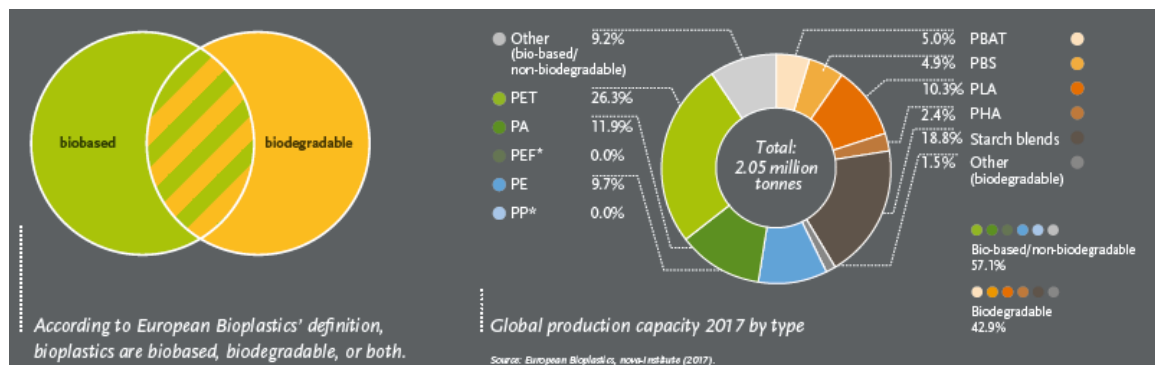


Figura 1.15 Classificazione delle bioplastiche e dati di produzione mondiale divisi per tipologia.

In base alla definizione data da *European Bioplastics Association*, con il termine bioplastiche si intende una vasta famiglia di materiali, che possono essere suddivisi in tre principali categorie, come riportato in Figura 1.15 e 1.16:

- materiali ottenibili da materie prime rinnovabili e non biodegradabili, come ad esempio il bio-PE ed il bio-PET;

- materiali realizzati a partire da fonti fossili ma biodegradabili, come il poli(butilene adipato tereftalato);
- materiali sia ottenibili da fonti rinnovabili che biodegradabili, quali ad esempio l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA), il poli(butilene adipato) PBA, ed il poli(butilene succinato) o PBS.

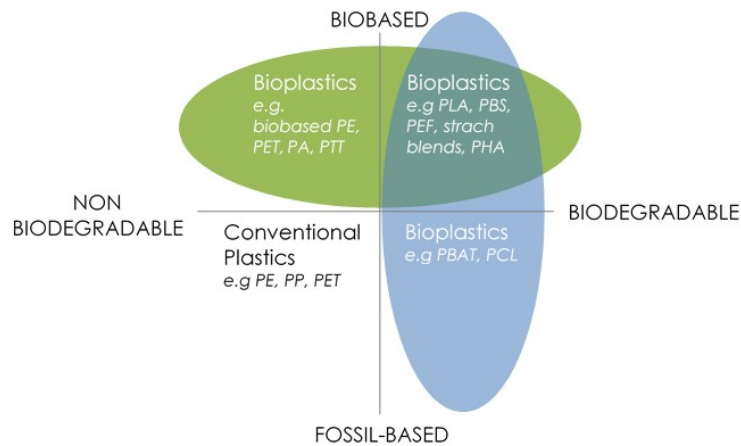


Figura 1.16. Scenario delle plastiche con relativa classificazione.

Le bioplastiche presentano proprietà molto simili a quelle delle plastiche tradizionali e in molti casi possono essere lavorate impiegando le stesse tecnologie. A differenza di queste, però, apportano alcuni importanti vantaggi, tra cui la riduzione della dipendenza dalle risorse fossili e la riduzione delle emissioni di gas serra. L'uso del petrolio come materia prima, infatti, comporta numerose problematiche tra cui i danni ambientali provocati dall'estrazione, dal trasporto e dalla lavorazione, che molto frequentemente causano inquinamento dei bacini idrici e dei terreni circostanti gli impianti petroliferi. Anche in chiave geopolitica l'impiego del petrolio non è una strada particolarmente sicura, in quanto implica la dipendenza dai paesi produttori, spesso politicamente instabili, con conseguenti fluttuazioni nei prezzi della materia prima.

Inoltre, secondo numerosi esperti, il numero di giacimenti petroliferi attivi è prossimo ad una flessione: a causa della incessante e sempre più abbondante estrazione e dei suoi lunghissimi tempi di rigenerazione (nell'ordine di milioni di anni), nel futuro ci sarà una forte diminuzione di questo combustibile fossile che potrebbe far lievitare enormemente i prezzi. È opinione ormai condivisa dalla maggior parte della comunità scientifica che in un futuro più o meno prossimo i giacimenti di petrolio si svuoteranno definitivamente⁶. Le biomasse al contrario vengono considerate rinnovabili e praticamente inesauribili, in quanto hanno tempi di rigenerazione di qualche mese.

Benché attualmente la capacità produttiva mondiale di polimeri “bio” sia di appena 2,05 milione di tonnellate l’anno, ovvero circa 1% della produzione totale, il loro mercato è in rapida espansione, sia a seguito di una serie di normative a livello europeo che per una maggiore sensibilità dei cittadini e delle istituzioni verso la salvaguardia ambientale: si prevede che la produzione, che nel 2017 è stata di 2,05 milioni di tonnellate, arriverà a superare i 2,44 milioni di tonnellate nel 2022 (Figura 1.17).

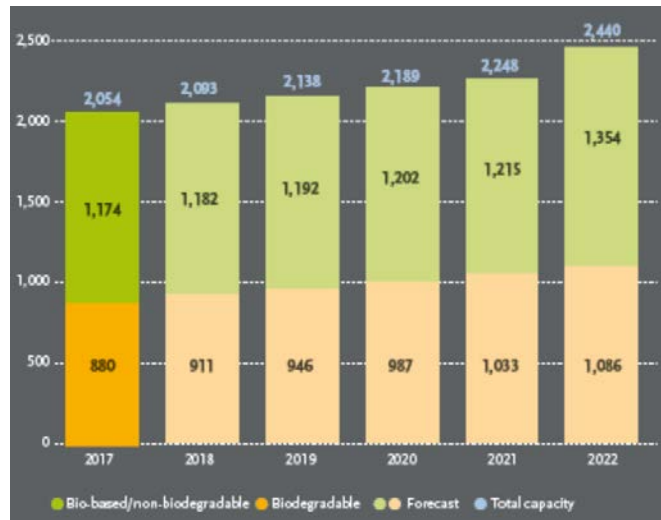
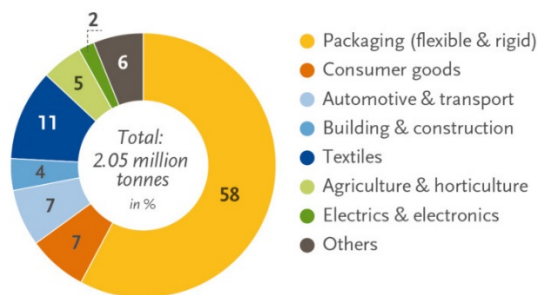


Figura 1.17. Produzione mondiale delle bioplastiche 2017-2022.

Indipendentemente dalla capacità produttiva, è interessante notare come il 58% del mercato delle bioplastiche sia rivolto al settore del packaging (Figura 1.18).

Global production capacities of bioplastics in 2017 (by market segment)



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2017). More information: www.bio-based.eu/markets and www.european-bioplastics.org/market

Figura 1.18. Capacità produttiva delle bioplastiche nel 2017, per settore d’impiego.

Purtroppo, le bioplastiche attualmente sul mercato sono composte principalmente da farina o amido di mais, grano o altri cereali, e quindi sono poche le bioplastiche derivanti da scarti

agricoli o alimentari. A fronte di ciò si potrebbe pensare che la loro produzione potrebbe comportare la sottrazione a livello mondiale di importanti risorse agronomiche destinate all'alimentazione di uomini e animali o di terreni che verrebbero così sottratti alla coltivazione di alimenti commestibili. In realtà i terreni attualmente utilizzati per coltivare le materie prime destinate alla produzione di bioplastiche sono pari allo 0,01% del terreno complessivo destinato alle coltivazioni totale per usi alimentari (Figura 1.19), percentuale che non inciderebbe negativamente sulle coltivazioni destinate alla produzione di cibo.

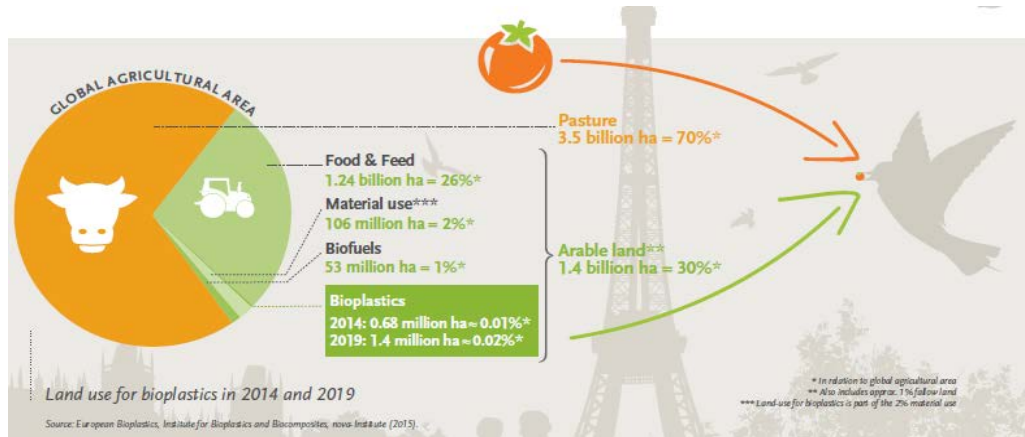


Figura 1.19 Suddivisione delle aree agricole per tipologia di utilizzo.

Alla luce di ciò, appare chiaro che lo sfruttamento delle biomasse debba essere regolato secondo una visione che non trascuri i riflessi etico-morali; a tale proposito la ricerca scientifica sta spendendo molte risorse per trovare una seconda vita agli scarti vegetali o ai sottoprodotti di processi in larga scala al fine di produrre una biomassa che possa essere riutilizzata. A titolo di esempio, il CNR di Pozzuoli è riuscito a produrre bioplastica dalle bucce di pomodoro.

1.5.1 Polimeri da amido (Starch)

L'amido è il principale immagazzinatore di carboidrati (polisaccaride) ed è disponibile in abbondanza. Si compone di una miscela di due polimeri, un polisaccaride lineare – l'amilosio, e un polisaccaride altamente ramificato – l'amilopectina (Figura 1.20).

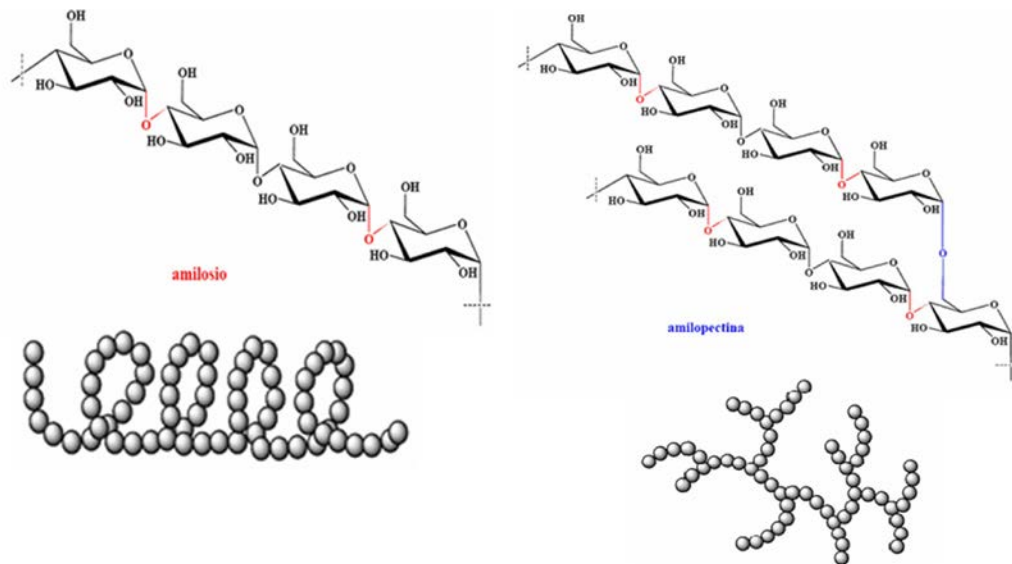


Figura 1.20 Struttura chimica di amilosio e amilopectina.

Il blocco di costruzione per entrambi i costituenti dei polimeri da amido è il monomero di glucosio. Una catena di amido è composta tipicamente fra le 500 e le 2000 unità di glucosio collegate nelle posizioni 1-4 del carbonio. Il livello di amilopectina (in genere il 70%) varia fra i tipi differenti di amido, e come conseguenza varia il livello di amilosio.

I polimeri da amido sono i biopolimeri più diffusi oggi presenti sul mercato, anche per il loro costo relativamente basso. Si tratta di polimeri ottenuti dall'amido naturale per trattamenti chimici, termici e meccanici. L'amido attualmente viene ricavato dal mais, dal frumento, dalla patata, dalla tapioca e dal riso; ad oggi le materie prime più utilizzate sono il mais e il frumento.

Le caratteristiche meccaniche dei polimeri da amido sono, in generale, inferiori rispetto a quelle dei polimeri da fonte petrolchimica. La gamma di questi prodotti varia da materiali flessibili e tenaci a materiali rigidi, e non presentano significativi segni di invecchiamento dopo un anno di stoccaggio. I polimeri da amido sono abbastanza facili da processare, ma sono sensibili a degradazione termica e tendono ad assorbire umidità.

La densità dei polimeri da amido è più alta rispetto a quella della maggior parte dei polimeri convenzionali ed è anche più alta di quella della maggior parte degli altri biopolimeri. Ciò riduce la loro competitività economica sulla base dei volumi. La biodegradabilità dell'amido risiede principalmente nell'atomo di ossigeno che connette strutture ad anello successive; l'amido interagisce fortemente con l'acqua e degrada per idrolisi.

L'amido è un materiale termoplastico, può essere rammollito se riscaldato, stampato ed estruso, può quindi essere lavorato con le tecniche classiche dell'industria della plastica. Uno svantaggio importante consiste nel fatto che le sue proprietà fisiche, fortemente

dipendenti dall'umidità, non lo rendono adatto a molte applicazioni. Il metodo utilizzato per sviluppare applicazioni pratiche per polimeri basati sull'amido, è quello di combinarlo con un altro polimero compatibile e biodegradabile (di origine petrolchimica o naturale) per migliorarne le proprietà. Un esempio è il Mater-Bi formato sia da un componente rinnovabile e naturale (amido) e uno non rinnovabile e sintetico basato sul petrolio (PCL). I film termoplastici da amido e le miscele hanno una buona trasparenza. I polimeri da amido hanno bassa resistenza ai solventi ed agli oli; questa caratteristica può essere considerevolmente migliorata attraverso la miscelazione con altri biopolimeri. La possibilità di impiego di questi polimeri è limitata dalla loro sensibilità all'umidità ed al contatto con l'acqua e dall'elevata permeabilità al vapore d'acqua (secondo Novamont da 250 a 1400 g 30m μ /m²/24hr). Le altre proprietà barriera (ossigeno ed anidride carbonica) sono da moderate a buone.

La principale applicazione dei polimeri da amido non modificati è nell'uso di schiume: viene usato in alternativa al polistirene (PS) espanso (densità pari a 4-4,8 Kg/m³) per la produzione di contenitori per l'imballaggio. Rispetto al PS espanso, ad esempio, il Mater-Bi (tipo espanso) ha una densità di 5-13 kg/m³. Questo tipo di Mater-Bi ha un contenuto di amido superiore all'85%. Viene addizionato con uno o più polimeri termoplastici per dare alla massa fusa una maggior "*melt strength*". La formulazione comprende anche nucleanti, lubrificanti, plastificanti, ritardanti di fiamma. Per produrre la schiuma tutti i componenti vengono miscelati in un estrusore in presenza di acqua (contenuto acqua nei granuli da 5 a 20%); i granuli vengono quindi estrusi con formazione di schiuma. L'imballaggio è l'applicazione principale, rappresenta circa il 70% del totale. I blend con i polimeri da amido sono usati per le borse della spesa (shoppers), film per imballaggio, etc.

Altre applicazioni sono: corde/cordini, cannucce, stoviglie, nastri, vassoi, film per pacciamatura, rinforzo nei pneumatici.

I principali produttori (tra parentesi il nome commerciale del prodotto) di polimeri da amido sono: Novamont (Mater-Bi), Biotec (Bioplast), Rodenburg (Solanyl), BIOP (Biopar), Ventura (Floralat), MGP Ingredient (Polytriticum), Supol (Supol), Végéplast (Végémat), Japan Corn Starch (Cornpol), GreenPol (Greenpol), Groengranulate (Ecoplast), IGV (Getrex TP), Plantic (Plantic).

1.5.2 PLA (Acido polilattico)

Il PLA (Figura 1.21) è un biopolimero commercializzato e venduto su larga scala.

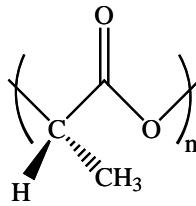


Figura 1.21 Struttura chimica del PLA.

Questo materiale ha eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, che lo rendono il miglior candidato per la sostituzione di polimeri termoplastici da fonte petrolchimica. Il prezzo elevato ha lungamente limitato l'uso di questo materiale ad applicazioni di nicchia, come il biomedicale, mentre le innovazioni recenti nella tecnologia di fermentazione dell'acido lattico hanno aperto le possibilità per la produzione del PLA a grossi volumi. Importante notare che questo materiale degrada attraverso idrolisi che può essere enzima catalizzata. Il peso molecolare, la struttura macromolecolare ed il grado di cristallizzazione del PLA variano sostanzialmente in accordo al processo di polimerizzazione. Delle tre forme isomeriche possibili, il poli(acido L-lattico) e il poli (acido D-lattico) sono entrambi semi-cristallini in natura, invece il poli (acido D,L lattico) è amorfo. I gradi amorfi del PLA sono trasparenti. Il peso molecolare del PLA varia da 100.000 - 300.000; questa gamma è simile a quella del polietilentereftalato- PET (170.000 - 350.000). Con l'aumento del peso molecolare del PLA (vale per i polimeri in generale), si ha un aumento della resistenza dovuta alla diminuzione del movimento relativo delle catene che diventano più lunghe. In più, aumenta la resistenza ai solventi, il punto di fusione (T_m) e la temperatura di transizione vetrosa (T_g). La viscosità del fuso aumenta, di conseguenza diminuisce la facilità di lavorazione (stampaggio, estrusione, etc.).

La densità del PLA (1,25 g/cm³) è più bassa di quella del PET (1,34 g/cm³), ma superiore a quella del polistirene ad alto urto - HIPS (1,05 g/cm³) e ad altri polimeri convenzionali che hanno densità tra 0,8 - 1,1 (es. polipropilene - PP 0,9 g/cm³ o polietilene - PE 0,93 g/cm³). Il PLA è abbastanza trasparente, ha elevata lucentezza e bassa opacità. Le proprietà ottiche del PLA sono sensibili agli additivi aggiunti ed agli effetti della lavorazione. Film e contenitori rigidi termoformati sono le applicazioni di grosso volume più promettenti. Una parte viene anche utilizzata nel settore del tessile.

Il primo passo nel processo di preparazione del PLA è l'estrazione dell'amido dalla biomassa. Questo viene tipicamente ottenuto dalla macinazione del mais; l'amido viene quindi convertito in zucchero tramite idrolisi enzimatica o acida. Dopo aver ottenuto lo zucchero, questo viene fatto fermentare attraverso batteri. La fermentazione può essere effettuata attraverso un processo continuo o discontinuo. L'acido lattico deve essere separato dalla miscela che si è formata durante la fermentazione e nella maggior parte dei casi essere purificato prima di essere polimerizzato. Due strade possono essere seguite per convertire l'acido lattico in polimero ad alto peso molecolare: la prima passando per il lattide (il prodotto che si ottiene è il polilattide), la seconda è la polimerizzazione diretta attraverso un processo di policondensazione, producendo acido polilattico. La prima via, passando per il lattide, viene impiegata da NatureWorks: si utilizza un processo privo di solventi e un innovativo metodo di distillazione per produrre un'ampia gamma di polimeri. L'amido viene estratto dal granturco, dove è presente in concentrazione dell'ordine del 60-65%. Successivamente viene convertito in zucchero (destrosio) tramite un processo di idrolisi enzimatica. Nella fase successiva intervengono i batteri che fermentano il destrosio in acido lattico. La distillazione serve a separare l'acido lattico dai sottoprodotti di fermentazione. La novità essenziale di questo processo sta nell'abilità di andare dall'acido lattico ad un acido polilattico a basso peso molecolare, seguito da una depolimerizzazione controllata per produrre il lattide, che viene mantenuto in forma liquida e purificato per distillazione. La polimerizzazione catalitica per apertura dell'anello dell'intermedio (lattide) porta alla produzione di PLA con peso molecolare desiderato, ed il processo è continuo senza la necessità di separare l'intermedio. La seconda strada, impiegata dalla Mitsui Chemical, consente di convertire l'acido lattico direttamente in PLA ad alto peso molecolare tramite un processo basato su solventi organici, con la rimozione azeotropica di acqua tramite distillazione.

Il PLA ha buone proprietà meccaniche se comparate a quelle dei materiali termoplastici standard. Ha bassa resistenza all'urto, paragonabile al policloruro di vinile - PVC non-plastificato. Durezza, rigidità, resistenza all'urto ed elasticità del PLA, importanti per le applicazioni quali i contenitori per bevande, sono simili a quelli del PET. Il film orientato in PLA può essere piegato o ripiegato, ha buona resistenza a torsione, proprietà tipiche della carta e della stagnola, e che solitamente nei film in materiale plastico non si trovano. Queste proprietà, l'alto modulo a flessione e l'elevata trasparenza, fanno del film in PLA un materiale paragonabile al film cellophane.

Per quanto concerne le proprietà termiche, il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa di circa 60 °C e degrada rapidamente sopra questa temperatura in condizioni di umidità elevata. A causa della bassa temperatura di rammollimento, il PLA, a differenza del PET, non è adatto a contenere liquidi (o altre sostanze) caldi. La bassa temperatura di rammollimento del PLA, inoltre, crea problemi per l'immagazzinamento dei prodotti e nella produzione di manufatti per il settore dell'automobile. D'altra parte, la bassa temperatura di inflessione sotto carico (HDT) del PLA e la buona resistenza alla saldatura a caldo forniscono buone prestazioni per la giunzione tra pellicola e vaschetta.

Per quanto concerne le applicazioni, anche nel caso del PLA oggi il 70% viene utilizzato nel settore dell'imballaggio⁷.

I principali produttori (tra parentesi il nome commerciale dei rispettivi prodotti) di PLA sono: NatureWorks LLC (NatureWork), Biomer (Biomer L), FKUR (Bio-Flex), Hycail (Hycail), Mitsui Chemical (Lacéa), Innomarque (Templa PLA), Unitika (Terramac).

1.5.3 Polioidrossialcanoati (PHA)

I polioidrossialcanoati (Figura 1.22) costituiscono una classe di poliesteri da fonte rinnovabile, in particolare da fonte microbica, con qualità elevate, potenzialmente utilizzabili per diverse applicazioni, ma purtroppo venduti sul mercato in quantità ridotta a causa degli alti costi di produzione.

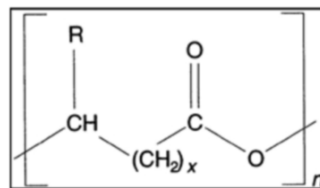


Figura 1.22. Struttura chimica dei polioidrossialcanoati.

Essi sono prodotti di accumulo del metabolismo energetico di alcuni microrganismi, che vengono stoccati nelle cellule sotto forma di granuli (Figura 1.23).

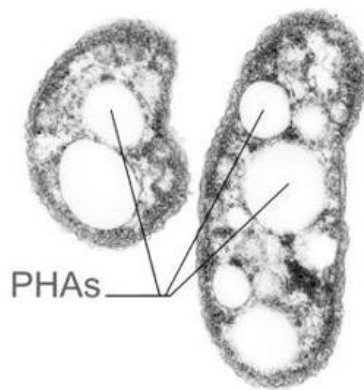


Figura 1.23. *Polidrossialcanoati (PHAs)*

Il processo di produzione industriale di questi materiali si svolge in tre fasi: fermentazione, purificazione e cristallizzazione. Come fonte di carbonio vengono utilizzati zuccheri come glucosio e saccarosio, ma anche glicerina o olio vegetale, che vengono fermentati, ma non assimilati direttamente dai microrganismi. Questi ultimi devono dunque modificare il substrato di carbonio per sintetizzare la molecola di riserva, i PHAs, per produrre energia in caso di necessità. Per la purificazione dei PHA si usa un solvente a caldo che discioglie selettivamente il prodotto desiderato, ma non i costituenti della cellula; il polimero viene poi separato grazie all'aggiunta di un sedimentante che lo fa precipitare, permettendone il recupero allo stato puro. La qualità e le proprietà dei polimeri prodotti dipendono fortemente dal microrganismo utilizzato per la sintesi.

Esistono differenti PHA, omopolimero e copolimero, anche se ne vengono prodotti solo in minima parte. I polimeri ad oggi prodotti, almeno su scala pilota, sono l'omopolimero poli(3-idrossibutirrato), P(3HB) R= metile, $x=1$ e il poli(3-idrossivalerato), P(3HV), R=etile, $x=2$.

Il P(3HB) (normalmente la sigla utilizzata è PHB) possiede caratteristiche simili a quelle del polipropilene, ma è piuttosto fragile e termicamente instabile a causa della formazione di larghe aree cristalline. Si può avere un significativo miglioramento delle proprietà ricorrendo a copolimeri, ottenibili selezionando i tipi di microrganismi (il PHA viene sintetizzato direttamente da numerosi microrganismi (batteri) o sorgenti di carbonio, per fermentazione del substrato di carbonio di sostanze naturali, come materiale di riserva sotto forma di granuli intercellulari).

Il PHB ha buone proprietà termiche (punto di fusione 180°C) e può essere processato come i classici termoplastici. Può essere utilizzato per applicazioni sia a basse che ad elevate

temperature (i pezzi mantengono la loro forma senza deformarsi) da -30°C a $+120^{\circ}\text{C}$. Le merci deperibili possono essere imballate in involucri prodotti con PHB e conservate mediante sterilizzazione con vapore. I manufatti in PHB possono essere sterilizzati in autoclave. Tuttavia, il PHB è abbastanza rigido e fragile, e questo ne limita le applicazioni. Il PHB ha tendenza allo scorrimento viscoso ed esibisce un ritiro pari all'1.3 %. Il copolimero PHBV (poliidrossibutiratovalerato) ha cristallinità più bassa e proprietà meccaniche differenti (a seconda dell'applicazione) rispetto a quelle del PHB, restando comunque biodegradabile. Ha, inoltre, una più elevata viscosità del fuso (sempre rispetto al PHB) e proprietà desiderabili per il processo di estrusione-soffiaggio.

Il PHB è insolubile in acqua e abbastanza resistente alla degradazione idrolitica. Questo lo differenzia dalla maggior parte delle altre bio-plastiche attualmente disponibili, che sono molto sensibili all'umidità e solubili in acqua. Grazie all'elevata cristallinità (60 - 70%) il PHB ha un'eccellente resistenza ai solventi. La resistenza ai grassi ed agli oli è discreta, ha buona resistenza agli UV, ma bassa resistenza ad acidi e basi. La permeabilità all'ossigeno è molto bassa (2 volte più bassa del PET, 40 volte più bassa del PE), per cui è un materiale adatto per l'imballaggio dei prodotti sensibili all'ossigeno. Il PHB ha bassa permeabilità al vapore acqueo rispetto ad altri biopolimeri, ma superiore alla maggior parte delle poliolefine standard e dei poliesteri sintetici.

Il PHB è esente da tracce di catalizzatori ed è tossicologicamente sicuro. Il monomero ed il polimero sono componenti naturali e metaboliti delle cellule umane; grazie a questa caratteristica il PHB può essere usato per articoli che entrano in contatto con la pelle o con gli alimenti.

I PHA sono completamente biodegradabili sia in condizioni anaerobiche che aerobiche. Senza le condizioni del compostaggio rimangono "intatti" per anni.

Le applicazioni disponibili fino ad oggi sono:

- Prodotti per l'igiene: prodotti per l'igiene usa e getta (per esempio tamponi) in PHA forniscono alcuni benefici al consumatore sotto forma di convenienza, discrezione e igiene. Inoltre, è possibile eliminare tutti i passaggi legati all'eliminazione dei prodotti usati.
- Imballaggio: è possibile aggiungere uno strato di PHA ad una struttura o ad un film per alimenti freschi costituita da altri biopolimeri, ad esempio l'amido termoplastico. Lo strato di PHA fornisce una barriera all'umidità e al calore, e una superficie stampabile. Il PHA ha buona compatibilità con l'amido: lo strato, infatti,

aderisce senza problemi. Le etichette e le chiusure per le bottiglie di detersivi sono attualmente fabbricate in PP ma potrebbero essere prodotte in PHA.

- Agricoltura: un possibile utilizzo è nei film per pacciamatura in una miscela PHA/amido, per andare a sostituire la miscela PE/amido, oppure per alcune applicazioni di nicchia (il 70% dovrebbe venir utilizzato per gli imballaggi, il restante 30% per agricoltura, prodotti vari o fibre).

I principali produttori (tra parentesi il nome commerciale dei prodotti) di PHA (sono stati trovati solo produttori di PHB e relativi copolimeri) sono: Telles (Mirel - PHB), Biomer (Biomer P - PHB), PHB Industries (Biocycle - PHB).

