

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

Nuovo copoliestere multiblocco a base di acido
2,5-furandicarbossilico contenente sequenze
PEG-like per la realizzazione di film compostabili
per il packaging flessibile ecosostenibile

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Numera Shafqat

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORE

Prof.ssa Nadia Lotti

Dott.ssa Michelina Soccio

Ing. Giulia Guidotti

INDICE

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	1
1.1 Le materie plastiche.....	1
1.1.1 La storia delle materie plastiche.....	1
1.1.2 Produzione mondiale ed europea di materie plastiche.....	2
1.1.3 Impatto ambientale delle materie plastiche.....	5
1.1.4 Bioplastiche.....	7
1.1.4.1 Polimeri da amido (<i>Starch</i>).....	11
1.1.4.2 Acido Polilattico (PLA).....	13
1.1.4.3 Poliidrossilcanoati (PHA).....	15
1.1.4.4 Polimeri cellulosici.....	17
1.1.4.5 Lignina.....	18
1.2 Poliesteri	19
1.2.1 Poliesteri aromatici.....	20
1.2.1.1 Poliesteri tereftalici: strutture e proprietà.....	20
1.2.1.2 Polietilene tereftalato (PET).....	21
1.2.1.3 Poliesteri <i>bio-based</i> da acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA).....	25
1.2.1.3.1 Poli(etilene furanoato) PEF.....	26
1.2.1.3.2 Poli(propilene furanoato) PPF.....	28
1.2.1.3.3 Poli(butilene furanoato) PBF.....	29
1.2.2 Poliesteri alifatici.....	32
1.3 <i>Packaging</i>	34
1.3.1 <i>Packaging</i> alimentare.....	35
1.3.2 <i>Packaging</i> flessibile.....	37
1.4 Compostaggio.....	40
1.4.1 Il processo di compostaggio.....	42
1.4.2 Compostabilità e biodegradabilità.....	44
1.5 Proprietà barriera.....	45
1.5.1 Parametri che influenzano la permeabilità.....	48

1.6 Copolimeri.....	51
1.6.1 Copolimeri a blocchi.....	54
1.7 Strategie di sintesi.....	56
1.7.1 Strategie di sintesi di ompolimeri.....	56
1.7.1.1 Policondensazione.....	56
1.7.1.2 <i>Ring Opening Polymerization (ROP)</i>	58
1.7.2 Strategie di sintesi di copolimeri.....	59
1.7.2.1 Policondensazione.....	59
1.7.2.2 <i>Ring Opening Polymerization (ROP)</i>	59
1.7.2.3 Miscelazione fisica.....	59
1.7.2.3 Miscelazione reattiva.....	60
1.7.2.5 <i>Chain Extension</i>	61
1.8 <i>Building blocks</i>	61
1.8.1 1,6-esandiolo (HDO).....	61
1.8.2 Trietilen glicole (TEG).....	62
CAPITOLO 2: SCOPO	65
CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI DI SINTESI E DI	
CARATTERIZZAZIONE	69
3.1 Materiali.....	69
3.2 Sintesi dei polimeri.....	71
3.2.1 Sintesi dei prepolimeri idrossil-terminati PHF-OH e PTEF-OH.....	72
3.2.2 Sintesi dell'ompolimero PHF-CE e del copolimero P(HFTEF)-CE.....	76
3.3 Caratterizzazione molecolare	78
3.3.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR).....	78
3.3.2 Determinazione della viscosità intrinseca.....	81
3.4 Realizzazione dei film mediante pressofusione.....	83
3.5 Caratterizzazione termica.....	85
3.5.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	85

3.5.2 Analisi termogravimetrica (TGA).....	88
3.6 Analisi diffrattometrica ai raggi X (WAXS).....	89
3.7 Angolo di contatto (WCA).....	92
3.8 Caratterizzazione meccanica: prove tensili.....	94
3.9 Misure di permeabilità	97
3.10 Test di degradazione in compost.....	100
3.11 Microscopia elettronica (SEM).....	101
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE.....	103
4.1 Caratterizzazione molecolare.....	103
4.2 Caratterizzazione termica.....	107
4.3 Caratterizzazione meccanica.....	113
4.4 Proprietà barriera.....	115
4.5 Studi di biodegradabilità.....	118
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI.....	121
BIBLIOGRAFIA.....	125

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

1.1 LE MATERIE PLASTICHE

Il termine “plastica” deriva dalla parola greca “plastikos”, che significa adatto per essere modellato; tale termine, dunque, si riferisce alla malleabilità (o plasticità) del materiale in fase di produzione e lavorazione. La famiglia delle materie plastiche comprende comunemente un’ampia gamma di materiali naturali, sintetici o semi-sintetici che vengono utilizzati per svariate applicazioni.

1.1.1 LA STORIA DELLE MATERIE PLASTICHE

Fin dagli albori della storia la specie umana ha cercato di sviluppare materiali che offrissero prestazioni sempre più elevate e utili al miglioramento della vita quotidiana: lo sviluppo delle materie plastiche è iniziato con l’uso di materiali naturali che avevano proprietà plastiche intrinseche, come la gommalacca e la gomma. La fase successiva di questa evoluzione ha visto la modifica chimica di materiali naturali come ad esempio nitrocellulosa e collagene.

La storia delle materie plastiche artificiali ha inizio nell’Ottocento: nel 1839 il chimico americano Charles Goodyear scoprì il metodo per conferire alla gomma naturale proprietà meccaniche migliorate, mettendo a punto il processo di vulcanizzazione, che consiste nella cottura a vapore del caucciù, effettuata in presenza di zolfo. La possibilità di ottenere una gomma dalle eccezionali proprietà di elasticità, durezza e resistenza all’usura diede luogo alla nascita dell’industria dello pneumatico.

Nel 1870, l’americano John Wesley Hyatt, al quale era stato commissionato il compito di ricercare un materiale meno costoso dell’avorio per produrre palle da biliardo, inventò la celuloide mescolando canfora e nitrocellulosa.

Un impulso notevole alla diffusione delle materie plastiche venne dato nella seconda metà dell’Ottocento dai progressi nell’ambito della tecnologia meccanica, in seguito all’introduzione di presse a iniezione ed estrusori a vite. Contemporaneamente anche l’industria chimica

compì enormi progressi: nacquero infatti le prime resine sintetiche, ottenute da derivati del petrolio.

Una vera e propria rivoluzione in questo senso si verificò nel 1907, quando il chimico belga-americano Leo Baekeland creò la bachelite, la prima resina sintetica prodotta industrialmente. Essa trovò un'ampia gamma di utilizzi in quanto, se sottoposta a calore, presenta proprietà simili a quelle del legno e del marmo (Figura 1.1).^[1]



Figura 1.1 Televisione in bakelite degli anni Cinquanta.

Questa scoperta segnò l'inizio della lunghissima era della plastica e aprì la strada alla realizzazione di nuovi materiali: polimetilmetacrilato (PMMA, 1928), polivinilcloruro (PVC, 1929-1931), Nylon (1935), Teflon (PTFE, 1938), polietilene (PE, 1953), e poliesteri (dal 1970).

1.1.2 PRODUZIONE MONDIALE ED EUROPEA DI MATERIE PLASTICHE

Come già detto, a partire dagli anni '40, dopo la Seconda Guerra Mondiale, la produzione industriale si sviluppò rapidamente e cominciò di conseguenza la diffusione delle materie plastiche, che hanno reso le nostre vite più sicure, semplici, pulite e piacevoli. Al giorno d'oggi la quasi totalità degli oggetti che ci circonda è formata da esse: è ormai evidente come la plastica sia divenuta il materiale chiave in diversi settori produttivi, tra cui, solo per citarne alcuni, imballaggi, abbigliamento, edilizia, automobilistica, dispositivi medici ed elettronica di consumo.

D'altra parte, i vantaggi dei materiali plastici sono notevoli:

- Leggerezza e resistenza;
- Inerzia chimica (resiste ad agenti atmosferici, a muffe e funghi, alla corrosione);
- Versatilità, cioè proprietà variabili e adatte a specifici impieghi in diversi settori;
- Facile lavorabilità con basso consumo di energia;
- Buone proprietà di isolamento acustico, termico, elettrico e alle vibrazioni;
- Facilità di raccolta e riciclo;
- Costi accettabili.

Non stupisce dunque che la produzione mondiale delle materie plastiche dal 1950 al 2016 sia passata da 1,7 milioni di tonnellate a 335 milioni di tonnellate (Figura 1.2). [2]

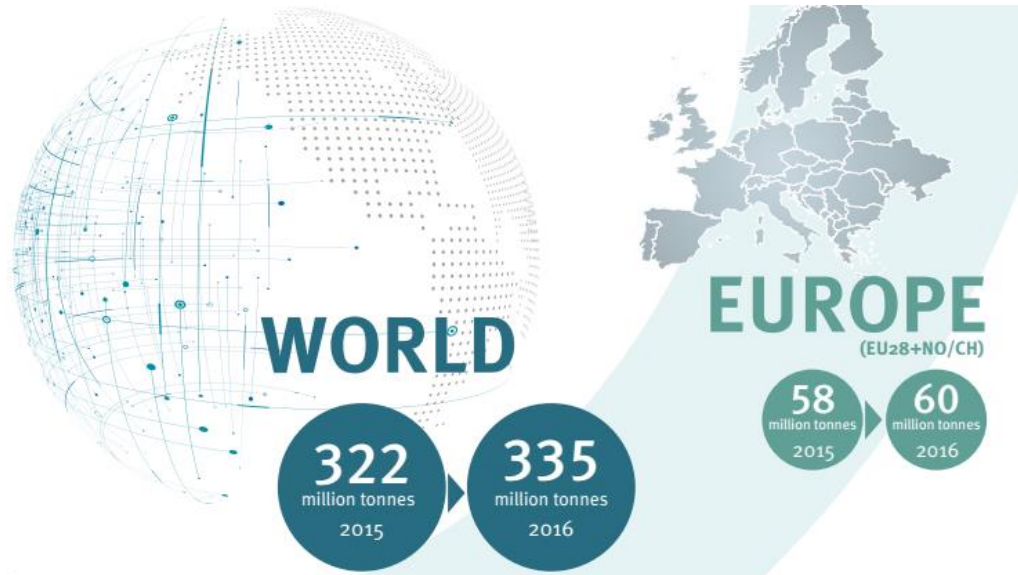


Figura 1.2 Produzione mondiale ed europea di materie plastiche nel biennio 2015-2016:

Fonte Plastics Europe.

I valori includono materiali termoplastici, termoindurenti, poliuretani, adesivi, sigillanti e rivestimenti. Non sono inclusi invece: fibre di PET, di PA, di PP e poliacriliche.

Tra i maggiori produttori, al primo posto figura la Cina con il 29%, seguita da Europa e NAFTA, rispettivamente con il 19% ed il 18% (Figura 1.3). [2]

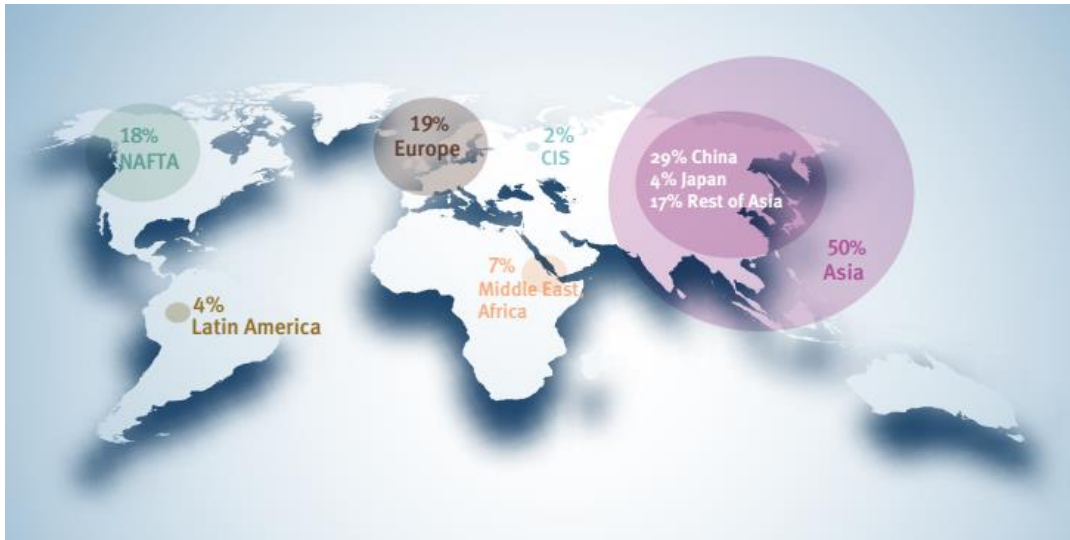


Figura 1.3 Principali produttori mondiali di materie plastiche. Fonte Plastics Europe

Il settore in cui le plastiche trovano maggiore impiego è quello degli imballaggi alimentari (*food packaging*), che occupa il 39,9% del mercato europeo, seguito dai settori della costruzione, dell'automobilismo, dell'elettronica e dell'agricoltura (Figura 1.4).^[3]

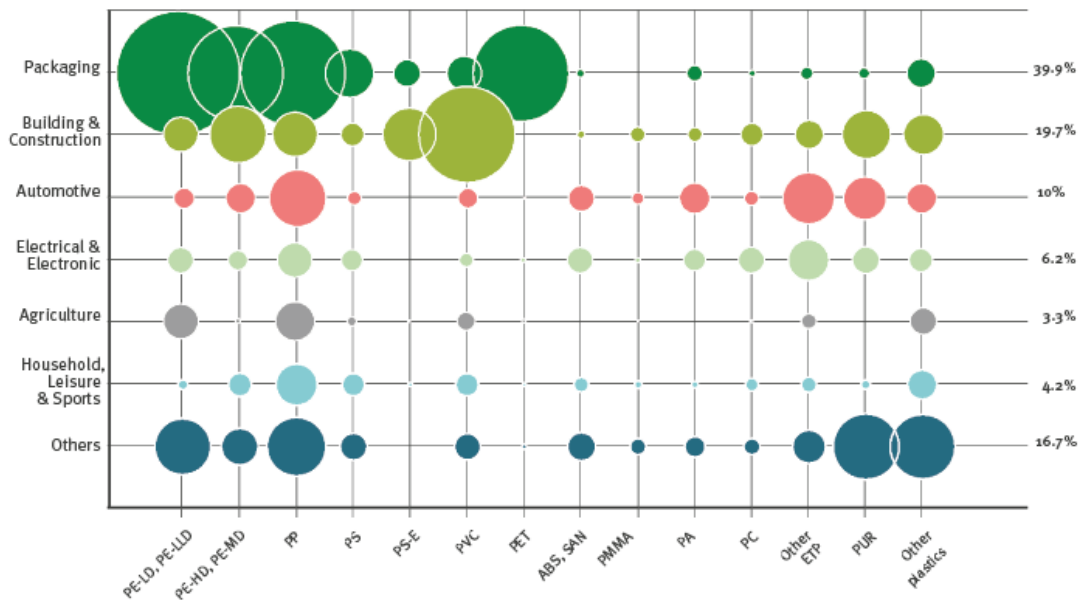


Figura 1.4 Principali settori di impiego delle materie plastiche. Fonte Plastics Europe.

Tra le materie plastiche maggiormente prodotte figurano il polipropilene PP, il polietilene ad alta densità HDPE, il polietilene a bassa densità LDPE, il polietilentereftalato PET, i poliuretani PU, l'acrilonitrile butadiene stirene ABS, il polistirene PS ed il polivinil cloruro PVC. Tuttavia, l'impiego prolungato e così su larga scala di questi materiali ha creato problemi di inquinamento ambientale, causati dalla dispersione della plastica nell'ambiente sia terrestre che marino, nonché danni paesaggistici.

1.1.3 IMPATTO AMBIENTALE DELLE MATERIE PLASTICHE

Nel 2016 sono stati generati 27,1 milioni di tonnellate di rifiuti plastici; nonostante il dato allarmante, è interessante notare come per la prima volta la quantità di plastica riciclata abbia superato quella destinata alla discarica: infatti il 31,1% è stato riciclato, il 41,6% sottoposto ad incenerimento per produrre energia, ed il 27,3 % viene accumulato in discarica. ^[2]

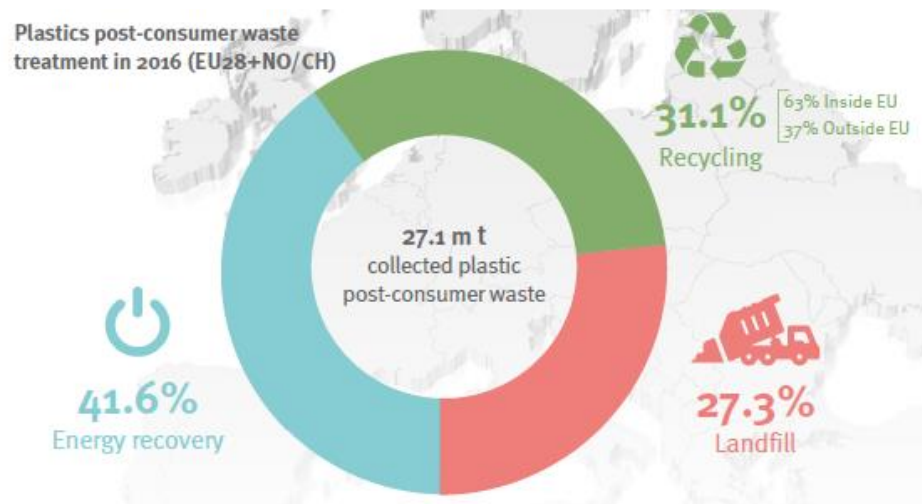


Figura 1.5 Trattamento dei rifiuti plastici in Europa nell'anno 2016. Fonte Plastics Europe.

Dal grafico riportato in Figura 1.6, si può infatti notare come il riciclo e l'incenerimento per il recupero di energia siano le strategie preferite rispetto all'accumulo in discarica; dai dati emerge che dal 2006 al 2016, la strategia del riciclo è aumentata del 79%, l'incenerimento del 61%, mentre la frazione dei rifiuti plastici inviati in discarica è diminuita del 43%. ^[2]

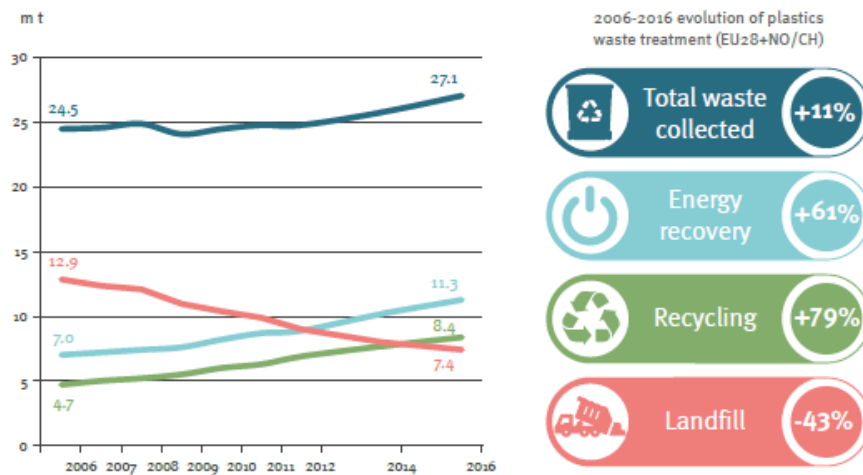


Figura 1.6 Evoluzione delle strategie di trattamento dei rifiuti plastici in Europa nel decennio 2006-2016. Fonte Plastics Europe.

Per quanto riguarda il riciclo, esso può essere suddiviso in due tipologie:

- Il riciclo meccanico, che consiste in una serie di operazioni atte a recuperare le plastiche attraverso processi meccanici, e che consentono di ottenere un prodotto completamente riciclato da cui si possono ottenere nuovi prodotti;
- Il riciclo chimico, che consiste in una serie di processi chimici che decompongono il polimero nei monomeri d'origine, i quali possono essere reintrodotti nei processi di produzione.

Il riciclo, quando è possibile effettuarlo in modo sostenibile, è l'opzione preferibile. Anche l'incenerimento con recupero di energia rappresenta una valida alternativa; quest'ultimo, però, non è sempre applicabile: in alcuni casi infatti è possibile che vengano prodotti gas tossici, oppure grandi quantità di calore, che se non vengono sfruttate per produrre energia, si disperdono nell'ambiente causando pericolosi fenomeni di inquinamento termico. ^[4]

Inoltre, la gestione non corretta dei rifiuti plastici ha portato all'inquinamento degli oceani e dei mari: studi recenti hanno dimostrato che ogni anno vengono versati in mare 8,8 milioni di tonnellate di materiale plastico, di cui circa il 70% proviene dai Paesi del quadrante Asia-Oceano Pacifico. La conseguenza immediata di questa piaga è la crescente sofferenza degli ecosistemi marini: pesci, tartarughe, crostacei e uccelli marini continuano a morire, soffocati

da cannucce, sacchetti e frammenti di plastica di ogni genere. Dagli studi emerge inoltre che circa 100.000 esemplari all'anno muoiono a causa dell'ingestione accidentale di rifiuti plastici. Considerando lo scenario attuale, “*the waste management*” può essere migliorato sostituendo le plastiche tradizionali, non biodegradabili e ottenute da fonti non rinnovabili come il petrolio, con le bioplastiche, in linea con la Direttiva quadro sui rifiuti dell'EU, 2008/98/CE, che classifica le varie strategie per il trattamento di rifiuti in funzione della loro capacità di conservare le risorse (Figura 1.7).^[5]



Figura 1.7 Gerarchia delle strategie per il trattamento dei rifiuti. Fonte European Bioplastics.

1.1.4 BIOPLASTICHE

Secondo la definizione data da *European Bioplastics Association*, con il termine bioplastiche si indica una vasta famiglia di materiali, che possono essere suddivisi in tre principali categorie (Figura 1.8):

- materiali ottenuti 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) PBAT;
- materiali ottenibili da fonti rinnovabili e biodegradabili, come l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA), il poli(butilene adipato) PBA, ed il poli(butilene succinato) PBS.

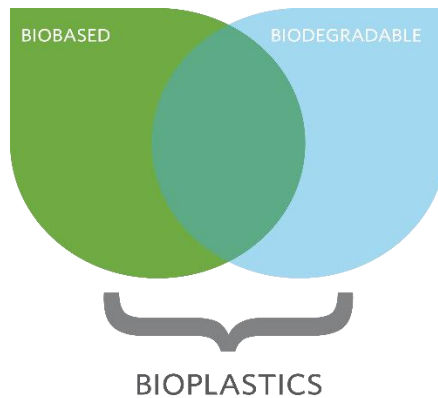


Figura 1.8 Classificazione delle bioplastiche.

La classificazione può essere effettuata anche in funzione del processo produttivo:

- polimeri estratti direttamente da fonti naturali, sia vegetali che animali (amido, cellulosa, caseina, ...);
- polimeri ottenuti attraverso sintesi chimica a partire da monomeri da fonti rinnovabili (ad esempio il poli(etilene 2,5-furanoato) PEF);
- polimeri prodotti da microrganismi o batteri quali ad esempio *Bacillus*, *Rhodococcus* e *Pseudomonas*, geneticamente modificati (è il caso dei poliidrossialcanoati PHA). ^[6]

Questi materiali presentano proprietà simili a quelle delle plastiche tradizionali e possono essere lavorati impiegando le stesse tecnologie, apportando, nello stesso tempo, numerosi vantaggi:

- ✓ Riduzione degli oneri di gestione dei rifiuti, soprattutto se la bioplastica è impiegata su larga scala dall'industria agroalimentare.
- ✓ Biodegradabilità, caratteristica che risolve il problema dei lunghi tempi di smaltimento necessari per la plastica derivata dal petrolio.
- ✓ Riduzione delle emissioni di gas serra.
- ✓ Riciclabilità (un secondo impiego può essere ad esempio la produzione di fertilizzanti agricoli).
- ✓ Riduzione della dipendenza dalle risorse fossili, che rappresentano una forma di energia esauribile e che sono sottoposte ad incontrollate fluttuazioni di costo.

- ✓ Particolarmente igienica, perfetta da usare come packaging alimentare o come contenitori di bevande e vivande per uso domestico.
- ✓ Filiera produttiva più pulita.
- ✓ Minori emissioni di fumi tossici nel caso di incenerimento.
- ✓ Aumento dell'efficienza delle risorse nell'ottica di sviluppo di una economia circolare, soprattutto se i materiali *bio-based* vengono riciclati o eventualmente utilizzati per il recupero di energia.

Studi di analisi LCA hanno dimostrato che l'uso di bioplastiche comporta un significativo risparmio di emissioni CO₂ rispetto alle plastiche tradizionali. Per questo, il loro impiego può aiutare la Comunità Europea a raggiungere gli obiettivi di riduzione delle emissioni di gas serra entro il 2020.

Attualmente, sono poche le bioplastiche derivate da scarti agricoli o alimentari; la maggior parte di esse è infatti composta da farina o amido di mais, grano o altri cereali. Alla luce di ciò, la produzione di bioplastiche potrebbe avere un impatto negativo sulla disponibilità di derrate alimentari, causando rincari nei prezzi di alimenti come pane e pasta, dovuti ad una minore disponibilità di risorse. In realtà, da quanto si evince dalla Figura 1.9, soltanto lo 0,02% degli ettari totali destinati all'agricoltura verrebbe riservato a questi scopi, una percentuale che non inciderebbe negativamente sulle coltivazioni destinate alla produzione di cibo. [5]

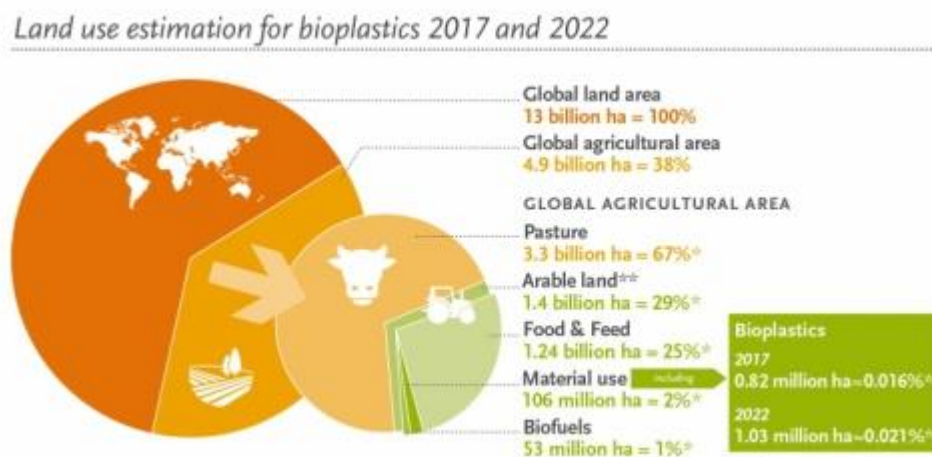
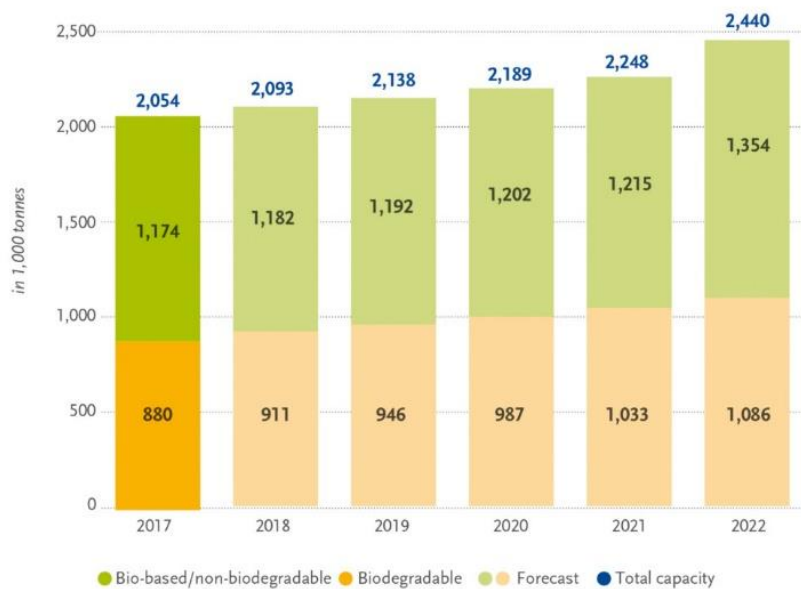


Figura 1.9 Suddivisione delle aree utilizzate per la produzione di bioplastiche.

Fonte European Bioplastics.

Attualmente la capacità produttiva mondiale di bioplastiche è circa di 1 milione di tonnellate l'anno, ovvero meno dello 0,5% del massimo potenziale; il loro mercato è però in rapida espansione, grazie ad una serie di normative a livello europeo e ad una maggiore sensibilità dei cittadini e delle istituzioni verso la salvaguardia ambientale: si prevede che la produzione, che nel 2016 è stata di 4,16 milioni di tonnellate, arriverà a superare i 6 milioni di tonnellate nel 2021 (Figura 1.10). ^[5]

Global production capacities of bioplastics



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

Figura 1.10 Capacità produttiva mondiale di bioplastiche e stime future.

1.1.4.1 POLIMERI DA AMIDO (*STARCH*)

L'amido, un polisaccaride presente in abbondanza, composto da una miscela di due polimeri, un polisaccaride lineare – l'amilosio, e un polisaccaride altamente ramificato – l'amilopectina (Figura 1.11), costituisce il principale immagazzinatore di carboidrati.

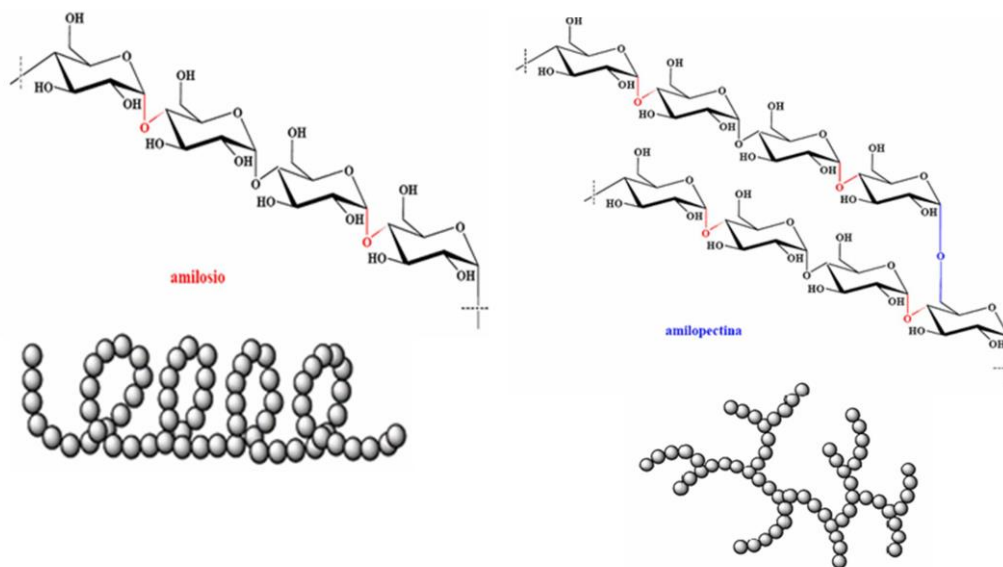


Figura 1.11 Struttura chimica di amilosio e amilopectina.

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

Sono i biopolimeri più diffusi presenti sul mercato per il loro costo relativamente basso; vengono ottenuti dall'amido (ricavabile a sua volta dal riso, dalla patata, dalla tapioca, ma soprattutto da mais e frumento) per mezzo di trattamenti chimici, termici e meccanici.

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

Le caratteristiche meccaniche dei polimeri da amido sono peggiori 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 facili da processare, ma sono sensibili a degradazione termica e tendono ad assorbire umidità. Sono materiali termoplastici che possono essere rammolliti se riscaldati, stampati ed estrusi, oltre ad essere lavorabili con le tecniche classiche dell'industria della plastica. Uno svantaggio non irrilevante consiste nella loro forte sensibilità all'umidità e al contatto con l'acqua e nell'elevata permeabilità al vapore (secondo Novamont da 250 a 1400 g 30 μ /m²/24hr). Per questo motivo essi vengono combinati con altri polimeri compatibili e biodegradabili (di origine petrolchimica o naturale) per migliorarne le proprietà: un esempio è il Mater-Bi, commercializzato da Novamont, costituito da una componente rinnovabile e naturale (amido) e una non rinnovabile e sintetica da fonte fossile (PCL).

I polimeri da amido hanno bassa resistenza ai solventi ed agli oli, caratteristica che anche in questo caso può essere migliorata attraverso la miscelazione con altri biopolimeri.

La principale applicazione dei polimeri da amido non modificati è l'imballaggio, che rappresenta circa il 70% del totale. I blend con i polimeri da amido sono usati per produrre borse per la spesa (*shoppers*), film per imballaggio, ecc... Possono anche essere utilizzati come schiume, 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 con 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, plastificanti, lubrificanti e 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.

Altre applicazioni sono: corde/cordini, stoviglie, nastri, vassoi, cannuce, 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), Japan Corn Starch (Cornpol), GreenPol (Greenpol), Groengranulate (Ecoplast), MGP Ingredient (Polytriticum), Supol (Supol), Végéplast (Végémat), IGV (Getrex TP), Plantic (Plantic).

1.1.4.2 ACIDO POLILATTICO (PLA)

L'acido polilattico è un biopolimero commercializzato e venduto su larga scala, la cui struttura chimica è riportata in Figura 1.12:

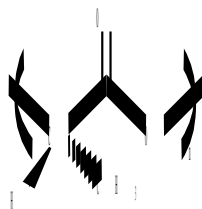


Figura 1.12 Struttura chimica del PLA.

Il PLA presenta eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, caratteristiche che lo rendono un ottimo candidato per la sostituzione di polimeri termoplastici da fonte petrolchimica. Il prezzo elevato ha 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 in grossi volumi.

In base al processo di polimerizzazione variano il peso molecolare, la struttura macromolecolare ed il grado di cristallizzazione. Delle tre forme isomeriche possibili, il poli(acido L-lattico) e il poli (acido D-lattico) sono entrambi semi-cristallini in natura, mentre il poli (acido D,L-lattico) è amorfo. I gradi amorfi del PLA sono trasparenti. Il peso molecolare del PLA è variabile, da 100.000 a 300.000, analogamente al polietilentereftalato (170.000 - 350.000). All'aumentare del peso molecolare si verificano un aumento della resistenza, dovuto alla diminuzione del movimento relativo delle catene che diventano più lunghe, un aumento della resistenza ai solventi, oltre che l'innalzamento sia del punto di fusione (T_m) che della temperatura di transizione vetrosa (T_g). Anche la viscosità del fuso subisce un incremento, con conseguente diminuzione della facilità di lavorazione (stampaggio, estrusione, ecc...).

La densità del PLA ($1,25 \text{ g/cm}^3$) è più bassa di quella del PET ($1,34 \text{ g/cm}^3$), ma superiore a quella del polistirene ad alto urto - HIPS ($1,05 \text{ g/cm}^3$) e di altri polimeri convenzionali che hanno densità compresa tra 0,8 e 1,1 (es. polipropilene: $0,9 \text{ g/cm}^3$; polietilene $0,93 \text{ g/cm}^3$). Il

PLA è abbastanza trasparente, ha elevata lucentezza e bassa opacità; tali proprietà ottiche risultano sensibili agli additivi aggiunti ed agli effetti della lavorazione.

Le applicazioni di grosso volume più promettenti prevedono l'utilizzo del PLA sotto forma di film e di contenitori rigidi termoformati per il *food-packaging* (oltre il 70%).^[7] Un altro impiego è nel settore del tessile.

Il primo passaggio nel processo di preparazione del PLA è l'estrazione dell'amido dalla biomassa, ottenuto prevalentemente 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 per via batterica attraverso processi continui o discontinui. L'acido lattico deve essere separato dalla miscela che si è formata durante la fermentazione e nella maggior parte dei casi essere purificato prima della successiva polimerizzazione.

