

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 copoliesteri statistici 100% *biobased* con
eccellenti proprietà meccaniche e barriera, per un
packaging ecosostenibile**

CANDIDATO

Mariarosa Suppa

RELATORE

Prof.ssa Nadia Lotti

CORRELATORI

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

Dr.ssa Michelina Soccio

Dr.ssa Silvia Quattrosoldi

SOMMARIO

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE	1
1.1 MATERIE PLASTICHE.....	1
1.1.1 <i>Produzione europea e mondiale di materie plastiche</i>	1
1.1.2 <i>Impatto ambientale delle materie plastiche</i>	3
1.1.3 <i>Bioplastiche</i>	5
1.2 POLIESTERI.....	11
1.2.1 <i>Poliesteri alifatici</i>	11
1.2.2 <i>Poliesteri aromatici</i>	12
1.2.2.1 <i>Poliesteri tereftalici</i>	12
1.2.2.1.1 <i>Polietilene tereftalato (PET)</i>	13
1.2.2.2 <i>Poliesteri isoftalici</i>	15
1.2.2.2.1 <i>Polietilene isoftalato (PEI)</i>	17
1.2.2.2.2 <i>Polipropilene isoftalato (PPI)</i>	18
1.2.2.2.3 <i>Polibutilene isoftalato (PBI)</i>	19
1.2.2.3 <i>Poliesteri <i>biobased</i> da acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)</i>	20
1.2.2.3.1 <i>Polietilene furanoato (PEF)</i>	21
1.2.2.3.2 <i>Polipropilene furanoato (PPF)</i>	23
1.2.2.3.3 <i>Polibutilene furanoato (PBF)</i>	24
1.3 COPOLIMERI.....	27
1.3.1 <i>Copolimeri statistici</i>	29
1.3.2 <i>Copolimeri a base di PBI</i>	31
1.3.3 <i>Copolimeri a base di PBF</i>	32
1.4 STRATEGIE DI SINTESI	34
1.4.1 <i>Strategie di sintesi di omopolimeri</i>	34
1.4.1.1 <i>Policondensazione</i>	34
1.4.1.2 <i>Reazione per apertura d'anello (ROP)</i>	36
1.4.2 <i>Strategie di sintesi di copolimeri</i>	37
1.4.2.1 <i>Policondensazione</i>	37
1.4.2.2 <i>Ring opening polymerization (ROP)</i>	37
1.4.2.3 <i>Miscelazione fisica</i>	37
1.4.2.4 <i>Miscelazione reattiva</i>	38
1.4.2.5 <i>Chain extension</i>	38
1.5 PACKAGING	39
1.5.1 <i>Packaging alimentare</i>	40
1.6 PROPRIETÀ BARRIERA.....	42

1.6.1	<i>Parametri che influenzano le proprietà barriera</i>	44
1.7	BUILDING BLOCKS.....	47
1.7.1	<i>1,4-butandiolo</i>	47
CAPITOLO 2: SCOPO		49
CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI DI SINTESI E DI CARATTERIZZAZIONE		51
3.1	MATERIALI	51
3.1.1	<i>Sintesi degli omopolimeri poli(butilene isoftalato) (PBI) e poli(butilene 2,5-furanoato) (PBF)</i>	52
3.2	SINTESI DEI COPOLIMERI PBF-PBI.....	54
3.3	CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE.....	55
3.3.1	<i>Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)</i>	56
3.3.2	<i>Cromatografia a permeazione su gel (GPC)</i>	59
3.4	REALIZZAZIONE DEI FILM MEDIANTE PRESSOFUSIONE	61
3.4.1	<i>Caratterizzazione termica</i>	62
3.4.2	<i>Calorimetria differenziale a scansione (DSC)</i>	62
3.4.3	<i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	65
3.4.4	<i>Analisi diffrattometrica ai raggi x (WAXS)</i>	65
3.4.5	<i>Caratterizzazione meccanica: misure tensili</i>	68
3.4.6	<i>Misure di permeabilità</i>	71
CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE		73
4.1	CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE	73
4.2	CARATTERIZZAZIONE TERMICA.....	76
4.2.1	<i>Analisi termogravimetrica (TGA)</i>	76
4.2.2	<i>Analisi calorimetria differenziale a scansione (DSC)</i>	78
4.3	ANALISI DIFFRATTOMETRICA A RAGGI X	83
4.4	CARATTERIZZAZIONE MECCANICA.....	85
4.5	PROPRIETÀ BARRIERA	86
CAPITOLO 5: CONCLUSIONI		89
BIBLIOGRAFIA		92

CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1 MATERIE PLASTICHE

La IUPAC (Unione internazionale di chimica pura e applicata) definisce le materie plastiche come "*materiali polimerici che possono contenere altre sostanze finalizzate a migliorarne le proprietà o ridurre i costi*". Sono generalmente costituite da macromolecole polimeriche, formate da semplici unità ripetitive, i monomeri, legati tra di loro da legami chimici covalenti.

Le materie plastiche presentano particolari vantaggi rispetto alle altre classi di materiali. Ad esempio, hanno una grande varietà di strutture, che permette di modulare le proprietà fisico-meccaniche in maniera ottimale per le specifiche applicazioni, bassi coefficienti di attrito, facile processabilità e lavorabilità, anche in forme e strutture complesse. Tutte queste caratteristiche insieme ad un alto rapporto resistenza/peso e ai bassi costi di produzione, ne hanno determinato un largo impiego nei settori più disparati.

1.1.1 Produzione europea e mondiale di materie plastiche

Lo sviluppo delle materie plastiche è iniziato con l'impiego di materiali naturali che avevano proprietà plastiche intrinseche, come la gommalacca e la gomma. Successivamente, nasce la necessità di modulare le proprietà dei materiali in funzione del loro utilizzo. Vengono quindi apportate con successo delle modifiche alla struttura chimica dei prodotti naturali: noti esempi sono quelli della nitrocellulosa e del collagene. Le prime materie plastiche di sintesi vengono invece ottenute a partire dalla metà dell'800, quando il chimico americano Charles Goodyear mise a punto la vulcanizzazione della gomma naturale. Diversi anni dopo, nel 1907, il chimico belga-americano Leo Baekeland sviluppò la prima resina sintetica prodotta industrialmente. Questa scoperta diede grande impulso allo sviluppo di nuove materie plastiche e alla loro produzione su grande scala. E' a partire dagli anni '40 che si verifica la rapida ascesa di questi materiali (Figura 1.1): durante la Seconda Guerra Mondiale i polimeri divennero di strategica importanza, motivo per cui, in tutti gli Stati coinvolti nel conflitto, si registrò un rapido sviluppo della produzione di plastiche a livello industriale. 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 1.1)^[1]; questo è dovuto sia all'aumento della popolazione, ma anche al fatto che la quasi totalità degli oggetti che ci circonda è, parzialmente o completamente, formata da materie plastiche. La plastica è infatti divenuta un elemento chiave in diversi settori produttivi, come nel campo degli imballaggi, dell'abbigliamento, dell'edilizia, dell'automobilistica, dei dispositivi medici e nell'elettronica di consumo.

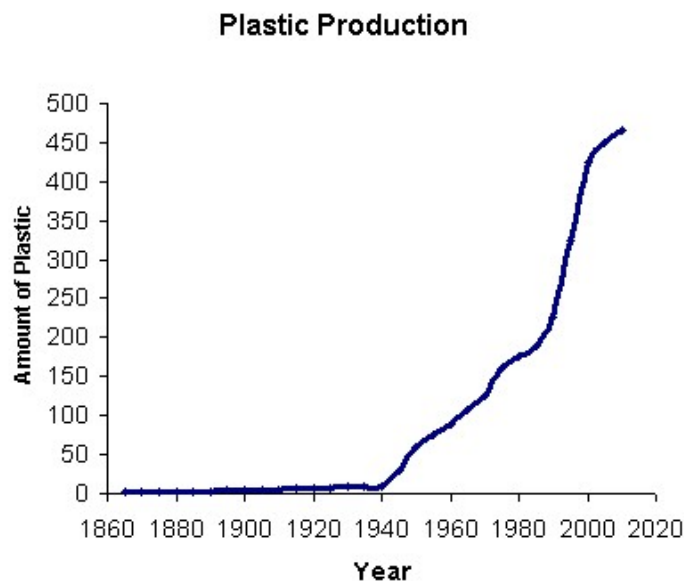


Figura 1.1 Quantità di materie plastiche prodotte dal 1860 al 2019
(<http://mainland.cctt.org/istf2010/Plastic.asp>)

E' inoltre interessante notare come l'andamento della produzione di plastiche sia in linea con lo sviluppo dei Paesi. Infatti se nel 2013, i maggiori produttori erano gli Stati appartenenti al NAFTA (North American Free Trade Agreement - Stati Uniti, Canada, Messico), con il 26% della produzione globale (Figura 1.2), negli ultimi anni, si è assistito ad un sorpasso da parte della Cina (dal 15% nel 2013 al 29% nel 2016^[2]), affermatasi come potenza economica mondiale. Per quanto riguarda l'Europa, la produzione di plastica è aumentata da 60 milioni di tonnellate a 64.4 milioni, nel 2017.

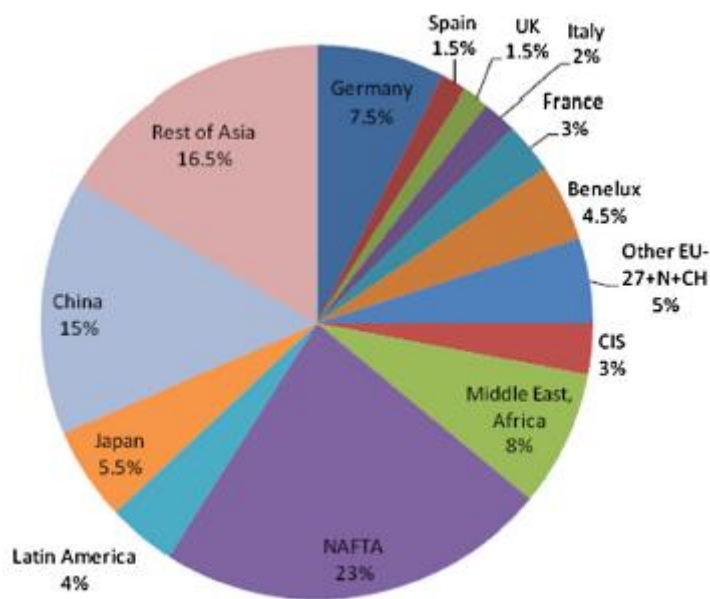


Figura 1.2 Percentuale di distribuzione di materie plastiche nel mondo (International Journal of Industrial Chemistry)

Come precedentemente accennato, sono molteplici i settori d'impiego delle materie plastiche. In Europa nel 2017, il 40% dei materiali prodotti sono stati destinati al settore del *packaging*, il 20% invece viene utilizzato nel settore delle costruzioni. La restante parte viene suddiviso tra i settori di automobilismo, elettronica e agricoltura. Considerando invece le richieste di mercato per tipologia di materiale plastico, le poliolefine dominano tuttora il mercato (il polipropilene (PP) che insieme al polietilene (PE) e derivati (LDPE, LLDPE, HDPE, MDPE)) coprendo quasi il 40% della richiesta totale di plastiche.

1.1.2 Impatto ambientale delle materie plastiche

L'incremento registrato nella produzione di materie plastiche, si è tradotto in un ingente incremento di rifiuti plastici. Secondo la *Plastics Europe*, nel 2017 la quantità media di rifiuti plastici annui ha raggiunto 31 kg per persona. In realtà, questa quantità varia tra gli Stati della Comunità Europea, passando dai 12 kg prodotti in Croazia fino ad arrivare ai 60 kg dell'Irlanda.

Purtroppo, la gestione dei rifiuti plastici non è semplice. Infatti, se la stabilità chimico/fisica e le buone proprietà meccaniche sono fondamentali durante la fase di utilizzo del manufatto, in fase di smaltimento diventano un grosso problema, con conseguente loro accumulo nell'ambiente.

Le plastiche disperse nell'ambiente, in seguito all'azione di agenti atmosferici, possono essere ridotte in frammenti più piccoli detti microplastiche (dimensione inferiore ai 5 mm) ed essere ingerite da organismi acquatici, entrando così nella catena trofica, con conseguenti effetti tossicologici sui consumatori finali (uomo compreso) (Figura 1.3).

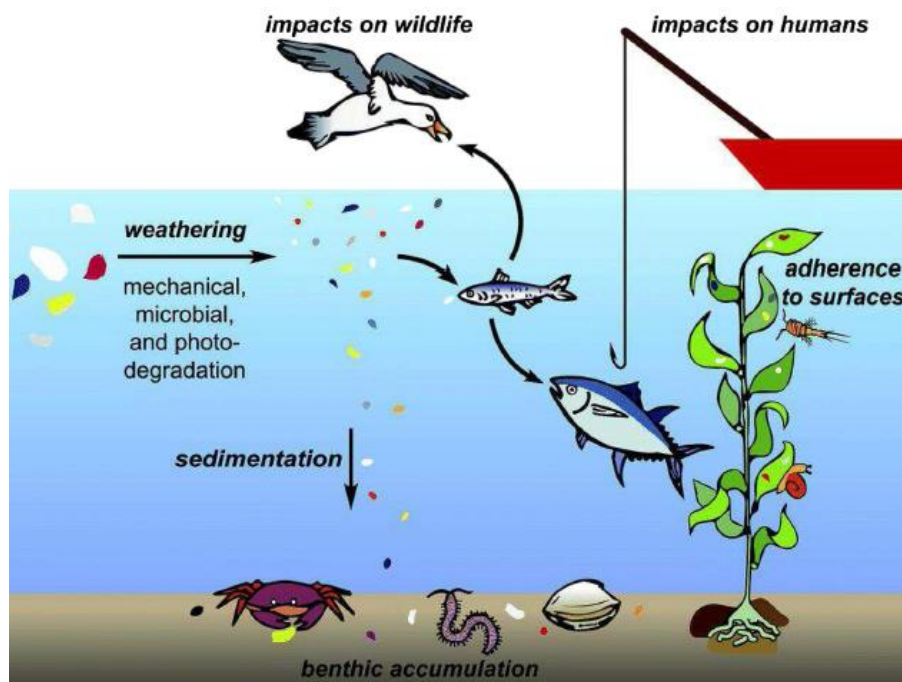


Figura 1.3 Impatto delle micro-plastiche sul biota e conseguente effetto sulla catena trofica (Environmental Science and Pollution Research)

Il ritrovamento di rifiuti plastici nelle regioni artiche ed antartiche, un tempo zone incontaminate del nostro pianeta, è chiara indicazione di quanto il problema sia diventato grave. Un recente studio condotto dalla *5 Gyres Institute*, un'organizzazione no profit finalizzata alla riduzione dell'inquinamento plastico, ha stimato che i nostri mari sono inquinati da 5,25 trilioni di particelle plastiche.^[1] Una buona parte di questi rifiuti viene trasportata dalle forti correnti subtropicali nel Nord dell'Oceano Pacifico, dove formano la Pacific Trash Vortex (o Great Pacific Garbage Patch, "isola di plastica") (Figura 1.4).

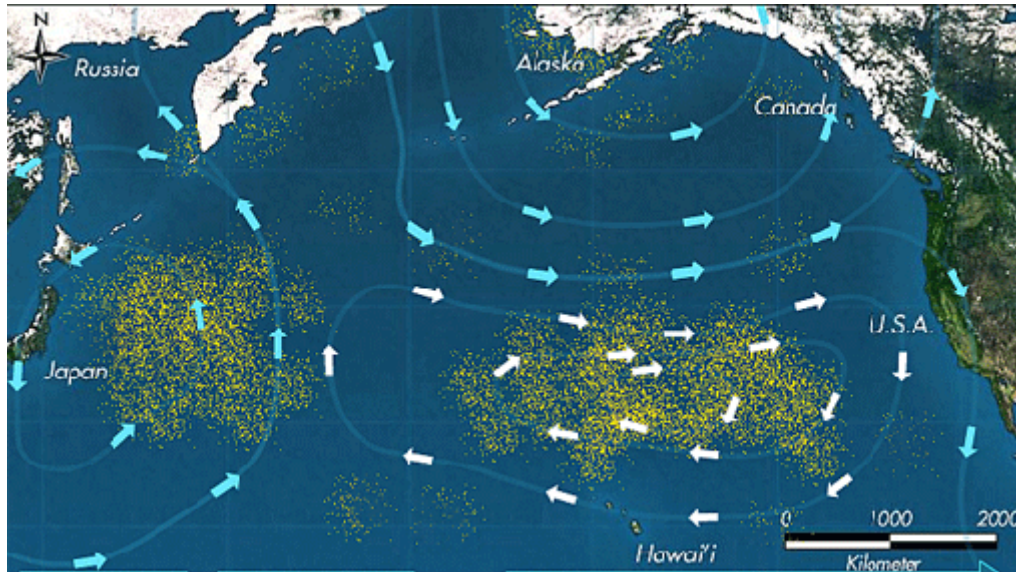


Figura 1.4 Pacific Trash Vortex, l'isola di plastica più grande del mondo situata nell'Oceano Pacifico

(<http://www.velablog.com/2010/02/24/pacific-trash-vortex-great-pacific-garbage-patch/>)

Secondo il NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), l'isola di plastica contiene 3,5 milioni di tonnellate di immondizia: essa raggiunge 30 metri di profondità e possiede un'estensione compresa tra 700'000 e 10 miliardi di chilometri quadrati, ovvero un'area di dimensioni comprese tra quelle della Penisola Iberica e degli Stati Uniti. Ad oggi, sono state individuate cinque isole di plastica: due nell'Oceano Pacifico (il Pacific Trash Vortex e un'altra a ovest della costa del Pacifico), una nell'Oceano Indiano e due nell'Oceano Atlantico.

Purtroppo, la situazione è destinata ad aggravarsi ulteriormente: si stima che nel 2050 verranno dispersi nell'ambiente 33 miliardi di materie plastiche.^[1] Inoltre, secondo l'UNEP (*UN Environment – Agenzia ONU per l'ambiente*), nel 2050 i nostri mari e oceani saranno popolati più da materiali plastici che da pesci. Considerata la grave situazione, diventa imperativo da un lato ridurre il consumo di materie plastiche provenienti da fonti fossili, dall'altro mettere in atto nuove strategie per il loro smaltimento.

1.1.3 Bioplastiche

Per far fronte agli attuali problemi legati allo smaltimento di materiale plastico e alla limitata riserva di risorse fossili da cui derivano i monomeri necessari alla sintesi, si è cercato di mettere a punto nuove tipologie di plastiche, definite come bioplastiche. Secondo la definizione data dall'*European Bioplastics Association*, con il termine

bioplastica si indica una vasta famiglia di materiali, che possono essere suddivisi in tre principali categorie:

- materiali ottenuti da materie prime rinnovabili, ma non biodegradabili, come ad esempio il bio-PE (polietilene) ed il bio-PET (polietilene tereftalato);
- materiali realizzati a partire da fonti fossili e 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.

I biopolimeri componenti le bioplastiche, presentano proprietà simili, e talvolta migliori, rispetto ai polimeri tradizionali. Possono essere facilmente lavorati su scala industriale, impiegando gli apparati impiegati per la lavorazione delle plastiche tradizionali. Il loro utilizzo comporta dei concreti vantaggi, tra cui:

- 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 un'economia circolare, soprattutto se i materiali *bio-based* vengono riciclati o eventualmente utilizzati per il recupero di energia.

L'elevato costo di produzione delle bioplastiche rispetto a quelle convenzionali ne spiega l'attuale scarso loro utilizzo. Tuttavia, secondo uno studio effettuato dalla società di statistica *Grand View Research*, le industrie di bioplastiche, che nel 2015 controllavano una quota del mercato inferiore al 2%, sono destinate ad incrementare la loro produzione passando da circa il 5% nel 2020 fino ad arrivare al 40% nel 2030 (Figura 1.5).^[3]

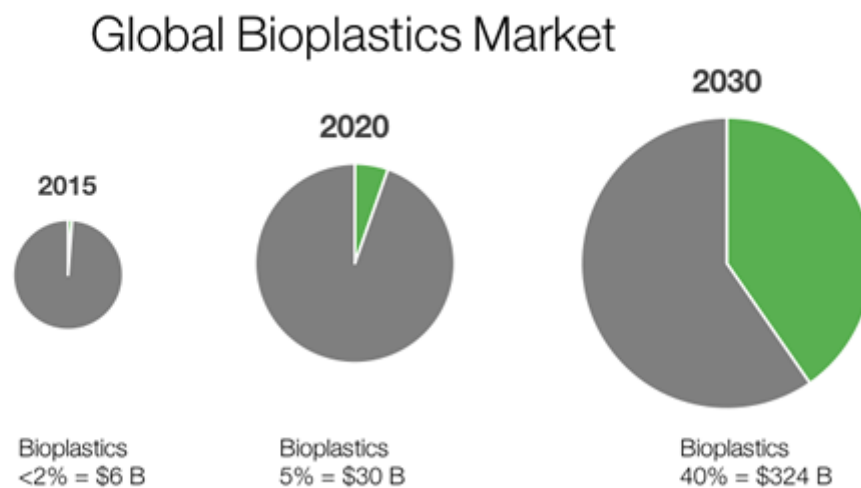


Figura 1.5 Quote del mercato delle bioplastiche nel 2015 (<2%) e stima del loro incremento nel 2020 (5%) e 2030 (40%).

(<https://www.greendotbioplastics.com/growth-bioplastics-industry-means-investors-economy/>)

Ad oggi, i biopolimeri maggiormente studiati sono i polimeri derivati da amido, i polimeri cellulosici, i poliidrossialcanoati (PHAs) e l'acido polilattico (PLA).

Polimeri da amido:

L'amido è un polisaccaride del glucosio, costituito da una miscela di due polimeri: l'amilosio, un polisaccaride lineare e l'amilopectina, un polisaccaride altamente ramificato (Figura 1.6). Le percentuali di amilopectina (in genere 70%), e di amilosio, variano fra i diversi tipi di amido.

I biopolimeri provenienti da amido possono essere ottenuti a partire dal riso, dalle patate, dalla tapioca, ma soprattutto da mais e frumento, attraverso trattamenti chimici, termici e meccanici. Sono materiali termoplastici, ma molto sensibili alla degradazione termica e con proprietà meccaniche peggiori rispetto a quelli provenienti da fonti fossili.

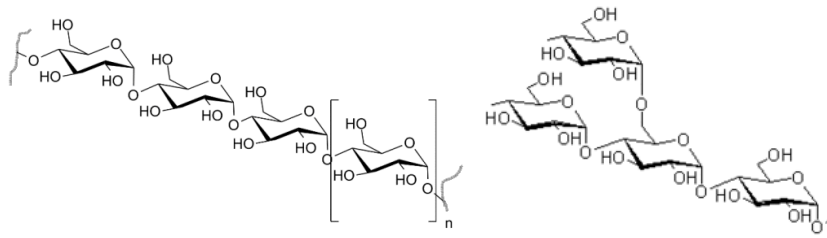


Figura 1.6 Struttura chimica dell'amilosio (a sinistra) e dell'amilopectina (a destra)

La principale problematica di questi materiali è la forte sensibilità all'umidità, che ne rende necessaria la combinazione con altri polimeri (di origine petrolchimica o naturale): ad esempio, il Mater-Bi, costituito da una componente rinnovabile e naturale, l'amido, e una non rinnovabile, il policaprolattone.

La diffusione dei polimeri da amido sul mercato è legata al loro basso costo. Vengono utilizzati soprattutto negli imballaggi, come borse per la spesa, o come schiume, in alternativa al polistirene espanso (PS).

Polimeri cellulosici

La cellulosa è un polisaccaride naturale, costituito da molecole di glucosio legate da legami 1,4 β glicosidici (Figura 1.7). Le catene tendono a disporsi in maniera parallela, in modo da massimizzare la formazione di legami ad idrogeno interpolimerici. Si ottiene quindi una struttura estremamente cristallina. La presenza di fibrille ordinate, insieme all'intrinseca struttura del glucosio, rendono questo materiale estremamente resistente ad attacchi chimici e al calore.

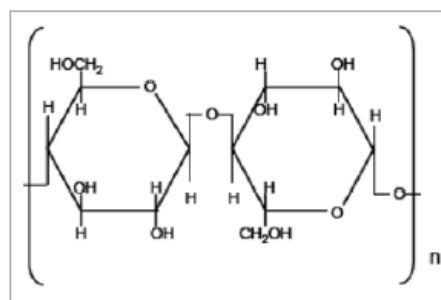


Figura 1.7 Struttura della cellulosa

L'utilizzo di cellulosa nella produzione di polimeri risale alla seconda metà del diciannovesimo secolo, quando veniva impiegata per sintetizzare il nitrato di cellulosa, l'acetato di cellulosa ed il rayon. Oggi il loro mercato si è ristretto notevolmente a seguito dell'introduzione di polimeri di sintesi, meno costosi e più performanti.

Poliidrossialcanoati (PHA)

I PHA fanno parte della famiglia dei poliesteri prodotti da fonte rinnovabile, nello specifico da batteri, quali *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Arthrobacter* e *Agromyces*. I microorganismi sono in grado di produrre PHA di diversa natura, sia omopolimerica che copolimerica. In Figura 1.8 si riporta la struttura chimica generale dei PHA. I PHA sono completamente biodegradabili sia in condizioni anaerobiche che aerobiche. Le applicazioni disponibili attualmente sul mercato sono legate a prodotti per l'igiene (usa e getta, come ad esempio tamponi), per il *food packaging* e in ambito agricolo (film per pacciamatura). Buona parte di questi manufatti è costituita da poli(3-idrossibutirrato) (PHB).

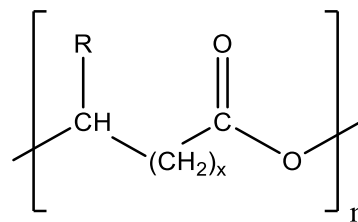


Figura 1.8 Struttura chimica dei poliidrossialcanoati

Il PHB possiede caratteristiche simili al polipropilene, ma è piuttosto fragile a causa della formazione di larghe aree cristalline. Per migliorarne le prestazioni, è possibile indurre i batteri alla produzione di diversi copolimeri, come, ad esempio, il poliidrossibutirratovalerato (PHBV), caratterizzato da una cristallinità più bassa e da una maggiore flessibilità. La presenza di un'importante fase cristallina apporta però anche vantaggi come una buona stabilità termica, che lo rende idoneo ad applicazioni sia a basse che ad alte temperature, e un'ottima resistenza ai solventi.

