

---

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

Compatibilizzazione di blend di  
acido poli-lattico/poli-caprolattone  
mediante copolimeri a blocchi di  
poli-metilmetacrilato e poli-p-vinilfenolo

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Natali Daniele

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Caretti Daniele

---

Anno Accademico 2019-2020

---





## Sommario

La ricerca verso lo sviluppo di materiali nuovi con proprietà *ad hoc* per determinati scopi è da sempre al centro della comunità scientifica, la cui attenzione specialmente negli ultimi anni è particolarmente viva per i polimeri.

I materiali polimerici sono materiali estremamente versatili e utili, sia nella vita quotidiana che per tutti gli utilizzi specifici che possono essere definiti “usi speciali”.

La messa a punto di nuovi polimeri con proprietà differenti e sempre migliori è tanto desiderata quanto costosa ed enormemente dispendiosa in termini di tempistiche, spesso quindi si cerca di ottimizzare quelli già conosciuti. Ciò è consentito anche dalla caratteristica dei polimeri di poter formare, nelle giuste condizioni, delle vere e proprie leghe, o *blend*.

Se miscelando due polimeri essi riescono ad entrare intimamente in contatto portando ad un prodotto in cui non si distinguono le fasi relative ai costituenti allora si ottiene un nuovo materiale con proprietà differenti da quelle delle sue componenti prese singolarmente, chiamato *blend* omogeneo.

A tal proposito particolarmente interessanti per la comunità scientifica sono le leghe polimeriche costituite da acido poli-lattico (PLA) e poli- $\epsilon$ -caprolattone (PCL). Il PLA è infatti un polimero proveniente da fonte naturale e biodegradabile molto utile e versatile dalle buone proprietà meccaniche che sta prendendo sempre di più il posto delle maggiori *commodities* termoplastiche nella produzione di oggetti usa e getta e *packaging*. Il maggiore limite del PLA è dato, però, proprio dalla sua rigidità strutturale che conferisce al materiale anche la caratteristica di essere fragile e poco duttile, quindi non idoneo per determinate applicazioni.

Il PCL è invece un polimero biodegradabile dalle spiccate proprietà di flessibilità e duttilità, spesso usato come collante per materiali poliuretanici.

Per questi motivi il poli- $\epsilon$ -caprolattone è molto studiato come tenacizzante del PLA: una lega polimerica dei due dovrebbe infatti mantenere le buone proprietà meccaniche del PLA ma con un'incrementata flessibilità datagli dal PCL, amplificando quindi il campo di utilizzo dei materiali.

Il *blend* PLA/PCL purtroppo risulta essere eterogeneo, un materiale in cui le fasi costituenti non si miscelano fra loro ma si separano e le cui proprietà invece che essere ottimizzate possono risultare addirittura peggiorate.

Per ovviare a questi problemi di miscelazione è stata volta l'attenzione agli agenti compatibilizzanti, molecole che aggiunte in piccole quantità ad un *blend* eterogeneo riescono

ad aumentare la reciproca miscibilità dei materiali costituenti, formando un materiale omogeneo detto *compatibilizzato* in cui le due fasi sono indistinguibili.

I migliori agenti compatibilizzanti finora trovati sono costituiti da copolimeri a blocchi, in cui un blocco sia miscibile con uno dei componenti polimerici del *blend* ed il secondo blocco con la restante componente. In questo modo il compatibilizzante riesce a porsi sulla superficie interfacciale tra i due polimeri e risultando miscibile con entrambi rende il materiale omogeneo. Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di sintetizzare e caratterizzare possibili agenti compatibilizzanti per PLA e PCL che siano dei copolimeri costituiti da un blocco di unità ripetenti di metilmetacrilato e da uno di unità di p-vinilfenolo o di un suo derivato.

I copolimeri ottenuti verranno studiati attraverso opportune prove di compatibilizzazione per verificare la loro efficacia nel rendere omogeneo un *blend* di PLA e PCL.

## Indice

1. Introduzione .....	3
1.1 Polimeri <i>bio-based</i> .....	3
1.2 Sintesi, proprietà e problematiche del PLA.....	6
1.2.1 Caratteristiche del PLA.....	6
1.2.2 Sintesi del PLA mediante condensazione dell'acido lattico .....	9
1.2.3 Sintesi del PLA mediante condensazione azeotropica.....	11
1.2.4 Sintesi del PLA mediante <i>ring opening polymerization (ROP)</i> .....	12
1.2.5 Biosintesi dell'acido lattico.....	14
1.3 Sintesi, proprietà e problematiche di PCL.....	17
1.4 <i>Blend</i> polimerici e agenti compatibilizzanti .....	20
1.4.1 <i>Blend</i> polimerici.....	20
1.4.2 <i>Blend</i> del PLA.....	23
1.4.3 <i>Blend</i> del PLA e PCL.....	24
1.4.4 Agenti compatibilizzanti .....	25
1.5 Caratterizzazione di <i>blend</i> .....	28
1.5.1 Caratterizzazione mediante microscopia elettronica a scansione ( <i>SEM</i> ).....	28
1.5.2 Caratterizzazione mediante calorimetria a scansione differenziale ( <i>DSC</i> ).....	30
1.5.3 Caratterizzazione mediante spettroscopie <i>FT-IR</i> .....	32
1.6 Sintesi di copolimeri.....	34
1.6.1 Rapporti di reattività .....	34
1.7 Sintesi di copolimeri a blocchi .....	39
1.7.1 Polimerizzazioni viventi .....	39
1.7.2 Polimerizzazioni radicaliche viventi.....	40
1.7.3 Polimerizzazioni anioniche viventi.....	46
2. Scopo.....	49
3. Discussione e risultati.....	50
3.1 Strategie per la sintesi del p-vinilfenolo .....	50
4. Strategia di sintesi del poli-metilmetacrilato- <i>block</i> -poli-(4-vinilfenolo) .....	61
4.1 Sintesi mediante <i>atomic transfer radical polymerization (ATRP)</i> .....	61
4.2 Sintesi attraverso trasferimento reversibile di frammentazione-addizione, <i>RAFT</i> .....	63
4.3 Sintesi mediante polimerizzazione anionica.....	65

4.3.1 Sintesi di poli-stirene- <i>block</i> -poli-metilmetacrilato mediante polimerizzazione anionica .....	65
4.4 Sintesi di pol-stirene- <i>block</i> -poli-metilmetacrilato mediante <i>RAFT</i> .....	77
4.5 Sintesi di poli-metilmetacrilato- <i>block</i> -poli-4-(benzilossi)vinilbeneze mediante <i>RAFT</i> e deprotezione dei gruppi benzilici .....	89
5. Compatibilizzazione di <i>blend</i> di PLA/PCL .....	95
6. Conclusioni .....	106
7. Parte sperimentale .....	108
7.1 Sintesi di 1-(benzilossi)-4-bromobenzene .....	108
7.2 Sintesi di 4-(benzilossi)vinilbenzene mediante coupling .....	109
7.3 Sintesi di 1-(benzilossi)-4-benzaldeide .....	110
7.4 Sintesi di 4-(benzilossi)vinilbenzene tramite reazione di <i>Wittig</i> .....	111
7.5 Sintesi di poli-stirene mediante polimerizzazione anionica .....	112
7.6 Sintesi di poli-metilmetacrialto mediante polimerizzazione anionica .....	113
7.7 Prove di sintesi copolimeri a blocchi PMMA- <i>block</i> -PS per via anionica .....	115
7.8 Sintesi macro-iniziatore per polimerizzazione <i>RAFT</i> .....	116
7.9 Prove di sintesi copolimeri a blocchi PMMA- <i>block</i> -PS con meccanismo <i>RAFT</i> .....	117
7.10 Sintesi di poli-metilmetacrilato- <i>block</i> -poli-4-(benzilossi)vinilbenzene mediante meccanismo <i>RAFT</i> .....	119
7.11 Sintesi di poli-metilmetacrilato- <i>block</i> -poli-p-vinilfenolo .....	120
8. Bibliografia .....	122

# 1. Introduzione

## 1.1 Polimeri *bio-based*

L'utilizzo di materiale polimerico è diventato ormai da decenni parte attiva e fondamentale della vita della popolazione mondiale.

Negli ultimi settanta anni la produzione di plastiche derivanti da fonti non rinnovabili ha seguito un incremento esponenziale, passando poi da un valore inferiore ai 200 milioni di tonnellate per anno all'inizio del millennio a circa 350 milioni di tonnellate prodotte nel 2018.

Le problematiche associate ad un consumo così elevato di plastiche sono fondamentalmente due. La prima legata alla fonte primaria grazie alla quale vengono ottenute, il petrolio, da cui si ricavano poi i “*building blocks*” necessari per la loro sintesi. Trattandosi di una fonte praticamente non rinnovabile appare chiaro che una così alta produzione di materie polimeriche contribuisce inesorabilmente al prosciugamento delle risorse petrolifere presenti sul pianeta. È opportuno comunque sottolineare che il problema principale associato all'esaurimento del petrolio è legato al settore energetico, infatti la produzione di plastica rappresenta solo una piccola percentuale dell'utilizzo di tale risorsa rispetto all'uso smodato che ne viene fatto per produrre energia.

La tematica dell'impiego delle risorse non rinnovabili è comunque da molto tempo al centro dell'attenzione della comunità scientifica, mentre negli ultimi anni ha preso violentemente piede la problematica legata all'impatto ambientale causato da un tale consumo di plastica.

I materiali polimerici di uso comune sono genericamente costituiti dalle cinque *commodities* termoplastiche, ovvero quelle più prodotte, polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS), polietilenterefalato (PET) e polivinilcloruro (PVC).

Sebbene tutti questi polimeri siano riciclabili, in pratica soltanto il PET consente da un punto di vista economico un buon connubio tra un'efficiente raccolta differenziata, pulizia dei prodotti arrivati a fine vita e riciclo per la formazione di nuovi oggetti.

Il PET, tuttavia, occupa solo circa il 10-15% della produzione mondiale di plastica, senza considerare che poi molto spesso questi materiali vengono utilizzati per la formazione di matrici complesse, cosa che complica maggiormente il loro recupero.

Tutti i polimeri che non vengono riciclati devono essere smaltiti ma negli ultimi anni è sorto il problema di un accumulo di questi nell'ambiente, andando ad inquinare terreni, mari e corsi d'acqua



e incentivando il mondo scientifico a trovare una soluzione, o per lo meno un'alternativa all'utilizzo delle comuni plastiche.

Così è stata rivolta attenzione verso i "biopolimeri". Il nome è comunque molto generale ed a volte fuorviante in quanto con tale termine non si fa riferimento ad un particolare tipo di materiale bensì a tre distinte classi:

- Plastiche sintetiche che derivano da fonti rinnovabili ma non biodegradabili;
- Plastiche sintetiche che derivano da fonti fossili ma biodegradabili;
- Plastiche che derivano da fonti rinnovabili e che sono anche biodegradabili, tra questi rientrano anche i polimeri naturali.

È chiaro quindi che la parola "bioplastica" può creare confusione se utilizzata a sproposito e spesso, complice la disinformazione, viene usata come sinonimo di biodegradabile.

Secondo la normativa Europea la caratteristica di biodegradabilità è posseduta da quei polimeri che sono in grado di decomporsi in condizioni ambientali almeno del 90 % in sostanze semplici e non nocive entro 6 mesi ad opera di batteri e agenti naturali, mentre un materiale è compostabile se oltre ad essere biodegradabile è anche disintegrabile in un tempo inferiore ai 3 mesi se sottoposto a compostaggio in opportune condizioni. Questo vincolo richiede che il materiale vada incontro a processi aerobici controllati dall'intervento umano per assicurare le condizioni ideali del sistema. È necessario porre particolare attenzione sui principali parametri che influenzano i vari processi, tra cui porosità del substrato, presenza di ossigeno, temperatura, umidità del substrato e pH.

Il materiale così ottenuto deve possedere delle buone proprietà come compost altrimenti non è possibile definirlo "compostabile", motivo per cui esistono plastiche che pur essendo biodegradabili non sono compostabili.

Pensando anche di sostituire le commodities termoplastiche, almeno in parte, con composti biodegradabili o compostabili, verrebbero comunque richiesti adeguati impianti di raccolta e degradazione.

Per applicazioni speciali dei materiali invece la caratteristica di biodegradabilità o compostabilità può essere modulata per far sì che una volta terminato il suo ciclo di vita il prodotto polimerico inizi direttamente la sua degradazione.

Ne costituiscono un esempio i biopolimeri usati per la produzione di teli per la pacciamatura che una volta terminato il loro scopo iniziano a decomporsi in sostanze che possono essere assorbite dalle piante e contribuire al loro accrescimento.

Anche i moderni punti di sutura che si auto-assorbono sono costituiti da polimeri biodegradabili, come tanti materiali usati in ambito bio-medico. In tal caso però un polimero deve anche possedere

la caratteristica di essere *biocompatibile*, ovvero non deve causare risposta immunitaria o rigetto da parte dell'organismo nel quale viene introdotto.

La biodegradabilità di un materiale dipende da diversi fattori, in primis la presenza all'interno della catena macromolecolare principale di legami che i batteri naturalmente presenti nei terreni possano rompere, ovvero legami idrolizzabili mediante l'uso di enzimi; molti polimeri biodegradabili sono infatti dei poliesteri. Non solo, le sostanze che si formano devono anche essere utili alla vita degli organismi che li decompongono, motivo per cui il PET pur essendo un poliestere non è biodegradabile (la presenza di gruppi aromatici in catena principale sfavorisce tale condizione).

La presenza di fase cristallina rallenta la decomposizione di un polimero; per cui è possibile modulare il tempo con cui un materiale si biodegrada variandone la cristallinità, stratagemma che viene attuato anche formando copolimeri in cui gli ordini costituzionali sono sicuramente minori rispetto ai singoli omopolimeri dei monomeri costituenti, aumentando la difficoltà con il quale il copolimero possa cristallizzare e velocizzandone la degradazione.

La velocità con la quale incorre la biodegradazione è in funzione anche dell'area superficiale del polimero esposta all'azione dei batteri. Frantumando anche meccanicamente il polimero, se ne aumenta la superficie utile per la decomposizione. Amplificando questo parametro e la percentuale di fase amorfa che costituisce il polimero se ne incrementa la biodegradabilità.

Tra i polimeri biodegradabili che stanno trovando impiego spicca l'acido poli-lattico, la cui sigla è PLA; si stanno facendo poi strada nel mercato dei polimeri *bio-based* quelli appartenenti alla famiglia dei poli-idrossi-alcanoati, tra cui il poli-idrossibutirato o PHB e poli-idrossivalerato o PHV.

L'acido poli-glicolico (PGA) è il polimero che si biodegrada più facilmente ed insieme ai tre sopracitati può essere ottenuto da fonti rinnovabili.

Il poli- $\epsilon$ -caprolattone, riconoscibile dalla sigla PCL, è invece ottenuto da fonti fossili ma ciò non inficia sulle sue proprietà di biodegradazione.

## 1.2 Sintesi, proprietà e problematiche del PLA

### 1.2.1 Caratteristiche del PLA

L'acido polilattico è un polimero termoplastico il cui monomero è formalmente rappresentato dall'acido lattico.



Figura 1, strutture di acido lattico e poli-lattico

È un poliesteri che si può presentare come polimero semicristallino o amorfo. Nel caso del PLA tale caratteristica non è dettata semplicemente dalla lavorazione, e quindi dal trattamento termico che subisce il materiale, ma dal fatto che il monomero di partenza presenta un carbonio asimmetrico, indicato in *figura 1*, e la molecola è otticamente attiva.

Esistono infatti l'acido L-lattico e l'acido D-lattico, ai quali corrispondono relativamente le configurazioni S ed R del carbonio in  $\alpha$  al gruppo carbossilico.

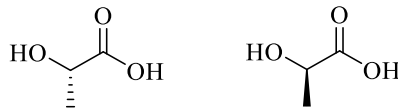


Figura 2, struttura dell'acido L-(+) lattico o acido (S) lattico e dell'acido D-(-) lattico o acido (R) lattico

L'esistenza dell'acido lattico sottoforma di due enantiomeri può essere un problema per quanto riguarda le proprietà finali del corrispettivo polimero.

A seconda della quantità relativa dei due enantiomeri le catene macromolecolari avranno una diversa propensione e facilità ad allinearsi consentendo di sviluppare una fase cristallina.

Ovviamente la cristallinità più elevata si ottiene partendo dall'acido lattico enantiopuro, perché si riesce a raggiungere il più alto grado di ordine costituzionale e configurazionale.

Il materiale che ne deriva possiede proprietà meccaniche molto buone, una temperatura di transizione vetrosa sui 50 °C e di fusione attorno ai 175 °C.

Il PLA può essere ottenuto in diversi modi, è possibile utilizzare sia un acido lattico che deriva da fonti fossili che da fonti rinnovabili, mediante processi fermentativi.

La sintesi chimica dell'acido lattico, per esempio, è riportata da Martinez e collaboratori<sup>1</sup>, prevede la reazione dell'acetaldeide con acido cianidrico in presenza di una base a formare il *lattonitrile*, un importante intermedio che può essere facilmente distillato per poi subire un'idrolisi in condizioni fortemente acide portando alla formazione di acido lattico. Per garantire un maggior grado di purezza l'acido lattico così prodotto viene esterificato con metanolo a metil-lattato che può essere ulteriormente purificato per distillazione per poi in soluzione acquosa acida liberare acido lattico e metanolo (che viene recuperato nel processo). La sintesi chimica viene genericamente scartata per ottenere l'acido lattico a livello industriale a causa dell'impossibilità di ottenere l'acido lattico enantiopuro ma solamente sottoforma di miscela racemica e contribuisce a malapena per il 10% circa alla produzione del composto globalmente.

La bio-sintesi tramite batteri, invece, non solo consente di ottenere un monomero praticamente enantiopuro ma anche di formare poi un polimero che sia completamente *bio-based* dato l'impiego di biomasse o fonti rinnovabili come precursori dell'acido lattico. La configurazione relativa D o L può essere modulata in funzione del ceppo batterico utilizzato.

A livello mondiale il PLA nel 2018 occupava circa il 10,3 %<sup>2</sup> della produzione dei polimeri *bio-based*, il cui monopolio è tenuto da PE e PET ricavati da fonti rinnovabili. In ogni caso, diverse indagini di mercato anche del Nova-Institute<sup>3-4</sup> dichiarano un'ormai affermata presenza del PLA sul mercato delle plastiche con un *trend* previsto di incremento da qui ai prossimi 3-5 anni.

L'affermazione dell'acido poli-lattico nel panorama delle plastiche di maggiore utilizzo è stata resa possibile grazie alle sue proprietà, che non sono ottimali ma per molti aspetti simili a quelle del PET. Questo ne ha consentito l'impiego e lavorazione usando praticamente la stessa strumentazione per la formatura senza la necessità di grandi modifiche, mantenendo il costo di lavorazione su livelli accettabili.

Proprio come il PET, il PLA possiede un'elevata trasparenza (controllando anche il grado di cristallinità) e le proprietà meccaniche possono essere modulate in base all'orientazione delle macromolecole in fase di formatura, conferendo un miglioramento ad esempio delle già buone proprietà barriera che lo rendono idoneo all'utilizzo nel *packaging* alimentare visto anche la sua buona propensione alla conservazione degli aromi.

Dal punto di vista reologico presenta un'elasticità del fuso inferiore alle poliolefine, caratteristica che consente di utilizzare basse temperature per la termoformatura ma al tempo

stesso, data la sua rigidità strutturale, non richiede un elevato spessore per conferire al manufatto finale delle buone proprietà meccaniche.

Anche le densità di PLA e PET sono simili, rispettivamente 1,24 e 1,35 g/cm<sup>3</sup>.<sup>5</sup>

I problemi maggiori relativi all'utilizzo del PLA riguardano però la sua elevata rigidità, che se da una parte è richiesta per determinati utilizzi, dall'altra ne preclude altri oltre che a rendere il polimero intrinsecamente fragile.

È un materiale che difficilmente si riesce a filmare, fattore che è richiesto per esempio nel *packaging* alimentare.

Al fine di migliorare questa sua caratteristica il PLA è spesso usato insieme ad additivi che ne migliorano le proprietà elastiche, oppure come *blend* polimerico o addirittura all'interno di un copolimero.

Molto studiati sono i *blend* di PLA con poli-ε-caprolattone (PCL), polimero molto più flessibile che potrebbe ampliare il campo di utilizzo del PLA mantenendo la biodegradabilità del sistema.

## 1.2.2. Sintesi del PLA mediante condensazione dell'acido lattico

L'acido lattico è un idrossiacido e in quanto tale la via più diretta per la sua polimerizzazione sarebbe la policondensazione dei suoi gruppi idrossilici con quelli carbossilici.

Il metodo sarebbe all'apparenza semplice ed economico ma presenta in realtà diversi tipi di insidie.

Prima fra tutte, l'esterificazione diretta fra un alcol e un acido carbossilico è regolata da un equilibrio termodinamico in cui è l'allontanamento di un prodotto dalla miscela di reazione che consente di avere una buona resa e un tempo di conduzione non troppo prolungato, l'acqua di condensazione deve quindi essere rimossa per consentire un buon proseguimento della reazione.