1.5.4 Polimeri cellulosici

I Polimeri cellulosici sono prodotti tramite modificazione chimica della cellulosa naturale (Figura 1.24). I principali tipi sono il cellophane, un tipo di cellulosa rigenerata usata per film, l'acetato di cellulosa (un derivato dell'estere adatto a stampaggio ed estrusione), e una cellulosa rigenerata per le fibre (comprese viscose/rayon e Lyocell). Le fibre del cotone ed il legno sono le materie prime utilizzate per la produzione di cellulosa su scala industriale.

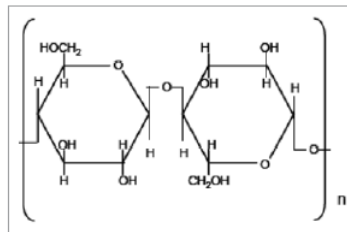


Figura 1.24 Struttura della cellulosa.

La cellulosa è un polisaccaride naturale, costituita da un gran numero di molecole di glucosio (da circa 300 a 3.000 unità) unite tra loro da un legame -1--->4 glicosidico. Le catene polimeriche, non ramificate, sono disposte parallelamente le une alle altre e si legano fra loro per mezzo di legami ad idrogeno molto forti, formando fibrille, cioè catene molto lunghe, difficili da dissolvere. Queste fibrille localmente sono molto ordinate, al punto da raggiungere una struttura cristallina (parte idrofoba). La cellulosa gioca un ruolo importante nella storia dei polimeri in quanto è stata usata per realizzare alcuni dei primi polimeri sintetici, come il nitrato di cellulosa, l'acetato di cellulosa ed il rayon.

La struttura è molto stabile a causa degli anelli a sei atomi di carbonio, dell'assenza di doppi legami e della presenza di un sistema di ponti ad idrogeno interpolimerici. I ponti ad idrogeno sono formati da un atomo di H di un gruppo alcolico parzialmente legato ad un secondo atomo di ossigeno appartenente ad un polimero di una fibra parallela. Queste proprietà rendono il polimero cellulosa più resistente agli attacchi chimici e termici e fanno sì che esso si sviluppi in maniera più lineare, rendendolo così oltre che resistente, anche filabile. Per questo motivo la cellulosa risulta essere la materia prima fondamentale per le fibre naturali. La cellulosa e l'amido sono due polimeri molto simili: infatti, entrambi sono sintetizzati dallo stesso monomero, il glucosio, ed hanno le stesse unità ripetitive di base. C'è solo una differenza; nell'amido, tutte le molecole di glucosio sono orientate nella stessa direzione, mentre nella cellulosa ogni unità di glucosio successiva è ruotata di 180 gradi attorno all'asse della catena principale del polimero rispetto all'unità monomerica che lo precede.

I polimeri cellulosici sono nati nella seconda metà del diciannovesimo secolo e oggi il loro mercato si è ristretto notevolmente; infatti, a seguito dell'introduzione dei film da polimeri sintetici negli anni '50 (grazie alla loro facile processabilità, elevata durata e buone proprietà meccaniche), i film da polimeri cellulosici hanno perso la loro importanza nel mercato. I polimeri cellulosici, con il loro prezzo relativamente elevato confrontato ai polimeri petrolchimici, sono stati relegati ad applicazioni di nicchia o a volumi relativamente bassi.

1.5.5 Lignina

La lignina è una molecola naturale complessa costituita da diverse unità di fenilpropano. Dopo i polisaccaridi rappresenta la struttura organica più presente nei vegetali. La presenza relativa della lignina, se da una parte si può ritenere circa costante all'interno di una stessa specie, è considerevolmente variabile tra le diverse specie. Per esempio il legno delle gimnosperme (conifere) ha un contenuto di lignina che può passare dal 27% al 37%, mentre il legno delle angiosperme, mostra mediamente un contenuto che varia dal 16% al 29%. La lignina svolge diverse funzioni fondamentali per la vita del vegetale: il principale compito svolto è quello di ridurre la permeabilità all'acqua, intervenendo in tutti i processi di scambio di minerali, nutrienti e metabolici. Inoltre, se la cellulosa fornisce la vera e propria resistenza meccanica caratteristica del legno, la lignina opera da riempitivo e da collante tra le cellule vegetali, fornendo resistenza alla compressione e agli urti. La lignina

può considerarsi la molecola più complessa per quel che riguarda la struttura della biomassa. Non è infatti possibile dare una composizione precisa, anche se esistono diversi tentativi di fornire un modello di struttura media.

Un esempio di plastica creata a partire dalla trasformazione della lignina è Arboform. Non è altro che legno liquido ottenuto dalla lignina estratta dalla polpa di legno. Per ottenerlo, tuttavia, non è necessario tagliare nemmeno un albero, dal momento che si tratta di un sottoprodotto della lavorazione della carta. In queste industrie il legno viene separato nei suoi 3 componenti principali: lignina, cellulosa ed emicellulosa. La lignina, che dà alla carta un colorito bruno, può essere usata per carte di bassa qualità ma più spesso è separata durante il processo chimico mediante cui si ottiene la polpa, ovvero la miscela di fibre originaria da cui si ottiene la carta vera e propria. Mescolando la lignina separata dalla polpa con cera e fibre, la Tecnar, un'azienda tedesca, ha perfezionato una tecnica per ottenere un materiale simile alla plastica. A pressioni elevate, questo composto si comporta come la plastica fusa, e lo si può quindi iniettare all'interno di stampi per dargli la forma desiderata.

1.5.6 Altri poliesteri da monomeri (ottenuti da fonte rinnovabile)

Oltre al PLA e ai PHA, altri poliesteri possono potenzialmente essere prodotti da monomeri ottenuti da risorse rinnovabili.

1.5.6.1 Poliesteri aromatici

Poliesteri bio-based a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

I primi studi sui poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico risalgono al 1975 con i lavori di Moore e Kelly⁸. Più recentemente sono stati realizzati poliesteri a base di FDCA analoghi a quelli a base TFA: l'unica differenza è data dalla presenza dell'anello furanico nel primo caso, e dell'anello benzenico nel secondo. (Figure 1.25 e 1.26)

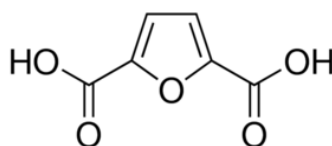


Figura 1.25 Acido 2,5- furandicarbossilico (FDCA).

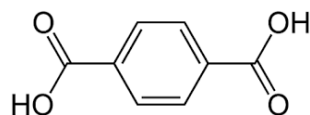


Figura 1.26 Acido tereftalico (TFA).

Tale diacido è stato polimerizzato con glicoli di varia natura, come etandiolo^{9,10} 1,3-propandiolo e 1,4-butandiolo^{11,12,13}.

La peculiarità, nonché il fattore di forza di questi polimeri, è legato al fatto che essi possono essere ottenuti a partire da fonti rinnovabili. Per quanto riguarda l'etandiolo da fonte rinnovabile, esso è disponibile da alcuni anni sul mercato: un esempio è dato da Novapha¹⁴, che oltre al glicole etilenico produce da fonte rinnovabile anche 2,3-butandiolo e propandiolo. A livello industriale, il primo impianto per la produzione di bio-butandiolo è entrato in funzione nel 2014 ad Adria, ad opera di Novamont¹⁵.

Per quanto riguarda l'acido 2,5-furandicarbossilico *bio-based*, esso può essere ottenuto a partire da cellulosa o emicellulosa attraverso un procedimento multistadio che include bioconversione, deidratazione e ossidazione, che ha come intermedi un esoso e il 5-idrossimetilfurfurale¹⁶; per ottenere quest'ultimo si può eventualmente anche deidratare direttamente il glucosio o il fruttosio¹⁷.

Poli(etilene furanoato) (PEF)

Coca Cola ha deciso di sostituire tutto il PET da risorse fossili con bioplastiche o materiale riciclato entro il 2020, un obiettivo ambizioso considerando i volumi produttivi espressi dalla multinazionale americana. Per supportare il programma *PlantBottle*, la società di Atlanta ha siglato un accordo con tre produttori di intermedi della chimica verde - Virent, Gevo e Avantium - con l'obiettivo di accelerare il trasferimento delle tecnologie da una scala di laboratorio a quella commerciale.

Avantium ha proposto di sostituire il PET con il PEF (polietilene furanoato). Si tratta di un poliestere aromatico ottenuto con tecnologia brevettata "YXY" facendo reagire per via catalitica un acido bicarbossilico furanico (acido 2,5-furandicarbossilico, FDCA) ricavato da carboidrati con bio-etilenglicole. I carboidrati possono essere estratti da una vasta gamma di biomasse come canna da zucchero, residui agricoli o cereali.

Secondo il CEO di Avantium, Tom van Aken, la piattaforma "YXY" è in grado di originare nuove materie plastiche biobased con "eccezionali" proprietà funzionali ad un costo competitivo. "Crediamo che il processo sia conveniente e possa ridurre in modo

significativo l'impatto ambientale. - afferma - Abbiamo già soffiato bottiglie caratterizzate da elevate proprietà termiche e barriera, senza contare che il processo di produzione si integra perfettamente con le filiere esistenti". Avantium è convinta che il PEF sia una valida alternativa al PET prodotto con materie prime fossili, potendo vantare un doppio vantaggio ambientale: essere prodotto interamente da rinnovabili e, al tempo stesso, riciclabile al 100%, aspetti non sempre coincidenti nel settore delle bioplastiche.

Coca Cola è solo una delle aziende interessate alla nuova bioplastica. Avantium è in trattativa con altri potenziali partner per fornire, in prospettiva, PEF gradi bottiglia, fibra e film. La società prevede anche di concedere in futuro la licenza della piattaforma "YXY" per consentire una maggiore diffusione del polimero a livello globale. Tra l'altro, questa piattaforma tecnologica sembra avere interessanti potenzialità anche in altri ambiti, come la sintesi di bio-poliammidi. Un progetto di ricerca in questa direzione è stato annunciato in collaborazione con Solvay, e altri sviluppi sarebbero in corso per ottenere intermedi destinati a poliuretani, plastificanti e resine termoindurenti (Figura 1.27).

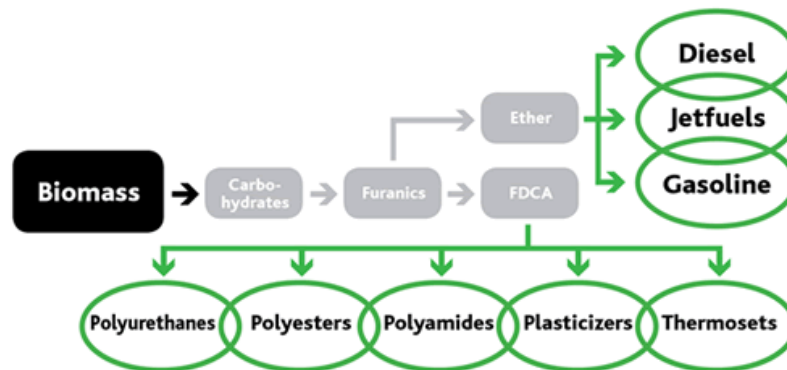


Figura 1.27. Strategie per l'utilizzo della biomassa.

Il PEF si ottiene a partire da EG e FDCA o dimetil furandicarbossilato (DMF); anche in questo caso si preferisce partire dall'estere, piuttosto che dall'acido, in quanto può essere ottenuto con un grado di purezza superiore, e permette perciò di ottenere un polimero finale dal peso molecolare più elevato. Il PEF viene ottenuto tramite una reazione analoga a quella utilizzata per la sintesi del PET, ovvero una policondensazione a due stadi^{8,9,18,18}:

- prima fase di esterificazione (o transesterificazione), a partire da EG e FDCA (o DMF), condotta ad una temperatura compresa tra i 160°C e i 220°C, in presenza di un catalizzatore (ad esempio SbO_2 , SnCl_2 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ o $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$) ed in atmosfera inerte (azoto o argon). La durata complessiva del primo stadio è compresa tra le 4 e le 24 ore;

- seconda fase di policondensazione: il materiale viene mantenuto ad una temperatura compresa tra i 180 e i 250°C, in presenza di vuoto, e per un tempo compreso tra le 2 e le 8 ore.

Al fine di ottenere pesi molecolari particolarmente elevati, anche superiori agli 80000Da, è possibile, al termine della sintesi, procedere con un'ulteriore policondensazione (*solid state policondensation*), condotta allo stato solido, alla temperatura di 195°C e in presenza di vuoto (0,01 Mbar); tale procedura può durare fino alle 24-48 ore.

Dal momento che le proprietà del polimero finale variano molto in funzione del peso molecolare M_n , quando esso supera i 60000 Da¹⁹, il PEF risulta comparabile con il PET commerciale, in termini sia di proprietà meccaniche (il modulo elastico per il PEF è pari a 2,45 GPa contro i 2GPa del PET commerciale, mentre il carico di rottura è pari a 35MPa per il PEF e 45 MPa per il PET) che di proprietà termiche, come si può osservare dai dati riportati in Tabella 1.1.

Tabella 1.1 Proprietà termiche del PEF e del PET a confronto.

Polimero	T _g (°C)	T _m (°C)	T _{degrad} (°C)
PEF	87	215	438
PET	80	245	456

Anche le proprietà barriera sono state analizzate mettendole a confronto con quelle del PET²⁰. Come è possibile notare dai dati riportati in Tabella 1.2, i valori di permeabilità del PEF risultano ancora migliori rispetto al PET, rendendolo un ottimo candidato per la produzione di bottiglie di plastica da fonte rinnovabile adatte a sostituire quelle in PET.

Tabella 1.2 Confronto fra le permeabilità di PET e PEF

(cc·ml/(100inch²·day)) alla CO₂ e all'O₂, misurati a 23°C e 50% di umidità relativa.

Gas	Method	PEF	PET
CO₂	MOCON Permatran	4.449	10.154
O₂	MOCON Oxtran	0.095	0.891

1.5.6.2 Poliesteri alifatici

I poliesteri alifatici costituiscono una importante famiglia di polimeri la cui struttura è riportata in Figura 1.28.

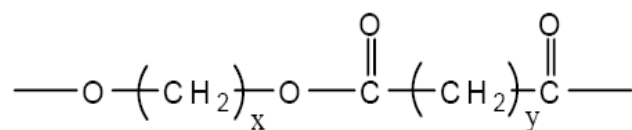


Figura 1.28 Esempio di poliestere alifatico.

Essi vennero studiati per la prima volta dal chimico americano Wallace Hume Carothers nel 1928, anche se i primi prodotti ottenuti risultarono, al fine di applicazioni industriali, caratterizzati da pesi molecolari troppo bassi (nell'ordine dei 3000-4000uma) e proprietà non ottimali (basso punto di fusione, rammollimento in presenza di acqua e solubilità in solventi organici). L'interesse verso i poliesteri, sia alifatici che aromatici, crebbe di nuovo nel 1941, quando il chimico inglese John Rex Whinfield, ottenne il brevetto per la sintesi del PET.

Da quel momento tali materiali ottennero sempre più visibilità a livello industriale, ed oggi trovano impiego per la realizzazione di manufatti di pregio, di vernici e di materie plastiche in generale.

Alla luce delle crescenti problematiche a livello ambientale, oggi la ricerca si sta orientando verso lo studio di poliesteri alifatici dagli elevati pesi molecolari e performanti in termini di proprietà meccaniche, ma che nello stesso tempo siano biodegradabili in tempi brevi mediante l'azione di batteri (i quali sono in grado di attaccare i legami esterei particolarmente idrofilici). Un esempio pratico è rappresentato dal Bionolle, prodotto dalla ditta giapponese Showa Denko, che viene impiegato per la produzione di bottiglie, pellicole, posate e schiume espanse biodegradabili. Altro fattore di non poca importanza, è dato dal fatto che diversi monomeri di partenza, tra cui l'acido adipico, l'acido succinico, l'1,4-butandiolo e l'1,3-butandiolo, possono essere ottenuti da fonti rinnovabili: ad esempio l'acido adipico, di cui si tratterà più ampiamente in seguito, può essere ottenuto dalla fermentazione di olii vegetali, mentre l'1,4-butandiolo viene ottenuto tramite fermentazione di zuccheri²¹.

I poliesteri alifatici vengono sintetizzati principalmente mediante due modalità: policondensazione di acidi e alcoli polifunzionali, oppure *ring-opening polymerization* (ROP) di diesteri ciclici, lattoni e acetali chetonici ciclici con successiva policondensazione. La prima tecnica, più semplice, prevede tempi di reazione piuttosto

lunghi e consente di ottenere pesi molecolari non troppo elevati, mentre la seconda permette di ovviare a questo inconveniente, limitando nello stesso tempo reazioni secondarie.

1.6 Tecniche di sintesi dei poliesteri

I poliesteri si possono sintetizzare principalmente tramite policondensazione, tra uno o più dioli e uno o più diacidi, o tramite polimerizzazione ad apertura di anello (ROP), adatta per molecole cicliche come lattoni o diesteri ciclici. Nella presente tesi verrà trattata ampiamente solo la prima strategia sintetica, che è anche quella impiegata per la realizzazione dei polimeri di cui si parlerà ampiamente in seguito.

1.6.1 Policondensazione

La policondensazione è una particolare reazione di polimerizzazione che vede la progressiva eliminazione di piccole molecole, come acqua o metanolo. Il meccanismo di sintesi si basa su un attacco di un gruppo nucleofilo, come un alcol, su un sito elettrofilo come il carbonio carbossilico, questo porta ad un riarrangiamento del legame e all'eliminazione del gruppo funzionale precedentemente legato al carbonio carbossilico, o in alternativa del gruppo entrante.

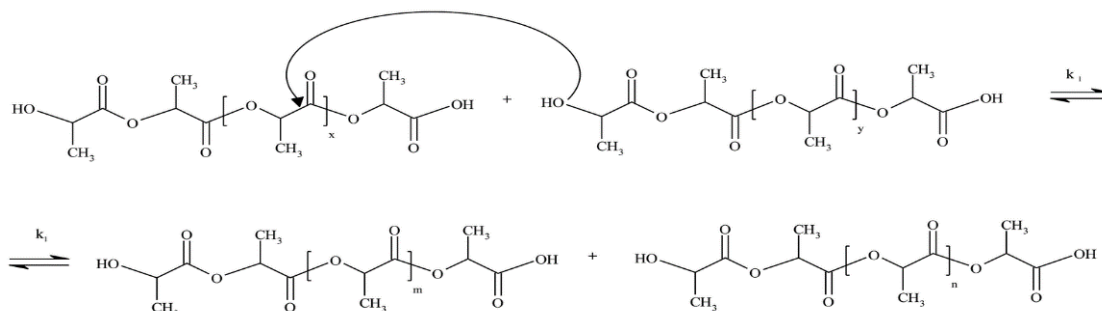


Figura 1.29. Reazione di transesterificazione

La reazione di policondensazione è una reazione di equilibrio (Figura 1.29), che inizialmente porta ad un lento aumento del peso molecolare del polimero, e subisce una brusca impennata quando ci si avvicina ad una conversione unitaria, come mostrato in Figura 1.30.

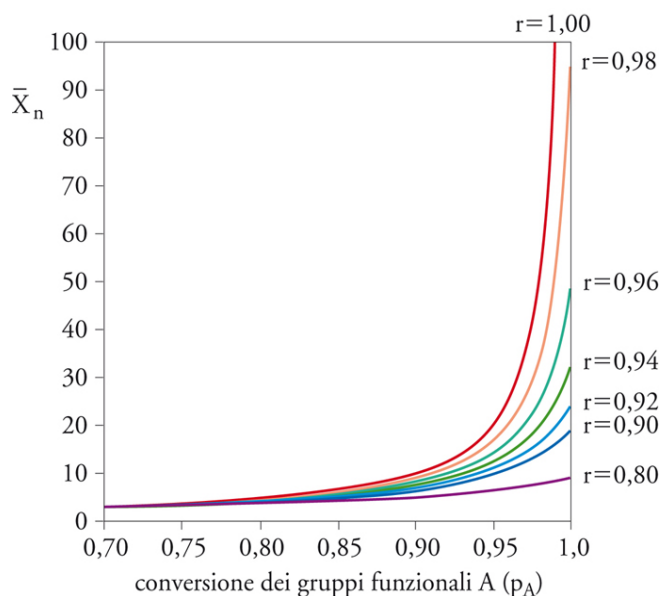


Figura 1.30. Grado di polimerizzazione (X_n) in funzione del grado di conversione dei gruppi funzionali A (p_A)

La policondensazione è una tecnica di sintesi economica, versatile e che non prevede l'impiego di solventi, ideale per mantenere bassi i costi di processo.

I principali limiti di tale strategia sono legati al fatto che per ottenere pesi molecolari elevati (10'000-20'000), indispensabili perché il materiale acquisisca le sue proprietà d'impiego, sono necessari lunghi tempi di reazione, una continua rimozione dei sottoprodotti (acqua e oligomeri) e un esatto rapporto stechiometrico tra i reagenti. L'eventuale rimozione di oligomeri in formazione, o di uno dei monomeri nella fase di applicazione del vuoto, insieme a possibili reazioni secondarie, impediscono il raggiungimento di elevati pesi molecolari, che in genere non superano i 20000-30000 g/mol.

Si possono far reagire una o più specie di dioli con più specie di acidi dicarbossilici, ottenendo in questo modo un copolimero, di norma con una ripetizione di acidi e dioli senza un ordine preciso.

1.7 Copolimerizzazione

A differenza di un omopolimero, costituito dalla stessa unità ripetitiva, un copolimero è dato dall'unione di due o più unità ripetitive diverse tra loro. La copolimerizzazione è una tecnica molto utile per modificare le proprietà di un polimero agendo direttamente sulla sua struttura molecolare. Essa permette di modulare *ad hoc* alcune proprietà, rendendole ottimali in funzione dell'impiego per cui il materiale viene realizzato: le caratteristiche

finali infatti mostreranno un carattere intermedio tra quelle delle due o più unità ripetitive presenti in catena.

Un polimero formato da due tipi diversi di unità ripetitive (ad esempio A e B), potrà avere le seguenti strutture:

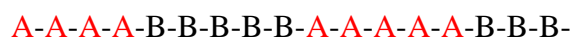
- Copolimero statistico (random): i due monomeri sono presenti nella catena senza un ordine o regolarità precisa.



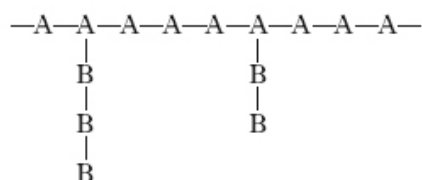
- Copolimero alternato: i due monomeri sono disposti in modo alternato nella catena polimerica.



- Copolimero a blocchi: tutti i monomeri di un tipo e quelli dell'altro sono raggruppati in blocchi distinti uniti tra loro ad una estremità, come se fossero due omopolimeri uniti agli estremi delle catene.



- copolimero aggraffato (*grafted*): in questo caso alla catena principale di un omopolimero sono innestate catene formate dall'altra unità.



La disposizione del secondo monomero rispetto al primo, la sua concentrazione relativa, l'influenza del secondo monomero sul processo di sintesi e sulla struttura finale della macromolecola, sono aspetti che influiscono significativamente sulle proprietà fisiche e chimiche del materiale finale. In tutti questi casi un ruolo decisivo è tenuto dal centro attivo di polimerizzazione e dalle condizioni operative impiegate: temperatura, polarità del solvente, tipo di comonomero, ecc. La descrizione completa della struttura di un copolimero richiede la determinazione di diversi parametri e la possibilità di poterli calcolare (teoria della copolimerizzazione) sulla base di modelli cinetici o statistici che consentono di descrivere i processi di concatenamento delle unità monomeriche e la loro distribuzione nelle catene. Occorre conoscere:

- La composizione, cioè la quantità relativa dei monomeri A e B, e la distribuzione delle composizioni.

- La tipologia delle unità ripetitive derivanti da A e B nella catena, rispetto alle caratteristiche intrinseche del monomero (testa-coda o viceversa, possibili strutture isometriche nei monomeri polifunzionali, eventuali riarrangiamenti).
- L'ordine di incorporazione di A relativamente a B, che comporta la formazione di sequenze monomeriche di diversa lunghezza e la loro distribuzione.
- La dimensione delle catene (pesi molecolari) e la loro distribuzione.
- La misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione da cui sono derivabili le grandezze di cui al punto precedente.
- La presenza di ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni, risultanti da processi non controllati.

Le proprietà del materiale possono essere modulate anche non agendo sulla struttura molecolare, ma miscelando in un *blend* diversi polimeri compatibili tra loro, riducendo i costi di produzione e aumentando lo spettro di possibili caratteristiche.

1.7.1 Copolimeri statistici

I copolimeri statistici sono ottenuti principalmente tramite meccanismi di poliaddizione radicalica, ionica o di coordinazione.

Un problema centrale della teoria di copolimerizzazione, trattato a partire dagli anni '40, consiste nel prevedere la composizione del copolimero, a partire dalla composizione iniziale dei comonomeri nel mezzo di reazione. Poiché la reattività dei due monomeri varia continuamente durante il processo di sintesi, ne risulta che la composizione del copolimero è "istantanea", e definibile come l'esito di conversioni infinitesime di monomeri.

Così come per gli omopolimeri anche per i copolimeri la temperatura di fusione della fase cristallina, T_m , e la temperatura di transizione vetrosa, T_g , sono parametri fondamentali. I copolimeri però, essendo costituiti da unità ripetitive diverse, possono esibire più fasi cristalline e amorfe, mostrando di conseguenza altrettanti processi di fusione e di transizione vetrosa.

Generalmente, nei copolimeri statistici la transizione vetrosa che caratterizza la fase amorfa si manifesta ad una temperatura intermedia rispetto a quelle caratteristiche dei due polimeri, T_{gA} e T_{gB} , mostrando una variazione monotona con la composizione polimerica. Tra le varie equazioni che descrivono l'andamento della T_g in funzione della composizione del copolimero figurano:

- l'equazione di Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}} \quad (13)$$

dove W_A e W_B rappresentano rispettivamente le frazioni in peso dei monomeri A e B.

Per avere una analisi più accurata, assumendo che la sequenza delle due unità monomeriche, ovvero le diadi AA, AB, BB, influenzino la T_g del copolimero, l'equazione di Fox può essere posta nella seguente forma:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{aa}}{T_{gaa}} + \frac{W_{ab}}{T_{gab}} + \frac{W_{bb}}{T_{gbb}} \quad (14)$$

dove T_{gAB} è la T_g del copolimero ad unità A e B alternate, T_{gAA} e T_{gBB} sono le T_g degli omopolimeri di A e B e W_{AA} , W_{AB} , W_{BB} sono le frazioni in peso delle diverse diadi.

- l'equazione di Gordon-Taylor:

$$T_g = \frac{(T_{ga} \cdot W_a + T_{gb} \cdot W_b)}{(W_a + kW_b)} \quad (15)$$

che rispetto all'equazione di Fox, contiene un fattore di correzione sperimentale, il parametro K, legato al coefficiente di espansione del componente B in corrispondenza della T_g .

- L'equazione di Couchman, formulata per miscele polimeriche ma utilizzata anche per copolimeri statistici con andamenti di T_g regolari:

$$\ln T_g = \frac{\ln T_{gA} + \left(k \cdot \frac{W_b}{W_a}\right) \cdot \ln T_{gB}}{1 + \left(\frac{kW_b}{W_a}\right)} \quad (16)$$

dove k corrisponde al rapporto tra gli incrementi di calore specifico alla T_g degli omopolimeri.

Per quanto riguarda invece la fase cristallina dei copolimeri, occorre precisare che se nella catena di un omopolimero A cristallizzabile vengono introdotte unità B chimicamente o strutturalmente diverse è prevedibile che la capacità di cristallizzazione del polimero A venga modificata.

In generale, le unità B possono:

- 1) Venire totalmente escluse dal reticolo cristallino.
- 2) Entrare nel reticolo cristallino in condizioni di equilibrio.

3) Entrare nel reticolo cristallino sotto forma di difetto, ossia in condizioni di non equilibrio.

Nel caso di comonomeri esclusi dal reticolo cristallino, entrambe le fasi cristalline risultano pure.

Sono state proposte varie equazioni per calcolare la temperatura di fusione, T_m , nei copolimeri statistici, in relazione con la teoria di Flory per la fusione all'equilibrio:

- Nel caso di un copolimero statistico, formato da un polimero cristallizzabile e un comonomero non cristallizzabile, in condizione di equilibrio termodinamico, Flory ha introdotto un'equazione per trovare una relazione tra l'abbassamento della T_m e la frazione molare dei "difetti" non cristallizzabili, X_B :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = \frac{R}{\Delta H_{fA}^\circ} \cdot X_B \quad (17)$$

dove T_m° è la temperatura di fusione di equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile A e ΔH_{fA}° è l'entalpia di fusione per unità ripetitiva di A nel cristallo perfetto.

Nell'equazione proposta si considera che entrambe le unità comonomeriche abbiano lo stesso effetto sulla fusione dell'omopolimero. Questo comporta che la T_m dipenda solo dalla composizione del copolimero statistico e non dalla natura del comonomero B, quando questo è escluso dal reticolo cristallino.

Riportando su un grafico $\frac{1}{T_m}$ in funzione di X_B si ottiene un andamento lineare, con il coefficiente angolare della retta ottenuta, $\frac{R}{\Delta H_f}$, che mostra valori di entalpia di fusione ΔH_{fA}° minori di quelli calcolati con altri metodi. Questo è causato dalle numerose approssimazioni come la totale esclusione dei comonomeri dal reticolo cristallino, la disposizione random delle unità ripetitive oltre che dal fatto che la T_m reale è relativa alla scomparsa di sequenze di A molto più brevi di quanto richiesto dalla teoria di fusione all'equilibrio termodinamico. Pertanto, anche se cristallizzati accuratamente, i copolimeri mostrano T_m sempre inferiori al valore calcolato con metodi teorici, e tali differenze aumentano all'aumentare del contenuto della cunità B.