La principale differenza del PHB rispetto alle altre bioplastiche, risiede nella sua resistenza alla degradazione idrolitica e all'umidità. Esso presenta poi permeabilità all'ossigeno molto bassa (2 volte più bassa del PET, 40 volte più bassa del PE), il che lo rende un materiale adatto all'imballaggio dei prodotti sensibili all'ossigeno.

Inoltre, grazie all'assenza di catalizzatori e alla sua intrinseca natura atossica, può essere impiegato per *food packaging* e dispositivi biomedicali.

Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico è un poliesteri alifatico, prodotto a partire dall'acido lattico. In funzione del processo con cui viene polimerizzato, si possono controllare il peso

molecolare, la struttura macromolecolare ed il grado di cristallinità. Inoltre, a causa della presenza di un centro chirale, sono possibili tre forme isomeriche, l'acido poli(L-lattico) (PLLA) e l'acido poli (D-lattico) (PDLA) entrambi semi cristallini, e l'acido poli(D,L-lattico) (PDLLA), che invece è amorfo (Figura 1.9).

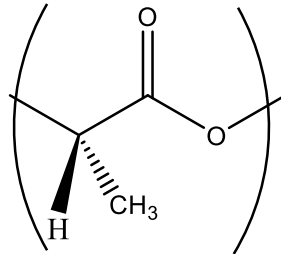


Figura 1.9 Struttura chimica del PLA

L'acido lattico viene prodotto dalla conversione dell'amido in glucosio, tramite idrolisi enzimatica o acida; la successiva fermentazione batterica produce la miscela da cui verrà estratto il monomero. La polimerizzazione può avvenire mediante due diverse strategie sintetiche (Figura 1.10):

- condensazione dell'acido lattico;
- apertura dell'anello del dimero dell'acido lattico, il lattide, che viene purificato e polimerizzato ad acido polilattico, senza utilizzo di solventi.

Il PLLA ha riscontrato un notevole successo grazie alle sue caratteristiche meccaniche e di biocompatibilità: possiede una cristallinità del 37% con un punto di fusione di 173-178°C e una temperatura di transizione vetrosa di 60-65°C; a queste caratteristiche si aggiunge un'elevata resistenza a trazione e un buon modulo elastico. Le sue principali applicazioni sono relative al *food packaging* (oltre il 70%)^[4], sotto forma di film e di contenitori rigidi termoformati; altro grande settore di impiego è quello tessile.

A causa della bassa temperatura di rammollimento però, il PLA non è adatto a contenere liquidi caldi o ad essere utilizzato in campo automobilistico.

Nonostante le eccellenti proprietà fisiche e meccaniche del PLA che lo rendono un ottimo candidato per la sostituzione di polimeri termoplastici da fonte petrolchimica, il costo eccessivo ne limita l'applicazione a campi di nicchia, come il biomedicale.

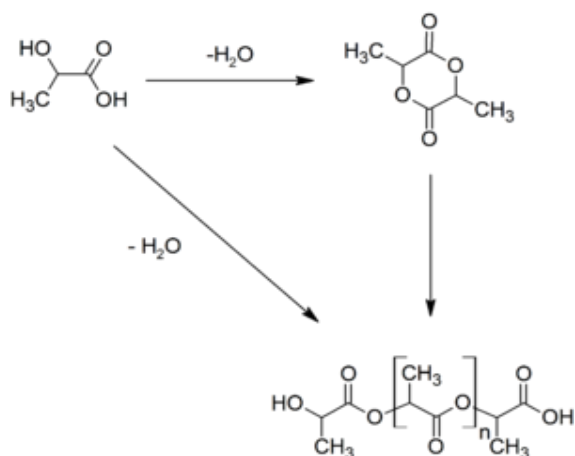


Figura 1.10 Polimerizzazione dell'acido lattico

1.2 POLIESTERI

I poliesteri sono una classe di polimeri caratterizzati dalla presenza di gruppi esterei nella catena principale; sono ottenuti mediante policondensazione di acidi organici polifunzionali con alcoli polifunzionali.

Grazie alle loro caratteristiche meccaniche e alle proprietà chimico-fisiche, i poliesteri vengono utilizzati in diversi campi: 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.

La categoria dei poliesteri è estremamente ampia, sono quindi nate diverse classificazioni legate a vari aspetti:

- in base alla natura dei monomeri di partenza, essi si suddividono in alifatici e aromatici, a seconda della presenza o meno di anelli aromatici all'interno della catena principale;
- in base alla funzionalità e alla diversa distribuzione spaziale degli atomi, essi possono essere classificati in lineari, ramificati, reticolati, saturi e insaturi.

1.2.1 Poliesteri alifatici

I poliesteri alifatici sono caratterizzati dall'assenza nella catena polimerica di unità aromatiche (Figura 1.11).

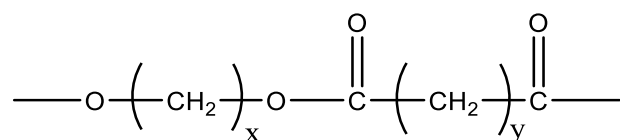


Figura 1.11 Struttura chimica dei poliesteri alifatici

La struttura chimica dei poliesteri alifatici conferisce loro una facile biodegradabilità e buona biocompatibilità, caratteristiche che li rendono interessanti per applicazioni in campo ecologico e biomedico. Essi però, presentano spesso proprietà meccaniche e termiche peggiori rispetto ai poliesteri aromatici, rendendo così necessaria una ricerca volta allo studio di poliesteri alifatici con migliorate prestazioni.

I monomeri di partenza possono provenire anche da fonte rinnovabile, sia nella componente acida che nella componente glicolica: questo rende tali materiali completamente *biobased*. Ad esempio, l'acido adipico può essere ottenuto dalla fermentazione di olii vegetali, mentre l'1,4-butandiolo è ottenibile dalla fermentazione di zuccheri, l'1,3-propandiolo, può provenire dalla fermentazione del glicerolo e l'acido succinico, può essere sintetizzato per via batterica a partire da carboidrati.^{[5][6]}

I poliesteri alifatici vengono sintetizzati principalmente attraverso policondensazione di acidi e alcoli polifunzionali o tramite *Ring Opening Polymerization* (ROP) di diesteri ciclici, lattoni e acetali chetonici ciclici con successiva policondensazione. Le sintesi vengono descritte nei Paragrafi 1.4.1.1 e 1.4.1.2

1.2.2 Poliesteri aromatici

I poliesteri aromatici presentano ottime proprietà meccaniche, che ne consentono l'utilizzo per la produzione di film e fibre. La presenza di unità aromatiche infatti, irrigidisce le catene polimeriche, migliorandone le caratteristiche meccaniche.

Fra i poliesteri aromatici, i più comuni ed utilizzati sono sicuramente i poliesteri tereftalici.

1.2.2.1 Poliesteri tereftalici

I poliesteri tereftalici sono prodotti mediante policondensazione, a partire da acido tereftalico (o un suo derivato) e da un alcol polifunzionale. In Figura 1.12 viene riportata la struttura chimica dei poliesteri tereftalici. Essi sono polimeri semicristallini con una

spiccata capacità a cristallizzare. Questo aspetto è conferito dalla polarità del legame estereo, che porta le catene vicine ad allinearsi l'una all'altra. Grazie all'importante struttura cristallina da cui sono caratterizzati, i poliesteri tereftalici risultano materiali piuttosto resistenti dal punto di vista meccanico, mostrando un ottimo comportamento sotto carico, sia statico che dinamico, e una resistenza ad elevate deformazioni. L'elevata cristallinità inoltre, rende i materiali resistenti a molti agenti chimici, quali acqua, chetoni, alcoli, acidi e basi deboli, glicoli, idrocarburi alifatici, gasolio e idrocarburi alifatici clorurati.

Modifiche delle proprietà del prodotto finale sono facilmente apportabili variando la lunghezza del segmento glicolico. In particolare, più il segmento è lungo maggiore sarà la flessibilità e minore la polarità. Questo aspetto conferisce estrema versatilità a questa classe di polimeri.

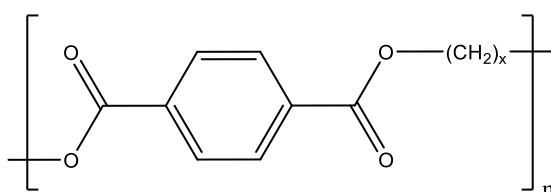


Figura 1.12 Struttura chimica dei poliesteri tereftalici

1.2.2.1.1 Polietilene tereftalato (PET)

Il polietilene tereftalato è un poliestere contenente un'unità aromatica all'interno della catena principale (Figura 1.13). Esso può essere amorfo (trasparente) o semicristallino (bianco-opaco), in funzione delle condizioni operative in cui viene prodotto.

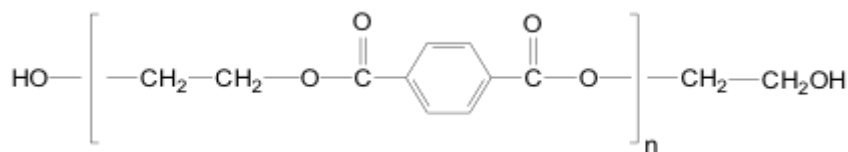


Figura 1.13 Struttura chimica del PET

La procedura di sintesi del PET prevede una policondensazione, a partire dall'acido tereftalico (TFA) o dal dimetil tereftalato (DMT) e dall'etilen glicole (EG), utilizzato in largo eccesso.

La reazione viene condotta in due stadi (Figura 1.14): il I stadio avviene a pressione atmosferica e temperatura tra 150-200°C e permette l'esterificazione diretta dell'acido con eliminazione di molecole d'acqua (o la transesterificazione con produzione di metanolo nel caso si utilizzi DMT); il II stadio, sotto vuoto spinto (0,1 mbar), e ad una temperatura compresa tra 250-280°C, porta a reazioni di transesterificazione, con eliminazione dell'eccesso di EG, e conseguente allungamento delle catene macromolecolari.

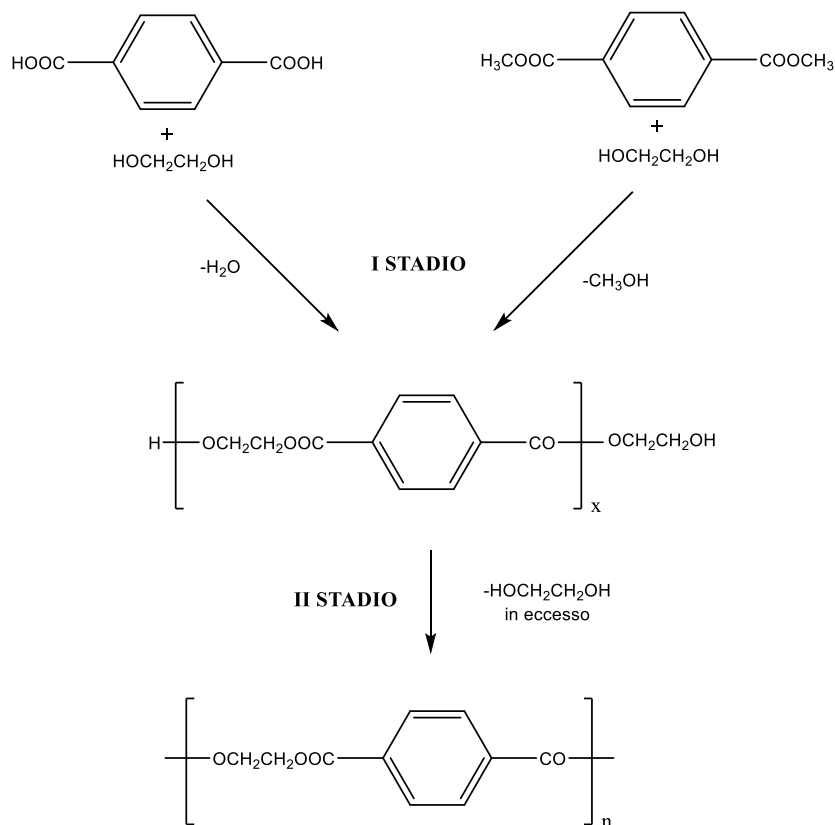


Figura 1.14 Sintesi del PET

La sintesi viene condotta in presenza di catalizzatori, come acetati di Pb e Zn e alcossidi di titanio; recentemente sono stati messi a punto dei derivati dei lantanidi che permettono la produzione di polimeri più stabili all'idrolisi.

Il prodotto ottenuto è un materiale semicristallino, con una temperatura di transizione vetrosa di 72 °C e una temperatura di fusione di 260 °C. Se il materiale viene rammollito, le catene macromolecolari possono essere facilmente allineate per stiro, in una direzione formando fibre o in due direzioni per formare film. Un raffreddamento rapido permette di

ottenere un prodotto amorfo estremamente prestante. Questo materiale presenta, inoltre, un fuso poco viscoso, cui consegue un facile stampaggio per iniezione. Tali aspetti, sommati alle caratteristiche di trasparenza, resistenza, flessibilità ed inerzia chimica ne hanno favorito le applicazioni nei campi più disparati come l'ambito elettrico ed elettronico, automobilistico, nei prodotti industriali per l'illuminazione e lo sport, e nel *food packaging* (Figura 1.15).



Figura 1.15 Esempi di PET nel *packaging* alimentare

Il grande impiego di PET nel settore del *packaging* ha portato la comunità scientifica ad interrogarsi sui rischi tossicologici di questo polimero. Dagli studi condotti, si è evidenziato che il PET può rilasciare:

- la tossina cancerogena DEHA, che colpisce soprattutto il fegato e le funzioni riproduttive;
- ftalati, che nell'uomo agiscono da interferenti endocrini;
- antimonio, utilizzato nella sintesi del PET come catalizzatore.^[7]

1.2.2.2 Poliesteri isoftalici

I poliesteri isoftalici vengono prodotti a partire dall'acido isoftalico (IPA) (Figura 1.16), un isomero dell'acido ftalico e dell'acido tereftalico, in cui i gruppi carbossilici sono posizionati in meta sull'anello fenilico.

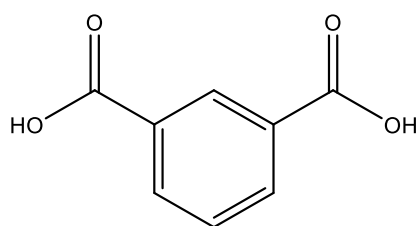


Figura 1.16 Struttura chimica acido isoftalico

L'acido tereftalico e l'acido isoftalico possono essere entrambi prodotti a partire da fonti rinnovabili: una cicloaddizione fra bio-isoprene e bio-acido acrilico produce l'acido 4-metil-3-cicloesene-1-carbossilico e l'acido 3-metil-3-cicloesene-1-carbossilico. La successiva reazione di aromatizzazione produce acido paratoluico e acido metatoluico. Infine, una reazione di ossidazione porta alla formazione, rispettivamente, di acido tereftalico e acido isoftalico (Figura 1.17).^[8]

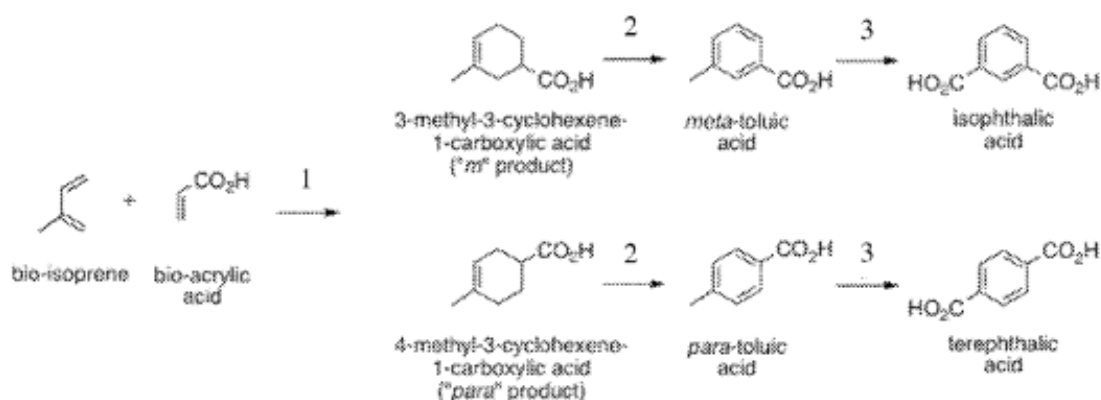


Figura 1.17 Bio-sintesi di acido isoftalico e acido tereftalico

La policondensazione dell'acido isoftalico con un polialcol, porta alla formazione dei poliesteri isoftalici, come ad esempio il poli(etilene isoftalato) (PEI), il poli(propilene isoftalato) (PPI) e il poli(butilene isoftalato) (PBI). Grazie alla natura *biobased* dell'acido isoftalico e dei glicoli, quali etilenglicole, propilenglicole e butandiolo, si ottengono polimeri interamente provenienti da fonti rinnovabili.

1.2.2.2.1 Poli(etilene isoftalato) (PEI)

Il poli(etilene isoftalato) (PEI) (Figura 1.18) viene sintetizzato per policondensazione fra acido isoftalico e glicole etilenico.

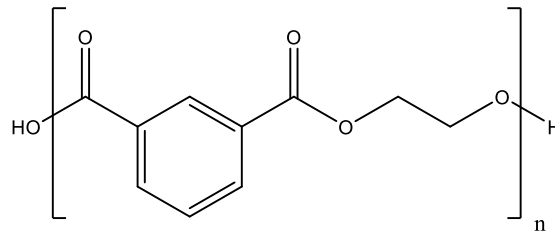


Figura 1.18 Struttura chimica PEI

Il processo di polimerizzazione avviene in due fasi: la prima viene condotta sotto flusso d'azoto, alla temperatura di circa 200°C; durante la seconda fase invece, la temperatura viene aumentata a 250°C e si applica una riduzione graduale della pressione (fino a circa 1 mbar), per favorire l'eliminazione del glicole etilenico.^[9]

Il prodotto ottenuto è un materiale semicristallino, con una temperatura di transizione vetrosa di 58°C e una temperatura di fusione di 240°C, ma con una minore capacità di cristallizzare. E' dunque chiaro che la minore linearità dell'acido isoftalico, il quale presenta i gruppi acidi in meta, ostacola la disposizione ordinata della catene polimeriche. Si nota quindi una spiccata differenza con il derivato sintetizzato dall'acido tereftalico, il PET,^[9] che grazie alla maggiore linearità del diacido preserva una maggiore tendenza a formare strutture cristalline. La diversa cristallinità dei due polimeri causa una diversa risposta alle sollecitazioni meccaniche. La fase cristallina del PET gli conferisce una maggior resistenza alla trazione rispetto al PEI che, in forma di film arriva subito a rottura, presentando valori di modulo di Young, allungamento a rottura e sforzo a rottura minori del PET (Tabella 1.1).^[10]

Tabella 1.1 Confronto fra le proprietà meccaniche di PET e PEI

Polimeri	Modulo elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ϵ (%)
PEI	350	39	27
PET	610	45	335

Per quanto riguarda invece le proprietà barriera, il PEI presenta una permeabilità alla CO₂ minore rispetto al PET, sia amorfo che in forma semi-cristallina. Questo può essere considerato una conseguenza della diversa flessibilità conformazionale: il PET è in grado di ruotare il gruppo fenilico senza cambiare la propria conformazione, mentre il PEI no. La rotazione dell'anello causa una maggiore diffusione del gas (Tabella 1.2).

Tabella 1.2 Confronto proprietà barriera alla CO₂ del PEI e del PET, con D coefficiente di diffusione, S solubilità e P permeabilità

Polimero	M (mg CO ₂ / g di polimero)	D x 10 ¹⁰	S x 10 ⁵ (cm ³ /cm ³ ·Pa)	P x 10 ¹⁴ (cm ³ /cm·s·Pa)
PEI	1,34	2,24	1,49	0,34
PET	4,20	9,10	4,66	4,24

1.2.2.2.2 Poli(propilene isoftalato) (PPI)

Il poli(propilene isoftalato) (PPI) (Figura 1.20) viene sintetizzato per policondensazione a partire da acido isoftalico e propandiolo.

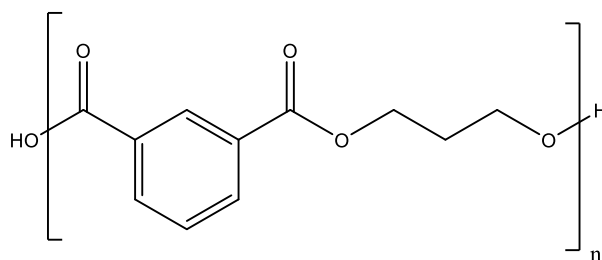


Figura 1.20 Struttura chimica PPI

Anche in questo caso, la policondensazione avviene in due stadi, entrambi condotti alla temperatura di 260°C. Durante la sintesi, il sistema viene mantenuto in agitazione costante, 500 rpm nel primo stadio e 720 rpm nel secondo. Inoltre, durante la seconda fase viene applicato gradualmente il vuoto (5 Pa in 30 minuti), per favorire l'eliminazione del glicole.^[11]

Il polimero ottenuto risulta semicristallino, ma persiste la scarsa tendenza a formare strutture ordinate a causa della struttura dall'acido isoftalico. A differenza del PEI, però, si osserva una diminuzione della T_g che passa da 58°C a 39°C. Questo fenomeno è

chiaramente dovuto all'aumento della lunghezza del segmento glicolico, che favorisce la flessibilità della catena del PPI.

Confrontando il PPI con il polimero derivante dalla sintesi con il diacido tereftalico, PPT, si nota ancora una volta l'effetto delle linearità della catena polimerica che porta quest'ultimo a cristallizzare con più facilità e a raggiungere delle percentuali di cristallinità maggiori. Da ciò deriva una differente T_g , più alta nel PPT a causa dei domini cristallini che impediscono parzialmente la mobilità della fase amorfa. E' però interessante notare che PPI e PPT presentano temperature di decomposizione simile, a dimostrazione di una comparabile resistenza termica (Tabella 1.3).

Tabella 1. 3 Confronto fra temperature caratteristiche di PPT e PPI

Polimeri	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_{max} (°C)
PPI	39	-	-	408
PPT	50	205	230	407

Il comportamento meccanico di PPI e PPT rispecchia le osservazioni sulla fase cristallina precedentemente fatte. Il PPI, completamente amorfo in forma di film, presenta un carico a rottura maggiore (81 MPa) rispetto al PPT (36 MPa).^[11]

1.2.2.2.3 Poli(butilene isoftalato) (PBI)

Il PBI può essere sintetizzato per policondensazione da dimetil isoftalato (DMI) e 1,4-butandiolo (BD), usando $Ti(OBu)_4$ come catalizzatore. In Figura 1.21 si riporta la struttura chimica del PBI.

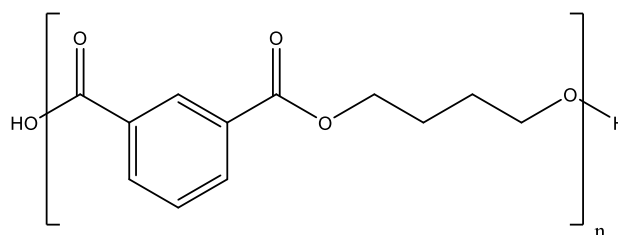


Figura 1.21 Struttura chimica PBI

La sintesi, condotta in due stadi, prevede inizialmente condizioni di pressione atmosferica e temperatura di 140°C, che viene progressivamente aumentata fino ad

arrivare a 200°C. Durante il secondo stadio, la pressione viene ridotta a 0,5 mbar, mentre la temperatura viene mantenuta ad un valore compreso fra 200-230°C.^[12]

Il PBI è un materiale amorfo, in grado di cristallizzare in opportune condizioni. Esso è caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa di 21°C. Il dato è in linea con quanto osservato per il PEI (68°C) e il PPI (39°C) e conferma l'ulteriore diminuzione delle T_g , con l'aumento della lunghezza del segmento glicolico (Tabella 1.4).

Tabella 1.4 Confronto fra temperature caratteristiche di PBI e PBT

Polimero	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{degrad} (°C)
PBI	21	142	404
PBT	40	224	442

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i dati ottenuti da un precedente studio del gruppo di ricerca (Tabella 1.5) hanno permesso un confronto fra PBI e PBT. I polimeri presentano valori di carico a rottura confrontabili, mentre il PBI ha un maggior allungamento a rottura e minore modulo elastico, dovuti all'elevata flessibilità conferita dalle catene polimeriche.

Tabella 1.5 Confronto fra proprietà meccaniche di PBI e PBT

Polimero	Modulo elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ϵ (%)
PBI	426	39	795
PBT	950±104	38±3	271±71

1.2.2.3 Poliesteri *biobased* da acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è un diacido caratterizzato dalla presenza di un anello furanico (Figura 1.22).

La crescente attenzione verso l'FDCA è dovuta alla possibilità di ottenerlo da biomassa, ad esempio a partire da cellulosa o emicellulosa, attraverso un procedimento multistadio che include bioconversione, deidratazione e ossidazione, di cui il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) è un importante intermedio.^[13]

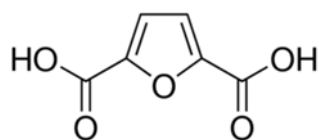


Figura 1.22 Struttura chimica acido 2,5-furandicarbossilico

Le reazioni dell'acido 2,5-furandicarbossilico con dioli derivanti da fonti rinnovabili, portano alla produzione di polimeri completamente *bio-based*. Ad esempio, esso polimerizza con l'etilene glicole^{[14][15][16]}, con il propandiolo^[14] e con il butandiolo^{[17][18][19][20]}, formando rispettivamente il poli(etilene furatoato) (PEI), il poli(propilene furanoato) (PPF) e il poli(butilene furanoato) (PBF).