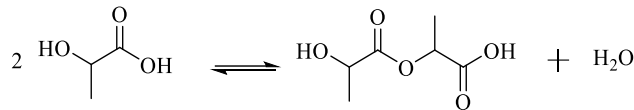


Figura 3, schema di reazione di condensazione fra due molecole di acido lattico

Con una poli-esterificazione non è né facile né tantomeno efficiente allontanare l'acqua formata, per cui genericamente si arriva alla formazione di un polimero a basso peso molecolare dalle scarse proprietà.

La reazione è inoltre limitata dalla presenza di impurità e non consente nessun tipo di controllo costituzionale sull'accrescimento macromolecolare. Per la sintesi del PLA si cerca di partire da un monomero enantiopuro in quanto una miscela non otticamente pura dei due enantiomeri dell'acido lattico può portare ad ottenere macromolecole a diverso peso molecolare e diversa alternanza fra unità ripetenti D e L (o R e S) all'interno della catena principale. Questa disomogeneità provoca ovviamente un ulteriore peggioramento delle proprietà meccaniche del polimero.

Per ottenere dei pesi molecolari soddisfacenti è possibile ricorrere all'uso di estensori di catena, che conferiscono una maggiore reattività alle macromolecole in crescita ma al tempo stesso costituiscono un prolungamento ed un costo maggiorato del processo, sia per l'acquisto di essi, sia per la necessità di una più accurata purificazione in funzione della compatibilità di tali agenti di *coupling* residui all'interno del polimero. Appare chiaro che in questo modo si va a perdere

la potenziale semplicità ed economicità del processo in sé, motivo per cui questo metodo non è usato a livello industriale<sup>6</sup>.

Nonostante le difficoltà della policondensazione dell'acido lattico è stato implementato un processo che sfrutta tale reazione per ottenere PLA ad elevati pesi molecolari: la polimerizzazione allo stato solido, che consente anche di evitare l'uso di solventi, spesso difficili da allontanare dal prodotto finale.

Come spiegato in precedenza, la policondensazione diretta dell'acido lattico, sia allo stato fuso che in soluzione, è sfavorita e si ottengono macromolecole a basso peso molecolare. È possibile, tuttavia, condurre una policondensazione a temperatura di poco superiore a 100°C e lavorando a pressione ridotta per allontanare più facilmente l'acqua formata per ottenere degli oligomeri utili per una nuova via di sintesi.

Secondo la procedura di Moon<sup>7</sup> tali prodotti a basso peso molecolare vengono mescolati a  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e scaldati a 180 °C per favorire una polimerizzazione allo stato fuso. Il prodotto di questa reazione viene fatto cristallizzare e successivamente ulteriormente scaldato a temperature comprese fra i 130 e i 150 °C sempre lavorando a pressione ridotta.

In questo modo si favorisce una post-polimerizzazione allo stato solido in quanto le catene terminali delle macromolecole ed il catalizzatore si concentrano nella fase amorfa consentendo un incremento del peso molecolare attraverso il *coupling* diretto fra le macromolecole stesse.

Industrialmente la polimerizzazione allo stato solido è però molto dispendiosa dal punto di vista economico dato tutti i cicli di riscaldamento a cui deve essere sottoposto il polimero, caratteristica che non lo rende il principale metodo per l'ottenimento del PLA.

### 1.2.3 Sintesi mediante condensazione azeotropica

Al fine di sfruttare la reazione di poli-esterificazione per formare il PLA è stato messo a punto un ulteriore processo che non necessita però di agenti esterni come estensori di catena.

Si tratta della condensazione azeotropica dell'acido lattico. In accordo con Garlotta<sup>8</sup> la miscela di reazione deve essere costituita dal monomero, dal catalizzatore ed un opportuno solvente altobollente; la temperatura deve essere portata a 130°C lavorando a pressione ridotta per diverse ore, consentendo una distillazione azeotropica della maggior parte dell'acqua formata dalla condensazione delle molecole di acido lattico.

È un metodo che consente di risolvere il principale problema legato alla diretta policondensazione del monomero e di ottenere PLA in elevate rese e ad elevati pesi molecolari con costi di reazione comunque ridotti. Nasconde, tuttavia, problematiche dovute alla purificazione del polimero finale.

Per ottenere macromolecole dalla lunghezza accettabile è infatti necessario utilizzare un'elevata concentrazione di catalizzatore che deve poi essere rimosso dal prodotto per evitare di incorrere in problematiche di degradazione, idrolisi indesiderata o nel peggiore dei casi tossicità, a seconda dell'ambito in cui il materiale deve essere utilizzato.

Le operazioni necessarie per avere l'alta purezza richiesta aumentano inevitabilmente il costo e la difficoltà del processo.



## 1.2.4 Sintesi del PLA mediante *Ring Opening Polymerization* (ROP)

Dal punto di vista industriale la sintesi chimica del PLA che prevede il più vasto impiego è la *ring opening polymerization*, ROP, in quanto l'unica che permette il raggiungimento di pesi molecolari elevati sopra i 100.000 Dalton e che quindi assicura delle buone proprietà del prodotto finale.

Il precursore della ROP non è l'acido lattico bensì il suo dimero ciclico, il *lattide*, che può essere anch'esso otticamente attivo o essere una mesoforma a seconda delle due molecole di acido lattico che condensano per formarlo.

Chiaramente se è disponibile il monomero in forma enantiopura si otterrà il corrispettivo lattide enantiopuro, altrimenti si formerà una miscela dei tre stereoisomeri, in relazione alla composizione relativa dei due enantiomeri.

Al fine di ottenere un polimero dalle buone qualità è necessario partire dal monomero e quindi dal lattide enantiopuro, ottenendo in un caso il PLLA, cioè l'acido L-poli-lattico, e nell'altro il PDLA ovvero l'acido D-poli-lattico.

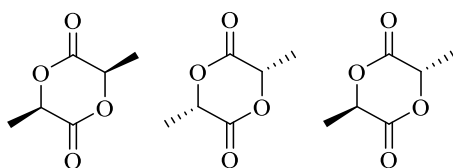


Figura 4, possibili lattidi ottenuti per condensazione degli enantiomeri dell'acido lattico

*Lattide (R-R), Lattide (S-S) e Lattide (R-S), quest'ultimo inattivo otticamente*

Il lattide poi subisce una reazione di polimerizzazione mediante apertura dell'anello. La reazione viene effettuata in massa e a seconda dell'iniziatore usato varia il meccanismo e l'efficienza della polimerizzazione.

Le classi degli iniziatori utilizzabili vengono definite dal tipo di propagazione che provoca l'accrescimento del peso molecolare e la formazione delle macromolecole; genericamente si fa la distinzione fra meccanismo cationico, anionico, di inserzione-migrazione, enzimatico.

Il limite di questa tipologia di sintesi è caratterizzato dalla purezza del lattide; per ottenere pesi molecolari elevati è necessario che il monomero che deve essere polimerizzato mediante ROP sia estremamente puro. Per questo motivo la miscela dei lattidi non viene prodotta direttamente per dimerizzazione dell'acido lattico ma questo viene inizialmente condensato per polimerizzazione, arrivando ad un pre-polimero a bassi pesi molecolari mediante

l'allontanamento dell'acqua formata. Il pre-polimero viene poi depolimerizzato ad una miscela di lattidi utilizzando un opportuno catalizzatore. Come descritto dal metodo brevettato da Cargill Inc. (1992)<sup>9</sup>, questo step può essere favorito da diversi catalizzatori, come ossidi metallici, alogenuri metallo-organici. Un catalizzatore molto utilizzato è, per esempio, l'ossido di Stagno (SnO). I lattidi sono così facilmente distillabili, ottenendoli alla fine con un accettabile grado di purezza.

Particolarmente efficace per l'ottenimento di un buon peso molecolare ed una buona regolarità configurazionale del polimero finale è il meccanismo di inserzione-migrazione.

Esso sfrutta come iniziatori degli alcossidi caratterizzati da un legame covalente ossigeno-metallo che consente a quest'ultimo di avere una debole acidità di Lewis. Stagno e zinco si sono rivelati tra i più prestanti.

In presenza di questo tipo di iniziatori l'ossigeno carbonilico del lattide è in grado di complessare il metallo, aumentando la nucleofilicità del gruppo alcossido e allo stesso tempo aumentando l'elettrofilicità del carbonio carbonilico al quale si trova legato. Questo consente l'inserzione dell'ossigeno alcossidico all'interno del legame estereo C-O, causando l'apertura dell'anello.

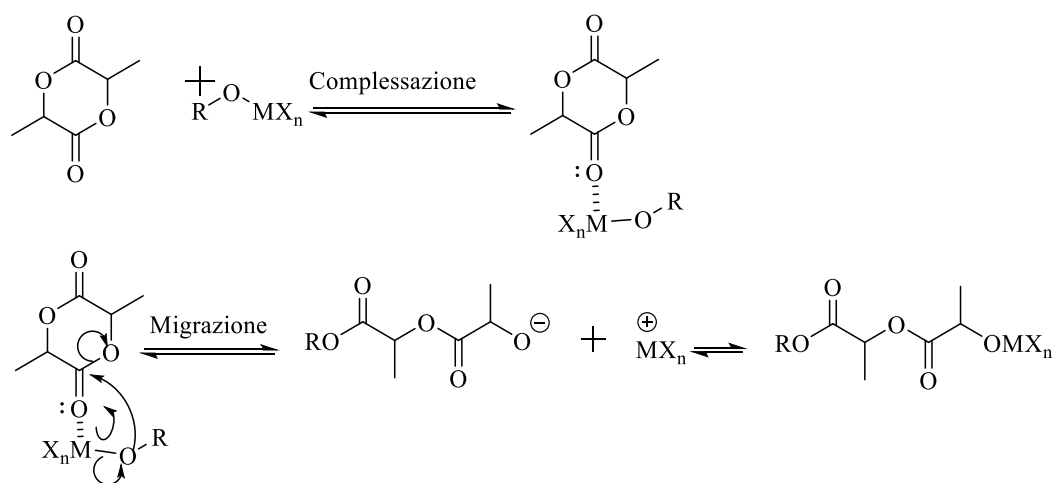


Figura 5, schema del meccanismo inserzione-migrazione

Il risultato è un dimero lineare dell'acido lattico, terminante da una parte con il gruppo dell'iniziatore R-O e dall'altra con un nuovo gruppo alcossidico O-MX<sub>n</sub> in grado di inserirsi nuovamente in un lattide e continuare la polimerizzazione.

Il catalizzatore più utilizzato è l'ottanoato di stagno, Sn(Oct)<sub>2</sub>, dall'alta attività catalitica e dalla capacità di formare polimeri ad alto peso molecolare.

## 1.2.5 Biosintesi dell'acido lattico

Come accennato nelle precedenti sezioni dell'introduzione, affinché un polimero abbia buone proprietà meccaniche è fondamentale che possa assumere una struttura cristallina. Per ottenerla è necessario che il polimero venga ottenuto da una miscela di enantiomeri con un elevato eccesso enantiomerico (D o L non è rilevante) o ancora meglio partire da un composto enantiopuro.

Attraverso la sintesi chimica è però impossibile ottenere direttamente un solo enantiomero dell'acido lattico dato che è inevitabile la formazione della sua miscela racemica.

Sarebbero quindi necessarie tecniche di separazione enantiomerica, che genericamente comportano un abbassamento globale della resa, prolungamento dei tempi di produzione oltre che un elevato innalzamento dei costi del processo.

Per questi motivi la ricerca ha rivolto uno sguardo di interesse verso tutti quei processi fermentativi che possono portare alla formazione dell'acido lattico in forma enantiopura, utile quindi per la polimerizzazione effettuabile con uno dei metodi illustrati in precedenza.

La sintesi fermentativa dell'acido lattico è completamente *bio-based* e ha origine dall'estrazione dell'amido dai cereali, come il grano. L'amido è un polimero costituito da unità monomeriche di destrosio, più noto come *glucosio*, unite da legami di tipo glicosidico facilmente idrolizzabili.

La rottura di questi legami glicosidici porta alla depolimerizzazione dell'amido e all'ottenimento del destrosio, molecola che i lieviti possono facilmente decomporre fermentando a formare l'acido lattico in forma enantiopura, in cui la formazione del singolo enantiomero è determinata dal ceppo di lieviti usati per la fermentazione.

I ceppi di *Lactobacilli L bavaricus* e *L. amylophilus*, per esempio, sono usati per la produzione della molecola acido L-lattico mentre i *L. acidophilus* batteri e i *L. jensenii* possono portare alla formazione dell'enantiomero D o nel peggiore dei casi alla miscela racemica dei due.

Di seguito è riportata la biosintesi dell'acido lattico con successiva polimerizzazione mediante ROP utilizzata dalla NatureWorks, azienda leader nel settore delle bioplastiche.

L'impianto utilizzato dalla NatureWorks, citato da Erwin T.H. e collaboratori<sup>10</sup>, è disegnato appositamente per avere un profilo eco-sostenibile ed è situato nelle adiacenze di un "CWM", un mulino da macinatura per i cereali.

Il grano appositamente prodotto e raccolto dall'azienda viene macinato nel mulino per favorire la separazione dell'amido dalle componenti inutili del chicco; una volta isolato l'amido viene idrolizzato, con opportuni enzimi, a destrosio; la soluzione ottenuta è direttamente inviata all'impianto di fermentazione.

In un fermentatore viene aggiunto il ceppo di lieviti desiderati e il pH viene regolato mediante l'uso di idrossido di calcio. Terminata la fermentazione la soluzione viene acidificata con acido solforico, causando la precipitazione di solfato di calcio che viene filtrato. Dopodiché l'acido lattico ottenuto viene prima concentrato per evaporazione dell'acqua e successivamente purificato ed inviato all'impianto dedicato alla polimerizzazione.

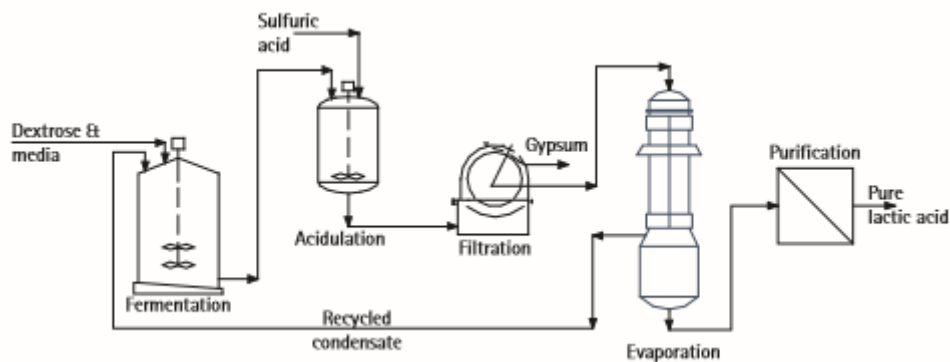


Figura 6, processo di produzione NatureWorks dell'acido lattico

Fonte: riferimento 10

Il monomero puro ottenuto subisce, in un processo in continuo, uno step di condensazione con rimozione dell'acqua per ottenere pre-polimeri a basso peso molecolare.

Gli oligomeri così formati dopo purificazione mediante distillazione vengono poi convertiti in PLA con un opportuno catalizzatore, come precedente spiegato nel capitolo dedicato alla sintesi mediante ROP.

Il lattide che non ha reagito viene recuperato nel processo e reimesso all'interno del loro reattore di formazione per subire di nuovo il ciclo di distillazione e polimerizzazione.

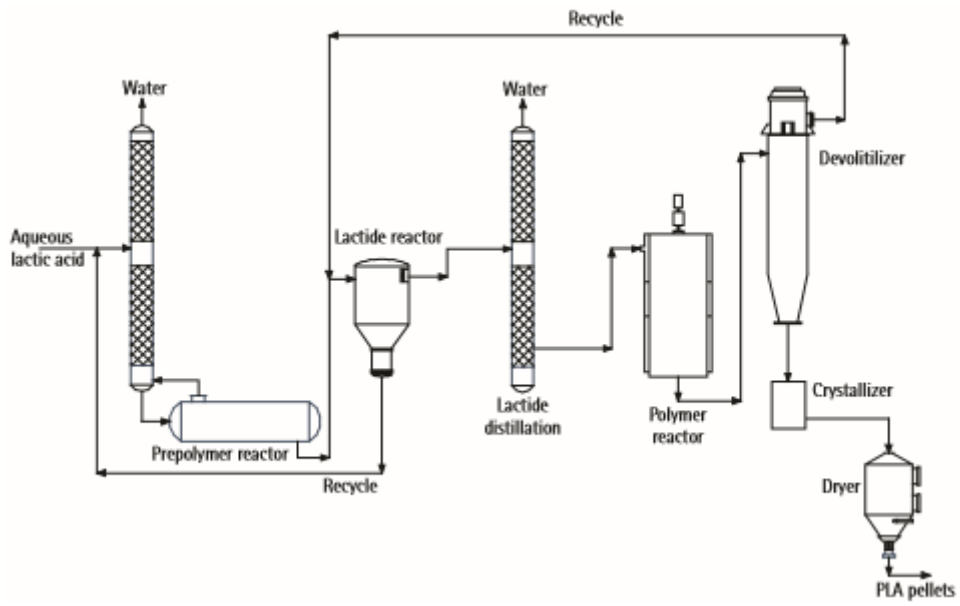


Figura 7, processo NatureWorks per la formazione del lattide e del polilattide

Fonte: riferimento 10

L'acido poli-lattico prodotto con questo processo ha un marchio registrato della NatureWorkLLC ed è chiamato *NatureWorks® polylactide*.

### 1.3 Sintesi, proprietà e problematiche del PCL

Un altro biopolimero molto interessante è il poli- $\epsilon$ -caprolattone, PCL.

Il PCL è ottenibile da fonti fossili e ha un'ottima biodegradabilità; essendo anch'esso un poliesteri alifatico come il PLA le macromolecole possono essere demolite facilmente per idrolisi, anche ad opera di batteri.

È un materiale semicristallino ma la lunga ripetizione di unità metileniche in catena principale consente una mobilità tale da far avere al polimero una temperatura di transizione vetrosa molto bassa, attorno ai  $-60^{\circ}\text{C}$ , garantendo al materiale un'elevata flessibilità.

La fase cristallina è invece responsabile di una temperatura di fusione intorno ai  $60^{\circ}\text{C}$ , caratteristica che rende il poli- $\epsilon$ -caprolattone in grado di avere una buona rigidità strutturale e adeguata tenacità.

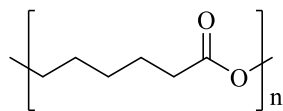


Figura 8, struttura del PCL

La sintesi del PCL è possibile attraverso due vie principali.

La prima è una reazione di policondensazione di un monomero bifunzionale come l'acido 6-idrossiesanoico.

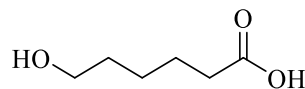


Figura 9, struttura dell'acido 6-idrossiesanoico

L'utilizzo di questo monomero, tuttavia, richiederebbe una policondensazione al fine di ottenere il corrispettivo polimero, con tutti gli svantaggi che tale reazione comporta come spiegato nella sezione dedicata alla sintesi dell'acido poli-lattico.

Anche per il PCL è di gran lunga preferita la polimerizzazione mediante apertura di anello, partendo piuttosto che dall'acido 6-idrossiesanoico da un lattone, l' $\epsilon$ -caprolattone.

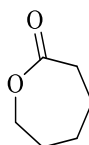


Figura 10, struttura dell' $\epsilon$ -caprolattone

Il processo seguendo la via di una ROP non richiede la rimozione di nessun tipo di molecola visto che non porta alla formazione di sottoprodotti e non necessita di agenti esterni, fatta eccezione per il catalizzatore.

I meccanismi di polimerizzazione dell' $\epsilon$ -caprolattone sono analoghi a quelli già illustrati per il PLA.

Il catalizzatore più diffuso è, anche per questo monomero, l'ottanoato di stagno e il processo può essere svolto in massa a 175 °C sotto costante agitazione e flusso di gas inerte. Si ottiene in questo modo un polimero facilmente pellettizzabile e commerciabile.<sup>11</sup>

Il PCL è biocompatibile, qualità che aggiunta alle altre sopra citate ha visto lo sviluppo di questo polimero anche nell'ambito biomedicale ed è in grado di sostituire i derivati poli-lattidici per impianti a lunga durata data la sua più lenta degradazione.

Un altro interessante utilizzo del PCL trova campo nella stampa 3D.<sup>12</sup>

Possedendo una temperatura di decomposizione di circa 360 °C è possibile lavorarlo allo stato fuso senza incorrere in particolari problemi di degradazione delle catene macromolecolari e può essere quindi usato come materiale fluido per una stampante 3D.

L'azienda FiloPrint ha messo a punto il Facilan™ PCL 100<sup>13</sup>, un prodotto polimerico a base di poli- $\epsilon$ -caprolattone dal peso molecolare di 50000 g/mol, adatto per tale uso.

Gli oggetti così stampati possono essere formati a temperature relativamente basse dato che il punto di fusione del PCL è a 60 °C contro quello di 160-170 °C del PLA.

La bassa temperatura di fusione, tuttavia, restringe il campo di utilizzo di oggetti stampati in PCL rispetto agli stessi prodotti in PLA, ed è consigliabile non usarli a temperature di molto superiori a quella ambientale per evitare di incorrere in una perdita delle proprietà meccaniche e modifiche della forma del manufatto.

Il maggiore uso del poli- $\epsilon$ -caprolattone si trova nel campo degli adesivi per materiali poliuretanici.