- Baur ha proposto una nuova equazione che considera l'effetto della lunghezza delle sequenze cristallizzabili:

$$\frac{1}{T_{m.co}} = \frac{1}{T_m^\circ} - \left(\frac{R}{\Delta H_m^\circ} \right) \cdot (\ln x_c - 2x_c(1-x_c)) \quad (18)$$

dove $T_{m.co}^{\circ}$ è la temperatura di fusione all'equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile C, ΔH_m° è l'entalpia di fusione per unità ripetitiva di C nel cristallo perfetto, x_C è la frazione molare di C nel copolimero.

I copolimeri a distribuzione statistica possono mostrare co-cristallizzazione, cioè sostituzione isomorfa delle unità comonomeriche, analogamente a quanto avviene nelle sostanze a basso peso molecolare. In questo caso, essi acquisiscono un elevato grado di cristallinità in tutto il loro campo di composizione²². Si possono distinguere 2 tipi di sostituzione isomorfa:

- Quando due comonomeri hanno una struttura cristallina molto simile, il copolimero mostra una fase cristallina i cui parametri cambiano gradualmente al variare della composizione, da quelli caratteristici di un altro omopolimero a quelli dell'altro.
- Se i due omopolimeri hanno una struttura cristallina differente, una delle unità monomeriche risulta inclusa in una struttura cristallina diversa da quella del proprio omopolimero: si parla di "isomorfismo". La presenza di unità estranee nel reticolo cristallino porta ad una variazione dei parametri tipici dell'omopolimero corrispondente.

Risulta evidente che in questi casi l'andamento della temperatura di fusione al variare della composizione si discosterà da quello previsto per i copolimeri in cui la fase cristallina rimane pura, cioè inaccessibile alle unità del secondo monomero.

La concentrazione del comonomero B nel cristallo formato dalle unità A è data da:

$$X_{CB} = \frac{X_B \cdot e^{-\varepsilon / RT}}{1 - X_B + X_B \cdot e^{-\varepsilon / RT}} \quad (19)$$

dove X_B è la frazione molare di B nel copolimero, X_{CB} è quella del comonomero B nel cocristallo, ε l'energia libera di Gibbs di difetto.

Wendling e Suter hanno proposto un nuovo modello che combina insieme sia quello di esclusione di Baur che quello di inclusione di Sanchez- Eby:

$$\frac{1}{T_m(X_B)} - \frac{1}{T_m^{\circ}} = \frac{R}{\Delta H_m^{\circ}} \left[\frac{\varepsilon X_{CB}}{RT} + \frac{(1 - X_{CB}) \ln(1 - X_{CB})}{1 - X_B} + \frac{X_{CB} \ln X_{CB}}{X_B} + (\xi)^{-1} \right] \quad (20)$$

dove T_m° rappresenta la temperatura di fusione all'equilibrio, ΔH_m° il calore di fusione dell'omopolimero cristallizzabile (A), X_B è la frazione molare di B nel copolimero, X_{CB} è quella del comonomero B nel cocristallo, ε l'energia libera di Gibbs di difetto e $\langle \xi \rangle$ è la lunghezza media delle sequenze cristallizzabili.

Sostituendo X_{CB}^{eq} nell'equazione precedente, questa si semplifica così:

$$\frac{1}{T_m^\circ} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^\circ} \left[\ln \left(1 - X_B + X_B e^{\frac{-\varepsilon}{RT}} \right) - \langle \xi \rangle^{-1} \right] \quad (21)$$

A partire da questa, quando $X_{CB}=X_B$ si ricade nel modello di inclusione, mentre quando $X_{CB}=0$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) in quello di Baur.

1.8 Stato dell'arte su Poli(butilene succinato) e Poli(butilene trans-1,4-cicloesandicarbossilato)

1.8.1 Poli(butilene succinato) PBS

Uno dei principali polimeri appartenenti alla famiglia dei poliesteri alifatici è il poli(butilene succinato) o PBS, la cui struttura è riportata in figura 1.31. Il PBS si ottiene combinando acido succinico, SA (o dimetil succinato, DMS) e 1,4-butandiolo, BDO, tramite una reazione di policondensazione²³.

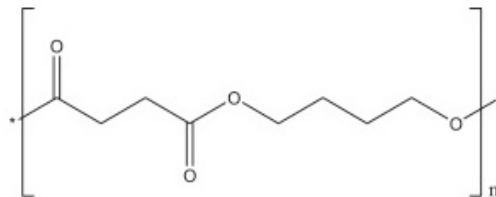


Figura 1.31 Struttura del PBS

Questo materiale venne sintetizzato per la prima volta nel 1863 dal portoghese Agostinho Vicente Lourençoche²⁴. Negli anni '30, Carothers iniziò a studiare poliesteri a base di acido succinico, riuscendo ad ottenere un PBS con un peso molecolare significativamente maggiore rispetto a quello ottenuto sino ad allora (intorno ai 5000g/mol), ma che ancora non aveva le caratteristiche richieste dal mercato²⁵.

Grazie all'utilizzo di nuovi catalizzatori, unitamente alla crescente domanda di polimeri biodegradabili ottenibili da materie prime rinnovabili, negli anni '90 crebbe di nuovo l'interesse per questo materiale, e si riuscì ad ottenere un PBS dalla massa molecolare abbastanza alta da consentirne un utilizzo per applicazioni pratiche, e dalle buone proprietà

termiche e meccaniche, comparabili a quelle dell'LDPE e del PP, che ne assicurano buone lavorabilità e processabilità.

Nel 1993 è stato immesso sul mercato il PBS, *petrol-based*, con peso molecolare 40'000-100'000g/mol, sotto il nome commerciale di "Bionolle" (Showa-Denko).

Questo materiale ha trovato impiego in un'ampia gamma di settori come film per pacciamatura in agricoltura, film per *packaging*, buste, bottiglie o reti per la pesca, ma anche in campo ingegneristico, nell'industria elettrica e aerospaziale.

Per quanto riguarda il processo di sintesi, schematizzato in Figura 1.32, il PBS si ottiene con una polimerizzazione da fuso in 2 step, utilizzando il titanio(IV)-butossido (TBT) come catalizzatore²⁶:

1. Si effettua una polimerizzazione o per esterificazione diretta di SA e BDO, con produzione di acqua, o tramite una transesterificazione di DMS e BDO, con produzione di metanolo.
2. Per promuovere la reazione di transesterificazione tra gli oligomeri, nonché l'aumento del peso molecolare, e nello stesso tempo rimuovere il glicole in eccesso, si applica progressivamente il vuoto e si aumenta la temperatura.

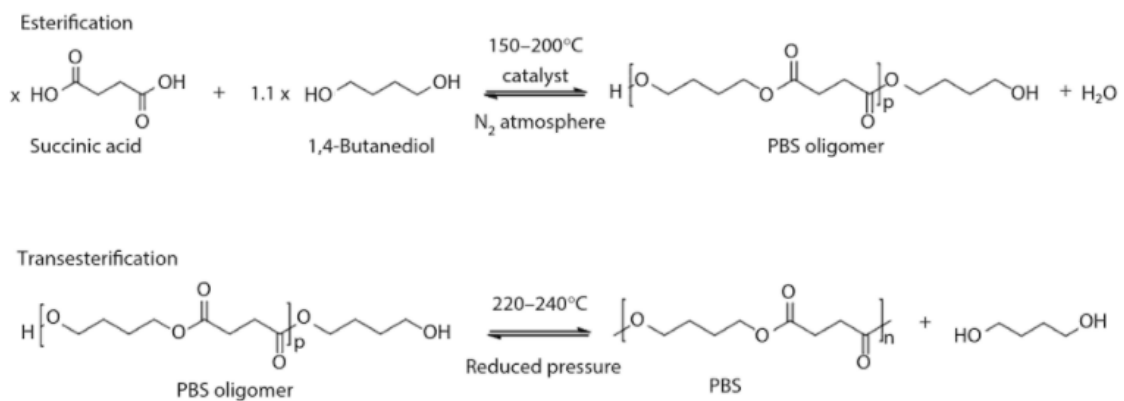


Figura 1.32 Schema di sintesi del PBS

Una caratteristica di non poca importanza è data dal fatto che sia l'acido succinico che l'1,4-butandiolo possono essere ottenuti anche da fonti rinnovabili.

Il processo di produzione convenzionale di acido succinico (SA) si basa su prodotti grezzi dell'industria petrolchimica come n-butano o butadiene. Inizialmente il butano viene ossidato per produrre anidride maleica, ma in questo processo si ha una perdita di circa il 50% di butano, rilasciato sotto forma di CO₂. L'anidride maleica subisce un'idrogenazione catalitica diventando anidride succinica, che viene ulteriormente idrogenata per ottenere SA²⁷.

La produzione di SA *petrol-based* è rimasta stabile per anni, ma i recenti sviluppi nella fermentazione delle fonti di glucosio e nelle tecnologie di purificazione hanno reso l'SA di origine bio economicamente attrattivo, tanto che la produzione *bio-based* ha superato quella convenzionale, e, secondo le stime, nel 2020 raggiungerà un mercato di oltre 699 Milioni di tonnellate. L'acido succinico *bio-based* viene prodotto attraverso processi fermentativi, da parte di lieviti e batteri in grado di metabolizzare un'ampia gamma di zuccheri C₅ e C₆ sia in forma pura che sotto forma di derivati, come la lignocellulosa. Nonostante il processo fermentativo necessiti di grandi volumi, dovuti all'elevata diluizione del substrato e dei prodotti, di tempi di reazione più lunghi, e si raggiungano rese e livelli di purezza minori, si prevede nel breve termine una diminuzione dei costi di produzione; a tale proposito, basti pensare che, dal 2010 in Francia e dal 2013 in nord-America, la BioAmber ha già iniziato a produrre bio-SA ad elevato livello di purezza partendo da barbabietola da zucchero e grano, e sono tuttora in corso ulteriori espansioni con nuovi impianti in Thailandia, Nord America e Brasile, per ottenere una produzione annua di 17 Ktonn. Inoltre, acido succinico bio-based viene già prodotto da Myriant a partire dalla lignocellulosa, e da Revedia a partire dall'amido, attraverso un processo di fermentazione di lieviti a basso pH.

L'1-4 butandiolo (BDO) è un importante intermedio chimico impiegato, ad esempio, nella produzione di polimeri come PBS, PBT, poliuretani, e di THF, utilizzato nel settore dei *fine chemicals*. Viene ottenuto convenzionalmente dall'anidride maleica proveniente dall'industria petrolchimica, ma sono presenti anche altri metodi di produzione come il Reppe, l'acetossilazione e il processo multistep dell'etilenossido. Come nel caso dell'acido succinico, molte grandi compagnie e consorzi stanno lavorando sullo *scale-up* di impianti per la produzione di BDO da fonte rinnovabile; la maggior parte di questi si basa sull'idrogenazione catalitica di SA *bio-based*. A tal proposito, la BioAmber ha da poco ottenuto la licenza per l'utilizzo dei catalizzatori per avviare la produzione di BDO e THF²⁸ *green*, mentre Novamont, in una joint-venture con Genomatica, ha creato il primo impianto industriale in EU per la produzione del BDO da materie prime rinnovabili, attraverso il processo fermentativo di microrganismi geneticamente modificati. Un'altra compagnia, la Metabolix ha inoltre annunciato l'intenzione di sviluppare un metodo per la produzione di BDO partendo dai poliiridrossi alcanati C₄ (Figura 1.33).²⁹

Dal 2015 si è iniziato a produrre industrialmente anche il PBS interamente *bio-based*, con il nome di BioPBS (Mitsubishi Chemical Corporation).

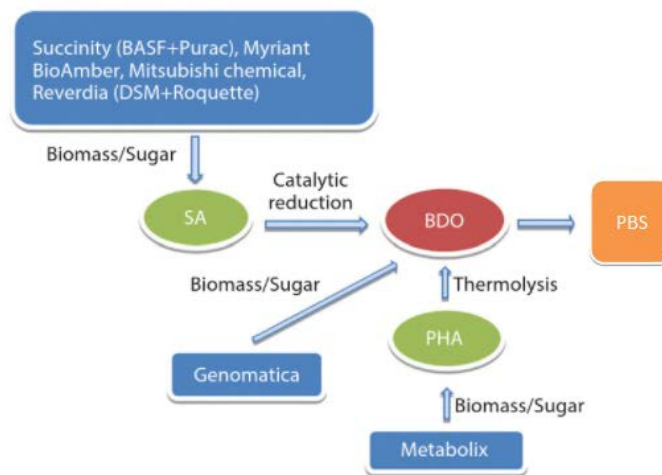


Figura 1.33 Aziende coinvolte nella produzione di SA e BD *bio-based*.

1.8.1.1 Proprietà

Il PBS è un polimero semicristallino (grado di cristallinità tra il 35% e il 45%), con una temperatura di fusione (T_m) di circa 110-130 °C ed una temperatura di transizione vetrosa (T_g) che si assesta tra -34 °C e -15 °C³⁰; la cristallizzazione da fuso è compresa in un range di temperature che va 70°C a 95°C³¹.

Il PBS mostra due tipi di cristallizzazione, di tipo α quando la cristallizzazione avviene da fuso, di tipo β quando avviene sotto stiramento meccanico, che provoca una deformazione del materiale.

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il PBS mostra una buona resistenza alla trazione e all'impatto, ed una moderata rigidità (modulo di Young di circa 300-500 MPa)^{32,33}. Il peso molecolare incide in maniera marcata sulle proprietà meccaniche: con $M_w > 10'000$ è possibile una facile lavorazione per estrusione o stampaggio a iniezione (anche se il materiale risulta particolarmente fragile), mentre con $M_w > 180'000$ esso risulta duttile e lavorabile anche per soffiaggio. Il PBS si mostra sensibile agli stress termici e ai cicli caldo/freddo, congelamento/decongelamento, umido/secco.

Come altri poliesteri alifatici, è predisposto a subire attacchi di idrolisi enzimatica, che possono essere controllati agendo su fattori come la struttura chimica, i gruppi funzionali finali, il peso molecolare, il grado di cristallinità e la presenza di legami specifici in catena.

Grazie alla possibilità di essere attaccato da microrganismi e alla suscettibilità anche ad una degradazione abiotica, il BioPBS si è dimostrato pienamente compostabile, avendo superato le prove standard EN13432, US, BPI e la OK-Compost.

1.8.1.2 Copolimeri del PBS

Così come altri poliesteri, il PBS presenta diverse caratteristiche interessanti, tra cui il moderato costo di produzione, la semplicità di sintesi e la modulabilità delle sue proprietà mediante l'introduzione, in catena, di subunità comonomeriche di diverso tipo. Esso mostra, d'altro canto, proprietà meccaniche non particolarmente soddisfacenti, quando è richiesto un materiale flessibile. A tale proposito, la copolimerizzazione risulta uno degli approcci vincenti per migliorare le performance non soddisfacenti, modulandole *ad hoc* per l'applicazione di interesse. Per quanto concerne i prodotti commerciali, è opportuno menzionare i copolimeri ottenuti per policondensazione di acido succinico e acido adipico con 1,4-butandiolo (PBSA). Recentemente, la Mitsubishi Chemical Corporation ha immesso sul mercato un nuovo poliestere biodegradabile a base di PBS, il poli(butilene succinato-co-lattato), commercializzato come GS PlaTM ³⁴.

Per quanto riguarda invece le attività di ricerca, esse si sono orientate verso lo studio di copolimeri con l'acido dilinoleico, l' ω -pentadecalactone, l'acido itaconico e alcuni carbonati ciclici^{35,36,37}. Si segnalano inoltre i copolimeri poli(butilene tereftalato/succinato) contenenti il poli(etilene glicole)³⁸. Il gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti, presso il quale è stata svolta la presente Tesi, ha maturato un'esperienza ventennale nella sintesi e nella caratterizzazione di copolimeri del PBS: ad esempio sono stati sintetizzati copolimeri del PBS contenenti eteroatomi in catena, in particolare ossigeno o zolfo, e copolimeri-uretani ad architettura triblocco contenenti PLA e PBS^{39,40,41,42,43}.

A seconda delle proprietà da modificare, sono possibili diversi approcci:

- policondensazione in massa a partire da miscele di glicoli o di acidi per ottenere copolimeri a struttura random;
- preparazione di copolimeri a blocchi, tramite *chain extension* o *reactive blending*, tecniche entrambe *solvent-free*;
- introduzione di catene laterali più o meno lunghe nella catena principale, utilizzando ad esempio miscele di diacidi o glicoli contenenti ramificazioni.

In generale, i copolimeri random mostrano una buona biodegradabilità ed un più elevato allungamento a rottura rispetto all'omopolimero PBS, a fronte di un abbassamento del

grado di cristallinità, del modulo elastico, e della resistenza a trazione. Per aumentare le proprietà meccaniche si possono aggiungere in catena dei gruppi aromatici che però ne compromettono la biodegradabilità.

L'introduzione di ramificazioni in catena comporta una variazione delle proprietà rispetto al PBS lineare: come noto da letteratura, i poliesteri ramificati possiedono proprietà reologiche e di fusione non raggiungibili da poliesteri lineari⁴⁴. La presenza di catene laterali provoca una diminuzione del grado di cristallinità ma aumenta la forza di fusione (*melt strenght*) e le proprietà di tensionamento (*tension hardening*): questo facilita l'ottenimento di un'estensione uniforme durante i processi di lavorazione nei quali è richiesto un elevato grado di orientazione delle catene. Si evidenzia inoltre una minore viscosità rispetto ad un PBS lineare, dovuto al ridotto volume idrodinamico delle catene laterali e all'effetto di plastificante interno delle catene laterali.

1.8.2 Poli(butilene *trans*- 1,4-cicloesanoato) PBCE

Un altro poliestere alifatico di grande interesse è il poli(butilene cicloesanoato) o PBCE, ottenuto tramite policondensazione tra acido 1,4-cicloesadicarbossilico e 1,4-butandiolo, la cui struttura è riportata in Figura 1.34.

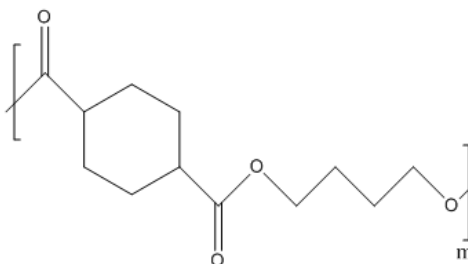


Figura 1.34 Struttura chimica del PBCE

La preparazione del PBCE attualmente sul mercato prevede l'utilizzo di monomeri derivanti dal petrolio, ma sono in fase di studio nuove tecniche di sintesi per consentire una produzione industriale di PBCE *bio-based*^{45,46}; una di queste prevede l'utilizzo dell'estere dell'acido 1,4-cicloesandicarbossilico ottenuto dall'acido tereftalico, ricavato a sua volta da limonene e altri terpeni⁴⁷. La presenza di un anello alifatico in catena garantisce una buona stabilità termica, anche superiore a quella del PBT⁴⁸, un'elevata resistenza al calore, alla luce e all'umidità, oltre che buone proprietà meccaniche⁴⁹.

Le proprietà finali del polimero sono influenzate dalla stereochimica dell'anello: la configurazione *trans*- risulta più simmetrica e meno flessibile rispetto alla *cis*-: questo provoca un maggior impacchettamento delle catene, aumentando la capacità di cristallizzare e la perfezione dei cristalli stessi⁵⁰. Uno studio sull'influenza del rapporto *cis/trans* sul comportamento allo stato solido ha mostrato che solo i polimeri con un contenuto di cicli configurati *trans*- >70% sono in grado di cristallizzare, esibendo una temperatura di cristallizzazione da fuso e un'entalpia di cristallizzazione crescente all'aumentare del contenuto di stereoisomeri *trans*-. I polimeri in cui è presente una quantità importante di stereoisomeri *cis*- (50-80%) non sono in grado di organizzarsi in uno stato ordinato, rimanendo completamente amorfi (Figura 1.35)¹³.

Il rapporto *cis/trans* iniziale dei monomeri può variare durante la polimerizzazione verso un valore di 34/66%, che è il rapporto più stabile termodinamicamente. Questo processo è favorito quando durante la sintesi o il trattamento termico il polimero viene lasciato per un'ora o più a temperature maggiori di 260°C e in presenza di gruppi acidi. Infatti, l'utilizzo come monomero di acido 1,4-cicloesandicarbossilico (CHDA) provoca un aumento del grado di isomerizzazione del 5-7%, indicando un effetto catalitico dell'acido sull'isomerizzazione⁵¹.

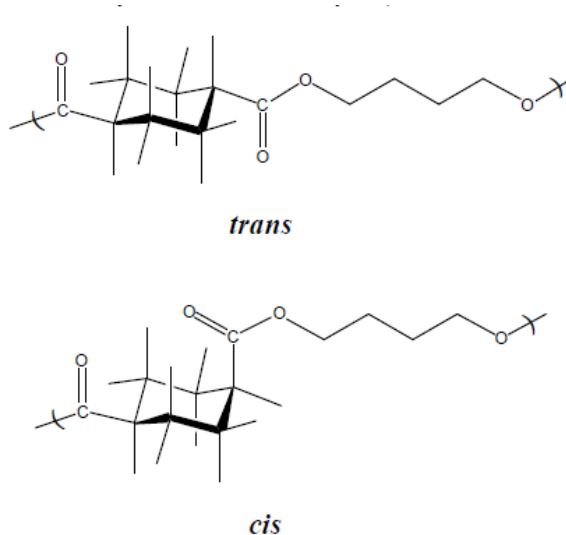


Figura 1.35. Configurazione *cis* e *trans* dell'unità monomerica del PBCE

Anche nel caso del PBCE, la copolimerizzazione risulta una strategia vincente per modularne le proprietà, rendendo i copolimeri di questo materiale adatti per applicazioni in ambito di *packaging* flessibile⁵².

CAPITOLO 2: SCOPO

La sostenibilità non è una tematica nuova, ma semplicemente un aspetto che frequentemente viene trascurato, in quanto considerato antitetico rispetto allo sviluppo economico. Nell'ambito di questa Tesi, ci si è riproposti di ricordare attraverso una ampia panoramica, la questione ambientale e i problemi inerenti la sostenibilità, per poter presentare nelle prossime pagine una delle risposte più importati alla domanda di "sostenibilità", ovvero le "bioplastiche", che possono rappresentare una valida soluzione se il problema della plastica passa attraverso una ristrutturazione della filiera, ovvero parte dalla progettazione del packaging, il settore che produce la maggiore quantità di rifiuti. La chiave per un'economia della plastica più circolare passa quindi per la riprogettazione della catena di fornitura delle materie plastiche in termini di ciclo di vita completo, dal reperimento alla fine della loro vita, con particolare riguardo all'ultima fase.

Il lavoro svolto nella presente Tesi ha dunque lo scopo di evidenziare il valore dell'imballaggio o packaging, con particolare focus sul *Food Packaging*, e si pone come obiettivo, attraverso l'analisi di due *casi studio*, di comprendere l'importanza della opportuna scelta del Packaging nell'ottica della sostenibilità ambientale. La scelta di affrontare tale tematica è stata dettata da un interesse per questo settore che vede oggi l'imballaggio talmente radicato sia nel mondo della produzione industriale, che nella vita quotidiana dei consumatori, da non destare spesso l'attenzione che merita. Inoltre quello del packaging è un settore globalmente in crescita: si stima infatti un tasso di crescita annuale del 4,1% nel quinquennio 2014-2018, dagli 800 miliardi di dollari nel 2014 alla previsione di giungere a 1000 miliardi di dollari nel 2018. Oggi, nei Paesi sviluppati, i consumatori sono attenti al contenuto dei prodotti, ai loro effetti sulla sfera biologica ed ambientale, al consumo di risorse connesso alla loro produzione, al loro uso, alla fine della loro vita utile. Per il *food packaging* si impongono quindi maggiori prestazioni, a complemento di quelle fornite direttamente dal prodotto, assicurando contemporaneamente la protezione del prodotto stesso e il rispetto dei vincoli ambientali. In questo scenario quanto mai complesso e articolato, si inserisce il presente lavoro di Tesi avente come obiettivo il *design* di nuovi materiali biobased e biodegradabili da utilizzare nell'imballaggio alimentare primario e dunque caratterizzati da buone proprietà meccaniche per la realizzazione di film sottili e da buone *performances* barriera. Il *design* dei nuovi materiali parte dalle conoscenze acquisite negli anni dal gruppo di ricerca con cui è stata svolta la presente Tesi su due poliesteri alifatici dalle enormi potenzialità: il

poli(butilene succinato) (PBS) e il poli(butilene trans-1,4-cicloesanoato) (PBCE). Il primo è un poliestere 100% *biobased*, approvato dalla *Food and Drug Administration*, già prodotto a livello industriale da numerose compagnie occidentali e asiatiche, di cui il gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti ha esaminato le proprietà barriera a diversi gas. Il secondo è un poliestere estremamente interessante, con elevata resistenza al calore, umidità, radiazione UV, buone proprietà meccaniche, potenzialmente *biobased* e *smart* proprietà barriera, ma non ancora disponibile in commercio. Entrambi i materiali sono però troppi rigidi per la realizzazione di film flessibili e trasparenti. La copolimerizzazione, come noto, è una strategia che permette di migliorare le caratteristiche non soddisfacenti di un materiale, senza causare il detrimento di quelle buone.

Nella presente Tesi, i due materiali di cui sopra sono stati copolimerizzati con glicoli contenenti catene laterali di diversa lunghezza: le proprietà termiche, meccaniche e barriera dei nuovi materiali ottenuti sono state analizzate e messe in relazione alla composizione dei copolimeri. Nel caso del PBCE, si è ritenuto interessante valutare anche l'effetto dell'isomeria *cis/trans* dell'anello cicloesano sulle proprietà finali del materiale.

Più specificamente, l'attività di Tesi è stata sviluppata come di seguito riportato:

- ricerca bibliografica al fine di determinare lo stato dell'arte sul PBS e PBCE e sui relativi copolimeri;
- ottimizzazione della fase di sintesi per la produzione dei copolimeri statistici a diversa composizione di PBS e PBCE;
- caratterizzazione molecolare tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e misure di GPC;
- caratterizzazione termica tramite analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria differenziale a scansione (DSC);
- caratterizzazione strutturale tramite analisi diffrattometrica ai raggi X (WAXS);
- caratterizzazione meccanica tramite prove tensili a rottura;
- caratterizzazione delle proprietà barriera tramite misure di permeabilità a diversi tipi di gas;
- analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazioni di correlazioni proprietà-struttura.

CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI

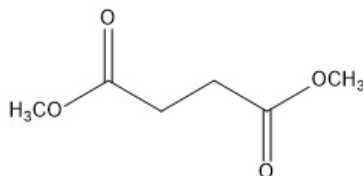
Il presente lavoro di Tesi è stato svolto presso i laboratori di Sintesi e Caratterizzazione di Materiali Macromolecolari (LAMAC) del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali dell'Università di Bologna (DICAM).

Il lavoro ha previsto due fasi: la sintesi dei polimeri oggetto del presente studio, e la loro successiva caratterizzazione.