1.2.2.3.1 Poli(etilene furanoato) (PEF)

Il poli(etilene furanoato) (PEF) (Figura 1.23) può essere ottenuto per policondensazione tra FDCA o dimetil furandicarbossilato (DMF) ed etilene glicole. La maggior parte degli Autori parte dal diestere, perché ottenibile con un maggior grado di purezza: questo consente di produrre un polimero a peso molecolare maggiore e di ridurre l'ingiallimento.^[21]

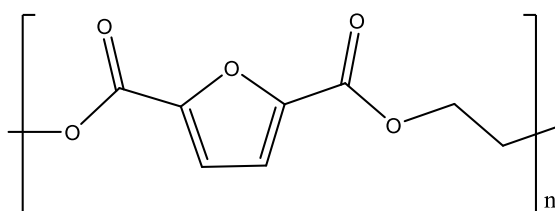


Figura 1.23 Struttura chimica PEF

La sintesi si compone di due fasi: durante il primo stadio, ovvero l'esterificazione (o transesterificazione nel caso si parta dall'estere), il sistema viene mantenuto in atmosfera inerte, di azoto o argon, alla temperatura di 160-220°C. La seconda è una fase di policondensazione, in cui si ha una temperatura compresa tra 180-250°C e il vuoto spinto (fino a 5 Pa).^{[15][16][21][22][23]}

Inoltre, per ottenere pesi molecolari elevati del polimero (M_n maggiori di 80000 Da), è possibile effettuare a valle della sintesi una polimerizzazione allo stato solido (*solid state policondensation*), condotta ad una temperatura di 195°C e sotto vuoto spinto (0.01 Mbar) per 24/48 ore.^[21]

Il PEF è un materiale semicristallino, con una T_g intorno agli 87 °C e una T_m di 215 °C. Le proprietà termiche indicano una fase cristallina ben ordinata, favorita dalla presenza di anelli furanici che permettono l'impilamento delle macromolecole, grazie alle interazioni polari inter ed intrapolimeriche. A conferma di ciò, le transizioni termiche osservate sono simili a quelle del PET, suggerendo quindi una struttura intrinseca molto simile dei due materiali. In linea tra loro sono anche le T_{degrad} , ad indicare una resistenza termica comparabile (Tabella 1.6).^[22]

Tabella 1.6 Confronto fra temperature caratteristiche di PET e PEF

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

Anche relativamente alle proprietà meccaniche, si osservano molte similitudini. Infatti sia il modulo elastico dei due polimeri, PET e PEF, sia il carico a rottura risultano confrontabili (Tabella 1.7).^[21]

Tabella 1.7 Confronto fra proprietà meccaniche di PEF e PET

Polimero	Modulo elastico E (GPa)	Carico a rottura σ (MPa)
PEF	2,45	35
PET	2	45

Diversa è invece la permeabilità ai gas: rispetto al PET, il PEF presenta una permeabilità inferiore sia all'ossigeno che all'anidride carbonica, comportamento dovuto a svariate ragioni: impedimento del "ring flipping", interazioni C-H---O tra due diverse catene macromolecolari (Tabella 1.8).^[24] In merito al "ring flipping", l'anello fenilico nel PET è in grado di ruotare liberamente, facilitando così la penetrazione del gas. Inoltre, nel PEF si instaurano delle interazioni fra gli idrogeni furanici e gli ossigeni del gruppo carbonilico appartenenti a un'altra catena, causando un migliore impaccamento, responsabile della minore diffusione del gas.

Tabella 1.8 Confronto fra valori di permeabilità di PET e PEF (cc·ml/(100inch²·day)) misurati a 23°C e 50% di umidità relativa

GAS	METODO	Permeabilità PET cc·ml/(100inch ² ·day)	Permeabilità PEF cc·ml/(100inch ² ·day)
CO ₂	MOCONPermatran	10.154	4.449
O ₂	MOCON Oxtran	0.891	0.095

Dai dati ottenuti risulta evidente che il PEF presenta prestazioni confrontabili, e in alcuni casi migliori, rispetto al derivato dell'acido tereftalico.

1.2.2.3.2 Poli(propilene furanoato) (PPF)

Il poli(propilene furanoato) (PPF) (Figura 1.24) può essere ottenuto per policondensazione tra FDCA o dimetil furandicarbossilato (DMF) e glicole propilenico (PG). La procedura utilizzata è analoga a quella per la produzione del PEF. In questo caso però non è necessario ricorrere alla *solid state policondensation* per aumentare il peso molecolare.

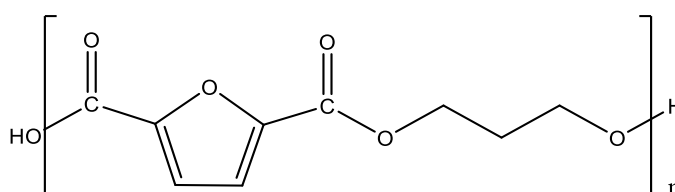


Figura 1.24 Struttura chimica del PPF

IL PPF è un materiale semicristallino. Presenta una temperatura di transizione vetrosa inferiore al PEF, a causa dell'aumento del segmento glicolico. Anche la temperatura di fusione cala leggermente, probabilmente perché la presenza di una catena alchilica più lunga diminuisce la polarità dell'unità ripetitiva attenuando le interazioni tra le catene. Confrontando il PPF con il PPT, si nota invece come le temperature di transizione vetrosa presentino valori confrontabili, mentre le temperature di fusione sono molto diverse (Tabella 1.9).

Tabella 1.9 Confronto fra temperature caratteristiche PPF e PPT

Polimero	T _g (°C)	T _m (°C)
PPF	40	171

PPT	48	220
------------	----	-----

Considerando i dati ottenuti dalle prove meccaniche, il PPF risulta un materiale molto più rigido del PPT. Questo è confermato anche dal minore allungamento a rottura del PPF (Tabella 1.10).^[25]

Tabella 1.10 Confronto fra proprietà meccaniche di PPF e PPT

Polimero	Modulo elastico E (MPa)	Carico a rottura σ (MPa)	Allungamento a rottura ϵ (%)
PPF	1550	68,2	46
PPT	28	36	850

Relativamente alla permeabilità ai gas, ottime sono le proprietà del PPF rispetto al PET e al PEF. Esso presenta infatti valori di OTR 50 RH (*Oxygen Transmission Rate* in condizioni di umidità relativa del 50%) di $0,0472 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ e di OTR 90 RH (*Oxygen Transmission Rate* in condizioni di umidità relativa del 90%) di $0,0458 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$; al contrario per il PEF si registra un valore di OTR 50 RH di $0,0702 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, mentre per il PET di $0,748 \text{ cm}^3 \text{ cm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Tali differenze sono dovute alla presenza di un gruppo $-\text{CH}_2-$ in più nella catena alifatica, rispetto al PEF, e alla maggiore rigidità dell'unità furanica rispetto a quella tereftalica, fattori che determinano una minore diffusività dell'ossigeno. Per quanto riguarda invece la permeabilità al vapore acqueo, per il PPF si registra un valore di WTR (*Water Vapour Transmission Rate*) di $0,762 \text{ g mm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, minore del PET, per cui si ottiene un valore di $1.6 \text{ g mm m}^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. Tale riduzione della permeabilità è dovuta alla maggior polarità dell'unità furanica, dovuta alla presenza dell'atomo di ossigeno.^[26]

1.2.2.3.3 Poli(butilene furanoato) (PBF)

Il poli(butilene furanoato) (PBF) (Figura 1.25) può essere ottenuto per policondensazione tra FDCA o dimetil furandicarbossilato (DMF) e 1,4-butandiolo. La procedura utilizzata è analoga a quella per la produzione del PEF e del PPF.

Durante la sintesi del PBF risulta particolarmente delicata l'applicazione del vuoto nel secondo stadio: la pressione infatti, deve scendere in modo graduale (5 Pa in almeno 30 minuti), per evitare la volatilizzazione degli oligomeri leggeri, impedendone la

polimerizzazione e sfavorendo la formazione di catene polimeriche ad alto peso molecolare.^{[19][27]}

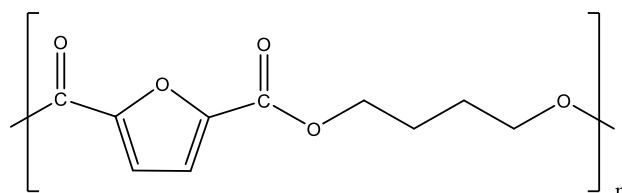


Figura 1.25 Struttura chimica del PBF

Inoltre, la policondensazione diretta difficilmente porta alla produzione di polimeri con pesi molecolari (M_n) superiori a 30000 Da. Per questo motivo sono state sperimentate nuove condizioni di reazione, riportate in Tabella 1.11.^{[14][13][18][28][27][29]}

Tabella 1.11 Diverse condizioni di sintesi del PBF

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

Il PBF è un materiale semicristallino con una T_g di 39°C e una T_m di 172°C. Le transizioni termiche sono in linea con quanto osservato per il PPF, dunque il passaggio da tre $-CH_2-$ del propandiolo a quattro del butandiolo, non sortisce un effetto così marcato come visto per il passaggio da etilenglicole a propandiolo. Confrontando invece il PBF con il PBT, si nota una simile temperatura di transizione vetrosa, ma una maggiore temperatura di fusione per il derivato dall'acido tereftalico. Questa è prova della migliore

fase cristallina che si viene a creare nell'impaccamento di catene di PBT. Le T_{degrad} risultano molto simili per entrambi i polimeri, con valori di poco inferiori per il PBF (Tabella 1.12).^[18]

Tabella 1.12 Confronto fra temperature caratteristiche di PBF e PBT

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

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i dati relativi a modulo elastico, carico a rottura e allungamento a rottura per PBF e PBT risultano confrontabili (Tabella 1.13).

Tabella 1.13 Confronto proprietà meccaniche di PBF e PBT

Polimero	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

Infine, le proprietà barriera del PBF e del PBT presentano valori diversi relativi alla permeabilità ai gas. Il PBF risulta particolarmente performante, con valori di permeabilità alla CO_2 e all'ossigeno migliori rispetto a tutti i materiali tradizionalmente impiegati per il *food packaging*, Nylon6 e PET inclusi (Figura 1.26).^[30]

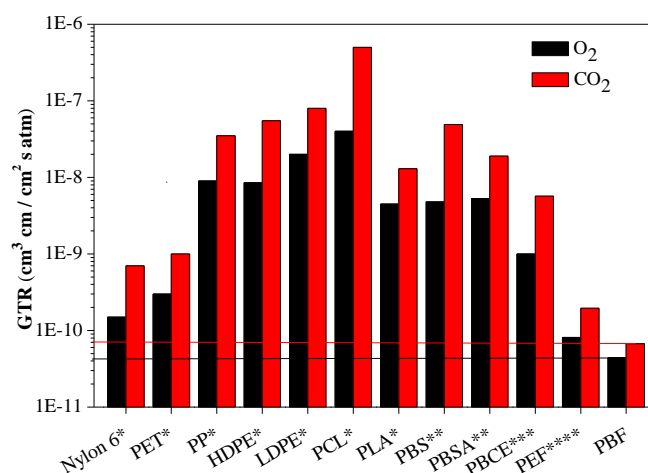


Figura 1.26. Dati di permeabilità alla CO_2 e all' O_2 del PBF e di altri materiali per il *food packaging*.

1.3 COPOLIMERI

La copolimerizzazione permette di modulare le caratteristiche degli omopolimeri di riferimento, generalmente migliorandone la lavorazione, le proprietà meccaniche e la resistenza chimica. Le proprietà finali dei copolimeri dipenderanno dal tipo, dalla quantità e dalla distribuzione delle unità monomeriche addizionate alla catena polimerica.^[31]

I copolimeri formati, ad esempio, da due diverse unità monomeriche A e B, possono essere suddivisi in quattro grandi categorie:

- copolimeri statistici (o *random*), in cui i monomeri si dispongono casualmente lungo la catena polimerica;
- copolimeri alternati, in cui i monomeri si alternano secondo la sequenza A-B-A-B-A-B;
- copolimeri a blocchi, in cui una catena dello stesso monomero è legata all'estremità della catena dell'altro monomero, come ad esempio A-A-A-A-A-B-B-B-B-B;
- copolimeri aggraffati (o a innesto), in cui la catena principale è costituita da una sola delle unità monomeriche, a cui sono legate catene laterali costituite dall'altro monomero.

Attraverso lo studio di modelli cinetici e statistici è possibile determinare alcune informazioni sui copolimeri come:

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

È possibile descrivere lo stadio di propagazione di un processo di polimerizzazione a catena di due monomeri mediante le quattro reazioni riportate in Figura 1.27. Nella prima e nell'ultima reazione, definite come omopropagazione, le catene polimeriche accrescono

con lo stesso monomero dello stadio precedente (costanti cinetiche k_{11} e k_{22}); nella seconda e nella terza reazione, propagazione incrociata, le catene crescono con un monomero diverso rispetto allo stadio precedente (costanti cinetiche k_{12} e k_{21}).^[32]

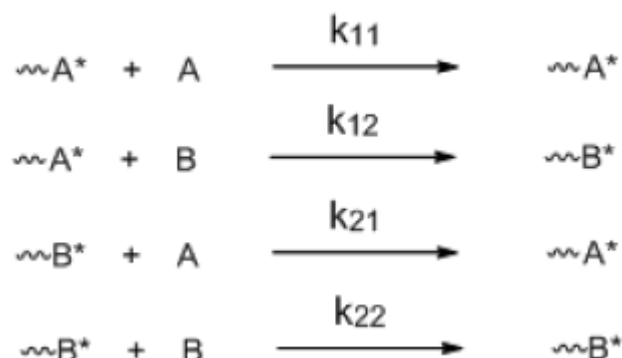


Figura 1.27 Schema di reazioni di omopropagazione e di propagazione incrociata

La conoscenza delle costanti cinetiche permette di calcolare i rapporti di reattività r_1 e r_2 , ovvero la tendenza della catena in accrescimento a legarsi con il monomero corrispondente alla sua unità monomerica terminale o con l'altro. Tali rapporti di reattività possono essere espressi come il rapporto tra la costante cinetica di propagazione diretta e quella incrociata:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Dall'analisi e dal confronto dei valori di r_1 e r_2 , è possibile distinguere due situazioni:

- se r è molto maggiore di 1, la crescita della sequenza polimerica avviene preferenzialmente con unità monomeriche dello stesso tipo;
- se r è minore di 1, la sequenza si lega all'unità monomerica diversa.

I rapporti di reattività permettono inoltre di calcolare la composizione istantanea del copolimero ottenuto da una miscela a composizione nota di due monomeri:

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

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.^[32]

1.3.1 Copolimeri statistici

Come riportato nel paragrafo precedente, i copolimeri statistici sono caratterizzati da una disposizione casuale delle unità monomeriche. Essi possono essere sintetizzati per poliaddizione, basate su reazioni a catena aventi meccanismi radicalici, ionici o di coordinazione o mediante policondensazione delle diverse cunità. A causa della differente reattività dei due monomeri durante il processo di copolimerizzazione, la composizione del polimero varia continuamente durante la reazione.

Per quanto riguarda le transizioni termiche, la transizione vetrosa, caratteristica della fase amorfa, si manifesta ad una temperatura T_g intermedia rispetto agli omopolimeri di partenza; il suo andamento al variare della composizione del copolimero può essere descritto mediante l'equazione di Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}}$$

dove w_A e w_B , T_{gA} e T_{gB} sono rispettivamente le frazioni in peso e le T_g dei due monomeri.

L'andamento della T_g descritto dall'equazione di Fox, non sempre risulta in accordo con le evidenze sperimentali. Infatti, alcuni copolimeri mostrano un massimo o un minimo di T_g a composizioni intermedie. Supponendo che la T_g sia influenzata dalla sequenza delle unità monomeriche del copolimero, considerando le diadi AA, BB, AB (o BA), è possibile modificare l'equazione di Fox nel seguente modo:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{AA}}{T_{gAA}} + \frac{w_{BB}}{T_{gBB}} + \frac{w_{AB}}{T_{gAB}}$$

dove T_{gAB} è la T_g del copolimero ad unità A e B alternate, T_{gAA} e T_{gBB} sono le T_g degli omopolimeri e w_{AA} , w_{AB} e w_{BB} sono le frazioni in peso delle diverse diadi. Questa nuova formulazione dell'equazione di Fox, permette una migliore descrizione dell'andamento delle transizioni vetrose al variare della composizione.

L'introduzione di unità monomeriche estranee all'interno della fase cristallina di un polimero, comporta una variazione della capacità di cristallizzazione del polimero stesso. L'unità comonomerica può venire esclusa dal reticolo cristallino o entrarvi in condizioni di equilibrio o non equilibrio, costituendo, nell'ultimo caso, un difetto. Nel caso di esclusione dell'unità comonomerica, la fase cristallina risulta pura e l'andamento della temperatura di fusione dei copolimeri può essere descritta dall'equazione di Flory:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = -\left(\frac{R}{\Delta H_u}\right) \cdot \ln x_A$$

dove T_m° è la temperatura di fusione di equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile (A), ΔH_u è l'entalpia di fusione per unità ripetitiva di A nel cristallo perfetto e x_A è la frazione molare di A nel copolimero.

Da questa equazione risulta evidente che la temperatura di fusione del copolimero statistico dipende dalla sua composizione e non dalla natura del comonomero B, quando questo sia effettivamente escluso dal reticolo cristallino. L'equazione ha un andamento lineare, ma spesso si ottiene un valore di pendenza ΔH_u minore di quello sperimentale. Infatti, la temperatura di fusione "reale" del copolimero statistico è relativa alla scomparsa di sequenze di A molto più brevi di quanto richiesto dalla teoria di fusione all'equilibrio termodinamico. I copolimeri pertanto, anche se cristallizzati accuratamente, presentano valori di T_m° inferiori rispetto a quanto previsto dalla teoria e tale differenza cresce all'aumentare del contenuto di co-unità B.

Mediante l'equazione di Baur, di seguito riportata, è possibile tenere conto dell'effetto della lunghezza delle sequenze cristallizzabili:

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

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

Nel caso di co-cristallizzazione, i copolimeri assumono un elevato grado di cristallinità in tutto il campo di composizione.

Si possono presentare due situazioni:

- se gli omopolimeri dei due monomeri presentano struttura cristallina molto simile, la fase cristallina del copolimero varia gradualmente in funzione della composizione;
- se i due omopolimeri hanno struttura cristallina diversa, si parla di isodimorfismo. Esisterà una composizione precisa in corrispondenza alla quale si ha il passaggio da una struttura cristallina all'altra. A causa delle unità estranee ospitate, i parametri del reticolo cristallino variano rispetto a quelli dell'omopolimero corrispondente.

1.3.2 Copolimeri a base di PBI

PBI-PBA Poli(butilene isoftalato-co-butilene adipato)

Il poli(butilene adipato) (PBA) (Figura 1.28) è un poliesteri lineare, ottenuto dalla policondensazione fra acido adipico e 1,4-butandiolo.

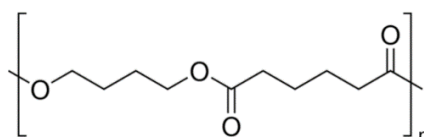


Figura 1.28 Struttura chimica PBA

I due omopolimeri hanno proprietà fisiche molto diverse: il PBA è molto flessibile ($T_g = -63^\circ\text{C}$) e molto cristallino, mentre il PBI è più rigido ($T_g = 23^\circ\text{C}$) e con ridotta capacità a cristallizzare. L'incorporazione delle catene di poli(butilene adipato) è in grado di aumentare la capacità di cristallizzazione del PBI a temperatura ambiente, in quanto comporta una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa.^[33]

PBI-PTMG/PEG Poli(butilene isoftalato-co-tetrametilen glicole-co-etilen glicole)

I poli(esteri-eteri) sono degli importanti elastomeri termoplastici, dotati di ottima flessibilità e resistenza, grazie alla presenza di segmenti *hard* e *soft* nella struttura. I segmenti *hard* sono responsabili delle proprietà termiche e meccaniche, mentre quelli *soft* delle proprietà elastiche.

La copolimerizzazione, per policondensazione, dei segmenti *soft* di poli(tetrametilen glicole) (PTMG) e poli(etilen glicole) (PEG) con quelli *hard* del PBI, avviene per introduzione del glicole trifunzionale trimetilol propano (TMP) su cui i blocchi *soft/hard*

vengono aggraffati (Figura 1.29), è in grado di potenziare le caratteristiche del solo PBI, conferendo al materiale finale migliori proprietà termiche e meccaniche.^[34] Le proprietà finali del copolimero dipendono dalla percentuale dei segmenti *hard* e *soft*.

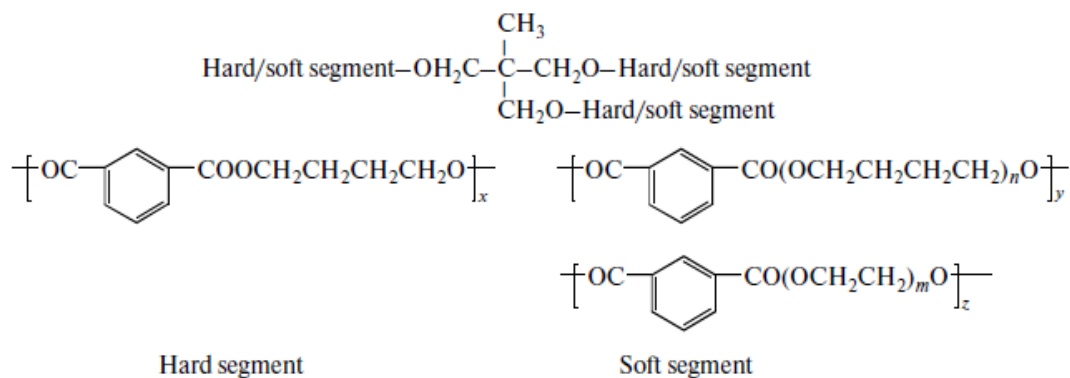


Figura 1.29 Struttura chimica PBI-PTMG/PEG

1.3.3 Copolimeri a base di PBF

P(BFBDG) Poli(butilene 2,5-furanoato-co-diglicolato)

Il copolimero statistico P(BFBDG) (Figura 1.30) viene ottenuto per policondensazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico e l'acido diglicolico con il 1,4-butandiolo. L'acido diglicolico può essere ottenuto a partire dal bio-etanolo, rendendo il copolimero P(BFBDG) un esempio di sistema 100% *bio-based*.^[30]

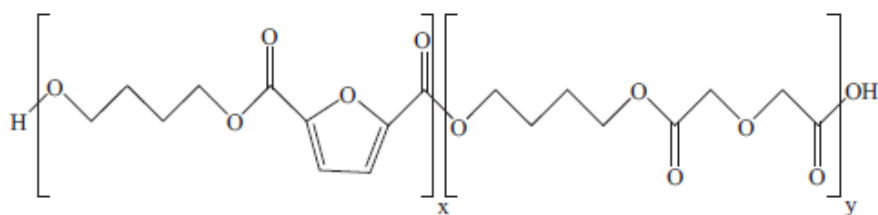


Figura 1.30 Struttura chimica del P(BFBDG)

L'introduzione di acido diglicolico determina un aumento del grado di cristallinità e una maggiore flessibilità della catena polimerica del PBF, determinando una sostanziale variazione delle proprietà meccaniche. Si osserva un aumento dell'allungamento a rottura e una riduzione della temperatura di fusione e del modulo elastico.

Per quanto riguarda le proprietà barriera, dalla copolimerizzazione si ottiene un incremento della velocità di diffusione dei gas, solo per i copolimeri con alta percentuale

di unità di butilene diglicolato. Il risultato principale dell'introduzione nelle catene di PBF di subunità acide diglicoliche, è rappresentato dal forte aumento della velocità di compostabilità rispetto all'omopolimero.

PBSF Poli(butilene succinato-co-butilene furandicarbossilato)

Il copolimero statistico PBSF (Figura 1.31) può essere prodotto mediante un processo di esterificazione e policondensazione, a partire da acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), acido succinico (SA) e 1,4-butandiolo (BD).

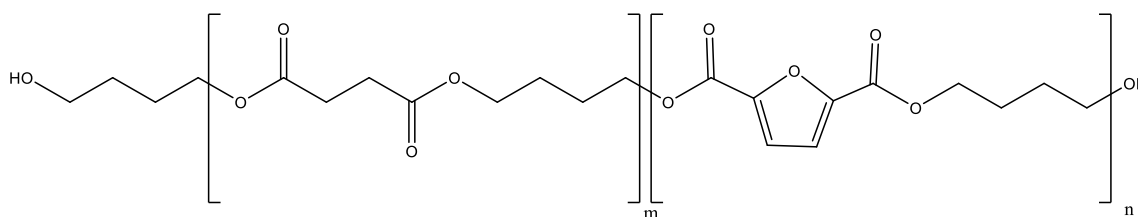


Figura 1.31 Struttura chimica PBSF

Il copolimero presenta eccellenti proprietà termiche, con un andamento di T_g variabile cambiando il rapporto dei segmenti BS/BF. Nei copolimeri con percentuale di BF da 0 a 40% si osservano una riduzione della T_m , del modulo elastico e del carico a rottura e un incremento dell'allungamento a rottura; al contrario, con un aumento dal 50 al 100% di BF, il copolimero presenta comportamento opposto: incremento della T_m , del modulo elastico e del carico a rottura e una riduzione dell'allungamento a rottura.^[35] Le caratteristiche del copolimero PBSF possono essere modulate in funzione della percentuale di BF presente, rendendolo adatto ad applicazioni sia come materiale termoplastico che elastomerico.

PBF-PTMG (Poli(butilene furandicarbossilato)-co-poli(tetrametilen glicole)

Il copolimero PBF-PTMG può essere ottenuto attraverso un processo di esterificazione e policondensazione a partire da acido 2,5 furandicarbossilico (FDCA), 1,4-butandiolo (BD) e poli(tetrametilen glicole) (PTMG).

È un copolimero a blocchi costituito da segmenti *hard* e *soft* (Figura 1.32): la frazione *hard* comprende il PBF cristallino, mentre quella *soft* il PBF amorfo e il PTMG. Il copolimero PBF-PTMG presenta le tipiche caratteristiche degli elastomeri termoplastici, con valori elevati di carico e allungamento a rottura. Si osserva che all'aumentare della

percentuale di PTMG vi è una graduale riduzione della T_g , della T_m , della T_c e della capacità di cristallizzazione del materiale, insieme ad un aumento dell'elasticità e della flessibilità del polimero.^[36]

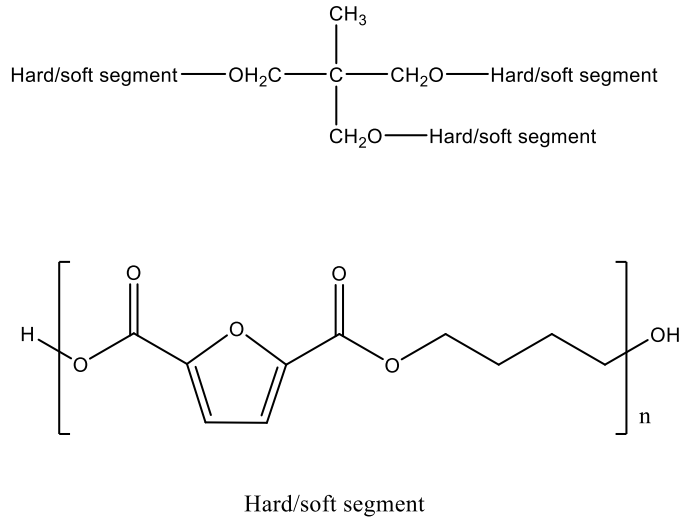


Figura 1.32 Struttura chimica PTMG-PBF

1.4 STRATEGIE DI SINTESI

1.4.1 Strategie di sintesi di omopolimeri

Le polimerizzazioni sono una serie di reazioni che portano alla formazione di lunghe catene macromolecolari costituite da un grande numero di unità monomeriche. Le reazioni di polimerizzazione possono essere classificate in funzione di diversi aspetti, come:

- natura del centro attivo (polimerizzazioni radicaliche o ioniche);
- meccanismo di reazione (polimerizzazioni a stadi o a catena);
- prodotti ottenuti (addizione o policondensazioni, se si ottiene un prodotto secondario a basso peso molecolare).