È infatti in grado di migliorarne la resistenza agli oli, al cloro e all'acqua data la sua elevata idrofobicità che ne causa anche una bassa energia superficiale.

Date la sua intrinseca flessibilità il PCL viene inoltre usato per diminuire la rigidità di altri materiali, attraverso un processo di copolimerizzazione oppure utilizzato come additivo, formando dei *blend* polimerici.

Molto interessante è il *blend* formato da PLA-PCL, le ottime proprietà strutturali del PLA infatti rendono difficoltose alcune tecniche di lavorazione del polimero, tra cui la possibilità di

ottenere film di acido poli-lattico che ne permetterebbe un potenziale utilizzo nel settore alimentare. Additivato con PCL, il PLA manterrebbe le sue caratteristiche di buona rigidità incrementando la flessibilità, aprendo nuove vie di utilizzo del polimero e consentendo magari anche una sua maggior sostituzione di polimeri non *bio-based* o non biodegradabili attualmente utilizzati.

Il poli- $\epsilon$ -caprolattone presenta ottime proprietà di miscibilità con altri materiali, tra cui anche alcuni naturali come l'amido che aumenta la biodegradabilità del PCL, ma purtroppo non con il PLA.

I due polimeri non sono miscibili e non sono in grado di formare in un'unica fase continua, almeno senza l'ausilio di agenti esterni come eventuali *agenti compatibilizzanti*.



## 1.4 *Blend* polimerici e agenti compatibilizzanti

### 1.4.1 *Blend* polimerici

Per definizione i *blend* polimerici sono miscele di due o più polimeri ma affinché trovino un effettivo campo di utilizzo devono soddisfare alcune caratteristiche.

È necessario, infatti, che i polimeri scelti e mescolati siano in grado di legarsi intimamente fra di loro dando origine ad un nuovo materiale con proprietà differenti da quelle dei singoli separati; idealmente se questa condizione viene soddisfatta è stato allora formato un *blend* in cui le specifiche dei polimeri componenti, o di almeno uno di essi, sono state migliorate e rese idonee per uno scopo ben preciso.

Il vantaggio di questo tipo di materiali risiede anche nel fatto di poter modulare le loro caratteristiche finali a seconda dei polimeri che subiscono il processo di miscelazione e della loro reciproca quantità, motivo per cui la formulazione di nuovi *blend* è al centro di una continua ricerca. Il loro sviluppo è certamente molto più economico e richiede molto meno tempo rispetto a quello richiesto per la produzione di un polimero nuovo con circa le medesime proprietà richieste.

A seconda della natura dei materiali che vengono scelti per il loro ottenimento i *blend* possono essere suddivisi in 5 classi:

- *Blend* termoplastici – termoplastici
- *Blend* termoplastici – gomma
- *Blend* termoindurenti – termoplastici
- *Blend* termoindurenti – gomma
- *Blend* polimero – filler (riempitivo)

La lega formata da PLA e PCL appartiene alla prima classe, dato che entrambi i polimeri sono termoplastici.

I sistemi che si ottengono dopo la miscelazione sono ulteriormente classificati in omogeni, o a singola fase, in cui i due materiali di partenza non presentano separazione di fase e il *blend* è genericamente trasparente ed esibisce nuove proprietà, o eterogenei, in cui i due componenti non entrano intimamente in contatto fra di loro e si ha separazione di fase senza avere accettabili miglioramenti delle caratteristiche dei singoli.

La forza guida che porta ad avere o meno un *blend* omogeneo è il  $\Delta G_m$ , cioè l'energia libera di Gibbs associata al processo di miscelazione. Per avere la miscibilità fra le componenti è necessario che tale  $\Delta G_m$  sia minore di 0.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

$\Delta H_m$  = entalpia di miscelazione;

$\Delta S_m$  = entropia di miscelazione;

T = temperatura (K)

Il termine relativo all'entalpia favorisce il processo quando è negativo, ovvero quando le componenti sono in grado di formare interazioni stabilizzanti.

Il termine relativo all'entropia è un indice della “misura di ordine” del sistema, favorisce la miscelazione se è positivo, cioè quando unendo le componenti il “disordine” conformazionale delle macromolecole aumenta. Fortunatamente per miscele di polimeri il contributo entropico è sempre positivo.

Questa condizione è necessaria ma non sufficiente per ottenere la miscibilità, serve anche infatti che la derivata seconda dell'energia libera di Gibbs di miscelazione rispetto alla frazione volumetrica di uno dei due componenti sia maggiore di zero:

$$(\delta^2 \Delta G_m / \delta \varphi_i^2)_{T,p} > 0$$

$\varphi$  = frazione volumetrica di una delle due componenti.

Se tale vincolo è soddisfatto allora la funzione  $\Delta G_m$  crescerà sempre all'aumentare di  $\varphi_i$ , assicurando così stabilità al sistema, tenendo costanti pressione e temperatura.

Le due variabili termodinamiche, infatti, influiscono sulla miscibilità dei due (o più) componenti, per cui molti polimeri sono in grado di formare leghe solo in determinati intervalli di concentrazione, temperatura e pressione.

È comune infatti che i materiali formati per miscelazione esibiscano una *lower critical solution temperatur* (LCST) o una *upper critical solution temperature* (UCST) che indicano rispettivamente la temperatura massima alla quale possono essere esposti senza che si abbia la separazione di fase delle componenti e la temperatura minima alla quale devono essere utilizzati per assicurare che il sistema rimanga omogeneo.

In pratica, se una miscela di due polimeri presenta una LCST allora al di sotto di tale temperatura si otterrà un *blend* omogeneo, se è caratterizzata da una UCST invece saranno necessarie temperature maggiori del valore della *critical temperature*. La condizione di miscibilità è rara per i polimeri ma non preclusa, è possibile identificare due tipologie di sistemi in grado di soddisfare i requisiti richiesti per l'omogeneizzazione.

Si parla di sistemi miscibili guidati *entropicamente* quando le componenti hanno un  $\Delta H_m$  positivo ma molto piccolo o prossimo allo zero dando un contributo quasi trascurabile al  $\Delta G_m$ , ovvero quando le strutture chimiche sono molto simili fra loro.

È una situazione piuttosto difficile da ottenere ma si realizza con miscele di omopolimeri apolari con strutture somiglianti o con miscele di copolimeri degli stessi comonomeri con composizioni non troppo differenti fra loro. Il termine entropico  $\Delta S_m$  è comunque sempre favorevole alla miscelazione in quanto è sempre positivo, specialmente per i polimeri ad alto peso molecolare. I sistemi miscibili guidati *entalpicamente* invece sono dovuti alla combinazione di polimeri con struttura chimica anche molto diversa che però assicura una buona interazione fra le parti, risultando in un  $\Delta H_m$  negativo e quindi favorevole alla formazione di un composto omogeneo. Sono due i casi che possono presentare una situazione del genere.

Il primo è dato da omopolimeri che, pur essendo molto dissimili fra loro, presentano interazioni specifiche fra le proprie catene macromolecolari grazie alla presenza di gruppi che possono influenzarsi reciprocamente, facendo sì che l'entalpia di mescolazione sia negativa.

Si parla di componenti con *differenze complementari* in quanto i differenti gruppi chimici presenti sui due omopolimeri sono in grado di formare legami ad idrogeno, interazioni ioniche, dipolo- dipolo ma anche acido – base.

Il secondo caso di questa categoria è dovuto ad un particolare fenomeno chiamato genericamente *effetto di repulsione intramolecolare*. Questo si può manifestare quando almeno uno dei due componenti è un copolimero statistico e fra di esse non sono presenti specifiche interazioni.

Fondamentalmente la repulsione fra i segmenti del copolimero stesso è maggiore della repulsione dei frammenti del copolimero con quelli dell'omopolimero risultando in un'energia netta di interazione fra le due componenti che, per determinati range di composizione e temperatura, è negativa.

### 1.4.2 *Blend* del PLA

Nel tentativo di modulare le caratteristiche del PLA sono stati fatti numerosi studi sul comportamento di questo polimero all'interno di leghe polimeriche.

In un precedente lavoro svolto presso questo stesso gruppo di ricerca<sup>14</sup> è stato approfondito tale aspetto dell'acido poli-lattico, sia in *blend* omogenei che eterogenei i cui risultati saranno brevemente discussi in questo capitolo e nel successivo.

Considerando inizialmente sistemi omogenei, il PLA risulterà molto influenzato dalla natura del polimero con il quale viene miscelato.

La caratteristica che più può risentirne è la temperatura di transizione vetrosa, a seconda dell'effetto plasticizzante o anti-plasticizzante dato dal secondo componente.

Nel caso di una lega PLA/PEO o PLA/PEG l'acido poli-lattico si trova ad interagire con polimeri molto flessibili e dotati di una bassa temperatura di transizione vetrosa; PEG e PEO agiscono nei confronti del PLA come plastificanti ad alto peso molecolare ed essendo intimamente legati con esso ne amplificano la flessibilità e la mobilità macromolecolari.

Le catene dell'acido poli-lattico risultano così meno rigide e più mobili, in grado di sbloccarsi a temperature di transizione vetrosa minori, scendendo sotto i 60°C.

L'alta mobilità macromolecolare così indotta comporta anche una maggior propensione del polimero verso la formazione di fase cristallina, formando un sistema in cui il PLA è stato tenacizzato ma al tempo stesso presenta un grado di cristallinità incrementato.

Ovviamente se il secondo componente del *blend* è più rigido del PLA si ottiene l'effetto opposto di *anti-plastificazione*, causando una minor mobilità macromolecolare ed un incremento della  $T_g$ .

### 1.4.3 Blend PLA/PCL

Nonostante le difficoltà dei polimeri nel miscelarsi fra loro il PCL esibisce una buona propensione a formare leghe.

I polimeri compatibili con il PCL sono molteplici, tra cui *poli-vinilfenolo*, *poli-vinilcloruro* e *poli-carbonato*. Data la sua grande versatilità è stato pensato che il PCL fosse in grado di formare un sistema omogeneo anche con il PLA, così da poterne ridurre la rigidità, aumentarne la flessibilità e ampliare così il campo di utilizzo di entrambi i polimeri.

PLA e PCL tuttavia non sono in grado di formare specifiche interazioni che portino ad una loro miscibilità ed infatti l'incompatibilità fra i due polimeri è stata presto riscontrata.

Riferendosi ancora al precedente lavoro svolto da questo gruppo ricerca<sup>14</sup>, è emerso che la cristallinità del PLA può essere modificata anche nel caso in cui si abbia la formazione di un sistema eterogeneo con un altro polimero.

PLA e PCL sono quindi immiscibili tra loro, dando origine ad una lega con separazione di fase, ma è stato evidenziato come la presenza di un'altra componente influenzi la cinetica di cristallizzazione dell'acido poli-lattico. Il PCL, in particolare, riesce ad indurre la nucleazione portando ad un aumento della velocità di accrescimento delle sferuliti e quindi dei cristalli.

Questo non è in realtà un fenomeno raro ed in questo caso è reso possibile dalla nucleazione del PLA sul PCL promossa all'interfaccia<sup>15</sup>.

### 1.4.4 Agenti compatibilizzanti

Dato che la miscibilità dei polimeri a formare *blend* omogenei è una condizione non ordinaria è stata vista una soluzione nella *compatibilizzazione* delle varie componenti.

La compatibilizzazione è definita, nel particolare, come la procedura che consente l'incremento dell'energia di adesione fra due componenti immiscibili in una lega polimerica, consentendo quindi anche un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche.

Quest'operazione consiste fondamentalmente nell'aggiunta al sistema di miscelazione di un terzo materiale con lo scopo di aumentare la debole interazione superficiale presente tra i due di partenza.

La terza componente deve disporsi all'interfaccia tra i polimeri non miscibili causando la diminuzione delle dimensioni dei domini delle singole fasi e stabilizzare la morfologia delle stesse grazie al processo di *blending*.

Gli agenti compatibilizzanti sono di solito macromolecole dato che serve avere la maggior adesione possibile con entrambi i due materiali da miscelare, possono essere sintetizzati precedentemente per poi venire aggiunti allo stato fuso o in soluzione ai polimeri di cui si vuole ottenere il *blend* oppure è possibile prendere la via della *compatibilizzazione reattiva* in cui il compatibilizzante si forma direttamente in situ all'interfaccia fra le due specie immiscibili, per reazione di una delle due con componenti aggiuntivi.

Per quanto riguarda il primo metodo è improbabile che un omopolimero si riveli idoneo ed efficace; se uno stesso polimero avesse delle adeguate interazioni con le due componenti è infatti lecito pensare che queste non siano così incompatibili neanche fra di loro, caratteristica che renderebbe non essenziale l'aggiunta di un terzo componente.

Sono i copolimeri, di conseguenza, i materiali più adatti per agire da buoni compatibilizzanti. Il compito del copolimero è quello di avere delle zone strutturali costituite da un comonomero, miscibili con uno dei polimeri presenti nel *blend* ed altre, date dall'altro comonomero, miscibili con la restante componente.

A questo scopo sono stati studiati sia copolimeri statistici che copolimeri a blocchi; quest'ultimi si prestano meglio e sono più efficaci dato che sono formati da lunghe catene macromolecolari costituite dalla ripetizione di un unico comonomero, con un peso molecolare controllabile, legate ad altre derivanti dalla polimerizzazione dell'altro comonomero. Questo sistema garantisce un'interazione superficiale molto maggiore rispetto a copolimeri statistici in cui la ripetizione strutturale dei comonomeri non è controllabile e genericamente si ottengono piccoli segmenti

intervallati fra loro all'interno della stessa catena macromolecolare, la cui interazione con un componente della miscela risulta quindi molto più bassa.

L'agente compatibilizzante ideale è un copolimero le cui macromolecole sono formate da soli due blocchi, ciascuno miscibile con una componente polimerica della miscela da compatibilizzare.

Tale copolimero deve comunque disporsi all'interfaccia fra le costituenti immiscibili ed è quindi necessario porre i materiali nelle condizioni di processo ideali, compito non facile in quanto richiede una buona conoscenza delle caratteristiche reologiche dei singoli polimeri fusi ed avere almeno un'indicazione su quella del *blend*, per comprendere anche la composizione ideale della miscela iniziale. Avendo una buona conoscenza sui parametri di processo richiesti dall'operazione di miscelazione è possibile ottenere una lega con le proprietà finali vicine a quelle desiderate.

Nella ricerca di un buon compatibilizzante si parte di solito dalla sintesi di un copolimero a blocchi in cui i blocchi sono formati dalle catene dei due polimeri che si intende compatibilizzare. Strutture di questo tipo dovrebbero assicurare nel complesso una buona miscibilità in quanto ogni blocco del copolimero sarà in grado di interagire con le catene omologhe dell'omopolimero in miscela.

Per quanto riguarda il *blend* PLA/PCL è logico quindi pensare che un copolimero a blocchi degli stessi PLA e PCL possa portare alla formazione di un sistema omogeneo.

Diversi studi sono citati da S. Thomas<sup>16</sup> e collaboratori, da cui emerge come un copolimero a 3 blocchi PLLA-PCL-PLLA aggiunto in piccole quantità porti ad una significativa diminuzione delle dimensioni dei singoli domini, funzionando molto bene ed andandosi a sistemare all'interfaccia tra i due polimeri.

L'agente compatibilizzante può anche avere una natura differente dal sistema che deve omogeneizzare, nella medesima raccolta di S.Thomas viene evidenziato come anche un copolimero a blocchi PLA-PEO possa influenzare positivamente la morfologia della lega.

Con il metodo della compatibilizzazione reattiva, invece, il copolimero a blocchi deve essere formato direttamente nell'ambiente della miscela. A tal fine è necessario aggiungere un polimero che sia reattivo nei confronti di solo una delle due componenti mentre risulti inerte per l'altra.

Affinché ciò accada è richiesto che uno dei due polimeri da compatibilizzare presenti un gruppo terminale, o anche laterale, che sia reattivo (per esempio un polimero ottenuto per policondensazione).

Questa tecnica presenta alcuni vantaggi non indifferenti, primo fra tutti l'aggiunta di un componente sicuramente a peso molecolare minore, e quindi a minore viscosità, rispetto ad un copolimero a blocchi completamente formato facilitando la lavorazione del sistema allo stato fuso. La viscosità più bassa consente anche una maggiore mobilità macromolecolare e diffusione agevolando la migrazione del polimero reattivo all'interfaccia.

Un secondo beneficio è dato dal fatto che proprio, ed unicamente, all'interfaccia è possibile la formazione del copolimero a blocchi favorendo ulteriormente l'adesione del terzo componente così introdotto con i due di partenza.

Per questo scopo i polimeri presentanti gruppi reattivi in catena laterale risultano più efficaci rispetto a quelli che li hanno come gruppi terminali, dato il numero più elevato di siti che possono reagire; un eccesso di questi gruppi laterali potrebbe però portare ad una struttura reticolata che va evitata per causare problemi sulla processabilità del materiale ottenuto.

Un *blend* può essere caratterizzato utilizzando diverse tecniche al fine di verificare la sua omogeneità. È possibile accertare l'efficacia di un agente compatibilizzante andando a comparare i risultati ottenuti analizzando la miscela dei due componenti iniziali sia in presenza che in assenza di esso.

Come verrà spiegato ampiamente nei capitoli successivi questo lavoro di tesi mira alla sintesi di un copolimero a blocchi per compatibilizzare il sistema PLA/PCL i cui comonomeri abbiano natura diversa dai singoli acido poli-lattico e poli- $\epsilon$ -caprolattone.

Per verificare la formazione di un *blend* omogeneo, o meno, verranno sfruttate le più comuni tecniche di caratterizzazione di blend polimerici che saranno quindi illustrate di seguito.



## 1.5 Caratterizzazione di *blend*

### 1.5.1 Caratterizzazione mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)

Uno strumento molto utilizzato per verificare che due polimeri siano in grado formare una lega omogenea è la microscopia.

Con il microscopio elettronico a scansione, *SEM*, sono facilmente ottenibili informazioni sulla morfologia del *blend* che si intende analizzare.

Lo strumento restituisce un'immagine della superficie del materiale dalla quale si può osservare se l'interazione fra le due fasi sia stata sufficientemente efficiente oppure no.

Nel caso in cui si fosse formata una lega polimerica omogenea, grazie ad un'ottima interazione fra le componenti di partenza, attraverso un'analisi *SEM* si otterrebbe l'immagine di una superficie in cui è visibile un'unica fase o in cui siano presenti anche più fasi ma difficilmente distinguibili. Questa è la diretta conseguenza di una buona adesione interfacciale tra le componenti e a seconda della nuova morfologia assunta dalle fasi si può avere un'indicazione dell'avvenuta compatibilizzazione o meno dei polimeri miscelati.

È inoltre possibile effettuare un'ulteriore analisi sfruttando il microscopio elettronico andando a studiare come si propaga una frattura all'interno del materiale.

Il provino del *blend* viene sottoposto a frattura criogenica e successivamente osservato al microscopio.

Nel caso si fosse formata una struttura omogenea allora la frattura sarà stata in grado di propagarsi senza problemi tra le fasi componenti, che risultano in questo modo intimamente legate.

Se invece si è ottenuta una lega eterogenea allora i polimeri risulteranno fra loro scollati, conseguenza della bassa energia interfacciale che presentano fra loro, e la frattura non si sarà propagata facilmente da una fase all'altra ma si sarà distribuita maggiormente sull'interfaccia, come se avesse incontrato un ostacolo.

In tal caso si può ripetere la osservazione SEM su un campione della medesima lega con l'aggiunta però di un agente compatibilizzante.

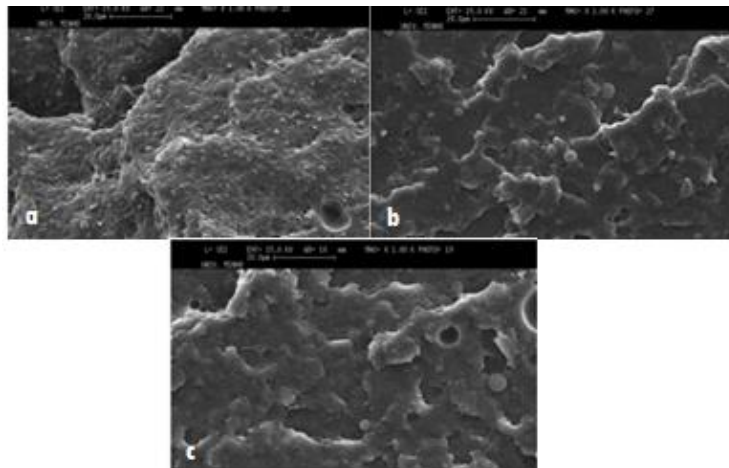
In base alle nuove informazioni ottenute è possibile capire se il composto aggiunto al *blend* sia un potenziale compatibilizzante così da effettuare diverse prove per trovare anche il *range* di

composizione ideale delle componenti con la quale si riesce ad ottenere la massima adesione tra le fasi.

Un buon agente compatibilizzante funge da “moderatore” fra le due fasi immiscibili, disponendosi all’interfaccia riducendone la separazione e le dimensioni dei domini, oltre a far propagare la frattura da una fase all’altra.

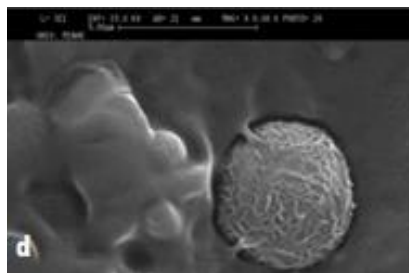
In *figura 11* sono riportate immagini di *blend* immiscibili di PLA/PCL a differente composizione.