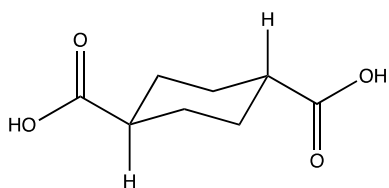
3.1 Materiali

Le formule chimiche dei reagenti utilizzati nelle sintesi sono di seguito riportate:

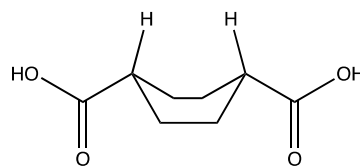
- Dimetil succinato, DMS:



- Acido 1,4-cicloesandicarbossilico (sia 99% trans- sia una miscela cis-trans, riportata in figura):



Acido 1,4-trans-cicloesandicarbossilico

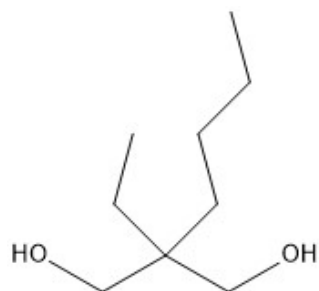


Acido 1,4-cis-cicloesandicarbossilico

- Butandiolo, BD:



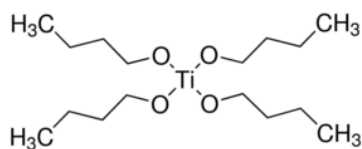
- 2-butil,2-etil-propandiolo, BEPD:



- Neopentilglicole, NG:

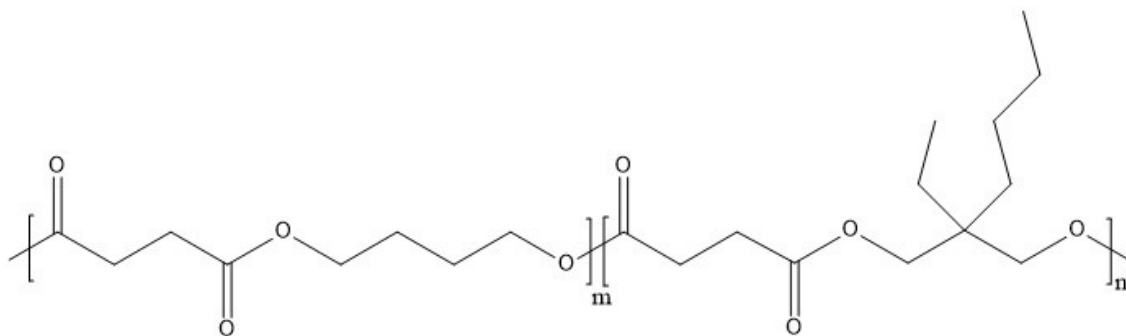


Il catalizzatore impiegato è il titanio tetrabutossido, $(\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4)$, TBT:

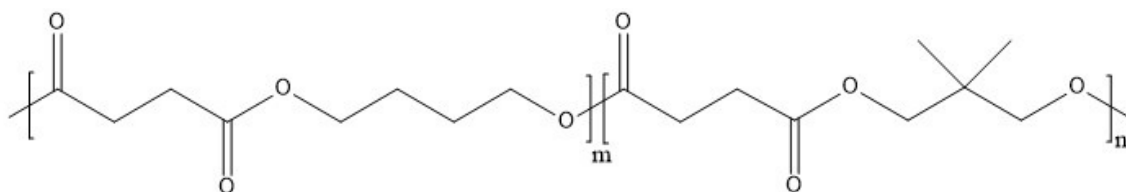


La struttura dei polimeri ottenuti è la seguente:

- Per il sistema copolimerico a base di PBS:

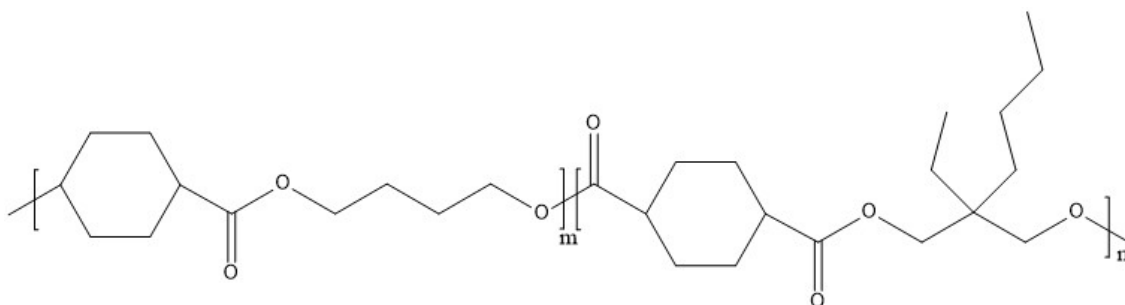


$\text{P}(\text{BS}_m \text{BEP}_n)$

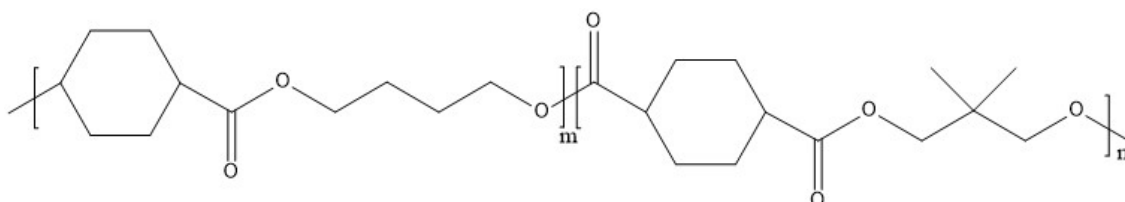


$\text{P}(\text{BS}_m \text{NS}_n)$

- Per il sistema copolimerico a base di PBCE:



P(BCE_mBEPCE_n)



P(BCE_mNCE_n)

3.2 Sintesi

La sintesi degli omopolimeri e dei copolimeri è stata effettuata tramite reazioni di policondensazione in massa a due stadi, caricando reagenti e catalizzatore (in quantità pari a 400ppm/grammi di polimero teoricamente ottenibile) simultaneamente durante la fase di inizio di reazione. Il sistema è stato mantenuto sotto agitazione costante di 100rpm per tutta la durata della sintesi.

Nel caso del poli(butilene succinato) (PBS), sono stati fatti reagire dimetil succinato (DMS) e butandiolo (BD), applicando un eccesso molare del 20% di glicole rispetto al dimetil estere; per quanto riguarda la sintesi dei copolimeri random poli(butilene/2-butil,2-etil-propilene succinato) P(BS_mBEPS_n) e poli(butilene/2,2-dimetil propilene succinato) P(BS_mNS_n), essi sono stati sintetizzati in condizioni analoghe all'omopolimero, ma usando per la componente glicolica una miscela variabile rispettivamente di BD/BEPD e BD/NPG.

Analogha procedura è stata adottata per la sintesi del poli(butilene cicloesanoato) (PBCE) e dei relativi copolimeri random; relativamente ad una composizione, si è proceduto anche alla sintesi del copolimero partendo dalla miscela *cis/trans* dell'acido.

Durante il primo stadio il sistema è stato mantenuto alla temperatura costante di 190°C sotto flusso di azoto per due ore (Figura 3.1). In questo step hanno luogo le reazioni di

esterificazione diretta con eliminazione di molecole d'acqua o metanolo, a seconda che si parta da un diacido o dall'estere dimetilico dell'acido. Il flusso controllato di azoto, oltre a garantire un'atmosfera inerte, aiuta a rimuovere il metanolo dall'interno del reattore, favorendo lo spostamento dell'equilibrio della reazione verso prodotti.

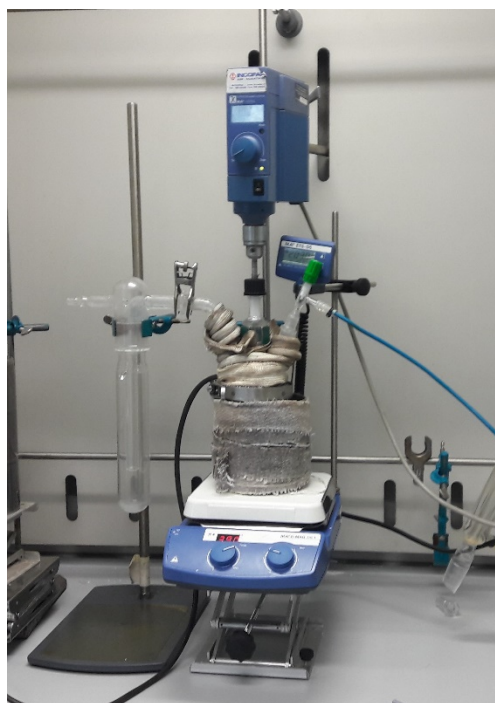


Figura 3.1 Strumentazione impiegata per la prima fase della polimerizzazione

Nel secondo stadio la temperatura viene invece aumentata gradualmente fino al raggiungimento di 230°C, e allo stesso tempo la pressione viene progressivamente diminuita fino a 0,16 mBar. In questo step della sintesi avviene la trans-esterificazione tra gli oligomeri precedentemente ottenuti con formazione di catene polimeriche ad alto peso molecolare. Anche in questo caso si verifica la produzione di metanolo, che viene distillato e catturato nelle trappole insieme al glicole in eccesso.

Il vuoto applicato al sistema facilita il processo di distillazione, ma bisogna aver cura di non imporre bruschi cali di pressione, perché questi potrebbero causare la rimozione degli oligomeri più volatili, andando a compromettere il peso molecolare (PM) del polimero finale e di conseguenza le sue proprietà. La temperatura viene aumentata ad una velocità di circa 10°C/h, senza superare i 230°C per evitare l'imbrunimento del materiale. Durante questa fase si osserva un notevole aumento di viscosità della massa di reazione dovuto all'incremento del PM del polimero, e si assiste anche ad un aumento del *torque*, ovvero

del momento torcente a cui è sottoposta la pala di agitazione del reattore, prima modesto, poi via via più consistente. Il polimero viene scaricato dal reattore quando il *torque* raggiunge un valore massimo che si mantiene costante nel tempo.

La strumentazione utilizzata è composta da un reattore a 3 colli immerso in un bagno composto da un mix di sali inorganici che, unitamente ad una fascia riscaldante posta sulla parte non immersa del reattore, consente di mantenere una temperatura costante ed uniforme per tutta la reazione, un agitatore meccanico con misuratore di torque, una pompa da vuoto e due trappole, di cui una immersa in azoto liquido, per evitare che i prodotti volatili arrivino alla pompa. Il sistema che garantisce l'agitazione è costituito da un albero motore, su cui sono collocati degli estensimetri che misurano il momento torcente necessario a mantenere costante la rotazione delle pale: esse infatti incontrano una maggiore resistenza al procedere della polimerizzazione, a causa dell'aumento della viscosità del fluido polimerico, dovuto all'incremento del peso molecolare.

3.3 Caratterizzazione Molecolare

3.3.1 Risonanza magnetica nucleare (NMR)

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare è una tecnica analitica che permette di analizzare la struttura chimica della molecola in esame. La strumentazione è composta da un elettromagnete che stabilisce un campo magnetico stabile ed omogeneo, un emettitore di onde radio, un ricevitore, ed un'apparecchiatura in grado di variare la frequenza della radiazione.

Il principio di funzionamento sfrutta la capacità che hanno i nuclei di alcune specie atomiche di dare origine ad un campo magnetico elementare in seguito alla rotazione intorno al proprio asse, se sottoposti ad un campo magnetico esterno. Tale rotazione viene definita come spin (I), o momento angolare intrinseco.

Nel caso di atomi caratterizzati da numero atomico pari, come ad esempio il ^{12}C , gli spin sono appaiati e in ciascuna coppia l'uno è in opposizione all'altro, per cui si annullano reciprocamente facendo risultare lo spin nucleare I uguale a zero. Atomi con numero atomico dispari, invece, (come ^1H e ^{13}C) possiedono nuclei in cui lo spin è non intero: questi, ruotando, danno origine ad un campo magnetico elementare μ , che li rende simili all'ago di una bussola, in quanto si orientano secondo il campo magnetico imposto dall'esterno (B_0). Il momento magnetico di spin, μ , è dato dalla relazione:

$$\mu = \gamma I \frac{h}{2\pi}$$

dove γ è il rapporto giromagnetico, I è il numero quantico di spin nucleare e h è la costante di Planck.

Le possibili orientazioni che il nucleo può assumere in queste condizioni sono pari al numero quantico, m , che può assumere $2I+1$ valori diversi, in un range compreso tra $-I$ e $+I$, con incrementi di una unità.

Nel caso di ^1H ad esempio, dove lo spin è $1/2$, m può assumere solo 2 valori ($-1/2$ e $+1/2$), quindi risultano possibili solo 2 orientazioni, corrispondenti a 2 stati a differente energia. Quando il momento magnetico μ è allineato al campo magnetico esterno B_0 ($m=+1/2$) si ha lo stato ad energia minore; quando il momento magnetico è opposto al campo magnetico esterno ($m=-1/2$) si ha invece lo stato ad energia maggiore (Figura 3.2).

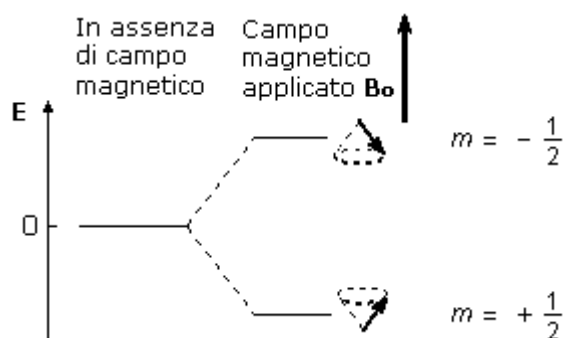


Figura 2.2 Energia ed orientamento dei nuclei con o senza campo magnetico esterno.

Il passaggio del nucleo da una possibile orientazione all'altra è il risultato dell'assorbimento o dell'emissione di una certa quantità di energia che corrisponde a

$$E = h\nu = 2\mu B_0$$

dove ν è la frequenza di radiazione esterna assorbita (Figura 3.3).

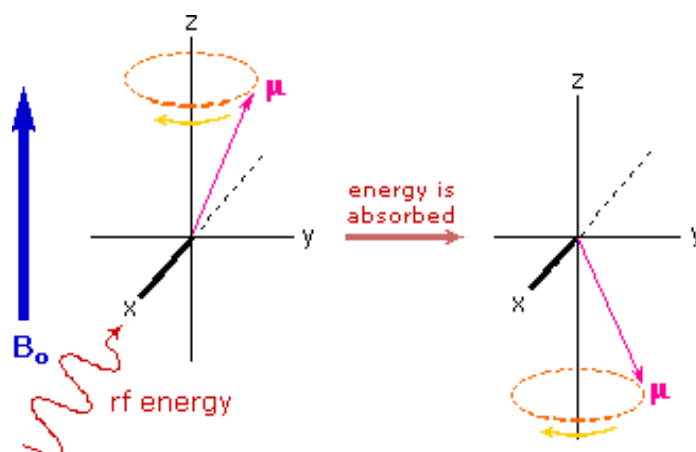


Figura 3.3 Transizione tra due stati di uno spin nucleare.

Ogni assorbimento di radiazioni porta ad un'inversione di orientazione dello spin nucleare, da allineato ad opposto al campo: quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in *risonanza*. La frequenza di risonanza non è la stessa per tutti i nuclei ma varia anche per atomi uguali in base al loro intorno chimico. Il segnale NMR di un certo nucleo risulta perciò spostato nello spettro a frequenze più alte o più basse a seconda di tale intorno; ciò accade perché gli elettroni, in quanto particelle cariche, se immersi in un campo magnetico B_0 si muovono generando, in opposizione ad esso, un piccolo campo magnetico opposto e secondario, che scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato. In questo modo, maggiore sarà la densità elettronica vicino al nucleo, maggiore sarà l'effetto schermante; di conseguenza, i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni sentiranno un campo magnetico più basso (quindi subiranno la transizione ad una frequenza applicata più bassa), rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni.

Lo spostamento chimico, *chemical shift*, è la differenza tra la frequenza ν del segnale di risonanza magnetica nucleare del nucleo in esame e quella di un riferimento, il tetrametilsilano (TMS), a cui per convenzione viene attribuito il valore zero. Lo spostamento chimico relativo (δ), indipendente dall'intensità di campo magnetico applicata, viene espresso in forma adimensionale ed è definito come segue:

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu - \nu(\text{tms})}{\nu(\text{tms})} 10^6$$

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ si può notare che ad atomi di idrogeno con intorni chimici diversi corrispondono picchi diversi: dal rapporto delle aree dei picchi si può determinare il rapporto quantitativo tra i vari tipi di idrogeni presenti. L'area dei picchi è infatti

indipendente dalla struttura a cui l'atomo di idrogeno è legato, ma dipende solo dalla frequenza con cui tale atomo è ripetuto all'interno della molecola. Dividendo poi l'area di ogni picco per il numero di idrogeni a cui corrisponde, si ottengono valori perfettamente confrontabili con quelli dati dalla formula chimica del polimero analizzato.

Solitamente, per il nucleo dell'atomo ^1H δ è compreso nell'intervallo tra 0 e 12 ppm, mentre per il nucleo dell'atomo ^{13}C il segnale spazia da 0 fino a valori di circa 220 ppm. L'analisi ^{13}C -NMR risulta però piuttosto complicata, in quanto il 99,89% del carbonio in natura è presente sotto forma di ^{12}C , che non dà luogo a fenomeni di risonanza magnetica nucleare; per questo motivo, solo pochi atomi di carbonio si orienterebbero, riducendo notevolmente il rapporto segnale rumore.

Gli spettri riportati nella presente Tesi sono stati ottenuti usando uno spettrometro NMR Varian XL-400. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo 10 mg di polimero in cloroformio deuterato (0.03%). Gli spettri della spettroscopia ^1H -NMR sono stati acquisiti a temperatura ambiente con concentrazione dei polimeri pari al 0.5 wt% (con tempo di rilassamento pari a 0 secondi, tempo di acquisizione di 1 secondo per 100 ripetizioni).

Gli spettri ^{13}C -NMR sono stati invece ottenuti utilizzando una concentrazione della soluzione polimerica pari al 10 wt% in peso (tempo di rilassamento e di acquisizione di 1 secondo per 700 ripetizioni).

3.3.2 Cromatografia a permeazione su gel (GPC)

La cromatografia a permeazione su gel è un'analisi che permette di determinare la distribuzione del peso molecolare di un polimero.

Lo strumento (Figura 3.4) è composto da una pompa volumetrica, una colonna cromatografica riempita di particelle porose (polistirene reticolato con divinilbenzene) ed un rivelatore, che per i poliesteri alifatici è generalmente ad indice di rifrazione; nel caso dei poliesteri aromatici viene invece utilizzato un rivelatore UV-Vis.

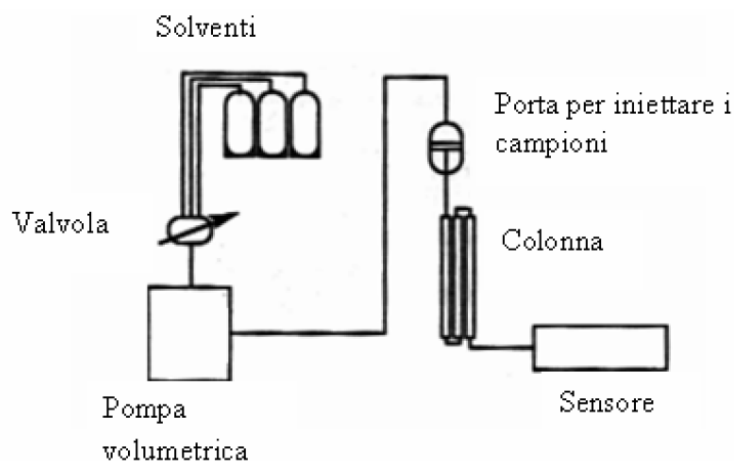


Figura 3.3 Schema della strumentazione per analisi GPC.

La tecnica consiste in una separazione fisica delle catene polimeriche dovuta alla porosità della colonna (Figura 3.5): le molecole caratterizzate da un maggior volume idrodinamico non penetrano nei pori, limitandosi ad aggirarli, mentre le molecole più piccole riescono ad entrare in questi corpi di riempimento, dove il liquido scorre più lentamente; di conseguenza le molecole ad alto peso molecolare usciranno in tempi brevi, quelle a peso molecolare più basso impiegheranno invece più tempo.

Durante la scansione in colonna viene fatto circolare un solvente con portata volumetrica costante. Prima di essere introdotto in colonna, il campione viene solubilizzato nello stesso solvente, filtrato (al fine di eliminare eventuali particelle non solubili che potrebbero ostruire i pori), e dunque iniettato tramite una siringa.

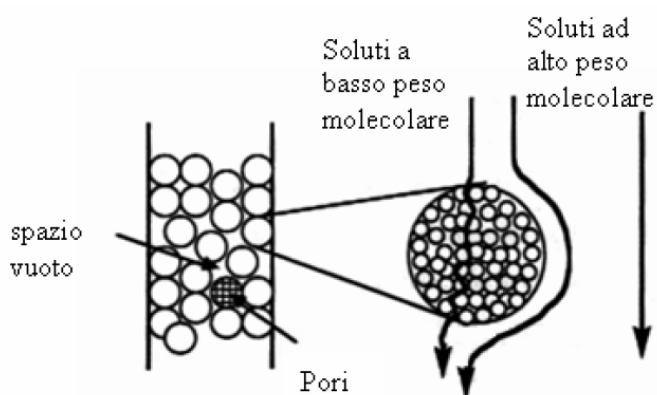


Figura 3.4 Principio di funzionamento dell'analisi GPC.

All'uscita della colonna la soluzione viene analizzata dal rilevatore, che fornisce in tempo reale un segnale la cui intensità è proporzionale alla concentrazione della soluzione. Il

risultato dell'analisi è un cromatogramma, ovvero un grafico dell'intensità del segnale in funzione del tempo. Per associare i tempi di eluizione ai pesi molecolari delle catene si fa riferimento a delle curve di taratura, ottenute iniettando in colonna 10 standard di polistirene monodisperso e a peso molecolare noto.

Il cromatografo utilizzato per le analisi (Figura 3.6) è costituito da due colonne disposte in serie: la prima è una PLgel MiniMIX-A (20 μm con dimensioni di 250x4,6 mm) seguita da una seconda colonna TOSOH TSKgel SuperMultipore HZ-M (4 μm con dimensioni di 150x4,6 mm). I cromatogrammi sono stati registrati ed elaborati con il software Agilent GPC/SEC versione A.02.01. L'eluente utilizzato è il cloroformio, con flusso in colonna pari a 0,2ml/min, al quale è stato aggiunto come riferimento del toluene (2-2,5 μl /20 ml).



Figura 3.5 Strumentazione GPC.

3.4 Realizzazione di film mediante pressofusione

La preparazione di film sottili, su cui sono state effettuate le successive caratterizzazioni, è avvenuta mediante pressofusione, utilizzando una pressa idraulica da laboratorio (Carver Laboratory Press) con piastre scaldabili in alluminio (Figura 3.7).

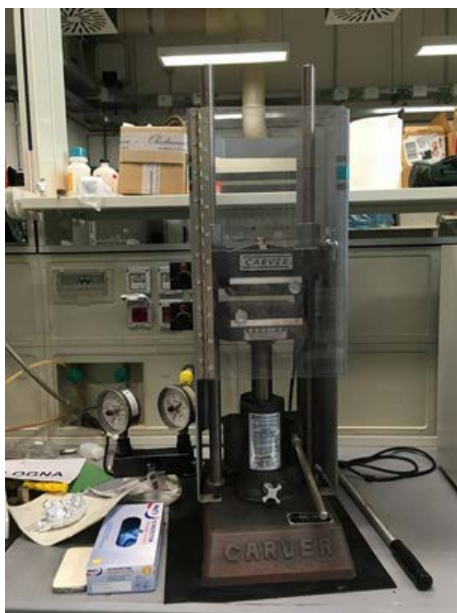


Figura 3.7 Pressa utilizzata per la realizzazione dei film.

La procedura seguita per lo stampaggio è la seguente:

- 1) Le piastre in alluminio della pressa vengono scaldate fino ad una temperatura di 40°C maggiore rispetto alla T_m del polimero;
- 2) Circa 2 grammi di polimero vengono collocati tra 2 fogli di teflon dallo spessore di circa 1mm, avendo cura di collocare il materiale al centro dei fogli per evitare fuoriuscite, spazi vuoti o la formazione di bolle nel film. I fogli di teflon servono inoltre a garantire film dal profilo piatto e omogeneo;
- 3) Quando le piastre scaldanti raggiungono la temperatura desiderata, i fogli di teflon contenenti il polimero vengono inseriti nella pressa, avvicinando le piastre in alluminio calde senza applicare pressione, col solo scopo di favorire un rammollimento del polimero stesso;
- 4) Trascorso qualche minuto, viene azionata la pressa tramite una leva collegata ad un sistema idraulico, la quale esercita una pressione via via maggiore sul materiale. In particolare, il campione è stato sottoposto ad una pressione di 2 ton/m² per 2 minuti;
- 5) Successivamente, viene spento il sistema di riscaldamento, lasciando il film in pressione fino al raggiungimento della temperatura ambiente, al fine di consentirgli la solidificazione nella nuova forma.

Tramite la procedura sopra riportata è stato possibile realizzare film dallo spessore di circa 100µm. Questi, dopo lo stampaggio, sono stati conservati in essiccatore per circa due settimane, al fine di uniformarne la storia termica e di consentirne il massimo sviluppo di cristallinità, prima di essere sottoposti alle successive prove termiche, meccaniche e di permeabilità.

3.5 Analisi diffrattometrica a Raggi X (WAXS)

L'analisi diffrattometrica a Raggi X, o XRD, è una tecnica analitica non distruttiva utile per determinare la struttura ed il grado di cristallinità dei materiali. La cristallografia consente infatti la determinazione della distanza di legame, del tipo di legame, di effettuare studi su transizione di fase, polimorfismo e possibili arrangiamenti spaziali, attraverso lo studio e la misura dell'interazione tra un fascio di Raggi X e la materia cristallina. Il principio di funzionamento si basa sulla legge di Bragg (Figura 3.8), che descrive l'interazione tra la radiazione ed il cristallo permettendo, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase, di ricavare la distanza di legame d imponendo la lunghezza d'onda λ e misurando l'angolo incidente θ , secondo la relazione:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

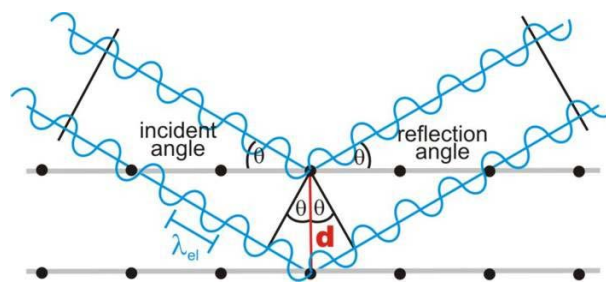


Figura 3.8 Legge di Bragg.

L'analisi è condotta per mezzo un diffrattometro, schematizzato in Figura 3.9, che emette una radiazione indirizzata verso il cristallo, dove si diffonde in tutte le direzioni grazie al contributo degli elettroni, con frequenza uguale a quella incidente. In particolare, lo strumento è composto da 5 componenti principali:

- un tubo generatore di Raggi X;

- alcuni filtri monocromatori, che isolano una specifica lunghezza d'onda λ , e collimatori, che convogliano il fascio in una direzione preferenziale;
- un piatto porta-campione, su cui viene posizionato il materiale da analizzare;
- un filtro collimatore secondario, che viene investito dalla radiazione diffratta dal materiale;
- un detector che traduce l'onda elettromagnetica diffratta nell'output XRD.

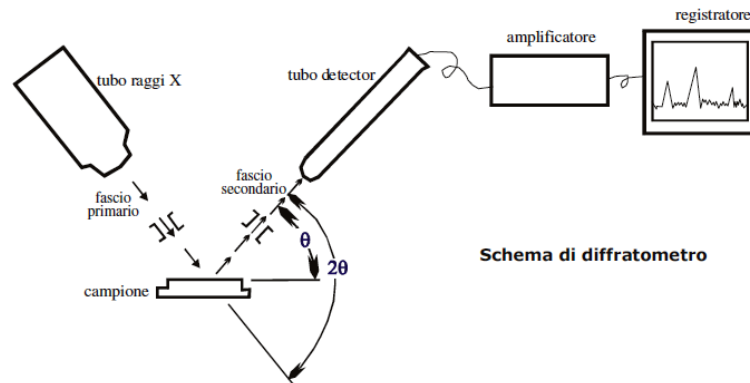


Figura 3.9 Schematizzazione del diffrattometro.

Le prove sono state svolte con l'ausilio del diffrattometro X'Pert PANalytical, che utilizza la lunghezza d'onda della radiazione K_{α} del rame ($\lambda = 15418 \text{ \AA}$) ed è dotato di detector veloce a stato solido X'Celerator. È stato esplorato l'intervallo 2θ da 5° a 60° con un passo di $0,1^{\circ}$ e con un tempo di conteggio di 100 secondi per punto. Il grado di cristallinità (X_c) è stato calcolato dai diagrammi di diffrazione tenendo conto della radiazione diffusa ed effettuando il rapporto tra l'area dovuta alla frazione di materiale cristallino (A_c) e l'area totale sottesa al profilo di diffrazione (A_t), secondo la relazione:

$$X_c = A_c / A_t$$

A_c è stata ottenuta sottraendo al profilo di diffrazione la porzione dovuta alla diffusione del materiale amorfo, modellata come un picco a campana sulla linea di base.

3.6 Caratterizzazione termica

La valutazione delle proprietà termiche è stata effettuata attraverso calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA).

3.6.1 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale, o DSC, è una tecnica impiegata per la misura delle transizioni termiche dei materiali, quali temperatura di transizione vetrosa (T_g), temperatura di fusione (T_m), ed i relativi calori associati. Il principio di base consiste nel ricavare informazioni sul materiale attraverso una rampa di riscaldamento o raffreddamento programmato e controllato; lo strumento misura la differenza di flusso termico tra il campione in esame e il riferimento, mentre i due sono vincolati ad un programma di riscaldamento ben definito.

Le misure sono state svolte utilizzando un DSC6 Perkin-Elmer, completo di accessori per il raffreddamento fino alla temperatura di $-70\text{ }^\circ\text{C}$ e calibrato con standard ad elevata purezza, quali indio e cicloesano. La strumentazione, schematizzata in Figura 3.10, è composta da due celle calorimetriche, ciascuna contenente un piatto su cui va posta la capsula (generalmente di alluminio).

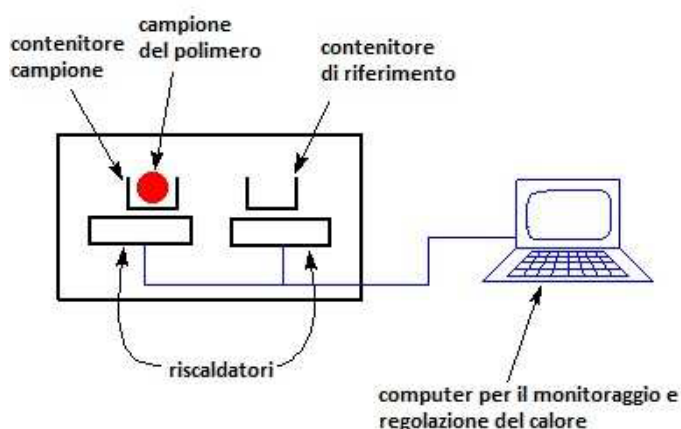


Figura 3.10 Schema della strumentazione DSC

Delle due capsule una è quella di riferimento, che viene mantenuta vuota, l'altra invece viene riempita con circa 10mg di campione. Ai piatti, su cui poggiano le capsule, sono collegate delle termoresistenze che raccolgono i dati sulla temperatura e li trasmettono al software di elaborazione. Durante la misura le celle sono mantenute in atmosfera inerte di azoto. In assenza di transizioni di fase le capsule di campione e riferimento restano alla

stessa temperatura, mentre in presenza di una variazione di fase del campione si crea uno squilibrio che provoca una differenza di temperatura, rilevata dalle termoresistenze. Lo strumento riporta le due capsule alla stessa temperatura fornendo più o meno calore alla cella contenente il campione, e misura nello stesso tempo la differenza di potenza elettrica fornita ai due microcalorimetri, ovvero il flusso di calore. Da un computer interfacciato al calorimetro si imposta il programma termico ed avviene la registrazione e l'elaborazione dei dati.