Il peso molecolare dell'acido polilattico può essere incrementato attraverso due strade:

- ❖ partendo dal lattide (il prodotto che si ottiene è il polilattide). Questa strategia, impiegata da Nature Works, prevede l'utilizzo di un processo privo di solventi e di un innovativo metodo di distillazione per produrre un'ampia gamma di polimeri. L'amido viene prima estratto dal granturco, dove è presente in concentrazione pari al 60-65%, poi 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 dal peso molecolare desiderato, ed il processo è continuo, senza la necessità di separare l'intermedio;
- ❖ polimerizzazione diretta, con produzione di acido polilattico. Questa via, 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 polivinilcloruro non-plasticato. Durezza,

rigidezza, resistenza all'urto ed elasticità, importanti per 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. Tali proprietà, unitamente alla buona resistenza a flessione e all'elevata trasparenza, fanno del film in PLA un materiale paragonabile al film cellophane.

Per quanto riguarda le proprietà termiche, il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa di circa 60 °C e degrada rapidamente al di sopra di questa temperatura in condizioni di umidità elevata. A causa della bassa temperatura di rammollimento, il PLA, a differenza del PET, non è adatto né a contenere liquidi (o altre sostanze) caldi né come materiale per la realizzazione di manufatti per il settore dell'automobile. Di contro, la sua bassa temperatura di inflessione sotto carico (HDT) e la resistenza alla saldatura a caldo forniscono buone prestazioni per la giunzione tra pellicola e vaschetta.

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).

1.1.4.3 POLIIDROSSIALCANOATI (PHA)

I PHA (Figura 1.13) costituiscono una classe di poliesteri da fonte rinnovabile, in particolare da fonte microbica, utilizzabili per diverse applicazioni, ma venduti sul mercato in quantità ridotta a causa degli alti costi di produzione.

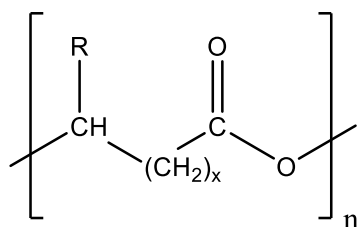


Figura 1.13 Struttura chimica dei poliidrossialcanoati.

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

Il P(3HB) o PHB possiede caratteristiche simili a quelle del polipropilene, ma è piuttosto fragile a causa della formazione di larghe aree cristalline; le sue proprietà possono essere migliorate mediante copolimerizzazione, effettuabile selezionando i diversi tipi di microrganismi. Il PHB ha buone proprietà termiche (punto di fusione 180°C), che lo rendono idoneo 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. Il copolimero poliidrossibutiratovalerato (PHBV) ha cristallinità più bassa ed una maggiore flessibilità rispetto al PHB, restando comunque biodegradabile. Possiede inoltre una maggiore viscosità del fuso, caratteristica desiderabile 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 altamente sensibili all'umidità e idrosolubili. Grazie all'elevata cristallinità (60 - 70%) il PHB ha un'eccellente resistenza ai solventi. La resistenza ai grassi ed agli oli è inoltre 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. La permeabilità al vapore acqueo è minore rispetto a quella di altri biopolimeri, ma comunque 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 (usa e getta, come ad esempio tamponi)

- Imballaggio: lo strato di PHA fornisce una barriera all'umidità e al calore, oltre che una superficie stampabile. Per questo le etichette e le chiusure per le bottiglie di detersivi attualmente fabbricate in PP potrebbero essere prodotte in PHA.
- In agricoltura come film per pacciamatura in una miscela PHA/amido, per andare a sostituire la miscela PE/amido.

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).

1.1.4.4 POLIMERI CELLULOSICI

I polimeri cellulósici sono prodotti che si ottengono tramite modificazione chimica della cellulosa naturale (Figura 1.14). 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);
- cellulosa rigenerata per la realizzazione di fibre (tra cui viscose/rayon e Lyocell).

Le materie prime utilizzate per la produzione di cellulosa su scala industriale sono le fibre del cotone ed il legno.

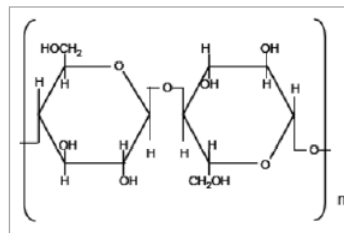


Figura 1.14 Struttura della cellulosa.

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 (catene molto lunghe difficili da

dissolvere). Queste fibrille localmente sono molto ordinate, al punto da raggiungere una struttura cristallina (parte idrofoba).

La cellulosa ha un ruolo importante nella storia dei polimeri in quanto è usata per realizzare alcuni dei primi polimeri sintetici, come il nitrato di cellulosa, l'acetato di cellulosa ed il rayon. La struttura è stabile grazie agli 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 la cellulosa resistente agli attacchi termici e chimici e fanno sì che essa si sviluppi in maniera più lineare, rendendola così oltre che resistente, anche filabile. Per questo motivo la cellulosa risulta essere la materia prima principale per la realizzazione di 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, invece nella cellulosa ogni unità di glucosio successiva è ruotata di 180 gradi rispetto all'unità monomerica che lo precede.

I polimeri cellulosici sono nati nella seconda metà del diciannovesimo secolo, ma oggi il loro mercato si è ristretto notevolmente a seguito dell'introduzione, negli anni '50, dei film ottenuti da polimeri sintetici. I polimeri cellulosici, con il loro prezzo elevato confrontato ai polimeri petrolchimici, sono destinati ad applicazioni di nicchia o a volumi di mercato relativamente bassi.

1.1.4.5 LIGNINA

La lignina, una molecola naturale complessa costituita da diverse unità di fenilpropano, rappresenta la struttura organica più presente nei vegetali dopo i polisaccaridi. La presenza relativa della lignina è considerevolmente variabile tra le diverse specie; ad 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%.

Essa 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 metaboliti. Inoltre, se la cellulosa fornisce la vera e propria resistenza meccanica caratteristica del legno, la lignina funziona da riempitivo e da collante tra le cellule vegetali, dando resistenza alla compressione e agli urti. Viene considerata la molecola più complessa per quel che riguarda la struttura della biomassa: non è infatti possibile darne 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 (legno liquido ottenuto dalla lignina estratta dalla polpa di legno) che è un sottoprodotto della lavorazione della carta ottenuto dall'azienda tedesca Tecnar. In queste industrie il legno viene separato nei suoi 3 componenti principali: lignina, cellulosa ed emicellulosa. La lignina, che dona alla carta un colorito bruno, può essere usata per carte di bassa qualità ma più spesso viene 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 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 ottenere la forma desiderata.

1.2 POLIESTERI

La macro-categoria dei polimeri comprende numerosi materiali, tra cui i poliesteri. Con il termine "poliestere" viene definito un polimero contenente gruppi esterei nella catena principale, ottenuto generalmente per policondensazione di uno o più acidi organici polifunzionali con uno o più alcoli polifunzionali.

I poliesteri trovano impiego in svariati campi grazie alle loro caratteristiche meccaniche e alle loro proprietà chimico-fisiche; essi vengono usati anche come prodotti di base per la produzione di vernici, di fibre tessili, di tessuti e adesivi, oltre che come materia prima per la produzione di packaging, anche alimentare.

I poliesteri possono essere suddivisi in alifatici ed aromatici in base alla natura dei monomeri di partenza: infatti la differenza tra i due è dovuta alla presenza o meno di anelli benzenici

all'interno della catena principale. Inoltre, in base alla funzionalità e alla diversa distribuzione spaziale degli atomi, i poliesteri possono essere classificati in lineari, ramificati e reticolati.

1.2.1 POLIESTERI AROMATICI

I poliesteri aromatici sono caratterizzati dalla presenza di uno o più anelli benzenici nel polimero. Risultano essere i poliesteri maggiormente prodotti a livello industriale grazie alle loro eccellenti proprietà meccaniche, adatte alla produzione di film e fibre. Tra questi di grande importanza sono i poliesteri tereftalici.

1.2.1.1 POLIESTERI TEREFTALICI: STRUTTURA E PROPRIETA'

La struttura generale dei poliesteri tereftalici è riportata in Figura 1.15.

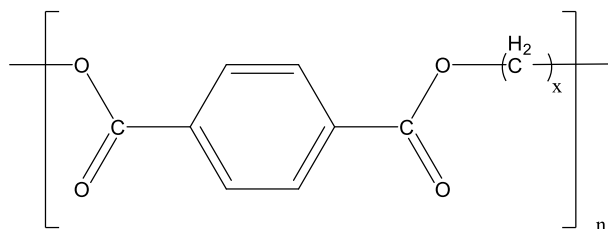


Figura 1.15 Struttura chimica dei poliesteri tereftalici

Questa classe di polimeri mostra ottime proprietà fisiche e meccaniche, che dipendono principalmente dalla lunghezza del segmento alifatico. Essi sono materiali semicristallini, con alte velocità di cristallizzazione. La componente alifatica della catena polimerica nell'unità ripetitiva impartisce determinate caratteristiche: più lungo è il segmento, maggiore è la flessibilità e minore la polarità del materiale corrispondente.

Grazie alla loro elevata cristallinità, sono materiali resistenti a molti reagenti chimici: acqua, chetoni, alcoli, acidi e basi deboli, glicoli, idrocarburi alifatici, gasolio e idrocarburi alifatici clorurati.

Sono inoltre materiali piuttosto resistenti dal punto di vista meccanico: mostrano ottimo comportamento sotto carico, sia statici che dinamici e se sottoposti a test di creep e fatica; resistono inoltre ad elevate deformazioni e ad alti stress.

Vi sono anche poliesteri tereftalici che possiedono buone proprietà elettriche, come ad esempio il poli(butilene tereftalato) PBT.

1.2.1.2 POLIETILENE TEREFTALATO (PET)

Il polietilene tereftalato (PET), il principale componente della famiglia dei poliesteri tereftalici, fu brevettato nel 1941 da John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, partendo dal lavoro di Wallace Carothers, che nel 1935 sintetizzò per la prima volta il Nylon. Dopo il grande iniziale successo ottenuto nel settore dell'abbigliamento, l'impiego di questo poliestere si estese verso altri campi: dagli anni settanta è iniziata la produzione di imballaggi, trasparenti e infrangibili.

Il suo ingresso nel mondo dell'imballaggio alimentare risale al 1973, quando Nathaniel Wyeth (Du Pont) brevettò la bottiglia in PET come contenitore per bevande gassate. La bottiglia inventata da Wyeth è oggi lo standard per il confezionamento delle acque minerali e delle bibite (Figura 1.16).



Figura 1.16 Bottiglie in PET

Il PET viene utilizzato per la produzione di bottiglie grazie alla sua leggerezza, alla resistenza agli urti e alla sua trasparenza, oltre che per le sue ottime proprietà barriera. Le bottiglie vengono prodotte attraverso un processo di stampaggio e soffiaggio, riportato in Figura 1.17.

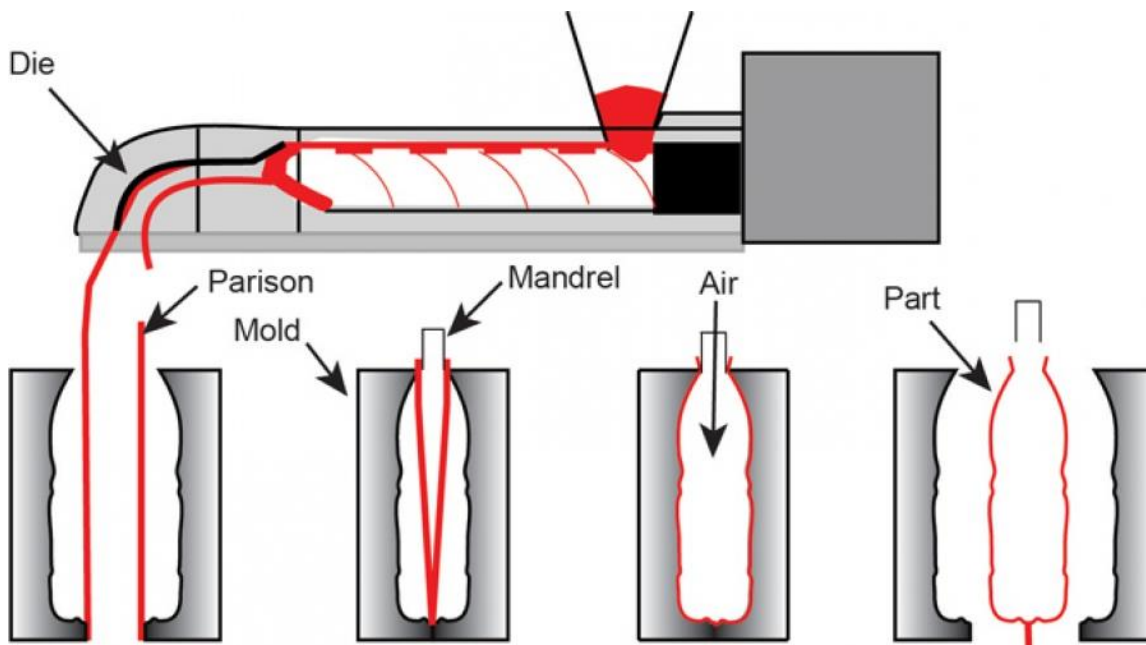


Figura 1.17 Procedura di stampaggio delle bottiglie in PET

Per molti anni il PET è stato sintetizzato esclusivamente a partire da dimetil tereftalato (DMT) ed etilene glicole (EG), in quanto l'acido tereftalico (TPA) non era disponibile sul mercato con un sufficiente grado di purezza; inoltre, data la scarsa solubilità del TPA in glicole etilico, non si riusciva ad ottenere un buon controllo sulla reazione. Quando il TPA ad alta purezza divenne disponibile, e grazie ai miglioramenti nel processo di sintesi, l'esterificazione diretta è diventata la via di polimerizzazione preferita, data la miglior efficienza del processo e i minori costi dei catalizzatori. ^[8]

La sintesi del PET avviene in due stadi sia che si usi DMT che il TPA (Figura 1.18). Nel primo stadio, condotto a pressione atmosferica tra 150-200°C, avviene l'esterificazione diretta con eliminazione di molecole d'acqua (nel caso si utilizzi TPA) o la transesterificazione (nel caso si usi DMT) accompagnata dalla produzione di metanolo, che viene distillato al fine di spostare l'equilibrio di reazione verso i prodotti. Nel secondo stadio, condotto tra 250-280°C sotto

vuoto spinto (0.1 mbar), avvengono reazioni di transesterificazione, con eliminazione dell'eccesso di EG, che portano all'allungamento delle catene macromolecolari. Nella sintesi del PET da DMT si possono usare diverse tipologie di catalizzatori, come acetati di Pb e Zn e alcossidi di titanio; recentemente sono stati studiati dei derivati dei lantanidi che presentano il vantaggio di fornire polimeri più stabili all'idrolisi. L'EG viene usato in largo eccesso, dal 50 al 120%, per incrementare la velocità di reazione ed avere completa eliminazione di acqua o metanolo alla fine del primo stadio. Occorre infine tenere presente che vi è un limite massimo al peso molecolare finale, poiché arrivando ad elevate temperature in fase di sintesi la degradazione termica compete con l'accrescimento delle macromolecole.

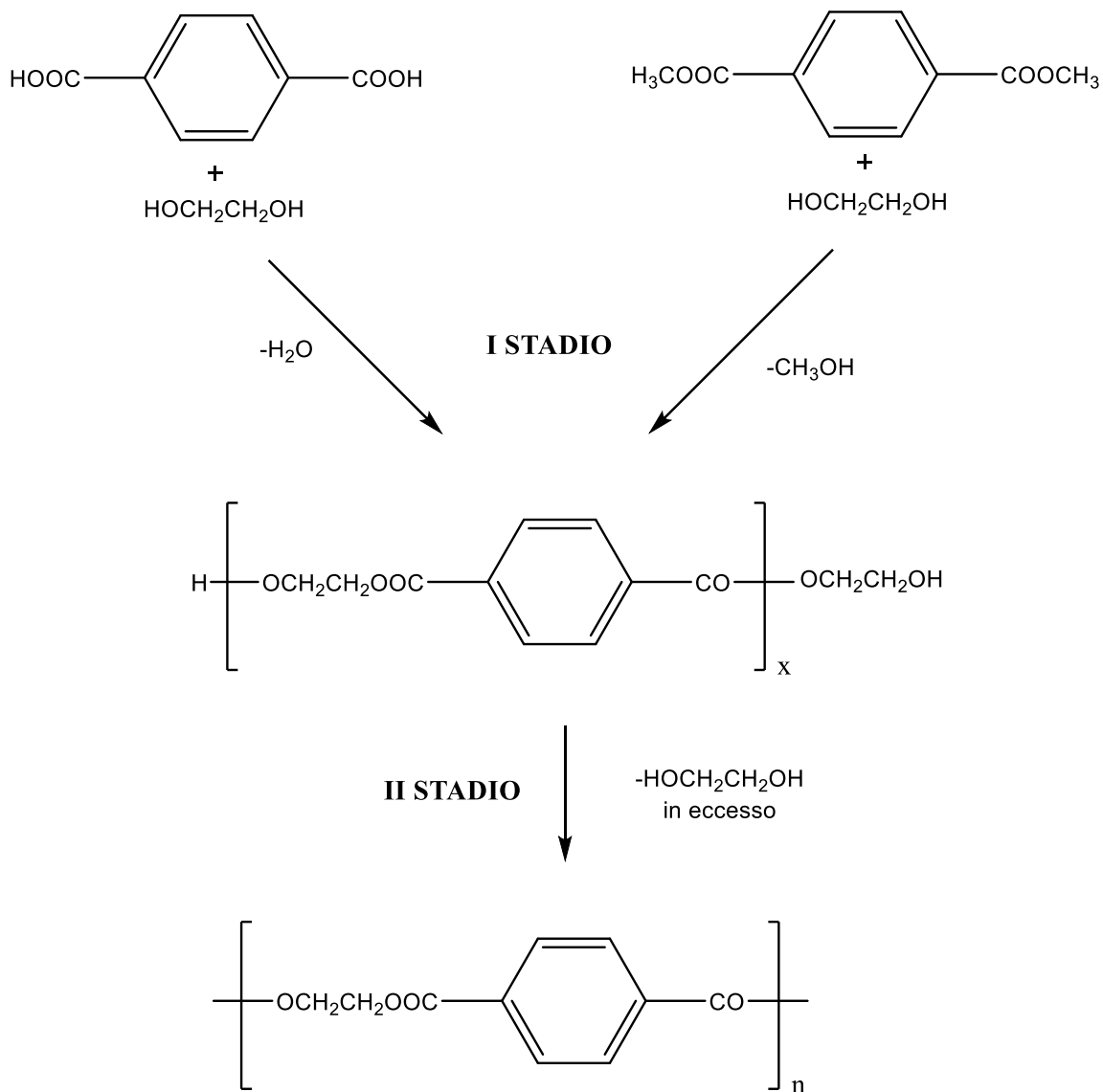


Figura 1.18 Procedura di sintesi del PET

Il PET è un materiale semicristallino; quando viene riscaldato oltre la sua T_g (72°C), la sua catena macromolecolare può essere allungata e allineata, in una sola direzione per formare fibre, oppure in due direzioni per formare pellicole. Se il materiale fuso viene raffreddato rapidamente, mentre è mantenuto nello stato stirato, le catene rimangono bloccate secondo l'orientamento ed il materiale si presenta estremamente duro e resistente, caratteristica ad esempio delle bottiglie in PET. Questo materiale viene inoltre usato come polimero termoplastico per lo stampaggio ad iniezione, con applicazioni nel campo elettrico ed elettronico, automobilistico e dei prodotti industriali per l'illuminazione e lo sport.

1.2.1.3 POLIESTERI *BIO-BASED* DA ACIDO 2,5-FURAN-DICARBOSSILICO (FDCA)

Come già detto, se è vero che ad oggi la maggior parte delle materie plastiche destinate agli imballaggi alimentari deriva dal petrolio, è altresì vero che ormai da diversi anni la ricerca scientifica e lo sviluppo tecnologico, si stanno orientando sempre di più verso i cosiddetti “*bio-based food packaging materials*”, ovvero materiali per il confezionamento ottenuti da fonti rinnovabili. In questo contesto, i poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) stanno riscuotendo un sempre maggiore interesse come potenziali sostituti dei poliesteri aromatici tradizionali, come ad esempio il PET.

I primi studi sui poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico risalgono al 1975, con i lavori di Moore e Kelly ^[9]. 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 1.19 e 1.20)

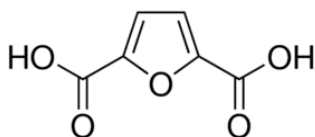


Figura 1.19 Acido 2,5- furandicarbossilico (FDCA)

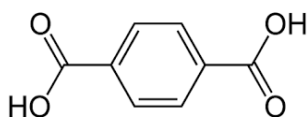


Figura 1.20 Acido tereftalico (TFA)

L'acido 2,5-furandicarbossilico può essere ottenuto da fonti rinnovabili in vari modi, ad esempio a partire dalla cellulosa o emicellulosa attraverso un procedimento multistadio che include bioconversione, deidratazione e ossidazione, in cui un esoso ed il 5-idrossimetilfurfurale sono importanti intermedi. ^[10] Per ottenere il 5-idrossimetilfurfurale si può anche deidratare direttamente glucosio o fruttosio. ^[11]

Questo monomero, se combinato con dioli derivati anch'essi da fonti rinnovabili, come l'etilene glicole ^[9,12,13,14], il propandiolo ^[9] ed il butandiolo ^[15,16,17,18], può portare alla formazione di poliesteri totalmente *bio-based*.

Di seguito vengono riportate le proprietà di tre diversi poliesteri aromatici a base di FDCA, differenti tra loro per la diversa sub-unità glicolica: poli(etilene furanoato) o PEF, poli(propilene furanoato) o PPF e poli(butilene furanoato) o PBF.

1.2.1.3.1 POLI(ETILENE FURANOATO) PEF

Il PEF è un poliestere a base di FDCA che viene considerato l'alternativa "bio" al PET, grazie alle sue interessanti proprietà fisico-meccaniche e barriera; la differenza tra i due sta appunto nella presenza dell'anello furanico nel primo caso e dell'anello benzenico nel secondo (Figura 1.21).

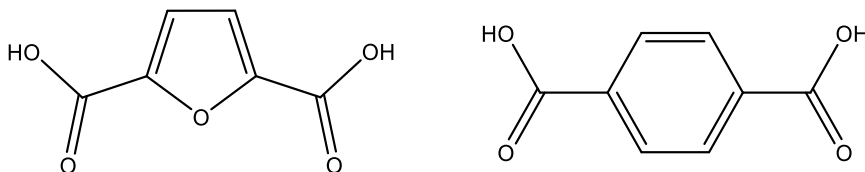


Figura 1.21 Struttura chimica del PEF e del PET

L'azienda olandese Avantium, in collaborazione con Coca-Cola (che ha deciso di sostituire tutto il PET da risorse fossili con bioplastiche o materiale riciclato entro il 2020), ha proposto di sostituire il PET con il PEF, con notevoli vantaggi per l'ambiente: non solo il PEF può essere prodotto interamente da risorse rinnovabili ma è anche completamente riciclabile, aspetti non sempre coincidenti nel settore delle bioplastiche.

Il PEF di Avantium viene 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. La tecnologia, oltre che essere competitiva dal punto di vista economico, sfrutta un processo di produzione che si integra perfettamente con le filiere esistenti.

Il PEF viene prodotto dalla policondensazione tra EG e FDCA o DMF (dimetil furandicarbossilato). Si preferisce usare il DMF poiché può essere ottenuto con un grado di purezza superiore, in modo da ottenere un polimero finale dal peso molecolare più elevato e di colore più

bianco. ^[19] La sintesi si divide in due fasi, come nelle normali policondensazioni (Figura 1.22) [13,14,19,20,22] .

- I. Fase di esterificazione (o transesterificazione nel caso si parta dall'estere): in un reattore preriscaldato ad una temperatura compresa tra i 160-220°C, vengono messi i reagenti EG e FDCA/DMF, in presenza di un catalizzatore come SbO₂, SnCl₂, Ti(OBut)₄ o Ti(OiPr)₄. Questa prima fase dura tra le 4 e le 24 ore in atmosfera inerte, azoto oppure argon.
- II. Fase di policondensazione: il reattore, insieme al suo contenuto, viene mantenuto ad una temperatura compresa tra 180 e 250°C, sotto vuoto spinto (fino a 5 Pa), per un tempo che va dalle 2 alle 8 ore.

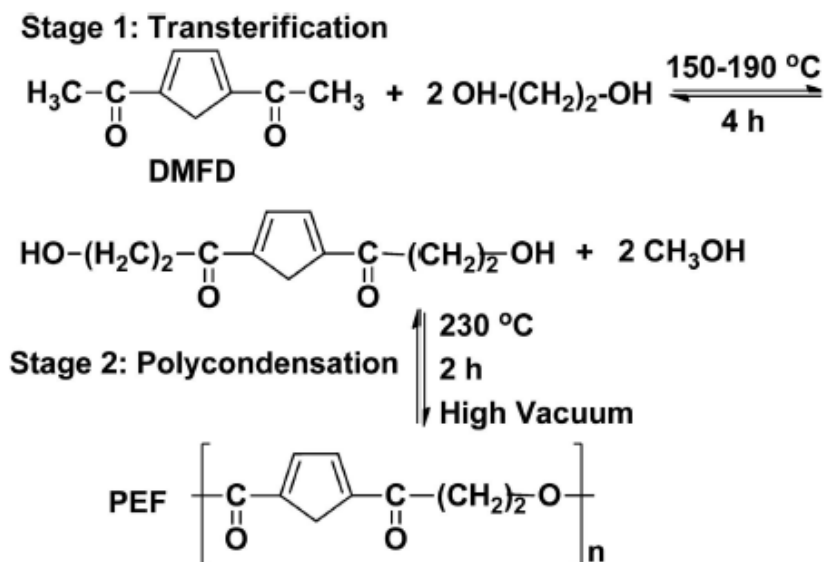


Figura 1.22 Sintesi del PEF

Per ottenere pesi molecolari elevati (M_n maggiori di 80000 Da), viene condotta una polimerizzazione allo stato solido (*solid state policondensation*), ad una temperatura di 195°C e sotto alto vuoto (0.01 Mbar) per 24/48 ore. ^[19]

Per quanto riguarda le proprietà, dal punto di vista termico il PEF è caratterizzato da una T_g più alta, una minore T_m , e stabilità termica leggermente minore ma comunque confrontabile a quella del PET (Tabella 1.1). Meccanicamente più rigido del PET (con un modulo di Young 1.6 volte più alto), presenta proprietà barriera migliori rispetto al suo analogo tereftalico, con una permeabilità all'ossigeno 11 volte più bassa, permeabilità all'anidride carbonica 19 volte più bassa, ed un coefficiente di diffusione all'acqua 5 volte più basso (Tabella 1.2).

Tabella 1.1 Confronto fra temperature caratteristiche di PET e PEF ^[20]

	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{degrad} (°C)
PET	80	245	456
PEF	87	215	438

Tabella 1.2. Confronto fra valori di permeabilità di PET e PEF (cc·ml/(100inch²·day)) misurati a 23°C e 50% di umidità relativa ^[21]

GAS	METODO	PET	PEF
CO₂	MOCON Permatran	10.154	4.449
O₂	MOCON Oxtran	0.891	0.095

Alla luce di questi dati, risulta chiaro come il PEF costituisca un ottimo candidato per la produzione di bottiglie di plastica da fonte rinnovabile adatte a sostituire quelle in PET. Inoltre, studi effettuati sul PEF prodotto dal fruttosio derivante dal mais, hanno rilevato una riduzione significativa all'uso dell'energia non rinnovabile del 40-50% e delle emissioni di gas serra del 45-55% rispetto alla produzione del PET. ^[22]

1.2.1.3.2 POLI(PROPILENE FURANOATO) PPF

Alla luce del successo ottenuto dal PEF ^[19], la ricerca accademica ha esteso il suo interesse verso altri poliesteri *furan-based*, come ad esempio il poli(propilene furanoato) PPF (Figura 1.23).

La procedura per la sintesi del PPF è analoga a quella utilizzata per ottenere il PEF, ma in questo caso si usa l'1,3-propandiolo al posto dell'etandiolo. A differenza di quanto visto prima, per il poli(propilene furanoato) non è necessario ricorrere alla *solid state policondensation* per aumentare il peso molecolare.

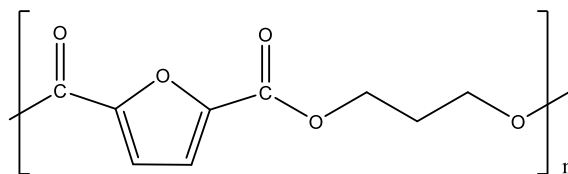


Figura 1.23 Struttura chimica del PPF

Dai valori riportati in Tabella 1.3, relativi alle temperature caratteristiche di PPF e PPT, si può notare che le temperature di transizione vetrosa sono confrontabili tra loro, mentre la temperatura di fusione del PPF è inferiore di circa 50°C rispetto a quella del PPT.

Tabella 1.3 Temperature caratteristiche di PPF e PPT a confronto

	T_g (°C)	T_m (°C)
PPF	40	171
PPT	48	220

I film di PPF mostrano eccezionali proprietà barriera sia all'ossigeno che al vapore acqueo, superiori sia al PEF che PET. ^[23,24]

Infine, è importante sottolineare che anche questo poliestere è 100% *biobased*, dato che anche l'1,3-propandiolo si può ottenere dalla bioconversione del glicerolo. Per tutti questi motivi il PPF risulta un ottimo candidato per le applicazioni nel campo del *food packaging*. ^[25]

1.2.1.3.3 POLI(BUTILENE FURANOATO) PBF

Il procedimento di sintesi per il poli(butilene furanoato) PBF, la cui struttura chimica è mostrata in Figura 1.24, è analogo a quello riportato precedentemente per gli altri poliesteri a base di FDCA; i monomeri di partenza utilizzati sono l'acido 2,5-furandicarbossilico e l'1,4-butanediolo. Si preferisce partire dall'estere corrispondente, il DMFD, purificato mediante ricristallizzazione in fase di esterificazione, per evitare una eccessiva colorazione del polimero finale, dovuta principalmente ad impurità presenti nel monomero o alla parziale degradazione del materiale in fase di sintesi. ^[19,26]

Anch'esso è un poliestere 100% *biobased*, in quanto l'1,4-butandiolo può essere ottenuto partendo da zuccheri attraverso l'azione di batteri come *escherichia-coli*.^[32]

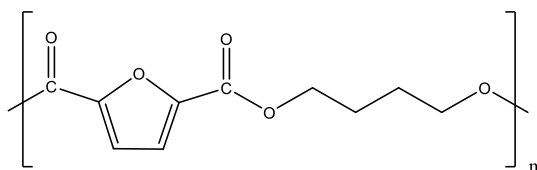


Figura 1.24 Struttura chimica del PBF

Attraverso la policondensazione diretta sono stati ottenuti pesi molecolari di circa 46000 Da.^[18] Dal momento che difficilmente si riescono ad ottenere M_n superiori a 30000 Da, sono state sperimentate anche nuove condizioni di reazione, riportate in Tabella 1.4. La Tabella indica anche i catalizzatori utilizzati e i pesi molecolari medi numerali ottenuti.^[9,10,16-18,26-29]

Tabella 1.4 Diverse condizioni di sintesi del PBF messe a confronto.

Monomeri	Acido/ glicole	Cat.	I fase	II fase	Purif.	M_n
BG, FDCA	1:5	Ti(n-ButO) ₄	-6 h a 160°C flusso azoto	-2 h a 200°C sotto vuoto -successiva distillazione azeotropica con 1,2 dicloro benzene per eliminare BG	SI	26300
BG, FDCA	1:3	Ti(OiPr) ₄	-2 h a 150°C -12 h a 175°C -4 h a 200 °C flusso azoto	-8 h a 200°C sotto vuoto (0,1 mm Hg)	NO	23200
BG, DMFD	1:2,2	Ti(n-ButO) ₄	-2 h a 160°C -2 h a 170°C -2 h a 180°C flusso argon	-1 h a 220 °C -2 h a 235°C -2 h a 250°C sotto vuoto (5Pa)	SI	24000

Un'altra criticità di cui tenere conto in fase di sintesi è relativa all'applicazione del vuoto durante la fase iniziale del secondo stadio: il vuoto deve essere applicato lentamente, passando da pressione atmosferica a 5 Pa in almeno 30 minuti, per evitare che una riduzione troppo

repentina della pressione faciliti la volatilizzazione degli oligomeri leggeri, sfavorendo la formazione di catene polimeriche ad alto peso molecolare. [17,26]

In Tabella 1.5 vengono invece confrontate le proprietà termiche e meccaniche del PBF e PBT (con pesi molecolari e percentuale di cristallinità comparabili). [30]

Tabella 1.5 Temperature caratteristiche di PBF e PBT a confronto

	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{degrad} (°C)
PBF	39	172	428
PBT	40	224	442

I due materiali presentano temperature di transizione vetrosa e di degradazione termica molto simili, mentre la temperatura di fusione del PBF è più bassa di 50°C rispetto a quella del PBT, come accade anche per il PPF.

Anche per quanto riguarda le proprietà meccaniche, la sostituzione dell'anello tereftalico con quello furanico non porta a grandi cambiamenti: le proprietà meccaniche del PBF e del PBT hanno andamenti simili, in termini sia di modulo elastico che di carico e allungamento a rottura (Tabella 1.6).

Tabella 1.6 Proprietà meccaniche di PBF e PBT a confronto

	Modulo elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ϵ (%)
PBF	1091±45	36±2	284±93
PBT	950±104	38±3	271±71

Differenze rilevanti si possono invece notare osservando i valori di permeabilità ai gas: da studi condotti dal gruppo di ricerca presso cui è stata condotta la presente Tesi, è emerso come il PBF risulti particolarmente performante, con valori di permeabilità alla CO₂ e all'ossigeno migliori rispetto a tutti i materiali tradizionalmente impiegati per il *food packaging* (Nylon6 e PET inclusi), come riportato in Figura 1.25. [31]

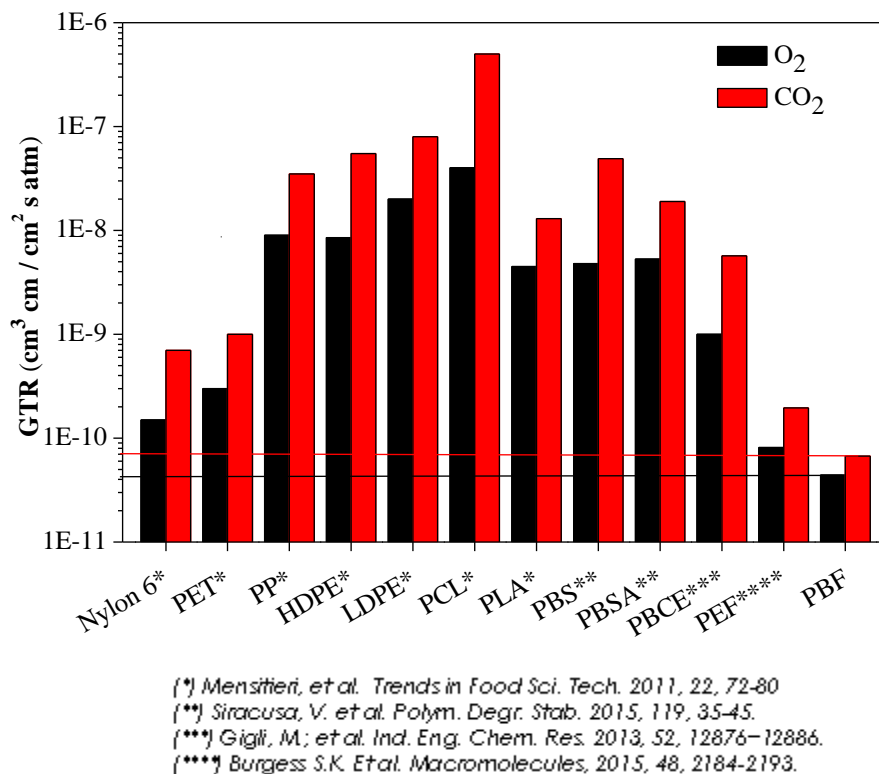


Figura 1.25 Dati di permeabilità alla CO₂ e all'O₂ del PBF e di altri materiali per il *food packaging*.