Nei casi *a* e *c* si nota il classico effetto “*sea island*” ottenuto quando uno dei due polimeri si trova in percentuale maggiore rispetto all’altro. Il componente presente in quantità minoritaria formerà delle goccioline o *droplets* all’interno della matrice continua data dalla fase del componente maggioritario dando appunto origine all’effetto di “isole nel mare”. Nei campioni *a* e *c* la fase dispersa è data rispettivamente da PLA e PCL date le composizioni di PLA/PCL 25/75 wt e di PLA/PCL 75/25 wt. Le immagini *b* e *d* si riferiscono ad un campione di PLA/PCL 50/50 wt e si può notare come progredendo dalla *a* alla *c* si ha inversione di fase per composizioni di PCL inferiori a 50 wt.



*Figura 11, Immagini SEM di PLA/PCL 25/75 wt (a); PLA/PCL 50/50 wt (b); PLA/PCL 75/25 wt (c)*

*Ingrandimento x1000*



*Figura 12, ingrandimento x8000 di PLA/PCL 50/50 (d) Fonte: riferimento 16*

## 1.5.2 Caratterizzazione mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione, *DSC*, è una tecnica di analisi che consente di valutare le proprietà termiche di un materiale polimerico, che nel caso dei *blend* dipende dalla tipologia del sistema che si è formato durante la miscelazione, cioè omogeneo o eterogeneo.

Mediante l'analisi *DSC* la lega polimerica subisce dei cicli di riscaldamento durante i quali è possibile verificare diverse caratteristiche del materiale:

- Il cambiamento del proprio calore specifico, fenomeno che avviene in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ . La  $T_g$  è il valore di temperatura alla quale le varie unità che compongono le macromolecole si sbloccano ed il materiale passa da uno stato vetroso rigido ad uno gommoso duttile;
- Può essere registrato un assorbimento di calore in corrispondenza del range della temperatura di fusione di un polimero ( $T_f$ ) nel caso in cui questo sia formato parzialmente da fase cristallina;
- Può essere registrato uno sviluppo di calore da parte del materiale, questo processo è associato alla sua cristallizzazione durante la misura. Può avvenire sia durante un ciclo di riscaldamento che di raffreddamento, in corrispondenza della temperatura di cristallizzazione, indicata con  $T_c$ .

Analizzando mediante *DSC* un copolimero a blocchi si otterranno informazioni relative ai singoli costituenti che saranno circa le stesse ottenibili effettuando le stesse misure sugli omopolimeri isolati. Questo è dovuto al fatto che ogni blocco che compone il materiale manifesta le proprie caratteristiche senza influenzare l'altro.

Un *blend* eterogeneo, in cui si ha separazione di fase, esibisce lo stesso comportamento di un copolimero a blocchi in una misura in *DSC*.

Prendendo l'esempio del *blend* PLA/PCL, esso è formato da due polimeri che com'è stato spiegato in precedenza non sono fra loro miscibili. In sistemi del genere la presenza di un componente non influenza le proprietà termiche dell'altro perché a causa della loro bassa energia di coesione interfacciale non interagiscono.

Di conseguenza da una *DSC* di questo tipo di *blend* ci si aspetta di notare nel materiale la presenza di due  $T_g$ , due  $T_f$  (se il materiale è semicristallino) ed eventualmente due  $T_c$  (la cui

presenza del picco dipende dalla quantità di fase cristallina inizialmente presente nel polimero), ognuna per ogni polimero che compone la lega.

Aggiungendo un possibile agente compatibilizzante al *blend* eterogeneo PLA/PCL la sua efficacia può essere verificata con un'ulteriore misura di *DSC*. Dato che il PCL ha lo scopo di abbassare la rigidità del PLA, in un sistema omogeneo il suo comportamento deve assimilarsi a quello di un normale additivo a basso peso molecolare. Dall'analisi deve risultare la presenza di un'unica  $T_g$  del materiale, differente da quelle singole delle due componenti; il sistema compatibilizzato pur essendo omogeneo perde la regolarità costituzionale per cui alla fine i polimeri non riusciranno a cristallizzare e si avrà la completa assenza delle temperature di fusione e cristallizzazione delle singole componenti del *blend*.

Eventuali eccezioni a questa condizione si potrebbero verificare nel caso in cui una componente si trovi in percentuali molto maggiori dell'altra, in questo caso esiste la possibilità che il polimero presente in quantità più cospicue riesca a cristallizzare parzialmente.

La realizzazione di un materiale perfettamente omogeneo è tuttavia altamente improbabile in quanto richiederebbe una compatibilizzazione ideale che renda completamente miscibili le due componenti, condizione praticamente impossibile da ottenere nei casi reali.

Di conseguenza da un'analisi di calorimetria differenziale a scansione si potranno osservare le temperature caratteristiche di entrambi i materiali. Indicazioni importanti dell'avvenuta compatibilizzazione si possono avere analizzando le entalpie di fusione e cristallizzazione che dovrebbero subire una variazione passando da un sistema eterogeneo ad uno compatibilizzato, in particolare in quest'ultimo dovrebbe risultare un abbassamento del  $\Delta H$  associato al fenomeno della cristallizzazione, a causa della perdita della regolarità strutturale del materiale. È possibile che varino anche le temperature di transizione vetrosa di PLA e PCL, ma non riuscendo ad ottenere una compatibilità perfetta non sono attesi grossi cambiamenti.

### 1.5.3 Caratterizzazione mediante spettroscopia *FT-IR*

Anche la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (*FT-IR*) è uno strumento utile per verificare l'efficacia dell'azione di un agente compatibilizzante. Si può riscontrare un'omogeneità del sistema se i picchi relativi ai vari moti vibrazionali dei legami subiscono degli *shift* rispetto a quelli visibili negli spettri dei singoli omopolimeri isolati.

In un precedente lavoro di tesi<sup>16</sup>, svolto presso questo stesso gruppo di ricerca, sono riportati gli spettri ottenuti mediante spettroscopia *FT-IR* sia dei singoli PLA e PCL che di loro *blend* a diversa composizione.

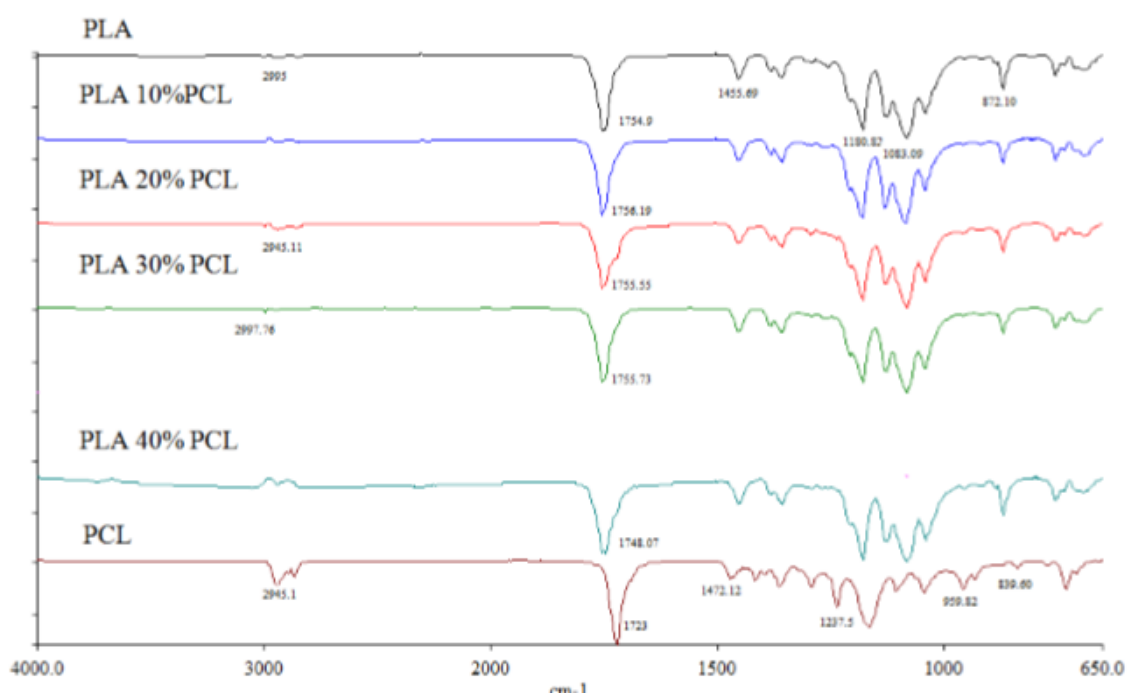


Figura 13, spettri *FT-IR* di PLA, PLA/PCL 90/10, PLA/PCL 80/20, PLA/PCL 70/30, PLA/PCL 60/40 e PCL

Fonte: riferimento 16

I segnali più caratteristici dei due polimeri sono relativi alla vibrazione di legami C-H, C=O e C-O-C.

Il PLA presenta un gruppo C-H e un C-H<sub>3</sub> nella sua unità ripetente, e lo *stretching* del legame carbonio-idrogeno cade a circa 2995 cm<sup>-1</sup>, l'unità del PCL invece è costituita da cinque gruppi metilenici originando un segnale un po' più intenso riscontrabile a 2945 cm<sup>-1</sup>.

Il segnale relativo alla vibrazione del gruppo carbonilico è molto evidente per entrambi i polimeri, per il PLA lo si trova a circa 1755 cm<sup>-1</sup> mentre per il PCL a 1723 cm<sup>-1</sup>.

Lo *stretching* del legame C-O-C forma un picco a  $1100\text{ cm}^{-1}$  per il PLA e a circa  $1207\text{ cm}^{-1}$  per il PCL.

In un *blend* omogeneo i segnali derivanti da un'analisi con la tecnica *FT-IR* dei vari componenti dovrebbero subire uno spostamento come effetto dell'interazione intima instaurata fra loro.

La *figura 13* mostra diversi spettri; il primo e l'ultimo sono relativi alle componenti pure, dal secondo al quinto invece sono relativi ai *blend* PLA/PCL con composizione crescente di PCL fino al 40% *wt*.

Si nota che negli spettri dei *blend* sono presenti i segnali relativi a tutti e due i polimeri componenti, senza però aver subito uno *shift* e laddove si sovrappongono l'intensità dei picchi è dovuta alla loro somma ponderale in funzione della composizione. Questi spettri confermano quindi l'incompatibilità di PLA e PCL.

## 1.6 Sintesi di copolimeri

### 1.6.1 Rapporti di reattività

I copolimeri sono per definizione dei polimeri costituiti da due o più unità ripetenti di tipo differenti e derivano quindi dalla polimerizzazione di almeno due tipologie di monomero che possano anche omopolimerizzare.

Esistono diverse classi di copolimeri:

- Statistici, in cui la struttura di ogni monomero si ripete in modo casuale all'interno delle macromolecole del copolimero;
- Alternati, in cui le unità ripetenti di ciascun monomero si alternano all'interno delle catene macromolecolari;
- A blocchi, in cui le macromolecole del copolimero sono formate da un blocco dato dalla ripetizione di un monomero ed un altro formato dalle unità ripetenti dell'altro. Variante di questa tipologia è il copolimero aggraffato, in cui ad una catena principale di un polimero sono aggraffate, cioè legate, lateralmente le macromolecole di un secondo polimero.

Conducendo una polimerizzazione a catena di due monomeri in contemporanea è tutt'altro che semplice prevedere e controllare a nostro piacimento la tipologia di copolimero finale che si ottiene.

Ciò è dovuto fondamentalmente al fatto che le molecole di un monomero hanno una diversa tendenza a polimerizzare con sé stesse piuttosto che con quelle dell'altro a seconda della loro natura e della loro differente reattività oltre che della reciproca concentrazione. A corollario, segue che la composizione del copolimero in accrescimento può essere istantaneamente diversa dalla composizione della miscela di polimerizzazione dato che è possibile che uno dei due monomeri reagisca con le catene in accrescimento più facilmente rispetto all'altro. La composizione finale del copolimero, infatti, coincide sicuramente con la composizione della miscela di polimerizzazione soltanto se la conversione finale è pari ad 1.

La composizione istantanea del copolimero è tuttavia ricavabile facendo riferimento ad un'equazione cinetica, chiamata equazione di copolimerizzazione, ed ottenibile conoscendo la composizione iniziale dei monomeri che devono essere polimerizzati.

Le polimerizzazioni a catena possono avvenire con meccanismo a catena radicalico o ionico; per ricavare l'equazione di copolimerizzazione è necessario considerare le possibili reazioni di propagazione a cui può andare incontro il radicale o lo ione formato da un opportuno iniziatore, in accrescimento.

Sono quattro le possibili combinazioni che vanno analizzate:

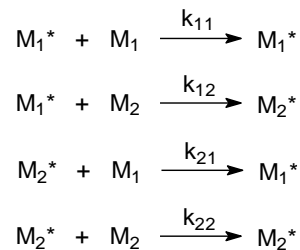


Figura 14, possibili reazioni di propagazione a catena di due monomeri

Il primo stadio di una polimerizzazione a catena è la formazione di una specie attiva, radicalica o ionica in grado di aggiungere le varie specie monomeriche, aumentando così il proprio peso molecolare ma mantenendo un sito attivo necessario alla propagazione.

Di conseguenza l'iniziatore formerà le specie attivate sia di un monomero, indicato in *figura 14* che dell'altro.

$M_1^*$  è in grado di propagare la polimerizzazione aggiungendo un monomero dello stesso tipo,  $M_1$ , con una costante di reazione indicata con  $K_{11}$  ma può anche reagire con  $M_2$  attivando un meccanismo di propagazione incrociata, con la costante di reazione relativa  $K_{12}$ .

Le stesse condizioni valgono per  $M_2^*$ , per cui esisterà una  $K_{21}$  riferita alla reazione di propagazione incrociata ed una  $K_{22}$  relativa ad una auto-propagazione.

Se a prevalere sia una o più di queste reazioni dipende dalla natura dei singoli monomeri utilizzati.

In ogni caso è possibile ricavarsi un'equazione che esprima la velocità di scomparsa dei due monomeri considerando che  $M_1$  si consuma soltanto nella I e III reazione della *figura 14*, mentre  $M_2$  viene consumato nella II e nella IV.

Le rispettive equazioni cinetiche sono:



$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$

Figura 15, equazioni cinetiche di scomparsa dei due monomeri

Per ottenere l'equazione di copolimerizzazione è necessario adesso imporre le condizioni di stato stazionario, ovvero che la concentrazione dei macro-radicali  $M_1^*$  ed  $M_2^*$  in accrescimento siano costanti. Affinché ciò si realizzi è necessario che le velocità delle due reazioni di propagazione incrociata (con le relative costanti  $K_{12}$  e  $K_{21}$ ) siano uguali, ovvero:

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1]$$

Figura 16, condizione di stato stazionario

L'equazione così ottenuta è facilmente elaborabile per arrivare a quella finale di copolimerizzazione:

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

$$\text{in cui: } \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n \qquad \frac{[M_1]}{[M_2]} = x$$

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

Figure 17 e 18, equazione di copolimerizzazione e legenda

L'equazione di copolimerizzazione mostra come la composizione istantanea del copolimero ( $n$ ) non dipenda soltanto da quella della miscela di polimerizzazione ( $x$ ) ma anche dai parametri  $r_1$  e  $r_2$ , definiti come il rapporto fra la costante di velocità della reazione di auto-propagazione e quella di propagazione incrociata rispettivamente per  $M_1^*$  e  $M_2^*$ , chiamati rapporti di reattività. Quest'ultimi sono determinanti per capire la tipologia di copolimeri ottenibile da una coppia di monomeri posti in miscela di polimerizzazione, ma non sono valori fissi: vanno determinati a seconda dei monomeri scelti, del tipo di meccanismo che avviene (cationico, anionico o radicalico) e delle condizioni di polimerizzazione.

M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	T (°C)
Stirene	Metilmetacrilato	0.52	0.46	60
Stirene	Acilonitrile	0.4	0.02	60
Stirene	Vinilacetato	42	0.0	60
Stirene	Cloruro di vinile	15	0.01	60
Metilmetacrilato	Vinilacetato	20	0.015	60
Metilmetacrilato	Cloruro di vinile	9.0	0.07	68
Metilmetacrilato	Acilonitrile	1.3	0.14	70

Tabella 1, rapporti di reattività per alcune coppie di monomeri

Condizioni di reazione	r <sub>1</sub> (Stirene)	r <sub>2</sub> (Metilmetacrilato)
Radicalica	0.52	0.46
Cationica	10	0.1
Anionica	0.1	6.4

Tabella 2, rapporti di reattività per stirene (M<sub>1</sub>) e metilmetacrilato (M<sub>2</sub>) cambiando le condizioni di polimerizzazione

La tabella 2 riporta i diversi valori di  $r_1$  e  $r_2$  rispettivamente per stirene e metilmetacrilato a seconda del meccanismo di polimerizzazione scelto. Tali variazioni sono dovute alle proprietà stereo-elettroniche dei monomeri che contribuiscono in alcuni casi a stabilizzare la specie attiva o al contrario a renderla più reattiva nei confronti dell'altro monomero.

Considerando il generico monomero M<sub>1</sub> in miscela con M<sub>2</sub>, se il suo rapporto di reattività è maggiore di 1 significa che ha una maggiore tendenza ad addizionarsi con sé stesso, tanto maggiore sarà il valore di  $r$  tanto più difficile sarà che M<sub>1</sub>\* si addizioni a M<sub>2</sub>, lasciandolo non reagito in miscela. Ovviamente il discorso si inverte se il rapporto di reattività è minore di 1, e si applica nello stesso modo anche a M<sub>2</sub>.

In base quindi ai valori di  $r_1$  e  $r_2$  dei monomeri in esame è possibile stimare sia la composizione istantanea del copolimero durante la polimerizzazione che il tipo di copolimero che si può ottenere.

Le diverse tipologie di copolimerizzazione possono essere suddivise in tre classi in base al valore del prodotto dei rispettivi rapporti di reattività:

$$I. \quad r_1 \times r_2 = 1$$

È possibile in due casi. Il primo si ha quando sia  $r_1$  che  $r_2$  valgono 1. Ciò significa che i monomeri hanno la stessa possibilità di dare auto-propagazione e propagazione incrociata.

Questa condizione viene definita *copolimerizzazione ideale* in quanto la composizione istantanea del copolimero coincide con quella della miscela di polimerizzazione e si ottiene un copolimero statistico.

Nel secondo caso  $r_1$  e  $r_2$  sono l'uno il reciproco dell'altro. Si arriva comunque ad un copolimero statistico che però sarà istantaneamente più ricco del componente con il rapporto di reattività maggiore.

## II. $r_1 \times r_2 < 1$

La situazione in cui entrambi i valori di  $r$  siano minori di 1, e di conseguenza il loro prodotto, è la più comune. La specie attiva addetta alla propagazione in questo caso avrà sempre una tendenza maggiore ad addizionarsi ad un'altra specie a lei diversa, piuttosto ad una simile.

Il copolimero che si ottiene ha una composizione istantanea che differisce da quella della miscela di polimerizzazione, ma nel caso limite in cui sia  $r_1$  che  $r_2$  siano molto bassi allora le specie attive incoreranno sempre in propagazione incrociata, addizionando a ripetizione prima un monomero e poi l'altro e ottenendo un copolimero alternato.

## III. $r_1 \times r_2 > 1$

In questo caso ogni specie attiva si addiziona al monomero che le somiglia piuttosto che all'altro, formando un copolimero con struttura bloccosa, cioè copolimeri in cui i monomeri si ripetono con una sequenza relativamente lunga.

Alternativamente, nel caso in cui entrambi i valori di  $r$  fossero molto elevati, si potrebbero formare contemporaneamente i due omopolimeri. Quest'ultima condizione è comunque pressoché impossibile da raggiungere.

## 1.7 Sintesi di copolimeri a blocchi

### 1.7.1 Polimerizzazioni viventi

Come è stato appena evidenziato non è possibile avere una coppia di monomeri che generino per copolimerizzazione un copolimero a blocchi.

Il problema fondamentale dei normali meccanismi di polimerizzazione radicalica è legato principalmente al fatto che non si può eseguire la polimerizzazione di un monomero e successivamente aggiungere l'altro perché i macroradicali formati incorrono facilmente in reazioni di terminazione, una volta consumato parte del monomero disponibile. Per le polimerizzazioni anioniche questo problema è evitabile in opportune condizioni che verranno illustrate in seguito.

I meccanismi di terminazione che avvengono in condizioni radicaliche sono di disproporzione, combinazione o trasferimento di catena ed in ogni caso mettono fine alla reattività delle specie presenti impossibilitando quindi il loro utilizzo per attivare la polimerizzazione del secondo monomero.

Questi meccanismi, inoltre, non consentono un buon controllo sul peso molecolare e la polidispersione del polimero finale, necessarie invece per formare un polimero dalle proprietà definite.

Per questi motivi dagli anni '80 sono state molto studiate le tecniche di polimerizzazioni definite *viventi*.

Idealmente in questi processi tutte le catene presenti sono attivate dall'inizio della polimerizzazione e la velocità con cui si accrescono è mantenuta molto simile fra loro fino al termine della reazione.