1.4.1.1 Policondensazione

La policondensazione è un processo di formazione di polimeri con eliminazione di specie a basso peso molecolare, come acqua, alcol o sali. Può essere utilizzata ad esempio per la produzione di poliesteri. Quando alla reazione partecipano solo monomeri bifunzionali, le policondensazioni portano alla formazione di polimeri lineari; nel caso di monomeri

con più gruppi funzionali, si ottengono invece polimeri ramificati. In Figura 1.33 si riporta un esempio di policondensazione che porta alla formazione di una poliammide.

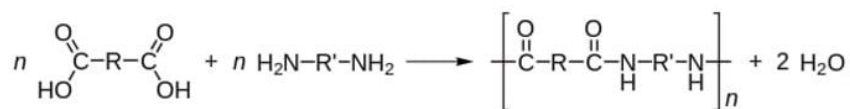


Figura 1.33 Policondensazione

Se condotta in fuso e in assenza di solvente, la policondensazione è un processo economico e facilmente scalabile a livello industriale. Essa presenta però una cinetica di reazione lenta e porta a polimeri con peso molecolare medio inferiori rispetto alle poliaddizioni. Infatti, la reazione di policondensazione è una reazione di equilibrio, in cui è di fondamentale importanza l'eliminazione dall'ambiente di reazione delle molecole di basso peso (acqua, alcoli) prodotte. Il grado di polimerizzazione aumenta con il tempo; in particolare, come si evince dalla Figura 1.34, il peso molecolare aumenta lentamente fino ad una conversione del 99%, oltre il 99,5% mostra un brusco aumento.

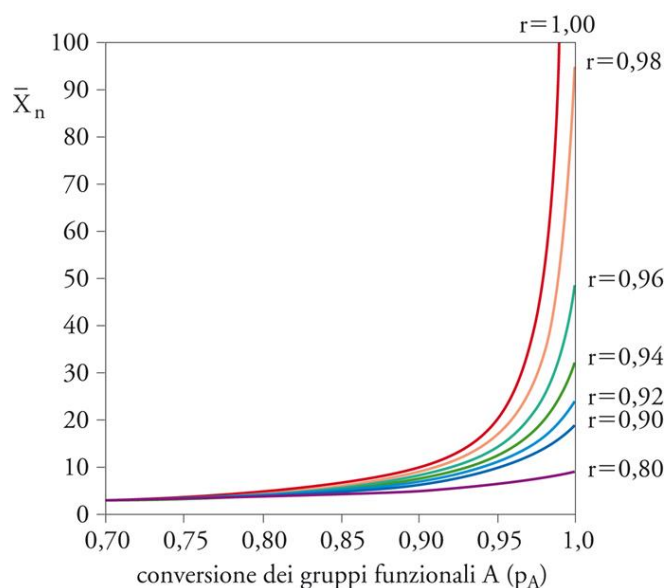


Figura 1.34 Grado di polimerizzazione (\bar{X}_n) in funzione del grado di conversione dei gruppi funzionali A (p_A).

Si possono quindi ottenere pesi molecolari alti, solo se le conversioni sono elevate. Per ottenere polimeri con peso molecolare elevato, sono quindi richieste condizioni di reazione drastiche, lunghi tempi di reazione e una continua rimozione dei sottoprodotti. Spesso però l'elevata volatilità dei monomeri e la presenza di possibili reazioni

secondarie, portano a pesi molecolari dei polimeri ottenuti non superiori a 20000-30000 g/mol.

1.4.1.2 Reazione per apertura d'anello (ROP)

La polimerizzazione per apertura d'anello (ROP), schematizzata in Figura 1.35, è uno dei più importanti metodi di sintesi di polimeri, insieme alla polimerizzazione a catena e alle policondensazioni.^[37] Essa può essere considerata una polimerizzazione a catena, in cui dei monomeri ciclici, attivati da opportuni iniziatori, formano intermedi carichi (*Cationic ROP* o *Anionic ROP*) o radicalici (*Radical ROP*). Successivamente, il centro attivo si additiona ad un'altra molecola di monomero, determinando l'allungamento della catena senza eliminazione di molecole a basso peso molecolare. Unica eccezione avviene per la polimerizzazione ad apertura d'anello radicalica (RROP) del 2,2-difenil-4-metilene-1,3-diossolano, in cui l'addizione è seguita da eliminazione.^[37]

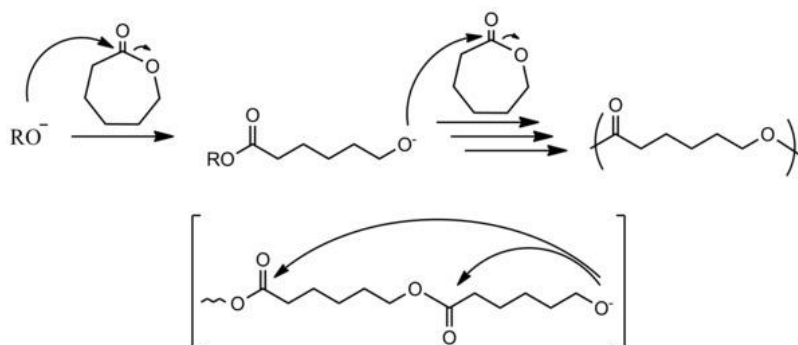


Figura 1.35 Esempio di Reazione per apertura d'anello (ROP)

Le sintesi tramite ROP richiedono condizioni meno drastiche delle policondensazioni, sfavorendo l'insorgere di reazioni secondarie. I tempi di reazione sono più brevi e permettono di ottenere pesi molecolari più elevati, insieme ad una minore polidispersità.^{[38][39]} Da un punto di vista termodinamico, le ROP sono favorite dalla riduzione di entalpia associata alla perdita della tensione d'anello. Rispetto alla policondensazione, però, i costi della sintesi sono maggiori e la disponibilità dei monomeri che possono reagire in questo modo è minore.

1.4.2 Strategie di sintesi di copolimeri

Le strategie di sintesi dei copolimeri sono le medesime descritte per gli omopolimeri, quali polimerizzazione a catena o a stadi, per poliaddizione o per policondensazione.

Di seguito vengono descritte le tecniche di copolimerizzazione più comuni.

1.4.2.1 Policondensazione

La produzione di copolimeri per policondensazione presenta lo stesso meccanismo usato per gli omopolimeri, con l'introduzione però di più monomeri. Ad esempio, la presenza di un secondo glicole o un secondo diacido, può portare alla formazione di copoliesteri.

1.4.2.2 Ring opening polymerization (ROP)

La sintesi dei copolimeri mediante ROP avviene tramite la stessa procedura riportata per gli omopolimeri.

1.4.2.3 Miscelazione fisica

La miscelazione fisica è un'alternativa economica per la produzione di copolimeri: essa prevede di miscelare omopolimeri già sintetizzati, e può essere un semplice mescolamento fisico, oppure reattivo, delle catene polimeriche. In funzione delle diverse caratteristiche chimico-fisiche dei due polimeri di partenza, essi possono produrre un sistema miscibile o immiscibile: nel primo caso si genera un materiale omogeneo con un'unica T_g , intermedia tra i due polimeri iniziali; nel secondo caso, invece, si ha la formazione di un materiale con due fasi eterogenee a bassa adesione interfacciale, con le T_g di entrambi i polimeri di partenza.

A seconda della tipologia di additivazione, possiamo distinguere diversi tipi 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 (come fibre di vetro o di carbonio).

Spesso, per migliorare la miscibilità di due polimeri e potenziarne le prestazioni, si usano degli additivi chiamati compatibilizzanti.

1.4.2.4 Miscelazione reattiva

Come la miscelazione fisica, anche la miscelazione reattiva (o *reactive blending*), prevede la miscelazione di due polimeri già sintetizzati che però, in questo caso, reagiscono fra loro. Questa strategia viene solitamente preferita alla miscelazione fisica poiché avviene in un unico step, non vengono usati compatibilizzanti e si ha un'elevata velocità di reazione.^[40]

La miscelazione reattiva può essere condotta in soluzione, in fuso o allo stato solido. Solitamente si predilige la miscelazione in fuso: essa permette di lavorare in assenza di solventi, eliminando tutte le problematiche connesse, che comportano maggiori costi e un più elevato impatto ambientale.

Questa strategia viene utilizzata principalmente per reazioni di ammidazione, immidazione, polimerizzazione per apertura d'anello e reazioni di scambio tra policondensati.^[41] Un aspetto che bisogna considerare della miscelazione reattiva, è la necessità di utilizzare temperature elevate che favoriscono reazioni di scambio, sia fra gruppi terminali che fra gruppi funzionali presenti all'interno delle catene polimeriche. Inoltre, bisogna notare che all'aumentare del tempo di reazione, la struttura chimica delle macromolecole può subire dei cambiamenti, passando ad esempio da un copolimero a blocchi ad uno statistico.^[40]

1.4.2.5 Chain extension

La *chain extension* (o estensione di catena) è una tecnica che permette di ottenere copolimeri multiblocco ad elevato peso molecolare. Essa può avere luogo nella fase finale del processo di polimerizzazione o durante la produzione del manufatto finale (*compounding*, estrusione, *injection molding*).^[42] L'estensione della catena può avvenire sia in soluzione che allo stato fuso, a partire da omopolimeri o copolimeri, adeguatamente sintetizzati, in modo da ottenere gli opportuni gruppi funzionali come terminali di catena. Le catene polimeriche che fungono da blocchi nel materiale finale, vengono fatti reagire con un estensore di catena (*chain extender*), costituito da una molecola bifunzionale quale diisocianato o epossido. La reazione con la molecola *chain extender* permette l'unione dei blocchi comonomerici in maniera veloce (anche pochi minuti), con conseguente aumento del peso molecolare. In Figura 1.36 si riporta un esempio di copolimerizzazione per *chain extension*.

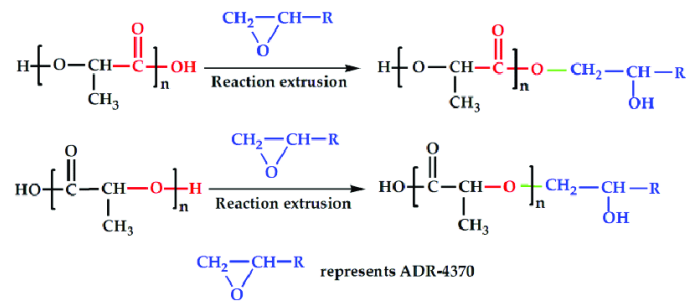


Figura 1.36. Esempio di *chain extension*

È necessario un attento dosaggio degli estensori di catena: la quantità inserita deve essere sufficiente per determinare un significativo aumento del peso molecolare del polimero, ma non eccessiva, per evitare la gelificazione del polimero, che rende impossibile ogni successiva lavorazione.^[42]

1.5 PACKAGING

Dei 380 milioni di tonnellate di plastica prodotta nel mondo nel 2018, il 40% viene usato per il *packaging* (Figura 1.37).^[45] I motivi di questa scelta sono dovuti alle numerose proprietà della plastica, quali resistenza, sicurezza, igiene, leggerezza, trasparenza, facile lavorabilità e costi accettabili.

È possibile suddividere l'imballaggio in diversi tipi:

- imballaggio primario, usato per il confezionamento. Esso ha la funzione di proteggere e preservare la qualità del prodotto con cui è a diretto contatto;
- imballaggio secondario, utilizzato come ulteriore protezione durante l'immagazzinamento e il trasporto; non è a diretto contatto con il prodotto;
- imballaggio terziario, utilizzato per il trasporto di grandi quantità, non arriva al consumatore finale.

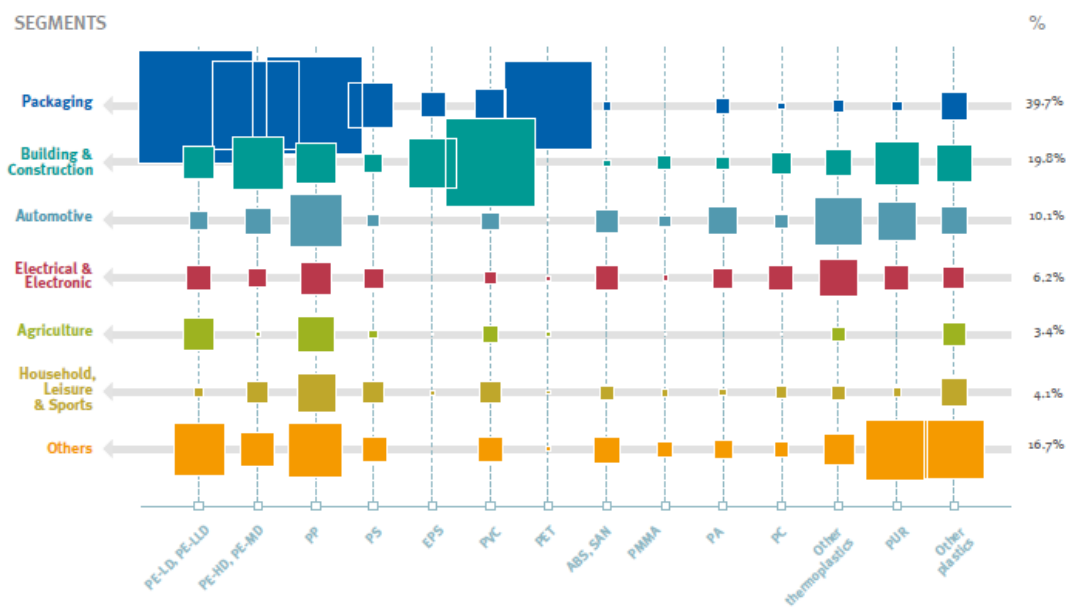


Figura 1.37 Distribuzione dei polimeri in vari campi (Plastics Europe)

In Europa nel 2016, sono state raccolte quasi 17 milioni di tonnellate di *packaging* post consumo, il 12% in più rispetto al 2006 (15 milioni di tonnellate). Il costante aumento del consumo di materie plastiche per *packaging*, in particolare quelle impiegate per uso alimentare che coprono il 60% del totale prodotto^[43], hanno reso necessarie delle strategie per far fronte all'impatto ambientale che ne deriva. Il problema ha stimolato la ricerca di soluzioni: da un lato ci si propone di incrementare il riciclo, dall'altro lo sviluppo di un *packaging* prodotto da fonti rinnovabili, ecosostenibile e biodegradabile o compostabile, mantenendo però le stesse caratteristiche di quello proveniente da fonti fossili.^[44]

1.5.1 *Packaging* alimentare

Il *packaging* alimentare viene utilizzato per proteggere gli alimenti dalle contaminazioni dell'ambiente esterno, per preservarne la qualità e prolungarne la conservazione. Esso costituisce una barriera fisica dagli agenti esterni, per cui risulta fondamentale garantire la stabilità e la resistenza delle materie plastiche utilizzate. I polimeri impiegati, oltre a possedere buone proprietà termiche e meccaniche, devono presentare ottime proprietà barriera, da modulare in funzione dell'utilizzo che se ne intende fare. Ad esempio, le materie plastiche destinate all'imballaggio di frutta e verdura, devono permettere il passaggio di ossigeno e anidride carbonica, fondamentali per la respirazione

dell'alimento. In questo settore, è inoltre necessario anche considerare la migrazione di sostanze all'interno degli alimenti: essa rappresenta un rischio per la salute umana, oltre a modificare le iniziali proprietà dei polimeri utilizzati.

Secondo *l'U.S Centers for Disease Control and Prevention* (Centri per la Prevenzione e il Controllo delle Malattie, CDC), ogni anno 76 milioni di statunitensi sviluppano malattie di origine alimentare, con 5000 morti e 325000 ricoveri.^[44]

I principali polimeri utilizzati per il *packaging* alimentare sono:

- polietilentereftalato (PET), impiegato principalmente per le bottiglie;
- polietilene ad alta densità (HDPE), per applicazioni che richiedono una maggiore resistenza, come flaconi o taniche;
- polivinilcloruro (PVC), usato anch'esso per la propria resistenza;
- polietilene a bassa densità (LDPE), principalmente per pellicole sottili e film;
- polipropilene (PP), per flaconi e contenitori;
- polistirene (PS), usato ad esempio per la produzione di piatti e posate di plastica.

Tutti questi polimeri sono provenienti da fonti fossili e risultano di difficile smaltimento. Per questo motivo negli ultimi 10 anni, si è assistito ad un aumento dell'interesse da parte delle industrie di *food packaging* verso le bioplastiche.^[45]

In particolare, fra i polimeri biodegradabili più utilizzati per il *packaging* alimentare, ci sono^[46]:

- polimeri a base di amido, usati sia per la produzione di film che di contenitori rigidi. Essi mostrano buone proprietà barriera rispetto all'ossigeno, ma, essendo idrofili, non possono essere usati in ambienti umidi;
- polimeri a base di cellulosa, in particolare l'acetato di cellulosa, utilizzato come film per l'imballaggio. Questi film però presentano scarse proprietà barriera nei confronti dei gas e subiscono facilmente idrolisi, con conseguente formazione di acido acetico;
- acido polilattico (PLA), usato sia per l'imballaggio che per articoli da tavola. Esso presenta buone proprietà barriera e proprietà meccaniche paragonabili a quelle del PET; è inoltre adatto anche ad applicazioni a contatto con grassi e oli;
- poliidrossoalcanoati (PHA), le cui proprietà termiche e meccaniche simili a quelle del polipropilene (PP), lo rendono un ottimo sostituto per bottiglie, buste e film. Essi presentano però bassa resistenza all'impatto e alti costi di produzione.

1.6 PROPRIETÀ BARRIERA

La determinazione delle proprietà barriera di un polimero è di fondamentale importanza, soprattutto per i materiali destinati al *packaging* alimentare. Generalmente le plastiche sono relativamente permeabili a piccole molecole, come acqua, liquidi organici o gas.^[47]

I principali studi sulle proprietà barriera dei materiali polimerici per il *packaging* si focalizzano su vapore acqueo e ossigeno, il cui trasferimento, verso l'interno o verso l'esterno, potrebbe intaccare la qualità degli alimenti. Attualmente si pone l'attenzione anche verso il trasferimento di CO₂, gas in grado di ritardare il processo di deterioramento dei prodotti alimentari.

Alla base dei fenomeni di trasporto vi è il modello *solution-diffusion* di Graham, schematizzato in Figura 1.38. Esso descrive il fenomeno di permeazione del gas attraverso un materiale in tre fasi:

- adsorbimento del gas da parte della superficie della membrana esposta alla maggiore concentrazione del gas stesso;
- diffusione del gas attraverso la membrana, dovuta al gradiente di pressione;
- desorbimento del gas dalla parte opposta della membrana.

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.

La permeazione delle molecole dipende dalla velocità con cui esse diffondono nella membrana e dall'affinità termodinamica tra polimero e penetrante; è possibile esprimere questi parametri mediante 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.

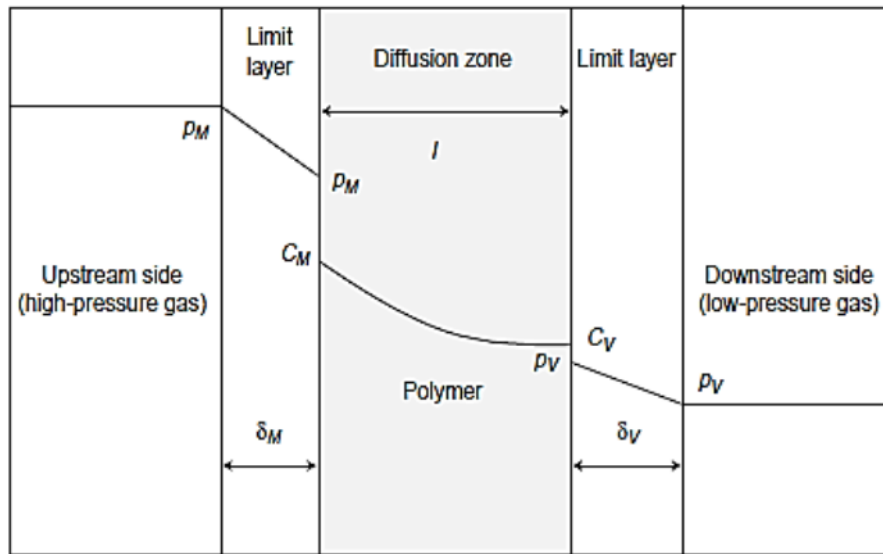


Figura 1.38 Modello solution-diffusion

Le prove di permeabilità allo stato stazionario non permettono di calcolare sia D che S, rendendo così necessario riferirsi al 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.

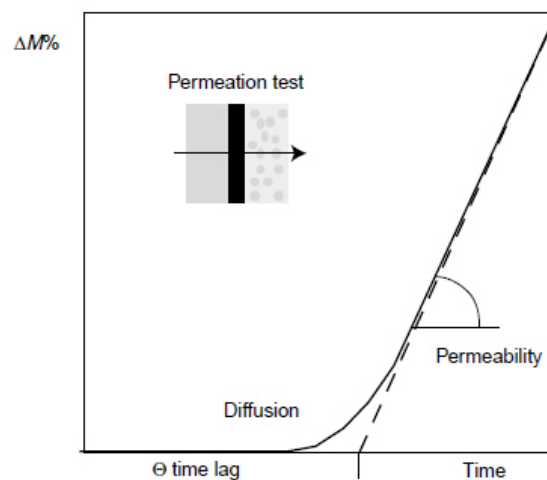


Figura 1.39 Modello *time-lag*

Riportando in grafico la quantità di penetrante in funzione del tempo si ottiene una curva di permeabilità (Figura 1.39), in cui si distinguono due zone: lo stato transitorio iniziale, caratterizzato da un continuo aumento di pendenza, ed il tratto rettilineo di regime, in cui viene raggiunto lo stato stazionario.

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* 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 di stato stazionario 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:

$$P = D \cdot S$$

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

1.6.1 Parametri che influenzano le proprietà barriera

Le proprietà barriera dei polimeri possono essere influenzate da diversi fattori, come il coefficiente di solubilità (S) e il coefficiente di diffusione (D). 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; il coefficiente di diffusione (D) è influenzato, invece, dalla dimensione delle molecole permeanti, dal grado di cristallinità, dal volume libero e dalle rigidità delle catene polimeriche.

Cristallinità

Le zone cristalline, più dense, compatte e ordinate rispetto a quelle amorfe, costituiscono un ostacolo all'adsorbimento del penetrante riducendone la solubilità. Inoltre, i cristalli costituiscono una barriera alla diffusione, determinando un aumento della lunghezza del percorso del permeante.^[48] Dimensione, forma e orientazione dei cristalli sono fattori rilevanti nella diffusione dei gas. L'effetto della cristallinità sulla diffusione può essere descritto mediante la seguente equazione^[49]:

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

dove D_a è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo, β è il fattore di immobilizzazione della catena, τ è l'impedenza geometrica, un valore legato al percorso che il penetrante deve effettuare attraverso le regioni amorfe non potendo penetrare in quelle cristalline. È τ ad essere influenzato dal contenuto cristallino, dalla dimensione, dalla forma e dall'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. Infine, nei polimeri semicristallini, la solubilità del permeante viene descritta tramite un modello a 2 fasi, che tiene conto sia della porzione amorfa sia di quella cristallina, secondo l'equazione:

$$S = S_a \cdot \phi_a$$

dove S_a è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorfe del polimero e ϕ_a è 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 permette di 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 e mantenendo la forma desiderata fino al completo raffreddamento. I cristalli polimerici, orientandosi in strutture lamellari, determinano un aumento della tortuosità del percorso del penetrante, diminuendo così la diffusività.

Volume libero

Nei materiali polimerici la frazione di volume libero (FFV) è la porzione di spazio non occupata da atomi e disponibile per i movimenti delle macromolecole. Maggiori percentuali di volume libero, determinano velocità di diffusione del permeante più alte.

È possibile modificare il volume libero nei polimeri vetrosi mediante raffreddamento veloce per aumentarlo o raffreddamento lento per ridurlo.

Infine, l'introduzione di gruppi polari con bassi volumi specifici può favorire le interazioni fra le catene, riducendo il volume libero.^[50]

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. L'aumento di volume libero durante il passaggio da stato vetroso a stato gommoso, infatti, consente una maggiore mobilità 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. È possibile favorire un aumento del CED, e quindi una diminuzione del volume libero, introducendo dei gruppi polari nella catena, che intensificano le interazioni intercatena.

1.7 BUILDING BLOCKS

Le unità monomeriche dei copolimeri $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$ sono state ottenute a partire da acido 2,5-furandicarbossilico, acido isoftalico (entrambi precedentemente descritti, nei Paragrafi 1.2.2.3 e 1.2.2.2 rispettivamente) e 1,4-butandiolo.

1.7.1 1,4-butandiolo

L'1,4-butandiolo (BD) (Figura 1.40) è un glicole sintetizzato sia a partire da fonti fossili che rinnovabili.

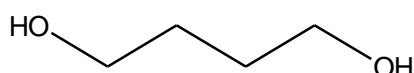


Figura 1.40 Struttura chimica 1,4-butandiolo

Il BD può essere prodotto industrialmente in molti modi, a partire da diversi reagenti:

- per reazione di acetilene e formaldeide, con successiva idrogenazione dell'intermedio butindiole (Figura 1.41). Il processo, ideato da Reppe e sviluppato dalla BASF, presenta diverse problematiche: l'esplosività dell'acetilene, la tossicità della formaldeide e le elevate pressioni utilizzate nello stadio di idrogenazione;

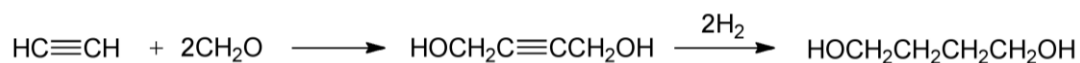


Figura 1.41 Produzione di 1,4-butandiolo da acetilene

- a partire da butadiene, per reazione con acido acetico, in presenza di ossigeno. Si formano butene e 1,4-diacetossi-2-butene, dalla cui idrogenazione del doppio legame si ottiene 1,4-diacetossibutano. Infine, una reazione di idrolisi porta alla formazione di BDO e piccole quantità di n-butanolo, GBL (acido gamma butirrolattone) e THF (tetraidrofurano). Il butadiene può essere utilizzato anche in altri processi, a seguito di clorurazione o epossidazione;
- a partire da propilene, via epossido o allilacetato;
- a partire da anidride maleica, ottenuta da n-butano. È possibile individuare tre processi: l'idrogenazione diretta dell'anidride maleica, l'idrogenazione dell'acido

maleico e l'idrogenazione dell'estere metilico dell'anidride maleica: solo gli ultimi due processi hanno avuto una realizzazione industriale.^[51]

Il BD può anche essere prodotto da biomassa, a partire da carboidrati. Questi processi, alternativi a quelli da combustibili fossili, non solo utilizzano biomasse come materie prime, ma consumano circa il 70% in meno di energia, costano dal 30 al 40% in meno di quelli attuali da petrolio o gas naturale, operano a bassa temperatura e pressione, producono meno sottoprodotti, utilizzano acqua come solvente, e assorbono CO₂ invece di emetterla.^[51]

Grazie alla presenza degli idrossili terminali, il BD è un intermedio chimico versatile. Esso viene utilizzato come estensore di catena e per la produzione di poliesteri, ai quali conferisce elasticità e resilienza.