1.2.2 POLIESTERI ALIFATICI

I poliesteri alifatici sono la famiglia di polimeri idrolizzabili più conosciuta; risultano facilmente biodegradabili e presentano buone proprietà di biocompatibilità. Queste caratteristiche li rendono interessanti sia per le applicazioni in campo ecologico che biomedico.

In Figura 1.26 viene rappresentata la loro struttura chimica generica:

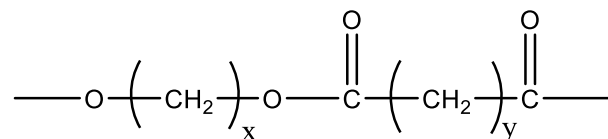


Figura 1.26 Struttura tipica dei poliesteri alifatici

Questa classe di polimeri fu studiata per la prima volta dal chimico americano Wallace Hume Carothers nel 1928; tuttavia i primi poliesteri alifatici sintetizzati erano caratterizzati da un basso peso molecolare (nell'ordine dei 3000-4000 Da) e con proprietà non ottimali, come basso punto di fusione, rammollimento in presenza di acqua e solubilità in solventi organici. Per questo motivo inizialmente venivano usati solo come plastificanti.

L'interesse verso i poliesteri crebbe di nuovo più tardi, quando il chimico americano Paul Flory, proseguendo gli studi di Carothers, ampliò notevolmente le conoscenze relative alla cinetica del processo di policondensazione e alla distribuzione del peso molecolare dei poliesteri.

Recentemente, l'accresciuto allarme ambientale ha orientato la ricerca verso lo studio di poliesteri alifatici dagli elevati pesi molecolari e performanti in termini di proprietà meccaniche, ma che allo stesso tempo siano biodegradabili in tempi brevi mediante l'azione di batteri, che sono in grado di attaccare i legami esterei presenti in catena. Un esempio è dato dal Bionolle, materiale commercializzato dalla ditta giapponese Showa Denko, che viene impiegato in numerose applicazioni, per realizzare ad esempio articoli prodotti tramite stampaggio ad iniezione (posate, spazzolini, ecc.), film per buste e sacchetti, *packaging* alimentare, bottiglie per cosmetici e bevande, schiume espanse biodegradabili. Un altro fattore di notevole importanza è la possibilità di ottenere da fonti rinnovabili alcuni importanti monomeri di partenza, tra i quali l'acido adipico, che può essere ottenuto dalla fermentazione di olii vegetali, l'1,4-butanediolo che viene ottenuto tramite fermentazione di zuccheri, l'1,3-propandiololo, prodotto dalla fermentazione del glicerolo, oppure l'acido succinico, che può sintetizzato per via batterica a partire da carboidrati. ^[33,34]

La sintesi dei poliesteri alifatici avviene principalmente tramite due modalità:

- Policondensazione di acidi e alcoli polifunzionali; è una tecnica semplice, che prevede però tempi di reazione piuttosto lunghi e consente di ottenere pesi molecolari non troppo elevati;
- *Ring Opening Polymerization* (ROP) di diesteri ciclici, lattoni e acetali chetonici ciclici con successiva policondensazione. Questo metodo presenta dei vantaggi rispetto al primo, in quanto può essere condotto in condizioni più blande, che limitano le reazioni secondarie, ed i tempi di reazione sono più brevi.

Le proprietà dei poliesteri alifatici dipendono da vari fattori, come la struttura, la presenza di gruppi polari, il peso molecolare, il grado di cristallinità, la presenza di ramificazioni e la composizione, proprietà facilmente modulabili tramite copolimerizzazione. Essi sono solubili in chetoni, ammidi, fenoli e poco solubili in idrocarburi clorurati, tetraidrofurano ed alcoli; presentano una buona stabilità termica anche fino a 200/250°C, mentre a temperature superiori subentrano meccanismi di degradazione.

1.3 PACKAGING

Il settore del marketing ha definito la confezione, o “*package*” la quinta “P” del marketing-mix insieme a prezzo, prodotti, punto vendita e promozione. Non per altro, l’imballaggio rappresenta il biglietto da visita del prodotto che contiene: un consumatore sarà ovviamente più determinato a comperare un prodotto ben conservato piuttosto che un articolo conservato male, a prescindere dalla tipologia di merce. ^[51] Oltre a questioni di marketing, le funzioni pratiche che un imballaggio deve svolgere durante il suo ciclo di vita sono:

- Contenere il prodotto;
- Proteggerlo e conservarlo;
- Facilitarne la distribuzione.

Esistono diversi livelli di imballaggio:

- 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);
- Imballaggio secondario (imballaggio): è l’involucro esterno del contenitore, che deve garantire al prodotto protezione meccanica durante le operazioni di trasporto e immagazzinamento;
- Imballaggio terziario (carico pellettizzato): è costituito da unità che facilitano la spedizione, il trasporto, la pallettizzazione.

Il settore degli imballaggi ha subito una notevole impennata con l'avvento delle materie plastiche; in particolare, a partire dagli inizi del XX secolo, con la scoperta del cellophane, i polimeri si sono dimostrati un'importante risorsa in questo campo e hanno gradualmente sostituito i materiali da sempre usati come carta, vetro e metalli.

I principali materiali plastici usati per il *packaging* sono: polistirene (PS), polietilene a bassa densità (LDPE), polietilene ad alta densità (HDPE), polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), poli(etilene tereftalato) (PET) e poli(vinil cloruro) (PVC).

I settori coperti sono diversi: elettronico, elettrodomestico, edile, abbigliamento, calzaturiero, oggettistica ed alimentare.

La problematica principale è legata al ciclo di vita, particolarmente breve (ancora di più nel caso del *packaging* alimentare): l'imballaggio infatti, una volta che l'acquirente ha consumato il contenuto dell'imballaggio stesso, diventa rifiuto. Grazie alla crescente sensibilizzazione sia delle istituzioni, che dell'opinione pubblica, le materie biodegradabili stanno diventando una fetta sempre più importante del mercato dell'imballaggio; parallelamente, si sta favorendo la diffusione di materiali maggiormente ecocompatibili, anche grazie allo stanziamento di fondi europei. Un esempio evidente è dato dalle buste per la spesa, oggi realizzate con sostanze compostabili (PLA, Mater Bi); esse hanno permesso di sostituire le buste di plastica in PE ed i sacchetti per la raccolta dell'umido con materiali compostabili, al fine di abbassare il volume complessivo dei rifiuti plastici.

1.3.1 PACKAGING ALIMENTARE

Gli alimenti sono sistemi dinamici con una *shelf-life* limitata e con proprietà molto specifiche. Il *packaging* rappresenta 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.

Il packaging alimentare riguarda prodotti come vaschette, film e reti. Per quanto riguarda i film, essi devono isolare l'alimento dall'ambiente esterno: per questo motivo si viene a creare

un'atmosfera isolata e modificata all'interno della confezione, nella quale la composizione di gas presenti può variare a causa dei fenomeni naturali che vedono partecipi gli alimenti confezionati. Ad esempio, la frutta e la verdura, respirando all'interno delle confezioni, consumano ossigeno e producono anidride carbonica; questo accumulo però alla lunga porta al danneggiamento del prodotto. Per evitare questo fenomeno sono state sviluppate pellicole permeabili ai diversi tipi di gas. Anche le proprietà meccaniche del materiale sono oggetto di studio: in particolare viene valutata la resistenza alla trazione, l'allungamento a snervamento e a rottura, il modulo elastico, la resistenza all'urto e alla compressione.^[52] Inoltre, in funzione degli alimenti che si andranno a confezionare e alla loro modalità di conservazione,^[53] è opportuno tenere conto degli sbalzi termici ai quali i materiali saranno sottoposti: solitamente si prevede un intervallo di temperatura di utilizzo che va dai -30°C ai 60°C.

Il concetto di *life cycle design* (LCD) è entrato di recente a far parte anche del settore del *packaging*: i materiali utilizzati devono essere studiati in modo tale da limitare il più possibile gli impatti ambientali. Per tale scopo si deve tener conto delle modalità di smaltimento e riciclo, del restante tempo di vita del prodotto, dell'acquisizione delle materie prime, di una progettazione semplice e di un processo il meno impattante possibile. La scelta deve ricadere, quando possibile, su materiali biodegradabili.

Tra i polimeri biodegradabili attualmente in uso per il packaging alimentare, ricordiamo^[54]:

- ❖ Polimeri termoplastici a base di amido: attualmente dominano il mercato dei materiali biodegradabili; le applicazioni comprendono sia film sia contenitori rigidi come ciotole, piatti bicchieri, ecc. Questi polimeri mostrano buone proprietà barriera rispetto all'ossigeno, ma a causa dell'idrofilicità del materiale non si possono utilizzare in ambienti molto umidi;
- ❖ Polimeri a base di cellulosa: per le scarse proprietà meccaniche, la ricerca si è indirizzata sullo sviluppo dei derivati della cellulosa. Ha ottenuto particolare successo l'acetato di cellulosa, utilizzato come film per l'imballaggio di prodotti freschi e cotti. Questi film però presentano scarse proprietà barriera nei confronti dei gas ed in presenza di umidità subiscono idrolisi, con conseguente formazione di acido acetico. Per questi motivi la loro diffusione ha subito un notevole rallentamento;

- ❖ Acido polilattico (PLA): presenta buone proprietà barriera, proprietà meccaniche paragonabili a quelle del PET ed è lavorabile mediante processi di stampaggio ad iniezione, formatura per soffiaggio o sottovuoto. Il 70% del PLA viene usato nel settore alimentare sia per articoli da tavola che per l'imballaggio di cibi e pane; è adatto anche per applicazioni a contatto con grassi e oli, dal momento che non viene intaccato da essi;
- ❖ Poliidroalcanoati (PHA): poliesteri lineari ottenuti per fermentazione batterica di zuccheri o lipidi. Il composto più utilizzato in campo alimentare è il poliidrobutirato (PHB); le sue proprietà termiche ed il comportamento meccanico sono simili a quelli del polipropilene (PP), ma rispetto a quest'ultimo è più rigido e fragile. La sua scarsa diffusione è dovuta alla bassa resistenza all'impatto e agli alti costi di produzione; tuttavia grazie alla sua biodegradabilità non è da escludere in futuro lo sviluppo di materiali a base di PHB da utilizzare per realizzare bottiglie, buste e film in sostituzione del PP.

1.3.2 PACKAGING FLESSIBILE

Il packaging flessibile rappresenta un settore in continua espansione e crescente interesse a livello industriale: secondo le ultime statistiche, si stima che il mercato del *packaging* flessibile, che nel 2017 è stato di 237 miliardi di dollari, raggiungerà valori dell'ordine di più di 290 miliardi di dollari nel 2023.

Solo lo scorso anno, il volume totale del mercato del *packaging* è stato pari a circa 3500 miliardi di unità vendute (Figura 1.27), di cui il 67% è costituito da plastiche, sia rigide (28%), ma per la maggior parte flessibili (39%). Inoltre, tale volume è previsto in aumento dell'11% entro il 2021.

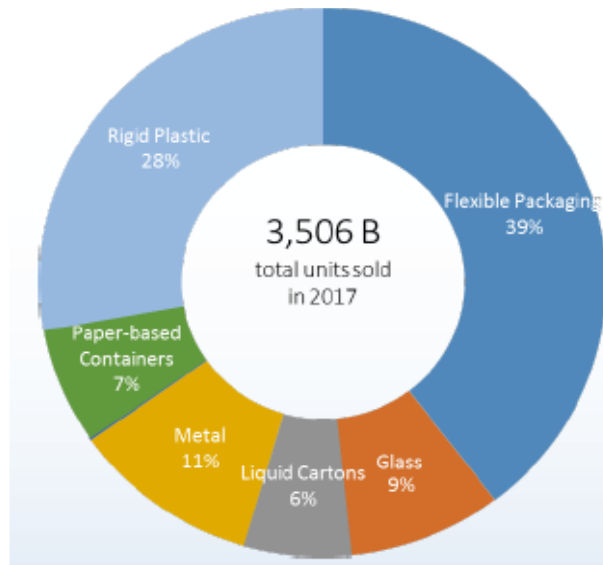


Figura 1.27 Quantità totale di confezioni vendute nel 2017, suddivise per tipologia di materiale (Fonte *Euromonitor International*).

Questi numeri non stupiscono se si pensa che secondo recenti studi della *Flexible Packaging Europe*, se tutti gli imballaggi sul mercato fossero sostituiti con *packaging* flessibile, caratterizzato da una minore densità rispetto a quello rigido, e di conseguenza anche minore peso, si avrebbe una riduzione di circa 26 milioni di tonnellate all'anno di rifiuti, oltre che una riduzione del 77% del totale riciclato o accumulato in discarica. Inoltre, anche i costi di produzione e l'efficienza di trasporto ne risentirebbero positivamente, mantenendo allo stesso tempo la stessa funzionalità del *packaging* rigido. ^[55]

Tra i settori in cui il *packaging* flessibile trova maggiore applicazione, figurano in primo luogo il mercato dell'alimentazione, con oltre 20000 Kton ogni anno (quasi l'80% del totale), seguito da quello delle bevande, del cibo per gli animali, della cosmetica e della farmaceutica e infine quello del tabacco (Figura 1.28), valori previsti in ulteriore aumento nei prossimi anni.

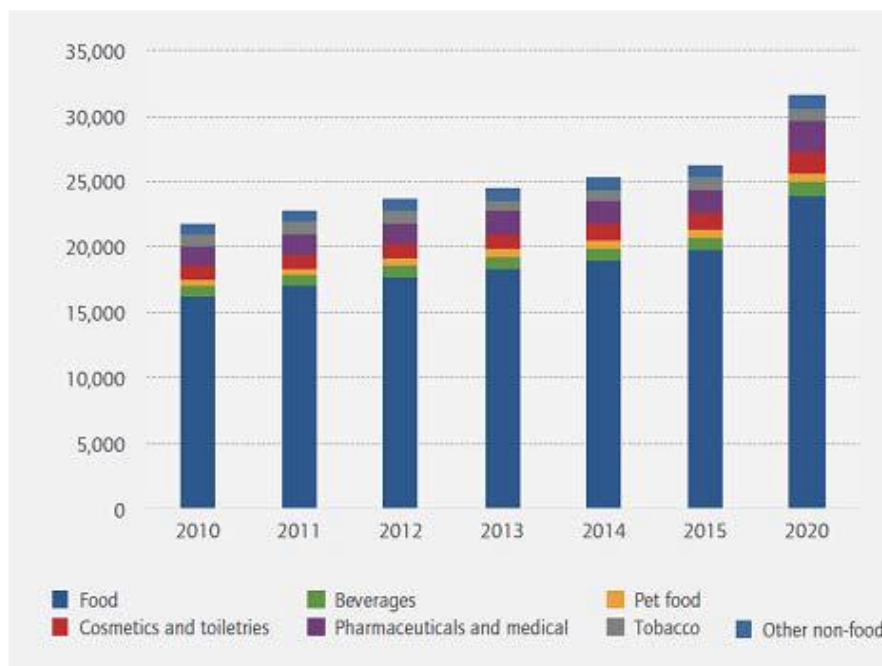


Figura 1.28 Consumo di *packaging* flessibile diviso per settore di impiego, e stima futura (Fonte *SmithersPira* 2017)

Per quanto riguarda invece le principali forme di imballaggio flessibile, da quanto riportato in Figura 1.29 emerge che i film, rappresentano una fetta predominante con il 46%, seguiti da resine sintetiche (23%), e altri componenti minori come inchiostro, carta, adesivi e fogli. Più in dettaglio, tra i principali materiali impiegati per la realizzazione di film figurano polietilene (41%), polipropilene (28%) poliestere (16%), Nylon (13%) e infine polistirene (<1%).

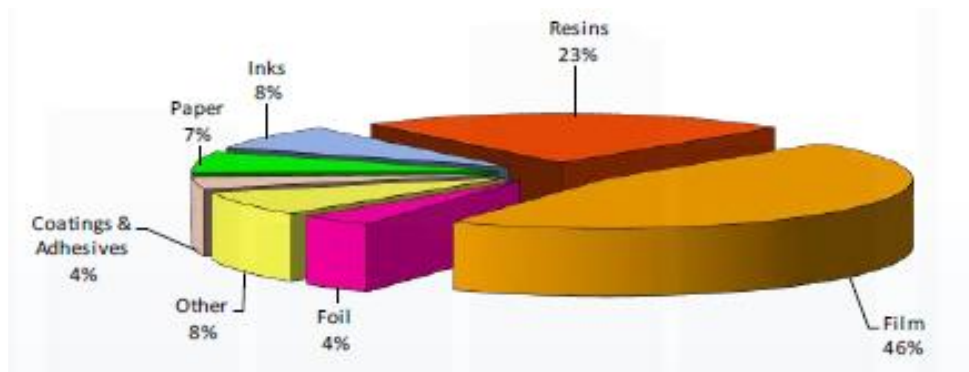


Figura 1.29 Composizione del *packaging* flessibile (Fonte *FPA* 2016).

Il principale problema legato all'utilizzo di questi materiali è legato agli elevati costi di riciclo, che può essere effettuato in diversi modi, tra cui la conversione in energia, in bio-carburante, oppure in monomeri o altri composti chimici a basso peso che possono essere riutilizzati per la sintesi di nuovi materiali di riciclo. Un ulteriore problema è dato dal fatto che il riciclo non è sempre possibile per gli imballaggi alimentari: se essi infatti vengono contaminati da materiale organico (unto, residui di cibo, ...) le uniche soluzioni possibili rimangono la conversione, costosa, oppure la discarica.

Per tutti i suddetti motivi, per questo tipo di applicazioni la scelta dovrebbe ricadere sempre di più su materiali biodegradabili, come ad esempio, alcune bioplastiche.

1.4 COMPOSTAGGIO

Sia il mondo accademico che l'industria stanno investendo importanti risorse nella ricerca di polimeri che al termine del loro ciclo di vita possano andare incontro a degradazione nell'ambiente in cui vengono depositati. Negli ultimi anni, infatti, si è assistito allo sviluppo e alla diffusione degli impianti di compostaggio: nel 2016, in Italia, il numero di impianti destinati a tale scopo ammontava a 274 (168 al nord, 42 al centro e 64 al sud), cifra in costante aumento e destinata ancora a crescere durante i prossimi anni. ^[56]

Molto importanti sono anche gli impianti di digestione anaerobica, che consentono di produrre e recuperare gas combustibili, soprattutto metano, insieme al compost. La differenza tra un impianto di digestione anaerobica e di compostaggio sta nelle condizioni di processo, ossia dalla percentuale di ossigeno nella matrice da trattare. Di tutti i rifiuti sottoposti a compostaggio, poi, la frazione organica proveniente dalla raccolta differenziata rappresenta l'82,3% del totale. Tale categoria di materiali comprende rifiuti provenienti da lavorazioni agricole e botaniche (come paglia, rami, foglie secche, residui di lavorazioni di viti e agrumi), residui di origine animale, la Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani, detta anche FORSU (ad esempio fondi di caffè, filtri di the, gusci di uova e di noci), fanghi di depurazione urbani e dell'industria agroalimentare, carta (non stampata né patinata), parti di tessuti naturali, quali lana e cotone.

L'analisi dei dati relativi alle tre macro-aree del Paese mette in evidenza come nel 2016 nelle regioni del Nord la quota dei rifiuti organici sia stata pari a circa 1,7 milioni di tonnellate, il

49,6% del totale nazionale, nelle regioni del Centro ammontava a 747 mila tonnellate (pari al 22% del totale nazionale), mentre nelle regioni del Sud ne sono state trattate circa 965 mila tonnellate (il 28,4% del totale complessivo), per un totale di 3,4 milioni di tonnellate (Figura 1.30).

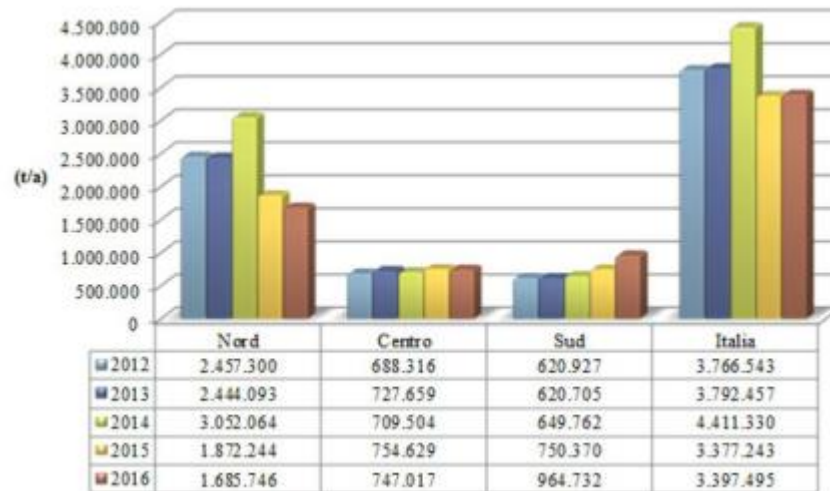


Figura 1.30 Compostaggio della frazione organica da raccolta differenziata, per macro-area geografica, anni 2012-2016 (Fonte ISPRA)

Si definisce compost il materiale ottenuto da un processo di decomposizione e di umificazione di materie organiche miste (ad esempio residui di potatura e di lavorazioni agricole, scarti di allevamenti, liquami, scarti di cucina) da parte della flora microbica presente nell'ambiente e in condizioni di equilibrio tra O_2 ed alcuni elementi chimici presenti nella materia in questione come N_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , MgO . Il compost è quindi costituito da una miscela di materia organica ricca in sostanze umiche (umina, acido umico e acido fulvico), che può essere utilizzato come:

- Fertilizzante: esso infatti libera nel terreno, in maniera lenta ma costante, sostanze nutritive come azoto, fosforo e sali minerali;
- attivatore biologico;
- nutrimento per piante in campo botanico;
- materiale per bonifiche agrarie;
- materiale per la copertura delle discariche.

Con compostaggio si indica un processo che velocizza, controlla e migliora il processo naturale al quale va incontro una qualsiasi sostanza organica in natura, sia essa vegetale o animale. Il processo viene reso possibile da batteri, alghe, funghi e protozoi. Per garantire condizioni ottimali per i microorganismi coinvolti nel processo, si devono rispettare sei parametri: equilibrato rapporto dei nutrienti (costituiti da materie carboniose secche, unitamente a materie azotate umide), umidità adeguata (se l'ambiente dovesse risultare troppo secco o troppo umido, il processo subirebbe un notevole rallentamento), porosità del substrato (tale da consentire un adeguato ricircolo dell'aria), presenza di aria (necessaria ai microorganismi per il processo di ossidazione e metabolizzazione della materia organica in quantità pari al 10-12%)^[57], temperatura adeguata e pH variabile, a seconda della fase del processo.

Per quanto riguarda la normativa di riferimento sul compostaggio, ci si attiene alla Direttiva 2006/12/CE, che stabilisce il quadro normativo di riferimento per il trattamento dei rifiuti nell'ambito della Comunità Europea. La normativa è stata poi oggetto di revisione, abrogata e sostituita dalla Direttiva 2008/98/CE, che introduce un approccio che consideri l'intero ciclo di vita dei materiali e non solo la loro trasformazione in rifiuto.

La legislazione a livello nazionale sul compostaggio fa riferimento al D.lgs.152/06 e al D.lgs. 4/08.

1.4.1 IL PROCESSO DI COMPOSTAGGIO

Il processo di compostaggio prevede cinque fasi distinte ^[57,58,59]:

- Fase preliminare;
- Fase iniziale o mesofila;
- Fase termofila;
- Fase di maturazione;
- Fase di raffinazione.

1. Fase preliminare

Il materiale che subirà il processo di compostaggio, viene selezionato e separato in base alla sua provenienza, al fine di eliminare ciò che risulta estraneo al processo di biodegradazione come il vetro e il metallo. Questo passaggio si effettua quanto i rifiuti urbani non sono oggetto

di raccolta differenziata. Dopo la selezione, il materiale organico viene tritato e miscelato per garantire un'adeguata omogeneità della matrice da trattare; la pezzatura ottimale è di 1-7 cm di diametro. ^[60]

2. Fase mesofila

Durante la fase iniziale, che avviene in un intervallo di tempo variabile (da alcuni giorni fino a due settimane), ha inizio la decomposizione della sostanza organica da parte di batteri eterotrofi aerobi e la trasformazione delle sostanze organiche più semplici in acqua, calore e anidride carbonica. Tutto è accompagnato da un progressivo sviluppo di calore che porta alla scomparsa della maggior parte dei batteri, tranne di quelli più resistenti.

3. Fase termofila

Questa fase, a differenza della precedente, può durare diversi mesi; durante questo periodo si sviluppano i batteri termofili, in grado di sopravvivere a temperatura anche di 70-90°C. L'alta temperatura permette di "igienizzare" la matrice, ovvero eliminare la maggior parte degli agenti patogeni per l'uomo ^[57]. Macroscopicamente si possono osservare nubi di vapore che si sprigionano dai cumuli, che indicano l'eliminazione progressiva dell'acqua, fenomeno che porta alla distruzione dei batteri termofili e di conseguenza al termine di questa fase.

4. Fase di maturazione

Durante questa fase la temperatura si riduce fino al raggiungimento di quella ambiente. La microfauna, formata da vermi, larve, millepiedi, contribuisce allo sminuzzamento, rivoltamento e areazione della matrice; essa, insieme ai funghi che si sviluppano, è responsabile della trasformazione dei composti organici più resistenti (lignina, cellulosa ed emicellulosa).

In queste ultime due fasi sono frequenti i rimescolamenti e rivoltamenti meccanici del materiale, che ne garantiscono l'areazione e l'omogeneità.

5. Fase di raffinazione

Il compost ottenuto, già utilizzabile, viene setacciato e vagliato, per eliminare eventuale materiale estraneo e legno non decomposto, ed infine avviato al sito di utilizzo.

1.4.2 COMPOSTABILITÀ E BIODEGRADABILITÀ

Si può definire biodegradabile un polimero i cui legami chimici possono essere attaccati (e rotti) dall'acqua o da enzimi secreti da diversi microorganismi, come funghi, batteri ed alghe. La definizione di biodegradabilità è tuttavia generica, perché non indica di per sé che il materiale si disintegri macroscopicamente o in quanto tempo tale processo avvenga; sono infatti necessarie precise condizioni ambientali.

Al contrario, il termine compostabile viene definito in modo esauriente dalla norma ASTM D6400, secondo la quale un materiale è compostabile (quindi riciclabile attraverso il compostaggio dei rifiuti organici) se viene degradato mediante processi biologici producendo CO₂, acqua, composti inorganici e biomassa, ad una velocità compatibile con i comuni processi di compostaggio e senza lasciare residui tossici e tracce visibili. ^[61]

Anche per gli imballaggi, che costituiscono la maggior parte della totalità dei rifiuti prodotti, esiste una normativa europea, la UNI EN 13432, che stabilisce i quattro requisiti fondamentali da essere soddisfatti contemporaneamente ^[62,63]:

1. biodegradabilità: il materiale deve essere convertibile in acqua, anidride carbonica e biomassa mediante l'azione di microorganismi. In particolare, deve essere raggiunto un livello minimo di biodegradazione del 90% nell'arco di sei mesi;
2. disintegrabilità: il materiale deve frammentarsi senza lasciare tracce visibili nel compost finale (da verificare con prove, in impianti pilota, della durata di tre mesi);
3. assenza di effetti negativi sul processo di compostaggio: il materiale non deve infatti causare problemi operativi (requisito da verificare in impianti pilota);
4. assenza di effetti negativi sul compost: il materiale non deve intaccare la qualità finale del compost, in termini di umidità, peso, contenuto di sali, pH, concentrazioni di N₂, NH₃, P, Mg e K, livello di metalli pesanti, e di assenza di effetti eco-tossicologici sul processo di crescita delle piante.

Per motivi pratici e di tempo, non c'è stata la possibilità di realizzare il compostaggio attenendosi strettamente alle regole di cui sopra stabilite dalla Normativa. Per le prove è stato fatto riferimento all'azienda "Nuova Geovis S.p.A." di Sant'Agata Bolognese (BO) – Gruppo HERA, specializzata nella realizzazione di compost industriale, la quale ha gentilmente fornito alcuni kilogrammi di compost.

1.5 PROPRIETÀ BARRIERA

La valutazione delle proprietà barriera risulta di primaria importanza per i materiali utilizzati nell'ambito del packaging, soprattutto quello alimentare. In questo caso, infatti, la confezione deve essere in grado di controllare il processo di respirazione dei cibi, fornire una barriera ai gas e al vapore d'acqua, mantenere il più a lungo possibile l'atmosfera modificata ove presente, limitando nello stesso tempo la variazione di sapore, colore, aroma e la migrazione di agenti antiossidanti e antibatterici.

Nel 1831, Mitchell osservò per primo che, nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, gas diversi permeavano con velocità diverse attraverso una membrana di gomma naturale. Successivamente, Graham effettuò ulteriori 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.

Secondo tale modello, il passaggio di gas attraverso il materiale avviene in tre fasi (Figura 1.31):

- Adsorbimento, ovvero entrata del gas all'interno della superficie esposta alla maggiore concentrazione del gas stesso;
- Diffusione, che avviene quando il permeante attraversa la membrana mediante gradiente di pressione;
- Desorbimento, ovvero la fuoriuscita della molecola sotto forma di gas dalla parte opposta della membrana.

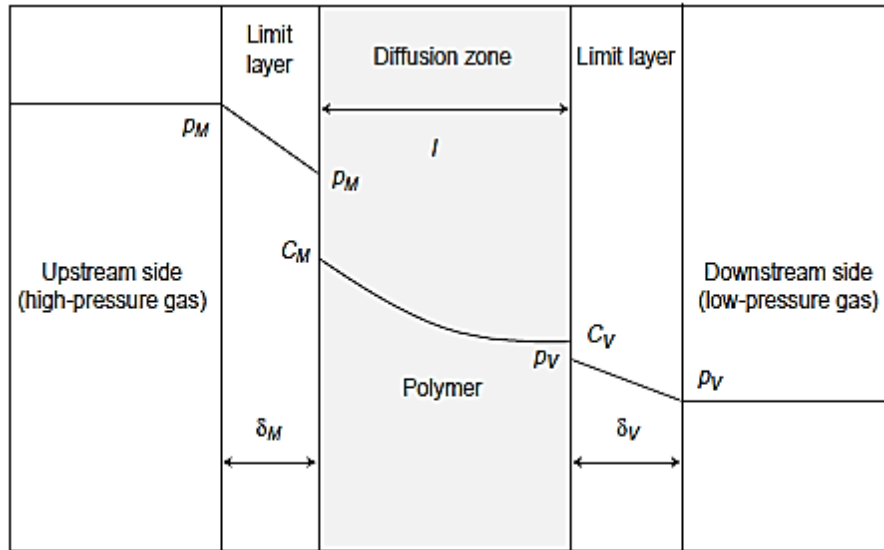


Figura 1.31 Modello solution-diffusion.

Il flusso di permeante attraverso la membrana, J , è legato alla differenza di pressione dal coefficiente di permeabilità, P , secondo la relazione:

$$J = P \frac{\Delta P}{l}$$

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

Tale equazione però non fornisce alcuna informazione sul modo in cui avviene la permeazione, la quale 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 necessario 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:

$$D = \frac{A}{t}$$

$$S = \frac{Q}{V \Delta P}$$

dove A è l'area della membrana, t il tempo, Q la quantità di gas e V il volume del polimero.

Dal momento che non è possibile calcolare sia D che S tramite prove di permeabilità allo stato stazionario, nel 1920 Daynes propose il metodo *time-lag*, secondo cui il quantitativo di gas, Q, che attraversa la membrana nel tempo t, è dato dallo sviluppo in serie che approssima l'integrazione della seconda legge di Fick:

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

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, mostrata in Figura 1.32. Dall'analisi di tale curva è possibile distinguere la presenza di due zone: lo stato transitorio iniziale, caratterizzato da un continuo aumento di pendenza, ed il tratto rettilineo di regime, in cui viene appunto raggiunto lo stato stazionario.

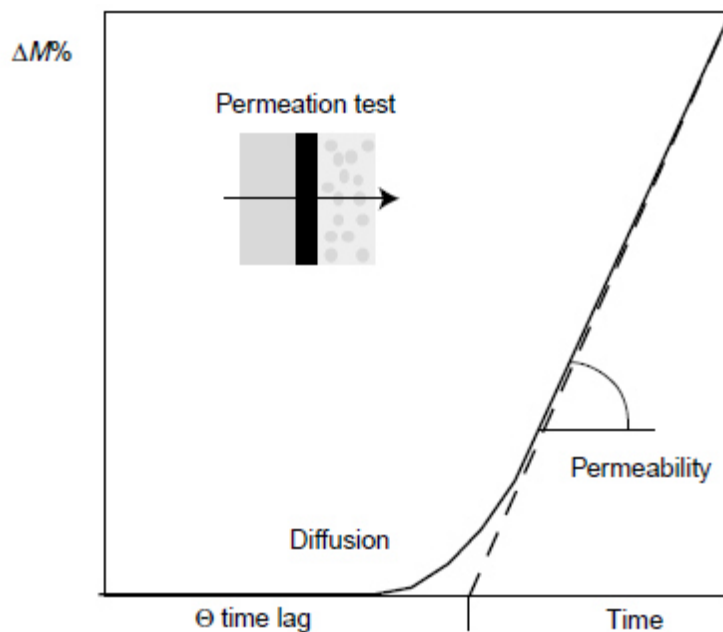


Figura 1.32 Modello *time-lag*.

Al raggiungimento dello stato stazionario il termine esponenziale diventa trascurabile e l'equazione assume la forma:

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

Il *time-lag*, inoltre, è un valore dipendente dal coefficiente di diffusione, e può essere calcolato trovando l'intercetta, sull'asse delle ascisse, della retta relativa allo stato stazionario, secondo la relazione:

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

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

Per polimeri gommosi risulta:

$$P = D * S$$

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

1.5.1 Parametri che influenzano la permeabilità

Il processo di permeazione di specie gassose attraverso una membrana polimerica è influenzato da diversi fattori. In particolare, il coefficiente di solubilità S dipende dall'interazione polimero-penetrante, dalla condensabilità della molecola permeante e dalla densità di energia coesiva del polimero, mentre il coefficiente di diffusione D è influenzato dalla dimensione delle molecole permeanti, dal grado di cristallinità, dal volume libero e dalle rigidità delle catene polimeriche.

Volume libero

La frazione di volume libero (FFV), è costituita dal volume complessivo di vuoti statistici dovuti all'impacchettamento non perfetto tra le catene, oppure ai vuoti transitori creati dai riarrangiamenti di catena indotti termicamente. Più numerosi e maggiori sono questi percorsi

preferenziali per la diffusione e più velocemente le molecole permeanti riusciranno ad attraversare il film polimerico.

La FFV risulta proporzionale alla diffusione, mentre l'influenza sulla solubilità non è molto marcata, in particolare nei polimeri amorfi. Nei polimeri vetrosi, invece, il volume libero può essere modificato fino ad un certo grado agendo sulla storia termica del campione: mediante raffreddamento veloce 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 viene favorito l'impaccamento tra le catene. ^[64]

Transizione vetrosa

La transizione vetrosa, T_g , è uno dei parametri che incide maggiormente sulla mobilità delle catene e quindi sulla quantità di volume libero, che influenza a sua volta la permeabilità. Durante il passaggio da stato vetroso a stato gommoso, infatti, si registra un aumento del volume libero, che consente movimenti cooperativi di lunghi segmenti di catena, favorendo così la permeabilità.

La natura dei moti molecolari che controllano la diffusione del penetrante è però complessa, e ad oggi non si è ancora in grado di fornire correlazioni predittive tra la T_g , i rilassamenti allo stato gommoso e la diffusività del permeante.

Densità di energia coesiva del polimero (CED)

La densità di energia di coesione (CED) è un parametro legato alla frazione di volume libero che caratterizza la forza di interazione tra le catene, e viene espressa come radice quadrata della solubilità. Le interazioni intercatena possono essere aumentate aggiungendo uno o più gruppi polari, come ad esempio i gruppi esterei, allo scopo di incrementare il CED, e diminuire di conseguenza il volume libero.