Ciò che conferisce l'aggettivo "*vivente*" è il fatto che le reazioni di terminazione o trasferimento di catena sono fortemente sfavorite grazie alla presenza di gruppi controllori che riescono a legarsi reversibilmente alla catena in crescita, prevenendone lo "spegnimento" ma consentendone l'accrescimento. In questo modo è possibile condurre prima la polimerizzazione di un monomero ottenendo lunghe catene macromolecolari a bassa polidispersione che però, mantenendo il carattere vivente, possono essere usate come iniziatori per la polimerizzazione del secondo monomero, ottenendo infine un copolimero a blocchi.

Le polimerizzazioni anioniche sono risultate particolarmente interessanti per la sintesi di copolimeri a blocchi perché il macroanione in accrescimento è virtualmente stabile e mantiene la caratteristica di *vivente* se si riesce ad avere un controllo ottimale sulle condizioni di reazione. Di seguito verranno illustrati alcuni metodi di sintesi, utili per lo scopo di questo lavoro di tesi.

## 1.7.2 Polimerizzazioni radicaliche viventi

Il carattere vivente in una polimerizzazione radicalica può essere mantenuto dalla presenza di una specie in grado di mantenere il macroradicalo in crescita in uno stato *dormiente*, anche detto *cappato*, tramite una reazione reversibile che lo “protegge” da eventuali *step* di terminazione. Rispetto alla normale polimerizzazione radicalica FRP, *free radical polymerization*, il processo LRP o CRP (*living o controlled radical polymerization*) coinvolge il radicale  $M\cdot$  formato dall’iniziatore in un equilibrio con un ulteriore radicale, indicato in generale in *figura 19* da  $X\cdot$ , portando alla specie dormiente  $M-X$ . La costante cinetica che interessa questo passaggio è detta  $K_{deatt}$ , cioè di disattivazione in quanto si rende la specie in accrescimento non reattiva quando legata al gruppo  $X$ . La reazione è tuttavia reversibile e consente quindi la liberazione del radicale  $M\cdot$ , passaggio regolato da una costante di attivazione  $K_{att}$ . A questo punto può avvenire l’aggiunta di una nuova molecola di monomero accrescendo il radicale reattivo che viene prontamente riportato nello stato dormiente dalla specie  $X\cdot$ . Questo processo ha motivo di avvenire solamente se  $K_{deatt} \gg K_{att}$  così che non appena il radicale incorra in una reazione di propagazione sia favorita una sua nuova protezione piuttosto che un’ulteriore aggiunta di monomero.

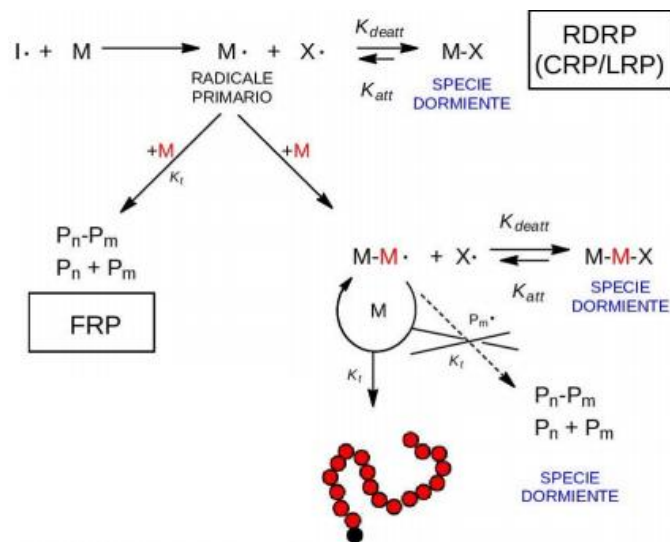


Figura 19, Confronto fra FRP e CRP. Fonte: Riferimento 18

Se queste condizioni sono rispettate allora le catene si accrescono in maniera distribuita in un elevatissimo numero di *step* in ognuno dei quali i vari macroradicali, indicabili con  $P_n^\bullet$ , addizionano solo poche unità monomeriche per poi tornare in uno stato in cui le reazioni di terminazione non possono avvenire favorendo il raggiungimento di alti pesi molecolari. Le specie dormienti e quelle attive devono essere in grado di raggiungere un rapido equilibrio fra loro, questo è fondamentale affinché tutti i macroradicali abbiano la stessa possibilità di accrescersi, determinando quindi una bassa polidispersione.

Il principio guida è che le catene possano aumentare il proprio peso molecolare in maniera simultanea ma “alternata”, senza che qualcuna sia favorita rispetto alle altre dato che mentre una catena è dormiente un'altra si accresce a così via.

Come anticipato in precedenza, dato che le macrocatene non incorrono in disattivazione ma rimangono dormienti, se vengono poste nelle opportune condizioni di reazioni è possibile farle reagire ulteriormente con un secondo monomero, che può essere lo stesso di partenza portando ad un incremento del peso molecolare del polimero, oppure di natura diversa ottenendo un copolimero a blocchi.

Ci sono diversi tipi di reazioni *LRP*, classificate in genere in base al meccanismo con il quale i radicali vengono cappati, di seguito verranno illustrate le polimerizzazioni mediate da nitrossido (*NMP*), la polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione (*RAFT*) e la polimerizzazione mediante trasferimento atomico che sono alcune tra le più note metodologie di sintesi di polimeri per via radicalica.

Nelle *NMP*, l'agente che protegge i radicali in crescita è una specie nitrossilica stericamente impedita, anch'essa radicalica ed in grado di formare un alcossiammina in maniera reversibile. Le specie  $N-O^\bullet$  sono infatti estremamente utili a questo scopo in quanto sono sufficientemente stabili da non incorrere in reazioni di estrazioni od auto-accoppiamenti e possono facilmente instaurare un equilibrio con radicali al carbonio poco stabili portando ad ottenere la specie dormiente  $N-O-C$ .

I primi processi studiati per ottenere polimeri dalle buone proprietà con questa tecnica erano definiti

*NMP* bimolecolari in quanto necessitavano di un iniziatore radicalico oltre che di un radicale nitrossilico, di cui il primo ad essere preso in considerazione fu il *TEMPO*.

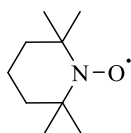


Figura 20, struttura del radicale TEMPO.

Un approccio bimolecolare però non consentiva un controllo ottimale sulla concentrazione delle specie radicaliche in miscela, causando uno scarso controllo sulla struttura finale del polimero. Sono state quindi sviluppate successivamente delle alcossiammine termicamente labili, ovvero il cui legame C-O è in grado di decomporsi per riscaldamento dando origine ad un radicale nitrossilico ottimale per la sua funzione di agente controllore, ed un radicale più instabile adatto per fungere da iniziatore per la polimerizzazione.

La ricerca scientifica in questo ambito ha raggiunto risultati straordinari, identificando alcossiammine sufficientemente instabili da poter decomporsi a temperature relativamente basse che hanno consentito un implemento di questo processo *NMP* unimolecolare a livello industriale.

Un esempio di agente *NMP* di questo tipo è riportato in *figura 21*.

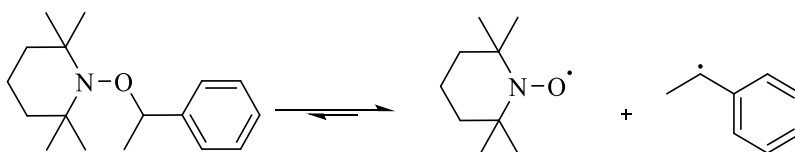


Figura 21, agente per *NMP* unimolecolare.

La polimerizzazione per trasferimento reversibile di addizione-frammentazione, o *RAFT*, è un caso particolare dei processi di trasferimento degenerativo o *DT*, in cui la reazione di disattivazione del radicale in crescita è data da uno scambio del gruppo terminale tra la specie dormiente e quella attiva, che avviene grazie alla presenza di un agente di trasferimento di catena (*CTA*).

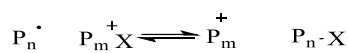
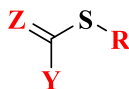


Figura 22, reazione di scambio che avviene in una polimerizzazione *RAFT*.

In questo modo un macroradiale viene portato in uno stato dormiente nel quale non può incorrere in reazioni di terminazioni irreversibili e al tempo stesso un altro macroradiale viene liberato per poter accrescersi, e così via.

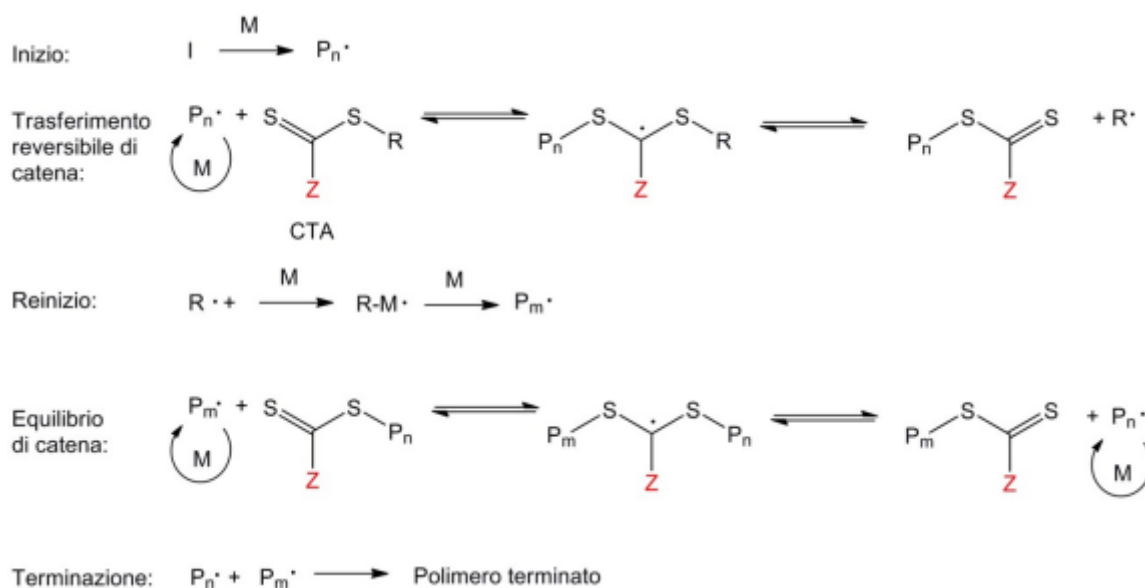
Ciò che differenzia la *RAFT* da un generico meccanismo *DT* è la scelta dell'agente di trasferimento di catena. Nelle sintesi *RAFT* il *CTA* è molto spesso un composto contenente zolfo, dalla struttura generale evidenziata in *figura 23*:



*Figura 23, struttura di un generico CTA per sintesi RAFT*

Di solito R indica un gruppo alchilico che funge da gruppo vivente, Y in genere è costituito da un gruppo fenilico mentre Z può essere un metilene o un atomo di zolfo.

Questa tipologia di sintesi fu particolarmente studiata da Rizzardo e collaboratori<sup>19</sup> che furono i primi in grado di sfruttare il processo di trasferimento di addizione-frammentazione per l'ottenimento di polimeri mediante una *CRP*, e per questo il termine *RAFT*, che si riferirebbe ad un meccanismo di reazione più generale, venne normalmente associato ad una sintesi che sfrutta *CTA* tiocarbonilici, in cui spesso Z è costituito da un atomo di zolfo, molto usati dai pionieri di queste tecnica di sintesi nei loro studi.



*Figura 24, meccanismo di una polimerizzazione RAFT*

Fonte: riferimento 18

La natura dei sostituenti dell'agente di trasferimento di catena per una *RAFT* è determinante ai fini della riuscita della sintesi.



Il sostituente Z deve essere in grado di attivare il legame C=S per un attacco radicalico ma al tempo stesso stabilizzare la specie radicalica intermedia che si forma quando il radicale in crescita  $P_n\cdot$  si va a legare allo zolfo (sostituente Y).

Il gruppo R invece deve essere sia un buon gruppo uscente sia un buon gruppo attivante per poter re-iniziare la polimerizzazione con una nuova molecola di monomero.

Anche i monomeri devono essere scelti opportunamente e genericamente per le polimerizzazioni *RAFT* possono essere suddivisi in due classi, ovvero monomeri “più-attivati” e “meno-attivati”.

I primi includono monomeri vinilici aromatici, acrilici o metacrilici mentre nei secondi sono inclusi monomeri vinil-esteri e vinil-amminici.

Particolarmente determinante risulta l'ordine nel quale vengono polimerizzati i monomeri nel caso in cui si volesse ottenere un copolimero a blocchi.

Dato che deve avvenire uno *step* di scambio in cui il macroradiale derivante dal primo blocco di un monomero agisce da gruppo uscente è necessario che la sua efficienza ad essere espulso sia paragonabile o maggiore di quella del radicale del secondo blocco, nelle medesime condizioni di reazione.

Prendendo per esempio il caso di una copolimerizzazione fra stirene e metil-metacrilato l'ordine con cui si sceglie di polimerizzare i monomeri non può essere affatto casuale.

Se il primo blocco è costituito da un macroradiale stirenico allora la costante di trasferimento del *CTA* così formato risulterà essere molto bassa nella polimerizzazione del metil-metacrilato a causa della proprietà del radicale in crescita di essere un pessimo gruppo uscente, sfavorendo quindi il proseguirsi della reazione.

Di conseguenza se si vuole ottenere un copolimero a blocchi fra stirene e metil-metacrilato è necessario procedere prima con la polimerizzazione del metil-metacrilato e solo successivamente aggiungere lo stirene, con il macroradiale in accrescimento del metil-metacrilato che agisce da *CTA* per la reazione.

Un'altra tipologia di reazione utile per la sintesi di copolimeri a blocchi è l'*atom transfer radical polymerization, ATRP*.

Essendo anch'essa una polimerizzazione controllata i radicali in crescita si troveranno perlopiù in uno stato “dormiente”, ad opera di un radicale in grado di legarsi reversibilmente ad essi che nel caso dell'*ATRP* è dato da un atomo di alogeno che genericamente è liberato in situ ad opera di un opportuno iniziatore radicalico.

In questo modo le catene polimeriche si troveranno legate alla specie cappante e saranno protette da reazioni di terminazione.

Nel sistema di reazione è anche presenza un complesso metallico in grado di variare reversibilmente il proprio stato di ossidazione di  $\pm 1$ . Questo è necessario per consentire ai macroradicali di accrescersi, altrimenti rimarrebbero semplicemente dormienti e non si arriverebbe all'ottenimento del polimero desiderato.

Il centro metallico subisce un'ossidazione, passando da  $Mt^n$  a  $Mt^{n+1}$ , riuscendo ad estrarre mediante rottura omolitica l'atomo di alogeno dalla specie  $P_n-X$ , liberando quindi il macroradicale. La specie reattiva alla polimerizzazione è stata così rigenerata ed è in grado di aggiungere nuove unità monomeriche prima che la reazione di riduzione del metallo da  $Mt^{n+1}$  a  $Mt^n$  non riporti le catene legate alla specie alogena e di conseguenza in stato cappato.

Con l'ATRP, oltre a condurre una polimerizzazione controllata, è anche possibile inserire dei gruppi terminali sulle macrocatene in modo tale da poterle funzionalizzare post polimerizzazione o fare in modo che agiscano da veri e propri macro-iniziatori per la sintesi di copolimeri a blocchi; ciò è reso possibile da un opportuno iniziatore radicalico che funge da gruppo terminale delle catene e che deve mantenere la reattività desiderata durante e dopo la reazione di prima polimerizzazione.

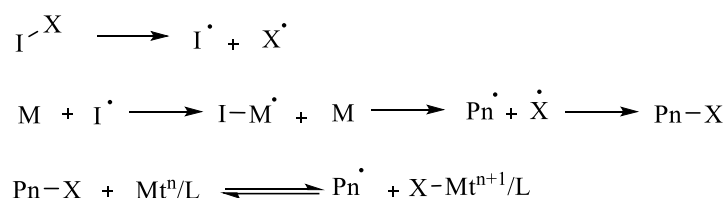


Figura 25, schema di reazione di inizio e meccanismo di polimerizzazione controllata di un ATRP

Affinché la reazione non degeneri in una normale polimerizzazione radicalica è necessario che la costante di disattivazione sia molto maggiore di quella di attivazione, così da avere i macro-radicali protetti per la maggior parte del tempo. Inoltre la reazione di scambio che porta le catene polimeriche da essere cappate a libere deve essere molto più veloce di quella di accrescimento, altrimenti l'incorporazione di nuove unità monomeriche prevarrebbe sulla protezione dei radicali in crescita.

### 1.7.3 Polimerizzazioni anioniche viventi

Le polimerizzazioni controllate sono possibili anche seguendo un meccanismo di sintesi diverso da quello radicalico, come quello anionico.

Esistono anche polimerizzazioni viventi anche per via cationica ma quest'ultime non saranno affrontate in questo lavoro di tesi.

In una polimerizzazione anionica il centro reattivo responsabile della propagazione è appunto un anione, che possedendo una carica negativa netta ha le caratteristiche di un nucleofilo e di una base di Lewis. Dato che sono facilmente controllabili questo tipo di polimerizzazione hanno trovato vasto interesse anche per la sintesi di copolimeri a blocchi.

I monomeri utilizzabili devono possedere un centro che possa essere attivato da una specie nucleofila; essi sono alcheni, eterocicli e aldeidi le quali però non hanno portato finora a polimeri con proprietà utili e di conseguenza non verranno discusse in seguito.

Per quanto riguarda le prime due classi, risulta fondamentale l'eventuale presenza e la natura dei sostituenti sotto tre punti di vista:

- La stabilità del carbanione formato, responsabile della propagazione. Alcheni che possiedono sostituenti aromatici o doppi legami coniugati alla carica negativa la stabilizzano aumentando il tempo di vita del carbanione. Per quanto riguarda gli eterocicli la stabilità può essere aumentata più facilmente attraverso una delocalizzazione della carica su atomi elettronegativi, come l'ossigeno.
- L'attivazione del monomero verso l'attacco nucleofilo durante la fase di *inizio*; alcheni che presentano gruppi elettron-attrattori, per esempio, attivano l'attacco dell'iniziatore sul carbonio non sostituito. Se sono presenti due sostituenti di questo tipo sullo stesso atomo di carbonio coinvolto nel doppio legame allora è possibile che la polimerizzazione possa essere iniziata anche da basi di Lewis deboli.
- Non devono essere presenti gruppi reattivi in grado di competere con la reazione di attivazione; monomeri vinilici che possiedono atomi di alogeni possono incorrere facilmente anche in reazioni di eliminazione risultando quindi difficilmente polimerizzabili.

Se la sintesi anionica viene utilizzata per ottenere copolimeri a blocchi allora è necessario considerare che i monomeri vengono suddivisi in cinque gruppi in ordine di stabilità del corrispondente carbanione crescente, di cui ne vengono riportati i più comuni:

**Gruppo 1** - stirene,  $\alpha$ -metil stirene, butadiene, isoprene, 2- e 4-vinilpiridina;

**Gruppo 2** - acrilati, metacrilati;

**Gruppo 3** - ossido di etilene, solfuro di etilene, solfuro di propilene;

**Gruppo 4** - acrilonitrile, metacrilonitrile;

**Gruppo 5** - nitroetilene, cianuro di vinilidene.

La classificazione è essenziale in quanto monomeri di un gruppo possono iniziare la polimerizzazione di altri monomeri appartenenti alla sua stessa classe o alle classi successive. Lo stirene, per esempio, può iniziare la polimerizzazione di qualunque monomero riportato sopra, mentre l'acrilonitrile non può iniziare monomeri dei gruppi 1,2,3 ma solamente di quelli dei gruppi 4 e 5.

Questo è dovuto al fatto che per poter agire da iniziatore un macroione deve essere più nucleofilo di quello che si formerebbe dal secondo monomero nelle medesime condizioni di reazioni. Il carbanione polistirenico è quindi in grado di iniziare la polimerizzazione del metilmetacrilato, mentre il contrario non può avvenire. Si deve anche considerare che i carbanioni hanno proprietà basiche molto forti e se non sono stabilizzati in nessun modo o in maniera scarsa dai sostituenti presenti, allora piuttosto che iniziare una nuova polimerizzazione incoreranno in reazioni di estrazione di un protone dal solvente o da un'altra specie presente in miscela, convertendosi nel corrispondente idrocarburo e ponendo fine al processo di crescita del peso molecolare, per cui non è possibile avere a che fare con carbanioni troppo reattivi.

Polimerizzando con sintesi anionica non è possibile utilizzare solventi protici, che neutralizzerebbero immediatamente il carbanione formato inizialmente.

Le reazioni di polimerizzazioni anioniche sono caratterizzate da velocità dello *step* di inizio maggiore di quello di propagazione, fenomeno opposto nelle reazioni radicaliche, questo facilita l'ottenimento di una distribuzione di pesi molecolari molto stretta.

Gli anioni sono tuttavia molto sensibili alle impurezze di tipo acido, anche se molto deboli come acqua e alcol o addirittura ammine, che avvelenano la specie attiva ponendo fine alla polimerizzazione. Gli ambienti in cui si esegue questa tipologia di sintesi devono essere quindi ben essiccati e tutti i reagenti e solventi perfettamente anidri.