CAPITOLO 2: SCOPO

L'incremento mondiale del consumo di materie plastiche registrato negli ultimi ottant'anni, ha portato a diverse serie problematiche ambientali, legate allo smaltimento dei rifiuti e all'eccessivo sfruttamento dei giacimenti petroliferi. In particolare, la gestione del prodotto a fine vita risulta particolarmente complessa, a causa dell'enorme quantità di rifiuti prodotti e dei pochi impianti esistenti destinati al loro smaltimento. Attualmente il rifiuto plastico può subire due tipi di trattamento: smaltimento in discariche ed inceneritori (termovalorizzatori, nel caso di recupero energetico) o operazioni di recupero (riciclo) in seguito a raccolta differenziata. Tuttavia, i lunghi tempi di degradazione delle materie plastiche e la difficoltà di ottenere attraverso il riciclo materiali altamente performanti, hanno reso necessaria la ricerca di altri tipi di soluzioni, come, ad esempio, l'utilizzo di bioplastiche, in particolare quelle derivanti da biomassa. La produzione di materie plastiche da fonti rinnovabili permetterebbe di limitare il consumo di fonti fossili e, nel caso siano biodegradabili, di evitare l'accumulo di rifiuti nell'ambiente. Attualmente, la ricerca scientifica si focalizza molto sullo sviluppo di bioplastiche per l'imballaggio, in particolare per il *food packaging*, essendo questo uno dei principali campi d'applicazione delle materie plastiche. I materiali destinati al *food packaging* devono essere dotati di particolari caratteristiche in termini di resistenza, sicurezza, igiene, leggerezza e trasparenza, garantendo comunque una facile lavorabilità e costi accettabili. Per questo motivo, la principale sfida associata alla diffusione delle bioplastiche nel settore del *food packaging*, risiede nella difficoltà di ottenere materiali altamente performanti, mantenendo un costo competitivo con i derivati petrolchimici. Insieme allo sviluppo di bioplastiche come l'acido polilattico (PLA), i poliidrossialcanoati (PHA) e i polimeri derivanti da amido o cellulosa, negli ultimi anni sta crescendo l'interesse verso i biopolimeri a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), monomero prodotto da fonte rinnovabile, considerato il principale candidato a rimpiazzare l'acido tereftalico, di derivazione petrolchimica, nel settore degli imballaggi. Tra i poliesteri ottenuti a partire da FDCA, il poli(butilene furanoato) (PBF) risulta molto interessante in quanto caratterizzato da ottime proprietà meccaniche, termiche e barriera; tuttavia, l'eccessiva rigidità ne limita l'uso nell'ambito dell'imballaggio flessibile.

Il seguente lavoro di Tesi Magistrale nasce con l'obiettivo di modulare le caratteristiche non soddisfacenti del PBF, senza andare a detrimento di quelle già buone, mediante

copolimerizzazione. La scelta della co-unità è ricaduta su un altro monomero ottenibile da fonte rinnovabile e potenzialmente in grado di conferire buone proprietà barriera al materiale finale: l'acido isoftalico. I due monomeri aromatici, in diversa percentuale molare, sono stati polimerizzati con 1,4-butandiolo, ottenendo un sistema copolimerico poli(butilene furanoato-*co*-isofalato) 100% *biobased*. I materiali ottenuti sono stati sottoposti a una completa caratterizzazione chimico-fisica per valutare l'effetto dell'introduzione della subunità isoftalica nell'ottica dell'applicazione prevista.

Il lavoro di Tesi ha previsto:

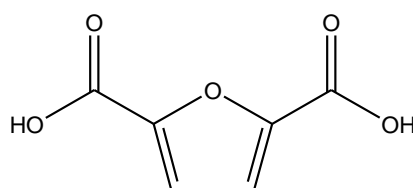
- ricerca bibliografica per determinare lo stato dell'arte sull'argomento trattato;
- sintesi per policondensazione in massa degli omopolimeri PBF, PBI, e dei copolimeri P(BF_xBI_y) a diversa composizione e loro purificazione;
- caratterizzazione molecolare tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e cromatografia a permeazione su gel (GPC);
- stampaggio dei polimeri in film sottili mediante pressofusione;
- caratterizzazione termica tramite analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetrica differenziale a scansione (DSC);
- analisi diffrattometrica ai raggi X (WAXS);
- caratterizzazione meccanica tramite prove tensili a rottura;
- analisi delle proprietà barriera tramite misure di permeabilità a diversi tipi di gas;
- analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazioni di correlazioni proprietà-struttura.

CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI DI SINTESI E DI CARATTERIZZAZIONE

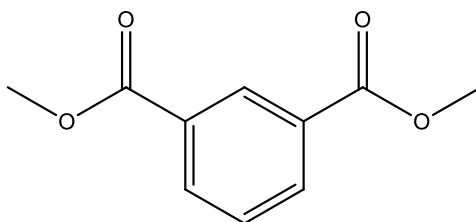
3.1 Materiali

Vengono di seguito riportate le strutture chimiche dei reagenti utilizzati nelle sintesi:

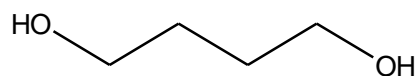
- acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)



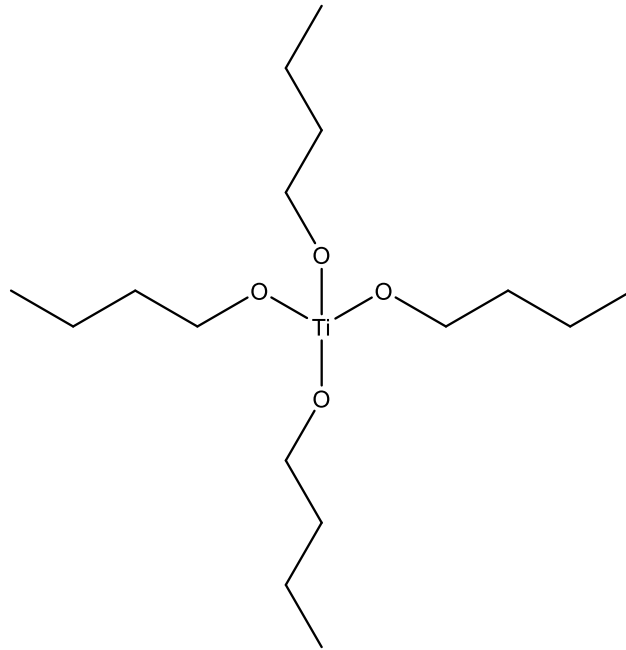
- dimetilisofthalato (DMI)



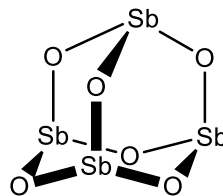
- 1,4-butandiolo (BD)



- Titanio tetrabutossido ($\text{Ti}(\text{OBut})_4$)



- Ossido di antimonio(III) (Sb_2O_3)



3.1.1 Sintesi degli omopolimeri poli(butilene isoftalato) (PBI) e poli(butilene furanoato) (PBF)

La sintesi degli omopolimeri poli(butilene isoftalato) (PBI) e poli(butilene furanoato) (PBF) è stata ottenuta tramite policondensazione in massa a due stadi.

In Figura 3.1 è mostrato il reattore di polimerizzazione utilizzato nelle sintesi. Esso è costituita da un reattore in vetro a tre colli, immerso in un bagno di sali inorganici (nitrati e nitriti di potassio e sodio), per permettere di lavorare in condizioni di temperatura costante e uniforme. Il sistema è mantenuto sotto agitazione tramite un dispositivo meccanico formato da un albero motore, su cui sono posti degli estensimetri per la

misura del momento torcente, necessario a mantenere costante la rotazione delle pale. Col procedere della reazione infatti l'incremento del peso molecolare genera un aumento della viscosità del fluido, cui corrisponde una maggior resistenza per il moto delle pale.

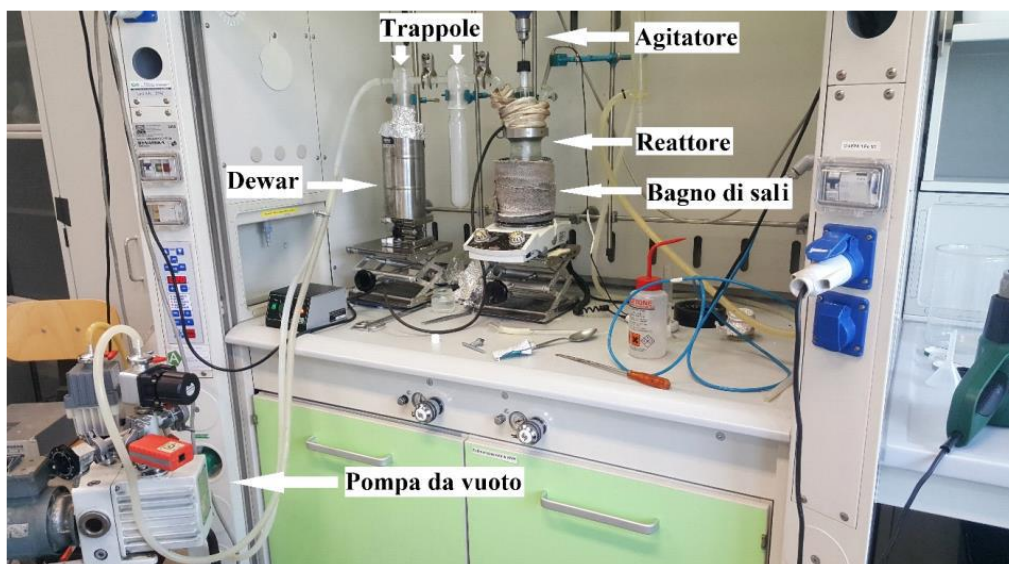


Figura 3.1 Strumentazione utilizzata durante la sintesi

I reagenti utilizzati per la produzione di PBI sono il butandiolo (BD) e il dimetil isoftalato (DMI), catalizzati da 200 ppm per grammo di polimero di titanio tetrabutossido (TBT).

Il PBF viene invece sintetizzato a partire dall'acido 2,5-furan dicarbossilico (FDCA) e dal butandiolo, usando come catalizzatori 200 ppm per grammo di polimero di TBT di e titanio isopropossido.

Le sintesi sono state condotte nelle stesse condizioni di seguito descritte in dettaglio.

Tutti i reagenti e i catalizzatori sono stati caricati nel reattore di polimerizzazione da 400 ml (Figura 3.2) e mescolati costantemente da un agitatore meccanico.



Figura 3.2 Reattore di polimerizzazione

Si imposta una temperatura iniziale di 200°C, per permettere l'attivazione dei catalizzatori e si mantiene il sistema sotto flusso d'azoto, con un'agitazione di 100 rpm. Il primo stadio viene condotto per circa 4 ore: si osserva la distillazione di acqua (o metanolo). Durante la seconda fase, viene interrotto il flusso d'azoto e il sistema viene collegato ad una pompa per permettere una diminuzione progressiva della pressione (20 mbar ogni 10 minuti), fino al raggiungimento di circa 0,10 mbar. Si aumenta inoltre gradualmente la temperatura, sino a raggiungere 220°C durante la fase finale. Il II stadio viene condotto per 2-3 ore, in funzione della quantità di glicole distillata che si osserva.

3.2 Sintesi dei copolimeri PBF-PBI

La sintesi dei copolimeri è stata effettuata a partire da acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), dimetil isoftalato (DMI) e butandiolo (BD), utilizzando come catalizzatori 50 mg di ossido di antimonio(III) e 1 mg di titanio tetrabutossido (TBT).

Le quantità di reagenti da utilizzare sono state calcolate in funzione della diversa composizione del copolimero. Nelle sintesi dei copolimeri P(BF_xBI_y) e dell'omopolimero PBF si è lavorato in forte eccesso di glicole (700%), sia per favorire la reazione di

esterificazione/transesterificazione che per facilitare la solubilizzazione del FDCA; nel caso dell'omopolimero PBI si è invece utilizzato un eccesso di glicole del 130%.

I dati riportati in Tabella 3.1, sono relativi alla produzione di 5g di polimero.

Tabella 3.1 Quantità reagenti in funzione delle diverse composizioni

Copolimero	Composizione nominale		FDCA [g]	DMI [g]	BD [g]
	% PBF	% PBI			
PBF	100	0	3,72	-	15,01
PBF₉₀PBI₁₀	90	10	3,33	0,46	14,95
PBF₈₀PBI₂₀	80	20	2,95	0,92	14,89
PBF₇₀PBI₃₀	70	30	2,57	1,37	14,82
PBF₅₀PBI₅₀	50	50	1,82	2,26	14,70
PBF₃₀PBI₇₀	30	70	1,08	3,13	14,51
PBF₂₀PBI₈₀	20	80	0,71	3,56	14,45
PBF₁₀PBI₉₀	10	90	0,36	3,98	14,38
PBI	0	100	-	4,41	14,32

Anche i copolimeri sono stati ottenuti per policondensazione in massa a due stadi. Le condizioni di reazione sono analoghe a quelle utilizzate per gli omopolimeri PBI e PBF.

Purificazione dei polimeri

Terminata la sintesi si è resa necessaria una fase di purificazione del prodotto, per eliminare eventuali oligomeri e impurezze.

I copolimeri sono stati sciolti in cloroformio (CHCl₃) e fatti precipitare, goccia a goccia, in un largo eccesso di metanolo alla temperatura di 4°C.

Il copolimero purificato viene lasciato asciugare all'aria, per permettere la completa evaporazione del metanolo.

3.3 Caratterizzazione molecolare

E' possibile verificare la buona riuscita delle sintesi e determinare il peso molecolare dei polimeri mediante spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR) e cromatografia a permeazione su gel (GPC).

3.3.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica strumentale che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti analizzati. La tecnica si basa sull'osservazione del comportamento dei nuclei atomici in presenza di un campo magnetico applicato costante. In queste condizioni i nuclei di alcuni elementi tendono ad orientarsi nella direzione del campo esterno.

Gli atomi con spin (I) non intero come ^1H e ^{13}C ($I=1/2$), danno origine ad un momento di spin μ , dato dalla relazione:

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

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

In atomi come il ^{12}C gli spin risultano tutti appaiati, in opposizione l'uno all'altro, annullandosi reciprocamente: in queste condizioni il nucleo avrà spin risultante pari a zero, quindi non visibile.

Applicando un campo magnetico esterno, le possibili orientazioni di un nucleo sono governate dal numero quantico m , il quale può assumere i valori da $-I$ a $+I$ (con incrementi di una unità). Per un nucleo con spin $1/2$ sono due gli orientamenti possibili: uno parallelo al campo con $m=1/2$ e uno antiparallelo con $m=-1/2$ (Figura 3.3).

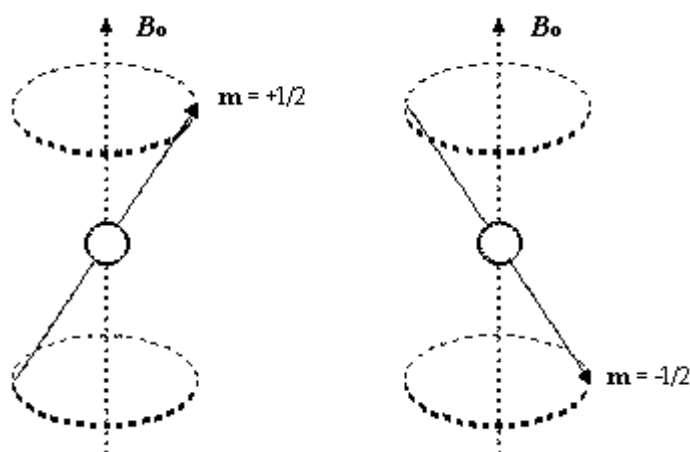


Figura 3.3 Orientamenti dei nuclei in presenza di campo magnetico.

Il momento magnetico nucleare oscilla continuamente attorno alla direzione del campo magnetico applicato, B_0 , compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola. I due stati possibili che il nucleo può assumere 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 3.4).

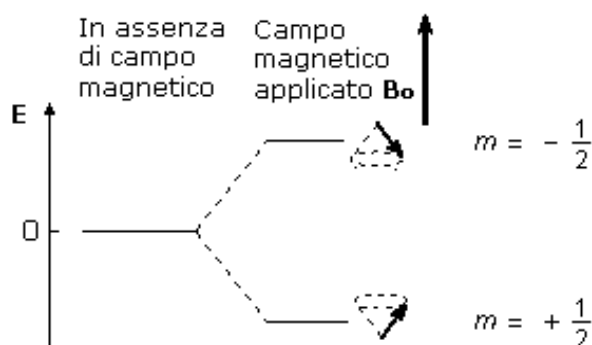


Figura 3.4 Energia e orientamento dei nuclei con o senza campo magnetico esterno

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, di conseguenza, 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, permettendo così all'energia della radiazione di essere trasferita ai nuclei. L'assorbimento di tale radiazione determina un cambiamento di orientazione dello spin nucleare, che, ruotando, passa da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata (da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare).

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). Per il calcolo della frequenza d'oscillazione, è sufficiente misurare dal grafico FID la lunghezza d'onda λ (cioè la distanza tra due creste successive) e applicare la formula:

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

Si ottiene così un nuovo grafico, non più in funzione del tempo (FID) ma delle frequenze, chiamato spettro NMR (Figura 3.5).

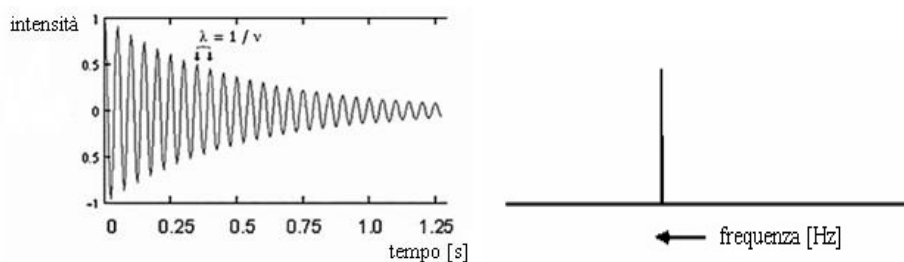


Figura 3.5 Esempio di grafico FID (a sinistra) e corrispondente spettro NMR (a destra)

A seconda del suo intorno chimico, il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro a frequenze più o meno alte. Ciò accade perché gli elettroni immersi in un campo magnetico muovendosi, generano un campo magnetico secondario di segno opposto, che scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato. All'aumentare della densità elettronica, l'effetto di schermatura risulterà maggiore: i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni risentiranno quindi di un campo magnetico meno intenso, subendo una transizione ad una frequenza applicata più bassa rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni.

Il tetrametilsilano (TMS) viene utilizzato come standard di riferimento per misurare lo spostamento chimico, che sarà quindi dato dalla differenza tra la frequenza ν (in Hz) del segnale NMR del nucleo in esame e lo standard. Lo spostamento chimico assoluto, però, è direttamente proporzionale al campo applicato, quindi strumenti che utilizzano campi magnetici più intensi producono spostamenti chimici assoluti maggiori. Per rendere lo

spostamento chimico indipendente dal campo applicato, si utilizza lo spostamento chimico relativo δ , misurato in ppm (Hz/MHz) e definito come:

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

Per $^1\text{H-NMR}$, la scala δ generalmente si estende da 0 a 12 ppm, mentre per $^{13}\text{C-NMR}$ copre l'intervallo 0-220 ppm.

Per determinare il rapporto tra i vari atomi dello stesso elemento presenti nella molecola analizzata, sarà necessario considerare l'area sottesa da ogni picco (valutata in termini relativi) e dividerla per il numero di atomi corrispondenti.

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

3.3.2 Cromatografia a permeazione su gel (GPC)

La cromatografia a permeazione su gel (GPC) è una tecnica di separazione fisica che permette di determinare la distribuzione del peso molecolare di un polimero. Il metodo di analisi è basato sulla creazione di curve di taratura attraverso standard polimerici a peso noto e su un successivo confronto tra queste ed i segnali provenienti dai campioni.

L'apparato è costituito da una pompa volumetrica in grado di mantenere costante il flusso di solvente, da una colonna cromatografica e da un rivelatore (Figura 3.6). Il campione viene sciolto nel solvente circolante e filtrato per mezzo di un'apposita siringa con setto poroso, al fine di eliminare eventuali particelle non solubili, che potrebbero ostruire la colonna. L'analita così preparato viene iniettato tramite un sistema a loop, nella colonna cromatografica. Questa è costituita da una resina più o meno reticolata, solitamente costituita da stirene e divinilbenzene. In funzione del grado di reticolazione, sono presenti pori di differenti dimensioni che permettono il processo di analisi. Infatti, le macromolecole polimeriche iniettate permeano le porosità della colonna a seconda del loro volume idrodinamico, generalmente correlato al peso molecolare (Figura 3.7). Il tempo di ritenzione varia a seconda della frazione di porosità permeata: molecole di piccolo peso molecolare riescono a permeare tutta la porosità con tempi di ritenzione più lunghi, molecole di grandi dimensioni sono invece escluse dalla porosità, e vengono di conseguenza eluite a bassi tempi di ritenzione.

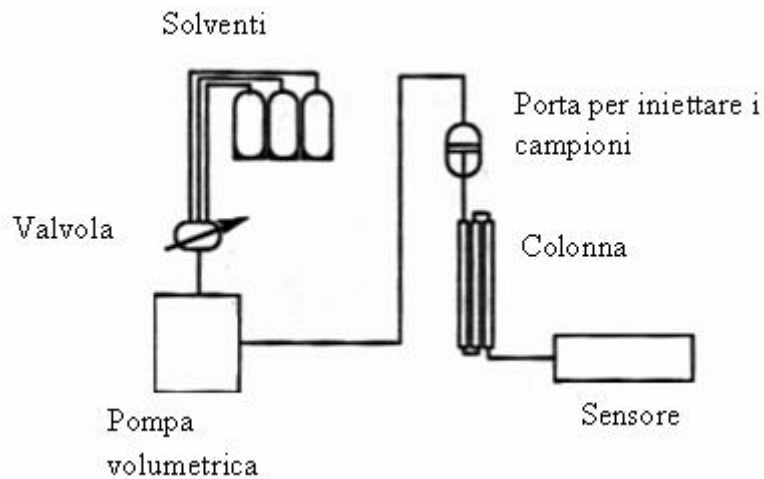


Figura 3.6 Schema apparecchiatura per analisi GPC

In uscita dallo strumento, il solvente eluito viene analizzato, fornendo un segnale la cui intensità è proporzionale alla concentrazione del polimero. I detector più utilizzati sono i rilevatori UV e quelli basati sulla misura dell'indice di rifrazione che analizzano in continuo la differenza d'indice di rifrazione tra il solvente puro e la soluzione che eluisce nella colonna.

Il risultato dell'analisi è un grafico dell'intensità del segnale in funzione del tempo (Figura 3.8). Per convertire i tempi di eluizione in pesi molecolari si fa riferimento a curve di taratura, ottenute facendo passare in colonna degli standard di PBS a peso molecolare noto.

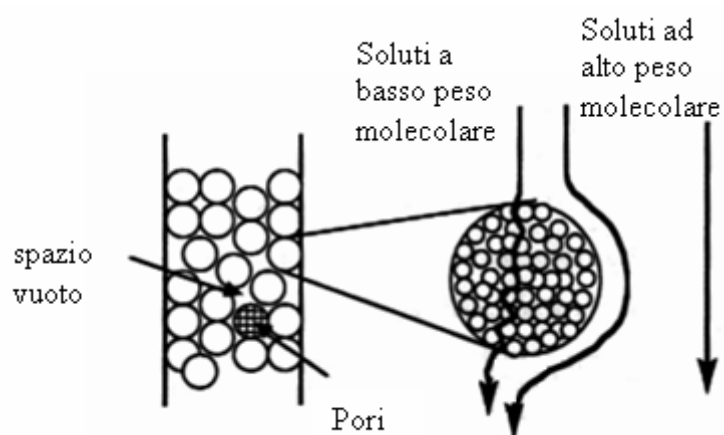


Figura 3.7 Schema di separazione in un'analisi GPC

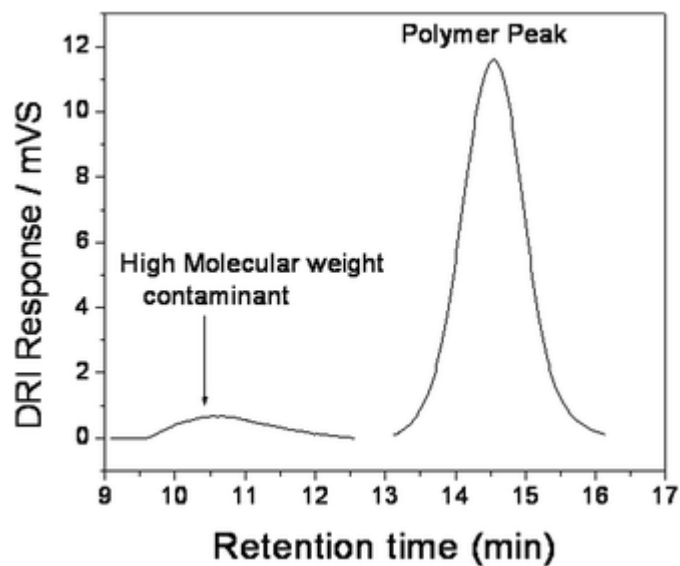


Figura 3.8 Esempio di cromatogramma GPC

3.4 Realizzazione dei film mediante pressofusione

Le prove tensili e di permeabilità svolte sui polimeri, hanno richiesto la produzione di film polimerici tramite pressofusione. A questo scopo si utilizza una pressa idraulica da laboratorio (Carver Laboratory Press, modello C, USA), con piastre riscaldabili di alluminio (Figura 3.9).