La T_g è un parametro tipico di tutti i polimeri, e rappresenta la temperatura oltre la quale il polimero passa da uno stato rigido-vetroso, in cui le catene sono bloccate, ad uno liquido viscoso-gommoso, nel quale le catene acquisiscono maggiore libertà di movimento. Per un polimero amorfo questo passaggio non avviene in maniera netta ma si manifesta come una variazione endotermica della linea di base. Il valore della T_g è determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associato alla transizione vetrosa (Figura 3.11).

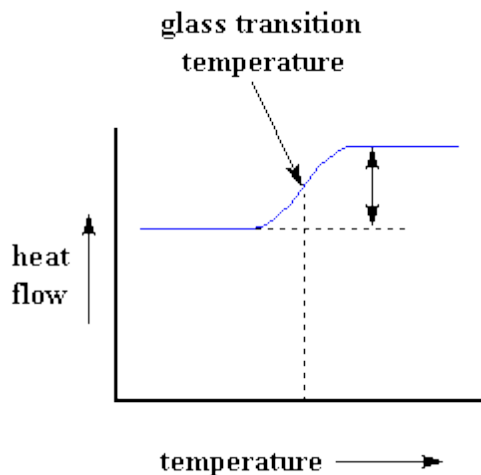


Figura 3.11 Transizione vetrosa

L'entità della variazione di calore specifico della transizione vetrosa, ΔC_p , è proporzionale alla frazione di fase amorfa presente nel materiale e si può calcolare dalla distanza verticale tra le due linee di base.

$$\Delta C_p = \Delta \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \left(\frac{dQ}{dt} \right) * \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}$$

Dove $\left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}$ è la velocità di scansione.

La T_m è la temperatura alla quale si verifica la fusione del polimero. Questa transizione si presenta come un picco endotermico (Figura 3.12), il cui valore in ascissa rappresenta la T_m , mentre l'area sottesa corrisponde al calore di fusione ΔH_m [J/g], che è proporzionale alla frazione cristallina del materiale. Dal rapporto tra ΔH_m e il calore di fusione del polimero completamente cristallino è possibile calcolare il grado di cristallinità.

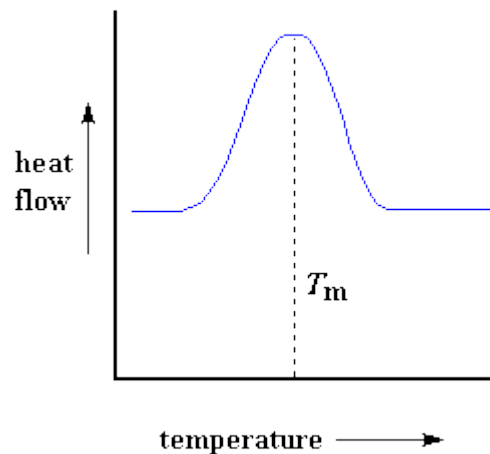


Figura 3.12 Temperatura di fusione

Inoltre, se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (λ cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in Figura 3.13.

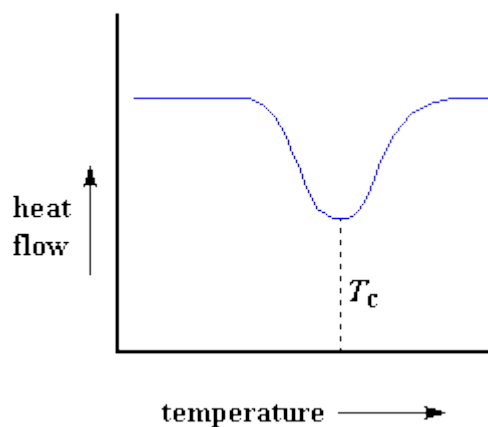


Figura 3.13 Picco esotermico di cristallizzazione

Le analisi riportate nella presente Tesi sono state svolte impostando il seguente programma termico:

- 1) Il polimero viene portato ad una temperatura di -70°C e successivamente riscaldato a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una temperatura maggiore di 40°C rispetto alla T_m ;
- 2) Il polimero viene mantenuto a tale temperatura per 5 minuti per poi essere *quenched* (raffreddato molto rapidamente) a -30°C , alla velocità $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, per congelarne la struttura cercando di limitare eventuali fenomeni di cristallizzazione.
- 3) Si esegue una seconda scansione analoga alla prima ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) arrivando nuovamente ad una temperatura superiore di 40°C la T_m del polimero.

3.6.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica è una tecnica con cui si misura il peso di una sostanza mentre essa viene sottoposta ad un riscaldamento controllato in presenza di gas quali aria, O_2 , N_2 , e che permette di ottenere informazioni sia sulla stabilità termica di un materiale, sia sulla sua cinetica di decomposizione. Tali informazioni sono di fondamentale importanza per definire il valore di temperatura che non deve essere oltrepassato durante il trattamento del polimero, per non incorrere nella sua degradazione.

La strumentazione è composta da una bilancia analitica (dalla portata in genere compresa tra 5 e 20 mg), da un forno riscaldante a velocità controllata, da un sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte, e da un elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati (Figura 3.14).

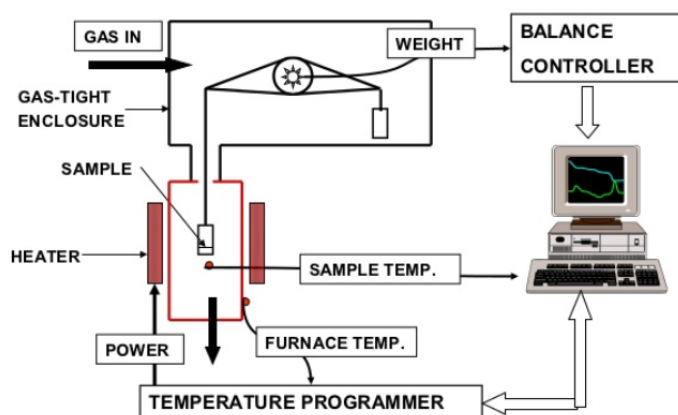


Figura 3.14 Schema della strumentazione per TGA

La tecnica consiste nella rilevazione in tempo reale della variazione di peso del campione, che viene sottoposto, all'interno di un fornetto, ad un costante aumento di temperatura in atmosfera controllata. I cambiamenti di peso sono dovuti alla perdita di sostanze volatili generate durante il processo degradativo: per i polimeri ad esempio si generano CO₂ e H₂O. Un termogramma tipico per un materiale polimerico analoga è riportato in Figura 3.15.

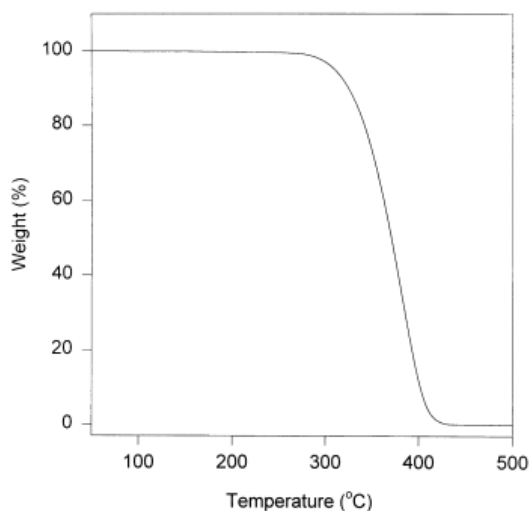


Figura 3.15 Esempio di termogramma

Nella presente Tesi sono state considerate la temperatura alla quale il polimero perde il 5% del suo peso ($T_{5\%}$) e la temperatura alla quale si verifica la massima velocità di decomposizione (T_{max}). Le prove sono state condotte utilizzando la bilancia termogravimetrica PerkinElmer TGA 4000, in atmosfera di azoto su campioni di circa 5 mg, riscaldati ad una velocità di 10°C/min in un intervallo di temperatura compreso tra i 40°C e gli 800°C.

3.7 Caratterizzazione meccanica

Il comportamento meccanico dei materiali sotto studio è stato valutato sottoponendoli a prove tensili.

Grazie a tali prove è stato possibile determinare: lo *Stress* (tensione), σ , ovvero il rapporto tra lo sforzo normale N e l'area della sezione del provino a riposo A , e lo *Strain* (stiramento), ϵ , che è il rapporto tra l'allungamento del provino Δl e la sua lunghezza iniziale l , secondo le seguenti relazioni:

$$\sigma = \frac{N}{A} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Durante la prova si misura il valore dell'allungamento del provino in funzione del carico applicato. I risultati vengono riportati su un diagramma con ε in ascissa e σ in ordinata, ottenendo una curva sforzo-deformazione caratteristica del materiale. Un andamento tipico è mostrato in Figura 3.16.

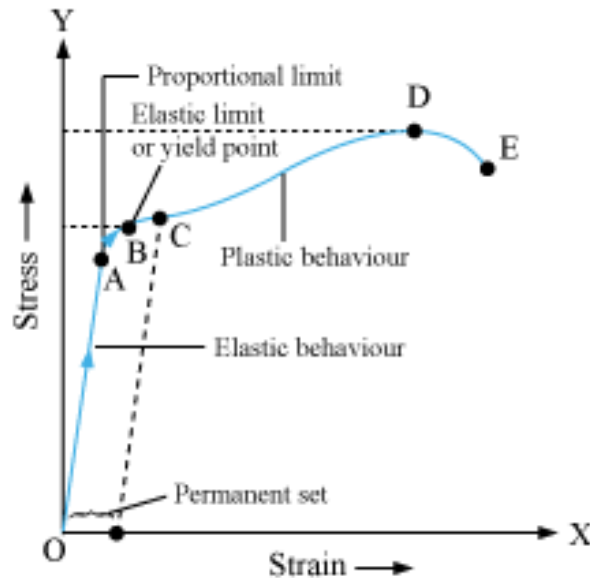


Figura 3.16 Esempio di grafico stress-strain per un materiale polimerico

La curva presenta un primo tratto lineare (O-A), in corrispondenza del campo elastico, nel quale avvengono deformazioni reversibili, e che segue la legge di Hook fino al punto detto di limite elastico. Il valore della pendenza di tale segmento rettilineo è data dal modulo di Young, o modulo elastico (E):

$$\sigma = E * \varepsilon$$

Dopo il limite elastico, all'aumentare della deformazione si incontra il punto di snervamento (B) in cui la deformazione cessa di essere elastica e reversibile diventando plastica e permanente, anche quando il carico applicato al provino viene rimosso. In corrispondenza del punto di snervamento si assiste ad una caduta di resistenza dovuta alla presenza di una strizione: l'area della sezione del provino subisce una rapida diminuzione, in quanto le catene polimeriche che la compongono vengono stirate e allineate lungo la direzione di sollecitazione (Figura 3.17).

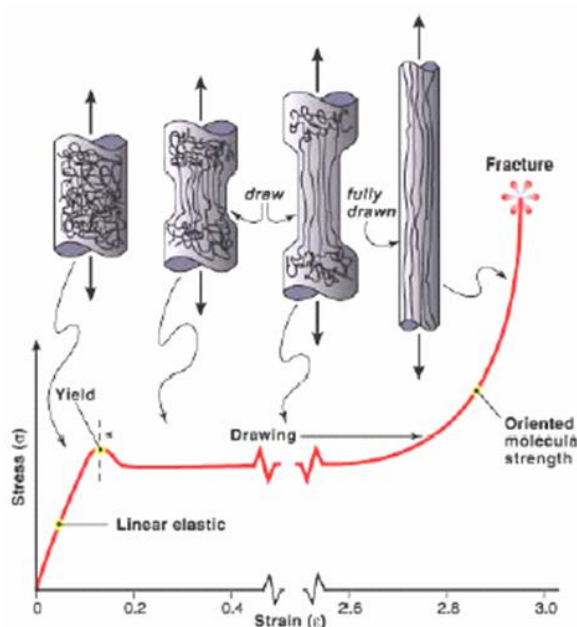


Figura 3.17 Fenomeno di snervamento

Procedendo ulteriormente con l'applicazione del carico si arriva alla massima sollecitazione che il provino riesce a sopportare, fino al punto di rottura (D-E). Calcolando l'area sottesa all'intera curva è possibile inoltre avere una misura della tenacia del materiale, legata all'energia necessaria per rompere il materiale stesso.

Occorre tenere presente che le misure sono influenzate dalle condizioni ambientali come temperatura e umidità e anche dalle condizioni sperimentali quali velocità di trazione, forma e dimensioni dei provini.

Le prove meccaniche sono state svolte utilizzando un dinamometro Zwick Roell Texture Machine (Figura 3.18). Lo strumento è stato impostato con i seguenti parametri:

- cella di carico: 500N;
- pre-load: 1MPa;
- velocità del pre-load: 5mm/min;
- tempo di attesa al pre-load: 30 sec;
- velocità di test: 50 mm/min.



Figura 3.18 Strumento usato per prove stress-strain

I test sono stati eseguiti secondo la procedura ASTM D638 su 5 provini (sotto forma di film dalle dimensioni di 5X55 mm) per ogni tipologia di campione; la lunghezza del tratto utile iniziale è stata impostata a 23 mm. I risultati riportati sono stati calcolati facendo una media dei valori ottenuti \pm deviazione standard.

3.8 Proprietà barriera

Prima di effettuare le prove di permeabilità ai gas va misurato con precisione lo spessore del film polimerico: il valore di permeabilità misurato dipende infatti dallo spessore. La misurazione è stata effettuata tramite misuratore digitale modello Digital Dial indicator (marCator 1086 type, Mahr GmbH Esslingen) collegato ad un computer (Figura 3.19). Lo strumento viene posato sul film e istantaneamente sul display compare il valore dello spessore massimo, minimo e medio. Per una misurazione completa e accurata vengono

solitamente eseguite 10 prove in 10 punti diversi della superficie, per poi calcolarne un valore medio.

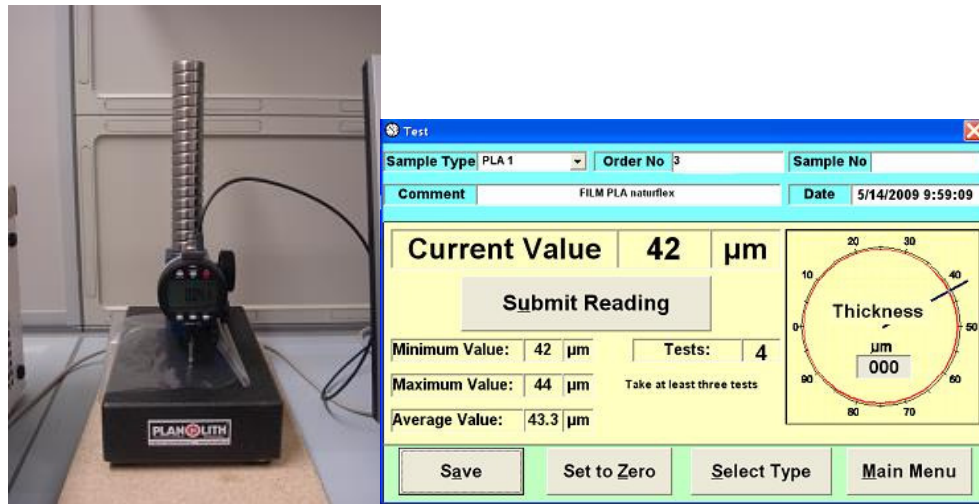


Figura 3.19 Calibro digitale e interfaccia grafica.

Le misure di permeabilità sono state eseguite utilizzando un permeabilmetro (Figura 3.20) modello GDP-C della Brugger Feinmechanik GmbH, rispettando lo standard ASTM 1434-82.



Figura 3.20 Permeabilmetro

La strumentazione complessiva è composta da un permeabilmetro collegato al computer, un termostato, una pompa da vuoto. Il permeabilmetro è costituito da 2 camere, separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene applicata una differenza di pressione per valutare il passaggio di un gas da una cella all'altra attraverso il film (Figura 3.21). La camera superiore è composta da un cilindro fissato alla sede in cui viene collocato il film; quella inferiore, anch'essa a contatto con il materiale, si trova invece all'interno del macchinario, e durante la prova viene svuotata da qualsiasi gas per mezzo della pompa da vuoto, per garantire una differenza di pressione tra le due camere. Un o-ring di gomma consente inoltre di isolare le camere da infiltrazioni atmosferiche esterne.

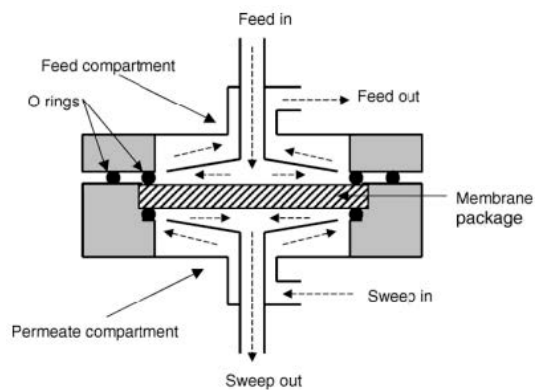


Figura 3.21 Schema delle camere costituenti il permeabilmetro.

Prima di effettuare l'analisi, è opportuno verificare l'integrità strutturale del film per scongiurare la presenza di imperfezioni come zone troppo sottili, micro-fessure, fratture o buchi. La prova consiste nel verificare se la camera inferiore, separata da quella superiore soltanto dal film polimerico, una volta svuotata dai gas al suo interno riesca ad arrivare al vuoto.

Le prove sono state effettuate ad una temperatura di 23°C su film polimerici di forma circolare di 10 cm di diametro ed area complessiva di 78.5 cm², usando gas *food grade*, ovvero caratterizzati da elevatissima purezza e completa assenza di umidità (0% RH), insufflati alla velocità di 100 m³/min.

Lo strumento consente di calcolare i valori di:

- *Gas Transmission Rate (GTR)*: è il valore di permeabilità al gas (espresso in $cm^3 * cm/m^2 * d * atm$);
- *Time Lag (τ)*: è il tempo che il sistema impiega per arrivare al massimo regime di diffusione, dopo il quale la velocità di permeazione resta costante;

- Diffusione (D): si può ricavare dal valore di Time Lag (τ) attraverso la formula:

$$\tau = \frac{L^2}{6D}$$

dove L è lo spessore del film.

- Permeabilità (P): viene ricavata dalla formula

$$J = -P \frac{\Delta P}{L}$$

dove J è il flusso di gas permeante, ΔP è la differenza di pressione, ed L lo spessore del film;

- Solubilità, S: ricavata dal rapporto tra P e D.

Lo strumento può inoltre effettuare 4 metodi di analisi, indicati dalle lettere A, B, C, D:

- Prevede l'evacuazione iniziale di entrambe le camere, ed il successivo riempimento con il gas in esame di quella superiore, lasciando la camera inferiore sottovuoto. Il gas viene introdotto con un flusso continuo per tutta la durata dell'analisi. Attraverso questo metodo è possibile calcolare i valori di GTR, S e D.
- Consente di applicare il vuoto solo alla camera inferiore, lasciando quella superiore intatta; il gas viene introdotto nella camera superiore in maniera continua. Questa procedura è indicata per l'analisi di film particolarmente delicati e fragili, che rischiano di rompersi quando viene applicato il vuoto in entrambe le camere. Questo metodo consente di calcolare solo la GTR.
- È analogo al metodo A ma non prevede un flusso continuo di gas nella camera superiore. È un metodo usato per prove con gas tossici, umidi, oppure se si dispone di piccole quantità di gas. L'umidità è ottenuta imbevendo un filtro di carta con una soluzione salina satura che genera un'umidità costante, dal valore prestabilito in base al tipo di sale usato.
- È analogo al metodo B ma non prevede un flusso continuo di gas nella camera superiore.

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati relativi alla caratterizzazione degli omopolimeri PBS e PBCE e dei loro copolimeri PBS_mBEPS_n , PBS_mNS_n e $PBCE_mBEP_n$, $PBCE_mNCE_n$, sintetizzati secondo il metodo descritto nel capitolo 3, dove “ m ” e “ n ” rappresentano rispettivamente la percentuale molare delle co-unità nel copolimero. Prima verranno analizzati e discussi i risultati relativi al sistema a base di PBS e poi quelli del sistema a base di PBCE.

4.1 Omopolimero PBS e copolimeri PBS_mBEPS_n , PBS_mNS_n

4.1.1 Caratterizzazione molecolare

I polimeri sintetizzati si presentano di colore giallo leggermente scuro, tendente al miele. Ad una prima analisi tattile risulta evidente come ad una maggior percentuale di co-unità (BEPS o NS) corrisponda una minor rigidità del polimero.

I risultati complessivi della caratterizzazione molecolare dei polimeri a base di PBS sono riportati nella Tabella 4.1

Tabella 4.1. Dati della caratterizzazione molecolare del PBS e dei copolimeri statistici $P(BS_mBEPS_n)$ and $P(BS_{70}NS_{30})$

Campione	BS (mol%) alimentazione	BS (mol%) ¹ H-NMR	BS (wt%)	M _n (g/mol)	D
PBS	100	100	100	50000	2
P(BS ₉₀ BEPS ₁₀)	90	87	83	52000	1.9
P(BS ₈₀ BEPS ₂₀)	80	78	72	49000	2.1
P(BS ₇₀ BEPS ₃₀)	70	67	59	63000	2.2
P(BS ₇₀ NS ₃₀)	70	72	70	55000	2.1

Gli alti pesi molecolari (M_n) e il basso indice di polidispersità (D), determinati attraverso analisi GPC, indicano un buon controllo del processo di polimerizzazione sia per l'omopolimero che per i copolimeri statistici.

L'analisi ¹H-NMR e ¹³C-NMR ha permesso di verificare la struttura chimica dei campioni oggetto della presente Tesi, nonché calcolare la composizione effettiva dei copolimeri. Infine, per i copolimeri è stato anche calcolato il grado di statisticità (b). Gli spettri ottenuti confermano la struttura attesa, e l'assenza di altri picchi permette di escludere la presenza

di reazioni secondarie durante la polimerizzazione. A titolo di esempio viene riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del $\text{P}(\text{BS}_{70}\text{BEPS}_{30})$ con la relativa attribuzione dei picchi.

Come evidenziato dalla Figura 4.1, per il calcolo della composizione effettiva sono state considerate l'area relativa del picco di risonanza dei protoni *b* della sub-unità butilene (a 4.11 ppm) e quella del segnale corrispondente ai protoni *d* del segmento butil-etil propilene (a 3.90 ppm). La composizione effettiva (espressa in Tabella 1 come percentuale molare delle co-unità butilene succinato (BS)) risulta molto vicina a quella di alimentazione, evidenziando un buon controllo del processo di polimerizzazione.

Il grado di statisticità (*b*) dei copolimeri è stato calcolato tramite spettroscopia $^{13}\text{C-NMR}$. In Figura 4.2A, è riportato a titolo di esempio lo spettro del copolimero $\text{P}(\text{BS}_{70}\text{BEP}_{30})$ mentre in Figura 4.2B, un ingrandimento della zona tra 172.50 a 171.80 ppm, dove sono posizionati i segnali degli atomi di carbonio dei gruppi esterei: a 172.26 e 172.03 ppm, sono presenti i picchi dei carboni K e Y corrispondenti rispettivamente alle omosequenze B-S-B e BEP-S-BEP. Nella zona tra i suddetti segnali, cadono altri due segnali (X e W) dovuti alle eterosequenze (B-S-BEP) generate durante le reazioni di transesterificazione. Il grado di statisticità è stato calcolato dall'intensità dei picchi K, Y, W e X.

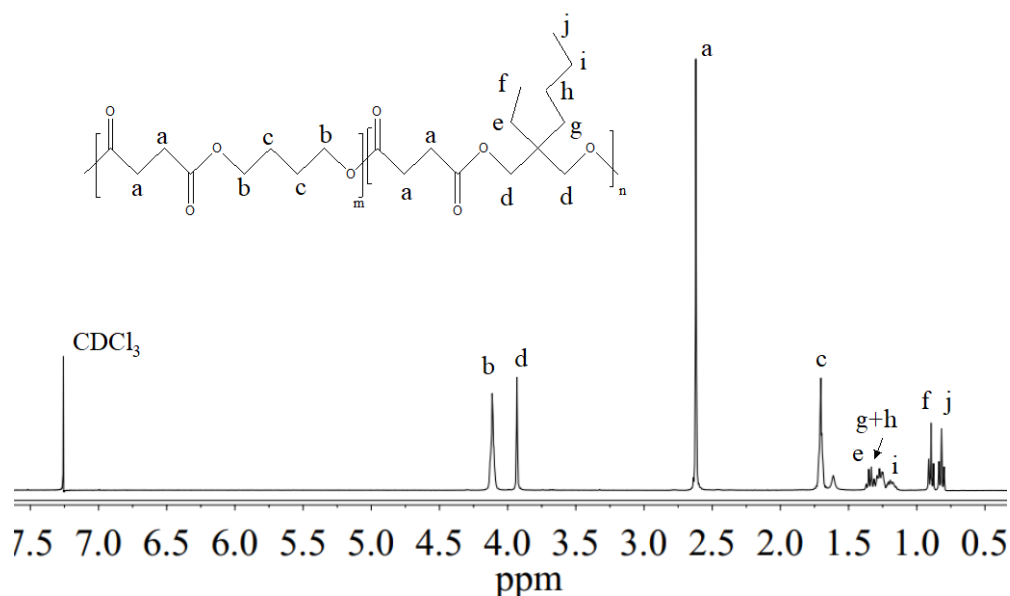


Figura 4.1. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del $\text{P}(\text{BS}_{70}\text{BEPS}_{30})$ con relativa attribuzione dei picchi.

Come noto da letteratura, il valore di *b* per i copolimeri random è pari ad 1, per polimeri alternati uguale a 2, per miscele fisiche di due omopolimeri uguale a 0, mentre per copolimeri a blocchi il valore varia tra 0 e 1 a seconda lunghezza delle sequenze. Il grado di statisticità *b* è stato calcolato dalla seguente equazione:

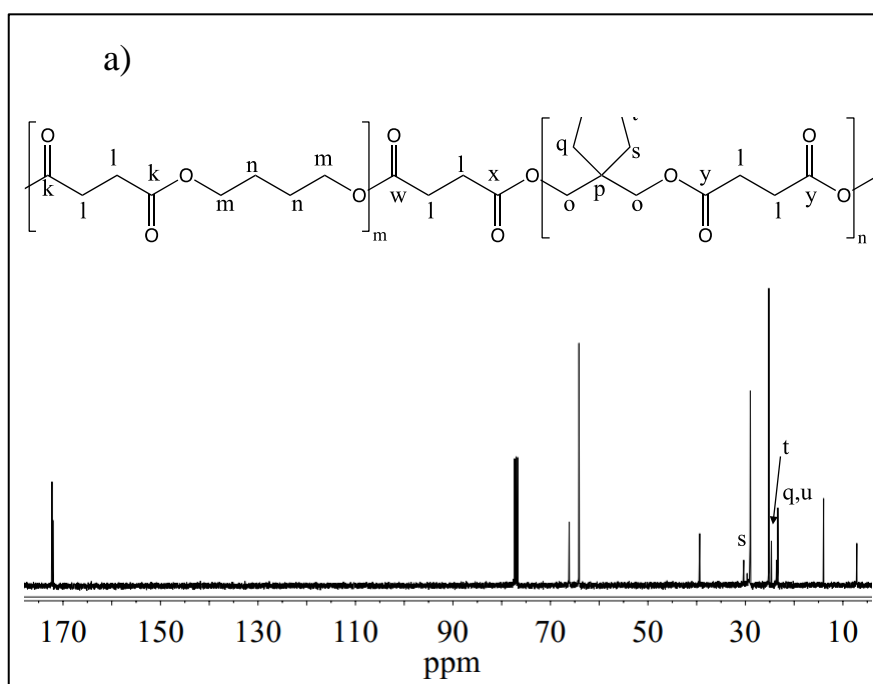
$$b = P_{B-BEP} + P_{BEP-B}$$

dove P_{B-BEP} e P_{BEP-B} sono rispettivamente le probabilità di trovare un'unità B seguita da un'unità BEP e la probabilità che un'unità BEP sia vicina ad un'unità B. Le due probabilità possono essere espresse nel seguente modo:

$$P_{B-BEP} = \frac{I_w}{I_w + I_k}; \quad P_{BEP-B} = \frac{I_x}{I_x + I_y}$$

dove I_k , I_w , I_x , I_y rappresentano rispettivamente le intensità integrate dei picchi di risonanza delle sequenze B-S-B, B-S-BEP, BEP-S-B, BEP-S-BEP. (Figura 4.2B)

Per tutti i copolimeri il grado di statisticità b è risultato uguale ad 1, a riprova della natura statistica dei copolimeri sintetizzati.



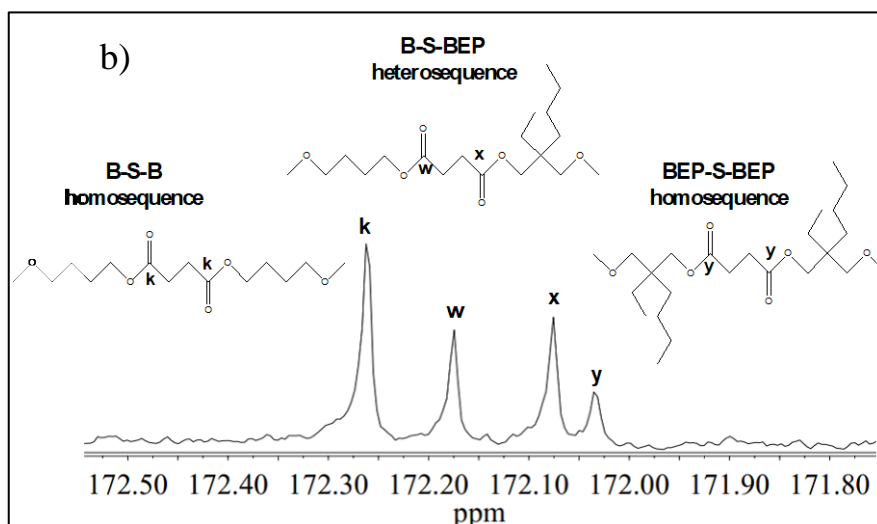


Figura 4.2 a) spettro ^{13}C -NMR del $P(\text{BS}_{70}\text{BEPS}_{30})$ con relativa assegnazione dei picchi; b) ingrandimento della regione 172.50 - 171.80 ppm dello spettro ^{13}C -NMR, con rappresentazione schematica delle sequenze B-S-B, B-S-BEP e BEP-S-BEP.