È necessario considerare anche che il carbanione esisterà sotto forma di coppia ionica, e sarà associato ad un controione, cioè un catione. L'interazione fra i due dipende, oltre che dall'effetto coordinante del solvente, anche dal tipo di iniziatore utilizzato; la vicinanza e la

natura dei due ioni può influenzare la propagazione, per cui la scelta del controione e del solvente non può essere casuale.

La sintesi anionica è molto sensibile alla presenza di impurezze, che possono facilmente causare la disattivazione delle specie propaganti ma se si lavora in condizioni ottimali il macrocarbanione esisterà associato al proprio catione anche quando tutto il monomero sarà consumato, in quanto non ci sono reazioni di terminazioni possibili in queste condizioni; in altre parole il carbanione mantiene la caratteristica di essere “vivente” e quindi lo si può utilizzare per la sintesi di copolimeri a blocchi aggiungendo un secondo monomero. Gli iniziatori delle reazioni di polimerizzazioni anioniche si suddividono in due categorie in funzione dei processi di attivazione: attacco nucleofilo al monomero o trasferimento di elettrone.

Nel primo caso un agente carico negativamente agisce da nucleofilo attaccandosi al monomero ad un carbonio attivato formando con esso un legame covalente e “trasferendo” la carica negativa all’atomo adiacente al carbonio che ha subito l’attacco. La forza dell’iniziatore dipende dalla natura elettrofila del carbonio coinvolto in questo primo *step*, modulabile attraverso opportuni gruppi elettron-attrattori come evidenziato in precedenza in questo capitolo.

Iniziatori di questo tipo comprendono alcossidi metallici, metallo alchili di metalli alcalini e polimeri viventi (quando si vogliono preparare copolimeri a blocchi)

Nel caso di trasferimento di elettrone genericamente un metallo alcalino o un suo derivato è ossidato dal monomero formando una specie radical-anionica attivata ed in grado di dare il via alla propagazione. Tale specie accoppia immediatamente con una analoga dando luogo alla formazione di un iniziatore dianionico bifunzionale.

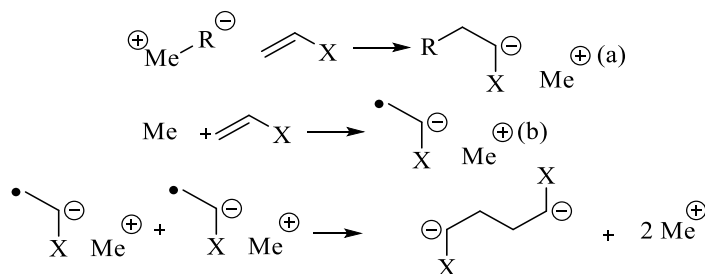


Figura 26, step di inizio con iniziatore nucleofilo (a) e con metallo alcalino (b)  
Fonte: Riferimento 20

## Scopo

Questo lavoro di tesi si pone come obiettivo quello di sintetizzare un nuovo agente compatibilizzante per PLA e PCL, confermando che è possibile rendere omogenea una lega di polimeri fra loro immiscibili utilizzando molecole di natura differente rispetto alle componenti del *blend*, verificandone poi l'efficacia attraverso prove di compatibilizzazione.

Come descritto ampiamente nella sezione introduttiva, i materiali che esibiscono migliori proprietà compatibilizzanti sono i copolimeri a blocchi, in cui ciascun blocco è in grado di avere una buona interazione con uno dei due polimeri che formano il *blend* eterogeneo; al fine quindi di ottenere un materiale adeguato è stato prima necessario capire quali tipologie di polimeri avessero buone prospettive di miscibilità con il PLA e quali con il PCL.

Nella letteratura scientifica sono ben noti omopolimeri miscibili rispettivamente con l'acido-polilattico e il poli- $\epsilon$ -caprolattone, stando a quanto riportato da S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkuma<sup>16</sup> il PCL forma leghe omogenee con materiali quali poli-vinilcloruro, policarbonato e poli-vinilfenolo (PVP), mentre è ben nota l'affinità del PLA per il poli-metilmetacrilato (PMMA)<sup>16</sup>.

Alla luce di tali informazioni, in questo periodo di tirocinio mi sono occupato della messa a punto di un metodo di sintesi che possa consentire di ottenere un copolimero a blocchi, formato da poli-vinilfenolo e poli-metilmetacrilato, e delle successive operazioni di caratterizzazione del nuovo materiale formato, dello studio della compatibilizzazione attraverso prove di miscibilità con PLA e PCL e della interpretazione dei risultati ottenuti.

Gli omopolimeri scelti per la formazione dell'agente compatibilizzante sono stati poli-vinilfenolo e poli-metilmetacrilato sia per la potenziale miscibilità rispettivamente con PCL e PLA sia perché non sono presenti in letteratura studi riguardo ad un loro possibile utilizzo in questo ambito.

## 2. Discussione e risultati

### 3.1 Strategia per la sintesi di p-vinilfenolo

Il poli-vinilfenolo è l'omopolimero derivante dal vinilfenolo, monomero vinilico virtualmente polimerizzabile con meccanismo a catena.

Per la precisione la molecola di interesse è il p-vinilfenolo, ovvero quella presentante il gruppo ossidrilico sull'anello benzenico in posizione para rispetto al sostituente vinilico, dal quale si ottiene il poli-p-vinilfenolo, PVP.

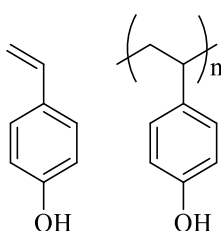


Figura 27, p-vinilfenolo monomero e corrispettivo omopolimero poli-p-vinilfenolo

Questo monomero non è commercialmente disponibile e di conseguenza è stata necessaria la messa a punto di un metodo di sintesi che consentisse di ottenerlo. Si deve però considerare anche che tale monomero dovrà essere sottoposto ad una polimerizzazione vivente al fine di formare il copolimero a blocchi con il PMMA, operazione che può essere condotta seguendo un meccanismo radicalico oppure ionico; in entrambi i casi non è possibile effettuare la polimerizzazione se il gruppo ossidrilico non viene opportunamente protetto in quanto presenta un idrogeno protico ed estraibile che reagirebbe sia con un iniziatore ionico e porterebbe a fenomeni di trasferimento con uno radicalico, spegnendo quindi sul nascere il processo di inizio di polimerizzazione.

Nella sintesi del p-vinilfenolo è quindi fondamentale includere anche uno *step* di protezione del gruppo ossidrilico con un opportuno gruppo protettore che dovrà essere rimosso soltanto dopo l'avvenuta polimerizzazione del monomero protetto.

In un lavoro svolto presso questo stesso gruppo di ricerca<sup>17</sup> era già stato individuato un processo di sintesi del p-vinilfenolo protetto ed anche una procedura per la sua deprotezione ad avvenuta polimerizzazione.

La sintesi proposta vede la p-idrossibenzaldeide come *starting material*, una sostanza in grado di formare facilmente il p-vinilfenolo attraverso la ben nota reazione di Wittig, che avviene tra

una molecola contenente un gruppo aldeidico e un'ilide di fosfonio tramite il meccanismo illustrato di seguito.

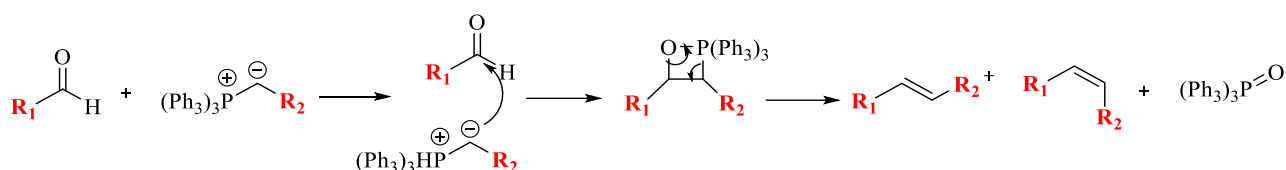


Figura 28, meccanismo generico della reazione di Wittig



Figura 29, strutture di risonanza di un'ilide di fosfonio

Un'ilide di fosfonio presenta un carbonio carico negativamente e perciò con caratteristiche estremamente nucleofile; in presenza di un gruppo aldeidico che è invece elettrofilo si ottiene l'attacco del carbanione al carbonio carbonilico come primo *step*. Successivamente si forma un intermedio tetraciclico in cui l'ossigeno aldeidico e il fosforo della fosfina risultano legati fra loro, così come i due carboni protagonisti del passaggio precedente. A causa della forte tensione angolare data dalla vicinanza degli atomi in tale sistema, si ha quasi immediatamente il collasso dell'anello con formazione di ossido della trifenilfosfina e del nuovo alchene in cui gli atomi di carbonio coinvolti nel doppio legame presentano come sostituenti i gruppi **R<sub>1</sub>** ed **R<sub>2</sub>** presenti inizialmente rispettivamente sull'aldeide e sull'ilide di fosfonio. In base quindi ai reagenti scelti in partenza è possibile definire la natura dell'olefina che si produrrà dalla reazione; si può anche influenzare la formazione dell'olefina *E* o *Z* usando ilidi dette "stabilizzate", ovvero in cui la carica negativa del carbonio è stabilizzata grazie all'effetto di coniugazione con un sostituito in grado di accettarla. In questo caso si ottiene in maniera preponderante l'olefina di tipo *E*, mentre in assenza di effetti mesomerici genericamente si arriva alla produzione di un'olefina *Z*. Per riuscire a formare il p-vinilfenolo è necessario partire da un'aldeide il cui gruppo **R<sub>1</sub>** sia un anello fenolico in cui il gruppo ossidrilico e quello carbonilico risultano in posizione para fra loro e da un ilide di fosfonio che presenta un solo atomo di carbonio, il cui gruppo **R<sub>2</sub>** è costituito da due atomi di H.



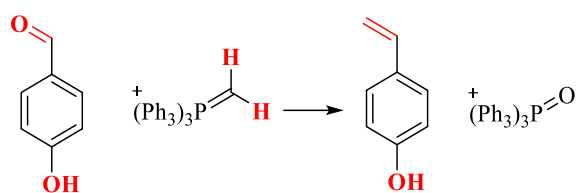


Figura 30, reazione di Wittig necessaria per ottenere p-vinilfenolo

Le ilidi di fosfonio sono però composti non sufficientemente stabili da poter essere stoccati e devono necessariamente essere formati in situ, per reazione tra la corrispettiva fosfina e una base estremamente forte come il buti-litio in grado di deprotonare il carbonio legato al fosforo. L'impiego di un composto organo-litio comporta diverse conseguenze:

- L'utilizzo necessario di solventi anidri in quanto l'umidità, anche in tracce, disattiverrebbe una percentuale del buti-litio. Si deve inoltre condurre la reazione sotto atmosfera inerte di  $\text{N}_2$ ;
- Dato che il butilitio ha forti proprietà basiche sarebbe necessario utilizzarne un numero di equivalenti doppio rispetto a quelle di p-idrossibenzaldeide dato che il primo equivalente verrebbe consumato dal gruppo fenolico;
- Risulta importante l'ordine di aggiunta dei reagenti: è necessario inserire all'interno del pallone di reazione prima la fosfina ed il buti-litio (l'ordine di questi due è indifferente) e solamente dopo l'avvenuta formazione dell'ilide, praticamente istantanea, aggiungere la p-idrossibenzaldeide dato che il buti-litio presenta anche spiccate proprietà nucleofile e attaccherebbe anche il carbonio aldeidico, competendo quindi con l'estrazione di idrogeno dalla fosfina.

Dato che è fondamentale prevedere anche uno *step* di protezione del gruppo ossidrilico risulta utile proteggere la p-idrossibenzaldeide anche prima della reazione di Wittig, così da impedire la reazione acido-base tra il buti-litio e il gruppo fenolico, consentendo anche di non sprecare un equivalente della base.

Un metodo di protezione molto semplice e relativamente veloce prevede l'impiego di un alogenuro benzilico che, previa deprotonazione del gruppo -OH fenolico è in grado di dare una sostituzione nucleofila  $\text{S}_{\text{N}}2$  portando alla formazione del monomero in forma protetto.

La procedura prevede quindi di far reagire la p-idrossibenzaldeide con benzilbromuro (o cloruro) in presenza di una base, è sufficiente una base debole come  $\text{K}_2\text{CO}_3$  date le proprietà acide del fenolo, in DMF a  $60^\circ\text{C}$  per 5 ore.

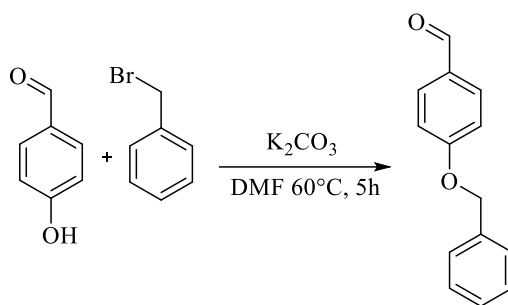


Figura 31, schema di reazione per la protezione della *p*-idrobenzaldeide

Una volta ottenuta la *p*-idrossibenzaldeide protetta, la 4-(benzilossi)benzaldeide, è possibile utilizzarla per la reazione di Wittig, con la formazione del 4-(benzilossi)vinilbenzene.

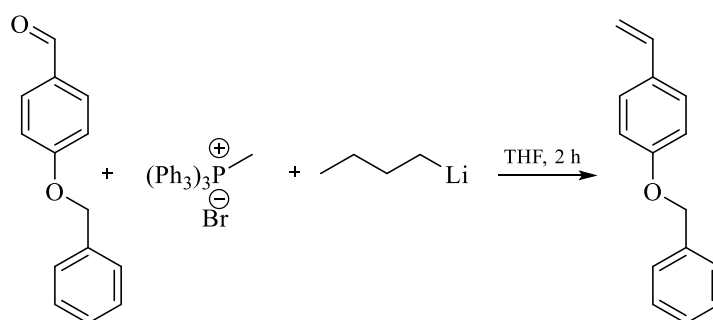


Figura 32, schema della reazione di Wittig utilizzando 4-(benzilossi)benzaldeide

La reazione di Wittig, nonostante sia ben nota e molto utilizzata sia in ambito accademico che industriale, presenta alcuni aspetti negativi. In primis la formazione stechiometrica di un sottoprodotto quale l'ossido della trifenilfosfina che si presenta come un solido polveroso bianco, molto difficile da rimuovere in quanto essendo troppo fine la carta da filtro non è in grado di trattenerlo; la reazione inoltre non è quantitativa, ciò comporta che alla fine rimarrà in una certa quantità anche lo *starting material* e quindi per ottenere il prodotto puro, separandolo sia dalla 4-(benzilossi)benzaldeide non reagita che dall'ossido di trifenilfosfina, è necessaria una purificazione mediante colonna cromatografica.

Dal punto di vista applicativo, inoltre, la reazione di Wittig possiede una bassa compatibilità con i principi della *green chemistry*.

Tra le linee guida della "chimica verde" si trova la richiesta di sfruttare reazioni, quando possibile, che abbiano la *atom economy* più alta possibile. Questo è solo uno dei tanti parametri qualitativi che danno un'indicazione sulla sostenibilità di una reazione ma esprime facilmente l'efficienza di un processo.

L'*atom economy*, *EA*, è definita come il rapporto percentuale tra la somma dei pesi molecolari dei prodotti e la somma dei pesi molecolari dei reagenti che sono direttamente coinvolti nella formazione dei prodotti. È fondamentalmente un indicatore che consente di capire l'efficienza atomica di una reazione, ovvero il numero di atomi complessivamente presente nei reagenti che finiscono effettivamente a comporre i prodotti desiderati. È un parametro molto utile per avere una prima idea sulla sostenibilità di un processo, tuttavia non tiene di conto di eventuali altre sostanze che non "compongono" direttamente il prodotto ma sono necessarie per la sua formazione come il solvente, catalizzatori, modificatori di pH ecc.; inoltre l'*atom economy* non dà indicazioni sulla resa di reazione.

L'*atom economy* per la reazione di Wittig utilizzata in questo lavoro di tesi è riportata di seguito. Pesì molecolari (u.m.a):

- **4-(benzilossi)benzaldeide** = 212,25
- **BuLi** = 64,06
- **P(Ph<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Br** = 818,86
- **4-(benzilossi)vinilbenzene** = 210,28

$$\text{Atom economy (\%)}: \frac{210,28}{212,25+64,06+818,86} = \mathbf{19\%}$$

L'*AE* risultante è particolarmente bassa, anche se valori simili accumulano in generale tutte le reazioni di Wittig, segno che da un punto di vista di sostenibilità sono tra i processi peggiori. È bene sottolineare che la reazione di Wittig, nonostante presenti alcuni svantaggi per la lavorazione e dal punto di vista della *green chemistry* spesso è l'unica via possibile e comunque semplice per ottenere olefine sostituite.

Ho quindi pensato che per questo progetto di tesi sarebbe stato utile cercare una strategia di sintesi alternativa che magari sopperisse ai difetti della Wittig.

A tal fine ho ritenuto utile considerare la possibilità di ottenere il 4-(benzilossi)vinilbenzene ricorrendo ad una tipologia di reazione comunque ben nota e utilizzata anche in ambito industriale: un *coupling* mediato da metalli di transizione, con particolare riferimento al palladio.

I *coupling* mediati da metalli come il palladio, ma anche nichel, consentono la formazione di un nuovo legame C-C tra una specie organometallica ed un alogenuro arilico o alchilico,

“accoppiando” i carboni legati rispettivamente al metallo e all’alogeno in questione ed hanno di solito rese piuttosto elevate, in alcuni casi anche superiori al 90%.

In base al tipo di composto organometallico utilizzato i *coupling* prendono un nome differente, pur condividendo fondamentalmente lo stesso meccanismo di reazione; di seguito sono riportati i nomi delle più comuni reazioni di *coupling*.

<b>Specie organometallica</b>	<b>Denominazione</b>
Organo-Boro	Reazione di Suzuki
Organo-Stagno	Reazione di Stille
Organo-Rame	Reazione di Sonogashira
Reattivo di Grignard	Reazione di Kumada

Tabella 3, nomi delle più comuni reazioni di *coupling*

La reazione è resa possibile dal palladio o nichel, entrambi nel loro stato di ossidazione 0, e si sviluppa tramite differenti *step*.

- I. Addizione ossidativa del catalizzatore metallico all’interno del legame C-alogeno dell’alogenuro scelto. In questo passaggio lo stato di ossidazione del catalizzatore passa da 0 a +2;
- II. Trans-metallazione tra il reagente organometallico scelto ed il nuovo composto organometallico formato. Questo *step* rappresenta lo stadio lento e cineticamente limitante della reazione;
- III. Completato il secondo passaggio il palladio (o il nichel) si troverà legato covalentemente a due gruppi organici. Mediante eliminazione riduttiva il metallo è in grado di accoppiare fra di loro i gruppi organici portando al prodotto desiderato e ripristinando il suo stato di ossidazione 0, nel quale torna ad essere reattivo verso una nuova reazione di addizione ossidativa e quindi in grado di iniziare un nuovo ciclo catalitico.

Spesso il catalizzatore nel suo stato di ossidazione attivo per il primo *step* del *coupling* viene formato direttamente in situ. Questo è fatto per evitare di dover stoccare complessi di palladio (0), che sono genericamente altamente ossidabili e col tempo non sarebbero più attivi verso questo tipo di reazione; è quindi più sensato utilizzare specie reattive di Pd<sup>2+</sup>, per esempio PdCl<sub>2</sub>, che sono stabili all’ossidazione e sono stoccabili senza particolari problemi ma sono in grado di liberare la specie catalitica Pd(0) direttamente in situ.

Il meccanismo di formazione di Pd(0) prevede una prima trans-metallazione di PdCl<sub>2</sub> con la specie organometallica presente in miscela di reazione, portando ad un intermedio in cui il palladio è sempre nel suo stato di ossidazione +2 e si trova con un legante organico ed un cloruro. Con una seconda trans-metallazione invece il metallo finisce con due leganti organici, situazione che favorisce la reazione di eliminazione riduttiva del palladio, portando al *coupling* fra i due gruppi organici e liberando la specie Pd(0), che adesso è attiva verso lo *step* I di addizione ossidativa, iniziando il ciclo catalitico.

Per formare la specie metallica attiva è quindi necessario consumare del reagente organometallico selezionato per il *coupling*, tuttavia dato che basta una quantità di palladio pari al 2% in moli dei reagenti è sufficiente utilizzare un piccolo eccesso del 4% del composto organometallico.

Il meccanismo generale dei *coupling* catalizzati da palladio è illustrato di seguito.

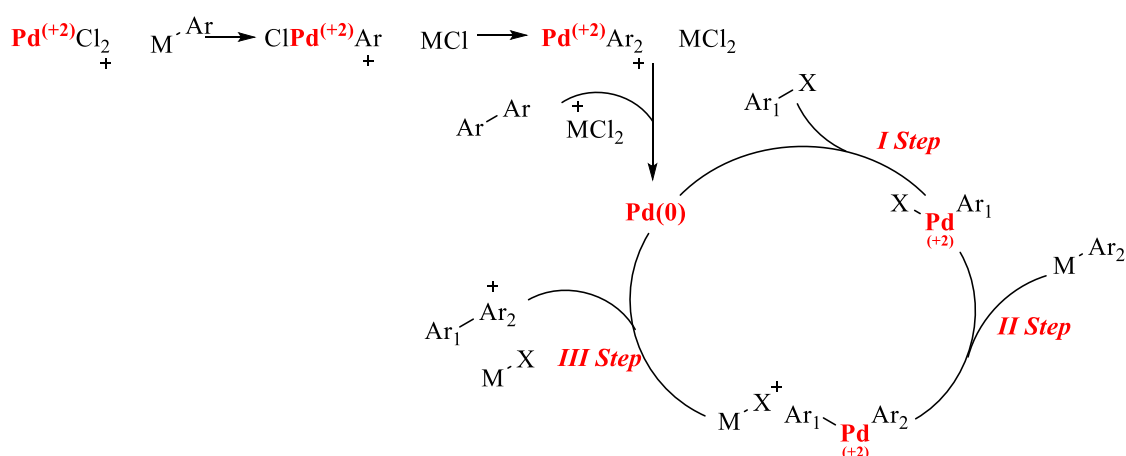


Figura 33, meccanismo di un *coupling* mediato da palladio

Data la facilità con cui è possibile formare un nuovo legame C-C tra due specie scelte appositamente questo genere di *coupling* è molto versatile.