Cristallinità

La cristallinità è un parametro che influenza sia la solubilità che la diffusione. Le regioni cristalline sono molto più dense, compatte e ordinate rispetto a quelle amorfe, per cui precludono l'adsorbimento del penetrante riducendone la solubilità. La presenza di cristalli agisce inoltre 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 diffusione. [65]

Dimensione, forma e orientazione dei cristalli non influiscono in maniera significativa sulla solubilità dei gas nel polimero ma diventano rilevanti nella diffusione dei permeanti gassosi. L'effetto della cristallinità sulla diffusione può essere descritto mediante la seguente equazione [66]:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta}$$

Dove D_a è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo, β è il fattore di immobilizzazione della catena, τ è l'impedenza geometrica, ossia un valore legato al percorso che il penetrante deve effettuare attraverso le ragioni amorfe non potendo penetrare in quelle cristalline. Quest'ultimo parametro può essere funzione del contenuto cristallino, così come della dimensione, della forma e dell'orientazione dei cristalli.

I cristalli possono inoltre limitare la mobilità delle catene agendo da vincoli fisici (*physical crosslinks*): tale possibilità è contemplata all'interno del fattore β . L'effetto di reticolante fisico è più marcato in polimeri gommosi piuttosto che nei polimeri vetrosi.

Nei polimeri semicristallini, inoltre, 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:

$$S = S_a \cdot \phi_a$$

dove S_a è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorfe del polimero e ϕ_a la frazione di volume della fase amorfa. Tale modello risulta valido ipotizzando 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, l'ipotesi di solubilità nulla nei domini cristallini è generalmente veritiera, mentre quella secondo cui la solubilità della fase amorfa

sia indipendente dal contenuto cristallino non sempre lo è. Risulta dunque necessario introdurre una nuova relazione, che tenga conto dell'effetto della cristallinità sulla permeabilità di stato stazionario:

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

Orientazione delle catene

L'orientazione delle catene è una strategia sfruttata anche a livello industriale per migliorare le proprietà meccaniche e barriera di un polimero. Essa viene effettuata mediante stiramento meccanico applicato a una temperatura leggermente inferiore a quella di fusione del polimero, mantenendo la forma desiderata fino al completo raffreddamento. I cristalli polimerici durante la deformazione possono orientarsi in strutture lamellari, aumentando la tortuosità del percorso che il penetrante deve effettuare, diminuendo così la diffusività. Inoltre, lo stiramento di polimeri semi-cristallini può migliorarne le proprietà barriera attraverso cristallizzazioni e orientazioni indotte meccanicamente sulla porzione amorfa.

1.6 COPOLIMERI

La copolimerizzazione si è rivelata una strategia vincente per soddisfare la necessità di realizzare materiali polimerici con caratteristiche sempre più mirate per applicazioni specifiche: tramite l'introduzione di specie monomeriche diverse all'interno della catena macromolecolare di un polimero, è possibile conferire a quest'ultimo specifiche proprietà chimico-fisiche. In questo modo si ottengono dei copolimeri, dati dalla sequenza di due o più unità monomeriche di diverso tipo. Le caratteristiche finali di tali copolimeri dipendono dalla scelta dei comonomeri, dalla loro concentrazione relativa e dal tipo di architettura molecolare. ^[67]

Se si considerano ad esempio copolimeri costituiti da due diversi tipi di unità comonomeriche A e B, essi possono essere classificati sulla base dell'architettura molecolare in:

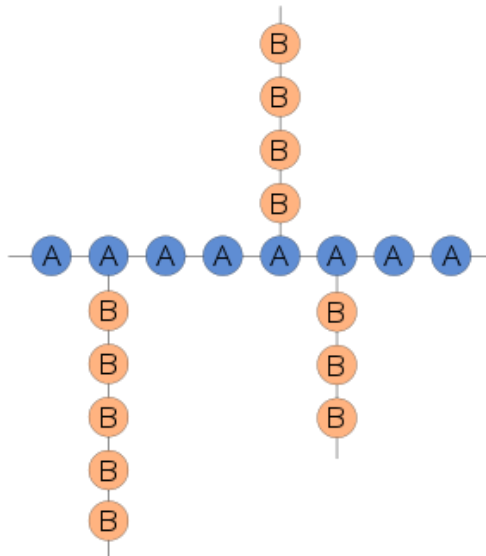
- Copolimeri statistici (o *random*), in cui i due monomeri si dispongono casualmente, senza un ordine preciso;



- Copolimeri alternati, in cui i due monomeri si dispongono in maniera alternata;



- Copolimeri aggraffati (o ad innesto), in cui nella catena principale costituita dallo stesso tipo di unità monomeriche si innestano catene laterali di diversa lunghezza del secondo monomero;



- Copolimeri a blocchi, in cui una catena più o meno lunga dello stesso monomero è unita ad una estremità ad una catena dell'altro monomero; i monomeri assumono così una disposizione regolarmente alternata.



Per determinare la struttura di un copolimero occorre identificare e stimare alcuni parametri, facendo riferimento a modelli cinetici o statistici che consentono di descrivere le unità monomeriche e la loro distribuzione nelle catene:

- La composizione, intesa come la quantità relativa dei monomeri A e B, e la loro distribuzione;
- La tipologia delle unità ripetitive derivanti da A e B nella catena (coda-testa o testa-testa, strutture isomeriche, riarrangiamenti);
- L'ordine di inserimento del monomero A rispetto a B, che determina la lunghezza e la disposizione delle sequenze monomeriche;
- La dimensione e distribuzione dei pesi molecolari;
- La misura diretta delle costanti di velocità di accrescimento, di propagazione e di terminazione;
- La presenza di reticolazioni indesiderate, di ciclizzazioni e di ramificazioni.

Considerando un copolimero formato da due monomeri A e B, lo stadio di propagazione nella reazione di copolimerizzazione a catena dei due monomeri, viene descritto dalle quattro reazioni riportate in Figura 1.33, in cui le catene sono in accrescimento con lo stesso monomero dello stadio precedente (con rispettive costanti cinetiche k_{11} e k_{22}) oppure con uno diverso rispetto allo stadio precedente (con rispettive costanti cinetiche k_{12} e k_{21}).^[67] Nel primo caso si tratta di omopropagazione, nel secondo invece di propagazione incrociata.

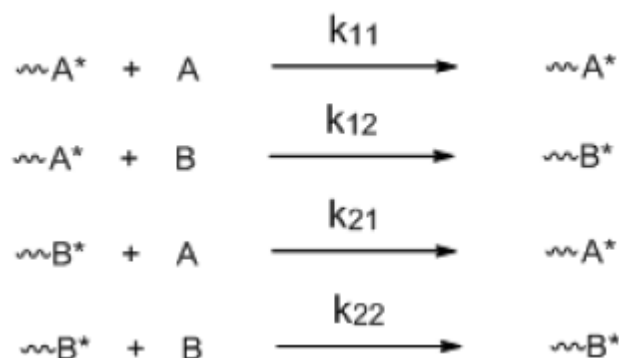


Figura 1.33 Schema di reazioni di omopropagazione e di propagazione incrociata

Conoscendo le costanti, possiamo ricavare i rapporti di reattività r_1 e r_2 , che sono espressi come il rapporto tra la costante cinetica di propagazione diretta e incrociata, ed esprimono la tendenza della catena in accrescimento di un certo tipo ad unirsi col monomero corrispondente alla sua unità monomerica terminale, piuttosto che all'altro monomero:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Se r è molto maggiore di 1, il polimero sarà costituito da sequenze in cui ad un'unità monomerica ne succede preferenzialmente una uguale dello stesso monomero, mentre per valori di r minori di 1 le sequenze monomeriche tendono a legarsi con sequenze di diverso tipo. I valori di r_1 e r_2 devono essere considerati insieme e non separatamente.

È possibile ricavare un'equazione che permette di calcolare la composizione istantanea del copolimero a partire da una miscela a composizione nota di due monomeri, dei quali si conoscono sia i rapporti di reattività che il rapporto tra le concentrazioni:

$$n = x \frac{r_1 x + 1}{x + r_2}$$

Dove:

$n = \frac{[A]}{[B]}$ è il rapporto istantaneo delle concentrazioni molari dei monomeri nel copolimero

$x = \frac{d[A]}{d[B]}$ è il rapporto istantaneo delle concentrazioni molari dei monomeri nella miscela di alimentazione.

Quest'equazione è applicabile a prescindere dalla natura e dal tipo di iniziatore che si utilizza.
[67]

1.6.1 COPOLIMERI A BLOCCHI

I copolimeri a blocchi sono materiali polimerici in cui le macromolecole di due o più omopolimeri differenti sono chimicamente legate fra di loro per formare macromolecole complesse con architettura lineare (*di-*, *tri-*, *multiblock copolymers*) o non lineare (*mixed arm*, *starblock*, o *graft copolymers*). Secondo la distribuzione ed il numero dei blocchi possono essere distinti in (Figura 1.34) [68]:

- Di-blocchi: A_m-B_n . I blocchi possono contenere gruppi di giunzione (-COO-), gruppi terminali (-OH), oppure il secondo blocco può includere un terzo monomero C (A_m-B-C), che può essere distribuito in maniera casuale, alternata, ecc;
- Tri-blocchi: $A_m-B_n-A_m$, $A_m-B_n-A_q$, $A_m-B_n-C_q$, ossia copolimeri contenenti tre blocchi distribuiti in questo modo;
- Multi-blocchi: copolimeri segmentati $A_m-B_n-A_m-B_q-A_m-B_q$;

- Copolimeri a di-blocchi ripetuti: $(A_m-B_n)_x$;
- Copolimeri a blocchi sovrapposti, *overlapped* o *tapered*, $A_m - (A_x, B_y) - B_n$;
- Copolimeri a stella, che presentano multi-braccia collegate da un'unità di giunzione. Sono un particolare caso dei copolimeri ad innesto.

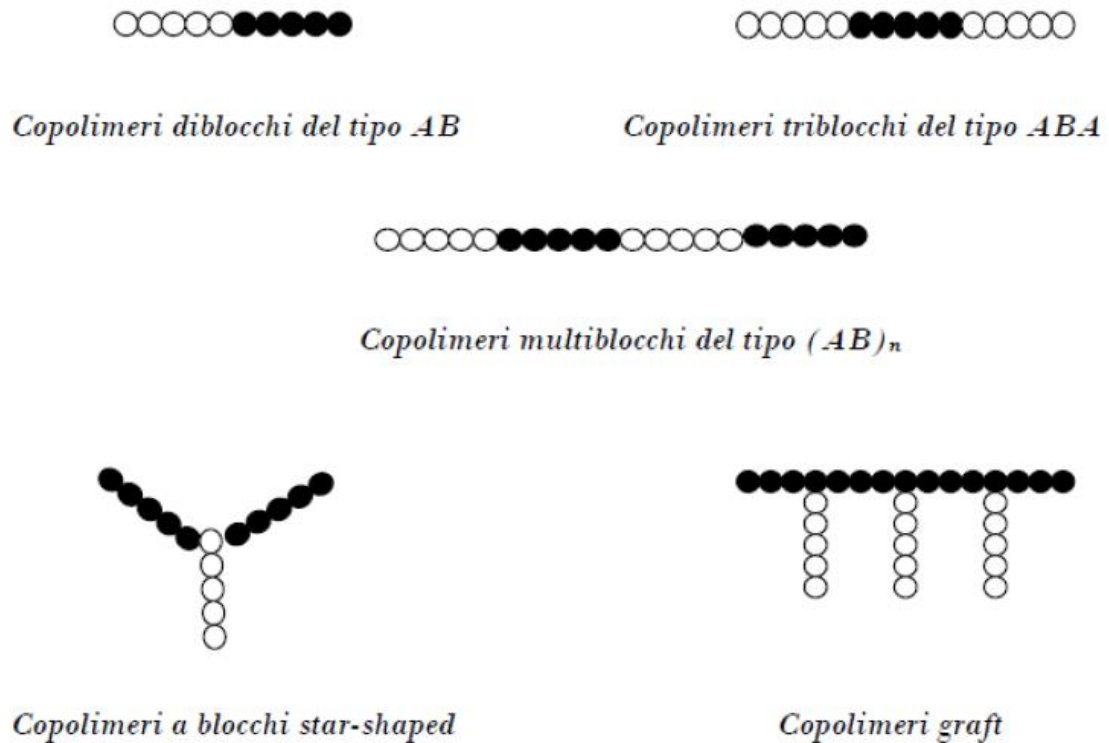


Figura 1.34 Strutture dei vari tipi di copolimeri

I copolimeri costituiti da blocchi di sequenze A e B incompatibili e non cristallizzabili formano microdomini amorfi, come conseguenza di una separazione di fase. Se invece uno o entrambi i blocchi sono cristallizzabili, si ha segregazione di fase con formazione di domini cristallini; le transizioni termiche in tali sistemi multifasici microsegregati sono influenzate dalla morfologia, che a sua volta dipende, oltre che dalle caratteristiche molecolari del copolimero a blocchi, dal metodo di preparazione del campione (effetto della storia termica, meccanica, del solvente, etc.).

È possibile distinguere due tipologie di copolimeri a blocchi:

- **Blocchi cristallizzabili:** se nel copolimero uno o entrambi i blocchi risultano cristallizzabili, la segregazione di fase comporta anche la formazione di domini cristallini distinti. Questi possono dare luogo a strutture con un arrangiamento periodico, come nel caso di copolimeri a due o a tre blocchi, oppure strutture prive di organizzazione, come per i polimeri multi-blocco.

Quando invece entrambi i blocchi sono cristallizzabili, la morfologia è dettata dal blocco che cristallizza per primo; il secondo componente cristallizza in presenza di restrizioni steriche imposte dai domini cristallini già formati.

- **Blocchi non cristallizzabili:** ad ogni fase amorfa corrisponde una transizione vetrosa che, nell'ipotesi di una separazione di fase che porta alla formazione di microdomini nettamente distinti, è facilmente correlabile alla T_g dell'omopolimero corrispondente. Quando il peso molecolare dei blocchi è elevato e l'incompatibilità tra i blocchi è molto marcata, allora la situazione reale si avvicina a quella descritta.

1.7 STRATEGIE DI SINTESI

1.7.1 STRATEGIE DI SINTESI DI OMOPOLIMERI

1.7.1.1 POLICONDENSAZIONE

La policondensazione è una reazione di polimerizzazione che provoca la produzione di piccole molecole quali acqua, metanolo, cloruro di sodio o idracidi che vengono progressivamente eliminate. Condizione necessaria affinché tale meccanismo abbia luogo è la presenza, tra i due monomeri coinvolti nella formazione del legame, di altrettanti gruppi funzionali che possono interagire tra loro. In questa tipologia di sintesi, la reattività dei diversi reagenti è circa la stessa. Il meccanismo di sintesi si basa sull'attacco di un gruppo nucleofilo, come un'ammina o un alcol, su un sito elettrofilo, come un carbonio carbossilico, con riarrangiamento del legame ed eliminazione del gruppo funzionale precedentemente legato al carbonio carbossilico (o in alternativa, dello stesso gruppo entrante). Ad esempio, i poliesteri, siano essi alifatici o aromatici, possono essere ottenuti tramite policondensazione tra un diolo e un diacido (o diestere).

I vantaggi della policondensazione sono legati all'economicità e alla versatilità del processo, che permette di abbattere i costi di produzione. È inoltre una tecnica *solvent-free* e facilmente scalabile a livello industriale. Di contro, la policondensazione presenta una cinetica di reazione lenta e permette di ottenere polimeri con un minore peso molecolare medio rispetto ad una poliaddizione, dovuto al basso grado di polimerizzazione raggiunto. Infatti, la reazione di policondensazione è una reazione di equilibrio (Figura 1.35), dove il grado di polimerizzazione aumenta con il tempo; nello specifico, il peso molecolare aumenta lentamente fino ad una conversione del 99%, oltre il 99,5% mostra un brusco aumento. Si possono quindi ottenere pesi molecolari alti, solo se le conversioni sono elevate.

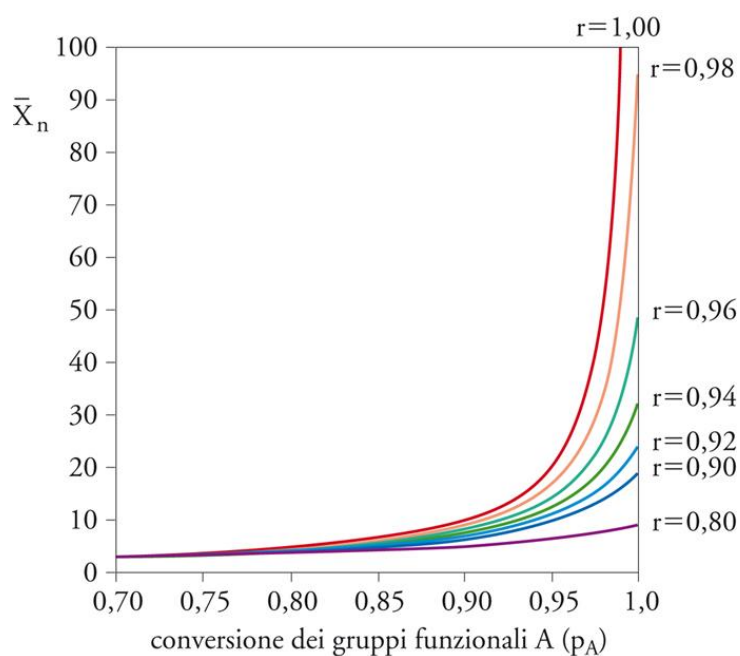


Figura 1.35 Grado di polimerizzazione (\bar{X}_n) in funzione del grado di conversione dei gruppi funzionali A (p_A)

Per questo motivo, per ottenere polimeri con un peso molecolare elevato sono necessari tempi di reazione lunghi, alte temperature, esatti rapporti stechiometrici e una continua rimozione dei sottoprodotti. Tale obiettivo è spesso difficile da raggiungere data l'elevata volatilità dei monomeri e la presenza di possibili reazioni secondarie (i pesi molecolari in genere non superano i 20000-30000 g/mol).

1.7.1.2 RING OPENING POLIMERIZATION (ROP)

La polimerizzazione per apertura d'anello (*Ring Opening Polymerization*) o ROP è una particolare polimerizzazione d'addizione in cui il gruppo terminale di una catena polimerica agisce come centro attivo su cui altri monomeri ciclici si addizionano, formando catene polimeriche più lunghe attraverso una propagazione di tipo ionico (Figura 1.36).^[69]

I più comuni monomeri per ROP sono specie polari o ioniche contenenti eteroatomi nell'anello, come ad esempio esteri, eteri, ammine, ammidi cicliche, oppure polifosfazeni ciclici che non contengono carbonio e idrogeno.

Le specie cicliche sono trattate con opportuni iniziatori (derivati di metalli alcalini, KOH, naphthalene, fosfina, ecc.) che permettono l'apertura dell'anello a cui segue la polimerizzazione.

A seconda della natura del centro attivo si parla di ROP cationica o ROP anionica. Ad esempio, in caso di ROP anionica il centro attivo anionico collocato alla fine della catena macromolecolare in crescita reagisce mediante un attacco nucleofilo sul monomero eterociclico. La polimerizzazione propaga attraverso specie nucleofile, che spesso sono cariche negativamente oppure neutre.^[69]

La sintesi tramite ROP rispetto alla policondensazione può essere condotta in condizioni più blande, che limitano le reazioni secondarie; inoltre, non è necessario un attento controllo della stechiometria, i tempi di reazione sono più brevi e si possono ottenere pesi molecolari più elevati, insieme ad una minore polidispersità.^[70,71] Rispetto alla policondensazione, però, i costi della sintesi sono maggiori e la disponibilità dei monomeri è minore, fattori che limitano fortemente l'applicabilità di tale strategia sintetica.

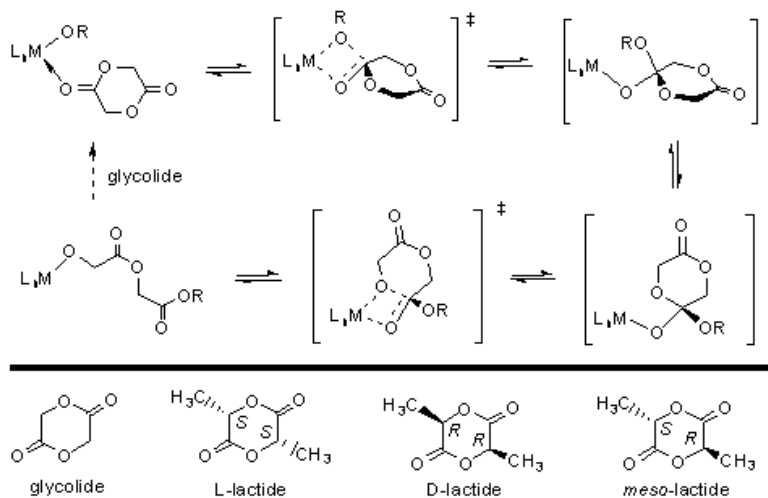


Figura 1.36 ROP del lattide

1.7.2 STRATEGIE DI SINTESI DI COPOLIMERI

Al pari di quanto accade per la sintesi degli omopolimeri, i copolimeri possono essere ottenuti attraverso svariate strategie di sintesi, a catena o a stadi, per poliaddizione o per policondensazione.

Di seguito vengono descritte le principali tecniche di copolimerizzazione.

1.7.2.1 POLICONDENSAZIONE

Il meccanismo di sintesi della policondensazione dei copolimeri rispecchia quello visto precedentemente per la sintesi di un omopolimero, con la differenza che nel reattore vengono introdotti più monomeri.

Nel caso di un co-poliestere ad esempio, può essere introdotto un secondo acido, oppure il comonomero introdotto può essere un secondo glicole, generando di norma copolimeri statistici.

1.7.2.2 RING OPENING POLIMERIZATION (ROP)

Si veda paragrafo 1.6.1.2.

1.7.2.3 MISCELAZIONE FISICA

La miscelazione fisica permette di migliorare o variare le caratteristiche degli omopolimeri di partenza in maniera economica, semplicemente miscelando i polimeri già sintetizzati o presenti sul mercato, al fine di ottenere materiali con proprietà finali modulate “*ad hoc*” in funzione dell’applicazione desiderata.

Questa miscela o “*blend*” polimerico è una combinazione fisica e non chimica di due catene polimeriche che hanno strutture diverse. In base alle caratteristiche chimico-fisiche dei due polimeri di partenza, questi ultimi possono risultare miscibili o immiscibili. Nel primo caso si genera un materiale omogeneo con un’unica T_g , intermedia tra i due polimeri iniziali; nell’altro caso, invece, si ha la formazione di un materiale con due fasi eterogenee a bassa adesione

interfacciale: in questo caso il polimero finale presenterà le T_g di entrambi i polimeri di partenza.

In funzione della tipologia di additivazione, si possono identificare varie tipologie di miscele:

- *Compounds*: al polimero sono addizionate sostanze a basso peso molecolare;
- *Blends*: il polimero è miscelato con un altro componente macromolecolare di diversa natura;
- Compositi: al polimero viene aggiunto un riempitivo rinforzante particellare o fibroso (in genere fibre di vetro o di carbonio).

Spesso, per migliorare la miscibilità di due polimeri, si usano sostanze chiamate compatibilizzanti.

1.7.2.4 MISCELAZIONE REATTIVA

Anche nel caso della miscelazione reattiva o “*reactive blending*”, vengono miscelati due polimeri, oppure un oligomero ed un polimero, che però reagiscono tra loro portando alla formazione di un nuovo materiale.

Questo processo è solitamente preferito rispetto alla miscelazione fisica, poiché avviene in un'unica fase, non vengono usati compatibilizzanti e si ha un'elevata velocità di reazione; questa tecnica permette inoltre di ottenere numerosi prodotti commerciali. ^[72]

La miscelazione può essere fatta in soluzione, in fuso e allo stato solido. La polimerizzazione in fuso è quella con maggiori vantaggi, perché permette di lavorare in assenza di solventi abbattendo i costi dovuti alla rimozione, al recupero e alle perdite di solvente stesso. Le reazioni utilizzate più di frequente sono: ammidazioni, immidazioni, polimerizzazioni per apertura d'anello e reazioni di scambio tra policondensati. ^[73]

È importante sottolineare che nei polimeri coinvolti in tali reazioni, in particolare i policondensati, ad elevate temperature possono verificarsi delle reazioni di scambio, che coinvolgono sia i gruppi terminali sia i gruppi funzionali presenti all'interno delle catene, data l'abbondante presenza di vari gruppi funzionali in grado di reagire tra loro. Infine, durante il processo di “*reactive blending*”, con l'aumentare del tempo di reazione, la struttura chimica delle macromolecole può cambiare, passando ad esempio da un copolimero a blocchi ad uno statistico.

1.7.2.5 CHAIN EXTENSION

Attraverso la *chain extension* (o estensione di catena) è possibile ottenere copolimeri multi-blocco con peso molecolare particolarmente elevato; ^[74] è una reazione di polimerizzazione veloce ed efficiente, eseguita a partire da omopolimeri o copolimeri ottenuti per policondensazione, i quali presentano gruppi terminali ossidrilici in alta percentuale e che costituiscono i singoli “blocchi”. Questi blocchi vengono fatti reagire allo stato fuso con un estensore di catena (*chain extender*), generalmente un isocianato a doppia funzionalità, che attraverso la formazione di un legame uretanico permette l’unione dei blocchi comonomerici in maniera veloce (anche pochi minuti), con conseguente aumento del peso molecolare. Per ottenere un aumento significativo del peso molecolare, in fase di sintesi è opportuno inserire una sufficiente quantità di estensore di catena; d’altra parte, però, un sovradosaggio potrebbe portare alla gelificazione del polimero, che rende impossibile ogni successiva lavorazione.

1.8 BUILDING BLOCKS

1.8.1 1,6-ESANDIOLO (HDO)

L’1,6-esandiolo o HDO (Figura 1.37) è un glicole prodotto industrialmente dall’idrogenazione dell’acido adipico, ma che può essere sintetizzato in laboratorio anche attraverso la riduzione dell’acido adipico con LiAlH_4 . ^[75,76,77]

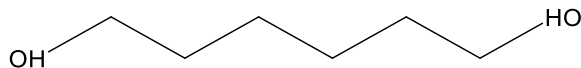


Figura 1.37 Struttura chimica dell’1,6-esandiolo

HDO è un intermedio importante per l’industria chimica, che trova applicazione in diversi sistemi polimerici; grazie alla sua struttura lineare, che contiene due dioli terminali, viene utilizzato anche per la sintesi di numerosi prodotti di-sostituiti.

La configurazione strutturale dell'1,6-esandiolo dona un'eccezionale flessibilità ai suoi derivati; la lunga catena carboniosa dona invece stabilità ai polimeri, e viene usata anche per evitare la formazione di cicli indesiderati nei prodotti. I materiali contenenti questo *building block* flessibile sono caratterizzati da una buona resistenza, anche ad impatti elevati, e ottime proprietà come stabilità del colore, resistenza acustica, stabilità idrolitica, ecc.

Grazie al suo perfetto equilibrio tra durezza e flessibilità, viene utilizzato come agente flessibilizzante per la sintesi di poliesteri, ma anche come *chain extender*. Infine, viene usato anche per la produzione di adesivi.

Ad oggi, diverse ricerche hanno sviluppato nuove strategie di sintesi per ottenere HDO da fonte bio- (riducendo così l'impatto ambientale) con le stesse proprietà di quello ricavato da risorse fossili:

- Sintesi di 1,6-esandiolo partendo da biomasse (zuccheri), messa a punto dalla compagnia californiana Rennovia;
- Sintesi di 1,6-esandiolo partendo da molecole derivanti da cellulosa attraverso un ciclo catalitico a quattro step: depolimerizzazione della biomassa in 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase acquosa utilizzando un catalizzatore acido, idrogenazione di HMF in tetraidrofuran-dimetanolo (THFDM), apertura dell'anello del THFDM in 1,2,6-esantriolo e infine idrogenolisi di quest'ultimo per ottenere 1,6-HDO. ^[78]

Il passo successivo sarà quello di cercare di diminuire i costi di produzione dell'HDO *bio-based*, al fine di poterne portare la produzione su scala industriale.

1.8.2 TRIETILEN GLICOLE (TEG)

Il trietilen glicole, TEG, la cui struttura è riportata in Figura 1.38, si presenta come un liquido viscoso incolore e inodore, conosciuto per le sue proprietà igroscopiche e per la sua capacità di deumidificare i fluidi.

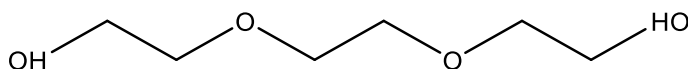


Figura 1.38 Struttura chimica del trietilen glicole

Il TEG viene ottenuto come co-prodotto della reazione di ossidazione dell'etilene ad alte temperature, in presenza di ossidi di Ag come catalizzatori, seguita dall'idratazione dell'ossido di etilene. Oltre ad essere usato come materia prima per la produzione di resine, poliesteri e polioli, viene usato anche come plastificante per i polimeri vinilici e come agente deidratante del gas naturale, ma anche di CO₂, H₂S e altri gas ossigenati, come lubrificante tessile e infine come solvente selettivo per materiali aromatici. [79]

Negli ultimi anni le ricerche accademiche e industriali si sono indirizzate verso materiali biodegradabili per sostituire quelli già esistenti e derivanti da fonti fossili per il *packaging*, soprattutto alimentare; una soluzione valida è rappresentata, come detto, dai poliesteri alifatici, grazie alle loro proprietà fisico-meccaniche e alla biodegradabilità. In questo senso il trietilenglicole, grazie alla presenza di ossigeni eterici all'interno della sua catena carboniosa, se inserito per copolimerizzazione all'interno della catena macromolecolare, può notevolmente incrementare la velocità di degradazione del materiale di partenza, aumentandone contemporaneamente la flessibilità. Un esempio è il copolimero statistico poli(butilene-trietilene cicloesanoato) P(BCE_mTECE_n), ottenuto attraverso la copolicondensazione del PBCE con glicole trietilenico (Figura 1.39). [80]

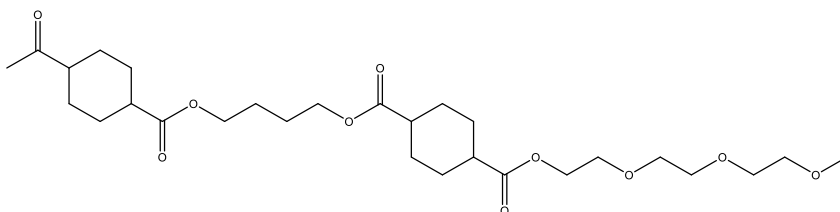


Figura 1.39 Struttura chimica del copolimero P(BCE_mTECE_n)

Questi copolimeri, grazie all'introduzione dei legami eterici, presentano una maggiore idrofilicità e bagnabilità, proprietà barriera migliori sia all'O₂ che alla CO₂ ed un aumento della velocità di biodegradazione sia in compost che nel suolo, rispetto all'omopolimero PBCE.

Un altro esempio, sviluppato nei laboratori del gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti, è rappresentato dai copolimeri a blocchi P(BS_LTES_L), in cui L rappresenta appunto la lunghezza dei blocchi, ottenuti attraverso la miscelazione reattiva degli polimeri poli(butilene succinato) PBS e poli(trietilenglicole succinato) PTES (Figura 1.40). [81]

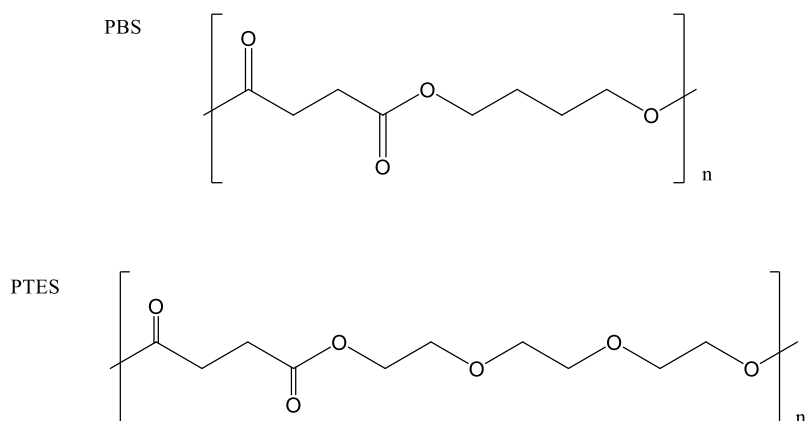


Figura 1.40 Struttura chimica di PBS e PTES, utilizzati per la sintesi del sistema
P(BS_LTES_L)

Per questa serie di copoliesteri, le proprietà termiche e meccaniche, la bagnabilità superficiale e il grado di biodegradabilità possono essere modificati in base alla lunghezza dei blocchi: in particolare, la biodegradazione è altamente superiore rispetto all'omopolimero e può essere portata da 5% a 100% diminuendo la lunghezza dei blocchi. In questo modo, in base alla particolare applicazione si possono produrre materiali per usi a lungo-termini o a breve-termini.

CAPITOLO 2

SCOPO

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 riciclati/riutilizzati in maniera efficiente in modo da fornire valide risorse per le generazioni future” oppure siano convertiti in anidride carbonica e acqua, ovvero siano biodegradabili.

Per sviluppare imballaggi sostenibili è importante riuscire a seguire alcune precise linee guida quali:

- il rispetto delle funzioni primarie di contenimento, protezione e conservazione del prodotto, garantendo una totale trasparenza riguardo il ciclo di vita del prodotto e del suo imballo;
- l'utilizzo della minor quantità possibile di materiale senza ridurre la funzionalità e l'adempimento delle sue funzioni;
- il rispetto dei principali requisiti di qualità previsti dalla legislazione tenendosi costantemente aggiornamenti sugli eventuali cambiamenti normativi.

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 matrici polimeriche degradabili naturali o di sintesi.

Attualmente, nel settore degli imballaggi vengono impiegati soprattutto polimeri ottenuti da derivati del petrolio. Numerosi sono i vantaggi che gli imballaggi di plastica offrono: sono resistenti, leggeri, sono buoni isolanti termici ed elettrici, si deteriorano molto lentamente, sono resistenti ad agenti chimici, sia acidi che basici, e soprattutto, rispetto ad altri materiali

come vetro o metallo, sono decisamente economici da produrre. Nella prospettiva di una crescita mondiale dei consumi a fronte di un'origine da fonti non rinnovabili, l'industria della plastica e i ricercatori guardano con attenzione a nuovi sistemi per produrre polimeri di origine non petrolchimica, sia biodegradabili che non. In particolare, i polimeri biodegradabili ottenuti da fonti rinnovabili sono stati introdotti in commercio verso gli anni Ottanta, con qualche difficoltà sia nel controllo della velocità di degradazione sia nel quadro normativo. Il futuro del mercato dei polimeri biodegradabili dipenderà certamente sia dalle politiche di sviluppo che verranno attuate sia dall'importanza che i consumatori daranno ai prodotti ecocompatibili. Negli ultimi anni l'interesse della Grande Distribuzione Organizzata verso questo tipo di prodotti è diventato comunque sempre più forte e proprio in relazione a quest'ultima affermazione sembra auspicabile un aumento dei quantitativi in gioco.

Un materiale plastico da fonte rinnovabile, biodegradabile, risulta estremamente interessante per il packaging alimentare, e già al giorno d'oggi ne sono presenti alcuni sul mercato come ad esempio l'acido polilattico, PLA.

Un monomero proveniente da fonti rinnovabili che consente la realizzazione di polimeri dalle eccellenti proprietà meccaniche e barriera è l'acido 2,5-furandicarbossilico. Tuttavia, i poliesteri prodotti a partire da esso non possiedono le caratteristiche di biodegradabilità desiderate. Inoltre, i polimeri a base di acido furandicarbossilico, come il poli(etilenfuranoato) PEF e il poli(butilenfuranoato) PBF, sono materiali duri e fragili e quindi non idonei alla realizzazione di film da utilizzare per l'imballaggio flessibile.