4.1.2 Caratterizzazione termica e strutturale

La stabilità termica dei campioni è stata valutata da misure TGA sotto flusso di azoto. Le temperature di onset (T_{onset}) e della massima velocità di perdita di peso (T_{max}) sono state determinate dalle curve termogravimetriche (non mostrate) e raccolte nella Tabella 4.2. In tutti i casi, la perdita di peso avviene in un unico step ed è del 100%. Tutti i copolimeri studiati hanno mostrato un'ottima stabilità termica, analoga a quella dell'omopolimero di riferimento. Non si osservano infatti apprezzabili perdite di peso prima di 380°C . Le T_{max} dei copolimeri sono addirittura più alte (con incrementi che sono compresi tra 3 e 9°C) di quella del PBS, risultato di interessante impatto applicativo, considerato che la finestra di processabilità del materiale diventa più ampia.

Tabella 4.2. Dati di caratterizzazione termica del PBS e dei copolimeri random $P(\text{BS}_m\text{BEPS}_n)$ and $P(\text{BS}_{70}\text{NS}_{30})$.

Campione	T_{onset} $^\circ\text{C}$	T_{max} $^\circ\text{C}$	I SCAN				II SCAN					
			T_g $^\circ\text{C}$	ΔC_p $\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$	T_m $^\circ\text{C}$	ΔH_m J/g	T_g $^\circ\text{C}$	ΔC_p $\text{J/g}\cdot^\circ\text{C}$	T_{cc} $^\circ\text{C}$	ΔH_{cc} J/g	T_m $^\circ\text{C}$	ΔH_m J/g
PBS	385	407	-34	0.088	114	50	-34	0.192	-	-	114	51
$P(\text{BS}_{90}\text{BEPS}_{10})$	381	410	-33	0.155	99	38	-35	0.180	7	19	100	50
$P(\text{BS}_{80}\text{BEPS}_{20})$	382	416	-29	0.263	42 80	33	-33	0.444	31	34	81	34
$P(\text{BS}_{70}\text{BEPS}_{30})$	382	413	-28	0.354	43 60	22	-29	0.457	-	-	-	-
$P(\text{BS}_{70}\text{NS}_{30})$	386	415	-28	0.244	42 77	33	-33	0.456	27	30	79	30

Le curve calorimetriche e i relativi dati termici sono riportati in Figura 4.3 e in Tabella 4.2. Per quanto riguarda le prove calorimetriche, si può escludere un'influenza del peso molecolare sulle transizioni termiche dei polimeri sintetizzati in quanto i campioni presentano tutti pesi molecolari alti e simili.

Come si può vedere dalla prima scansione calorimetrica (Figura 4.3a) tutti i polimeri sono semicristallini: in effetti a circa -30°C si può notare una variazione endoterma della linea di base associata alla transizione vetrosa seguita da un picco endotermico, attribuibile alla fusione della porzione cristallina. All'aumentare della quantità di co-unità, l'endoterma di fusione si sposta progressivamente a temperature più basse, e il corrispondente calore di fusione diminuisce (valori minori di ΔH_m), probabilmente in seguito alla formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione. Contemporaneamente si osserva un aumento della frazione di fase amorfa evidenziato da un aumento dell'altezza del gradino della transizione vetrosa (aumento dei valori di Δc_p). I DSC dei copolimeri contenenti quantità elevate di comonomero (20 e 30% in moli di co-unità BEPS e 30% molare in segmenti NS) mostrano picchi multipli di fusione, che possono essere ascritti a processi di fusione/ricristallizzazione di cristalli con basso grado di perfezione che generalmente si sviluppano nei sistemi copolimerici a causa dell'effetto di disturbo delle co-unità nel processo di cristallizzazione dell'omopolimero di riferimento.^{53,54,55,56}

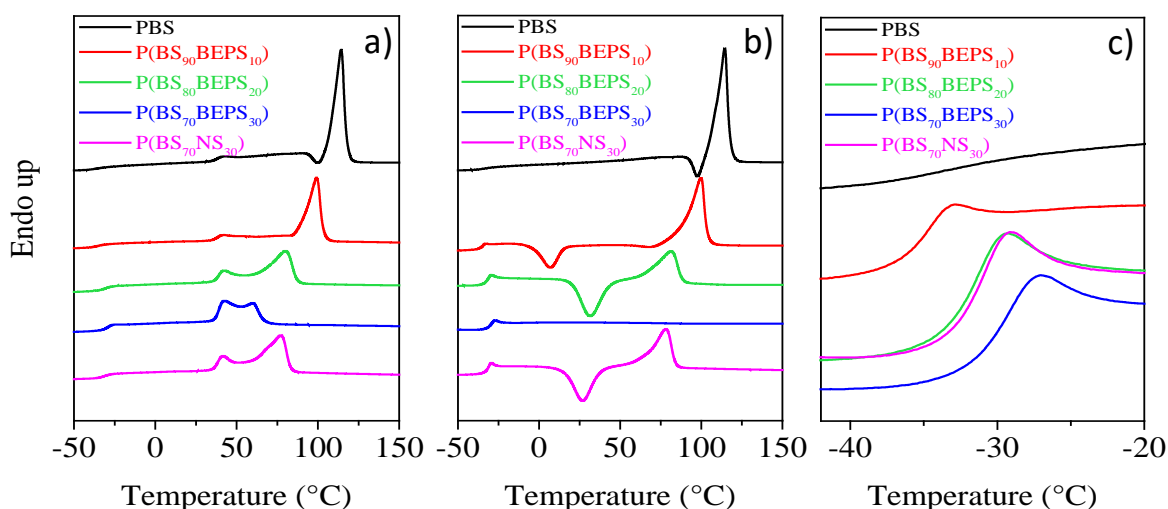


Figura 4.3 Curve calorimetriche (velocità di riscaldamento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) del PBS, $P(\text{BS}_m\text{BEPS}_n)$ e $P(\text{BS}_{70}\text{NS}_{30})$. (a) I scan; (b) II scan dopo rapido raffreddamento dal fuso; (c) ingrandimento nella regione della T_g del II scan.

Come noto, un materiale parzialmente cristallino mostra generalmente un comportamento diverso rispetto al suo analogo completamente amorfo. Sebbene in letteratura siano riportati risultati contrastanti⁵⁷, si ritiene che la cristallinità agisca come punti di reticolazione fisici, provocando un aumento dei valori di T_g . Pertanto, nel caso di

copolimeri, per studiare la dipendenza della transizione vetrosa dalla composizione, è opportuno esaminare il fenomeno in totale assenza di cristallinità. Allo scopo, tutti i campioni sono stati sottoposti a raffreddamento rapido (quenching) dal fuso. Le relative curve DSC e i corrispondenti dati sono rispettivamente mostrati nella Figura 4.3b e raccolti nella Tabella 4.2.

L'effetto della copolimerizzazione sul comportamento termico del PBS è ancora più evidente nelle curve calorimetriche ottenute dopo il quenching dal fuso. Per quanto concerne l'omopolimero PBS, le curve di I e II scan sono praticamente identiche, a riprova dell'alta velocità di cristallizzazione di questo polimero che, nelle condizioni sperimentali adottate, non riesce ad essere congelato nello stato amorfo. Le curve DSC dei copolimeri invece cambiano drasticamente dopo il quenching in azoto liquido. Innanzitutto, il fenomeno della transizione vetrosa diventa più evidente, come conseguenza della maggiore quantità di fase amorfa presente nei campioni sottoposti a *quenching*. La copolimerizzazione influenza anche la capacità a cristallizzare del materiale, e l'entità dell'effetto risulta correlato al contenuto della co-unità BEPS: maggiore il contenuto della co-unità, minore risulta la capacità del materiale a cristallizzare. In particolare, per i campioni contenenti fino al 20% in moli di co-unità BEPS si rilevano con l'aumentare della temperatura una variazione endotermica della linea di base corrispondente alla transizione vetrosa, un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione ed un picco endotermico di fusione. Questo comportamento è tipico dei materiali che durante la scansione calorimetrica, sono in grado di cristallizzare nella finestra di temperatura tra T_g e T_m e poi fondono a temperatura più alta (T_m). Tuttavia, si osserva che al cambiare della composizione copolimerica corrisponde un cambiamento dei calori di cristallizzazione (ΔH_{cc}) e di fusione (ΔH_m). Per il P(BS₉₀BEPS₁₀), i risultati calorimetrici evidenziano che le catene copolimeriche non sono state bloccate nella fase disordinata tramite *quenching* in quanto la quantità di cristalli che fondono è maggiore della porzione formatasi a T_{cc} ($\Delta H_m > \Delta H_{cc}$). Per il P(BS₈₀BEPS₂₀) invece $\Delta H_{cc} = \Delta H_m$, a riprova della natura amorfa di tale campione e della ridotta capacità a cristallizzare del PBS nel copolimero. Questo effetto è ancora più evidente nel copolimero con il più alto contenuto di co-unità BEPS, P(BS₇₀BEPS₃₀), per il quale nel secondo scan DSC è stata rilevata solo la variazione endoterma della linea di base associata alla transizione da vetro a gomma.

La curva DSC del copolimero contenente segmenti NS, P(BS₇₀NS₃₀), appare molto simile a quella del P(BS₈₀BEPS₂₀) nonostante la loro diversa composizione molare: entrambi i campioni sono in grado di cristallizzare durante la seconda scansione di riscaldamento.

Questo risultato, in linea con l'analisi diffrattometrica, indica un maggiore effetto di ostacolo sulla capacità a cristallizzare del PBS delle catene laterali lunghe presenti nelle co-unità di BEPS rispetto ai pendagli corti del NS. La natura della co-unità ha un effetto diretto anche sulla mobilità della catena polimerica, come indicato dalla posizione della T_g e dai corrispondenti valori di Δc_p riportati in tabella 4.2 e mostrati nell'ingrandimento delle curve DSC della Figura 4.3c. Come riportato in letteratura, la presenza di gruppi alchilici laterali ostacola la rotazione attorno al legame σ C-C, a causa del loro elevato ingombro sterico, riducendo la mobilità macromolecolare e provocando un aumento di T_g . Tuttavia, se i gruppi laterali sono abbastanza lunghi, possono esercitare anche un effetto di plastificazione interna, con conseguente diminuzione del valore di T_g . L'entità di tale effetto è proporzionale alla lunghezza del gruppo alchilico laterale. Nei copolimeri studiati, entrambi questi effetti dovrebbero influenzare la mobilità della catena e quindi la posizione della T_g . Si è andati quindi a valutare l'effetto della lunghezza della ramificazione sulla T_g dell'omopolimero PBS, considerando la zona di temperatura alla quale si verifica la transizione vetrosa (si veda Figura 4.3c). Il salto in corrispondenza alla T_g , piuttosto basso per il PBS semicristallino, aumenta per i copolimeri in conseguenza della maggiore porzione di fase amorfa. In particolare, per i copolimeri ad alto contenuto di co-unità BEPS, le cui catene macromolecolari sono state bloccate in uno stato completamente disordinato tramite *quenching*, la posizione della T_g è dovuta unicamente alla mobilità della catena; infatti, qualsiasi effetto restrittivo dovuto alla presenza di punti cristallini può essere escluso. È interessante notare che per questi campioni, nonostante l'assenza di domini cristallini, la transizione vetrosa si sposta progressivamente a temperature più alte (Tabella 4.2), analogamente ad altri sistemi polimerici contenenti co-unità neopentil glicole, precedentemente studiati dal gruppo di ricerca della Professoressa Lotti.^{58,59} In particolare, nel caso del copolimero P(BS₇₀BEPS₃₀), l'aumento della temperatura di transizione vetrosa rispetto al PBS completamente amorfo (il cui valore di T_g precedentemente determinato dal gruppo della Prof.ssa Lotti è pari a -39°C) è di 10 °C. Il risultato sembra suggerire che per i copolimeri P(BS_mBEPS_n) l'effetto di irrigidimento della catena dovuto all'ingombro sterico delle catene laterali alchiliche prevalga sul loro effetto plastificante. Lo stesso risultato viene rilevato anche nel copolimero con co-unità NS, P(BS₇₀NS₃₀). Quest'ultimo, contenente il 30% in peso di co-unità, presenta infatti la stessa T_g del P(BS₈₀BEPS₂₀), la cui frazione ponderale della co-unità risulta essere del 28% (si veda figura 4.4c, in cui la curva calorimetrica di P(BS₇₀NS₃₀) è praticamente

sovrapposta a quella del P(BS₈₀BEPS₂₀). Questo risultato sembra evidenziare lo stesso bilancio degli effetti di irrigidimento e di plastificazione interna per entrambe le co-unità.

4.1.3 Diffrattometria WAXS

L'analisi della fase cristallina dei polimeri oggetto della presente Tesi è stata effettuata attraverso misure WAXS. I profili di diffrazione sono mostrati in Figura 4.4.

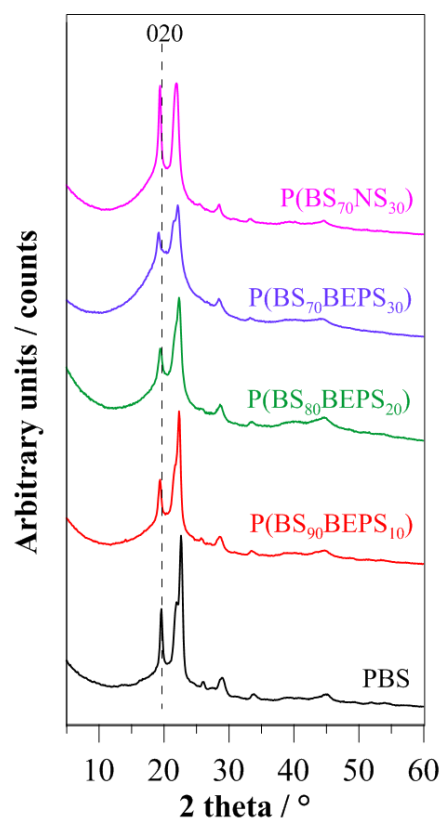


Figura 4.4 Profili XRD dei polimeri analizzati. Per il PBS, è indicata la riflessione 0 2 0

I riflessi presenti nello spettro WAXS permettono di affermare che in tutti i campioni è presente la fase cristallina α del PBS⁶⁰. L'intensità dei riflessi diminuisce regolarmente all'aumentare della frazione della co-unità BEPS, ad indicare una diminuzione del contenuto di fase cristallina presente nel materiale, confermato anche dal valore di grado di cristallinità riportato in Tabella 4.3.

Tabella 4.3. Grado di cristallinità (X_c), larghezza del picco 020 (FWHM) e parametri della cella cristallina.

Samples	X_c %	FWHM °	a Å	b Å	c Å	β °	V Å ³
α -PBS*			5.23	9.12	10.90	123.9	431.5
PBS	46	0.43	5.24	9.09	10.85	123.7	429.9
P(BS ₉₀ BEPS ₁₀)	38	0.54	5.29	9.19	10.72	123.5	434.6
P(BS ₈₀ BEPS ₂₀)	31	0.66	5.27	9.22	10.70	123.3	437.7
P(BS ₇₀ BEPS ₃₀)	18	0.55	5.29	9.39	10.70	122.9	446.1
P(BS ₇₀ NS ₃₀)	31	0.43	5.31	9.26	10.87	122.2	451.3

Inoltre, all'aumentare del contenuto di co-unità BEPS, la posizione del riflesso 0 2 0 si sposta ad angoli minori di 2-theta, cioè distanze interplanari maggiori (Tabella 4.3). Si è ritenuto quindi utile valutare se le co-unità fossero incluse nella fase cristallina del PBS (co-cristallizzazione). A tal scopo, per ogni campione sono stati calcolati i parametri della cella cristallina (Tabella 4.3). Nel caso dei copolimeri P(BS_mBEPS_n) l'aumento del volume della cella unitaria è di lieve entità e non compatibile con l'inclusione dei segmenti di BEPS nella cella del cristallo α -PBS. Analogamente a quanto osservato per altri sistemi copolimerici studiati in precedenza dal gruppo della Professoressa Lotti^{61,62}, la variazione dei parametri del reticolo cristallino indotti dalla co-unità non implica necessariamente co-cristallizzazione, ma può essere imputata ad un aumento del disordine indotto dalla presenza delle unità comonomeriche. La formazione di una fase cristallina caratterizzata da un più elevato grado di disordine è confermata dall'allargamento del riflesso 0 2 0 (vedi Full Width High Medium del picco 0 2 0 in Tabella 4.3). In conclusione, i risultati ottenuti sono coerenti con l'ipotesi di completa esclusione delle co-unità BEPS dal reticolo cristallino del PBS.

È interessante il confronto tra i due copolimeri ad uguale composizione molare e contenenti i due diversi tipi di co-unità, BEPS e NS: il loro grado di cristallinità risulta significativamente diverso, 18 % per il P(BS₇₀BEPS₃₀) e 31% per il P(BS₇₀NS₃₀) (Tabella 4.3). Inoltre, l'ampiezza del picco 0 2 0 per il copolimero P(BS₇₀NS₃₀), è risultata uguale a quella dell'omopolimero PBS, mentre è di circa il 30% superiore per il copolimero P(BS₇₀BEPS₃₀). È altresì interessante notare come il volume di cella per il copolimero P(BS₇₀NS₃₀) aumenti significativamente (20 Å³) rispetto a quello del PBS, e come tale aumento sia decisamente superiore a quello che si osserva per il copolimero

P(BS₇₀BEPS₃₀). Tale incremento di volume corrisponde al volume occupato da un atomo diverso dall'idrogeno nella cella del cristallo⁶³. Questo risultato è compatibile con l'inclusione dell'unità NS nella cella cristallina del PBS: i sostituenti laterali metilici, presenti nella subunità NS, possono essere inclusi nella cella unitaria, che si espande per poterli ospitare. L'aumento dei parametri a e b, e non del parametro c che resta costante, è coerente con la struttura cristallina della forma α -PBS, che prevede che la catena polimerica sia orientata nella direzione dell'asse c. L'inclusione della subunità NS non provoca infatti un allungamento della catena ma piuttosto un suo inspessimento.

In conclusione, benchè in entrambi i sistemi copolimerici sia stata osservata una distorsione del reticolo cristallino del PBS, l'origine di tale distorsione è totalmente diversa: nel caso dei copolimeri P(BS_mBEPS_n) si può ragionevolmente imputare ad un aumento del grado di disordine dovuto alla presenza delle co-unità contenenti lunghe catene laterali che vengono rigettate nelle zone amorfe limitrofe; per i copolimeri P(BS_mNS_n) la distorsione può essere ricondotta all'inclusione delle co-unità NS, di dimensioni maggiori data la presenza dei due gruppi metilici, nella fase cristallina del PBS (fenomeno di co-cristallizzazione).

4.1.4 Caratterizzazione meccanica

Il PBS e i suoi copolimeri sono stati sottoposti a misure di trazione per valutare le *performances* meccaniche. Le relative curve *stress-strain* sono mostrate in Figura 4.5, mentre i dati meccanici (modulo elastico E, sforzo a rottura σ_b , allungamento a rottura ϵ_b) sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 Dati di caratterizzazione meccanica del PBS e dei suoi copolimeri statistici.

Samples	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
PBS	301±25	16±2	5±1
P(BS ₉₀ BEPS ₁₀)	282±17	17±2	166±26
P(BS ₈₀ BEPS ₂₀)	139±7	11±1	675±27
P(BS ₇₀ BEPS ₃₀)	47±7	7±1	1050±99
P(BS ₇₀ NS ₃₀)	219±12	18±1.0	340±34

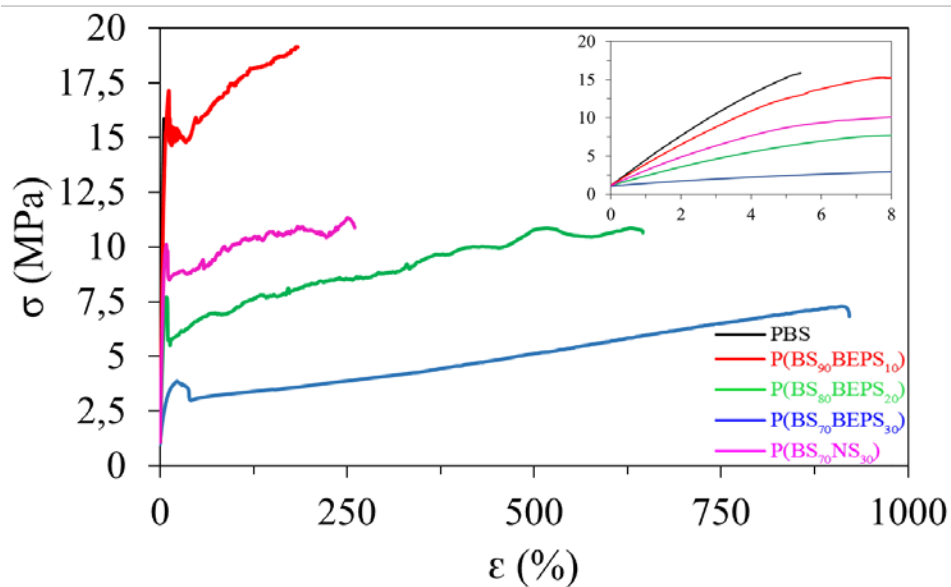


Figura 4.5. Curve stress-strain del PBS e i suoi copolimeri $P(BS_mBEPS_n)$ and $P(BS_{70}NS_{30})$; nell'ingrandimento è mostrata la regione lineare delle curve.

L'omopolimero PBS si è rivelato il materiale più rigido tra quelli testati, essendo caratterizzato dal più alto valore di modulo elastico e stress a rottura, e dal più basso allungamento a rottura. L'introduzione della co-unità BEPS comporta un cambiamento della risposta meccanica dell'omopolimero: si assiste infatti ad una sensibile riduzione sia del modulo elastico che dello stress a rottura. L'entità della variazione è funzione della composizione del copolimero: maggiore è la quantità di co-unità, più grande l'effetto. Questo risultato è legato alla graduale diminuzione del grado di cristallinità, X_c , nei copolimeri. In particolare, per il copolimero con il più alto contenuto di unità di BEPS, $P(BS_{70}BEPS_{30})$, il modulo elastico diminuisce di quasi un ordine di grandezza, mentre lo stress a rottura, σ_b , è dimezzato. La presenza di unità BEPS porta anche ad un elevato aumento dell'allungamento a rottura ϵ_b che, dal 5% per l'omopolimero, passa al 1050% per il $P(BS_{70}BEPS_{30})$. Tale elevato valore indica che questo copolimero si comporta come un elastomero.

È interessante il confronto tra i copolimeri $P(BS_{80}BEPS_{20})$ e il $P(BS_{70}NS_{30})$: il loro comportamento meccanico risulta infatti diverso, benchè i due campioni siano caratterizzati da simili gradi di cristallinità. In particolare, il copolimero contenente le co-unità BEPS presenta un modulo elastico e una σ_b più bassi ed un allungamento a rottura più alto. Tali risultati, possono essere spiegati considerando sia la maggiore flessibilità della catena laterale che il suo elevato effetto di plastificazione interna.

4.1.5 Proprietà barriera

Le prove di permeabilità sono state eseguite a 23°C, utilizzando un film polimerico ottenuto per pressofusione, ai seguenti gas puri: N₂, O₂, e CO₂. Tali valori di permeabilità sono espressi come Gas Transmission Rate (GTR), riportati in Tabella 4.5 e mostrati in Figura 6. Nella Tabella sono aggiunti i valori GTR all'ossigeno e alla anidride carbonica del polietilene a bassa densità (LDPE,) che domina il mercato del *food packaging* flessibile per poter fare un confronto.

Tabella 4.5. Valori di gas transmission rate (GTR) per il PBS e per i copolimeri random $P(BS_mBEPS_n)$ e $P(BS_{70}NS_{30})$, normalizzati per lo spessore del film, a 23°C, utilizzando N₂, O₂, CO₂ puri.

Campione	Spessore film μm	N ₂ -GTR $cm^3 cm / m^2 d atm$	O ₂ -GTR	CO ₂ -GTR
			$cm^3 cm / m^2 d atm$	$cm^3 cm / m^2 d atm$
PBS	112 ± 11	0.3473	1.1327	6.8573
P(BS ₉₀ BEPS ₁₀)	102 ± 14	1.0286	3.6146	18.3380
P(BS ₈₀ BEPS ₂₀)	109 ± 15	1.8600	5.4080	26.6400
P(BS ₇₀ BEPS ₃₀)	137 ± 8	3.0444	8.9153	29.5840
P(BS ₇₀ NS ₃₀)	120 ± 10	0.7948	3.0351	13.6101
LDPE*		n.a.	4.4079	18.4210

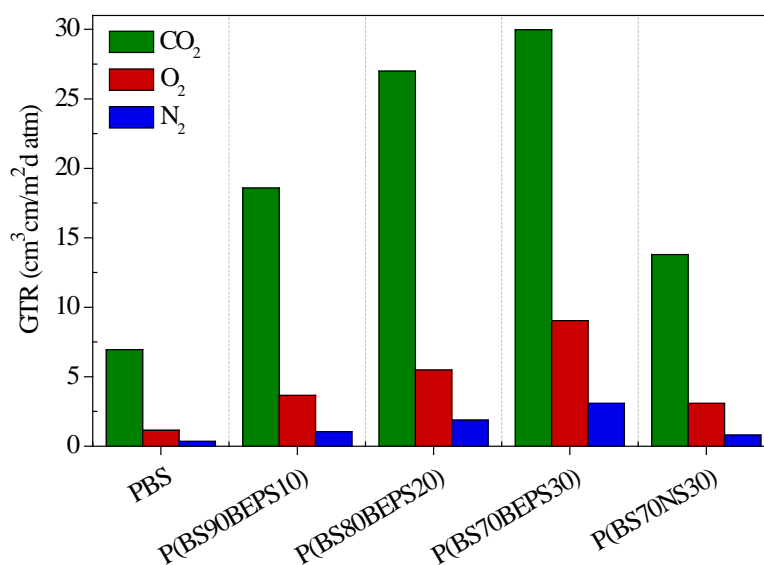


Figura 4.6. GTR di N₂, O₂, CO₂ attraverso film di PBS, $P(BS_mBEPS_n)$ e $P(BS_{70}NS_{30})$.

Dai risultati ottenuti si evince che i copolimeri sono meno prestanti dell'omopolimero di riferimento. Per tutti i campioni si nota una maggiore permeabilità alla CO₂, seguita da quella all'O₂ ed infine a N₂. La CO₂ permea più velocemente nonostante il suo diametro

molecolare maggiore (3,4 Å, contro 2,0 Å per l'azoto). I risultati possono essere spiegati sulla base della minore cristallinità dei copolimeri. È infatti noto che i cristalli ostacolano la diffusione delle molecole di gas nel polimero. Tra l'altro la fase amorfa è caratterizzata da un'elevata mobilità di catena, come evidenziato dai bassi valori di T_g , ben al di sotto della temperatura ambiente⁶⁴.

È interessante confrontare i risultati ottenuti per i copolimeri P(BS₇₀BEPS₃₀) e P(BS₇₀NS₃₀), aventi composizione molto simile, ma gruppi laterali con diversa lunghezza. Il P(BS₇₀NS₃₀) ha prestazioni barriera nettamente superiori rispetto a P(BS₇₀BEPS₃₀): i valori di GTR per il P(BS₇₀NS₃₀) sono quasi dimezzati. Tale risultato, tuttavia, non può essere spiegato solo sulla base dell'elevato grado di cristallinità del P(BS₇₀NS₃₀). Infatti, il copolimero contenente neopentil glicole, risulta migliore persino del P(BS₈₀BEPS₂₀), nonostante i due campioni abbiano un grado di cristallinità molto simile. Tale comportamento potrebbe dunque essere dovuto alla formazione di una fase cristallina più impaccata in seguito alla parziale inclusione delle co-unità NS nel reticolo cristallino di PBS.

Tra tutti i copolimeri sintetizzati il P(BS₇₀NS₃₀) ha mostrato le migliori prestazioni barriera a N₂ e CO₂ con i valori di permeabilità all'O₂ comparabili con quelli di P(BS₉₀BEPS₁₀). Sia l'omopolimero PBS che il copolimero P(BS₇₀NS₃₀) sono caratterizzati da *performances* barriera superiori a quelle del LDPE a O₂ e CO₂, mentre il P(BS₉₀BEPS₁₀) risulta paragonabile.

È altresì evidente che, aumentando la percentuale della co-unità, le proprietà barriera peggiorano, anche se non in modo drammatico.

4.2 Omopolimero PBCE e copolimeri PBCE_mBEPCE_n, PBCE_mNCE_n e PBCE_mBEPCE_nct

Nel caso del sistema copolimerico a base di PBCE, ci si è prefissi due obiettivi: i) valutare l'effetto sulle proprietà finali del PBCE dovuto alla presenza di catene laterali a diversa lunghezza; ii) valutare altresì l'effetto dell'isomeria *cis/trans* che caratterizza l'anello alifatico. Allo scopo, sono stati sintetizzati sia copolimeri a base di acido *trans*-1,4-cicloesandicarbossilico contenenti quantità diverse e tipologie diverse di sub-unità glicolica (butilene, neopentil glicole e butil-etil propandiolo, come descritto nella parte

sperimentale) che un copolimero con sub-unità glicolica BEP fissa partendo da una miscela *cis/trans* di acido.