È possibile utilizzare qualsiasi tipo di composto organometallico, scegliendo semplicemente quello che presenta il gruppo organico desiderato; in *figura 33* è indicato con la sigla **Ar<sub>2</sub>** ma non è assolutamente necessario che sia un gruppo arilico, può essere tranquillamente un normale sostituito alchilico.

Per quanto riguarda l'alogenuro invece non è possibile utilizzarne uno qualsiasi e purtroppo si è vincolati da una condizione che si viene a creare dopo il *I step*: il palladio si viene a trovare coordinato ad un alogenuro ed ad un gruppo organico; se tale gruppo presenta degli idrogeni estraibili in posizione β allora avverrà la β estrazione con la formazione di una

specie palladio-idruro ed un'olefina alla quale il metallo rimarrà complessato, la reazione non potrà proseguire verso il secondo step di trans-metallazione interrompendo il ciclo catalitico.

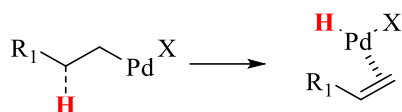


Figura 34, estrazione di un idruro di un generico gruppo organico con idrogeni estraibili in  $\beta$

Affinché il coupling desiderato si completi è quindi necessario che l'alogenuro selezionato non presenti idrogeni  $\beta$ -estraibili, riducendo il campo di applicazione della reazione quindi o ad alogenuri arilici oppure ad alogenuri vinilici e allilici, in quanto gli idrogeni legati a carboni ibridati  $sp^2$  non possono andare incontro ad estrazione da parte del palladio.

In base a queste considerazioni ed alla disponibilità di reagenti ho pensato valesse la pena provare la sintesi del 4-(benzilossi)vinilbenzene attraverso un *coupling di Kumada*, sfruttando quindi come reagente organometallico un composto di Grignard.

In particolar modo, la strategia di sintesi pianificata prevedeva la reazione fra il 4-bromofenolo, alogenuro arilico che non presenta idrogeni  $\beta$ -estraibili, ed il vinilmagnesiocloruro come reattivo di Grignard.

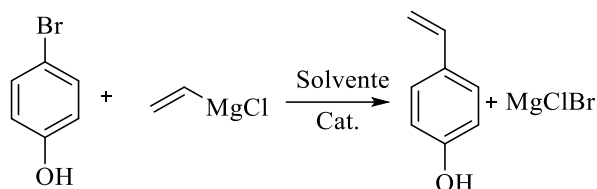


Figura 35, nuovo schema di sintesi di 1-(benzilossi)-4-vinilbenzene

Anche in questo caso è comunque necessario prevedere uno *step* di protezione del gruppo fenolico in previsione della polimerizzazione del 4-(benzilossi)vinilbenzene dato che il *coupling* prevede l'utilizzo di un reattivo di Grignard, composto dalle spiccate proprietà basiche. È utile provvedere alla protezione prima di effettuare il *coupling* per evitare di sprecare un equivalente di vinilmagnesio cloruro che reagirebbe prioritariamente con il gruppo  $-OH$  presente sull'anello benzenico.

Il passaggio di protezione può tranquillamente essere effettuato sempre con benzilcloruro o benzilbromuro come precedentemente accennato.

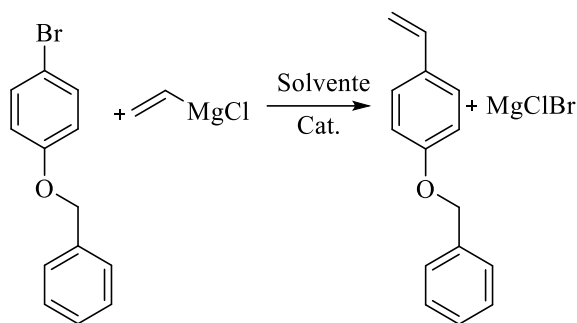


Figura 36, nuovo schema di sintesi di 1-(benzilossi)-4-vinilbenzene partendo da 1-(benzilossi)-4-bromobenzene

Le condizioni di reazione ideali sono state trovate seguendo la procedura descritta da Nikolai e collaboratori<sup>21</sup>, in cui viene anche prevista una resa di reazione intorno al 91%, un notevole incremento rispetto alla resa massima del 50% ottenibile con la reazione di Wittig. I sottoprodotti del procedimento inoltre non sono solubili in solventi organici e durante la lavorazione sono facilmente separabili dal prodotto attraverso delle estrazioni della fase organica con soluzioni acquose. Rimane inevitabile la purificazione tramite colonna cromatografica per rimuovere l'eventuale *starting material* non reagito, operazione che sarebbe comunque molto semplificata rispetto all'analogo passaggio nella reazione di Wittig dato che una resa così elevata comporta soltanto una piccola quantità di reagente da togliere rispetto a quella formata di 4-(benzilossi)vinilbenzene.

Dal punto di vista della *green chemistry* si nota come il passaggio dalla reazione di Wittig al *coupling di Kumada* comporti un notevole incremento anche dell'*AE*.

Per analizzare l'*atom economy* della nuova strategia di sintesi è necessario considerare i pesi molecolari (u.m.a) di prodotti e sottoprodotti:

- **1-(benzilossi)-4-bromobenzene**= 263,13
- **Vinil-magnesiocloruro**= 86,80
- **4-(benzilossi)vinilbenzene**= 210,28
- **MgBrCl**= 139,66

$$\text{Atom economy (\%)} = \frac{210,28}{263,13+86,80+139,66} = \mathbf{43 \%}$$

Nel complesso quindi è lecito affermare che sotto diversi punti di vista la procedura del *coupling di Kumada* è migliore della reazione di Wittig, ai fini dell'ottenimento del 4-(benzilossi)vinilbenzene.

Sono state effettuate diverse prove di reazione utilizzando come catalizzatori  $\text{PdCl}_2$ ,  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  e  $(\text{Ph}_3)_4\text{Pd}$  ma nonostante le promettenti premesse, la reazione non ha portato ai risultati aspettati.

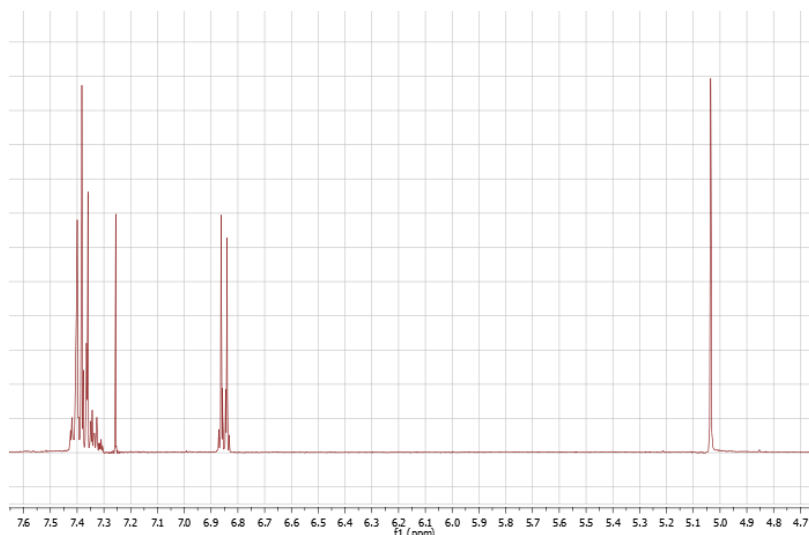


Figura 37, spettro  $^1\text{H-NMR}$  del grezzo di reazione del coupling di Kumada

Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del grezzo di reazione ottenuto dopo le varie operazioni di estrazione, emerge un'importante problematica. I segnali caratteristici degli idrogeni presenti sui carboni del doppio legame del 4-(benzilossi)vinilbenzene dovrebbero avere un *chemical shift* compreso circa fra 5 e 7 ppm ed in particolare l'idrogeno del carbonio legato all'anello aromatico dovrebbe dare origine ad un doppio doppietto dato l'accoppiamento con gli idrogeni geminali del secondo carbonio coinvolto nel doppio legame che sono diastereotopici; inoltre, proprio per quest'ultimo motivo, i due idrogeni geminali dovrebbero originare un segnale ciascuno la cui molteplicità dipende dal fatto che riescano ad accoppiare fra di loro oltre che con l'H presente sul carbonio sostituito. Purtroppo segnali di questo tipo non sono presenti nella zona tra 5 e 7 ppm.

Il singoletto che cade a 5,05 ppm è attribuibile al  $-\text{CH}_2$  del sistema benzilico, mentre tutti e 9 gli idrogeni aromatici cadono nella zona fra 6,8 e 7,5.

Confrontando lo spettro del grezzo di reazione con quello dell'1-(benzilossi)-4-bromobenzene è possibile, purtroppo, confermare l'assenza dei segnali del prodotto desiderato e quindi che quelli presenti siano soltanto dello *starting material*, constatando che la reazione di *coupling* non abbia proprio funzionato.



Il risultato negativo è stato del tutto inaspettato visto l'efficacia delle reazioni di *coupling* e trovare una spiegazione non è effettivamente banale.

Vista la natura instabile e facilmente ossidabile della specie catalitica Pd(0) è molto probabile che il problema sia legato alla presenza di tracce di aria all'interno del pallone di reazione che invece necessita di un'atmosfera completamente inerte.

Tutta la vetreria utilizzata per il *coupling* è stata tenuta almeno una notte in stufa a 105°C e successivamente mantenuta sotto flusso costante di N<sub>2</sub> prima di aggiungere i vari reagenti.

È necessario considerare che l'azoto non ha un'elevatissima efficacia nel far fuoriuscire l'aria atmosferica da un contenitore, in quanto la densità di questo è minore di quella media dell'aria che è composta per la maggior parte da azoto ma con una buona percentuale di O<sub>2</sub> e percentuali variabili di H<sub>2</sub>O e altri gas. Di conseguenza non è da escludere che lasciare la vetreria sotto flusso di azoto non sia stato sufficiente e fosse necessario applicare dei cicli di vuoto-azoto al pallone di reazione, aspetto che inizialmente è stato sottovalutato data anche l'assenza di qualsiasi riferimento a tale procedimento nell'articolo da cui è stata estrapolata la procedura di reazione, o utilizzare argon come gas inerte così da assicurarsi di essere in completa assenza di aria.

Avrei voluto approfondire meglio gli aspetti legati ai risultati negativi ottenuti in quanto è bene precisare e ricordare nuovamente che il fallimento della reazione deve necessariamente essere dovuto a qualche errore nella preparazione dei reagenti e nel procedimento svolto, e non alla natura stessa della reazione il cui funzionamento è *ben consolidato*.

A causa dell'emergenza sanitaria che da fine febbraio e fine maggio ha colpito il nostro paese, purtroppo, sono stati persi mesi importanti di attività di ricerca. Al rientro in Dipartimento, ad inizio giugno, non era comunque possibile avere un'assidua frequentazione presso i laboratori in quanto gli accessi sono stati contingentati e disposti su turnazioni giornaliere per tutti coloro che avevano bisogno di accedervi.

Visti quindi i ristretti tempi a disposizione per avanzare nella ricerca ed in questo progetto di tesi, è stato deciso lasciare in sospeso la nuova strategia di sintesi per poterla riprendere eventualmente se si fossero presentate le giuste condizioni e sintetizzare la 4-(benzilossi)vinilbenzene tornando al metodo della reazione di *Wittig* il cui procedimento e funzionamento è stato ben accertato durante un progetto passato presso questo stesso gruppo di ricerca.

### 3. Strategia di sintesi del poli-metilmetacrilato-*block*-poli-(4-vinilfenolo)

Come è stato ampiamente illustrato nella sezione dedicata all'introduzione di questo lavoro di tesi, esistono differenti metodi di sintesi di copolimeri a blocchi che possono essere quindi scelti in funzione delle condizioni e dei reagenti di cui necessitano, della semplicità operativa, dell'efficienza e della resa finale del copolimero. A causa delle limitate ore disponibili per ogni tirocinante per frequentare il Dipartimento la scelta del metodo di sintesi in un primo momento è caduta per forza su quello che consentisse di utilizzare reagenti commerciali di facile reperibilità e che non richiedessero troppi passaggi precedenti alla reazione di copolimerizzazione.

Per questi motivi sono stati analizzati singolarmente le possibili vie di sintesi di copolimeri a blocchi al fine di trovare quella più immediata e semplice così da ottimizzare il poco tempo disponibile per ottenere dei risultati utili.

#### 4.1 Sintesi mediante *atom transfer radical polymerization*, ATRP

L'ATRP è una tecnica di sintesi di copolimeri a blocchi che consente di dare al macroradicale in crescita la caratteristica di essere vivente, ovvero di trovarsi prevalentemente in uno stato dormiente o cappato, in cui si trova legato labilmente ad una specie o gruppo atomico piuttosto che trovarsi liberamente come radicale, così da essere stabilizzato e meno esposto a possibili reazioni di terminazione.

L'ATRP risulta essere un metodo molto versatile di sintesi di polimeri in quanto funziona con un'ampia varietà di monomeri anche in condizioni di reazione blande. Si possono, inoltre, funzionalizzare le macrocatene in crescita in modo tale da poter essere usate appunto come macroiniziatori per la sintesi di copolimeri a blocchi.

La polimerizzazione mediante trasferimento atomico radicalico avviene attraverso l'allestimento di un complesso sistema catalitico, principale svantaggio e complicanza dell'utilizzo di questo metodo nella situazione descritta all'inizio di questo capitolo.

L'ATRP richiede nello specifico:

- La presenza di un catalizzatore dato da un complesso metallico in grado di dare reazioni di ossidazioni e riduzioni reversibili e di *switchare* il proprio stato di ossidazione di  $\pm 1$ . A questo scopo è stato visto che il metallo più prestante è il rame il quale passa facilmente da  $\text{Cu}^{+1}$  a  $\text{Cu}^{+2}$ ;

- Un iniziatore radicalico in grado di liberare la specie che stabilizzerà il macroradicalo in crescita rendendolo dormiente. Genericamente come iniziatori per questo tipo di sintesi si utilizzano composti che presentano legami C-alogeno reattivo con strutture simili a quelle dei monomeri che si devono polimerizzare, nel caso di stirene si può ricorrere a derivati stirenici come l'1-fenil-etilbromuro mentre per gli acrilati funzionano bene gli esteri  $\alpha$ -alogenati.

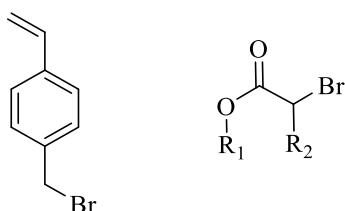


Figura 38, struttura di 1-feniletilbromuro e di un generico estere  $\alpha$ -alogenato

- Sono necessari dei leganti per il complesso metallico; essi hanno molteplici funzioni e la riuscita della polimerizzazione dipende fortemente dalla loro natura.

In primis hanno lo scopo di coordinare il metallo e renderlo solubile nella miscela di reazione, ma la loro presenza in realtà regola anche il potenziale redox, la selettività e l'attività del sistema catalitico oltre a stabilizzare il centro metallico impedendone la sua disattivazione. I leganti più efficienti sono ammine alifatiche, con buone proprietà nucleofile, in quanto riescono a stabilizzare molto bene la specie  $\text{Cu}^{+2}$  che è un buon acido di Lewis. Aumentando il numero di atomi di azoto all'interno del legante e diminuendo il numero di carboni che li separano aumenta l'efficienza del sistema catalitico, motivo per il quale sono molto usate ammine polidentate come *HMDETA* e *PMDETA*.

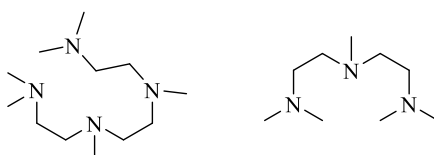


Figura 39, strutture rispettivamente di HMDETA E PMDETA

La complessità del sistema che richiede questa tipologia di sintesi è stato il motivo principale per il quale l'*ATRP* non è stato utilizzato per ottenere il copolimero a blocchi di nostro interesse.

Per il catalizzatore di rame non ci sarebbero stati grossi problemi di reperibilità, per l'iniziatore radicalico ed i leganti non si può dire lo stesso.

La presenza prolungata del centro metallico, dovuta ad una non perfetta purificazione, nella matrice polimerica può indurre facilmente degradazione sia in fase di lavorazione che nel materiale finale e dato che non sempre è stato possibile frequentare il laboratorio per giorni consecutivi non sarebbe stato facile evitare tale situazione. Di conseguenza l'utilizzo dell'*ATRP* non è stato ulteriormente approfondito per il nostro scopo.

## 4.2 Sintesi attraverso trasferimento reversibile di frammentazione-addizione, *RAFT*

Come anticipato nella sezione introduttiva, la sintesi *RAFT* può essere considerata come un caso particolare della polimerizzazione per trasferimento degenerativo in cui la specie che agisce da trasferitore di catena o *CTA* è un composto tiocarbonilico, strutturalmente simile a quello mostrata in *figura 40*, in cui **Z** è rappresentato da un altro atomo di zolfo. In realtà la polimerizzazione per trasferimento reversibile di frammentazione-addizione non funziona esclusivamente con questa tipologia di trasferitori di catena ma anche con specie più generiche, la cui struttura ricalca quella della *figura 41*, in cui questa volta **Z** è un gruppo metilenico e **A** è costituito da un  $-CH_2$  o un generico gruppo alchilico che consenta comunque al sostituito **R** di essere un buon gruppo uscente. In entrambi i casi **Y** rappresenta un gruppo in grado di stabilizzare gli intermedi radicalici.



*Figura 40, trasferitore di catena contenente tiocarbonilico e figura 41, generico trasferitore di catena per polimerizzazione RAFT*

Data l'elevata versatilità ed efficienza dei composti ditiocarbonilici come trasferitori di catena essi sono quasi sempre associati al termine *RAFT*, per cui la letteratura presenta molteplici metodi di sintesi di copolimeri che richiedono questo tipo di molecole, mentre scarseggiano lavori che citano

l'utilizzo di trasferitori di catena che non richiedono la presenza di atomi di zolfo all'interno della loro struttura.

Le specie ideali per il funzionamento da *CTA* nelle polimerizzazioni *RAFT* contenenti i gruppi ditiocarbonilici non sono però commerciali e devono essere preparati a partire da solfuro di carbonio o dall'acido ditiobenzoico. Per quanto il primo non sia un composto difficilmente reperibile è piuttosto delicato da maneggiare in quanto l'utilizzo di composti solforati rende complicate le operazioni di pulizia della vetreria e di purificazione dei prodotti desiderati. Durante la sintesi di composti tiocarbonilici si formano infatti facilmente derivati mercaptanici, composti che a bassissime concentrazioni vengono utilizzati come "odorizzanti" per il comune gas da cucina, così da poter riconoscere un'eventuale anomalia che porta ad una fuga.

Meno problematiche sono legate all'utilizzo dell'acido tiobenzoico che però non è commercialmente disponibile e deve anche essere anch'esso preparato a partire da composti solforati .

Di conseguenza, almeno in un primo momento, è stata abbandonata anche l'ipotesi della sintesi del copolimero a blocchi mediante *RAFT*.

### **4.3 Sintesi mediante polimerizzazione anionica**

Un'ulteriore possibile metodologia di sintesi di copolimeri a blocchi è quella mediante l'uso di iniziatori anionici.

A differenza di tutte le vie di polimerizzazioni appena descritte, la sintesi anionica richiede iniziatori genericamente molto semplici e commerciali, ne costituiscono un esempio il butil-litio o il ter-butossido di potassio

Data la grande varietà di articoli in letteratura che descrivono la sintesi di copolimeri a blocchi di metilmetacrilato, stirene e/o derivati stirenici mediante polimerizzazione anionica è stato deciso di cercare di sintetizzare l'agente compatibilizzante di nostro interesse con questa metodologia.

#### **4.3.1 Sintesi di poli-stirene-*block*-poli-metilmetacrilato mediante polimerizzazione anionica**

Nella polimerizzazione anionica al fine di ottenere copolimeri a blocchi è di fondamentale importanza l'ordine di aggiunta dei monomeri.