In tale contesto si inserisce il presente lavoro di Tesi che ha come scopo la realizzazione di un nuovo poli(estere uretano) multiblocco a base di acido 2,5-furandicarbossilico, caratterizzato da proprietà migliorate rispetto all'omopolimero di partenza (poli(esametilene 2,5-furanoato)). Al fine di ottenere un nuovo materiale che presenti una maggiore velocità di degradazione, combinata con un comportamento meccanico elastomerico, e eccellenti proprietà barriera, sono state prese in considerazione due diverse unità copolimeriche: una cosiddetta "hard" e l'altra "soft". L'alternanza di queste due porzioni permette infatti di realizzare un

polimero tenace, con una elevata temperatura di fusione (dovuta all'elevato grado di cristallinità del segmento *hard*), e con un basso modulo elastico ed un elevato allungamento a rottura (tipici invece del segmento *soft*).

Nello specifico, sono stati utilizzati due diversi oligomeri idrossil-terminati: il poli(esametilene 2,5-furanoato) (PHF-OH), come segmento *hard* e il poli(trietilene glicole 2,5-furanoato) (PTEF-OH), come segmento amorfo caratterizzato da una certa rigidità (*soft*) (la corrispondente temperatura di transizione vetrosa (T_g) risulta infatti inferiore a temperatura ambiente), caratterizzato dunque da una maggiore flessibilità.

Gli oligomeri sintetizzati sono stati successivamente copolimerizzati mediante l'ausilio dell'estensore di catena. Si è inoltre proceduto alla sintesi dell'omopolimero PHF chain-esteso come termine di riferimento.

Studi precedenti effettuati dal gruppo di ricerca presso il quale è stata svolta la presente Tesi hanno messo in evidenza come il grado di cristallinità e la flessibilità della catena giochino un ruolo fondamentale nel migliorare le proprietà meccaniche di un polimero. Il grado di cristallinità unitamente all'idrofilicità contribuiscono a cambiare le proprietà meccaniche e ad accelerare la velocità di degradazione. È infatti noto che materiali meno cristallini presentano un modulo elastico inferiore e sono caratterizzati da una più alta velocità di degradazione. E' opportuno infatti ricordare che l'acqua attacca di preferenza le porzioni amorphe di un polimero.

La ricerca si è articolata nelle seguenti fasi:

- preliminare analisi bibliografica per focalizzare gli sviluppi recenti sull'argomento trattato;
- sintesi tramite policondensazione in massa degli oligomeri PHF-OH, PTEF-OH e loro purificazione;
- verifica della struttura chimica e della quantità di gruppi terminali ossidrilici tramite risonanza magnetica nucleare (NMR);
- sintesi dei copolimeri multiblocco tramite estensione di catena in presenza di esametilene diisocianato (HDI);

- caratterizzazione molecolare dei campioni mediante NMR e misure di viscosità in soluzione diluita;
- stampaggio in film sottili dei polimeri sintetizzati mediante pressofusione;
- caratterizzazione termica mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA);
- analisi diffrattometrica a raggi X;
- caratterizzazione meccanica dei campioni mediante prove a trazione;
- studio delle proprietà barriera a tre diversi gas, azoto, anidride carbonica e ossigeno;
- studi di biodegradabilità in compost;
- analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazione di correlazioni proprietà-struttura.

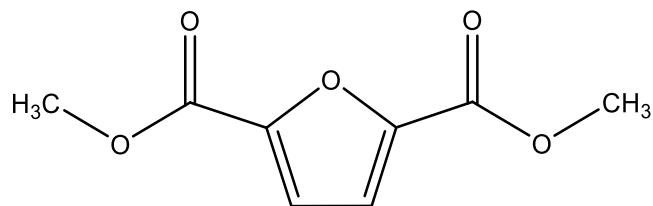
CAPITOLO 3

MATERIALI E METODI DI SINTESI E DI CARATTERIZZAZIONE

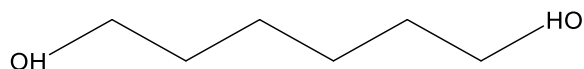
3.1 MATERIALI

Le strutture chimiche dei reagenti utilizzati durante le sintesi sono riportate di seguito:

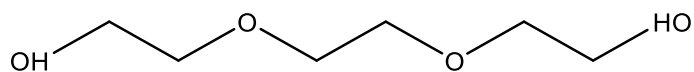
- Dimetil 2,5-furanoato (DMF)



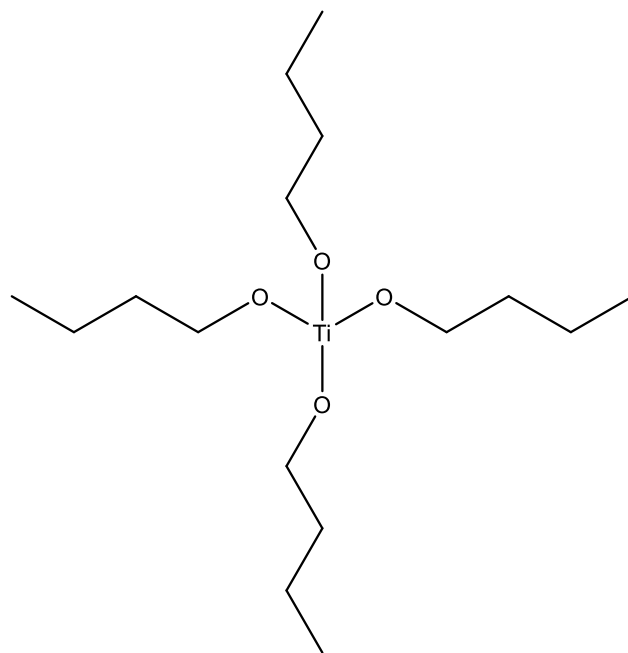
- 1,6-esandiolo (HD)



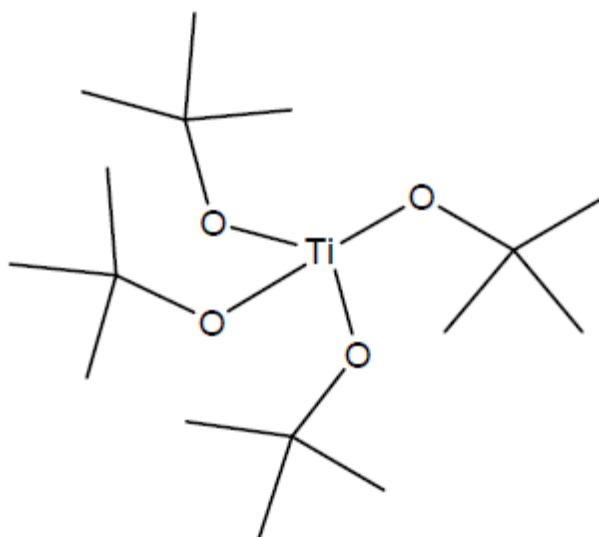
- Trietilen glicole (TEG)



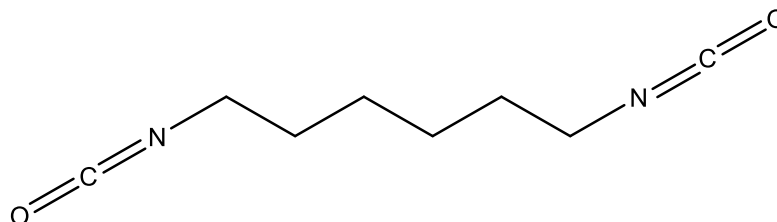
- Titanio tetrabutossido (Ti(OBut)₄)



- Titanio tetraisopropossido ($\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$)



- Esametilene diisocianato (HDI)



3.2 SINTESI DEI POLIMERI

Di seguito viene descritta la procedura per ottenere il dimetil estere dell'acido 2,5-furandicarbossilico, ed il poli(esametilene furanoato) PHF-OH e il poli(trietilen furanoato) PTEF-OH, i prepolimeri idrossil terminati successivamente *chain-estesi* per ottenere il sistema multiblocco, le cui strutture chimiche sono riportate rispettivamente in Figura 3.1 e 3.2.

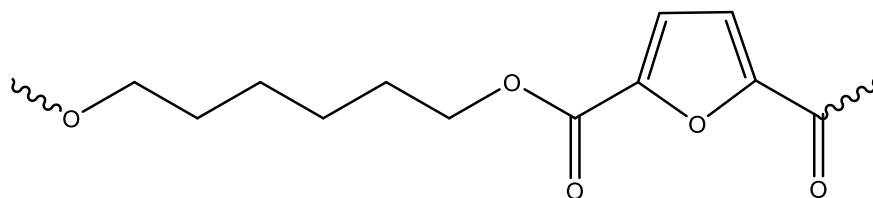


Figura 3.1 Struttura chimica del PHF-OH.

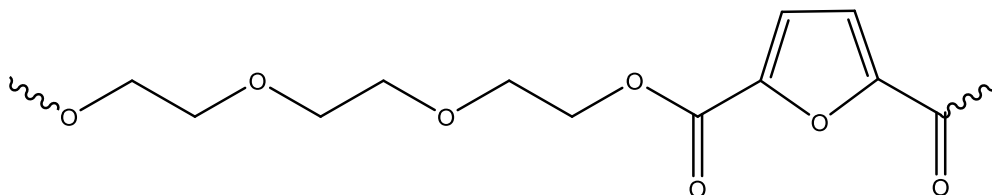


Figura 3.2 Struttura chimica del PTEF-OH.

Sintesi del dimetil 2,5-furanoato (DMF)

Il dimetil estere dell'acido 2,5-furandicarbossilico (DMF) è stato sintetizzato mediante una procedura a step successivi. In primo luogo, l'acido 2,5-furandicarbossilico è stato sciolto alla temperatura di 70°C in largo eccesso molare di metanolo anidro (300%) in condizioni di

reflusso e agitazione meccanica, all'interno di un pallone in vetro dal volume di 250ml. Dopo circa un'ora il sistema è stato portato a temperatura ambiente, ed è stato aggiunto cloruro di tionile goccia a goccia, in quantità equimolare rispetto ai terminali da esterificare. In seguito, il sistema è stato riportato alla temperatura di 70°C e lasciato reagire in condizioni di reflusso e agitazione meccanica per altre tre ore. Al termine della reazione il dimetil 2,5-furanoato è stato riprecipitato mediante riscaldamento a 60°C e raffreddamento veloce, e in seguito lavato più volte in metanolo freddo. Il materiale così ottenuto si presenta in forma di piccoli fiocchetti bianchi (Figura 3.3).

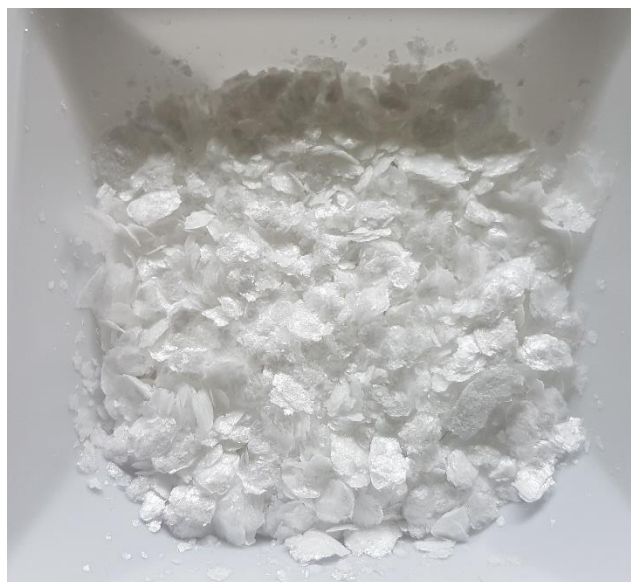


Figura 3.3 Dimetil furanoato (DMF).

3.2.1 SINTESI DEI PREPOLIMERI IDROSSIL-TERMINATI PHF-OH e PTEF-OH

La sintesi è stata eseguita tramite policondensazione in massa a due stadi, utilizzando come monomeri di partenza DMF e HD per il PHF-OH, DMF e TE per il PTEF-OH. Per la sintesi dei prepolimeri non si è utilizzato l'acido 2,5-furandicarbossilico, ma il suo estere, sintetizzato precedentemente e purificato. Si preferisce usare l'estere perché questo presenta una temperatura di fusione più bassa dell'acido ed è caratterizzato da una reattività maggiore. Inoltre, utilizzando l'estere si ovvia al problema dell'incurimento del prodotto dovuto alle impurezze presenti nell'acido e alle temperature di sintesi piuttosto elevate.

Si è lavorato in condizioni di largo eccesso molare di glicole rispetto all'estere, in modo da ottenere materiali ricchi di gruppi terminali ossidrilici, utilizzando come catalizzatori titanio tetrabutossido $Ti(OBut)_4$ e titanio tetraisopropossido $Ti(O-i-Pr)_4$, ciascuno in quantità pari a 200 ppm per grammo di polimero teoricamente ottenibile.

Tutti i reagenti e i catalizzatori sono stati caricati nel reattore di polimerizzazione simultaneamente all'inizio del processo di sintesi e mescolati costantemente da un agitatore meccanico.

La prima fase è stata condotta alla temperatura di $180^{\circ}C$ con agitazione pari a 100rpm, sotto flusso controllato di azoto. In questo step hanno luogo le reazioni di transesterificazione diretta con eliminazione di molecole di metanolo. Per favorire tali reazioni è stato utilizzato un refrigerante, che limita la fuoriuscita del glicole dall'ambiente di reazione. Come si può infatti notare in Figura 3.4, si verifica la formazione di aghetti sul tappo del reattore. La durata di questa prima fase è di circa due ore.

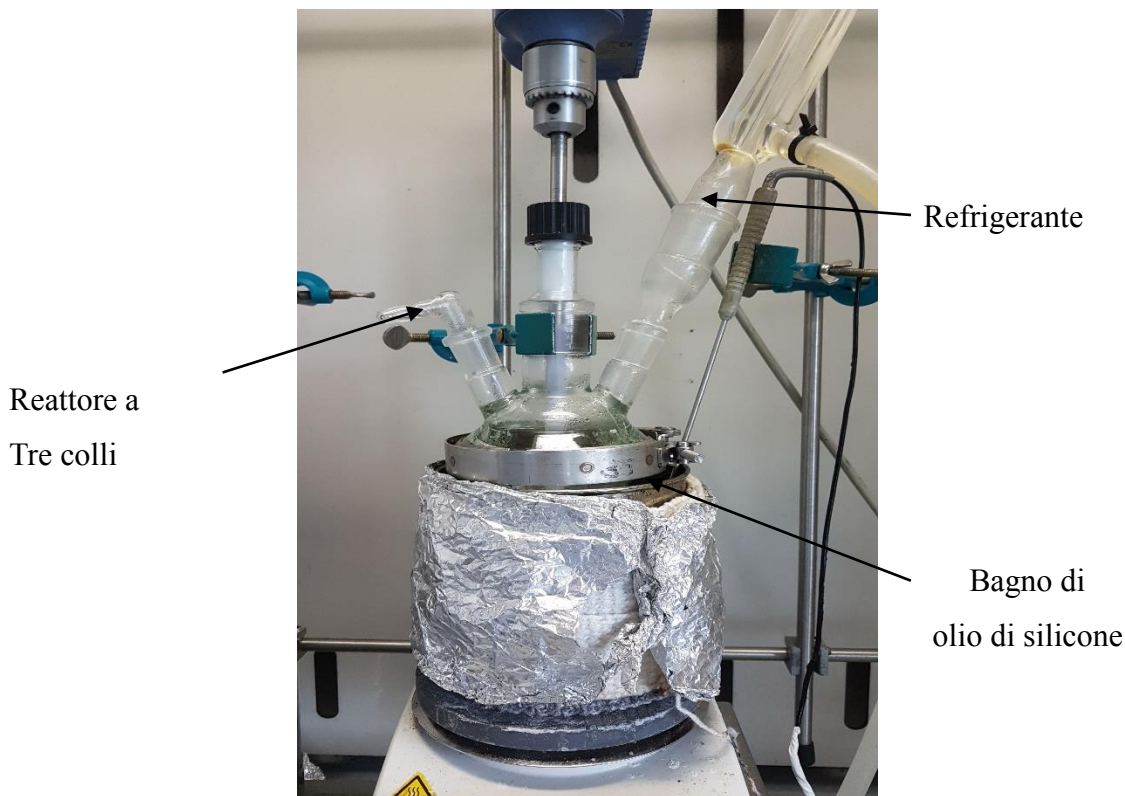


Figura 3.4 Reattore di polimerizzazione.

Nella seconda fase viene aumentata la temperatura fino a 200°C, mentre viene ridotta progressivamente la pressione del sistema (si rimuove il flusso di azoto e si collega il reattore alla pompa da vuoto), in modo tale che dopo due ore dall'inizio della seconda fase, la pressione risulti 0,1 mbar. L'agitazione viene portata a 125 giri/minuto e la temperatura viene ulteriormente aumentata fino a 220°C. In questa fase si ha la policondensazione, con progressiva eliminazione di glicole, fino al raggiungimento di pesi molecolari abbastanza elevati.

All'interno dell'ambiente di reazione si osserva un aumento della viscosità della massa, parallelamente ad un aumento del *torque*, ossia del momento torcente al quale è sottoposta la pala di agitazione del reattore. Questa ultima parte della sintesi non dura più di 5 minuti, un tempo ridotto che consente da una parte un ulteriore innalzamento del peso molecolare, dall'altra garantisce la presenza di terminali -OH.

La strumentazione utilizzata (Figura 3.5) si compone di un reattore in vetro a tre colli, immerso in un bagno di olio di silicone che garantisce il mantenimento di una temperatura uniforme e costante. Il sistema di agitazione è di tipo meccanico, formato da un albero motore su cui sono attaccati degli estensimetri che misurano il momento torcente necessario a mantenere costante la rotazione delle pale. Esse, infatti, a causa dell'aumento della viscosità del fluido dovuta all'incremento del peso molecolare, incontrano maggiore resistenza al procedere della polimerizzazione e questo si riflette in un aumento del torque.



Figura 3.5 Sistema di reazione.

Purificazione dei prepolimeri PHF-OH e PTEF-OH

La purificazione di entrambi i prepolimeri è stata condotta tramite precipitazione in solvente. Di seguito viene descritta la procedura utilizzata:

- Il polimero allo stato solido viene sciolto all'interno del reattore nella minima quantità di solvente, in questo caso cloroformio; il reattore chiuso viene lasciato in agitazione per un'intera notte, in modo da consentire al prodotto di sciogliersi completamente:
- La soluzione viene versata in un imbuto sgocciolatore e fatta cadere goccia a goccia in un becker contenente un non-solvente, in questo caso metanolo freddo alla temperatura di 4°C. Il polimero precipita sul fondo, e si può raccogliere tramite filtrazione. Nel precipitato sono presenti le catene polimeriche più lunghe, mentre in soluzione rimangono le catene a peso molecolare più basso (oligomeri) e le impurezze.

- Una volta raccolto il precipitato, esso viene lasciato sotto cappa per qualche giorno per consentire un'asciugatura completa del metanolo.

Il PHF-OH precipita sotto forma di batuffolo bianco (Figura 3.6), mentre il PTEF ha un colore marrone chiaro e una consistenza più gommosa.

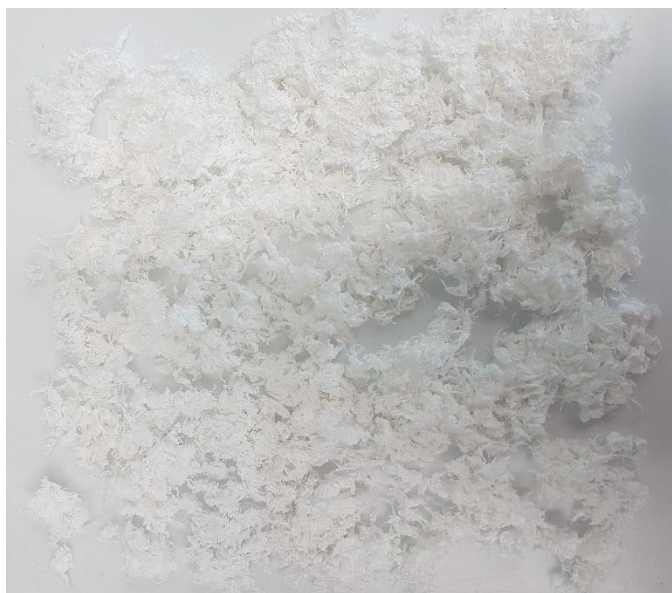


Figura 3.6 PHF-OH purificato.

3.2.2 SINTESI DELL'OMOPOLIMERO PHF-CE E DEL COPOLIMERO P(HFTEF)-CE

La sintesi dell'omopolimero poli(esametilene furanoato) PHF-CE e del copolimero poli(esametilene/trietilen glicole furanoato) P(HFTEF)-CE ad elevato peso molecolare è avvenuta mediante *chain extension* utilizzando come estensore di catena l'esametilenediisocianato (HDI). Tale composto contiene due gruppi isocianato alle estremità della catena carboniosa che, reagendo con i gruppi ossidrilici terminali, rendono possibile l'estensione della catena macromolecolare attraverso formazione del legame uretanico. (Figura 3.7)

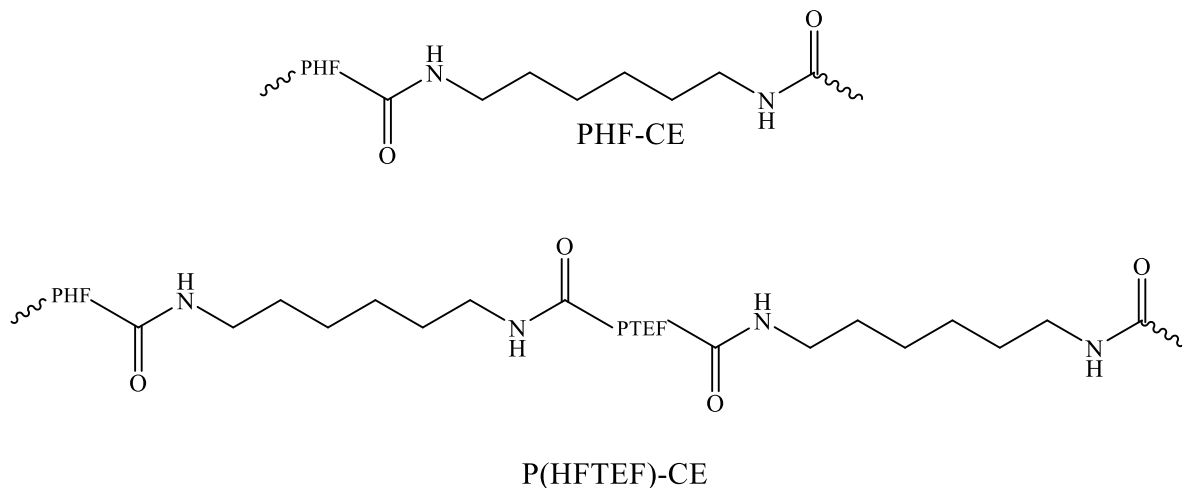


Figura 3.7 Struttura chimica del PHF-CE e del P(HFTEF)-CE

La sintesi è avvenuta secondo il seguente procedimento:

- I. In un reattore a tre colli, per la sintesi del copolimero sono stati scaldati PHF-OH e PTEF-OH, precedentemente purificati e con un rapporto in peso pari a 50:50, ad una T di 165°C; nel caso della sintesi dell'omopolimero, è stato utilizzato il solo blocchetto PHF-OH, applicando le medesime condizioni di sintesi. Una volta che i prepolimeri si sono sciolti, è stato applicato il vuoto per circa un'ora, mantenendo la temperatura a 165°C, ed applicando un'agitazione di 70rpm, al fine di eliminare eventuali residui di solvente e di metanolo utilizzati per la purificazione.
- II. Il sistema è stato riportato a pressione atmosferica ed è stato aggiunto l'estensore di catena HDI attraverso una micropipetta, in quantità stechiometrica rispetto agli -OH terminali (precedentemente calcolati tramite NMR). L'aumento del valore del *torque* si verifica dopo pochi minuti dall'introduzione dell'HDI. Questa fase ha in genere una durata di pochi minuti.

I materiali così ottenuti sono stati purificati, applicando una procedura simile a quella utilizzata per i prepolimeri; l'unica differenza è stata l'aggiunta di qualche goccia di esafluoroisopropanolo al cloroformio, al fine di facilitare lo scioglimento dei polimeri *chain-estesi*.

3.3 CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE

3.3.1 SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica che consente di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei materiali.

Viene sfruttato il principio secondo cui i nuclei di alcuni elementi, se sottoposti ad un campo magnetico esterno intenso e stazionario, si orientano nella stessa direzione di tale campo. Questo fenomeno è osservabile solo se l'atomo possiede spin (I) non intero: in tal caso i nuclei, ruotando, danno origine ad un campo magnetico elementare μ che li rende simili a piccoli magneti; gli atomi usati tipicamente sono ^1H e ^{13}C , che presentano spin pari a $1/2$. Viceversa, nella maggior parte degli atomi (come nel ^{12}C) gli spin risultano tutti appaiati, uno in opposizione all'altro, e di conseguenza si annullano reciprocamente: in questo caso il nucleo atomico ha uno spin risultante I pari a zero, e dunque non visibile.

Le possibili orientazioni che un nucleo può presentare sono governate dal numero quantico m , il quale può assumere i valori da $-I$ a $+I$ (con incrementi di una unità); per esempio, per un nucleo con spin $1/2$, sono due gli orientamenti permessi: uno parallelo al campo (bassa energia, per $m=1/2$) e uno antiparallelo (alta energia, per $m=-1/2$) (Figura 3.8).

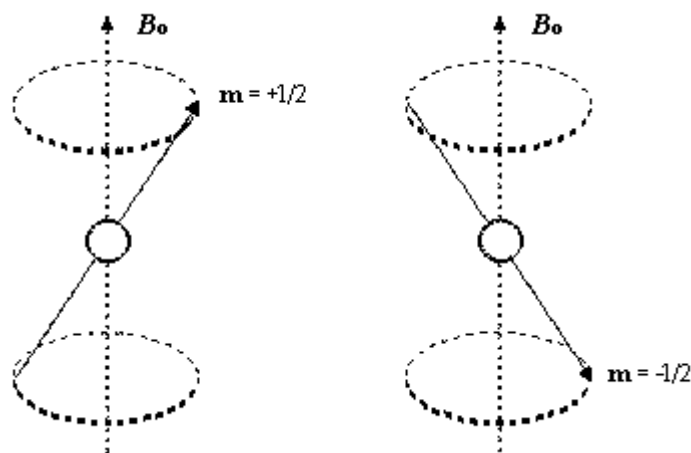


Figura 3.8 Possibili orientamenti dei nuclei in presenza di campo magnetico.

Il momento magnetico nucleare non rimane fermo, ma continua ad oscillare attorno alla direzione del campo magnetico applicato B_0 compiendo un moto di precessione simile a quello di

una trottola. I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia: lo stato con $m = +1/2$ (allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con $m = -1/2$ (opposto al campo) (Figura 3.9).

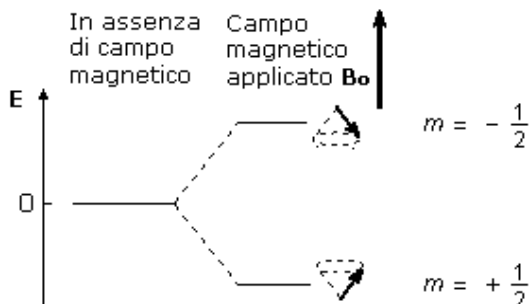


Figura 3.9 Energia e orientamento dei nuclei con o senza campo magnetico esterno.

Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli, detta frequenza di Larmor, data dalla formula:

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

dove γ è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. All'aumentare del campo applicato B_0 , aumenta la frequenza di Larmor e quindi aumenta la differenza di energia tra i due livelli. Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, si ha un'interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari. L'energia della radiazione può così essere trasferita ai nuclei, ed ogni assorbimento di tale radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare, che ruota da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata (da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare).

Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi è circa uguale, data la piccolissima differenza di energia che intercorre tra essi. Nei moderni strumenti FT-NMR il segnale NMR viene generato con il metodo ad impulso e acquisito sfruttando la trasformata di Fourier. Quando si interrompe l'impulso della radiazione elettromagnetica, i nuclei eccitati continuano ad emettere per qualche istante un debole segnale di radiofrequenza che si esaurisce nel tempo, e che viene registrato da un circuito ricevente. Questo segnale viene detto FID, ovvero libero decadimento dell'induzione (Free Induction Decay).

Nel grafico FID la frequenza d'oscillazione è facilmente misurabile a partire dalla lunghezza d'onda λ (cioè la distanza tra due creste successive) applicando la formula:

$$v = \frac{1}{\lambda}$$

A partire da questo grafico in funzione del tempo, il FID, si ottiene così un nuovo grafico in funzione delle frequenze, chiamato spettro NMR (Figura 3.10).

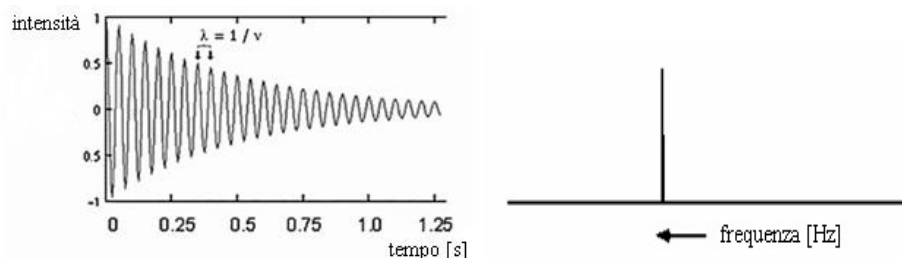


Figura 3.10 Esempio di grafico FID e corrispondente spettro NMR.

Il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro, a frequenze più o meno alte a seconda del suo intorno chimico. Ciò accade perché gli elettroni, in quanto particelle cariche, se immersi in un campo magnetico si muovono generando un campo magnetico secondario, opposto ad esso. Questo campo magnetico secondario scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato e tanto più grande è la densità elettronica, tanto maggiore sarà l'effetto di schermatura; di conseguenza, i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni percepiranno un campo magnetico meno intenso e subiranno quindi la transizione ad una frequenza applicata più bassa rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni. Lo spostamento chimico è dato dalla differenza tra la frequenza ν (in Hz) del segnale NMR del nucleo in esame e quella del tetrametilsilano, TMS, che viene preso come standard di riferimento. Lo spostamento chimico assoluto, però, è direttamente proporzionale al campo applicato, quindi strumenti che utilizzano campi magnetici più intensi producono spostamenti chimici assoluti maggiori. Al fine di rendere lo spostamento chimico indipendente dal campo applicato, si utilizza lo spostamento chimico relativo δ , misurato in ppm (Hz/MHz) e definito dalla seguente equazione:

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu_r - \nu}{\nu_r} * 10^6$$

Per $^1\text{H-NMR}$, la scala δ generalmente si estende da 0 a 12 ppm, mentre per $^{13}\text{C-NMR}$ essa copre l'intervallo 0-220 ppm. In uno spettro $^1\text{H-NMR}$, come già detto, ad atomi di idrogeno con intorni chimici diversi corrispondono picchi diversi; considerando l'area sottesa da ogni picco, valutata in termini relativi (le misure in termini assoluti risultano prive di valore, in quanto variabili a seconda della concentrazione della soluzione), è possibile determinare il rapporto tra i vari tipi di atomi di idrogeno presenti. Dividendo poi l'area di ogni picco per il numero di idrogeni a cui corrisponde, si ottengono valori confrontabili con quelli dati dalla formula chimica del polimero analizzato.

La spettroscopia NMR è stata utilizzata per confermare la struttura chimica, calcolare la composizione effettiva (nel caso del copolimero) e determinare la distribuzione delle sequenze, unitamente alla loro lunghezza.

Gli spettri sono stati ottenuti usando uno spettrometro NMR Varian XL-400. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo circa 10 mg di polimero in una miscela di cloroformio deuterato CDCl_3 e acido trifluoroacetico TFA, in rapporto 80:20; gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati acquisiti a temperatura ambiente (25°C).

3.3.2 DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITA' INTRINSECA

Al fine di ottenere indicazioni sul peso molecolare dei materiali ottenuti, ne è stata calcolata la viscosità intrinseca tramite misure di viscosità in soluzione.

Una soluzione polimerica possiede una viscosità considerevolmente più alta di quella del solvente puro, a causa della notevole differenza di dimensioni tra le molecole del soluto e quelle del solvente. Con misure di viscosimetria su soluzioni diluite (a temperatura costante) si può correlare l'aumento di viscosità con le effettive dimensioni idrodinamiche della catena polimerica; esse dipendono, oltre che dalla massa molecolare, dalla struttura che il polimero assume in soluzione e dalle interazioni di solvatazione (cioè tipo di solvente e temperatura).

La strumentazione consiste in un viscosimetro a caduta SCHOTT-Geräte di tipo Ubbelodhe 531 13/Ic (d.i. 0,84 mm), un apparato per la misurazione automatica del tempo di efflusso con

l'ausilio di fotocellule, un bagno termostato ed un termometro analogico per il controllo della temperatura del bagno (Figura 3.11).

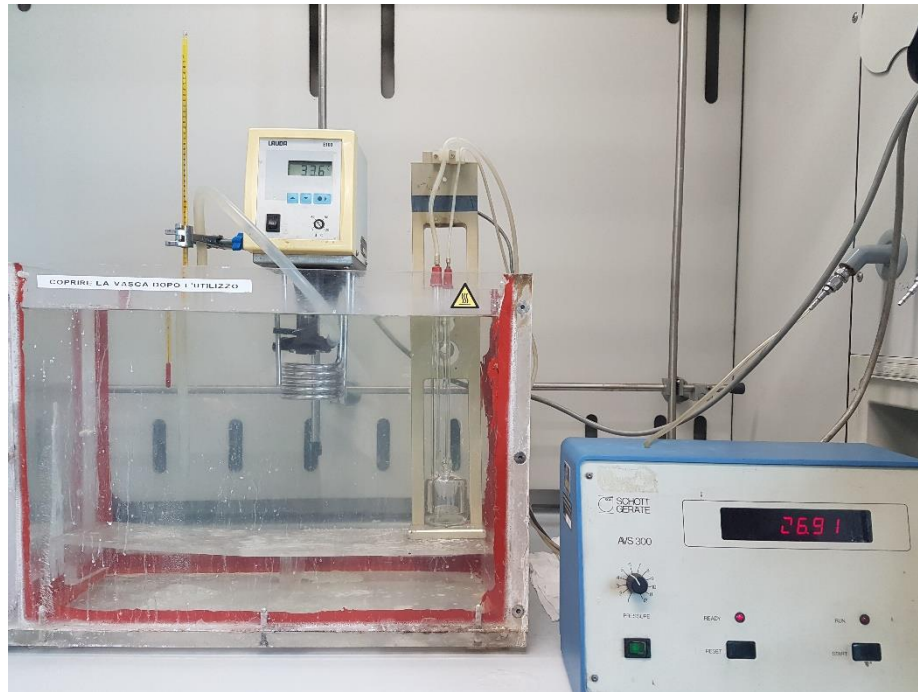


Figura 3.11 Strumentazione per il calcolo della viscosimetria intrinseca.

Per la misurazione della viscosità è stato utilizzato il metodo viscosimetrico, basato sulla misura dei tempi di efflusso di soluzioni a concentrazione nota del polimero attraverso un capillare di diametro noto.

Inizialmente, è stata effettuata una misura preliminare della viscosità inerente (η_{IN}):

$$\eta_{IN} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c}$$

t_0 : tempo di efflusso del solvente in s

t : tempo di efflusso del polimero+solvente in s

c : concentrazione del polimero in g/dl

Per le misure si è utilizzata una miscela di fenolo/tetracloroetano (60/40 in peso), la quantità di campione utilizzata è stata di circa 0,16 g, in modo da avere una concentrazione di circa 0,8 g/dl.

Si è dapprima misurato il bianco, costituito da solo solvente; successivamente si è proceduto alla misura della viscosità intrinseca, determinando i valori di η_{sp} e η_r per le soluzioni così ottenute (attraverso la misurazione del tempo di efflusso che è stata la media di 5 repliche). I dati sono stati riportati in un diagramma applicando le equazioni di Huggins e Kraemer.