4.2.1 Caratterizzazione molecolare

I risultati relativi alla caratterizzazione molecolare dei polimeri a base di PBCE sono stati riportati nella Tabella 4.6.

Tabella 4.6. Dati di caratterizzazione molecolare di PBCE e suoi copolimeri.

Campione	BCE (mol%) alimentazione	BCE (mol%) ¹ H-NMR	BCE (wt%)	M _n (g/mol)	D
PBCE	100	100	100	44300	2.3
P(BCE ₈₅ BEPCE ₁₅)	85	85	81	45700	2.3
P(BCE ₆₅ BEPCE ₃₅)	65	65	59	45900	2.5
P(BCE ₅₀ BEPCE ₅₀)	50	51	45	46600	2.2
P(BCE ₈₀ NCE ₂₀)	80	80	79	46300	2.2
P(BCE ₇₀ BEPCE ₃₀)_ct	70	69	63	49300	2.2

Anche per questo sistema, gli alti pesi molecolari (M_n) e il basso indice di polidispersità (D), determinati attraverso analisi GPC, indicano un buon controllo del processo di polimerizzazione sia per l'omopolimero che per i copolimeri statistici.

Per analizzare la struttura chimica e determinare la composizione effettiva dei campioni oggetto della presente Tesi, oltre che il grado di statisticità (*b*), sono state effettuate analisi ¹H-NMR e ¹³C-NMR. Gli spettri ottenuti confermano la struttura attesa, e l'assenza di altri picchi permette di escludere reazioni secondarie durante la polimerizzazione. A titolo di esempio in Figura 4.7 e 4.8 sono riportati gli spettri ¹H-NMR del P(BCE₇₀BEPCE₃₀) e del P(BCE₈₀NCE₂₀), rispettivamente, con la relativa attribuzione dei picchi. La composizione molare è stata determinata dall'area sottesa al picco dei protoni *c* della sub-unità butilene (a 4.11 ppm) e del segnale corrispondente ai protoni *e* del segmento butil-etil propilene (a 3.90 ppm) nel caso dei copolimeri contenenti co-unità BEPCE (figura 4.7), e dall'intensità dei picchi *l* a 3.82 ppm per il P(BCE₈₀NCE₂₀) (Figura 4.8). La composizione effettiva (percentuale molare di segmenti BCE) risulta molto vicina a quella di alimentazione, evidenziando un buon controllo del processo di polimerizzazione.

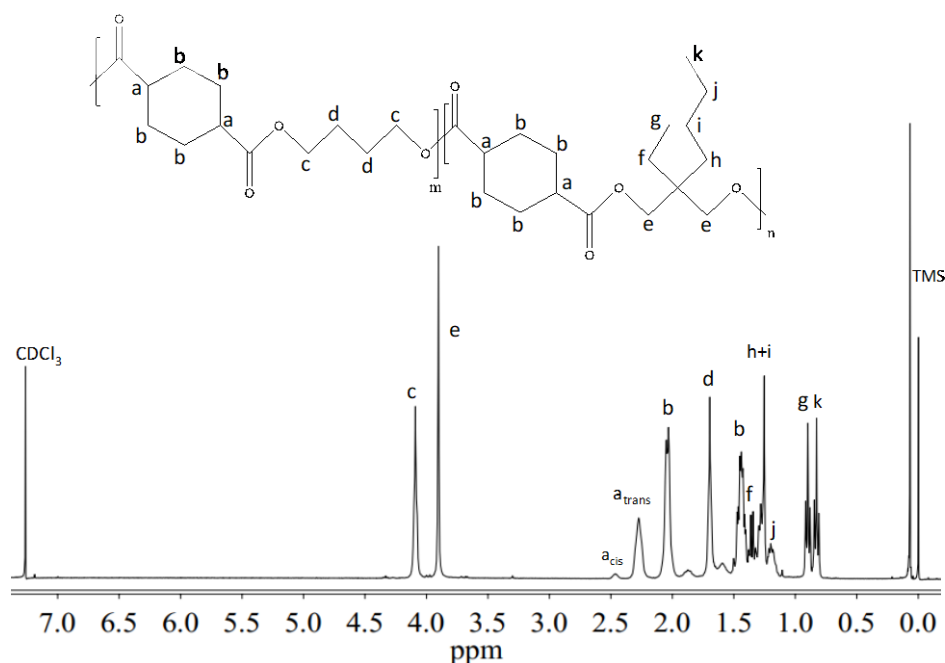


Figura 4.7. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del $P(\text{BCE70BEPCE30})$ con i picchi di risonanza assegnati.

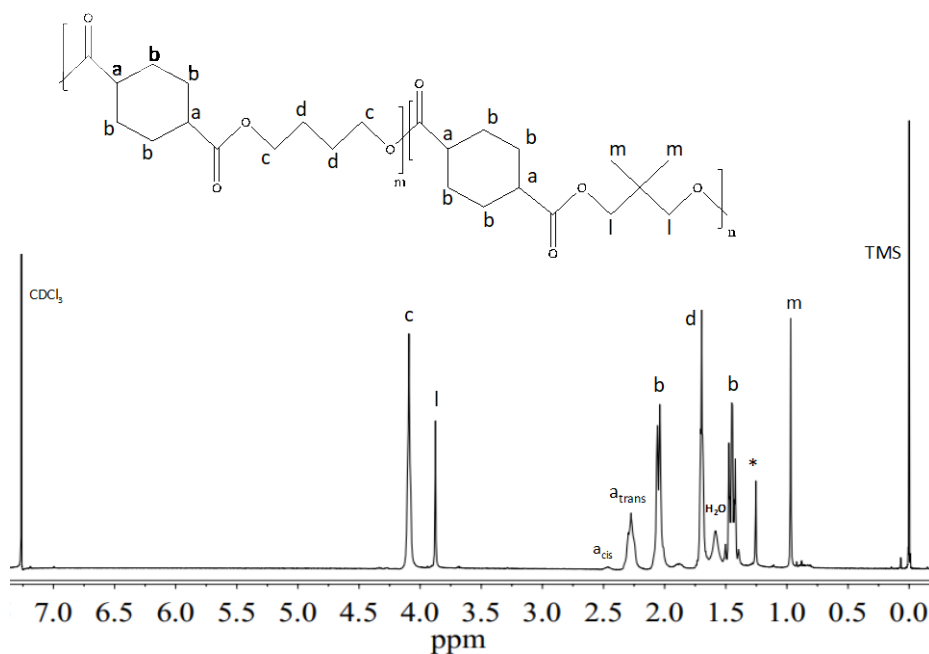


Figura 4.8. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del $P(\text{BCE80NCE20})$ con i picchi di risonanza assegnati.

Il grado di statisticità (b) dei copolimeri è stato calcolato tramite spettroscopia $^{13}\text{C-NMR}$. In figura 4.9A, è riportato a titolo di esempio lo spettro dell'analisi eseguita sul $P(\text{BCE}_{70}\text{BECE}_{30})$ con assegnazione dei picchi e, in figura 4.9B, un ingrandimento della zona tra 176 a 174.5 ppm, dove sono posizionati i segnali degli atomi di carbonio dei gruppi esterei. A 175.42 e 175.10 ppm, sono presenti i picchi dei carboni X e Z corrispondenti rispettivamente alle omosequenze B-CE-B e BEP-CE-BEP. Nella zona tra i suddetti segnali cadono altri due picchi (W e Y) dovuti alle eterosequenze (B-CE-BEP) generate

durante le reazioni di transesterificazione. Il grado di statisticità è stato calcolato dall'intensità dei picchi X, W, Y e Z.

Il valore di b per copolimeri random è pari ad 1, per polimeri alternati è uguale a 2, per miscele fisiche di due omopolimeri 0, mentre per copolimeri a blocchi il suo valore varia tra 0 e 1 a seconda della distribuzione delle unità. Il grado di statisticità b corrisponde a:

$$b = P_{B-BEP} + P_{BEP-B}$$

dove P_{B-BEP} e P_{BEP-B} sono rispettivamente le probabilità di trovare un'unità B seguita da un'unità BEP e la probabilità che un'unità BEP sia vicina ad un'unità B. le due probabilità possono essere espresse nel seguente modo:

$$P_{B-BEP} = \frac{I_w}{I_w + I_x}; \quad P_{BEP-B} = \frac{I_y}{I_y + I_z}$$

dove I_x, I_w, I_y, I_z rappresentano rispettivamente le intensità integrate dei picchi di risonanza delle sequenze B-CE-B, B-CE-BEP, BEP-CE-B, BEP-CE-BEP. (figura 4.9B)

Per tutti i copolimeri, il grado di statisticità b risulta uguale ad 1. Questo dato dimostra che le condizioni sperimentali adottate durante la sintesi hanno portato all'ottenimento di copolimeri con sequenze distribuite in modo statistico.

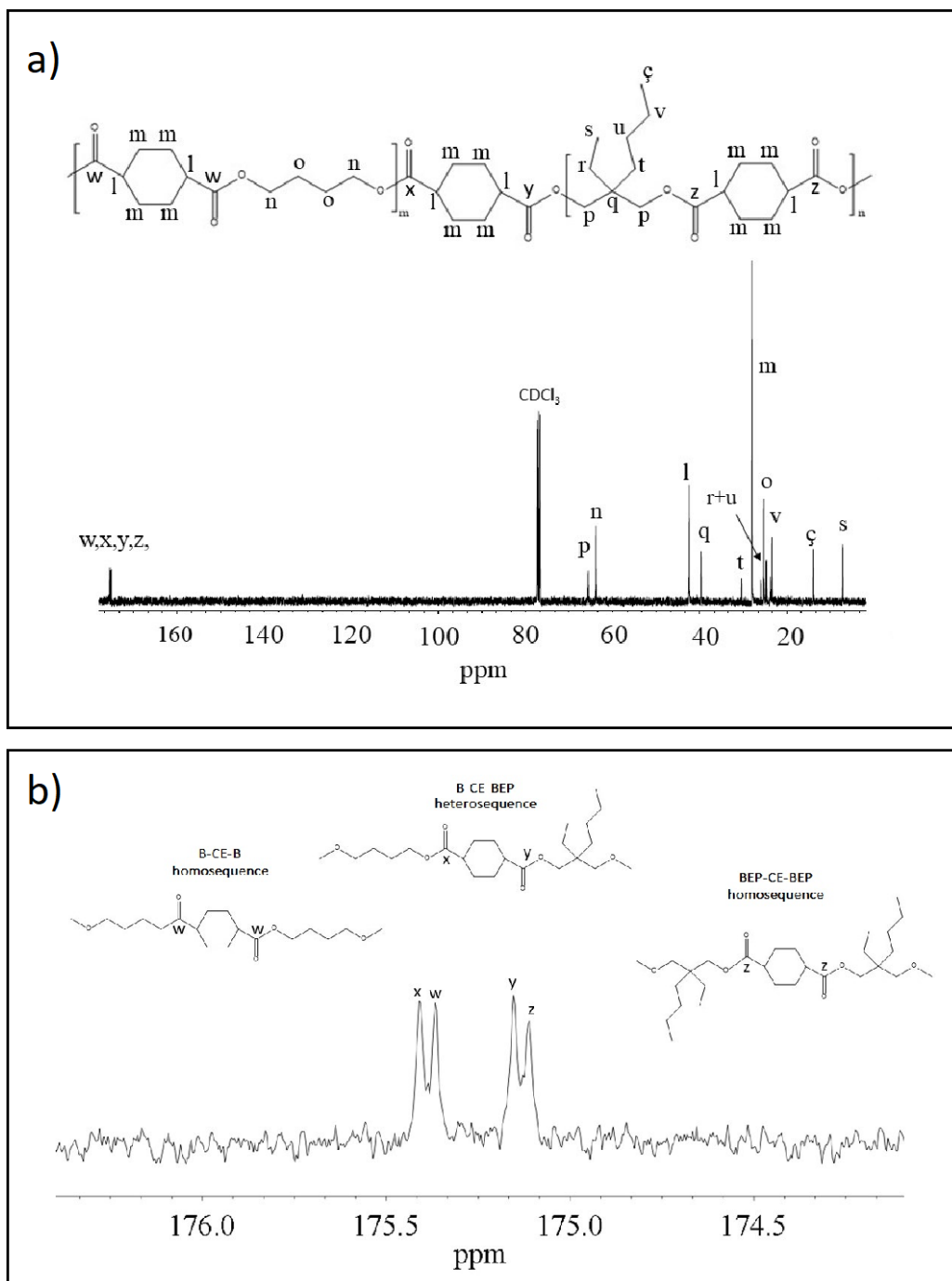


Figura 4.9. a) spettro ¹³C-NMR del P(BCE₇₀BEPCE₃₀) con assegnazione dei picchi di risonanza; b) ingrandimento della regione 176 – 174.50 ppm dello spettro ¹³C-NMR, con rappresentazione schematica delle sequenze B-CE-B, B-CE-BEP e BEP-CE-BEP.

4.2.2 Caratterizzazione termica e strutturale

La stabilità termica dei campioni è stata studiata attraverso analisi TGA sotto flusso di azoto. Dalle curve termogravimetriche (mostrate in Figura 4.10), è stato possibile determinare la temperatura corrispondente a una perdita di peso del 5% ($T_{5\%}$) e quella di massima velocità di degradazione (T_{max}), riportate in Tabella 4.7. Tutti i copolimeri studiati hanno mostrato un'ottima stabilità termica: la perdita di peso inizia tra 380 e 394°C. Mentre la $T_{5\%}$ diminuisce leggermente (nel peggiore dei casi di 15°C), la T_{max} sembra crescere. Questo risultato indica che il processo di degradazione termica avviene in un intervallo di temperatura maggiore. La presenza di ramificazioni, sia corte che lunghe, nella sub-unità glicolica impedisce la reazione di β -scissione, conferendo al materiale una maggiore stabilità. Come si può notare dalla Figura 4.10, in tutti i casi la perdita di peso è del 100%.

Tabella 4.7. Dati di caratterizzazione termica e strutturale per il PBCE e i suoi copolimeri.

Campione	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	I SCAN				II SCAN						
			T_g	ΔC_p	T_m	ΔH_m	T_g	ΔC_p	T_{cc}	ΔH_{cc}	T_m	ΔH_m	X_c
			(°C)	(J/g·°C)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g·°C)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	
PBCE	400	426	10	0.099	166	30	8	0.120	-	-	167	30	34
P(BCE₈₅BEPCE₁₅)	394	428	7	0.128	48	2	6	0.258	40	19	135	21	29
					140	23							
P(BCE₆₅BEPCE₃₅)	393	432	10	0.171	50	12	8	0.210	-	-	-	-	7
					85	6							
P(BCE₅₀BEPCE₅₀)	381	437	10	0.332	-	-	11	0.228	-	-	-	-	-
P(BCE₈₀NCE₂₀)	391	428	15	0.246	130	19	11	0.298	51	17	130	19	12
P(BCE₇₀BEPCE₃₀)_ct	385	433	0.3	0.268	50	13	0.5	0.363	-	-	52	0	5

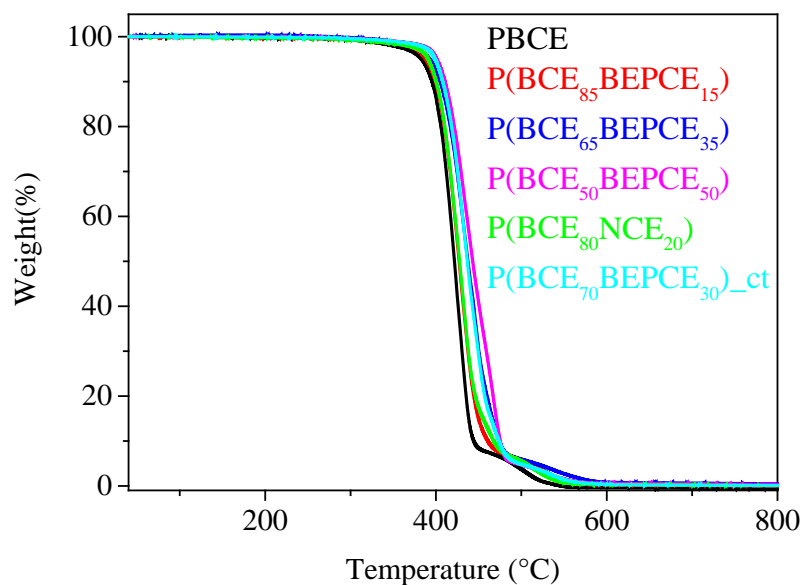


Figura 4.10. Curve TGA (velocità di riscaldamento: 10°C/min sotto flusso di N₂) del PBCE, P(BCE_mBEPCE_n) e P(BCE₈₀NCE₂₀).

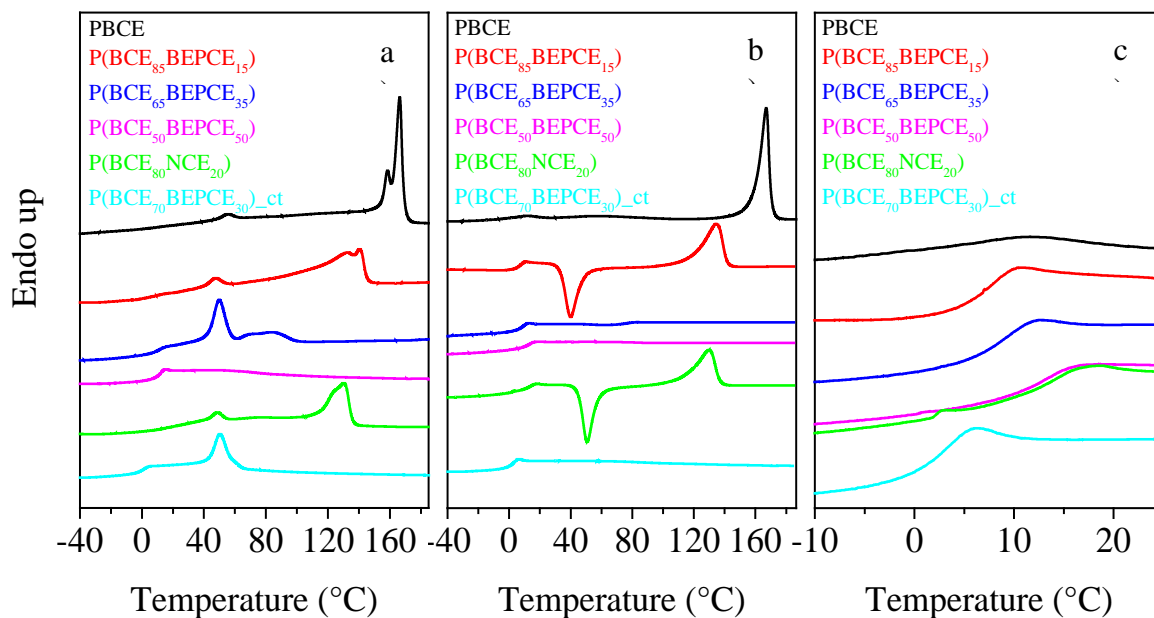


Figura 4.11. Curve calorimetriche (velocità di riscaldamento: 20°C/min) del PBCE, P(BCE_mBEPCE_n) e P(BCE₈₀NCE₂₀). (a) I scan; (b) II scan dopo rapido raffreddamento dal fuso; (c) ingrandimento nella regione della T_g del II scan.

Le curve calorimetriche e i dati termici relativi ai campioni analizzati sono riportati in Figura 4.11 e in Tabella 4.7. Anche per questo sistema si può escludere un'influenza del peso molecolare sulla transizione vetrosa e sulla fusione dei polimeri sintetizzati in quanto i campioni presentano tutti pesi molecolari alti e simili.

Come si può vedere dalla prima scansione calorimetrica (Figura 4.11a) tutti i polimeri sono semicristallini, fatta eccezione per il copolimero equimolare P(BCE₅₀BEPCE₅₀). I corrispondenti tracciati DSC presentano, infatti, una deviazione endotermica a bassa temperatura, associata alla transizione vetrosa, seguita da un picco endotermico, a temperature maggiori, tipico della fusione della porzione cristallina. Il copolimero P(BCE₅₀BEPCE₅₀), invece, presenta solo lo step della transizione vetro-gomma a 11°C. Per quanto riguarda i campioni semicristallini, all'aumentare della quantità di co-unità, il picco di fusione si sposta progressivamente verso temperature minori e diminuisce d'intensità (valori minori di ΔH_m). L'abbassamento della T_m è dovuto probabilmente alla formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione. Questo fenomeno è accompagnato dall'aumento della frazione di fase amorfa come indicato dall'incremento dell'altezza del gradino della transizione vetrosa (aumento dei valori di Δc_p). Inoltre, i fenomeni endotermici di prima scansione consistono di picchi multipli, i quali sono riconducibili o a processi di fusione/ricristallizzazione di cristalli con basso grado di perfezione, che generalmente si sviluppano nei sistemi copolimerici a causa dell'effetto di ostacolamento delle co-unità nel processo di cristallizzazione, o a copresenza di diverse fasi cristalline. L'analisi diffrattometrica discussa di seguito può aiutare ad identificare l'origine di tali picchi multipli.

Anche in questo caso, tutti i campioni sono stati sottoposti a raffreddamento rapido (*quenching*) dal fuso. Le curve DSC e i dati di caratterizzazione termica dei campioni così trattati sono riportati rispettivamente nella Figura 4.11b nella Tabella 4.7.

L'effetto della copolimerizzazione sul comportamento termico del PBCE è evidenziato anche dalle curve calorimetriche ottenute dopo il *quenching* dal fuso. Come si può vedere, le curve del I e del II scan del PBCE sono molto simili, a dimostrazione dell'alta velocità di cristallizzazione dell'omopolimero che, nelle condizioni sperimentali adottate, non riesce ad essere bloccato nello stato amorfo. Le curve DSC dei copolimeri invece cambiano drasticamente dopo il *quenching* in azoto liquido. È possibile distinguere una diversa capacità a cristallizzare in seguito all'aumento del contenuto della co-unità glicolica. In particolare, per i campioni contenenti fino al 20% in moli di co-unità, P(BCE₈₅BEPCE₁₅) e P(BCE₈₀NCE₂₀), nelle corrispondenti curve DSC si rilevano all'aumentare della temperatura: una variazione endotermica della linea di base corrispondente alla transizione vetrosa, un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione ed un picco endotermico di fusione. Questo comportamento è tipico dei materiali che durante la scansione calorimetrica, sono in grado di cristallizzare nella finestra di temperatura tra T_g e T_m e poi

fondono a temperatura più alta (T_m). Tuttavia, essendo le aree sotto i due picchi uguali ($\Delta H_{cc} = \Delta H_m$), si può affermare che entrambi i copolimeri sono stati *quenched* con successo, a conferma che la presenza di co-unità BEPCE e NCE lungo la catena macromolecolare ostacola la capacità di cristallizzare dell'omopolimero PBCE. Questo effetto è ancora più evidente nei copolimeri con il più alto contenuto di co-unità BEPS, P(BCE₆₅BEPCE₃₅) e P(BCE₅₀BEPCE₅₀), per i quali nel secondo scan DSC è stata rilevata solo la variazione della linea di base associata alla transizione da vetro a gomma.

Le curve DSC sia di prima che di seconda scansione del copolimero contenente una miscela *cis/trans* di anelli cicloesano, P(BCE₇₀BEPCE₃₀)_{ct}, appare qualitativamente molto simile a quelle del copolimero P(BCE₆₅BEPCE₃₅).

La natura della co-unità ha un effetto diretto anche sulla mobilità della catena polimerica, come indicato dalla posizione della T_g e dai corrispondenti valori di Δc_p riportati in Tabella 4.7 e mostrati nell'ingrandimento delle curve DSC della Figura 4.11c. Come già discusso per il sistema a base di PBS, la presenza di gruppi alchilici laterali ostacola la rotazione attorno al legame semplice σ C-C, a causa del loro elevato ingombro sterico, riducendo la mobilità macromolecolare e provocando un aumento di T_g . Tuttavia, se i gruppi laterali sono abbastanza lunghi, essi possono espletare anche un effetto di plastificazione interna, con conseguente decremento del valore di T_g . L'entità di quest'ultimo effetto è proporzionale alla lunghezza del gruppo alchilico laterale. Nei copolimeri studiati, entrambi questi effetti dovrebbero influenzare la mobilità della catena e quindi la posizione della T_g . Per analizzare l'effetto della presenza delle diverse co-unità (sia nella parte glicolica che acida) sulla T_g dell'omopolimero PBCE, in Figura 4.11 è riportata la zona di temperatura alla quale si verifica la transizione vetrosa per i materiali in esame. Come si può vedere, il gradino della T_g , piuttosto basso per il PBCE semicristallino, aumenta in altezza per i copolimeri come conseguenza della presenza della sola fase amorfa dopo *quenching* dal fuso. Quindi, qualsiasi effetto dovuto alla presenza di cristalliti può essere escluso: la posizione della T_g sarà dunque unicamente dovuta alla mobilità della catena. È interessante notare come per tutti i campioni, fatta eccezione per il P(BCE₇₀BEPCE₃₀)_{ct}, nonostante l'assenza di domini cristallini, la transizione vetrosa si sposti progressivamente a temperature più alte (Tabella 4.7), analogamente a quanto evidenziato per il sistema precedentemente studiato: di nuovo, l'irrigidimento della catena dovuto all'ingombro sterico dei pendagli alchilici, introdotti per copolimerizzazione, prevale sul loro effetto plastificante. Per il copolimero contenente la co-unità NCE, P(BCE₈₀NCE₂₀), il bilancio tra ingombro sterico ed effetto plastificante delle catene

lateralis è differente. In particolare, nel P(BCE₈₀NCE₂₀) le catene laterali più corte determinano lo stesso aumento di T_g evidenziato per il copolimero P(BCE₅₀BEPCE₅₀), pur essendo il P(BCE₈₀NCE₂₀) caratterizzato da una minore frazione ponderale di co-unità. Infatti, come si può vedere in Figura 4.11c, la curva calorimetrica del P(BCE₈₀NCE₂₀) è praticamente sovrapposta a quella del P(BCE₅₀BEPCE₅₀) (Tabella 4.7). Questo risultato evidenzia come nel caso di unità comonomeriche NCE, l'effetto di plastificazione interna sia minore, probabilmente a causa della minore lunghezza delle catene laterali della subunità di neopentilglicole. L'unico caso in cui si osserva una diminuzione del valore di T_g rispetto all'omopolimero PBCE è quello del copolimero contenente una miscela *cis/trans* di anelli cicloesanicici: il P(BCE₇₀BEPCE₃₀)_{ct}. La diversa isomeria dell'anello determina una diminuzione della simmetria di catena e probabilmente minori interazioni inter-catena, con conseguente abbassamento della temperatura di transizione vetrosa.

4.2.3 Diffrazione a Raggi X

La natura della fase cristallina presente nei polimeri oggetto della presente Tesi è stata studiata con la diffrazione ai raggi X (XRD).

La Figura 4.12 riporta i diagrammi di diffrazione dei campioni pressofusi in forma di film, di cui sopra abbiamo presentato e discusso la prima scansione DSC. I campioni mostrano un'ampia variazione della cristallinità, come evidenziato dal parametro X_c riportato nella Tabella 4.7. Da studi precedenti si era evidenziata la natura polimorfa dell'omopolimero PBCE: erano state infatti determinate le fasi cristalline α e β (riportate a titolo di confronto in Figura 4.12) ottenute tramite diverso trattamento termico. In particolare, la fase α è caratterizzata dai riflessi a 9.3°, 15.1°, 19.7°, 22.7°, mentre il reticolo di tipo β presenta un diagramma con picchi localizzati agli angoli 2 θ 16.6°, 18.2°, 19.3°, 20.7°. L'analisi diffrattometrica ha permesso di evidenziare la contemporanea presenza di entrambe le fasi cristalline nel film di PBCE oggetto della presente Tesi. Come evidenziato dagli spettri WAXS, la copolimerizzazione determina due effetti: i) una progressiva diminuzione del grado di cristallinità, ii) una riduzione della formazione della fase cristallina α favorendo quella β . La fase α , ancora presente nel campione P(BCE₈₅BEPCE₁₅), non è più rilevabile nei copolimeri a maggiore contenuto di co-unità, sia BEPCE che NCE. Tali restanti copolimeri hanno un profilo molto simile, ma con riflessi meno intensi del P(BCE₈₅BEPCE₁₅) a causa del loro basso grado di cristallinità. Possiamo quindi affermare che, nelle condizioni di preparazione usate, la presenza di eterounità >15% provoca la formazione selettiva di una sola fase cristallina, quella β .

Per quanto riguarda i copolimeri caratterizzati dalla presenza del reticolo β , i riflessi nel campione $P(\text{BCE}_{80}\text{NCE}_{20})$ sono spostati di circa 0.3° verso angoli maggiori (distanze reticolari minori) rispetto ai copolimeri contenenti eterounità BEPCE, coerentemente al minor ingombro sterico delle unità NCE rispetto a quelle BEPCE. Non ci sono evidenze di un'eventuale co-cristallizzazione, sia nel copolimero $P(\text{BCE}_{80}\text{NCE}_{20})$ che in quelli contenenti co-unità BEPCE. Tale risultato conferma i dati calorimetrici che evidenziano un abbassamento della T_m proporzionale alla quantità di co-unità e indipendente dalla natura di quest'ultima. Nei campioni in cui è presente anche la fase cristallina α , invece, la posizione dei riflessi non mostra significative alterazioni di posizione con la composizione.