Figura 3.9 Pressa per lo stampaggio dei film

Per la realizzazione del film, il polimero (circa 2 g) è stato posizionato fra due strati di teflon il più uniformemente possibile, al fine di evitare la formazione di bolle o imperfezioni.

Per permettere la fusione del polimero le piastre vengono riscaldate ad una temperatura superiore di 30° C alla T_m . Una volta fuso il materiale, viene applicata sul polimero una pressione crescente, per due minuti.

3.4.1 Caratterizzazione termica

La caratterizzazione termica dei materiali viene effettuata mediante calorimetria a scansione differenziale (DSC) e analisi termogravimetrica (TGA).

3.4.2 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica utilizzata per determinare le transizioni termiche dei materiali e le relative proprietà termodinamiche, quali temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione e calore di fusione. La tecnica permette di ricavare informazioni sul materiale di cui si misura la differenza di flusso termico tra il campione in esame e un riferimento, sottoposti ad uno stesso gradiente di temperatura.

Le misure sono state condotte con un calorimetro a flusso di calore DSC-6 Perkin-Elmer (Figura 3.10).



Figura 3.10 Strumentazione DSC

Lo strumento è composto da due piatti per l'alloggiamento di due capsule in alluminio, contenenti una il campione (circa 6 mg) e una il riferimento, costituito da una capsula vuota. Le celle sono dei microcalorimetri sottoposti allo stesso programma termico: in assenza di transizioni di fase, campione e riferimento presentano la stessa temperatura; al

contrario, 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, proporzionale al flusso di energia necessario ad annullare la differenza di temperatura tra campione e riferimento. L'intera analisi viene condotta in atmosfera di azoto.

Il computer interfacciato allo strumento permette di impostare il programma e di rilevare ed elaborare i dati (Figura 3.11).

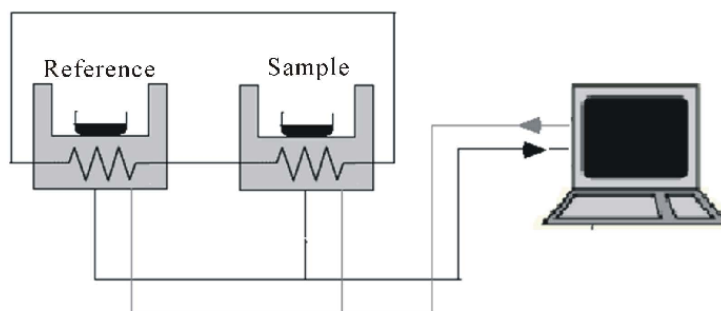


Figura 3.11 Schema DSC

Una delle transizioni termiche caratteristiche dei solidi polimerici è la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Essa permette di individuare il range termico in cui si verifica il passaggio dallo stato rigido-vetroso a quello gommoso, in corrispondenza del quale risultano possibili movimenti rotazionali delle catene polimeriche nella porzione amorfa. Tale passaggio di stato non avviene in maniera netta, ma 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. 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 :

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

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

La temperatura di fusione (T_m), è invece caratteristica di quei polimeri che presentano una parziale cristallinità. Questa è una transizione termodinamica del primo ordine, alla quale si verifica il passaggio da stato solido a stato fuso: le catene di polimero passano da

strutture cristalline ad uno stato di disordine. Nel tracciato DSC essa si presenta come un picco endotermico. 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.

Un altro dato estrapolabile dalla curva DSC è la T_c , temperatura di cristallizzazione. Essa è presente quando 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. In Figura 3.12 vengono rappresentate le tre temperature caratteristiche T_g , T_c e T_m

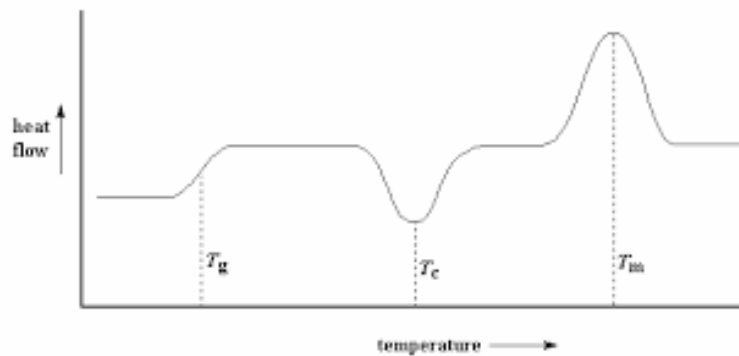


Figura 3.12 Diagramma DSC. Da sinistra: T_g , T_c , T_m

Le analisi sono state effettuate impostando il seguente programma nello strumento:

- I scansione: il polimero, inizialmente portato a -70°C , viene riscaldato con una velocità di $20^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una temperatura di 250°C . Una volta fuso, il polimero viene mantenuto alla temperatura impostata per 5 minuti e riportato bruscamente a -70°C alla velocità di $100^\circ\text{C}/\text{min}$, per limitarne il più possibile fenomeni di ricristallizzazione;
- II scansione: riscaldamento, in seguito al raffreddamento veloce sopra descritto, alle medesime condizioni di velocità e temperatura.

3.4.3 Analisi termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è un'analisi termica che permette di ottenere informazioni sulla stabilità termica del materiale e sulla cinetica del processo di decomposizione. Queste informazioni permettono di definire il valore di temperatura che non deve essere oltrepassato durante il trattamento del polimero, per evitarne la degradazione.

La tecnica consiste nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando viene sottoposto ad un graduale aumento di temperatura, in atmosfera controllata (N_2 , O_2 , oppure aria). I cambiamenti di peso che si verificano sono dovuti a perdite di sostanze volatili, in seguito a processi fisici o chimici che modificano la natura del composto.

Una tipica curva termogravimetrica (Figura 3.13) riporta la variazione percentuale di peso all'aumentare della temperatura.

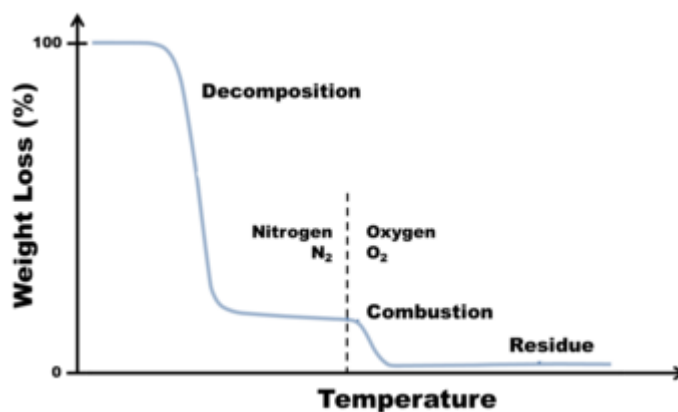


Figura 3.13 Esempio curva termogravimetrica

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

3.4.4 Analisi diffrattometrica ai raggi x (WAXS)

La diffrattometria a Raggi X permette di ottenere informazioni sui parametri strutturali e molecolari dei materiali, sfruttando l'interazione tra un fascio di Raggi X e la materia cristallina o policristallina.

La tecnica, non distruttiva, consente di determinare in maniera non ambigua la struttura del materiale in esame, corrispondente alla conformazione di minima energia. L'analisi permette di studiare la dinamica in stato solido, analizzare il tipo di legame chimico

(semplice o multiplo), la distanza di legame e le eventuali transizioni di fase, polimorfismo e possibili arrangiamenti spaziali.

Il principio di funzionamento della diffrattometria si basa sulla legge di Bragg, espressa dalla relazione:

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

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 3.14).

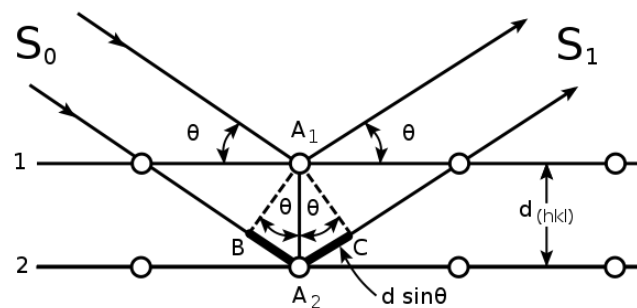


Figura 3.14 Legge di Bragg

Il diffrattometro è costituito da un tubo generatore di Raggi X, alcuni filtri monocromatori (che permettono di isolare 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 3.15).

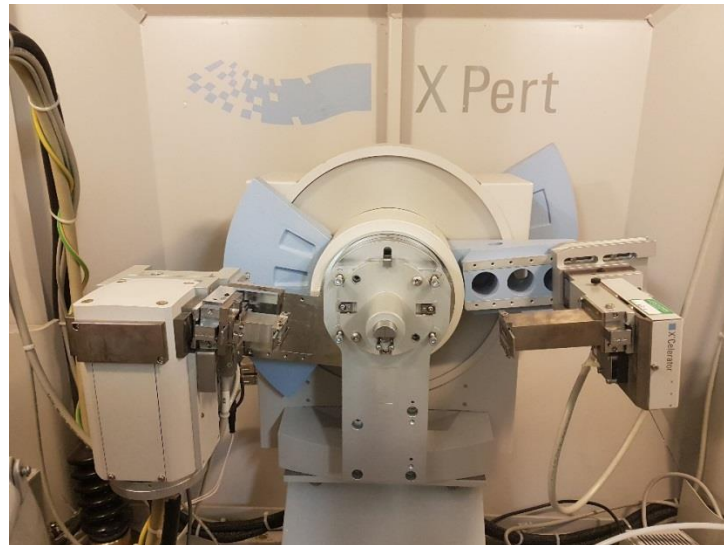


Figura 3.15 Strumentazione XRD

Le analisi sono state effettuate 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 (Figura 3.16), 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.

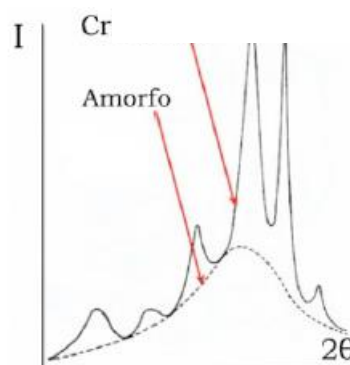


Figura 3.16 Diagramma di diffrazione

3.4.5 Caratterizzazione meccanica: misure tensili

Le misure di resistenza meccanica permettono di studiare le risposte dei materiali a diversi tipi di sollecitazione.

Ad esempio, un materiale sottoposto ad una forza di trazione può subire due tipi di deformazione, in funzione della diversa struttura chimica:

- deformazione elastica, se al termine dell'applicazione della forza il polimero torna nella sua forma originaria. Microscopicamente, le catene polimeriche inizialmente si muovono rispetto alla loro posizione originaria per effetto della forza di trazione, ma quando questa viene rimossa ritornano alla loro posizione originale;
- deformazione plastica, se il materiale polimerico rimane in uno stato deformato. In questo caso, a livello microscopico, le catene polimeriche si spostano in maniera irreversibile, assumendo nuove posizioni all'interno del reticolo.

Durante la prova il provino viene allungato mediante l'applicazione di un carico definito. Lo strumento raccoglie i dati di deformazione ε (o *strain*) definito come l'allungamento del provino Δl , rapportato alla lunghezza iniziale l :

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

insieme ai dati di sforzo σ (o *stress*) rappresentato dal rapporto tra lo sforzo normale N e l'area della sezione del provino a riposo A :

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

I risultati vengono importati su un diagramma che presenta in ascissa ε ed in ordinata σ , al fine di tracciare la curva sforzo-deformazione, caratteristica del materiale (Figura 3.17).

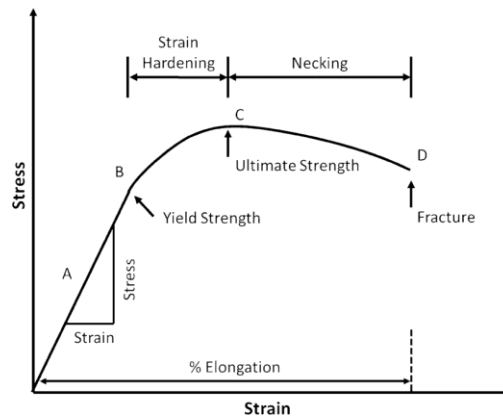


Figura 3.17 Esempio curva sforzo-deformazione

La prima parte della curva sforzo-deformazione è sempre lineare: in corrispondenza di questo tratto, 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.

Il tratto rettilineo della curva si conclude con un punto detto limite elastico (o punto di snervamento): da qui in poi 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, 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.

Per materiali fragili invece, la curva sforzo-deformazione presenta solo il tratto rettilineo, che termina in corrispondenza del punto di rottura.

Dal calcolo dell'area sottesa all'intera curva è inoltre possibile ricavare informazioni sulla resilienza e sulla tenacità del materiale, definite rispettivamente come l'energia necessaria per deformare irreparabilmente il materiale e l'energia richiesta per portarlo a rottura.

I dati ottenuti da queste prove 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 5966, dotato di afferraggi in gomma e con una cella di carico di 10 kN controllata da un computer. Lo strumento è costituito da una struttura rigida di base e una traversa mobile posta nella parte superiore (Figura 3.18).



Figura 3.18 **Dinamometro per prove meccaniche**

La procedura d'analisi ha previsto, l'ottenimento di striscioline rettangolari dalle dimensioni di 5x40 mm, a partire dai film polimerici. Per l'elaborazione dei dati è stata utilizzata una media dello spessore dei materiali, misurato in tre punti diversi per mezzo di un micrometro.

I provini sono stati 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; 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.

3.4.6 Misure di permeabilità

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

Questa proprietà è importante soprattutto per il *packaging* alimentare, dove in base al prodotto 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 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; se infatti, all'interno dell'imballaggio entrasse ossigeno si instaurerebbero reazioni di ossidazione che comprometterebbero la qualità del prodotto. L'anidride carbonica e l'ossigeno sono invece presenti all'esterno della confezione ed è necessario impedirne il passaggio all'interno.

Di seguito viene riportata la procedura seguita per effettuare i test di permeabilità sui film polimerici:

Misura dello spessore del film: è stata effettuata mediante l'utilizzo di un misuratore digitale modello DMG Sample Thickness tester, collegato ad un computer. Una volta poggiato lo strumento sul film, vengono registrati un valore minimo, massimo e medio. I risultati 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.

Misure permeabilità dei film ai gas: sono state eseguite utilizzando un permeabilmetro modello GDP-C della BruggerFeinmechanik (Figura 3.19), metodo manometrico, utilizzando come standard un film sottile di polietilene tereftalato (PET) puro di spessore pari a 100 micron.^{[52][53]}

Il permeabilmetro è costituito da 2 camere separate dal film polimerico da analizzare. Si applica quindi una differenza di pressione fra le camere per valutare il passaggio di gas 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 3.19 Permeabilmetro per prove di permeabilità

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 subire 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 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.

CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Caratterizzazione molecolare

La struttura chimica, la composizione e, nel caso dei copolimeri anche la distribuzione delle sequenze, sono state determinate tramite analisi $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$. Gli spettri ottenuti, sia per gli omopolimeri PBF e PBI che per i copolimeri $\text{P}(\text{BF}_x\text{BI}_y)$, risultano coerenti con la struttura prevista, permettendo di escludere quindi la presenza di reazioni secondarie durante la polimerizzazione.

Di seguito si riportano a titolo di esempio gli spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ del copolimero $\text{P}(\text{BF}_{70}\text{BI}_{30})$, con la struttura molecolare corrispondente e la relativa attribuzione dei picchi (Figura 4.1 e 4.2).

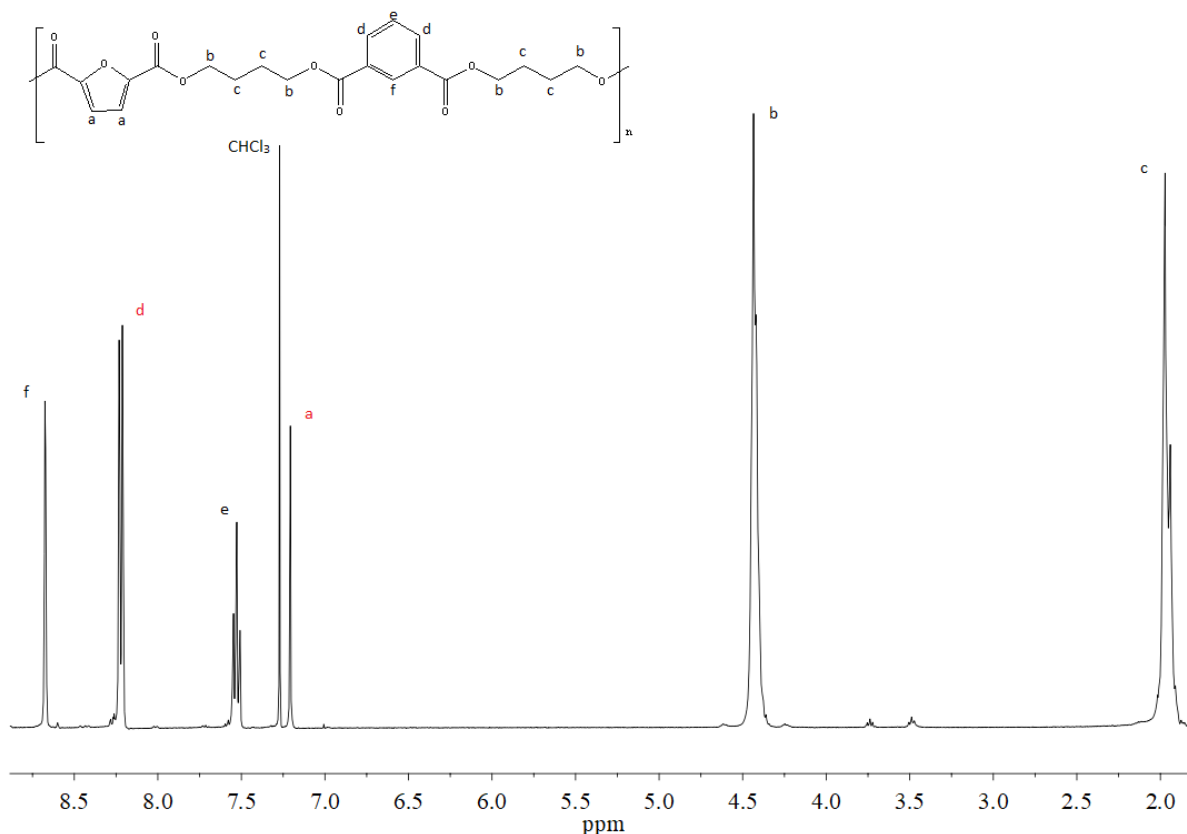


Figura 4.1 Spettro $^1\text{H-NMR}$ del copolimero $\text{P}(\text{BF}_{70}\text{BI}_{30})$.

Dall'analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$, si osservano a δ 4,43 ppm e a δ 1,95 ppm i segnali ascrivibili ai protoni metilenici della subunità glicolica, rispettivamente *b* e *c*, mentre a δ 7,20 ppm risuonano i due idrogeni aromatici relativi all'anello furanico (*a*). I restanti tre segnali corrispondono ai protoni aromatici dell'anello isoftalico: a δ 8,68 ppm si registra il picco del protone frapposto tra i gruppi carbonilici, *f*; a δ 8,22 ppm si segnala la presenza del picco ascrivibile ai protoni *d*; infine il picco del protone aromatico restante, *e*, si trova a δ 7,52 ppm.

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati utilizzati per effettuare il calcolo della composizione molare dei copolimeri, in particolare considerando gli integrali dei picchi caratteristici delle due unità aromatiche: il picco a δ 7,20 ppm per la co-unità BF (*a*) e il picco a δ 8,22 ppm per la co-unità BI (*d*). In Tabella 4.1 vengono riportate le composizioni molarie di tutti i materiali sintetizzati.

Tabella 4.1 Dati di caratterizzazione molecolare di PBF, PBI e copolimeri $\text{P}(\text{BF}_x\text{BI}_y)$

Polimeri	mol% BF nominale	mol% BF effettiva	$M_n^{a)}$ [g/mol]	$D^{a)}$
PBF	100	100	27300	2.3
P(BF₉₀BI₁₀)	90	88	25700	2.8
P(BF₈₀BI₂₀)	80	76	30600	2.4
P(BF₇₀BI₃₀)	70	69	48300	2.5
P(BF₅₀BI₅₀)	50	50	49000	2.6
P(BF₃₀BI₇₀)	30	30	47900	2.6
P(BF₂₀BI₈₀)	20	20	39700	2.2
P(BF₁₀BI₉₀)	10	9	40100	2.4
PBI	0	0	33150	2.0

^{a)} da GPC

La distribuzione delle sequenze è stata determinata via $^{13}\text{C-NMR}$. Nello spettro riportato in Figura 4.2 è possibile notare la presenza a δ 24,8 ppm e a δ 64,8 ppm dei picchi relativi ai carboni metilenici della subunità glicolica, sia legati alla subunità isoftalica, 4 e 5, che a quella furanica, 4' e 5'. A δ 119,3 ppm e a δ 147 ppm si osservano i carboni appartenenti all'anello furanico, rispettivamente 1 e 2, mentre a δ 158,9 ppm si rileva il segnale del carbonio carbonilico ad esso legato, 3. A δ 128,5 ppm, a δ 130,5 ppm, e a δ 134,9 ppm sono presenti i picchi ascrivibili all'anello isoftalico rispettivamente dei carboni 7', 1' e 2', e 6'. Infine, a δ 166 ppm si registra il picco relativo ai carboni carbonilici appartenenti all'unità isoftalica (3').

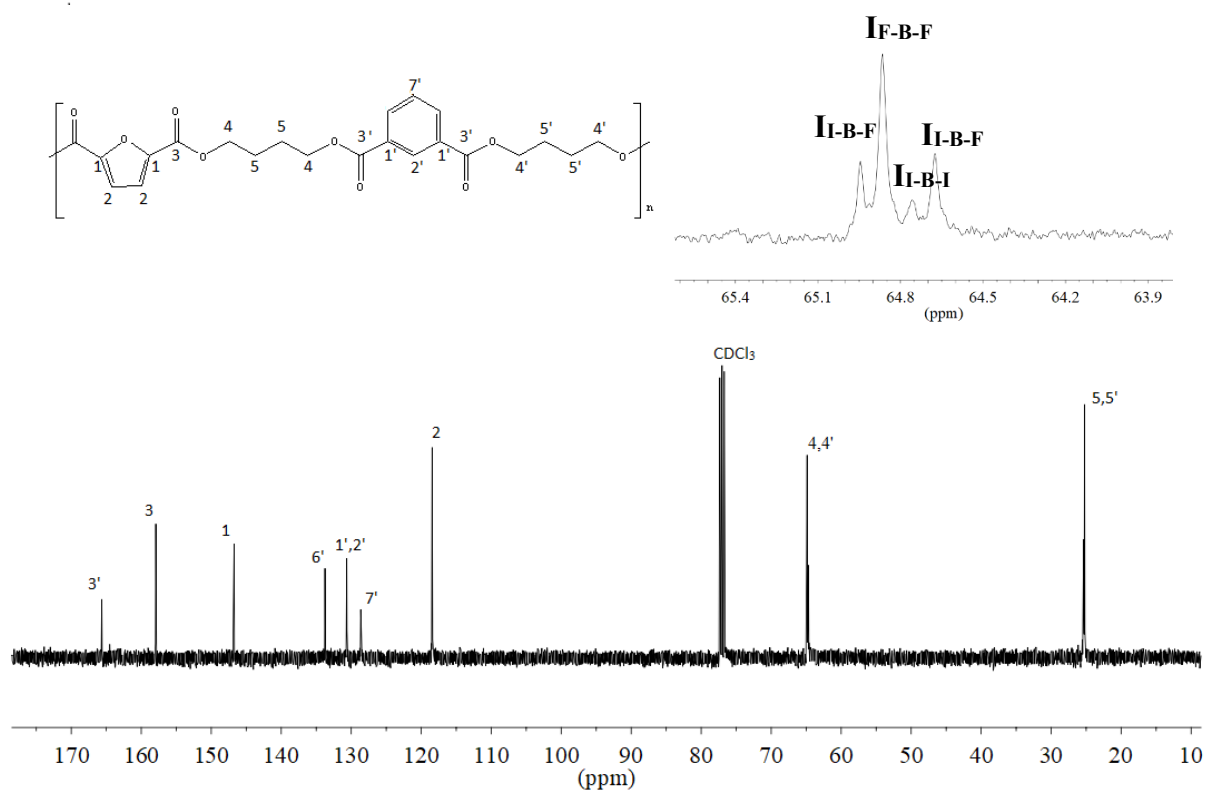


Figura 4.2 Spettro ^{13}C -NMR del copolimero P(BF₇₀BI₃₀).

Analizzando in dettaglio il segnale dei carboni metilenici in α al gruppo carbossilico localizzati a δ 64,8 ppm, si può notare un picco multiplo dovuto alle triadi F-B-F, F-B-I, I-B-F e I-B-I, in cui la subunità glicolica (butandiolo: B) può trovarsi con le due subunità acide, (furanica: F e isoftalica; I). L'analisi di questi segnali ha permesso di caratterizzare la struttura intrinseca dei copolimeri attraverso lo studio del grado di statisticità b . Questo parametro rappresenta la somma della probabilità di trovare la subunità glicolica, legata a un'unità furanica e un'unità isoftalica (P_{F-I}) e la probabilità di trovare la subunità glicolica legata a un'unità isoftalica e un'unità furanica (P_{I-F}).

$$b = P_{F-B-I} + P_{I-B-F}$$

$$P_{F-I} = \frac{(I_{F-B-I} + I_{I-B-F})/2}{(I_{F-B-I} + I_{F-B-I})/2 + I_{F-B-F}}$$

$$P_{I,F} = \frac{(I_{F-B-I} + I_{I-B-F})/2}{(I_{F-B-I} + I_{I-B-F})/2 + I_{I-B-I}}$$

dove I_{F-I} , I_{I-F} , I_{F-F} e I_{I-I} rappresentano l'integrale dei picchi relativi alle triadi F-B-I, I-B - F, F-B -F e I-B -I.

Come noto, il grado di statisticità b è compreso fra 0 e 1 per i copolimeri a blocchi, è uguale a 1 per i copolimeri statistici e vale 2 per i copolimeri alternati. Il grado di statisticità b è risultato compreso tra 0,95 e 1 per tutti i copolimeri sintetizzati, confermando quindi la loro staticità.

Il peso molecolare medio numerico (M_n) e la polidispersità (D) degli omopolimeri e dei copolimeri sintetizzati, sono stati determinati mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC) (Tabella 4.1). I valori di M_n ottenuti sono alti e confrontabili tra di loro, mentre D , vicino a 2, è in linea con i valori di polidispersità delle reazioni a stadi.