Se la soluzione è sufficientemente diluita, risultano valide le seguenti relazioni:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_1[\eta]^2 \text{ equazione di Huggins}$$

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + k_2[\eta]^2 \text{ equazione di Kraemer}$$

con $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$ viscosità specifica

$\eta_r = \eta/\eta_0$ viscosità relativa

η viscosità intrinseca definita come

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = \lim_{c \rightarrow 0} [\ln \eta_r/c]$$

3.4 REALIZZAZIONE DI FILM MEDIANTE PRESSOFUSIONE

I polimeri sintetizzati sono stati conservati sottovuoto in essiccatore, e mantenuti a temperatura ambiente, al fine di eliminare eventuali residui di solvente e/o metanolo. Lo studio delle proprietà funzionali (meccaniche e barriera) e le prove di compostaggio, sono stati condotti su film ottenuti per pressofusione; a questo scopo, è stata utilizzata una pressa idraulica da laboratorio (Carver Laboratory Press, modello C, USA), con piastre riscaldabili in alluminio ed un sistema di raffreddamento ad acqua (Figura 3.12).



Figura 3.12 Pressa idraulica per lo stampaggio dei film.

Il polimero è stato inserito tra due strati di teflon con interposta una maschera di alluminio teflonato, necessaria per garantire film dallo spessore uniforme (circa 0,2 mm). Prima del posizionamento, il materiale è stato compattato il più possibile, in modo tale da prevenire la formazione di bolle durante lo stampaggio.

Per ciascuna prova è stata utilizzata una temperatura superiore di 30 °C rispetto alla T_m del polimero in esame, al fine di permetterne la completa fusione. Una volta fuso, il materiale è stato sottoposto all'effetto di una pressione costante del valore di circa 2,5MPa, applicata per 2 minuti; successivamente le piastre, mantenute in pressione, sono state raffreddate con acqua corrente per circa 20 minuti, in modo da garantire una veloce solidificazione del campione nella nuova forma.

3.5 CARATTERIZZAZIONE TERMICA

3.5.1 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica utilizzata per studiare le transizioni termiche dei materiali e determinarne le proprietà termodinamiche, quali temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione e calore di fusione. Il principio su cui si basa tale tecnica prevede di ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in modo controllato, in particolare misurando la differenza di flusso termico tra il campione in esame e un riferimento, mentre ai due viene imposto lo stesso gradiente di temperatura, dal valore predefinito.

Le misure sono state condotte con un calorimetro a flusso di calore DSC-6 Perkin-Elmer e la strumentazione, schematizzata in Figura 3.13, è composta da due piatti dedicati all'alloggiamento di altrettante capsule in alluminio, contenenti una il campione, in quantità di circa 10 mg, una il riferimento, nel caso in esame una capsula vuota.

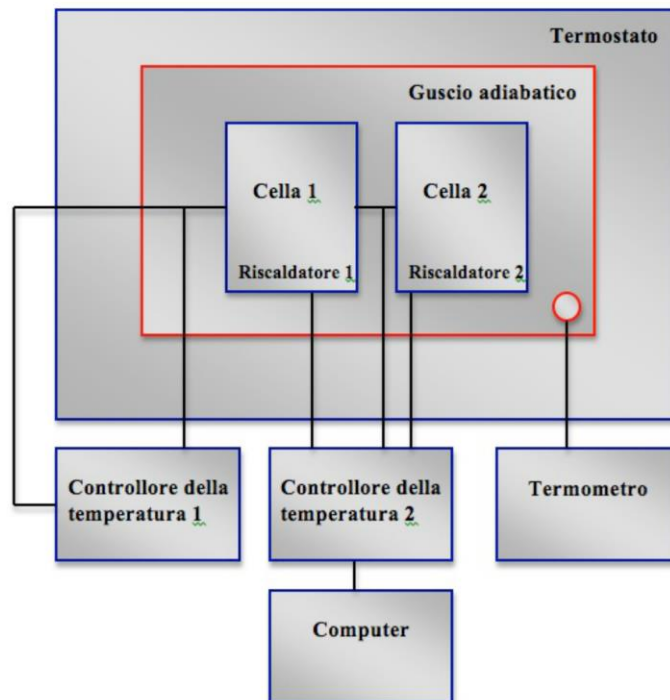


Figura 3.13 Schema DSC.

Le celle, che costituiscono microcalorimetri, sono mantenute in atmosfera inerte di azoto per tutta la durata della misura, durante la quale sono sottoposte allo stesso programma termico: in assenza di transizioni di fase non si registrano variazioni di temperatura tra campione e riferimento; viceversa, in caso di variazioni di fase, si crea uno squilibrio termico, che viene letto dalle termoresistenze. Tali termoresistenze permettono di controllare la potenza elettrica fornita ai microcalorimetri, ed il flusso di energia che viene fornito o sottratto è finalizzato ad annullare la differenza di temperatura tra campione e riferimento. Il computer interfacciato allo strumento consente sia di impostare il programma, sia di rilevare ed elaborare i dati.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è un parametro, caratteristico dei solidi polimerici, che individua la soglia termica in cui si verifica il passaggio dallo stato rigido-vetroso a quello gommoso, in corrispondenza del quale risultano possibili movimenti di rotazione nella porzione amorfa della catena polimerica. Tale passaggio di stato non avviene in maniera netta, bensì si manifesta come una variazione endotermica della linea di base; il valore di T_g è determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associata alla transizione (Figura 3.14).

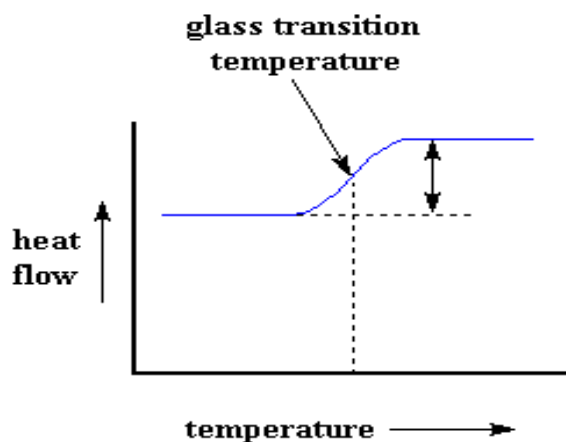


Figura 3.14 Calcolo della T_g .

L'entità della variazione di calore specifico associata alla transizione vetrosa (ΔC_p), direttamente proporzionale alla componente amorfa presente nel materiale, è pari alla distanza verticale tra le linee di base estrapolate alla T_g :

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

dove $(dT/dt)^{-1}$ rappresenta la velocità di scansione.

La temperatura di fusione (T_m) costituisce una transizione termodinamica di primo ordine, alla quale si verifica il passaggio da stato solido a stato fuso; nel tracciato DSC essa si presenta come un picco endotermico (Figura 3.15).

Il valore della T_m si riferisce all'ascissa del picco, mentre l'area sottesa ad esso corrisponde al calore di fusione ΔH_m [J/g], proporzionale alla cristallinità del polimero; il rapporto tra quest'ultima grandezza ed il calore di fusione del polimero completamente cristallino costituisce il grado di cristallinità del materiale.

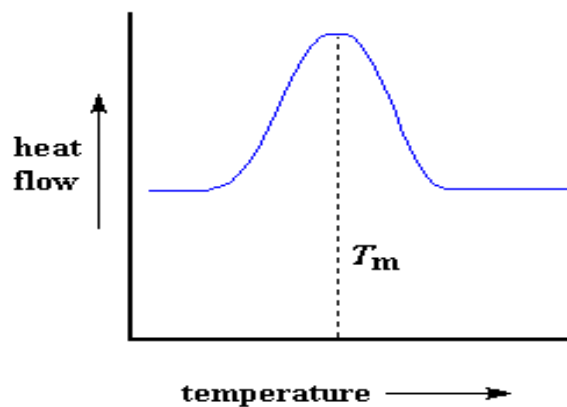


Figura 3.15 Calcolo della T_m .

Inoltre, se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti), si verifica una cessione di calore da parte del materiale (λ cristallizzazione) che si manifesta come un picco esotermico. L'ascissa corrispondente a tale picco rappresenta la temperatura di cristallizzazione T_c , come mostrato in Figura 3.16.

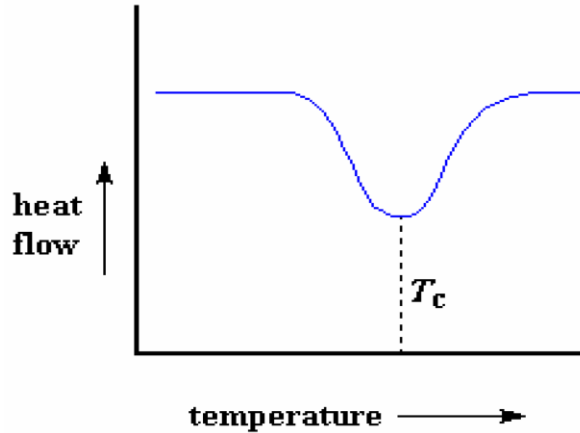


Figura 3.16 Calcolo della T_c .

Le analisi sono state effettuate tramite scansioni successive:

- I scansione: il polimero, inizialmente portato a -70°C , viene riscaldato a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una temperatura di 40°C superiore alla temperatura di fusione. Il polimero fuso viene mantenuto alla temperatura impostata per 5 minuti, per poi essere bruscamente riportato a -70°C alla velocità di $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, per limitarne il più possibile la ricristallizzazione.
- II scansione: riscaldamento, in seguito al raffreddamento veloce sopra descritto, alle medesime condizioni di velocità e temperatura.

3.5.2 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

Con il termine termogravimetria si intende un'analisi che permette di ottenere informazioni sia sulla cinetica del processo di decomposizione sia sulla stabilità termica del materiale oggetto di studio. Queste informazioni risultano 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 tecnica consiste nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando esso viene sottoposto ad un graduale aumento di temperatura, in atmosfera controllata (N_2 , O_2 , oppure aria); i cambiamenti di peso sono dovuti a perdite di sostanze volatili, in seguito a processi fisici o chimici che modificano la natura del composto:

nel caso dei polimeri, i prodotti di decomposizione saranno anidride carbonica e acqua. Una tipica curva termogravimetrica, che riporta la variazione percentuale di peso all'aumentare della temperatura, presenta l'andamento illustrato in Figura 3.17.

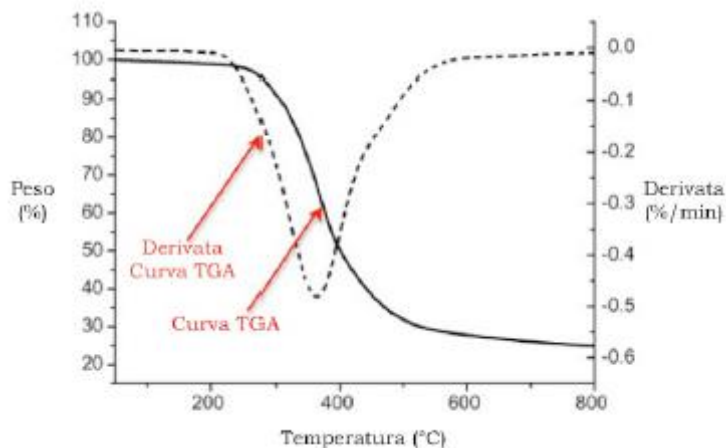


Figura 3.17 Esempio di curva termogravimetrica.

Le prove termogravimetriche sono state condotte in atmosfera di azoto su campioni dal peso di circa 5mg, riscaldati alla velocità di 10 °C/min nell'intervallo di temperature 40-800°C, utilizzando la bilancia termogravimetrica PerkinElmer TGA 4000.

3.6 ANALISI DIFFRATTOMETRICA AI RAGGI X (WAXS)

La diffrazione a Raggi X costituisce, insieme alla Risonanza Magnetica Nucleare NMR, una tra le principali tecniche utilizzate per determinare i parametri strutturali e molecolari dei materiali. Si tratta di un'analisi non distruttiva che consente di determinare in maniera non ambigua la struttura del materiale in esame, corrispondente alla conformazione di minima energia; essa permette anche di:

- studiare la dinamica in stato solido;
- analizzare il tipo di legame chimico (semplice o multiplo) e la distanza di legame;
- studiare eventuali transizioni di fase, polimorfismo e possibili arrangiamenti spaziali.

Il diffrattometro è costituito da un tubo generatore di Raggi X, alcuni filtri monocromatori (che isolano una specifica lunghezza d'onda λ) e collimatori (per convogliare le onde elettromagnetiche prodotte in una direzione preferenziale), un piatto porta-campione che viene investito dal fascio, uno specchio monocromatore secondario, ed infine un rivelatore (Figura 3.18).

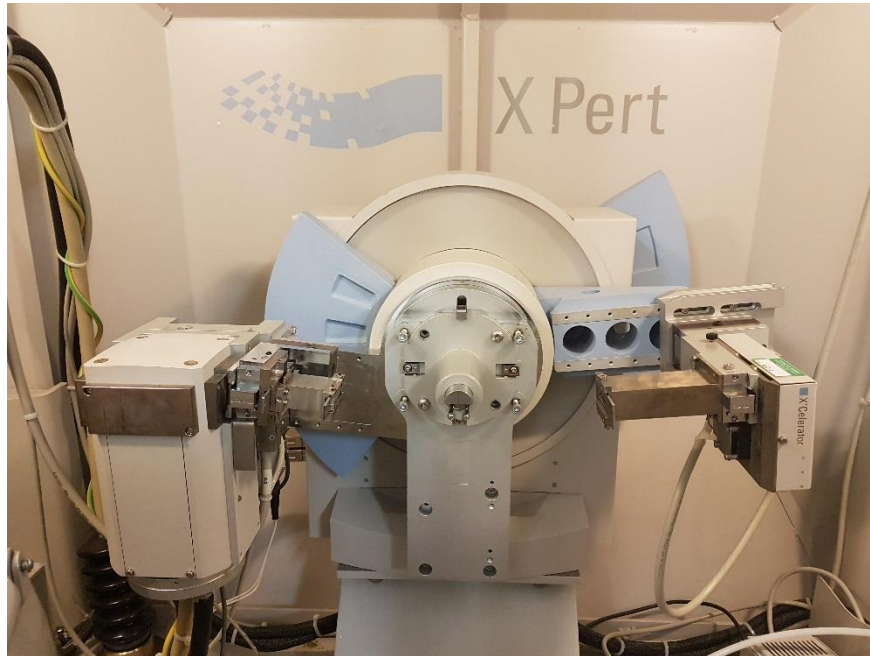


Figura 3.18 Strumentazione XRD.

Il principio di funzionamento della diffrattometria si basa sulla legge di Bragg:

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

dove n è un numero intero, λ la lunghezza d'onda del raggio incidente, d la distanza tra i piani reticolari e θ l'angolo di incidenza. Questa formula descrive l'interazione tra il piano cristallino e la radiazione incidente, e permette, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase, di ricavare la distanza di legame d previa conoscenza della lunghezza d'onda selezionata e dell'angolo di incidenza (Figura 3.19).

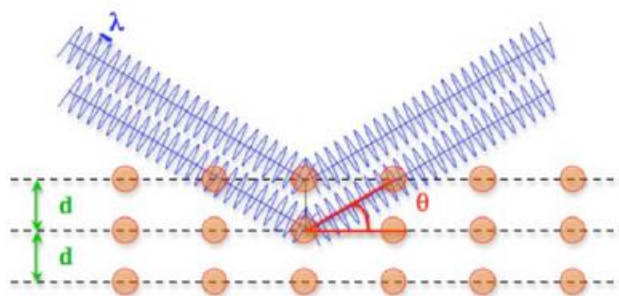


Figura 3.19 Legge di Bragg.

I pattern di diffrazione a Raggi X dei film polimerici sono stati ottenuti per mezzo di un diffrattometro X'PertPro PANalytical, che utilizza la lunghezza d'onda della radiazione $K\alpha$ del rame ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), equipaggiato di detector veloce a stato solido X'Celerator. È stato esplorato l'intervallo 2θ da 5 a 60° con uno passo di 0.1° e tempo di conteggio di 100 secondi per punto. Gli indici di cristallinità (χ_c) sono stati calcolati a partire dai diagrammi di diffrazione, un esempio dei quali è riportato in Figura 3.20, effettuando il rapporto tra l'area data dalla frazione di materiale cristallino (A_c) e l'area sottesa all'intero profilo di diffrazione (A_t),

$$\chi_c = A_c / A_t$$

A_c è stata ottenuta sottraendo al profilo osservato la curva dovuta alla diffusione del materiale amorfo, modellata come picco a campana sulla linea di base. In tutte le analisi, è stato inoltre tenuto in considerazione lo scattering non coerente.

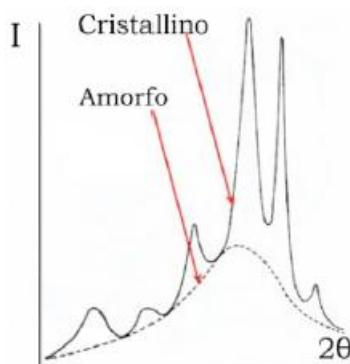


Figura 3.20 Esempio di diagramma di diffrazione.

3.7 ANGOLO DI CONTATTO (WCA)

Le misure dell'angolo di contatto sono generalmente utilizzate per determinare la bagnabilità di una superficie.

L'angolo di contatto θ è una grandezza termodinamica definita come l'angolo compreso tra il solido in esame e la tangente formata dal profilo della goccia nel punto di contatto (Figura 3.21).



Figura 3.21 Definizione di angolo di contatto.

Tenendo conto di questa definizione, l'angolo di contatto che si determina tra una certa superficie solida ed il profilo della goccia di liquido corrisponde alla configurazione che minimizza l'energia libera superficiale del sistema, ed è fisicamente descritto dalla legge di Young, la quale corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile depositata su una superficie ideale [82]:

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0$$

dove γ_{SG} è la tensione all'interfaccia solido/aria, γ_{SL} la tensione all'interfaccia solido/liquido e infine γ_{LG} la tensione superficiale all'interfaccia liquido/aria.

Deponendo una goccia di un liquido, generalmente acqua, sulla superficie liscia di un solido, a seconda della bagnabilità di quest'ultimo nei confronti del liquido, la goccia si poggerà con un determinato profilo. Per convenzione si definiscono idrofobiche le superfici su cui l'acqua forma un angolo maggiore di 90° , viceversa vengono dette idrofiliche se l'angolo è inferiore a 90° .

Le misure dell'angolo di contatto sono state effettuate mediante lo strumento DAS 03, formato da un banco ottico costituito da una sorgente di luce ad intensità regolabile, una telecamera

digitale dotata di zoom ottico con funzione di rivelatore ed un piatto portacampione mobile interposto tra le due. Sopra al portacampione è installato un sistema dosatore del liquido ad elevata precisione, comandato elettronicamente (Figura 3.22). La telecamera è interfacciata con un software in grado di acquisire ed analizzare l'immagine. Il software gestisce algoritmi con cui, tramite un calcolo ad approssimazioni successive, è possibile ottenere il profilo della goccia che meglio si adatta al contorno reale ottenuto dall'immagine. In base a tale profilo, sfruttando gli strumenti forniti dal software, si procede alla stima dell'angolo di contatto tracciando la retta tangente al profilo della goccia nel suo punto di contatto con il solido.

I campioni analizzati sono stati precedentemente sottoposti a una serie di lavaggi consecutivi con una soluzione al 70% v/v di EtOH/H₂O e con acqua distillata, per rimuovere eventuali residui grassi dalla superficie, ed essiccati sotto vuoto a temperatura ambiente. Per ogni campione sono state depositate 6 gocce di acqua deionizzata dal volume di 4 μ L ciascuna, ad una velocità di 100 μ L/min, in punti del provino sempre diversi, al fine di evitare il contatto con superfici già bagnate. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente. I dati di angolo di contatto per ogni provino sono espressi come valori medi ricavati dalle 6 misure \pm deviazione standard.



Figura 3.22 Particolare di strumentazione WCA.

3.8 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE TENSILI

Le misure di resistenza meccanica permettono di studiare le risposte dei materiali a diversi tipi di sollecitazione. Ad esempio, quando un materiale è sottoposto ad una forza di trazione, può subire una deformazione di tipo elastico se al termine dell'applicazione della forza torna nella sua forma originaria, di tipo plastico in caso contrario, ovvero se rimane in uno stato deformato. L'entità di deformazione elastica che un materiale polimerico può tollerare dipende dalla sua struttura chimica, in quanto durante la trazione a livello microscopico le catene polimeriche si muovono rispetto alla loro posizione originaria; di conseguenza, quando la forza viene rimossa, se le catene polimeriche ritornano alla loro posizione originale il campione, macroscopicamente, assumerà nuovamente la sua forma iniziale. In caso di deformazione plastica, invece, le catene polimeriche si spostano in maniera irreversibile, assumendo nuove posizioni all'interno del reticolo: questa situazione comporta, come già detto, una deformazione permanente del campione a livello macroscopico.

Si definisce *stress* (tensione, σ) il rapporto tra lo sforzo normale N e l'area della sezione del provino a riposo A :

$$\sigma = \frac{N}{A}$$

e *strain* (deformazione, ε) l'allungamento del provino Δl , rapportato alla lunghezza iniziale l :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Durante la prova si misura il valore dell'allungamento in funzione del carico applicato. I risultati vengono poi elaborati e riportati in un diagramma che presenta in ascissa ε (%) ed in ordinata σ (MPa). Un andamento tipico della curva sforzo-deformazione, caratteristica di ogni materiale, è mostrato in Figura 3.23.

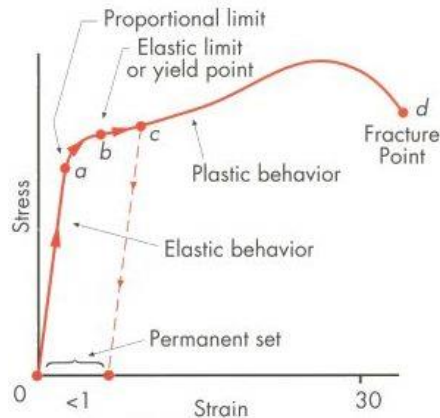


Figura 3.23 Esempio di curva sforzo-deformazione.

La prima parte di questa curva è sempre lineare: in corrispondenza di questo tratto, e fino ad un punto detto limite elastico (o punto di snervamento), il materiale segue la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

dove E è il modulo di Young, che corrisponde alla pendenza del tratto iniziale rettilineo della curva, anch'esso tipico di ciascun materiale. Dopo il punto di snervamento, la deformazione permane anche dopo la rimozione del carico, a causa dello scorrimento dei piani reticolari: il materiale subisce perciò una deformazione permanente. Infine, procedendo lungo la curva, si giunge in corrispondenza del massimo valore di resistenza raggiunto nel diagramma sforzo-deformazione, σ^B , superato il quale si manifesta sul provino un restringimento localizzato della sezione (strizione). Conseguentemente lo sforzo nominale diminuisce all'aumentare della deformazione fino al sopraggiungere della rottura, che si manifesta come la separazione, in due o più parti, del provino sollecitato. Questa descrizione è valida solamente per materiali duttili, poiché i materiali fragili presentano andamenti caratterizzati dal solo tratto rettilineo, che termina in corrispondenza del punto di rottura. Dal calcolo dell'area sottesa al tratto lineare e di quella sottesa all'intera curva è inoltre possibile ricavare informazioni sulla resilienza e sulla tenacità, definite rispettivamente come l'energia necessaria per deformare irreparabilmente il materiale e l'energia richiesta per portarlo a rottura.

Per quanto riguarda i dati ottenuti da queste prove, occorre tenere presente che essi risentono, oltre che del tipo di materiale utilizzato, anche delle condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, e delle condizioni sperimentali, come velocità di scorrimento, forma e dimensioni dei provini.

Le prove meccaniche sono state condotte utilizzando un dinamometro Instron 4465 con cella di carico 500 N. Lo strumento è costituito da una struttura rigida di base e una traversa mobile posta nella parte superiore (Figura 3.24).

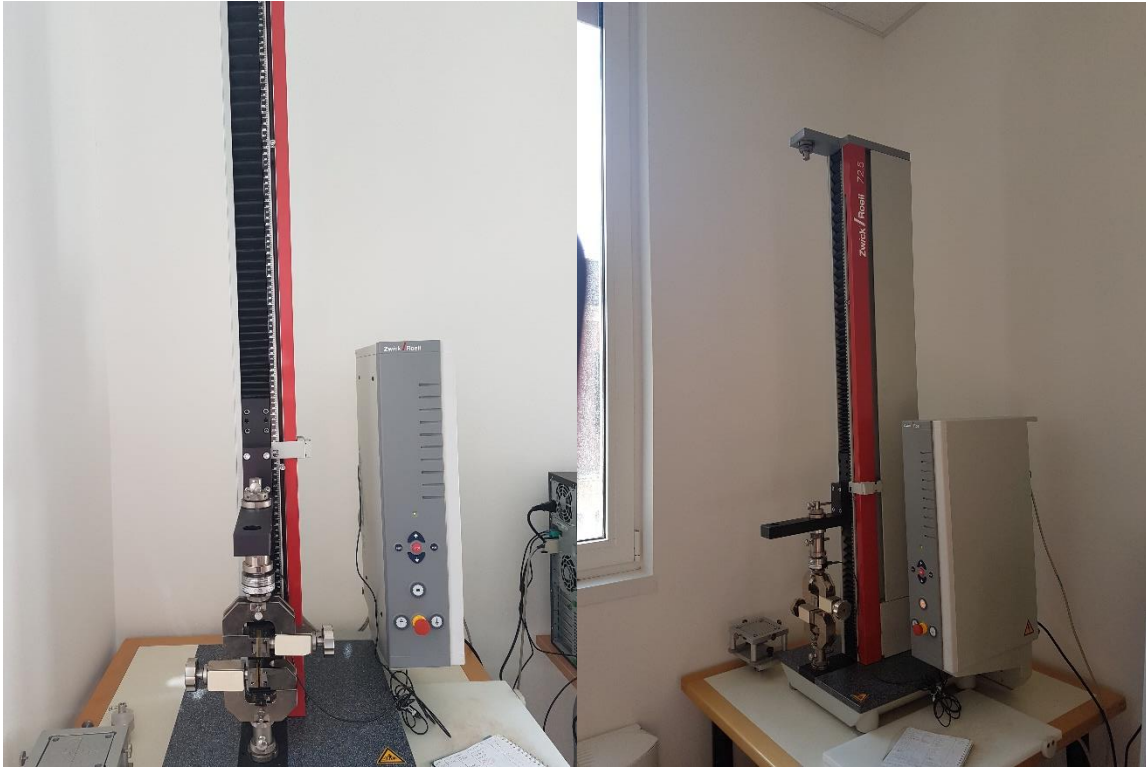


Figura 3.24 Dinamometro Instron 4465.

A partire dai film polimerici, sono state ottenute striscioline rettangolari dalle dimensioni di 5x40 mm, il cui spessore è stato misurato in tre punti diversi per mezzo di un micrometro: lo spessore utilizzato ai fini dell'analisi è stato ottenuto operando una media sulle tre misure. I provini sono stati dunque fissati per mezzo di agganci, in maniera tale da presentare un tratto utile di 20mm, e l'applicazione del carico è avvenuta tramite il movimento verso l'alto della struttura superiore; il valore della forza impressa viene misurato dalla cella di carico, mentre l'allungamento è determinato sulla base della distanza percorsa dalla traversa mobile.

Le prove sono state condotte a temperatura ambiente con velocità pari a 10 mm/min. Per ogni campione sono state effettuate misure su 6 provini diversi ed i valori di modulo elastico, tensione a rottura ed allungamento a rottura sono stati riportati come valore medio \pm deviazione standard delle sei prove.

3.9 MISURE DI PERMEABILITÀ

Le misure di permeabilità consentono di determinare le proprietà barriera di un dato materiale quando esso viene attraversato da uno specifico gas.

Questo è un aspetto molto importante soprattutto per il *packaging* alimentare, dove in base al bene da commercializzare si utilizzano diversi tipi di film, per garantire allo stesso tempo freschezza e resistenza durante il trasporto.

I gas utilizzati per le prove di permeabilità sono anidride carbonica, ossigeno e azoto che, essendo presenti nell'atmosfera, vengono a contatto sia con la confezione che con l'alimento:

- l'azoto viene utilizzato all'interno delle confezioni per prolungare la conservazione dei cibi; infatti, se all'interno dell'imballaggio entrasse ossigeno si instaurerebbero reazioni di ossidazione che conferirebbero al cibo un odore sgradevole;
- l'anidride carbonica e l'ossigeno sono invece presenti all'esterno della confezione, e pertanto è opportuno impedirne il passaggio all'interno della confezione stessa per evitare che il cibo marcisca.

La procedura seguita per effettuare i test di permeabilità si compone dei seguenti passaggi:

1) Misura dello spessore del film: mediante un misuratore digitale modello DMG Sample Thickness tester (Figura 3.25), collegato ad un computer, è stato dapprima misurato lo spessore del film. Una volta poggiato lo strumento sul film, vengono registrati un valore minimo, massimo e medio; i risultati riportati sono stati ottenuti operando una media di dieci misurazioni eseguite su dieci differenti punti della superficie del materiale polimerico a temperatura ambiente. Ciascuna misurazione è stata ripetuta per cinque volte, quindi su ogni campione sono state eseguite in totale cinquanta misure.

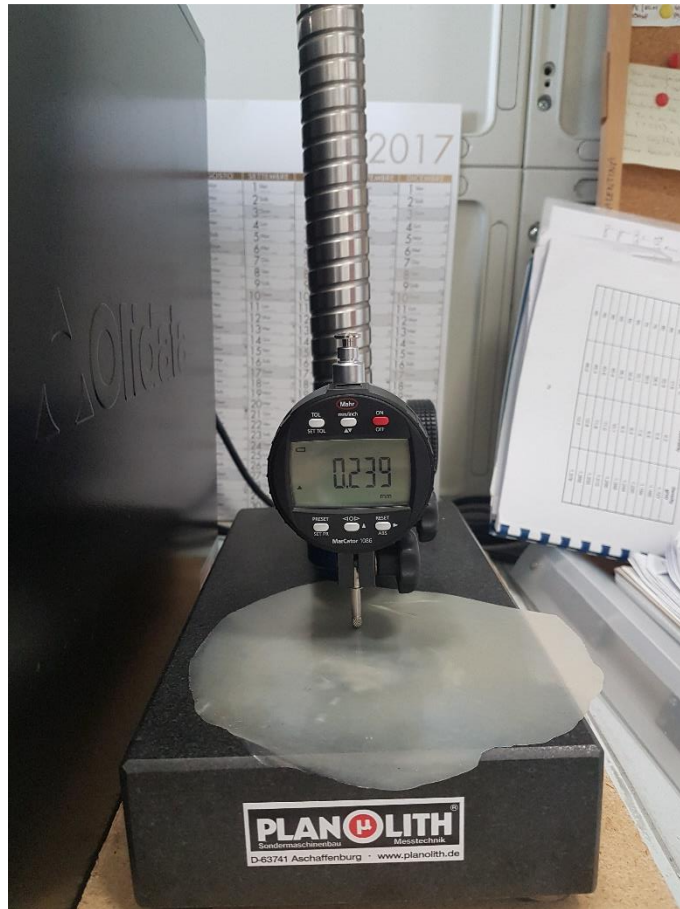


Figura 3.25 Misuratore digitale di spessore dei film.

Misure permeabilità dei film ai gas: le misure di permeabilità sono state eseguite utilizzando un permeabilmetro modello GDP-C della BruggerFeinmechanik (Figura 3.26), metodo manometrico, utilizzando come standard un film sottile di polietilene tereftalato (PET) puro di spessore pari a 100 micron.^[83,84]

Il permeabilmetro è costituito da 2 camere, che costituiscono la cella di permeazione, separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene applicata una differenza di pressione per valutare il passaggio di gas da una cella all'altra attraverso il film. 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 di una pompa da vuoto, per garantire una differenza di pressione tra le due camere. Una guarnizione in gomma consente inoltre di isolare le camere da infiltrazioni atmosferiche esterne.



Figura 3.26 Permeabilmetro modello GDP-C (BruggerFeinmechanik).

I campioni in esame, sotto forma di film circolari di 10 cm di diametro ed area complessiva di 78.5 cm^2 , sono stati inseriti tra la parte superiore e la parte inferiore della cella di permeazione, senza alcun pre-trattamento, alla temperatura di 23°C . Sono stati utilizzati gas *food grade*, ovvero caratterizzati da elevatissima purezza e completa assenza di umidità (0% RH), insufflati alla velocità di $100 \text{ m}^3/\text{min}$.

E' stato dunque possibile determinare, per ciascun gas, il valore di *Gas Transmission Rate* (*GTR*), cioè il valore di permeabilità al gas, espresso in $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm}$, dove *d* (day) indica la durata della prova e *atm* la pressione. In particolare, maggiore è la *GTR* relativa ad un determinato gas, maggiore è la permeabilità del film al gas stesso.

Oltre al valore della permeabilità può essere misurato il *time lag*, ovvero il tempo che il sistema impiega per arrivare al massimo regime di diffusione, dopo il quale la velocità di permeazione resta costante, la *costante di diffusione* (*D*) del gas attraverso il film, che esprime la velocità con cui il gas test diffonde attraverso il materiale polimerico e la *solubilità* (*S*) del gas nel film, che è un indice della modalità d'adsorbimento del permeante nel mezzo permeabile.

3.10 TEST DI DEGRADAZIONE IN COMPOST

Le prove di degradazione dei polimeri oggetto di studio sono state eseguite utilizzando il compost gentilmente fornito dalla società “Nuova Geovis S.p.A.” - Gruppo HERA di Sant’Agata Bolognese (BO), che gestisce lo smaltimento dei rifiuti.

I campioni, dal peso di circa 20-30mg, sono stati preparati tagliando quadrati di 1cm² a partire dai film precedentemente stampati. Tali campioni sono stati collocati all'interno di contenitori in cui era stato precedentemente inserito uno strato di compost, e poi ricoperti, a loro volta, da un ulteriore strato di materiale organico. Sono stati quindi aggiunti 2ml di acqua e i contenitori, chiusi parzialmente, sono stati a loro volta inseriti in un bagno incubatore contenente acqua distillata alla temperatura di 60°C e umidità relativa pari al 100% (Figura 3.27): l’acqua ha il compito di mantenere i campioni a temperatura costante durante tutto il processo degradativo.



Figura 3.27 Bagno incubatore per prove di compostabilità.

I 4 prelievi, effettuati in duplicato (al fine di avere una più corretta statistica sul risultato finale), sono stati programmati ad intervalli di tempo regolari, tenendo conto dell'andamento della degradazione. Prima di procedere con le misure di perdita di peso gravimetrico, tutti i campioni sono stati lavati con una soluzione al 70% di etanolo in acqua distillata, e lasciati ad asciugare per qualche giorno in essiccatore. I campioni sono stati inoltre analizzati mediante

NMR per valutare la composizione copolimerica, WAXS per determinare il rapporto amorfo/cristallino e osservati mediante microscopia SEM.

3.11 MICROSCOPIA ELETTRONICA (SEM)

I campioni sottoposti alle prove di compostaggio sono stati recuperati e analizzati tramite microscopia a scansione elettronica (SEM). Il SEM è un tipo di microscopio che non sfrutta, come sorgente di radiazioni, fotoni luminosi, bensì un fascio di elettroni focalizzati che posseggono un potere investigativo, in termini di risoluzione, molto elevato (nell'ordine di frazioni di nanometro). Questo fascio elettronico (fascio primario), emesso da una sorgente mobile, viene pilotato (punto dopo punto, riga dopo riga) su una piccola zona rettangolare di campione. Nell'interazione campione-particella vengono emessi diversi tipi di particelle, tra cui gli elettroni secondari, che vengono catturati da un detector, convertiti in segnale elettrico, e trasdotti in un'immagine in bianco e nero ad elevata risoluzione e grande profondità di campo.

Le parti principali di cui si compone la strumentazione SEM (Figura 3.28) sono: una sorgente d'illuminazione (un cannone elettronico che sfrutta o l'emissione termoelettrica o l'emissione per effetto di campo), un sistema per il vuoto spinto, una o più lenti elettromagnetiche, alcuni deflettori, una lente obiettivo, un detector rilevatore di segnale, un sistema trasduttore che trasforma il segnale elettrico in immagini, ed una camera porta-campioni.



Figura 3.28 Strumentazione SEM.