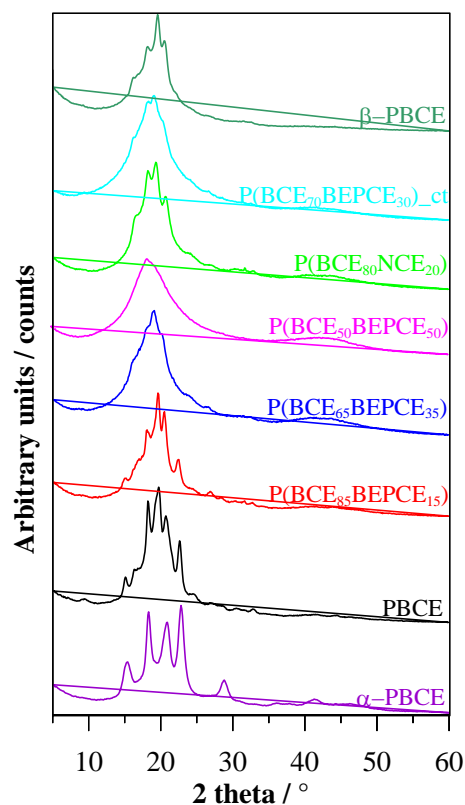


Figura 4.12. Profili di diffrazione XRD dei polimeri analizzati. Per il PBCE, oltre al diffrattogramma del film sono riportate a titolo di confronto le due strutture cristalline, α -PBCE e β -PBCE, ottenute tramite diverso trattamento.

4.2.4 Caratterizzazione Meccanica

Anche per i copolimeri a base di PBCE sono state effettuate prove tensili per ottenere informazioni sulle proprietà meccaniche dei materiali prodotti. Le curve stress-strain ottenute in queste prove sono mostrate in Figura 4.13 mentre i dati meccanici (modulo elastico E , sollecitazione a rottura σ_b , allungamento a rottura ε_b) sono riportati in Tabella 4.8.

Anche in questo caso, l'omopolimero si è rivelato il materiale più rigido tra quelli testati, caratterizzato dal più alto valore di modulo elastico e di stress a rottura, e dal più basso allungamento a rottura. Con l'introduzione della co-unità BEPCE, la risposta meccanica del materiale varia; si assiste infatti ad una sensibile riduzione sia del modulo elastico che dello stress a rottura. L'entità della variazione è funzione della composizione del copolimero: maggiore è la quantità di co-unità, maggiore risulta essere l'effetto. Questo risultato è probabilmente correlato alla graduale riduzione del grado di cristallinità, X_c nei copolimeri rispetto all'omopolimero. In particolare, per il copolimero con il più alto contenuto di unità di BEPCE, P(BCE₅₀BEPCE₅₀), il modulo elastico E diminuisce di oltre due ordini di grandezza, mentre lo stress a rottura, σ_b , di uno.

Tabella 4.8. Proprietà meccaniche e barriera del PBCE e dei suoi copolimeri random

Campione	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)	GTR CO ₂	GTR O ₂	GTR N ₂
PBCE	830±18	40±2	19.0±4	4.17239	1.29117	0.36585
P(BCE ₈₅ BEPCE ₁₅)	437±22	16±1	424±70	6.05463	2.05468	0.5544
P(BCE ₆₅ BEPCE ₃₅)	82±21	22±4	1198±176	0.01317	0.00517	0.00588
P(BCE ₅₀ BEPCE ₅₀)	6±1	4.0±0.4	1290±205	0.01722	0.00486	0.00705
P(BCE ₈₀ NCE ₂₀)	494±46	14±3	223±77	3.61667	0.88803	0.35319
P(BCE ₇₀ BEPCE ₃₀)_ct	38±3	6.6±0.5	1131±35	15.0923	7.53698	1.80443

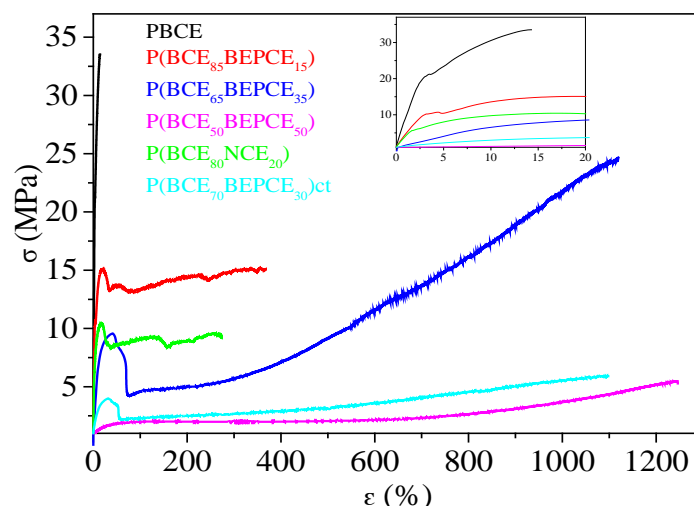


Figura 4.13. Curve stress-strain del PBCE e i suoi copolimeri $P(BCE_mBEPCE_n)$ and $P(BCE_{80}NCE_{20})$; nell'ingrandimento è mostrato la prima regione delle curve.

La presenza di unità BEPCE porta anche ad un elevato aumento dell'allungamento a rottura ϵ_b che, dal 19% per l'omopolimero, passa al 1290% per il $P(BCE_{50}BEPCE_{50})$, valore che rende questo copolimero classificabile come elastomero.

Dal confronto dei copolimeri $P(BCE_{85}BEPCE_{15})$ e $P(BCE_{80}NCE_{20})$, che presentano composizione molto simile, ma diversa sub-unità glicolica, è possibile valutare l'effetto della lunghezza delle ramificazioni laterali. In particolare si può notare che il $P(BCE_{80}NCE_{20})$, nonostante sia meno cristallino, presenta un modulo elastico confrontabile con quello del $P(BCE_{85}BEPCE_{15})$ e un più basso allungamento a rottura. Tale risultato può essere imputato al minore effetto plastificante delle più corte catene laterali delle sub-unità NCE.

Il confronto dei copolimeri $P(BCE_{65}BEPCE_{35})$ e $P(BCE_{70}BEPCE_{30})_{ct}$, che presentano composizione molto simile, ma diversa sub-unità acida, permette di valutare l'effetto della diverso rapporto *cis/trans* dell'anello alifatico. Come già evidenziato dai risultati calorimetrici e diffrattometrici, i due copolimeri presentano lo stesso grado di cristallinità X_c , e cio' spiega lo stesso allungamento a rottura ϵ_b dei due materiali. Tuttavia, il campione contenente una miscela equimolare di anelli con configurazione *cis* e cicli con configurazione *trans*, mostra modulo elastico e sforzo a rottura più bassi. In questo caso probabilmente, la minore simmetria strutturale con conseguenti minori interazioni tra le diverse catene polimeriche, facilita lo scorrimento sotto stiramento.

4.2.5 Proprietà barriera

Le proprietà barriera del PBCE e dei suoi copolimeri sono state valutate in riferimento a N₂, O₂, CO₂ secchi a 23°C, analogamente a quanto fatto nel caso del PBS e dei suoi copolimeri. I valori di permeabilità, espressi come Gas Transmission Rate (GTR), sono raccolti in Tabella 4.9 e mostrati in Figura 4.14.

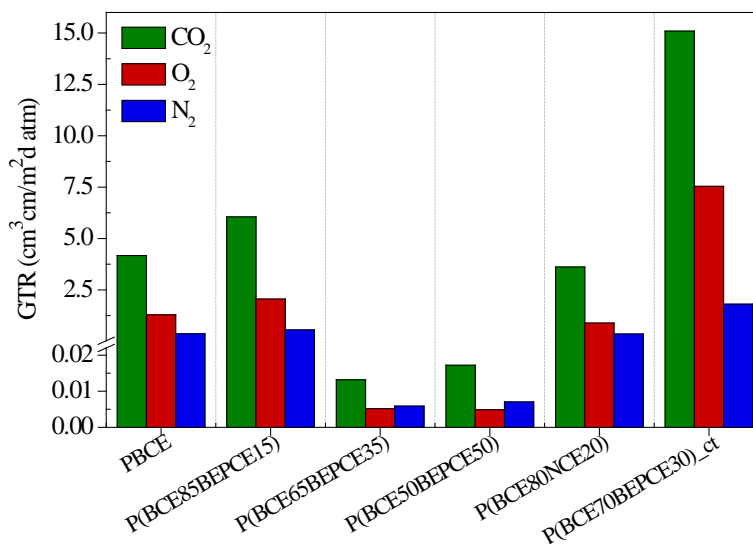


Figura 4.14 GTR a N₂, O₂, CO₂ per il PBCE e i suoi copolimeri random.

Dall'analisi dei risultati si nota subito come l'introduzione di una piccola quantità di co-unità BEPCE nella struttura apporti un lieve aumento di permeabilità ai gas; al contrario, con percentuali di BEPCE pari a 35 e 50% in moli, si ottiene un eccezionale miglioramento dell'effetto barriera: di un fattore 50 per N₂ e 250 per O₂ e CO₂. È sorprendente notare che il copolimero P(BCE₆₅BEPCE₃₅) è molto meno cristallino del PBCE, e il copolimero P(BCE₅₀BEPCE₅₀) è addirittura amorfo. Di conseguenza, i bassissimi valori di permeabilità ai gas non possono essere messi in relazione alla presenza di una fase cristallina. Inoltre, considerando che entrambi i copolimeri P(BCE₆₅BEPCE₃₅) e P(BCE₅₀BEPCE₅₀) nelle condizioni operative sono nel loro stato gommoso ($T_g < 23^\circ\text{C}$), la sensazionale *performance* barriera non può neppure essere correlata ad una fase amorfa vetrosa, che come noto, è caratterizzata da un basso volume libero. I risultati sperimentali sono probabilmente da attribuire alla capacità delle catene polimeriche, in questi copolimeri, di sviluppare nel tempo una struttura ordinata bidimensionalmente, che possiamo genericamente definire meso fase. Quest'ultima rende il comportamento di questi materiali simile a quello dei polimeri liquido-cristallini, che sono caratterizzati da eccezionali proprietà barriera. In questo tipo di materiali, caratterizzati dalla simultanea

presenza di sub-unità rigide (strutture cicliche alifatiche e aromatiche) e segmenti flessibili (catene alifatiche lineari), si assiste all'organizzazione dei gruppi rigidi in domini 2D. Tale assetto, probabilmente favorito a temperature maggiori della T_g , determina un impaccamento bidimensionale molto compatto delle macromolecole che ostacola in modo molto efficace il passaggio di penetranti. Inoltre, per questi due copolimeri si nota anche una permeazione all'azoto leggermente maggiore rispetto all'ossigeno, a differenza di quanto si verifica negli altri campioni oggetto della presente Tesi.

Da un confronto tra i copolimeri a composizione molto simile, ma con catene laterali alifatiche di lunghezza differente, P(BCE₈₅BEPCE₁₅) e P(BCE₈₀NCE₂₀), emerge un effetto legato alla lunghezza delle ramificazioni. Il copolimero con pendagli corti mostra proprietà barriera leggermente migliori. Questo risultato è in linea con la maggiore rigidità della catena macromolecolare contenente co-unità NCE. Il risultato è alquanto sorprendente, se si considera che il copolimero P(BCE₈₅BEPCE₁₅) è caratterizzato da una maggiore cristallinità. Dai risultati ottenuti si evince che la mesofase gioca un ruolo cruciale nel determinare le *performances* barriera, essendo la quantità di volume libero strettamente correlata a questa fase. Il copolimero con catene laterali corte e quindi a minor ingombro sterico (NCE) risulta evidentemente caratterizzato da una fase meso più compatta rispetto a quello di simile composizione, ma contenente lunghe ramificazioni (P(BCE₈₅BEPCE₁₅)). In quest'ultimo, a causa del maggior ingombro delle catene laterali, le distanze inter-catena sono maggiori, con conseguente maggiore facilità di passaggio per le molecole di gas.

È altresì interessante notare come l'isomeria dell'anello cicloesano abbia un effetto considerevole sulle proprietà barriera. In particolare, la presenza di anelli con isomeria *cis* oltre a quelli di tipo *trans* nel P(BCE₆₅BEPCE₃₅)_ct determina un consistente peggioramento delle *performance*. Per spiegare questo effetto bisogna considerare che, a differenza degli anelli di tipo *trans* che nella catena polimerica tendono ad assumere la conformazione a sedia, gli anelli con isomeria *cis* risultano più stabili se assumono la conformazione a barca. Di conseguenza, nel copolimero con miscela equimolare di sub-unità acida *cis* e *trans*, l'impilamento degli anelli, e quindi la formazione di domini 2D, sarà limitato ai cicli dello stesso tipo. Questa situazione porta a un impaccamento meno efficiente e quindi a un maggior volume libero, come evidenziato anche dall'analisi calorimetrica (minore temperatura di transizione vetrosa), con conseguente aumento della permeabilità alle molecole di gas.

Per tutti i campioni in esame, il gas che diffonde più velocemente attraverso il film è risultato essere l'anidride carbonica, a dispetto delle sue maggiori dimensioni. Tale

risultato è da correlare alla minore solubilità di questo gas nella matrice polimerica, che è altamente idrofobica.

CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

La società civile pone oggi particolare attenzione al tema della sostenibilità ambientale. In quest'ottica, la necessità di progettare e sviluppare imballaggi sostenibili rappresenta un'esigenza sempre più sentita e incoraggiata, al fine di creare “un mondo in cui gli imballaggi siano disegnati per essere efficaci e sicuri durante il loro ciclo di vita, soddisfino le esigenze del mercato in termini di costi e prestazioni, siano realizzati interamente utilizzando energie rinnovabili e, una volta usati, siano gestiti in maniera efficiente in modo da fornire valide risorse per le generazioni future”. Tra le strategie ecosostenibili vi è il riciclo, che però non è conveniente e sempre possibile nel caso di imballaggi che siano stati a contatto con i cibi a causa della loro contaminazione da parte di questi ultimi. In risposta a tali esigenze, l'interesse degli scienziati e del mondo industriale ruota principalmente intorno allo sviluppo di materiali ecosostenibili a elevate prestazioni e materiali *smart*, con una particolare attenzione verso l'utilizzo di nuove tecnologie, delle nanotecnologie e di matrici polimeriche degradabili naturali o di sintesi.

In tale contesto si è inserito il lavoro di ricerca svolto nella presente Tesi che, avendo avuto come scopo la sintesi di nuovi poliesteri ottenuti da fonte rinnovabile da utilizzarsi nell'imballaggio alimentare, ha certamente contribuito allo sviluppo di nuovi imballaggi sostenibili.

Prima di entrare nel merito dei più interessanti risultati ottenuti, merita giusta considerazione la metodologia di sintesi scelta, che non prevedendo l'uso di solventi, è essa stessa ecosostenibile e concretamente realizzabile su scala industriale.

È altresì importante sottolineare che la copolimerizzazione, strategia messa in campo per modificare le proprietà di due omopolimeri scelti come riferimento, si è rivelata vincente ed efficace, poiché ha permesso l'ottenimento di un'ampia gamma di materiali differenti con proprietà modulabili in base al tipo di applicazione prevista, semplicemente variando la struttura chimica della co-unità e la composizione.

Entrando più nello specifico dei risultati ottenuti, è opportuno sottolineare che l'omopolimero di riferimento poli(butilene succinato) (PBS) rappresenta un esempio di bioplastica già prodotta a livello industriale, eccessivamente rigida per la realizzazione di film per imballaggio flessibile; per quanto concerne il poli(butilene *trans*-1,4-cicloesandicarbossilato) (PBCE), esso rappresenta un esempio di poliestere alifatico potenzialmente *biobased*, con proprietà di resistenza al calore, luce, radiazione UV ed umidità molto promettenti, studiato ampiamente dal gruppo di ricerca presso cui è stata

condotta la presente Tesi per usi nell'imballaggio alimentare. I risultati ottenuti in precedenza indicano *performance* barriera molto promettenti, che purtroppo sono associate ad un materiale troppo rigido per la realizzazione di imballaggi flessibili. In entrambi i casi, la modifica chimica scelta per il design dei nuovi materiali ha previsto l'inserimento in catena di ramificazioni laterali alchiliche di diversa lunghezza.

Gli obiettivi della ricerca sono stati completamente raggiunti nel caso del PBCE: la flessibilità del materiale finale è stata significativamente aumentata, e nel caso del copolimero contenente la più alta frazione molare di co-unità contenente lunghe catene alchiliche laterali, si è osservato un comportamento elastomerico. Le proprietà barriera sono significativamente migliorate anch'esse e per i copolimeri più ricchi in co-unità contenenti ramificazioni lunghe sono stati misurati addirittura valori di GTR all'anidride carbonica e all'ossigeno più bassi di quelli del poli(etile 2,5-furanoato) (PEF), nuova bioplastica di enorme interesse industriale. I copolimeri a minor contenuto di co-unità o con catene laterali corte, benché meno prestanti, hanno mostrato comunque un comportamento barriera simile al PLA e migliore del LDPE.

Nel caso dei copolimeri a base di PBS, le proprietà meccaniche sono risultate migliorate per effetto della copolimerizzazione, mentre le prestazioni barriera del PBS sono mantenute solo nel caso del copolimero contenente corte catene laterali. Tale copolimero rappresenta il materiale più interessante tra quelli studiati, poiché non abbiamo un peggioramento delle *performance* barriera del PBS, e al contempo abbiamo determinato una riduzione della rigidità del 25% e un miglioramento significativo dell'allungamento a rottura (68 volte).

In conclusione, i nuovi materiali proposti possono essere considerati una valida alternativa alle plastiche tradizionali attualmente in uso nell'imballaggio alimentare.

Date queste caratteristiche così promettenti, risulta importante procedere con una accurata analisi tecnica ed economica al fine di poter valutare lo sviluppo di una produzione industriale di questi materiali.

BIBLIOGRAFIA

-
- ¹ Singh, A., W. J. Koros (1998). Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities. Polymers, Laminations & Coatings Conference, San Francisco, CA
- ² Weinkauff, D. H., D. R. Paul (1990). Effects of Structural Order on Barrier Properties in Barrier Polymers and Structures, edited by W. J. Koros (American Chemical Society, Washington, DC), 423, 60
- ³ Michaels, A. S., W. R. Vieth, J. A. Barrie (1963). Diffusion of Gases in Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Physics*, 34 (1), 13
- ⁴ Zalasiewicz J., C.N. Waters, do Sul J.I., Corcoran P.L., Barnosky A. 2016, The geological cycle of plastics and their use as a stratigraphic indicator of the Anthropocene. *Anthropocene* 13, 4–17
- ⁵ Richard A. Lovett, Huge Garbage Patch Found in Atlantic Too, *National Geographic News*, National Geographic Society, 2 marzo 2010.
- ⁶ J. H. Laherrère, “Estimates of Oil Reserves” IIASA International Energy Workshop, 2001
- ⁷ Auras R., Harte B., Selke S., “An overview of polylactides as packaging materials”, *Macromol. Biosci.*, 2004, 4, 835-864.
- ⁸ Gomes M., Gandini A., Silvestre A. J. D., Reis B., "Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols", *Polymer Chemistry*, 2011, 49, 3759-3768.
- ⁹ Matos M., Sousa A. F., Fonseca A. C., Freire C. S. R., Coelho J. F. J., Silvestre A. J. D., "A New Generation of Furanic Copolyesters with Enhanced Degradability : Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)-co-poly(lactic acid) Copolyesters", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215, 2175-2184.
- ¹⁰ Codou A., Guigo N., Van Berkel J., Jong E. D., Sbirrazzuoli N., "Non-isothermal Crystallization Kinetics of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Synthesized via the Direct Esterification Process", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 215, 2065-2074.
- ¹¹ Wu B., Xu Y., Bu Z., Wu L., Li B. G., Dubois P., "Biobased poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) and poly(butylene adipate-co-butylene 2,5-furandicarboxylate)s: From synthesis using highly purified 2,5-furandicarboxylic acid to thermo-mechanical properties", *Polymer*, 2014, 55, 16.
- ¹² Zhu, J., Cai J., Xie W., Chen P. H., Gazzano M., Scandola M., Gross R. A., "Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: Synthesis, physical properties, and crystal structure", *Macromolecules*, 2013, 46, 796- 804.
- ¹³ Ma J., Yu X., Xu, J., Pang Y., "Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)", *Polymer*, 2012, 53, 4145-4151.
- ¹⁴ Novepha; www.novepha.com
- ¹⁵ www.Polimerica.it, "Novamont e Genomatica alleati nel bioBDO", 2011.

-
- ¹⁶ Wu L., Mincheva R., Xu Y., Raquez J. M., Dubois P., "High molecular weight poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters: from catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties", *Biomacromolecules*, 2012, 13, 2973-2981.
- ¹⁷ De Melo F. C., De Souza F. F., Coutinho P. L. A., De Souza M. O., "Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic Liquids", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2014, 25, 12.
- ¹⁸ Papageorgiou G. Z., Tsanaktsis V., Bikiaris D. N., "Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014,16, 7946-7958.
- ¹⁹ Knoop R. J. I., Vogelzang W., Van Haveren J., Van Es D. S., "High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination", *Polymer Chemistry*, 2013, 51, 19, 4191-4199.
- ²⁰ De Jong E., Dam M. A., Sipos L., Gruter G. J. M., "Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters", *ACS Symposium Series*, 2011, 1105, 1-13.
- ²¹ <http://www.novamont.com/leggi-comunicato-stampa/mater-biotech/> , 2016.
- ²² Abdelrehim M., Komber H., Langenwalter J., Voit B., Bruchmann B. , *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (2004), 42, 3062.
- ²³ Susheel Kalia, Luc Avérous, *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomed Applications*, John Wiley & Sons, 2016
- ²⁴ Lourenço, A.V. (1863). "Recherches sur les composés polyatomiques". *Ann. Chim. Phys.* 67 (3).
- ²⁵ Carothers, W.H. (1929). "Studies on polymerization and ring formation II. Poly-esters". *Journ. Am. Chem. Soc.* 51: 10
- ²⁶ Bikiaris D.N, Achilias D.S.;2008, *Polymer*, 49, 3677
- ²⁷ M. Howe-Grant, *Kir-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley & Sons,1991.
- ²⁸ BioAmber, biobased 1,4butanediol, 2015
- ²⁹ Metabolix,sustainable biobased chemicals, 2015
- ³⁰ Zhihua Gan, Hideki Abe, Haruhiko Kurokawa, and Yoshiharu Doi, Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate)(PBS) and Its Copolyesters, *Biomacromolecules* 2001, 2, 605-613.
- ³¹ Ihn K.J., Yoo E.S., Im S.S., 1195, *macromolecules*, 28, 2460
- ³² Xu J , Guo BH, Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing, China. *Biotechnology Journal*[2010, 5(11):1149-1163].

-
- ³³ Chiara Gualandi, Michelina Soccio, Enrica Saino, Maria Letizia Focarete, Nadia Lotti, Andrea Munari, Lorenzo Moroni and Livia Visai, Easily synthesized novel biodegradable copolyesters with adjustable properties for biomedical applications, *Soft Matter*, 2012, 8, 5466-5476.
- ³⁴ M. Fabbri¹, R. Gamberini¹, M. Gigli², N. Lotti², B. Rimini¹ Biodegradable PBS-based aliphatic polyesters for biomedical applications: a comparative analysis in a life cycle thinking perspective, XVIII Summer School "Francesco Turco" - Industrial Mechanical Plants
- ³⁵ Tallawi M., Rai R., Gleixner M.R., Roerick O., Weyand M., Roether J.A., Schubert D.W., Kozłowska A., El Fray M., Merle B., Goken M., Aifantis K., Boccacini A.R., Poly(glycerol sebacate)/poly(butylene succinate-dilinoleate) blends as candidate materials for cardiac tissue engineering, *Macromol. Symp.*, 2013, 334:57.
- ³⁶ Liu J., Jiang Z., Zhang S., Saltzman W.M., Poly(ω -pentadecalactone-co-butylene-co-succinate) nanoparticles as biodegradable carriers for camptothecin delivery, *Biomaterials*, 2009, 30:5707
- ³⁷ Gowsika J., Nanthini R., Synthesis, characterization and cytotoxicity of certain itaconic acid based biodegradable aliphatic copolyesters. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2014, 6:1452.
- ³⁸ Wang L.C., Chen J.W., Liu H.L., Chen Z.Q., Zhang Y., Wang C.Y., Feng Z.G., Synthesis and evaluation of biodegradable segment multiblock poly(ether ester) copolymers for biomaterial applications, *Polym. Int.*, 2004, 53:2145.
- ³⁹ Gigli M., Negroni A., Soccio M., Zanaroli G., Lotti N., Fava F., Munari A., Influence of chemical and architectural modifications on the enzymatic hydrolysis of poly(butylene succinate), *Green Chem.*, 2012, 14: 2885.
- ⁴⁰ Soccio M., Lotti N., Gazzano M., Govoni M., Giordano E., Munari A., Molecular architecture and solid-state properties of novel biocompatible PBS-based copolyesters containing sulphur atoms, *React. Funct. Polym.*, 2012, 72:856.
- ⁴¹ Soccio M., Lotti N., Gigli M., Finelli L., Gazzano M., Munari A., Reactive blending of poly(butylene succinate) and poly(triethylene succinate): characterization of the copolymers obtained, *Polym Int*; 61: 1163-1169
- ⁴² Matteo Gigli, Nadia Lotti, Massimo Gazzano², Lara Finelli¹ and Andrea Munari, Synthesis and characterization of novel poly(butylene succinate)-based copolyesters designed as potential candidates for soft tissue engineering, *Polymer Engineering & Science*, 2013, Volume 53, Issue 3, pages 491–501
- ⁴³ Gualandi C., Soccio M., Govoni M., Valente S., Lotti N., Munari A., Giordano E., Pasquinelli G., Focarete M.L., Poly(butylene/diethylene glycol succinate) multiblock copolyester as a candidate biomaterial for soft tissue engineering: solid-state properties, degradability, and biocompatibility, *J. Bioact. Compat. Pol.*, 2012, 27:244.
- ⁴⁴ McKee M.G., Unal S., Wilkes G.L. 2005, *Prog. Polym. Sci.*, 30, 507
- ⁴⁵ Colonna M., Berti C., Fiorini M., Binassi E., Mazzacurati M.; *Green Chem.*, 2011, 13: 2543
- ⁴⁶ Bechthold I., Bretz K., Kabasci S., Kopitzky R., Springer A.; *Chem. Eng. Technol.*, 2008, 31, 5:647
- ⁴⁷ brevetto US20100168461

-
- ⁴⁸ IEE Chemical Ltd, Products and service, bio-plastics.org ,1591-023 , 2005
- ⁴⁹ Berti C., Binassi E., Celli A., Colonna M., Fiorini M., Marchese P., Marianucci E., Gazzano M., Di Credico F., Brunelle D.J.; *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46, 6:619.
- ⁵⁰ SK Chemicals, green chemicals, copolyesters, 2005
- ⁵¹ Colonna M., Berti C., Binassi E., Celli A., Fiorini M., Marchese P., Messori M., Brunelle D.J.; *Polymer International*, 2011, 60, 11: 1607
- ⁵² New eco-friendly random copolyesters based on poly(propylene cyclohexanedicarboxylate): Structure-properties relationships L. Genovese¹ , N. Lotti^{1*}, M. Gazzano², L. Finelli¹, A. Munari¹, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.9, No.11 (2015) 972–983 Available online at www.expresspolymlett.com DOI: 10.3144/expresspolymlett.2015.88 (PBCE)
- ⁵³ Minakov, A.A.; Mordvinsted, D.A.; Schick, C. Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s). *Polymer* 2004, 45, 3755-63
- ⁵⁴ Kong, Y.; Hay, J. N. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 2003, 44, 623-33
- ⁵⁵ Soccio, M.; Lotti, N.; Finelli, L.; Munari, A. Effect of transesterification reactions on the crystallization behaviour and morphology of poly(butylene/diethylene succinate) block copolymers. *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 171-81,
- ⁵⁶ Soccio, M.; Lotti, N.; Munari, A. Influence of block length on crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene/thiodiethylene succinate) block copolymers. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013, 114, 677–6884
- ⁵⁷ Boyer, R. F. The Relation of Transition Temperatures to Chemical Structure in High Polymers. *Rubber Chem. Technol.* 1963, 36, 1303–1421
- ⁵⁸ Soccio, M.; Lotti, N.; Finelli, L.; Gazzano, M.; Munari, A. Neopentyl glycol containing poly(propylene azelate)s: Synthesis and thermal properties. *Eur. Polym. J.* 2007, 43, 3301-3313.
- ⁵⁹ Soccio, M.; Lotti, N.; Finelli, L.; Gazzano, M.; Munari, A. Neopentyl Glycol Containing Poly(propylene terephthalate)s: Structure–Properties Relationships. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 2008, 46, 170-181
- ⁶⁰ Ichikawa, Y.; Kondo, H.; Igarashi, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K.; Washiyama, J. Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate). *Polymer* 2000, 41, 4719-4727; corrigendum *Polymer* 2001, 42, 8476
- ⁶¹ Gigli, M.; Lotti, N.; Gazzano, M.; Finelli, L.; Munari, A. Novel eco-friendly random copolyesters of poly(butylene succinate) containing ether-linkages. *React. Funct. Polym.* 2012, 72, 303-310,
- ⁶² Genovese, L.; Lotti, N.; Gazzano, M.; Siracusa, V.; Dalla Rosa, M.; Munari, A. Novel biodegradable aliphatic copolyesters based on poly(butylene succinate) containing thioether-linkages for sustainable food packaging application. *Polym. Degrad. Stabil.* 2016, 132, 191-201,
- ⁶³ Clegg, W. *X-ray Crystallography*, 2nd ed.; Oxford Chemistry Primers. Oxford, UK, 2015, 9780198700975

⁶⁴ Jamshidian, M.; Tehrany, E. A.; Cleymand, F.; Leconte, S.; Falher, T.; Desobry, S. Effects of synthetic phenol antioxidants on physical, structural, mechanical and barrier properties of poly lactic acid film. *Carb. Polym.* 2012, *87*, 1763-1773