4.2 Caratterizzazione termica

4.2.1 Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica (TGA) viene utilizzata per valutare la stabilità termica dei polimeri, che è di fondamentale importanza durante la fase di lavorazione del materiale. Permette più specificatamente di definire la temperatura massima a cui è possibile processarlo senza incorrere in problemi di degradazione termica. Dall'analisi delle curve, si possono ottenere alcune temperature caratteristiche:

- la temperatura di massima velocità di degradazione (T_{max});
- la temperatura a cui comincia il processo di degradazione (T_{onset});
- la temperatura di decomposizione termica relativa ad una perdita in peso del 5% ($T_{95\%}$).

In Tabella 4.3 vengono riportati i dati ottenuti per gli omopolimeri PBF e PBI e per i copolimeri $P(BF_xBI_y)$.

Le curve termogravimetriche degli omopolimeri e di alcuni copolimeri sono mostrate in Figura 4.3, mentre i dati dell'analisi TGA sono raccolti in Tabella 4.2. Come mostrato in Figura, la perdita di peso avviene in un unico step: nel caso del PBI la perdita di peso è praticamente del 100%; al contrario la curva TGA del PBF è caratterizzata da un residuo di circa 10-12%. Il PBI risulta termicamente più stabile del PBF: sebbene entrambi siano sistemi aromatici, stabilizzati dalla condivisione dei 6 elettroni π , la maggiore elettronegatività dell'ossigeno determina una minore delocalizzazione della nube

elettronica, con conseguente inferiore energia di stabilizzazione di risonanza per l'anello furanico ($E_{\text{ris}}=11$ Kcal/mol) rispetto a quello isoftalico ($E_{\text{ris}}=36$ Kcal/mol). Dai dati riportati in Tabella 4.2 si evince che i copolimeri sono caratterizzati da una stabilità termica intermedia rispetto a quella dei due omopolimeri e funzione della composizione: in particolare, essa aumenta all'aumentare della quantità di co-unità BI presenti in catena. Anche le curve TGA dei copolimeri presentano un residuo ad alta temperatura, che aumenta regolarmente all'aumentare della quantità di co-unità BF in catena. Si può comunque affermare che tutti i polimeri oggetto del presente studio hanno un'ottima stabilità termica, con valori di T_{max} superiori a 350°C .

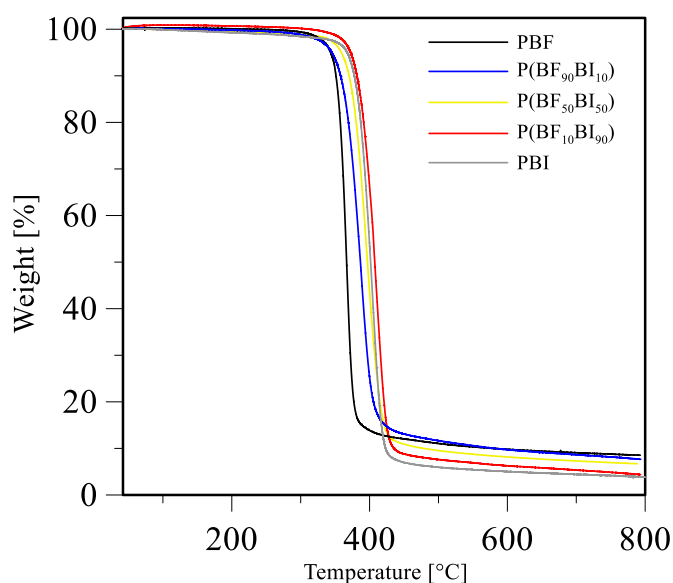


Figura 4.3. Curve TGA dei campioni purificati PBF, PBI e di alcuni copolimeri statistici $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$ (in azoto, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Tabella 4.2 Analisi termogravimetrica degli omopolimeri PBF, PBI e dei copolimeri $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$

Polimero	T_{onset} [°C]	$T_{95\%}$ [°C]	T_{max} [°C]
PBF	353	343	366
P(BF₉₀BI₁₀)	362	344	387
P(BF₈₀BI₂₀)	364	351	386
P(BF₇₀BI₃₀)	367	355	389
P(BF₅₀BI₅₀)	371	358	395
P(BF₃₀BI₇₀)	377	364	409
P(BF₂₀BI₈₀)	382	365	414
P(BF₁₀BI₉₀)	382	372	406
PBI	382	375	404

4.2.2 Analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC)

I polimeri, purificati secondo la metodologia riportata nel Paragrafo 3.3, sono stati caratterizzati tramite analisi calorimetrica differenziale a scansione, al fine di determinare le temperature relative alle transizioni termiche caratteristiche, analizzare i processi ad esse associati, valutare la cinetica di cristallizzazione in condizioni non isoterme e il comportamento di fase.

In Figura 4.4 a) sono riportate le curve calorimetriche di prima scansione degli omopolimeri PBF e PBI e dei copolimeri $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$, dopo purificazione. I relativi dati sono raccolti in Tabella 4.3. I tracciati DSC indicano la natura semi-cristallina di tutti i materiali studiati, essendo caratterizzati da una variazione della linea di base dovuta alla transizione vetrosa seguita da un netto picco endotermico a più alta temperatura relativo alla fusione della porzione cristallina del materiale. I materiali sono dunque caratterizzati dallo stesso comportamento di fase. Come evidente dai dati riportati in Tabella 4.3, il PBF presenta una temperatura di fusione (T_m) maggiore rispetto al PBI. Entrambi gli acidi sono a struttura non lineare e non simmetrica rispetto all'acido tereftalico, purtuttavia la presenza nell'anello furanico dell'elettronegativo atomo di ossigeno favorisce interazioni intercatena. Ne deriva un miglior impaccamento delle unità furaniche e quindi delle catene con formazione di una fase cristallina più perfetta, che fonde dunque ad una temperatura maggiore. Al contrario, il calore di fusione del PBI è maggiore di quello del PBF, ad indicare un più veloce processo di cristallizzazione.

Tabella 4.3. Dati calorimetrici (I scan) e diffrattometrici dei campioni purificati di PBF, PBI, e $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$.

Polimero	I scan		\bar{X}_c %
	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	
PBF	163	45	22
$P(\text{BF}_{90}\text{BI}_{10})$	154	39	30
$P(\text{BF}_{80}\text{BI}_{20})$	77-143	3-26	24
$P(\text{BF}_{70}\text{BI}_{30})$	79-126	7-17	20
$P(\text{BF}_{50}\text{BI}_{50})$	73	24	14
$P(\text{BF}_{30}\text{BI}_{70})$	101	28	35
$P(\text{BF}_{20}\text{BI}_{80})$	113	33	38
$P(\text{BF}_{10}\text{BI}_{90})$	125	40	40
PBI	147	62	46

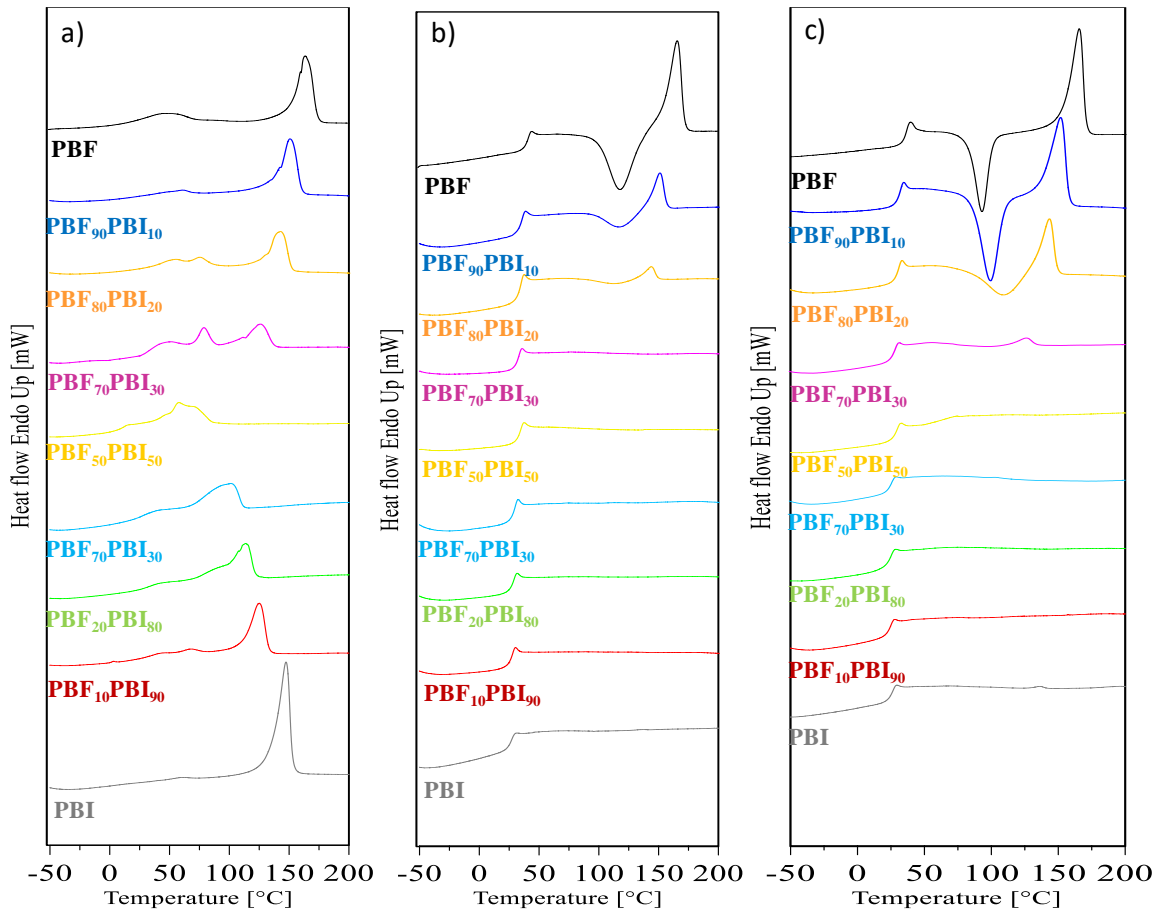


Figura 4.4 Curve DSC di PBF, PBI e copolimeri statistici $P(BF_xBI_y)$ ($R=20$ deg/min): a) I scan polveri purificate; b) II scan dopo rapido raffreddamento dal fuso polveri purificate; c) I scan film ottenuti per pressofusione.

Per quanto concerne i copolimeri, come evidenziato in Figura 4.4 a), le corrispondenti temperature di fusione variano progressivamente con la composizione. E' interessante notare che dai tracciati DSC dei copolimeri $P(BF_{80}BI_{20})$ e $P(BF_{70}BI_{30})$ riportati in Figura 4.4 a) si osserva la presenza di un picco di endotermico a circa $80^{\circ}C$, attribuibile alla fusione di cristalli meno perfetti della fase PBF. L'andamento delle temperature di fusione e dei corrispondenti calori di fusione è mostrato in Figura 4.5 dove i valori di T_m e ΔH_m di Tabella 4.3 sono riportati in grafico in funzione del contenuto di co-unità butilene furanoato, BF.

La curva che descrive l'andamento del calore di fusione al variare della composizione del copolimero presenta un minimo, mentre quella relativa alla temperatura di fusione è costituita da due rami indipendenti. Questi andamenti sono tipici dei copolimeri statistici, dove entrambi i comonomeri sono in grado di cristallizzare, ma per ciascuna composizione soltanto una unità (in genere quella presente in maggiore quantità) prende

parte al processo di cristallizzazione. In particolare, è plausibile che le due co-unità BI e BF cristallizzino in modo indipendente, secondo il modello di esclusione.

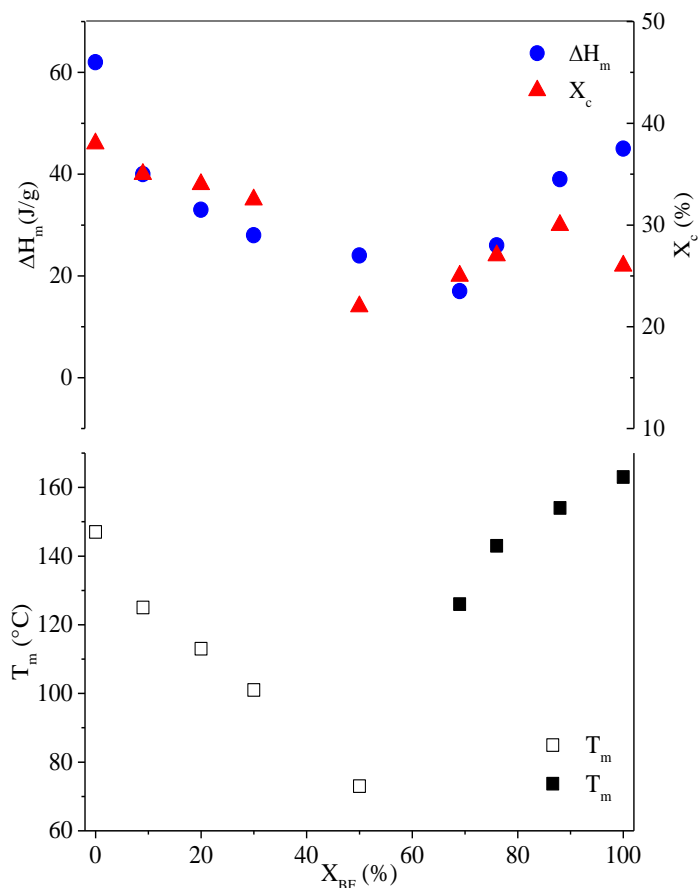


Figura 4.5. Dipendenza dalla composizione di T_m e ΔH_m per i copolimeri $P(BF_xBI_y)$.

In base a questa osservazione, nel ramo di composizione più ricco in BF, saranno le co-unità furaniche a cristallizzare, mentre le co-unità BI verranno rigettate nella fase amorfa. Infatti, all'aumentare della percentuale di BI, la fase cristallina di PBF diminuisce (ΔH_m diminuisce) e nel contempo risulta meno perfetta (T_m decresce). Al contrario, nel ramo ricco in BI, la cristallizzazione sarà dovuta alla disposizione ordinata di queste co-unità, quelle BF a sua volta rigettate nella fase amorfa.

Una conferma di questa ipotesi, si può ottenere verificando l'applicabilità dell'equazione di Baur, descritta nel Paragrafo 1.3.1. In Figura 4.5 il reciproco della T_m dei copolimeri viene graficata in funzione del parametro $-\ln x_c - 2x_c(1-x_c)$, dove x_c è la frazione molare della componente cristallizzabile. Nel caso dei copolimeri ricchi in unità BF, si considerano anche le temperature di fusione dei copolimeri poli(butilene furanoato/diglicolato) precedentemente studiati dal gruppo di ricerca della Prof.ssa Lotti.

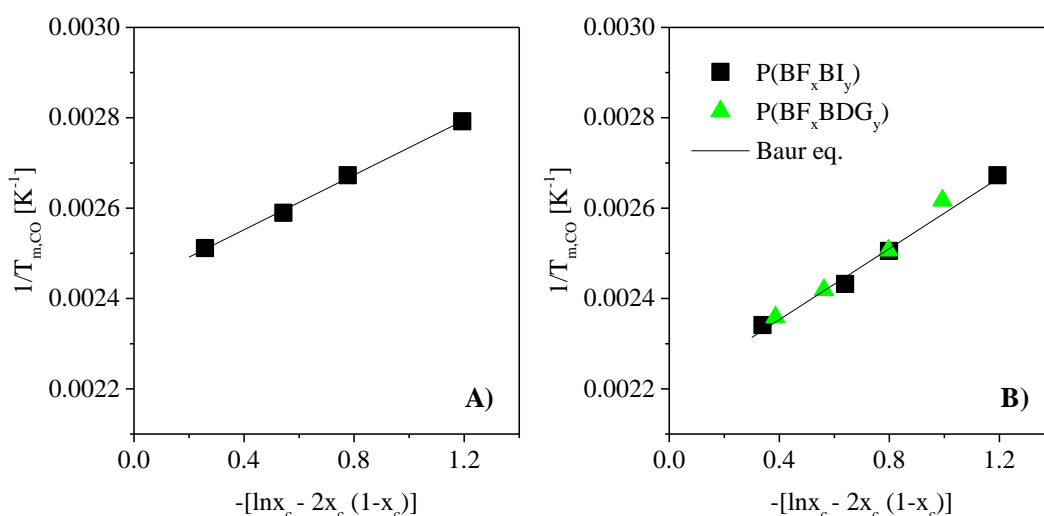


Figura 4.6. $1/T_m$ – composizione secondo l’equazione di Baur per PBI (a) e PBF (b). Nel caso b) sono considerati anche i valori del sistema copolimerico $P(BF_xBDG_y)$ precedentemente studiato.

Nel caso dei copolimeri ricchi in unità BF, si osserva che l’abbassamento del punto di fusione dipende esclusivamente dalla quantità di unità cristallizzabili e non dalla natura chimica delle co-unità, a confermare il rigetto di queste ultime nella fase amorfa.

In effetti, com’è possibile notare dalla Figura 4.6, in entrambi i casi, i punti sperimentali risultano bene interpolati dall’equazione di Baur (linea nera), a riprova della validità del modello di esclusione e della statisticità del sistema copolimerico oggetto del presente lavoro di Tesi.

Dalla equazione è stato inoltre possibile calcolare il ΔH_m° e la T_m° del PBI e del PBF: nel caso del PBI i valori sono risultati pari a T_m° di 144°C e di ΔH_m° di 99 J/g, in accordo con quelli riportati in letteratura^[54], rispettivamente pari a 146°C e 96 J/g; anche per il PBF i valori estrapolati ($T_m^\circ=184,5^\circ\text{C}$ e $\Delta H_m^\circ=129$ J/g) sono confrontabili con quelli riportati in letteratura (T_m° 182°C e ΔH_m° 101 J/g)^[55].

Le polveri purificate di tutti i campioni oggetto del presente lavoro di Tesi sono state poi sottoposte ad una seconda scansione calorimetrica dopo rapido raffreddamento (*quenching*) dal fuso, per impedire lo sviluppo di cristallinità (Figura 4.4 b) e Tabella 4.4). L’auspicabile assenza di cristalli, ci permette di valutare l’andamento della transizione vetrosa con la composizione. Infatti, una velocità di raffreddamento superiore alla velocità di cristallizzazione del polimero, ne impedisce la cristallizzazione, permettendo di ottenere un materiale completamente amorfo. Analizzando il tracciato

dell'omopolimero PBF, si osserva un processo di cristallizzazione in scansione identificato da un picco esotermico, alla temperatura di 164°C, indice della capacità del polimero di cristallizzare una volta superata la transizione vetrosa. Tale fenomeno è visibile anche nei copolimeri P(BF₉₀BI₁₀) e P(BF₈₀BI₂₀). Tuttavia, nell'omopolimero PBF l'area sottesa all'endoterma di fusione è maggiore di quella relativa al picco di cristallizzazione ($\Delta H_m > \Delta H_c$), ad indicare la natura semicristallina del PBF anche dopo *quenching*. Per i copolimeri P(BF₉₀BI₁₀) e P(BF₈₀BI₂₀) invece, $\Delta H_m = \Delta H_c$, ad indicare la natura amorfa dei due copolimeri dopo rapido raffreddamento dal fuso. Infine, la scomparsa del picco esotermico nel copolimero P(BF₇₀BI₃₀), evidenzia l'ulteriore riduzione della capacità di cristallizzare dei segmenti BF conseguente all'introduzione della co-unità BI. Le curve DSC di II scan dei restanti copolimeri e del PBI mostrano esclusivamente il fenomeno della transizione vetrosa ad indicare la loro natura amorfa e la loro incapacità a cristallizzare in scansione. I risultati di II scansione sono dunque in linea con quelli di I scansione, in quanto indicano una inferiore abilità del PBI rispetto al PBF a formare una struttura cristallina.

Per quanto riguarda la temperatura di transizione vetrosa, per ogni copolimero si osserva un unico valore di T_g , intermedio fra quelle del PBF (35°C) e del PBI (25°C), a conferma della completa miscibilità nella fase amorfa delle due co-unità. Come si osserva dai dati riportati in Tabella 4.4, risulta chiara la dipendenza dei valori di T_g dalla composizione dei copolimeri: un aumento di co-unità BI determina una maggior mobilità delle macromolecole, causando una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa.

Tabella 4.4 Dati DSC di II scan dei polimeri PBF, PBI, P(BF_xBI_y)

Polimero	II scan					
	T_g [°C]	ΔC_p [J/°C·g]	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
PBF	35	0.311	104	-28	164	32
P(BF₉₀BI₁₀)	34	0.397	117	-4	151	5
P(BF₈₀BI₂₀)	33	0.379	111	-2	143	2
P(BF₇₀BI₃₀)	31	0.326	/	/	/	/
P(BF₅₀BI₅₀)	30	0.370	/	/	/	/
P(BF₃₀BI₇₀)	28	0.376	/	/	/	/
P(BF₂₀BI₈₀)	27	0.404	/	/	/	/
P(BF₁₀BI₉₀)	26	0.320	/	/	/	/
PBI	25	0.326	/	/	/	/

Si è quindi proceduto a verificare l'applicabilità dell'equazione di Fox per descrivere l'andamento di T_g con la composizione. In figura 4.7 sono riportate le temperatura di transizione vetrosa di seconda scansione, in funzione della frazione molare di unità BF (X_{BF}). La curva nera indica l'andamento teorico della T_g descritta secondo l'equazione di Fox (vedi Capitolo 1). Come evidenziato dal grafico, i dati sperimentali risultano ben interpolati dall'equazione di Fox.

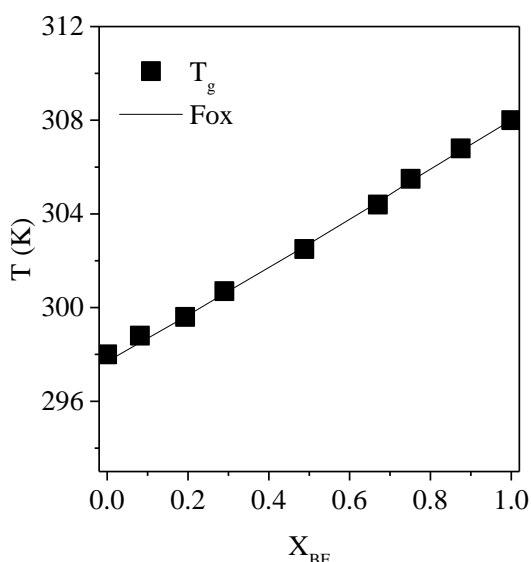


Figura 4.7. Grafico T_g /composizione per i copolimeri statistici $P(BF_xBI_y)$. Curva teorica di T_g vs. composizione, calcolata sulla base della equazione di Fox (curva nera).

Da ultimo sono stati sottoposti ad analisi calorimetrica i film ottenuti mediante pressofusione. I polimeri risultano tutti completamente amorfi, ad eccezione dell'omopolimero PBF. Più specificamente i tracciati DSC del PBF e dei copolimeri contenenti sino al 20% in moli di co-unità BI mostrano la transizione vetrosa seguita da un picco esotermico di cristallizzazione in scansione e da uno endotermico di fusione a più elevata temperatura. Mentre nel caso del PBF $\Delta H_c < \Delta H_m$ ad indicare la sua natura semicristallina, per i due copolimeri $\Delta H_c \cong \Delta H_m$ a riprova del fatto che i campioni sono stati totalmente vetrificati nello stato amorfo (Figura 4.4 c)).

4.3 Analisi diffrattometrica a raggi X

Al fine di chiarire la natura della fase cristallina presente nei copolimeri, verificare se è pura ed infine stimare il grado di cristallinità, tutti i campioni oggetto del presente studio in forma di polveri sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica a raggi X. In Figura 4.8 vengono riportate le curve diffrattometriche degli omopolimeri PBF e PBI insieme a

quelle dei copolimeri $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$. Gli spettri ottenuti comprovano la natura semi-cristallina dei campioni, presentando alcuni riflessi dovuti alla frazione cristallina, sovrapposti a una linea di base a campana, caratteristica della fase amorfa. Per quanto concerne i due omopolimeri, i profili di diffrazione sono in assoluto accordo con quelli determinati precedentemente dal gruppo di ricerca. La posizione dei riflessi non cambia per effetto della copolimerizzazione a riprova della totale esclusione delle co-unità amorfie dalla fase cristallina di PBF o PBI, in totale accordo con i risultati calorimetrici. Inoltre, anche in questo caso, il copolimero $P(\text{BF}_{50}\text{BI}_{50})$ risulta essere il materiale meno cristallino della serie. Tuttavia, l'assenza del picco a $16\ 2\theta$ tipico del BI, lascia ipotizzare che il $P(\text{BF}_{50}\text{BI}_{50})$ cristallizzi prevalentemente secondo il reticolo del PBF. L'analisi WAXS ha permesso il calcolo del grado di cristallinità, riportato in Tabella 4.3 e in Figura 4.5, che è risultato in linea con i dati calorimetrici.

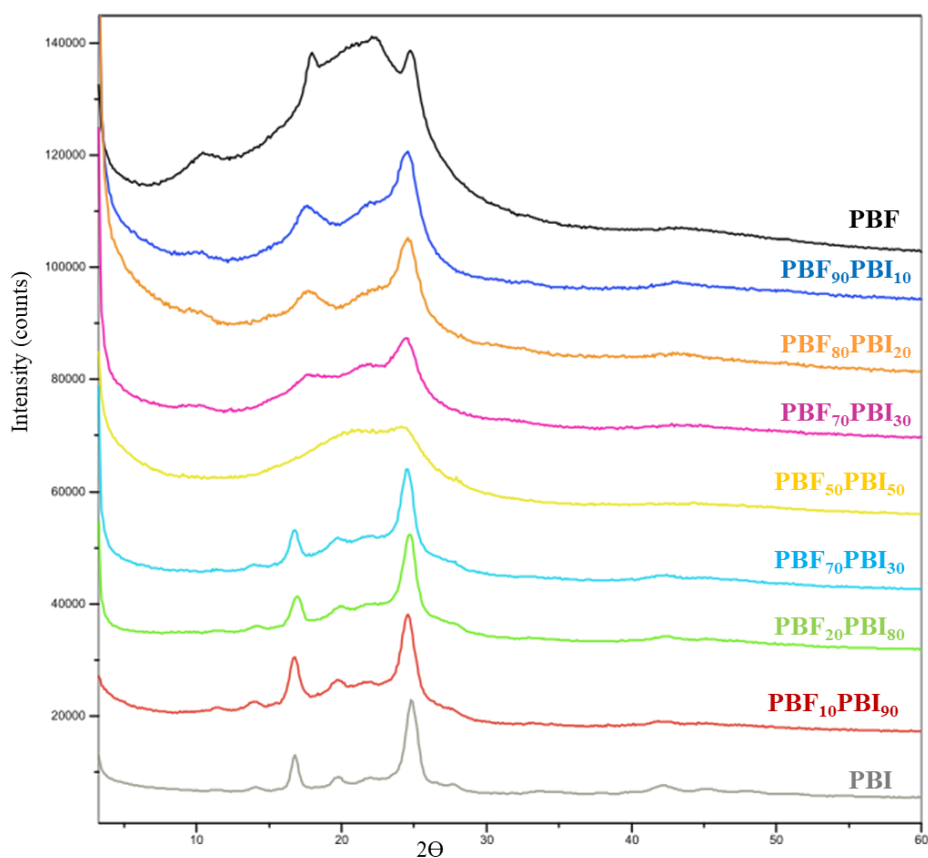


Figura 4.8 Diffrattogramma degli omopolimeri PBF, PBI e dei loro copolimeri $P(\text{BF}_x\text{BI}_y)$

Anche i film ottenuti per pressofusione sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica, confermando la natura semicristallina del solo PBF, i restanti campioni essendo completamente amorfi, in accordo con quanto ottenuto dall'analisi calorimetrica.