I campioni, costituiti da film polimerici degradati, sono stati fissati su supporti di alluminio, chiamati *stub*, per mezzo di un nastro adesivo a base grafite, il quale possiede le caratteristiche di conduttività adatte per la prova. Sul provino così realizzato è stato depositato un sottile strato di oro tramite "*sputtering*" in vuoto, al fine di migliorare la conduttività (Figura 3.29). Per la deposizione è stato usato un metallizzatore Emitech K550 (Quorum Technologies, UK).



Figura 3.29 Campioni polimerici prima e dopo *sputtering*.

CAPITOLO 4

RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati di caratterizzazione dell'omopolimero PHF-CE, del copolimero P(HFTEF)-CE, e dei blocchetti ossidril-terminati (PHF-OH e PTEF-OH) da cui sono stati sintetizzati secondo le metodologie descritte nel Capitolo 3.

4.1 CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE

I polimeri ottenuti presentano caratteristiche diverse già alla vista: infatti, mentre l'omopolimero PHF-OH risulta bianco, il copolimero P(HTEF)-OH si presenta di color miele.

La struttura chimica e la composizione effettiva sono state determinate tramite analisi $^1\text{H-NMR}$; lo spettro ottenuto sia per l'omopolimero che per il copolimero risulta coerente con la struttura prevista, permettendo di escludere quindi la presenza di reazioni secondarie durante la polimerizzazione.

Lo spettro in Figura 4.1 mostra i segnali caratteristici dell'omopolimero PHF-OH.

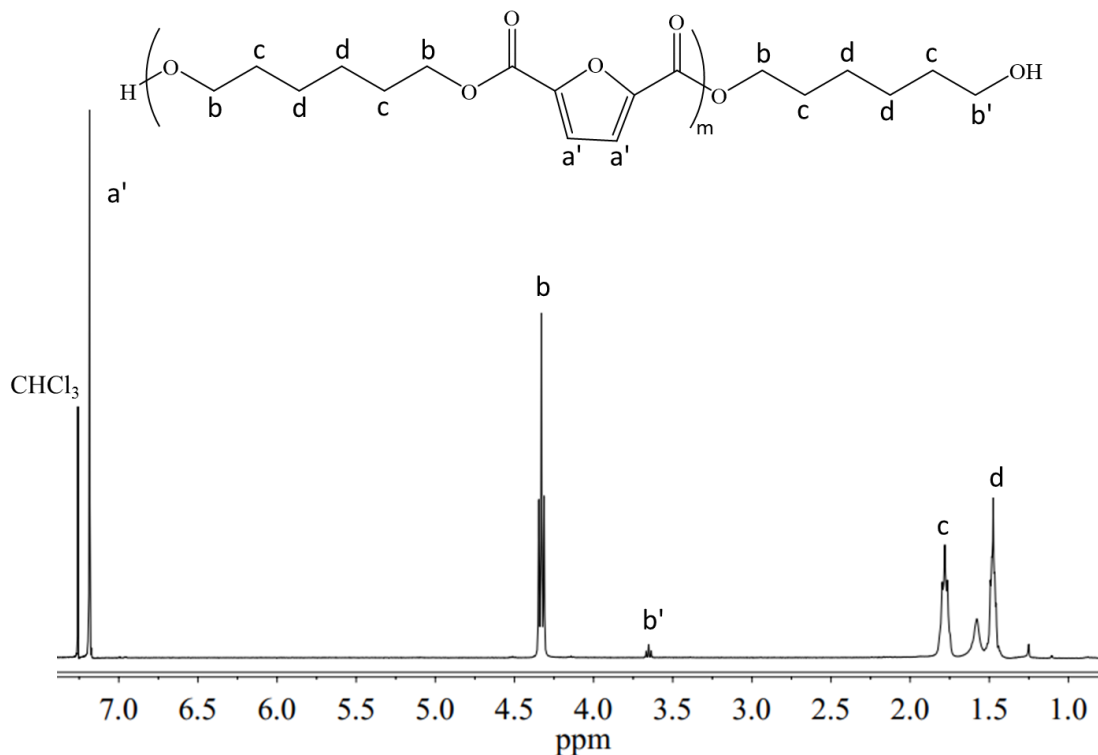


Figura 4.1 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PHF-OH con attribuzione dei picchi.

A δ 7.20 ppm si registra il segnale dei protoni aromatici dell'anello furanico (a'). Nella zona compresa tra δ 1.48-4.35 ppm troviamo invece i segnali caratteristici della sub-unità glicolica; in particolare i protoni in α all'ossigeno estereo (b) cadono a campi più bassi δ 4.33 ppm, mentre a δ 1.78 e 1.48 ppm si trovano i segnali ascrivibili ai metileni interni a questa sub-unità (c, d). Nello spettro è inoltre rilevabile la presenza di un altro picco a 3.68 ppm ascrivibile ai protoni metilenici in alfa ai gruppi ossidrilici terminali (b').

In Figura 4.2 si può osservare lo spettro caratteristico del blocchetto idrossil terminato PTEF-OH.

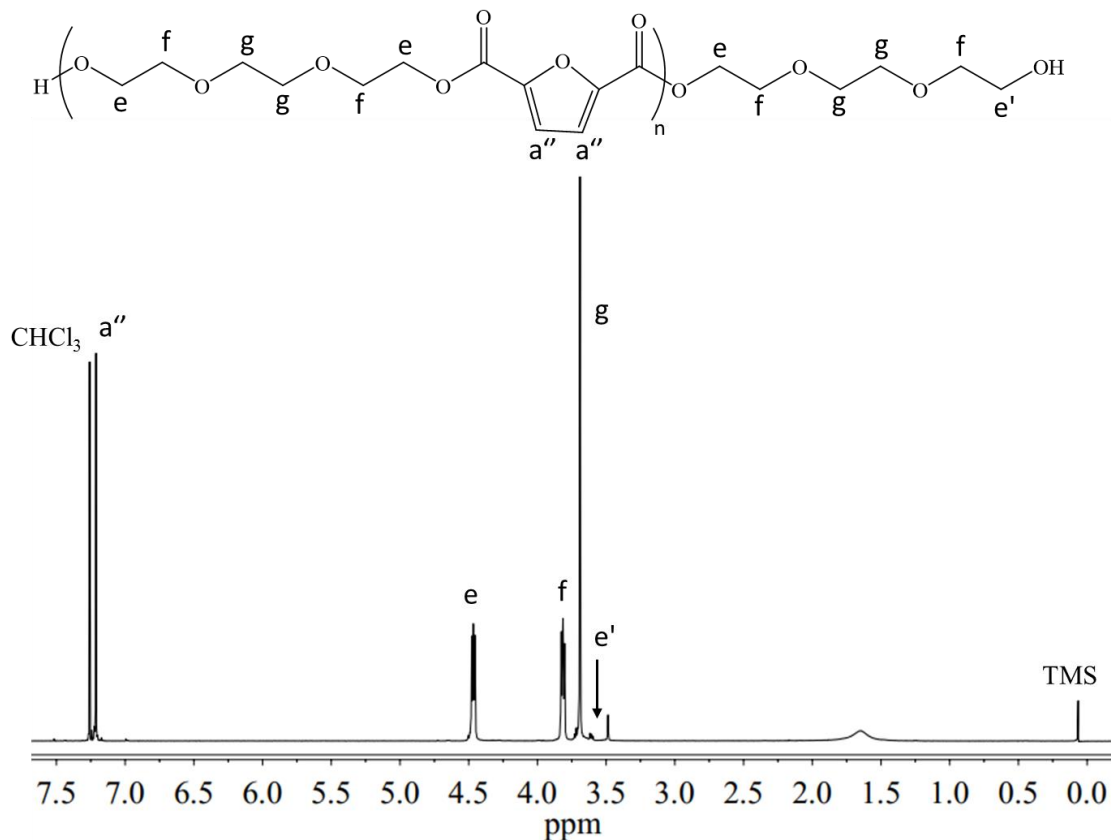


Figura 4.2 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PTEF-OH con attribuzione dei picchi.

In questo caso i segnali dei protoni aromatici si registrano a δ 7.20 ppm (a''). Nella zona compresa tra δ 3.60-4.50 ppm troviamo invece i segnali caratteristici della sub-unità glicolica; in particolare i protoni in α all'ossigeno estereo (e) cadono a δ 4.50 ppm, mentre a δ 3.70 e 3.80

ppm si trovano i segnali ascrivibili ai metileni interni a questa sub-unità (g, f). Nello spettro è inoltre rilevabile la presenza di un altro picco a 3.60 ppm ascrivibile ai protoni metilenici in alfa ai gruppi ossidrilici terminali (e').

Dagli spettri ¹H-NMR del PHF-OH e del PTEF-OH è stato calcolato il grado di polimerizzazione (DP) e quindi il peso molecolare (M_n). Tale informazione si rende necessaria per poi calcolare la quantità di HDI da aggiungere per la reazione di *chain extension*. Allo scopo, si è fatto riferimento agli integrali dei picchi delle subunità glicoliche interne e quelle esterne, applicando la seguente formula:

$$DP = \left[\frac{(I_{int})/2}{I_{est}} \cdot 2 \right] + 1$$

dove:

I_{Int}= integrale del picco b per il PHF-OH, e del picco e per il PTEF-OH

I_{Est}= integrale del picco b' per il PHF-OH, e del picco e' per il PTEF-OH

Una volta calcolato il DP (23.3 per il PHF-OH e 17.4 per il PTEF-OH), si è ricavato il peso molecolare (M_n):

$$M_n = DP \times W_{u.r} + W_{glicole}$$

dove:

W_{u,r}= peso unità ripetitiva

W_{glicole}= peso glicole

M_n è risultato rispettivamente pari a 5668 e 4860 g/mol per il PHF-OH e per il PTEF-OH.

In Figura 4.3 invece viene rappresentato lo spettro ¹H-NMR relativo al copolimero multi-blocco P(HTEF)-CE.

Lo spettro del copolimero evidenzia la presenza dei picchi caratteristici dei due omopolimeri idrossil terminati di partenza; in aggiunta sono presenti i tre picchi relativi all'estensore di catena (HDI): a δ 3.10 ppm il segnale dei protoni metilenici in α all'azoto (z); a δ 1.20 ppm il segnale dei protoni metilenici interni alla catena carbonilica del HDI (w, y).

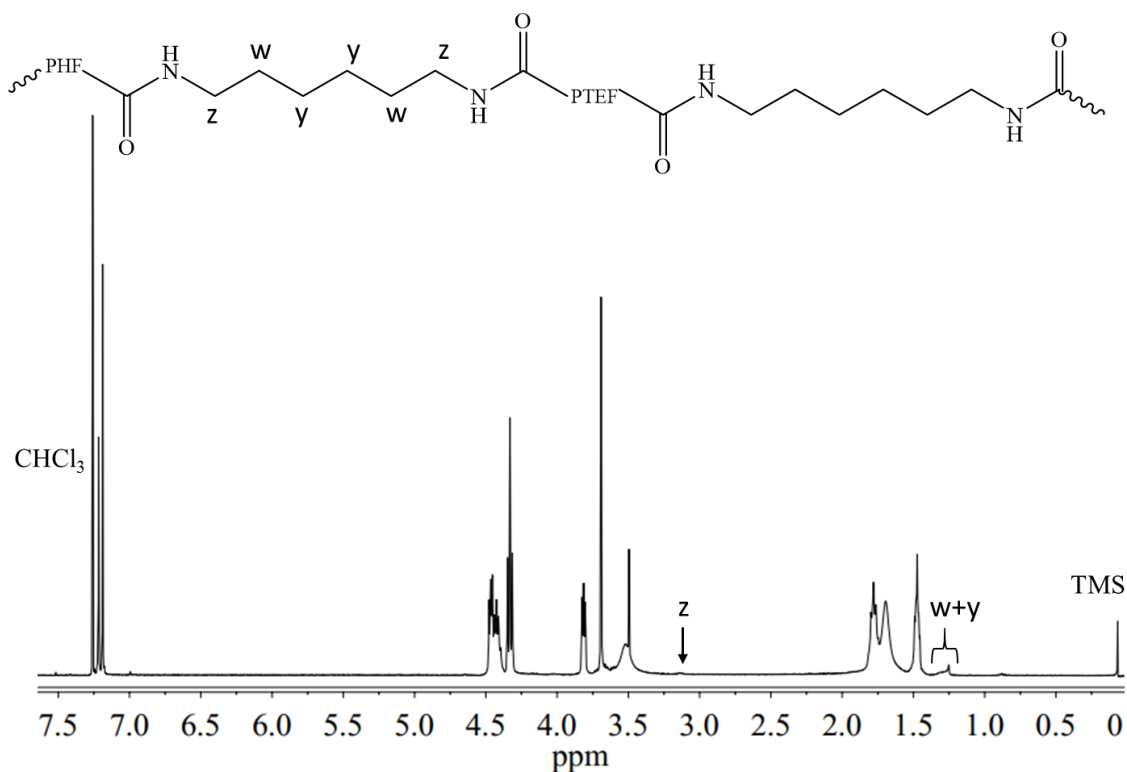


Figura 4.3 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del P(HTEF)-CE con attribuzione dei picchi.

La composizione effettiva del copolimero P(HFTEF)-CE è stata calcolata dall'area sottesa ai picchi b ed e, relativi rispettivamente alle subunità esametilene e trietilene. Infine, la quantità di HDI effettivamente entrata in catena, calcolata dal rapporto dell'intensità del picco z rispetto all'integrale b per il PHF-CE e alla somma delle aree dei picchi b ed e per il P(HFTEF)-CE, è risultata di circa il 3% in ambo i casi.

Tabella 4.1 Dati di caratterizzazione molecolare, strutturale e superficiale.

Polimero	HF (mol %)	HF (wt%)	η (dl/g)	X_c (%)	WCA (°)
PHF-CE	100	100	1.43	50±2	109±1
P(HFTEF)-CE	57.5	54.4	1.52	21±3	100±2

I campioni sintetizzati non sono risultati solubili nei solventi comunemente usati come eluenti per la determinazione del peso molecolare tramite tecniche cromatografiche. Si è pertanto valutato la viscosità intrinseca degli stessi, tramite misure di viscosità in soluzione diluita (vedi

Paragrafo 3.6). In Tabella 4.1 sono riassunti i risultati relativi ad ogni campione. Com'è possibile notare, per entrambi i polimeri il valore di η è risultato alto e confrontabile ad indicare l'ottimizzazione del processo di sintesi.

In Tabella 4.1 sono inoltre riportati i valori di angolo di contatto ottenuti per il PHF-CE e per il P(HFTEF)-CE. Possiamo notare come l'introduzione dei due atomi di ossigeno etero nella subunità glicolica determini una diminuzione di WCA di circa 10° nel copolimero multi-blocco. Tale risultato evidenzia una maggiore idrofilicità e quindi migliore bagnabilità del P(HTEF)-CE rispetto al PHF-CE.

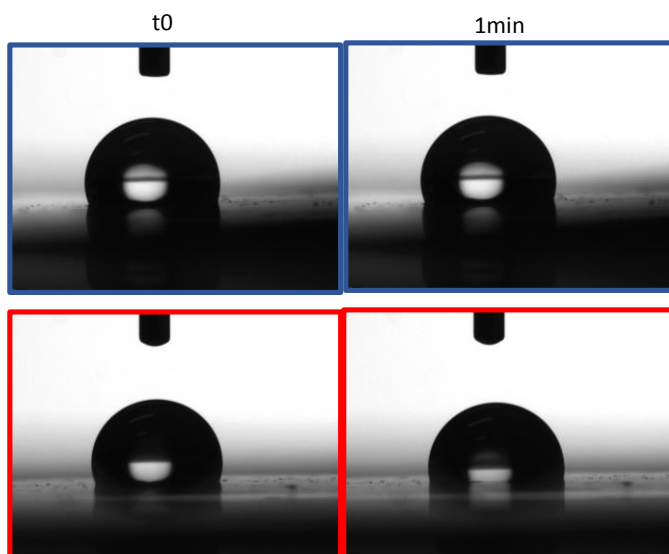


Figura 4.4 Immagini dell'angolo di contatto per i due campioni *chain* estesi PHF-CE (riquadro blu) e P(HFTEF)-CE (riquadro rosso), subito dopo la deposizione della goccia (t_0) e dopo un minuto (1min).

4.2 CARATTERIZZAZIONE TERMICA

Tramite analisi termogravimetrica (TGA), condotta in atmosfera inerte di azoto, sono state determinate le temperature di decomposizione termica, corrispondenti al 5% della perdita di peso ($T_{5\%}$) e di massima velocità di degradazione (T_{max}). La conoscenza di questi dati è fondamentale poiché consente di processare il materiale senza incorrere in problemi legati a processi di degradazione termica.

In Figura 4.4 e in Tabella 4.2 sono rispettivamente riportati le curve TGA e i valori di $T_{5\%}$ e T_{max} , per i due campioni *chain* estesi, PHF-CE e P(HFTEF)-CE. I risultati ottenuti evidenziano

un'ottima stabilità termica di entrambi i materiali oggetto della presente Tesi, essendo la $T_{5\%}$ per entrambi superiore a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tuttavia, come indicato dai valori di $T_{5\%}$, l'introduzione della subunità trietilene glicole nella catena polimerica principale fa sì che il processo di degradazione termica cominci a temperatura più bassa, suggerendo che in questa fase i processi degradativi coinvolgano principalmente gli atomi di ossigeno etero, non presenti nei segmenti HF. A temperatura più alta, in particolare quando la perdita di peso è massima, non si osservano differenze significative: T_{max} uguale per entrambi i polimeri ($407\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tale evidenza suggerisce che in questa fase il processo di decomposizione coinvolge subunità presenti in entrambe le unità ripetitive, probabilmente i gruppi esterei $-\text{COOR}-$. Per entrambi i polimeri si raggiunge una perdita del 100% anche in atmosfera inerte (N_2).

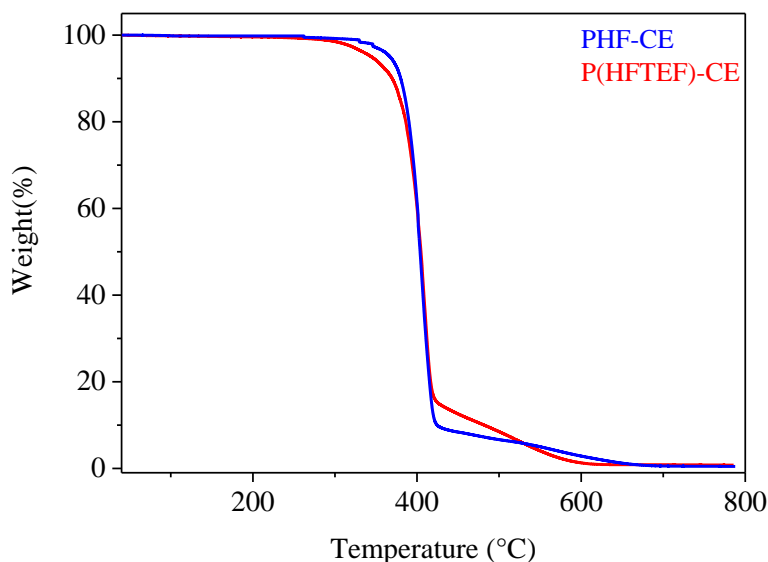


Figura 4.5 Curve termogravimetriche in N_2 dei polimeri multiblocco.

Il comportamento termico dei campioni in forma di film oggetto della presente Tesi è stato studiato dopo 30 giorni di permanenza a temperatura ambiente dopo stampaggio dal fuso. Questo accorgimento è necessario per uniformare la storia termica dei materiali in esame, caratterizzati da una temperatura di transizione vetrosa inferiore a T_{amb} .

In Tabella 4.2 sono riportati i dati di prima e seconda scansione per i film ottenuti per pressofusione di tutti i materiali oggetto della presente Tesi. In Figura 4.6 sono riportate le curve calorimetriche dei film dei polimeri *chain* estesi (I e II scan) insieme ai tracciati DSC degli stessi sottoposti a stiramento meccanico (I scan).

In tabella 4.2 sono riportati anche i dati calorimetrici di I e II scansione calorimetrica dei prepolimeri idrossil terminati in polvere: come si può notare entrambi i prepolimeri idrossil-terminati sono semicristallini in prima scansione, con T_g pari rispettivamente a 20 e 11 °C e T_m di 147 °C ($\Delta H_m = 51$ J/g) e 76 °C ($\Delta H_m = 35$ J/g) per il PHF-OH e il P(TEF)-OH. E' evidente quindi che l'introduzione di due atomi di ossigeno etero nella subunità glicolica determini una riduzione sia della rigidità di catena (diminuzione di T_g) che della capacità a cristallizzare (diminuzione di T_m e ΔH_m). Quest'ultimo effetto è confermato anche dai dati di II scan che evidenziano come il PHF-OH non riesca ad essere temprato nel suo stato amorfo tramite rapido raffreddamento dal fuso (mostra sia il fenomeno di transizione vetrosa che quello di fusione), mentre il PTEF-OH, sottoposto allo stesso trattamento termico, riesce ad essere bloccato nello stato disordinato (mostra solo lo step della transizione vetro-gomma).

Per quanto riguarda i risultati ottenuti sui campioni multiblocco, anche in questo caso, i tracciati calorimetrici di prima scansione (Figura 4.6) sono tipici di materiali semicristallini: oltre alla variazione endotermica della linea di base associata alla transizione vetrosa, si evidenziano due endoterme di fusione a temperature più alte. Nell'omopolimero *chain* esteso PHF-CE non si rilevano variazioni importanti rispetto al blocchetto idrossil-terminato PHF-OH. La copolimerizzazione, invece, ha un forte effetto sulla capacità a cristallizzare dei segmenti TEF che viene praticamente soppressa nel copolimero multiblocco, il cui tracciato DSC non presenta picchi endotermici riconducibili alla fusione dei cristalli di PTEF, al contrario, la curva calorimetrica del P(HFTEF)-CE è molto simile a quella del PHF-CE. Inoltre, è interessante notare come i valori di T_m dei polimeri *chain* estesi PHF-CE e P(HFTEF)-CE, per entrambi i fenomeni di fusione (a 55 e 140 °C), non presentino importanti variazioni a conferma della natura multiblocco del copolimero. L'effetto della copolimerizzazione è però evidente se si prendono in esame i calori associati (ΔH), in particolare quello dell'endoterma a più alta temperatura, che passa da 44 J/g nell'omopolimero a 20 J/g nel copolimero. Tale diminuzione è dovuta sia alla riduzione per unità di massa dei segmenti cristallizzabili HF, che alla presenza delle co-unità TEF che ostacolano il ripiegamento dei segmenti HF e quindi la formazione dei cristalli.

Sorprendentemente, il valore di ΔH associato all'endoterma a 55 °C non varia per effetto della copolimerizzazione (3 J/g per entrambi i polimeri). Tale risultato sembra suggerire che la sua origine sia indipendente dalla subunità glicolica: esametilene vs. trietilene.

Allo scopo di chiarire la natura dei due picchi endotermici rilevati nei materiali *chain* estesi, si è ricorso all'analisi diffrattometrica XRD (discussa di seguito).

Come noto, un materiale parzialmente cristallino mostra generalmente un comportamento diverso rispetto al suo analogo completamente amorfo. Sebbene in letteratura siano riportati risultati contrastanti ^[85] si ritiene che la cristallinità agisca come punti di reticolazione fisici, provocando un aumento dei valori di T_g . Pertanto, per studiare la dipendenza della transizione vetrosa dalla composizione, è opportuno esaminare il fenomeno in totale assenza di cristallinità. Allo scopo, si è fatto riferimento ai tracciati DSC ottenuti tramite quenching dal fuso (II scan in Figura 4.6 e Tabella 4.2). Come previsto, la struttura chimica gioca un ruolo importante anche sulla velocità di cristallizzazione dal fuso: infatti, mentre la curva DSC di II scan dell'omopolimero è molto simile a quella di prima scansione, la risposta calorimetrica del copolimero multiblocco varia sensibilmente dopo quenching dal fuso. In particolare, il P(HFTEF)-CE in seconda scansione, oltre allo step della transizione vetrosa a 13 °C e al picco di fusione a 136 °C, presenta un'esoterma di cristallizzazione a temperatura intermedia ($T_c = 63$ °C). La presenza di un picco esotermico tra T_g e T_m indica che le catene polimeriche, una volta superata la temperatura di transizione vetrosa, sono in grado di organizzarsi in strutture cristalline che poi fondono a temperatura più alta. Tuttavia, essendo $\Delta H_m > \Delta H_c$, si può dedurre che nemmeno il copolimero P(HFTEF)-CE è stato temprato completamente con il trattamento termico applicato.

Nonostante la natura semicristallina, un confronto delle temperature di transizione vetro-gomma dei due polimeri *chain* estesi, analogamente a quanto evidenziato per i due blocchetti idrossil-terminati, indica l'effetto di aumento della mobilità di catena in seguito all'introduzione di sub-unità trietilene. Di conseguenza, la T_g del copolimero risulta intermedia rispetto ai valori evidenziati per i due blocchi costituenti il materiale finale: $T_{g \text{ PTEF-OH}} < T_{g \text{ P(HFTEF)-CE}} < T_{g \text{ PHF-OH}}$.

Per quanto riguarda i film sottoposti a stiramento meccanico, come è possibile notare dai risultati in Tabella 4.2 e dalle curve di Figura 4.6, lo stretching non determina sostanziali variazioni nelle transizioni termiche nell'omopolimero, mentre comporta un leggero aumento del calore di fusione (ΔH_m) nel copolimero, ad indicare per quest'ultimo un'ulteriore cristallizzazione delle catene polimeriche per stiramento.

Tabella 4.2 Dati di caratterizzazione termica ottenuti mediante TGA e DSC.

Polimero	T _{5%} °C	T _{max} °C	I SCAN				II SCAN					
			T _g °C	Δc _p J/g*°C	T _m °C	ΔH _m J/g	T _g °C	Δc _p J/g*°C	T _c °C	ΔH _c J/g	T _m °C	ΔH _m J/g
PHF-OH			20	0.165	54 147	5 51	18	0.122	-	-	145	40
PTEF-OH			11	0.243	76	35	9	0.550	-	-	-	-
PHF-CE	360	407	19	0.084	55 140	3 44	18	0.155	-	-	141	38
P(HFTEF)-CE	330	407	7	0.364	54 135	3 20	13	0.416	63	7	136	17
PHF-CE*			20	0.127	48 141	3 49	18	0.198	-	-	140	35
P(HFTEF)-CE*			8	0.267	47 138	2 30	13	0.318	-	-	136	16

*film after stretching

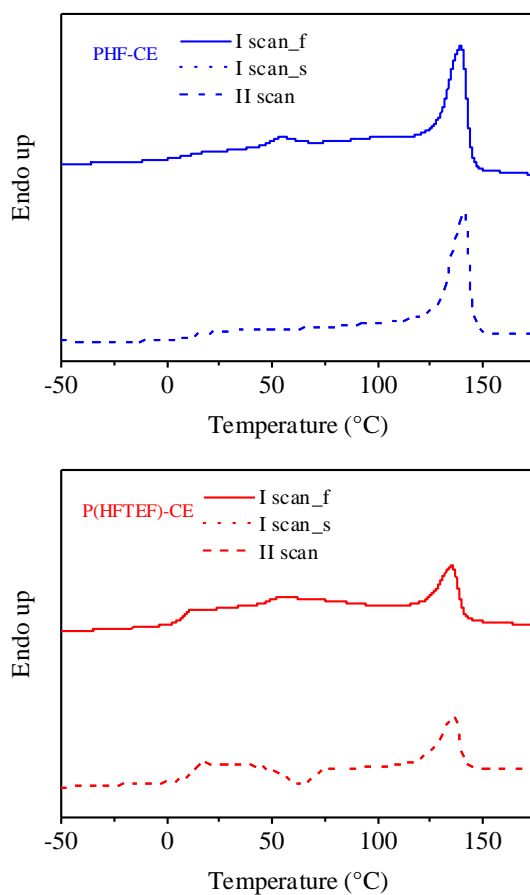


Figura 4.6 Curve calorimetriche dei polimeri multiblocco: I scan e II scan del film tal quale (f) e I scan del film dopo stretching meccanico (s).

Per studiare l'origine delle endoterme evidenziate tramite analisi calorimetrica, e quindi determinare il tipo di fasi ordinate presenti nei polimeri in esame, si è ricorso all'analisi diffrattometrica ai raggi X ad alto angolo (WAXS). I diagrammi di diffrazione dei film insieme alle fibre stirate del PHF-CE e del P(HFTEF)-CE sono riportati in Figura 4.6.

I profili dei film sono tipici di materiali semicristallini e contengono alcuni riflessi ben definiti, caratteristici della porzione ordinata del materiale, sovrapposti a una linea di base a campana, dovuta alla frazione di materiale amorfo. Si può osservare come gli spettri dei due film presentino un profilo molto simile, ad indicare lo stesso tipo di struttura cristallina in entrambi i materiali: il reticolo cristallino del PHF.

Tuttavia, come risulta evidente dai diffrattogrammi di Figura 4.7, il rapporto tra i riflessi della porzione cristallina e la campana dell'amorfo varia sensibilmente nel copolimero multiblocco. In particolare, come indicato dai valori di X_c calcolati dagli spettri WAXS del PHF-CE e P(HTEF)-CE e riportati in Tabella 4.1, il grado di cristallinità diminuisce sensibilmente per effetto della copolimerizzazione. Tale risultato è in linea con la diminuzione, nel copolimero, dell'entalpia di fusione (ΔH_m) associata al picco a più alta temperatura (≈ 140 °C), rilevata tramite analisi calorimetrica.

Considerato questo scenario, il picco endotermico a più bassa temperatura nel tracciato DSC (≈ 50 °C) potrebbe essere dovuto alla fusione di cristalli con lo stesso tipo di reticolo, ma caratterizzati da un più basso grado di perfezione. Tale ipotesi però non chiarisce il motivo per cui l'area sottesa a questa curva, e quindi l'entalpia associata al processo, sia indipendente dalla composizione (Tabella 4.2). Al fine di chiarire questo aspetto, sono stati studiati anche i diffrattogrammi ottenuti dai film precedentemente sottoposti a stiramento meccanico. Come è possibile vedere dagli spettri riportati in Figura 4.7, i profili WAXS di entrambi i campioni sottoposti a stretching cambiano radicalmente rispetto alla situazione iniziale evidenziando due picchi, ben definiti e piuttosto ampi, a 16 e 24 ° in 2θ . Questo tipo di spettro suggerisce la presenza di zone con un ordine di tipo 2-D, generalmente definita come mesofase. Studi precedentemente condotti dal gruppo di ricerca presso cui è stata svolta la presente Tesi, hanno messo in luce come la presenza di anelli mesogenici, sia aromatici (come quelli furanici e tiofenici) che alifatici (come il cicloesano), possa dare origine a strutture di questo tipo [24,25,86,87] la cui presenza si manifesta nel tracciato DSC come picco endotermico di piccola

entità a temperatura compresa tra T_g e T_m , e da origine a spettri WAXS analoghi a quelli ottenuti per stiramento dei polimeri multiblocco PHF-CE e P(HFTEF)-CE. E' importante sottolineare che la formazione di questa fase ordinata bidimensionalmente non sia indotta per stiramento: le curve DSC dei campioni prima e dopo stiramento meccanico presentano entrambe il picco endotermico a 50 °C attribuito all'isotropizzazione della mesofase. La variazione che si vede nel profilo diffrattometrico in seguito a stretching del film, invece, può essere attribuito all'orientamento per stiramento delle zone mesofasiche già presenti nel film ottenuto per pressofusione.

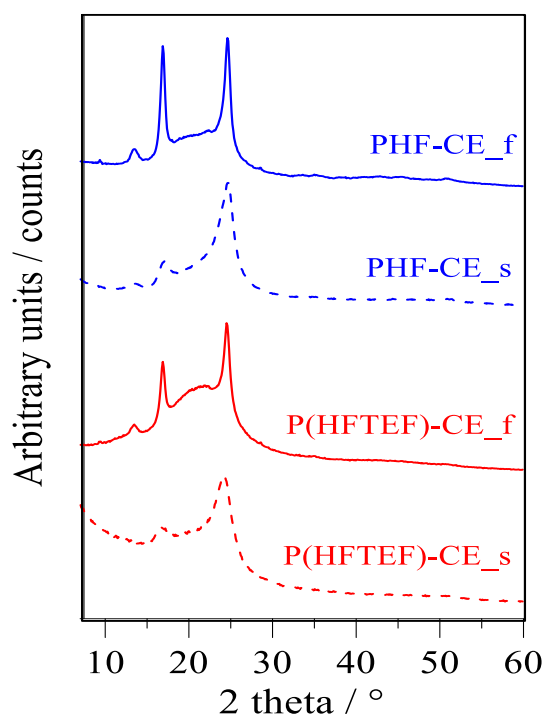


Figura 4.7 Diagrammi di diffrazione del PHF-CE e del P(HFTEF)-CE: film tal quali (f) e film stirato (s).

4.3. CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

Le proprietà meccaniche sono state misurate su film sottili di forma rettangolare di dimensione 5 X 50 mm (lunghezza del tratto utile = 20mm) e di spessore di circa 100 μ m. Sono state effettuate prove a trazione a velocità costante, misurando la variazione di sforzo in funzione della deformazione.

In Tabella 4.4 sono raccolti i valori di modulo elastico (E), tensione (σ_B) ed allungamento (ϵ_B) a rottura, mentre in Figura 4.8 sono riportate le relative curve *stress-strain*.

Tabella 4.3 Valori delle proprietà meccaniche: modulo elastico (E), tensione a rottura (σ_B) e allungamento percentuale a rottura (ϵ_B).

Polimero	E(MPa)	σ_B(MPa)	ϵ_B(%)
PHF-CE	738±34	32±3	180±41
P(HFTEF)-CE	215±12	26±2	704±65

I materiali analizzati presentano entrambi T_g inferiore a temperatura ambiente, che conferisce elasticità alla catena polimerica, ed una fase cristallina, anche se in percentuali molto diverse, che è invece responsabile della rigidità del materiale. È inoltre noto che il comportamento meccanico è strettamente legato a fattori come:

- Quantità di fase cristallina presente, all'aumentare della quale aumenta il modulo elastico e diminuisce l'allungamento a rottura;
- Flessibilità della catena, proporzionale in maniera diretta all'allungamento a rottura e inversamente al modulo elastico;

Le prove di trazione evidenziano chiaramente come l'introduzione di co-unità PEG-like flessibili comporti una consistente variazione delle proprietà meccaniche. In particolare, l'allungamento a rottura risulta notevolmente incrementato, con valori che raggiungono il 700% nel caso del copolimero rispetto al 200% dell'omopolimero. Occorre tenere presente che il valore di ϵ_B del campione PHF-CE risulta comunque piuttosto elevato, grazie alla presenza dell'estensore di catena HDI che funge da snodo. È possibile notare anche una notevole diminuzione del modulo elastico nel caso del copolimero, di quasi quattro volte inferiore rispetto all'omopolimero, mentre per quanto riguarda la tensione a rottura non si osservano differenze di particolare rilievo.

In entrambi i casi, è possibile notare la presenza di snervamento, alla tensione di 30 MPa nel caso di PHF-CE, di 8 MPa nel caso di P(HFTEF)-CE.

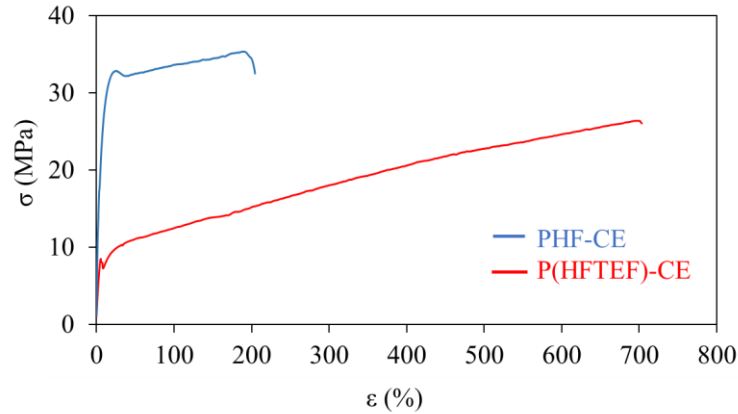


Figura 4.8 Curve *stress-strain* dei polimeri multiblocco PHF-CE e P(HFTEF)-CE.

4.4 PROPRIETÀ BARRIERA

Le prove di permeabilità sono state eseguite a 23°C, utilizzando i film polimerici ottenuti per pressofusione, ai seguenti gas puri: N₂, O₂, e CO₂. I valori di permeabilità, espressi come Gas Transmission Rate (GTR), sono riportati in Tabella 4.4 e mostrati in Figura 4.9. In Figura 4.9, a titolo di confronto, sono riportati anche i valori di GTR all'ossigeno e all'anidride carbonica di polimeri commerciali ampiamente utilizzati nel mercato del *food packaging* flessibile, insieme ad altri poliesteri sintetizzati presso il gruppo di ricerca della Prof. Lotti.

Tabella 4.4 Valori di permeabilità (GTR) a diversi tipi di gas del PHF-CE e del P(HFTEF)-CE.

Polimero	GTR CO ₂	GTR O ₂	GTR N ₂
	cm ³ cm m ⁻² day ⁻¹ atm ⁻¹	cm ³ cm m ⁻² day ⁻¹ atm ⁻¹	cm ³ cm m ⁻² day ⁻¹ atm ⁻¹
PHF-CE	0.889	0.237	0.023
P(HFTEF)-CE	0.510	0.190	0.008

Dall'analisi dei risultati si nota subito come il copolimero presenti valori di permeabilità più bassi rispetto all'omopolimero per tutti i tre i gas in esame: CO₂, O₂, N₂. Tale risultato è particolarmente sorprendente se si considera che il film di P(HFTEF)-CE è molto meno cristallino della pellicola di PHF-CE (Tabella 4.1). Di conseguenza, i bassissimi valori di permeabilità

non possono essere messi in relazione ad un maggior contenuto di fase cristallina nel copolimero multiblocco. Inoltre, considerando la diminuzione di T_g nel copolimero, conseguente alla maggiore mobilità di catena impartita dai segmenti PEG-like delle subunità trietilene, il miglioramento delle *performance* barriera non può neppure essere correlato a una fase amorfa più rigida, e cioè caratterizzata da un più basso volume libero.

Come ampiamente descritto in letteratura, le eccezionali proprietà barriera dei polimeri contenenti l'anello furanico sono state imputate all'impedimento del movimento di "flipping" dell'anello^[88], nonché agli scarsi movimenti locali sotto T_g ^[89]. Inoltre, come suggerito più recentemente da Araujo e al., le elevate proprietà barriera possono essere ricondotte all'instaurarsi di interazioni C–H···O fra segmenti di catena polimerica adiacenti.^[90]

Oltre alle ragioni sopramenzionate, si ritiene che i risultati sperimentali possano essere spiegati sulla base di una struttura ordinata bidimensionalmente, la cosiddetta mesofase. Quest'ultima conferisce al materiale una risposta simile a quello dei polimeri liquido-cristallini, aventi come noto eccezionali proprietà barriera. Nei polimeri oggetto della presente Tesi, caratterizzati dalla simultanea presenza di unità rigide (anello furanico) e segmenti flessibili (catene alifatiche lineari), si assiste, come evidenziato dalle analisi calorimetriche e diffrattometriche, all'organizzazione dei gruppi rigidi in domini 2D (Figura 4.9). Tale assetto determina un impaccamento molto compatto delle macromolecole che quindi ostacolano in modo molto efficace il passaggio di penetranti. In questo contesto, i più bassi valori di GTR registrati per il copolimero sembrano indicare che in questo campione, caratterizzato da un minore grado di cristallinità, le catene polimeriche diano luogo ad una frazione maggiore di mesofase, che è più prestante in termini di barriera ai gas rispetto alla fase cristallina ordinata tridimensionalmente. Inoltre, la presenza di atomi di ossigeno etero nei segmenti TEF, determina un aumento delle interazioni C–H···O fra segmenti di catena polimerica adiacenti.

Da sottolineare i bassi valori di GTR relativi all'ossigeno e all'azoto, che rendono il copolimero in esame un interessante candidato per il confezionamento alimentare sotto atmosfera modificata (MAP). L'ossigeno, infatti, dà luogo a fenomeni di ossidazione, con conseguente deperimento delle caratteristiche chimico-fisiche e organolettiche dell'alimento confezionato. Mantenere un basso valore di GTR all'O₂ significa ostacolare il processo di permeazione di tale gas attraverso la membrana polimerica e quindi limitare i processi di ossidazione dell'ali-

mento. Dall'altra parte, l'azoto permette di creare un'atmosfera inerte all'interno dell'imballaggio evitandone il collasso, per questo è importante che la sua percentuale all'interno della confezione non si modifichi. Per tutti i campioni in esame, il gas che diffonde più velocemente attraverso il film è risultato essere l'anidride carbonica. Tale risultato è da correlare alla maggiore solubilità di questo gas nella matrice polimerica nonché alla minore diffusività, che sono dovute alle sue maggiori dimensioni. E' interessante notare che il rapporto GTR_{CO_2}/GTR_{O_2} è più basso nel caso del copolimero: il risultato può essere spiegato sulla base della maggiore polarità del copolimero dovuta alla presenza degli atomi di ossigeno etero, che determina una maggiore solubilità delle molecole di anidride carbonica nella matrice polimerica.

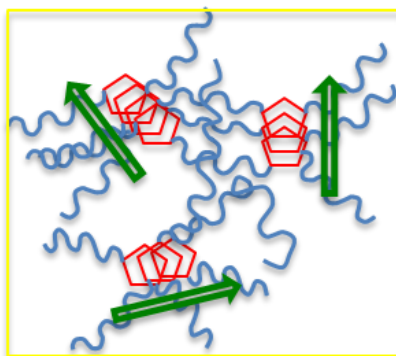


Figura 4.9 Rappresentazione dei domini ordinati bidimensionalmente, mesofase, all'interno del PHF-CE e del P(HFTEF)-CE.

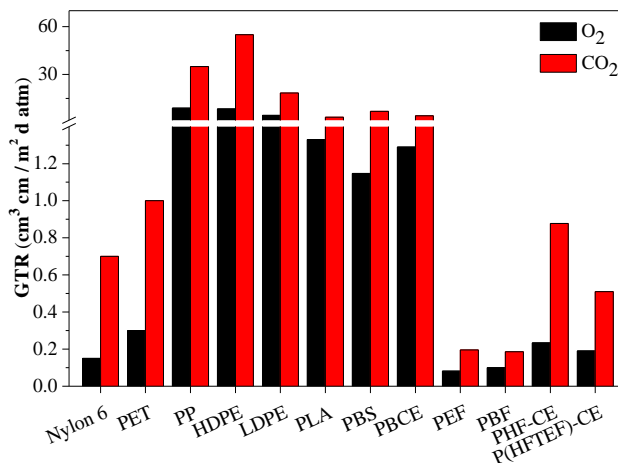


Figura 4.10 Grafico di confronto dei valori di permeabilità (GTR) del PHF-CE e P(HTEF)-CE con altri polimeri commerciali e di laboratorio. [91,92,93,92]

In Figura 4.9 sono riportati i dati relativi ai valori di GTR per i polimeri oggetto della presente Tesi, PHF-CE e P(HFTEF)-CE, insieme a quelli di polimeri commerciali già utilizzati nel *food packaging* flessibile e di altri polimeri di laboratorio considerati buoni candidati per questa applicazione. E' evidente come le proprietà barriera dei polimeri oggetto della presente Tesi siano confrontabili o addirittura migliori di quelle di altri materiali commerciali attualmente impiegati nel settore.

Se confrontati con gli altri poliesteri contenenti la subunità furanica (PEF e PBF), i polimeri oggetto del presente lavoro di Tesi mostrano un leggero peggioramento in termini di GTR. Tale effetto è imputabile alla diminuzione, per unità di volume, degli anelli furanici, e quindi dei gruppi mesogenici, nel PHF-CE e nel P(HFTEF)-CE con conseguente riduzione della porzione di mesofase. Tuttavia, se si considerano le ottime proprietà meccaniche (in particolare la grande flessibilità) registrate per il copolimero multiblocco, quest'ultimo rimane un'ottima alternativa ai più rigidi PEF e PBF per la realizzazione di imballaggi flessibili.

4.5 STUDI DI BIODEGRADABILITÀ

Un materiale polimerico per risultare un valido candidato per il packaging alimentare ecosostenibile, a fine vita deve poter essere riassorbito nell'ambiente, ossia deve essere compostabile. Questa possibilità permette di evitare gli ingenti accumuli di rifiuti nelle discariche, o di ricorrere allo smaltimento tramite incenerimento o ancora di ricorrere ad un costoso ed inefficiente riciclo.

Per valutare la loro biodegradabilità, il PHF-CE e il P(HTEF)-CE sono stati incubati in compost, secondo le condizioni descritte nel Paragrafo 3.11, per diverso tempo: 30, 75 e 105 giorni. In Figura 4.11 sono rappresentate la perdita di peso percentuale dei campioni sottoposti a diversi tempi di incubazione. Per il copolimero multiblocco P(HFTEF)-CE, inoltre, sono riportate anche la composizione e il grado di cristallinità dei campioni incubati in compost. Come è possibile notare dai dati in figura, mentre la perdita di peso gravimetrico è praticamente trascurabile per l'omopolimero (raggiunge un valore massimo del 3% anche dopo 105 giorni di incubazione in compost), nel caso del copolimero essa aumenta progressivamente fino a raggiungere il 40% per il campione prelevato dopo 105 giorni. Tale risultato conferma l'efficacia della modifica chimica dell'omopolimero PHF, tramite introduzione di segmenti PEG-

like, anche in termini di velocità di degradazione in compost. Come evidenziato dalla variazione di composizione (Figura 4.11), il film di copolimero si impoverisce progressivamente in co-unità TEF. La diminuzione dei segmenti trietilene furanoato, contenuti interamente nella porzione amorfa del materiale, comporta inoltre l'aumento del rapporto porzione cristallina/fase amorfa: X_c infatti aumenta col tempo di incubazione. Tali risultati si possono spiegare sulla base del minore grado di cristallinità oltre che della minore idrofobicità del P(HFTEF)-CE rispetto al PHF-CE. Entrambi questi parametri come noto favoriscono l'attacco microbico. Il processo di degradazione nel tempo, e in particolare la diversa evoluzione per i due materiali, può essere valutato anche attraverso un'analisi macroscopica della superficie (Figura 4.12): nel caso dell'omopolimero il materiale recuperato dal compost non ha mostrato grandi cambiamenti; al contrario, il film copolimero, all'aumentare del tempo di incubazione, diventa sempre più scuro e fragile.

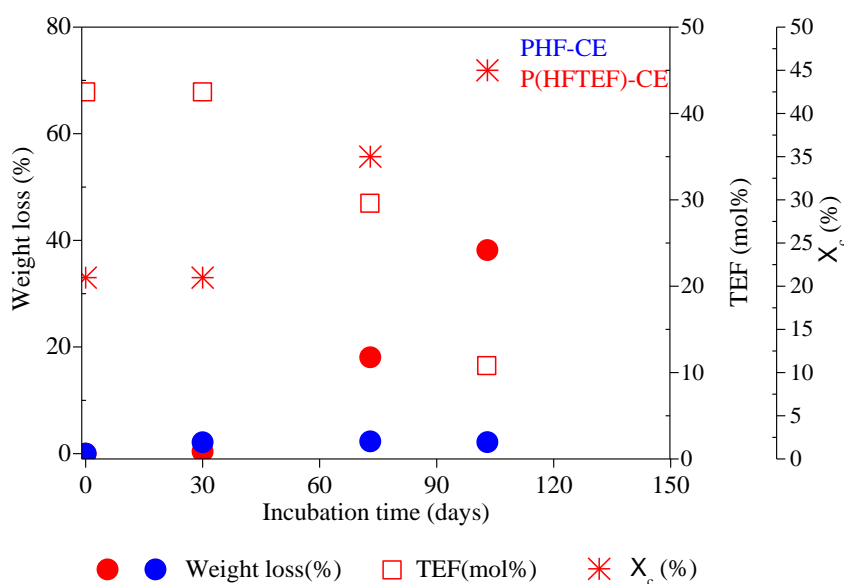


Figura 4.11 Perdita di peso percentuale (asse a sinistra), percentuale molare della cunità TEF e grado di cristallinità (asse a destra) in funzione del tempo di incubazione.

L'effetto del trattamento in compost è stato valutato anche a livello microscopico tramite microscopia a scansione elettronica (SEM). Come è possibile notare dalla Figura 4.13, nonostante la piccola perdita di peso, la superficie del PHF-CE mostra diversi punti di attacco da parte dei microrganismi, ad indicare che, seppure a velocità minore, il processo di degrada-

zione interessa anche l'omopolimero; nel caso del P(HTEF)-CE si rileva anche a livello micrometrico una perdita cospicua di materiale in conseguenza dell'attacco microbico esteso a tutta la superficie.

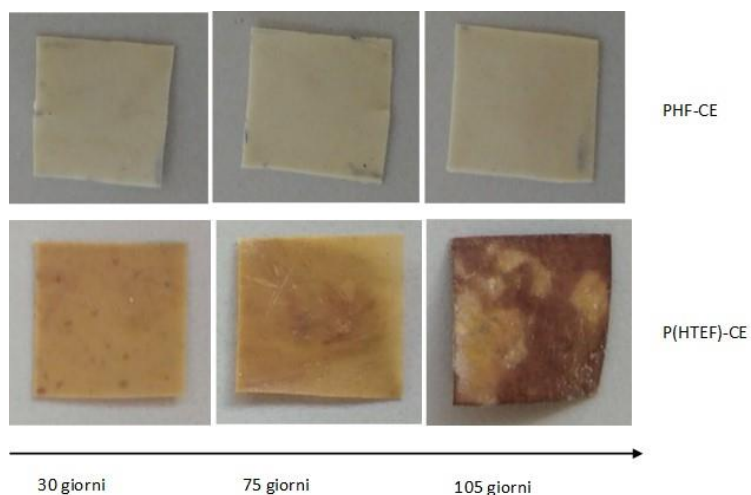


Figura 4.12 Immagini dei film di PHF-CE e P(HFTEF)-CE recuperati dal compost a diverso tempo di incubazione.

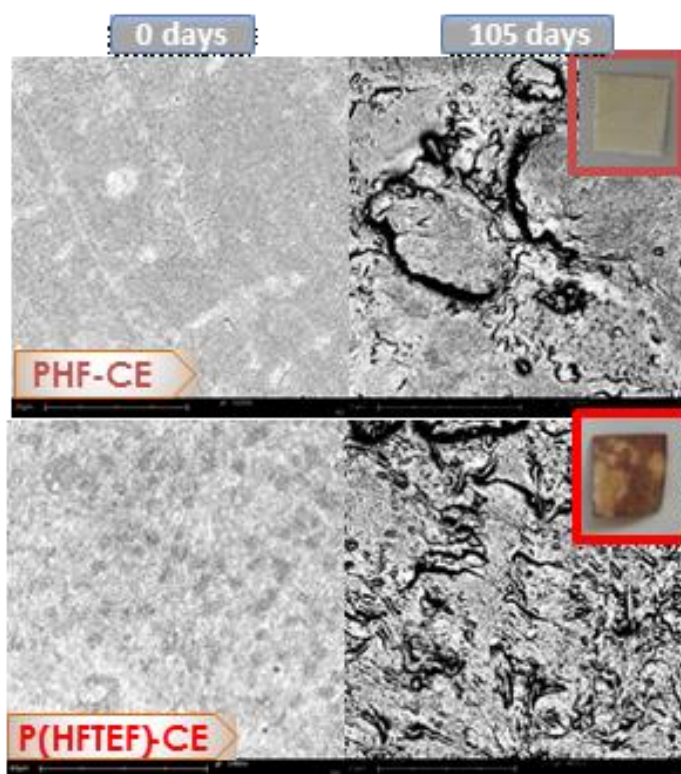


Figura 4.13 Immagine SEM del PHF-CE e del P(HFTEF)-CE: film tal quali e film incubati in compost per 105 giorni.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

Nell'ottica di uno sviluppo ecosostenibile, la progettazione e la realizzazione di un qualunque prodotto devono necessariamente tener conto del destino del materiale al termine della sua vita utile. Negli ultimi anni, infatti, il considerevole incremento dei volumi dei rifiuti plastici e le difficoltà legate al loro smaltimento e riciclo hanno rappresentato le forze motrici per l'individuazione di soluzioni concrete ai problemi connessi alla gestione di tali scarti. Il problema è particolarmente grave nel caso del packaging alimentare, poiché l'incenerimento non è praticabile, essendo alcuni dei sottoprodotti altamente tossici, e il riciclo costoso e difficoltoso da realizzare, a causa della contaminazione biologica del materiale. A ciò si aggiunga il breve tempo di vita degli imballaggi alimentari plastici, compreso tra pochi giorni e alcune settimane. Tra le possibili soluzioni, l'impiego di biopolimeri rappresenta una delle sfide più innovative e competitive.

Tra i biopolimeri, i poli(alchilene furanoati) stanno riscuotendo un grande interesse scientifico e industriale: tali materiali ottenuti totalmente da fonte rinnovabile sono infatti generalmente caratterizzati da ottime proprietà meccaniche e barriera ai gas. Tra questi, spicca il polietilene furanoato (PEF), 100% *bio-based*, con migliorate proprietà meccaniche e barriera rispetto all'analogo poliestere a base di acido tereftalico (PET), già commercializzato per la produzione di bottiglie per bevande. Tuttavia, il PEF risulta eccessivamente rigido per la realizzazione di film flessibili per imballaggio alimentare ed è caratterizzato da una velocità di biodegradazione eccessivamente bassa.

Il presente lavoro di Tesi Magistrale ha portato allo sviluppo di un nuovo copoliestere uretano multiblocco, *bio-based*, caratterizzato da proprietà elastomeriche, elevate *performance* barriera e compostabile, ottenuto tramite reazione di estensione di catena del poli(esametilene furanoato) idrossil terminato con il poli(trietilene furanoato) anch'esso idrossil terminato. Il primo prepolimero rappresenta il blocco *hard* cristallino, il secondo il blocco *soft* amorfo e flessibile.

Grazie al lavoro di ricerca qui descritto è stato infatti possibile realizzare un materiale con spiccate caratteristiche elastomeriche (basso modulo elastico ed elevato allungamento a rottura) e al contempo tenace, con elevata temperatura di fusione e buona stabilità termica.

Tale nuovo materiale si è rivelato inoltre compostabile. Vale infatti la pena ricordare che l'inserimento di atomi di ossigeno etero lungo la catena macromolecolare di un polimero in genere accelera il processo di biodegradazione, sia perché comporta una diminuzione della cristallinità presente nel materiale, sia perché tali sequenze risultano più idrofiliche e dunque degradabili di preferenza.

Si è potuto inoltre constatare come questo copolimero abbia proprietà barriera assolutamente migliorate rispetto a quelle dei principali polimeri presenti sul mercato (poliolefine, PET, Nylon, PLA, PBS). Mentre la maggior parte di questi ultimi però derivano da fonti fossili e non risultano biodegradabili, il copolimero oggetto della presente Tesi può essere ottenuto a partire da monomeri *bio-based* e risulta compostabile. Le *performance* barriera risultano peggiori solo rispetto al PEF, che purtroppo è troppo rigido per la realizzazione di film flessibili e non compostabile.

Gli obiettivi della ricerca sono stati dunque pienamente raggiunti: sia le proprietà meccaniche che la velocità di biodegradazione sono state significativamente migliorate rispetto a quelle del PEF, mantenendo ottime le proprietà barriera.

I risultati ottenuti da questo studio si sono mostrati di rilevantissima importanza applicativa ed hanno altresì accresciuto le conoscenze sinora acquisite sui poli(alchilene furanoati) di grande interesse scientifico attualmente.

La strategia di sintesi impiegata ha permesso di superare alcune delle limitazioni imposte da una normale copolimerizzazione. Infatti, tramite tale approccio si riescono generalmente a migliorare alcune caratteristiche a scapito però di altre: ad esempio, l'inserimento di una o più unità comonomeriche lungo la catena macromolecolare di un polimero comporta un consistente abbassamento del punto di fusione. Nel caso in esame, invece, sono state migliorate le proprietà non soddisfacenti dell'omopolimero di riferimento, il poli(esametilene furanoato), senza andare a detrimento di quelle già buone.

Occorre poi sottolineare che il processo di sintesi è molto semplice e non prevede l'uso di solventi o di condizioni operative spinte; le enormi potenzialità di tale strategia sono comprovate dall'utilizzo su scala industriale. Non di secondaria importanza la sua fattibilità economica che è già stata testata.

BIBLIOGRAFIA

[1] *La storia delle materie plastiche*, Atlas.

<https://www.edatlas.it/documents/fa09a483-8ff4-40fa-abf4-2c7d7d2f5a8d> (ultimo accesso: 09/2018)

[2] *Plastic-the Facts 2017, An analysis of European plastics production, demand and waste data*, Plastics Europe, **2017**.

https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf (ultimo accesso 09/2018)

[3] *Plastics Europe, Annual Review 2017-2018*, Plastics Europe, **2018**.

<https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/498-plasticseurope-annual-review-2017-2018> (ultimo accesso 09/2018)

[4] Von Pogrell H. *Rolling out Bioplastics in Europe*, **2011**.

[5] *Bioplastics facts and figures*, European Bioplastics, **2017**.

https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf (ultimo accesso 09/2018)

[6] Valera M. in *Chimica e l'industria*, Giugno **2011**.

[7] Auras R., Harte B., Selke S. *An overview of polylactides as packaging materials*, *Macromolecular Bioscience*, **2004**, 4, 835-864.

- [8] Ravindranath K., Masheikar R. A. *Development in Plastics Technology*, Ed. A. Whelan, J. L. Craft, Elsevier, London, **1985**, 2, 1.
- [9] 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*, Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry **2011**, 49(17), 3759-3768.
- [10] 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(9), 2973-2981.
- [11] 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).
- [12] www.Avantium.com (ultimo accesso 09/2018)
- [13] Matos M., Sousa A. F., Fonseca A. C, Freire Ca. S. R., Coelho J. F. J., Silvestre A. J. D. *A New Generation of Furanic Copolyesters with Enhanced Degradability : Poly (ethylene Copolyesters)*, Macromolecular Chemistry and Physics, **2014**, 215(22), 2175-2184.
- [14] Codou A., Guigo N., Berkel J. V., Jong E. D., Sbirrazzuoli N. *Non-isothermal Crystallization Kinetics of Synthesized via the Direct Esterification Process*, Macromolecular Chemistry and Physics, **2015**, 215(21), 2065-2074.
- [15] 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 thermomechanical properties*, Polymers **2014**.

- [16] 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*(3), 796-804.
- [17] Ma J., Yu X., Xu J., Pang Y. *Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)*, *Polymer*, **2012**, *53*(19), 4145-4151.
- [18] Gopalakrishnan P., Narayan-Sarathy S., Ghosh T., Mahajan K., Belgacem M. N. *Synthesis and characterization of bio-based furanic polyesters*, *Phys. Chem.Chem. Phys.*, **2013**, *16*, 7496.
- [19] Knoop R. J. I., Vogelzang W., Van Haveren J., Van Es Daan S. *High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination*, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2013**, *51*(19), 4191-4199.
- [20] 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**.
- [21] 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*, *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, **2012**, 1-13.
- [22] Terzopoulou Z., Karakatsianopoulou E., Kasmi N., Majdoub M., Papageorgiou G. Z., Bikiaris D. N. *Effect of catalyst type on recyclability and decomposition mechanism of poly(ethylene furanoate) biobased polyester*, *Polymer Chemistry*, **2017**, *8*, 6895-6908.
- [23] Vannini M., Marchese P., Celli A., Lorenzetti C. *Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity*, *Green Chemistry*, **2015**, *17*, 4162.

- [24] Guidotti G., Soccio M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Munari A. *Poly(propylene 2,5-tiophenedicarboxylate) vs. poly(propylene 2,5-furandicarboxylate): two examples of high gas barrier bio-based polyesters*, *Polymers*, **2018**, *10*(7), 785.
- [25] Guidotti G., Gigli M., Soccio M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Munari A. *Poly(butylene 2,5-tiophenedicarboxylate): an added value to the class of the high gas barrier biopolyesters*, *Polymers*, **2018**, *10*(2), 167.
- [26] Papageorgiou G. Z., Tsanaktsis V., Papageorgiou D. G., Exarhopoulos S., Papageorgiou M., Bikiaris D. N. *Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate)*, *Polymers*, **2014**, *55*(16), 3846-3858.
- [27] Zhou W., Wang X., Yang B., Xu Y., Zhang W., Zhang Y., Ji J. *Synthesis, physical properties and enzymatic degradation of bio-based poly(butylene adipate-cobutylene furandicarboxylate) copolyesters*, *Polymer Degradation and Stability*, **2013**, *98*(11), 2177-2183.
- [28] Gandini A., Silvestre A. J.D., Neto C. P., Sousa A. F., Gomes M. *The Furan Counterpart of Poly(ethyleneterephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources*, *Polymers*, **2008**, *9*(11), 607.
- [29] Wilsens Carolus H. R. M., Verhoeven Johan M. G. A., Noordover Bart A. J., Hansen Michael R., Auhl D., Rastogi S. *Thermotropic Polyesters from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance*, *Journal of Polymers Science Part A-Polymer Chemistry*, **2014**, *46*(19).
- [30] 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.

- [31] Soccio M., Costa M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Salatelli E., Manaresi P., Munari A. *Novel fully biobased poly(butylene 2,5-furanoate/diglycolate) copolymers containing ether linkages: Structure-property relationships*, *European Polymer Journal*, **2016**, *81*, 397-412.
- [32]<http://www.novamont.com/leggi-comunicato-stampa/mater-biotech/>, **2016**. (ultimo accesso 09/2018)
- [33] Luckachan G.E., Pillai C.K.S. *Biodegradable polymers-A review on recent trend and emerging perspectives*, *Journal of Polymers Environmental*, **2011**, *19*, 637.
- [34] Kalia S., Avérous L. *Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomed Applications*, John Wiley & Sons, **2016**.
- [35] Lourenço A.V. *Recherches sur les composés polyatomiques*, *Ann. Chim. Phys*, **1863**, 67.
- [36] Carothers W.H. *Studies on polymerization and ring formation II. Poly-esters*, *Journal of the American Chemical Society*, **1929**, *51*, 10.
- [37] Bikiaris D.N, Achilias D.S. *Synthesis of poly(alkylene succinate)biodegradable polyesters, Part II: mathematical modelling of the poly-condensation reaction*, **2008**, *Polymer*, *49*, 3677-3685.
- [38] Gan Z., Abe H., Kurokawa H., Doi Y. *Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate)(PBS) and Its Copolyesters*, *Biomacromolecules*, **2001**, *2*, 605-613.
- [39] Xu J , Guo B. H. *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.

[40] Gualandi C., Soccio M., Saino E., Focarete M. L., Lotti N., Munari A., Moroni L., Visai L. *Easily synthesized novel biodegradable copolyesters with adjustable properties for biomedical applications*, *Soft Matter*, **2012**, 8, 5466-5476.

[41] Fabbri M., Gamberini R., Gigli M., Lotti N., Rimini B. *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.

[42] 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.

[43] 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.

[44] Gowsika J., Nanthini R. *Synthesis, characterization and cytotoxicity of certain itaconic acid based biodegradable aliphatic copolyesters*, *J. Chem. Pharm. Res.*, **2014**, 6, 1452.

[45] 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.

[46] 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.

[47] 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.

- [48] 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.
- [49] Gigli M., Lotti N., Gazzano M., Finelli L., Munari A. *Synthesis and characterization of novel poly(butylene succinate)-based copolyesters designed as potential candidates for soft tissue engineering*, Polymer Engineering & Science, **2013**, 53(3), 491–501.
- [50] 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 ad a candidate biomaterial for soft tissue engineering: solid-state properties, degradability, and biocompatibility*, J. Bioact. Compat. Pol., **2012**, 27, 244.
- [51] Perdoncin S. *I biopolimeri nel confezionamento alimentare: stato dell'arte e prospettive dell'acido polilattico*, Tesi di laurea, Università degli studi di Padova, **2008**.
- [52] Siracusa V., Blanco I., Romani S., Tylewicz U., Rocculi P., Dalla Rosa M.; *Poly(lactic acid)- Modified Films for Food Packaging Application: Physical, Mechanical, and Barrier Behaviour*, Journal of Applied Polymer Science, **2012**, 125, 390.
- [53] Conn R.E., Kolstad J.J., Borzelleca J.F., Dixler D.S., Filer Jr. L.J., LaDu Jr. B.N., et al. *Safety assessment of polylactide (PLA) for use as food-contact polymer*, Food and Chemical Toxicology, **1995**, 33(4), 273.
- [54] Liu Z. *Edible films and coatings from starches*, Innovations in food packaging, Elsevier, Amsterdam, **2005**, 318.
- [55] Cooper T.A. *The end-of-life challenge for flexible packaging: multilayer films, barrier structures and pouches*, Flexible Packaging: state of the industry report, **2017**.

[56] http://www.isprambiente.gov.it/files2017/pubblicazioni/rapporto/RapportoRifiutiUrbani_Ed.2017n.273_Vers.Estratto_agg06_11_2017.pdf (ultimo accesso 09/2017)

[57] *Il compostaggio: generalità e normativa di riferimento.*

http://www.venetoagricoltura.org/upload/pubblicazioni/COMPOST_E287/Low_01.pdf (ultimo accesso 09/2018)

[58] Maccaferri F. *Nuovi copolimeri triblocco biodegradabili a base di PLA per imballaggi alimentari*, Tesi magistrale, **2014**.

[59] Gisotti M. *20 anni di compostaggio in Italia*, TEKNECO #10- Raccolta differenziata, **2013**.

<http://www.tekneco.it/ambiente/20-anni-di-compostaggio-in-italia/> (ultimo accesso 09/2018)

[60] CIC – Consorzio Italiano Compostatori, **2008**.

[61] Rudnik E. *Compostable Polymer Materials*, Elsevier, Amsterdam, **2008**.

[62] Flamel N. *I biopolimeri: compostabili, bioassorbibili o biodegradabili*, *Plastics*, **2007**, 32-35.

[63] *Approfondimento: la norma EN 13432*. <http://www.gestionale.legambiente.org/ecosportello/uploads/File/norma%20en%2013432.pdf> (ultimo accesso 09/2018)

[64] Singh A., Koros W. J. *Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities*, *Polymers, Laminations & Coatings Conference*, San Francisco, CA, **1998**.

[65] Weinkauf, D. H., Paul D. R. *Effects of Structural Order on Barrier Properties in Barrier Polymers and Structures*, Ed. W. J. Koros, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**, 423, 60.

- [66] Michaels A. S., Vieth W. R., Barrie J. A. *Diffusion of Gases in Poly(ethylene terephthalate)*, Journal of Applied Physics, **1963**, 34 (1).
- [67] Princi E. *Sintesi di polimeri*, Edizione Nuova Cultura, **2012**, 101-113.
- [68] Soccio M. *Caratterizzazione e correlazioni proprietà- struttura di poliesteri innovative per usi speciali*”, Tesi di dottorato, **2008**.
- [69] Princi E. *Sintesi di polimeri*, Edizione Nuova Cultura, **2012**, 77-79.
- [70] Okada M. *Chemical syntheses of biodegradable polymers*, Progress in Polymer Science, **2002**, 27, 87.
- [71] Auras R., Harte B., Selke S. *An overview of polylactides as packaging materials*, Macromol. Biosci, **2004**, 4, 835–864.
- [72] Baker W. E., Scott C. E., Hu G. *Reactive polymer blending*, Hanser Gardner Publications, **2001**.
- [73] Fakirov S., Bhattacharyya D. *Handbook of engineering biopolymers- Homopolymers, blends and composites*, HanserVerlag, **2007**, 6.
- [74] Liu S., Li C., Zhao J., Zhang Z., Yang W. *Synthesis and characterization of polyester-amides having short Nylon-6 segments in the main chain through polycondensation and chain extension*, Polymer, **2011**, 52, 6046-6055.
- [75] *HDO 1,6-Hexanediol*, BASF.

https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA/Catalog/ChemicalsNAFTA/doc4/BASF/PRD/30036625/.pdf?asset_type=pi/pdf&language=EN&urn=urn:documentum:eCommerce_sol_EU:09007bb28002077a.pdf (ultimo accesso 09/0218)

[76] <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=1785> (ultimo accesso 09/2018)

[77] <https://www.aiche.org/conference/aiche-annual-meeting/2017/proceeding/paper/24c-16-hexanediol-synthesis-cellulose> (ultimo accesso 09/2018)

[78] He et al. *Synthesis of 1,6-Hexanediol from Cellulose Derived Tetrahydrofuran Dimethanol with Pt-WO_x/TiO₂ Catalysts*, ACS Catal. **2018**, 8, 1427–1439.

[79] *Triethylene glycol (TEG)*, Huntsman Enriching lives through innovation.

[80] Gigli M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Finelli L., Munari A., Dalla Rossa M. *Biodegradable aliphatic copolyesters containing PEG-like sequences for sustainable food packaging applications*, Polymer Degradation and Stability, **2014**, 105, 96-106.

[81] Gigli M., Negroni A., Zancaroli G., Lotti N., Fava F., Munari A. *Environmentally friendly PBS-based copolyesters containing PEG-like subunit: Effect of block length on solid-state properties and enzymatic degradation*, Reactive & Functional Polymers, **2013**, 73, 764-771.

[82] Whyman G., Bormashenko E., Stein T. *The rigorous derivation of Young, Cassie-Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon*, Chemical Physics Letters, **2008**, 450, 355-359.

[83] ISO 15 105-1, ASTM D1434, *Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting*.

[84] Brügger Feinmechanik GmbH. Gas Permeability Testing Manual, Registergericht München HRB 77020, **2008**

[85] Minakov A.A., Mordvinosted D.A., Schick C. *Melting and reorganization of poly(ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s)*, Polymer, **2004**, 45, 3755-63.

[86] Guidotti G., Gigli M., Soccio M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Munari A. *Ordered structures of poly(butylene 2,5-tiophendicarboxylate) and their impact on material functional properties*, European Polymer Journal, **2018**, 106, 284-290.

[87] Guidotti G., Gigli M., Soccio M., Siracusa V., Gazzano M., Munari A., Lotti N. *Novel random copolymers of poly(butylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate) with outstanding barrier properties for green and sustainable packaging: content and length of aliphatic side chain as efficient tool to tailor the material's final performance*, Polymers, **2018**, 10(08), 866.

[88] Burgess S.K., Leisen J.E., Kraftschik B.E., Mubarak C.R., Kriegel R.M., Koros W.J. *Chain Mobility, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(ethylene furanoate) Compared to Poly(ethylene terephthalate)*, Macromolecules **2014**, 47, 1383–1391.

[89] Genovese L., Soccio M., Lotti N., Munari A., Szymczyk A., Paszkiewicz S., Linares A., Nogales A., Ezquerro T.A. *Effect of chemical structure on the subglass relaxation dynamics of biobased polyesters as revealed by dielectric spectroscopy: 2,5-Furandicarboxylic acid vs. trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2018**, 20, 15696–15706.

[90] Araujo C.F., Nolasco M.M., Ribeiro-Claro P.J.A., Rudić S., Silvestre A.J.D., Vaz P.D., Sousa A.F. *Inside PEF: Chain Conformation and Dynamics in Crystalline and Amorphous Domains*. Macromolecules **2018**, 51, 3515–3526.

[91] Mensitieri G., Di Maio E., Buonocore G. G., Nedi I., Oliviero M., Sansone L., Iannace S. *Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources*, Trends in Food Science & Technology, **2011**, 22, 72-80.

[92] Guidotti G., Soccio M., Siracusa V., Gazzano M., Salatelli E., Munari A., Lotti N. *Novel random PBS-based copolymers containing aliphatic side chains for sustainable flexible food packaging*, Polymers, **2017**, 9(12), 724.

[93] Gigli M., Lotti N., Gazzano M., Siracusa V., Finelli L., Munari A., Dalla Rosa M. *Fully aliphatic copolyesters based on poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) with promising mechanical and barrier properties for food packaging applications*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(36), 12876-12886.

[94] Burgess S.K., Kriegel R.M., Koros W.J. *Carbon dioxide sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate)*, Macromolecules, **2015**, 48, 2184-2193.