4.4 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica degli omopolimeri PBF, PBI e dei copolimeri $P(BF_xBI_y)$ è stata eseguita su porzioni rettangolari dei film stampati, di dimensioni 50 x 5 mm e di spessore fra i 100 e 150 μm , con lunghezza del tratto utile di 20 mm. Le prove di trazione sono state condotte sottoponendo i provini ad un allungamento a velocità costante, ottenendo un grafico che mette in relazione la variazione dello sforzo applicato in funzione della deformazione causata. Per ogni film si sono analizzati 6 diversi provini e i risultati sono stati riportati come valore medio \pm deviazione standard. In Tabella 4.5 vengono riportati i valori di sforzo e deformazione a snervamento (σ_y e ε_y), deformazione a rottura (ε_{max}) e modulo elastico (E) dei campioni analizzati.

Tabella 4.5 Dati di caratterizzazione meccanica degli omopolimeri PBF, PBI e copolimeri $P(BF_xBI_y)$

Polimero	σ_y (MPa)	ε_y %	ε_{max} %	E (MPa)
PBF	17 \pm 5	4 \pm 1	157 \pm 28	1289 \pm 127
P(BF₉₀BI₁₀)	66 \pm 4	4,7 \pm 0,1	80 \pm 31	1908 \pm 76
P(BF₈₀BI₂₀)	48 \pm 5,0	3,9 \pm 0,66	200 \pm 2	1643 \pm 147
P(BF₇₀BI₃₀)	48 \pm 4	4,0 \pm 0,5	559 \pm 18	1666 \pm 186
P(BF₅₀BI₅₀)	34 \pm 7	3,0 \pm 1,0	502 \pm 140	1386 \pm 351
P(BF₃₀BI₇₀)	20 \pm 2	2,9 \pm 0,3	668 \pm 58	1190 \pm 117
P(BF₂₀BI₈₀)	16 \pm 2	2,9 \pm 0,2	777 \pm 72	1051 \pm 102
P(BF₁₀BI₉₀)	16 \pm 2	2,6 \pm 0,1	747 \pm 53	1060 \pm 123
PBI	4,3 \pm 0,5	3,9 \pm 0,8	795 \pm 38	426

La risposta dei materiali alle sollecitazioni meccaniche dipende da diversi fattori, come:

- la presenza di zone ordinate, all'aumentare delle quali aumentano lo sforzo e il modulo elastico e diminuisce l'allungamento a rottura;

- la flessibilità della catena, strettamente legata alla temperatura di transizione vetrosa. Una maggiore mobilità determina una diminuzione dello sforzo e del modulo elastico e un aumento dell'allungamento a rottura. Quindi, polimeri nello stato vetroso (con T_g maggiore della temperatura ambiente) presentano valori di E maggiori rispetto a polimeri gommosi (caratterizzati da una T_g minore della temperatura ambiente).

Dall'analisi dei due omopolimeri, si osserva che il PBF presenta valori di modulo elastico e sforzo a snervamento maggiori e allungamento a rottura minore rispetto al PBI. Tale comportamento è in linea con la quantità di fase cristallina presente all'interno dei polimeri e con i valori di T_g registrati durante l'analisi calorimetrica. Infatti, il PBF è un materiale semi-cristallino vetroso (T_g di 35°C), mentre il PBI, completamente amorfo, presenta un valore di T_g più basso (pari a 25°C), indice di una maggiore mobilità delle catene. Inoltre, nel caso del PBF, la presenza dell'atomo di ossigeno promuove la formazione di dipoli che determinano maggiori interazioni intercatena rispetto al PBI.

Per quanto riguarda i copolimeri, si osserva un incremento di modulo elastico e sforzo a snervamento e una riduzione dell'allungamento a rottura rispetto al PBI, direttamente proporzionale al contenuto della più rigida co-unità BF. In particolare, σ_y ed E raggiungono i valori massimi per il copolimero $\text{P}(\text{BF}_{90}\text{BI}_{10})$, 66 MPa e 1900 MPa, rispettivamente, mentre ϵ_{max} assume il valore più basso registrato nella famiglia (80%).

Il valore di modulo elastico misurato per l'omopolimero PBF (1289 MPa), risulta comunque inferiore rispetto a quanto previsto dall'andamento sopra descritto: tale differenza potrebbe essere dovuta alla presenza in questo omopolimero di una struttura liquido cristallina polimerica, caratterizzata da una bassa densità, che porta a rilevare un valore di E non in linea con quanto osservato per i copolimeri.

4.5 Proprietà barriera

Le prove di permeabilità sono state condotte sui film polimerici ottenuti mediante pressofusione, alla temperatura di 23°C , impiegando gas puri O_2 e CO_2 , in totale assenza di umidità. I valori di permeabilità, espressi come *Gas Transmission Rate* (GTR) sono riportati in Tabella 4.9 per i due omopolimeri e per alcuni copolimeri a titolo di esempio.

Tabella 4.6. Valori di permeabilità (GTR) a O₂ e CO₂ degli omopolimeri PBF, PBI e dei copolimeri P(BF_xBI_y)

Campione	GTR (cm ³ cm/m ² d atm)	
	O ₂	CO ₂
PBF	0.10	0.19
P(BF₉₀BI₁₀)	0.22	0.36
P(BF₅₀BI₅₀)	0.34	0.62
P(BF₁₀BI₉₀)	0.0042	0.0043
PBI	0.0029	0.0037

Le proprietà barriera sono influenzate dagli stessi parametri precedentemente discussi per le prove meccaniche: presenza di zone ordinate e flessibilità di catena. In particolare, la presenza di fasi ordinate porta a un miglioramento delle performance barriera rispetto allo stesso materiale completamente amorfo, mentre la mobilità delle catene polimeriche è direttamente proporzionale alla permeabilità.

Dalle analisi condotte sugli omopolimeri PBF e PBI, si sono ottenuti valori di permeabilità estremamente bassi e decisamente migliori rispetto alla maggior parte dei materiali attualmente utilizzati nell'ambito del *food packaging*. Tale comportamento è da imputare alla struttura chimica dei due omopolimeri, in particolare alla contemporanea presenza di gruppi rigidi, anello furanico nel PBF e anello isoftalico nel PBI, alternati a segmenti flessibili, come la sub-unità butilenica presente in ambedue gli omopolimeri. Queste caratteristiche strutturali potrebbero portare alla formazione di zone ordinate 1-D e/o 2-D, le cosiddette mesofasi, caratteristiche dei polimeri liquido cristallini, che sono, come noto, caratterizzati da eccezionali proprietà barriera.

Da un confronto fra i due omopolimeri emerge che il PBI presenta permeabilità all'ossigeno 34 volte più bassa e all'anidride carbonica 51 volte più bassa del PBF. Tale dato risulta alquanto sorprendente se si tiene conto che il PBI è un polimero amorfo, mentre il PBF è semicristallino; inoltre, a 23 °C, temperatura alla quale sono state condotte le prove di permeabilità, il PBF si trova nello stato vetroso, mentre il PBI è a cavallo della transizione. I risultati sperimentali potrebbero essere spiegati sulla base della maggiore cristallinità del PBF: la presenza di più fasi nel PBF (cristalli, mesofase, zone amorfe) rispetto alle due del PBI (mesofase e fase amorfa), genera un maggior numero di interfasi per il PBF. Com'è noto, le interfasi costituiscono una discontinuità

all'interno della matrice polimerica e possono pertanto determinare una maggior diffusività dei gas.

Dai dati riportati in Tabella 4.6, si osserva come per entrambi gli omopolimeri l'aggiunta della co-unità determini un peggioramento delle proprietà barriera, fino ad avere un massimo di permeabilità per la composizione P(BF₅₀BI₅₀). L'aumento di GTR è tuttavia contenuto se lo si rapporta ai valori del PBF. Tale risultato è probabilmente dovuto all'aumento di eterogeneità causato dalla presenza delle due co-unità.

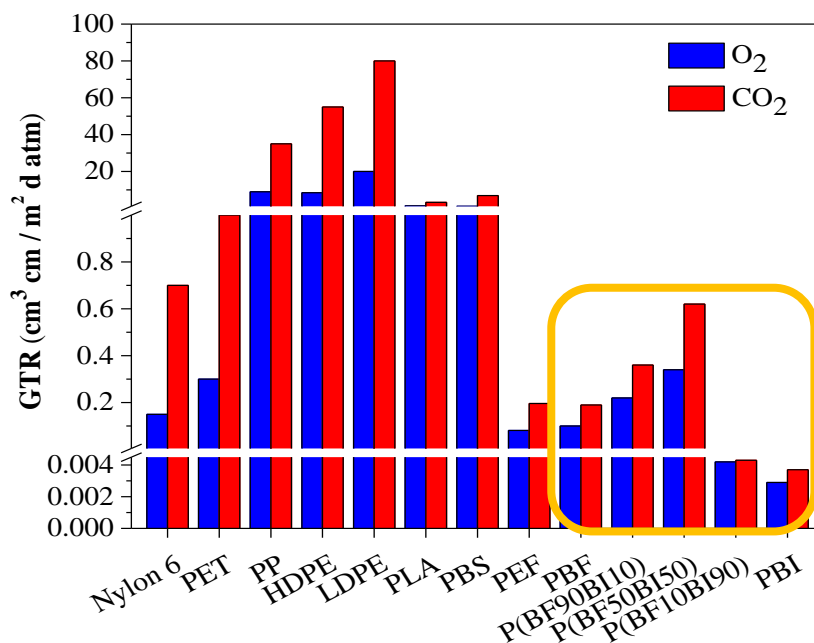


Figura 4.9. Valori di permeabilità a O₂ e CO₂ relativi a PBF, PBI e ai loro copolimeri P(BF_xBI_y) rispetto alle più importanti plastiche tradizionali e ad alcune bioplastiche usate nel *food packaging*.

In Figura 4.9, le GTR dei polimeri oggetto del presente studio sono state confrontate sia con quelle dei polimeri tradizionali attualmente impiegati nell'imballaggio alimentare, come il PET e le poliolefine, per citare gli esempi più importanti, sia con alcune bioplastiche, tra cui il PLA. Come si può evincere dalla Figura, i polimeri sintetizzati sono tutti più performanti. Il PBI ed il copolimero più ricco in PBI risultano addirittura più prestanti del PEF, noto per le sue eccezionali proprietà barriera.

CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

Dato il crescente consumo di materie plastiche e i conseguenti effetti altamente inquinanti sull'ambiente derivanti dal loro smaltimento, la società moderna ha posto maggiore attenzione alla ricerca di soluzioni volte al superamento di tali problematiche. In particolare, il problema risulta particolarmente complesso nel campo del *food packaging*, in cui la contaminazione biologica del materiale ne rende oneroso e complesso il riciclo e pericoloso l'incenerimento. Fra le possibili soluzioni, lo sviluppo di materiali provenienti da fonti rinnovabili, soprattutto biomassa, risulta una valida strategia, permettendo di limitare l'attuale dipendenza da risorse fossili e, spesso, di utilizzare metodi di sintesi e produzione meno impattanti sull'ambiente.

Fra i polimeri derivanti da biomassa, i poli(alchilene furanoati) risultano di grande interesse, essendo dotati di ottime proprietà meccaniche e barriera. Tali materiali vengono sintetizzati a partire da acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), ottenuto tramite deidrogenazione ossidativa del glucosio, estratto da cellulosa ed emicellulosa. In particolare, il poli(etilene furanoato) (PEF), sintetizzato a partire da FDCA ed etilene glicole, presenta caratteristiche tali da renderlo un ottimo candidato alla sostituzione del poli(etilene tereftalato) (PET), attualmente utilizzato per la produzione di bottiglie per bevande. A differenza del PET, di origine petrolchimica, il PEF risulta completamente *biobased*. Il poli(propilene furanoato) (PPF) ed il poli(butilene furanoato) (PBF), recentemente studiati dal gruppo di ricerca presso cui è stata condotta la presente Tesi, rappresentano altri due materiali dalle eccellenti performances meccaniche e barriera. Tuttavia, la struttura chimica di tali polimeri, li rende materiali troppo rigidi per essere utilizzati nel campo del *packaging* flessibile. Tale limite può essere superato mediante un processo di copolimerizzazione. Un ottimo candidato alla copolimerizzazione è l'acido isoftalico, i cui derivati presentano buone proprietà elastomeriche ed eccellenti proprietà barriera. Anche l'acido isoftalico può essere sintetizzato da fonti rinnovabili, attraverso una cicloadizione fra isoprene e acido acrilico, entrambi ottenibili tramite fermentazione microbica di biomassa. Inoltre, un potenziamento delle proprietà elastomeriche dei polimeri a base di acido 2,5-furandicarbossilico e acido isoftalico, può essere ottenuto per copolimerizzazione con 1,4 butandiolo, un glicole estremamente flessibile, ottenibile tramite fermentazione di zuccheri.

Il presente lavoro di Tesi Magistrale ha portato all'ottenimento di un'ampia gamma di materiali differenti con proprietà modulabili in base al tipo di applicazione prevista, semplicemente variando la loro composizione, partendo da due omopolimeri 100% *biobased*, il poli(butilene furanoato) (PBF) e il poli(butilene isoftalato) (PBI). La natura *biobased* dei reagenti, insieme ad una polimerizzazione *solvent free* rende il processo di sintesi in linea con i principi della *green chemistry*.

Tramite la messa a punto del processo di polimerizzazione è stato possibile ottenere un sistema copolimerico caratterizzato da pesi molecolari alti e confrontabili e con una distribuzione statistica delle co-unità, furanica e isoftalica. L'analisi termogravimetrica ha evidenziato un miglioramento della già buona stabilità termica dell'omopolimero di riferimento PBF, grazie all'introduzione del più stabile anello isoftalico all'interno della catena polimerica. Dallo studio calorimetrico è invece emersa una riduzione della capacità di cristallizzare di entrambi gli omopolimeri, in seguito all'introduzione della co-unità che, come evidenziato dall'applicabilità dell'equazione di Baur, viene rigettata nella fase amorfa. Quest'ultima, come conseguenza dell'architettura molecolare statistica, risulta caratterizzata da un solo fenomeno di transizione vetrosa a conferma della miscibilità dei due segmenti BF e BI.

Per quanto riguarda la risposta meccanica dei materiali sintetizzati, i risultati ottenuti evidenziano come il processo di copolimerizzazione abbia permesso di migliorare le proprietà di entrambi gli omopolimeri: l'introduzione di unità isoftaliche nei copolimeri più ricchi in co-unità BF ha permesso di ridurre la rigidità e aumentare l'allungamento a rottura del PBF; l'introduzione di unità furaniche nella catena del PBI ha invece portato a un miglioramento della sua resistenza.

Relativamente alle performance barriera, entrambi gli omopolimeri si rivelano molto prestanti verso i gas O₂ e CO₂. I risultati ottenuti si spiegano ipotizzando la presenza di zone ordinate, genericamente definite mesofasi, tipiche dei cristalli liquidi polimerici, responsabili dell'azione di blocco al passaggio dei gas attraverso la matrice polimerica. L'introduzione della co-unità determina un aumento della permeabilità ai gas rispetto agli omopolimeri, che si mantiene comunque estremamente buona rispetto ai materiali tradizionalmente utilizzati nel *food packaging*.

In conclusione, si può affermare che i materiali ottenuti hanno mostrato buone proprietà meccaniche e barriera, insieme a una migliorata stabilità termica.

Gli obiettivi iniziali della ricerca risultano pertanto raggiunti: la copolimerizzazione si è rivelata strategia vincente in quanto ha permesso di ottenere materiali con proprietà migliorate rispetto agli omopolimeri di partenza, senza andare a detrimento di quelle già buone.

BIBLIOGRAFIA

- [1] O. S. Ogunola, O. A. Onada, and A. E. Falaye, "Mitigation measures to avert the impacts of plastics and microplastics in the marine environment (a review)," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 10, pp. 9293–9310, 2018.
- [2] P. Europe, "Plastic-the Facts 2017, An analysis of European plastics production, demand and waste data," 2017. [Online]. Available: https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf.
- [3] "No Title." [Online]. Available: <https://www.greendotbioplastics.com/growth-bioplastics-industry-means-investors-economy/>.
- [4] S. S. Auras R., Harte B., "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 4, pp. 835–864, 2004.
- [5] P. C. K. S. Luckachan G.E., "Biodegradable polymers-A review on recent trend and emerging perspectives," *J. Polym. Environ.*, vol. 19, p. 637, 2011.
- [6] A. L. Kalia S., "Biodegradable and Biobased Polymers for Environmental and Biomed Applications," *John Wiley Sons*, 2016.
- [7] "No Title." [Online]. Available: <http://www.perchebio.com/site/index.php/contenuti/iovivobio/346-conoscere-le-plastiche>. [Accessed: 02-Feb-2019].
- [8] J. W. Frost, "Synthesis of biobased and substituted terephthalic acids and isophthalic acids," pp. 5–6, 2016.
- [9] R. Kotek, K. Pang, B. Schmidt, and A. Tonelli, "Synthesis and gas barrier characterization of poly(ethylene isophthalate)," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 23, pp. 4247–4254, 2004.
- [10] G. P. Karayannidis, I. D. Sideridou, D. N. Zamboulis, D. N. Bikiaris, and A. J. Sakalis, "Thermal behavior and tensile properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 1, pp. 200–207, 2000.
- [11] C. P. Roupakias, D. N. Bikiaris, and G. P. Karayannidis, "Synthesis, thermal

- characterization, and tensile properties of aliphatic polyesters derived from 1,3-propanediol and terephthalic, isophthalic, and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 43, no. 17, pp. 3998–4011, 2005.
- [12] E. C. and M. Pizzoli, “Effect of crystallinity on the dynamic mechanical relaxations of poly(butylene isophthalate),” *Polym. Bull.*, vol. 21, pp. 77–84, 1989.
- [13] D. P. Wu L., Mincheva R., Xu Y., Raquez J-M., “High molecular weight poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters: from catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties,” *Biomacromolecules*, vol. 13(9), pp. 2973–2981, 2012.
- [14] R. B. Gomes M., Gandini A., Silvestre A. J. D., “Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols,” *J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chem.*, vol. 49(17), pp. 3759–3768, 2011.
- [15] S. A. J. D. Matos M., Sousa A. F., Fonseca A. C., Freire Ca. S. R., Coelho J. F. J., “A New Generation of Furanic Copolyesters with Enhanced Degradability : Poly (ethylene Copolyesters),” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 215(22), pp. 2175–2184, 2014.
- [16] S. N. Codou A., Guigo N., Berkel J. V., Jong E. D., “Non-isothermal Crystallization Kinetics of Synthesized via the Direct Esterification Process,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 215(21), pp. 2065–2074, 2015.
- [17] D. P. Wu B., Xu Y., Bu Z., Wu L., Li B-G., “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 (Basel)*, 2014.
- [18] G. R. A. Zhu J., Cai J., Xie W., Chen P. H., Gazzano M., Scandola M., “Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: Synthesis, physical properties, and crystal structure,” *Macromolecules*, vol. 46(3), pp. 796–804, 2013.
- [19] P. Y. Ma J., Yu X., Xu J., “Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 53(19), pp. 4145–4151, 2012.

- [20] B. M. N. Gopalakrishnan P., Narayan-Sarathy S., Ghosh T., Mahajan K., “Synthesis and characterization of bio-based furanic polyesters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 7496, 2013.
- [21] V. E. D. S. Knoop R. J. I., Vogelzang W., Van Haveren J., “High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination,” *J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chem.*, vol. 51(19), pp. 4191–4199, 2013.
- [22] B. D. N. Papageorgiou G. Z, Tsanaktsis V., “Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014.
- [23] B. D. N. Terzopoulou Z., Karakatsianopoulou E., Kasmi N., Majdoub M., Papageorgiou G. Z., “Effect of catalyst type on recyclability and decomposition mechanism of poly(ethylene furanoate) biobased polyester,” *Polym. Chem.*, vol. 8, pp. 6895–6908, 2017.
- [24] G. G.-J. M. Jong E., Dam M. A., Sipos L., “Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters,” *Biobased Monomers, Polym. Mater.*, pp. 1–13, 2012.
- [25] G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, and D. N. Bikiaris, “Production of bio-based 2,5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 83, pp. 202–229, 2016.
- [26] M. Vannini, P. Marchese, A. Celli, and C. Lorenzetti, “Fully biobased poly(propylene 2,5-furandicarboxylate) for packaging applications: excellent barrier properties as a function of crystallinity,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 8, pp. 4162–4166, 2015.
- [27] B. D. N. Papageorgiou G. Z., Tsanaktsis V., Papageorgiou D. G., Exarhopoulos S., Papageorgiou M., “Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate),” *Polymers (Basel)*, vol. 55(16), pp. 3846–

3858, 2014.

- [28] B. M. N. Gopalakrishnan P., Narayan-Sarathy S., Ghosh T., Mahajan K., “Synthesis and characterization of bio-based furanic polyesters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 7496, 2013.
- [29] H. Wilsens Carolus H. R. M., Verhoeven Johan M. G. A., Noordover Bart A. J. and R. S. Michael R., Auhl D., “Thermotropic Polyesters from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance,” *J. Polym. Sci. Part A-Polymer Chem.*, vol. 46(19), 2014.
- [30] M. Soccio *et al.*, “Novel fully biobased poly(butylene 2,5-furanoate/diglycolate) copolymers containing ether linkages: Structure-property relationships,” *Eur. Polym. J.*, vol. 81, pp. 397–412, 2016.
- [31] A. M. M. SOCCIO, L. FINELLI, N. LOTTI, M. GAZZANO, “Poly(propylene isophthalate), Poly(propylene succinate), and Their Random Copolymers: Synthesis and Thermal Properties,” *Wiley Intersci.*, 2006.
- [32] P. E., *Sintesi di polimeri*. 2012.
- [33] C. Alvarez, M. J. Capitan, N. Lotti, A. Munari, and T. A. Ezquerra, “Structure-dynamics relationships in random poly(butylene isophthalate-co-butylene adipate) copolyesters as revealed by dielectric loss spectroscopy and x-ray scattering,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 9, pp. 3245–3253, 2003.
- [34] X. Huang, R. Guo, and J. Lan, “Synthesis and characterizations of branched poly(butylene isophthalate)-co-poly(tetramethylene glycol)-co-poly(ethylene glycol) fibers with excellent low temperature elastic recovery,” *Polym. Sci. Ser. B*, vol. 57, no. 4, pp. 313–321, 2015.
- [35] L. Wu, R. Mincheva, Y. Xu, J. M. Raquez, and P. Dubois, “High molecular weight poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters: From catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties,” *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 9, pp. 2973–2981, 2012.
- [36] W. Zhou *et al.*, “Synthesis and characterization of bio-based poly (butylene

- furandicarboxylate) -b-poly (tetramethylene glycol) copolymers,” vol. 109, pp. 21–26, 2014.
- [37] O. Nuyken and S. D. Pask, “Ring-opening polymerization-An introductory review,” *Polymers (Basel)*, vol. 5, no. 2, pp. 361–403, 2013.
- [38] O. M., “Chemical syntheses of biodegradable polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, p. 87, 2002.
- [39] S. S. Auras R., Harte B., “An overview of polylactides as packaging materials,” *Macromol. Biosci*, vol. 4, pp. 835–864, 2004.
- [40] H. G. Baker W. E., Scott C. E., “Reactive polymer blending,” *Hanser Gardner Publ.*, 2001.
- [41] B. D. Fakirov S., “Handbook of engineering biopolymers- Homopolymers, blends and composites,” *Hanser Verlag*, vol. 6, 2007.
- [42] V. Frenz, D. Scherzer, M. Villalobos, A. A. Awojulu, M. Edison, and R. van der Meer, “Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates and Biopolymers,” 2008.
- [43] K. J. Groh *et al.*, “Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards,” *Sci. Total Environ.*, vol. 651, pp. 3253–3268, 2019.
- [44] J. W. Han, L. Ruiz-Garcia, J. P. Qian, and X. T. Yang, “Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 17, no. 4, pp. 860–877, 2018.
- [45] N. Jabeen, I. Majid, and G. A. Nayik, “Bioplastics and food packaging: A review,” *Cogent Food Agric.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2015.
- [46] L. Z., “Edible films and coatings from starches,” *Innov. food Packag.*, p. 318, 2005.
- [47] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, 2008.
- [48] P. D. R. Weinkauff, D. H., “Effects of Structural Order on Barrier Properties in

- Barrier Polymers and Structures,” *Ed. W. J. Koros, Am. Chem. Soc. Washington, DC*, vol. 423, p. 60, 1990.
- [49] B. J. A. Michaels A. S., Vieth W. R., “Diffusion of Gases in Poly(ethylene terephthalate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 34(1), 1963.
- [50] K. W. J. Singh A., “Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities,” *Polym. Laminations Coatings Conf. San Fr. CA*, 1998.
- [51] “No Title.” [Online]. Available:
https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2012_3_104_ca.pdf.
- [52] A. D. ISO 15 105-1, “Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting.”
- [53] B. G. Whyman, “Gas Permeability Testing Manual, Registergericht München HRB 77020,” 2008.
- [54] N. Lotti, L. Finelli, A. Munari, and V. Siracusa, “Melting behavior and crystallization kinetics of sulfonated poly(butylene isophthalate),” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 7, pp. 1590–1599, 2002.
- [55] V. Tsanaktsis, M. Papageorgiou, G. Z. Papageorgiou, D. G. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, and S. Exarhopoulos, “Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate),” *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 16, pp. 3846–3858, 2014.