I vari monomeri polimerizzabili sono infatti stati suddivisi per classi, numerate da 1 a 5 in ordine crescente di stabilità del macroione derivante dalla propagazione della polimerizzazione. Come anticipato nella sezione introduttiva un monomero di una certa classe è in grado di iniziare la polimerizzazione di un altro monomero purché appartenga alla sua stessa classe o ad una successiva. Lo stirene e i derivati stirenici, quindi in via di principio anche il p-vinilfenolo, appartengono alla prima classe mentre il metilmetacrilato alla seconda. In base a questa informazione sono stati esaminate varie pubblicazioni riguardanti sintesi di copolimeri a blocchi di poli-stirene e poli-metacrilati o derivati metacrilici, in quanto articoli incentrati sull'utilizzo del 4-vinilfenolo come monomero sono pressoché assenti; la sua probabile appartenenza alla medesima classe dello stirene consente tuttavia di considerare quest'ultimo come reagente di prova al fine di ottimizzare le condizioni di reazione e verificare se i metodi riportati dalla letteratura siano effettivamente efficienti. In questo modo è possibile prima trovare le condizioni ottimali per la produzione di copolimeri a blocchi di stirene e metilmetacrilato e solo successivamente ripetere la sintesi utilizzando al posto dello stirene il 4-vinilfenolo o un suo derivato che non dovrebbe presentare significative differenze nella polimerizzazione. Si riesce così ad effettuare uno *screening* sul procedimento da utilizzare senza

rischiare di sprecare il 4-vinilfenolo che non essendo un composto commerciale deve essere sintetizzato e la cui disponibilità è limitata.

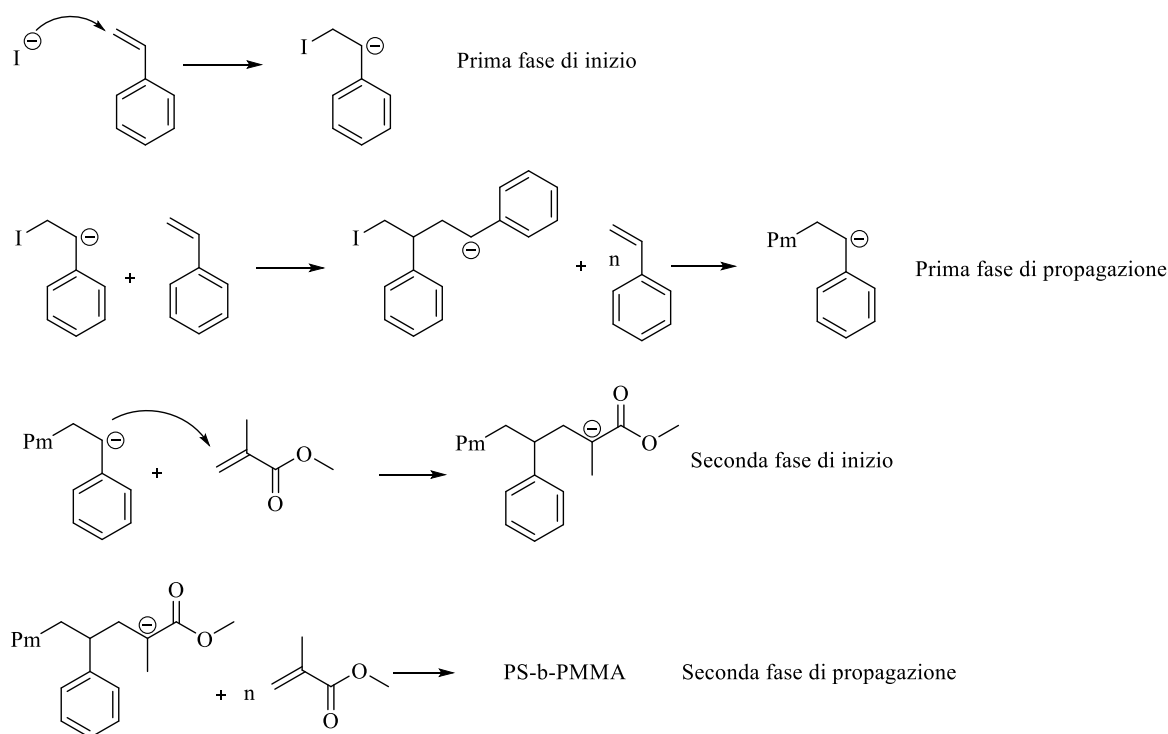


Figura 42, meccanismo di copolimerizzazione in sintesi anionica

La figura 42 riporta il meccanismo di reazione per la copolimerizzazione di stirene e metilmetacrilato in condizioni anioniche. È possibile schematizzare il procedimento in due processi separati, in cui avvengono una fase di inizio ed una di propagazione ciascuno. Nella prima fase di inizio viene attivato il monomero appartenente alla classe superiore, in questo caso lo stirene, il quale poi può propagare la polimerizzazione addizionandosi ad altre unità dello stesso monomero. Una volta consumato tutto lo stirene, se le condizioni sono state mantenute perfettamente anidre, i macroioni formati costituiscono il primo blocco del copolimero, mantengono la caratteristica di essere viventi e quindi sono in grado di iniziare la polimerizzazione di un monomero di una classe inferiore come il metilmetacrilato dando il via alla seconda fase di inizio per la formazione del successivo blocco del copolimero. Con la seconda propagazione il blocco di metilmetacrilato si accresce fino a che non viene fatta terminare la polimerizzazione, genericamente attraverso l'aggiunta di un solvente protico come il metanolo che reagisce istantaneamente con gli anioni ponendo fine all'accrescimento delle catene macromolecolari, facendo contemporaneamente precipitare il prodotto desiderato PS-*block*-PMMA.

Uno dei primi riferimenti bibliografici che sono stati presi in considerazione è frutto del lavoro di Huang e collaboratori<sup>22</sup>, nel quale viene illustrata una possibile sintesi di un copolimero polistirene-*b*-polimetilmetacrilato implementabile potenzialmente su scala industriale per via delle semplici condizioni di reazione con le quali è possibile condurla.

La procedura proposta prevede la formazione del primo blocco di polistirene in cicloesano a temperatura costante di circa 5°C sotto atmosfera inerte di argon, grazie alla reazione dello stirene con *n*-butilitio che agisce da iniziatore anionico. Stando agli autori, dopo 60 minuti lo stirene monomero si è consumato e le catene in crescita hanno mantenuto la caratteristica di essere viventi in quanto le polimerizzazioni anioniche, se condotte in condizioni estremamente anidre e prive di impurezze, non prevedono reazioni di terminazione. Di conseguenza aggiungendo il secondo monomero, il metilmetacrilato, i blocchi stirenici fungono da iniziatori consentendo la formazione del secondo blocco di polimetilmetacrilato.

Al fine di verificare la validità del metodo sono state effettuate diverse prove di polimerizzazione, sia sui singoli monomeri che provando a formare il copolimero dei due.

Le condizioni di reazione e i risultati ottenuti sono illustrati in *tabella 4*.

<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Iniziatore</b>	<b>Resa</b>
Stirene	/	Cicloesano	Circa 5°C	BuLi	Quantitativa
Metilmetacrilato	/	Cicloesano	Circa 5°C	BuLi	N.A.
Stirene	Metilmetacrilato, dopo 1h	Cicloesano	Circa 5°C	BuLi	N.A.
Stirene	Metilmetacrilato, dopo 1,5h	Cicloesano	Circa 5°C	BuLi	N.A.

*Tabella 4, riassunto condizioni di reazione delle polimerizzazioni anioniche effettuate*

I primi risultati sull'omopolimerizzazione dello stirene sembravano promettenti in quanto è stato facilmente ottenuto polistirene con resa praticamente quantitativa in 2 ore.

Per quanto riguarda l'omopolimerizzazione del metilmetacrilato invece sono state riscontrate subito difficoltà nel riuscire ad ottenere il polimetilmetacrilato, il quale non si è formato. Nelle prove effettuate per la sintesi del copolimero è stato inizialmente polimerizzato lo stirene così da ottenere il primo blocco polimerico vivente e successivamente aggiunto il metilmetacrilato, verificando se il tempo passato dopo l'aggiunta influisse sul risultato finale. In entrambi i casi alla fine il precipitato grezzo ottenuto è stato analizzato ma lo spettro *FTIR* (*figura 43*) conferma che il blocco di polistirene



si è regolarmente formato, come era auspicabile, ma la polimerizzazione del metilmetacrilato non è andata a buon fine.

Si possono notare, infatti, tutti i segnali generati dalla struttura stirenica: i picchi situati a 3025 e 3060  $\text{cm}^{-1}$  sono attribuibili allo stretching simmetrico e asimmetrico dei legami C-H aromatici, quelli a 2921 e 2850 circa  $\text{cm}^{-1}$  sono originati dagli stretching dei legami C-H alifatici. A 1601 cade il tipico picco relativo allo stretching dei legami C=C aromatici dell'anello stirenico, i due picchi a 1450 e a 1490 circa sono invece dovuti agli stretching del legame C-C del sistema ciclico. L'intenso picco a 696  $\text{cm}^{-1}$  è caratteristico dei bending fuori dal piano dei legami C-H aromatici, tipico di anelli aromatici monosostituiti.

Il segnale caratteristico dei composti contenenti un gruppo carbonilico è un intenso picco situato tra 1600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  ma che per gli esteri dovrebbe stare intorno a 1730  $\text{cm}^{-1}$ ; tale picco indica l'inequivocabile presenza di un legame C=O nella struttura analizzata, ma nello spettro del materiale ottenuto si ha la completa assenza di una banda del genere. La copolimerizzazione non è quindi avvenuta ed il blocco di polistirene non è riuscito ad aggiungere le unità di metilmetacrilato.

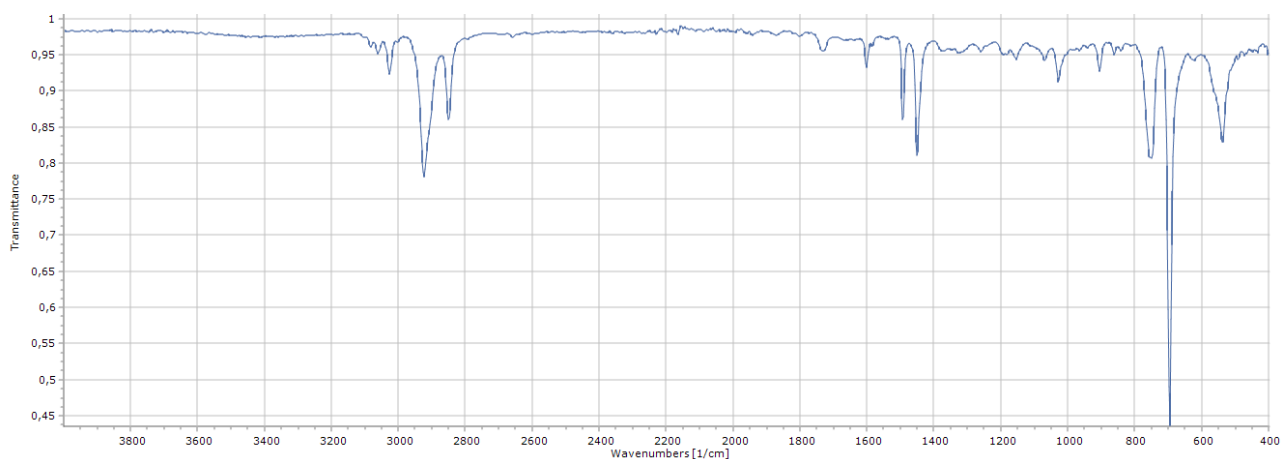


Figura 43, spettro IR del polimero grezzo ottenuto nelle prove di copolimerizzazione

Il lavoro a cui abbiamo fatto riferimento utilizzava per condurre la sintesi un'atmosfera di argon, cosa che non è stata potuta replicare e che quindi è stata sostituita con una comune atmosfera di azoto, inerte ma meno efficace nel lasciare l'ambiente di reazione completamente privo di aria. Il metilmetacrilato inizialmente utilizzato era stato distillato da pochi giorni ma conservato in atmosfera non inerte. Le prove di polimerizzazione sono state ripetute previa nuova distillazione del metilmetacrilato, conservato sotto azoto e con setacci molecolari di 4 e 5 Å, ottenendo però gli stessi risultati negativi.

Ciò può essere dovuto al fatto che l'MMA è noto per essere difficilmente polimerizzabile mediante sintesi anionica se non a temperatura molto al di sotto dello zero, a causa del fatto che la struttura del monomero presenta due siti attivi per l'attacco di un nucleofilo: il doppio legame C=C e il gruppo carbonilico. Essendo il butilitio una specie carbanionica è estremamente nucleofilo e di conseguenza può attaccare il metilmetacrilato in entrambi i suoi siti elettrofili; la propagazione della polimerizzazione, tuttavia, può avvenire soltanto se è prevalente l'attacco al doppio legame C=C in quanto solo così si forma una specie anionica in grado di aggiungere un'altra molecola di monomero. L'attacco del butilitio al carbonile, dunque, non solo è una reazione competitiva e parassita per la polimerizzazione, ma a temperatura relativamente "alta" (incluso 0°C) è genericamente la favorita, per cui risulta impossibile ottenere il polimetilmetacrilato. Il fatto che gli autori descrivano di aver condotto la polimerizzazione di tale monomero a circa 5°C ha destato qualche perplessità anche in fase di pianificazione del metodo di sintesi.

È inoltre plausibile pensare che il metilmetacrilato possa avere difficoltà a polimerizzare in un solvente apolare come il cicloesano, data la sua natura polare conferitogli dall'elevato numero di gruppi esterei.

Di conseguenza è stato deciso innanzitutto di fare uno screening, riportato in *tabella 5* delle condizioni di reazione per trovare quelle ottimali per la sintesi del polimetilmetacrilato, utilizzando THF come solvente e provando successivamente a variare altri parametri quali temperatura e iniziatore.

<b>M1</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Iniziatore</b>
MMA anidro	THF	0 °C	BuLi
MMA anidro	THF	-40 °C	BuLi
MMA anidro	THF	-40 °C	BuLi + DPE
MMA anidro	THF	-40 °C	t-BuOK
MMA anidro	THF	-78 °C	t-BuOH + Na
MMA anidro	THF	-78 °C	BuLi

*Tabella 5 condizioni di reazione per omopolimerizzazione di MMA (DPE = l'1,1-difeniletilene)*

Alla luce di quanto detto in precedenza era giustificabile che, pur cambiando solvente, a 0 °C la temperatura sia ancora troppo alta e favorisca l'addizione dell'iniziatore anionico sul carbonile, ed infatti nelle condizioni riportate nella prima riga della *tabella 5* non si è ottenuto l'omopolimero.

La temperatura è stata quindi abbassata e la reazione è stata ripetuta ma a -40 °C, fornendo però anche in questo caso risultati negativi.

Attribuendo tale esito alla difficoltà del monomero di subire l'attacco dell'iniziatore sul doppio legame, responsabile della propagazione della polimerizzazione, è stata valutata l'opzione di utilizzare un iniziatore anionico che sfavorisse la reazione di attacco al carbonile.

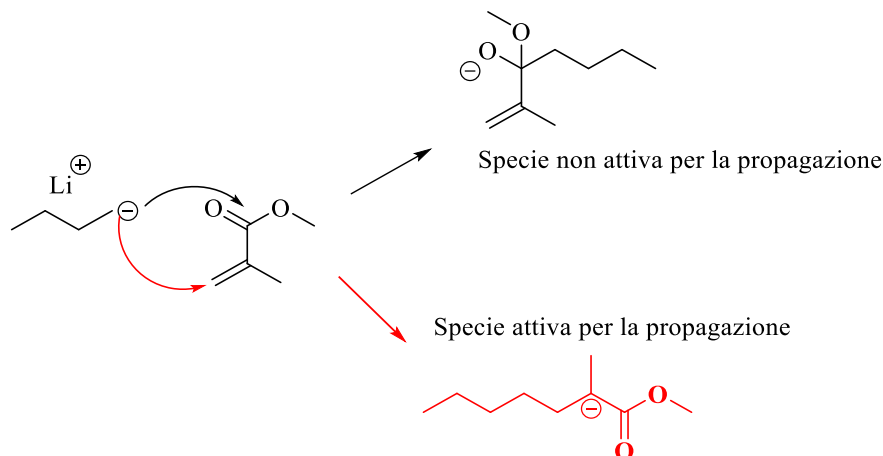


Figura 44, reazioni in competizione durante la fase di inizio del monomero MMA

L'inibizione della reazione parassita per la polimerizzazione può essere ottenuta utilizzando un iniziatore ionico che sia più ingombrato stericamente rispetto al butillitio, così da rendere più sfavorevole l'attacco al carbonile che risulta così meno accessibile rispetto al carbonio non sostituito del doppio legame.

Osservando i lavori di Z. Li e collaboratori<sup>23</sup> è stato deciso di variare l'iniziatore, utilizzando ter-butossido di potassio e mantenendo la temperatura a  $-40^{\circ}\text{C}$ .

Il ter-butossido di potassio presenta l'atomo di ossigeno responsabile dell'inizio della polimerizzazione ingombrato stericamente che quindi dovrebbe sfavorire la reazione parassita.

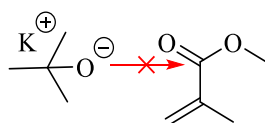


Figura 45, struttura del ter-butossido di potassio che inibisce l'attacco al carbonile del MMA

Anche in questo caso, però, non è stato possibile formare il poli-metimetacrilato, evidenza che o la temperatura di  $-40^{\circ}\text{C}$  è ancora troppo alta o che è necessario aumentare l'ingombro sull'iniziatore, o entrambe le cose.

In base a ciò, in accordo con la procedura descritta da Z. Li e A. Zheng<sup>24</sup> è stato deciso di provare ad utilizzare un nuovo sistema di iniziatori, prima di condurre le reazioni a temperatura ancora più basse.

Uno stratagemma per impedire che la polimerizzazione del MMA venga inibita a causa dell'attacco del butillitio al gruppo carbonilico è aggiungere alla miscela di reazione una molecola in grado di reagire con carbanioni senza però impedire la propagazione dei macroioni in crescita. Una specie del genere è rappresentata dal *DPE*, l'1,1-difeniletilene, un derivato stirenico che presenta sullo stesso atomo di carbonio del doppio legame due anelli benzenici.

Il *DPE* è in grado di reagire con l'iniziatore anionico o con gli anioni in crescita ma dato che non inibisce la propagazione, una volta attivata può aggiungere del metil-metacrilato ed essendo fortemente ingombrato dai due gruppi fenilici geminali l'attacco al gruppo carbonilico è sfavorito.

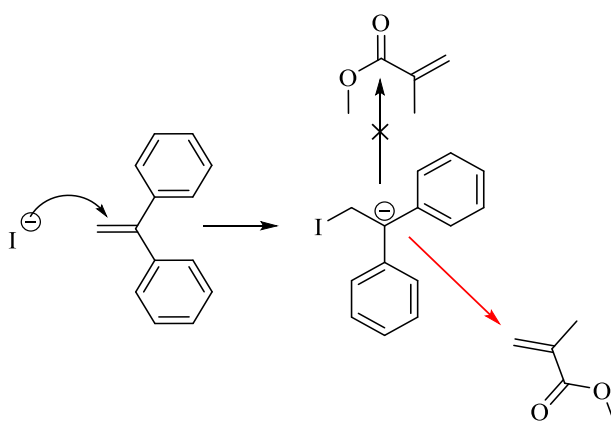


Figura 46, meccanismo di azione del *DPE*

La prova ha dato un ennesimo risultato negativo. Il *DPE* utilizzato per quest'ultimo test a  $-40^{\circ}\text{C}$  è stata usata tal quale come fornito dal produttore, probabilmente per avere un risultato migliore ed assicurarsi che non avesse assorbito umidità, nonostante non sia un composto igroscopico, sarebbe stata opportuno distillarlo e conservarla in atmosfera inerte in presenza di setacci molecolari (come fatto per il metil-metacrilato). Prima di procedere con la distillazione del *DPE* sono state effettuate delle prove di polimerizzazione a  $-78^{\circ}\text{C}$ .

Per le reazioni a  $-78^{\circ}\text{C}$  sono stati usati come iniziatori sia BuLi che t-BuONa per verificare eventuali differenze tra l'ingombro sterico dei due iniziatori; il t-BuONa è stato però prodotto direttamente in situ mediante reazione fra t-BuOH e un eccesso di Na in quanto il ter-butossido può assorbire umidità ed è quindi possibile che con quest'accortezza si riesca a mantenere il sistema ancora più anidro. Inoltre, se anche rimanesse del sodio in leggero eccesso agirebbe anch'esso da iniziatore per la polimerizzazione del metil-metacrilato.

Anche queste due ultime prove non hanno portato all'ottenimento del polimetilmetacrilato.

Questi risultati effettivamente non sembravano di facile spiegazione fino a che non è stato trovato un ulteriore riferimento bibliografico di D. Braun e collaboratori<sup>25</sup>, in cui viene descritta la metodica che prevede di sottoporre a cicli di vuoto-azoto la vetreria prima di condurre la reazione allo scopo di eliminare completamente l'aria all'interno del pallone di reazione. Per mantenere la vetreria più anidra possibile, prima di proseguire con quest'ultima procedura, la si è tenuta in muffola a 300° C per una notte e immediatamente prima dell'aggiunta dei reagenti sottoposta ai cicli vuoto-azoto.

In questo caso il solvente utilizzato era toluene e la temperatura, -78 °C.

La reazione condotta in queste condizioni ha portato all'ottenimento del poli-metilmetacrilato con una resa del 68%, in accordo a questo specificato dal riferimento bibliografico, la cui struttura è confermata dallo spettro IR.

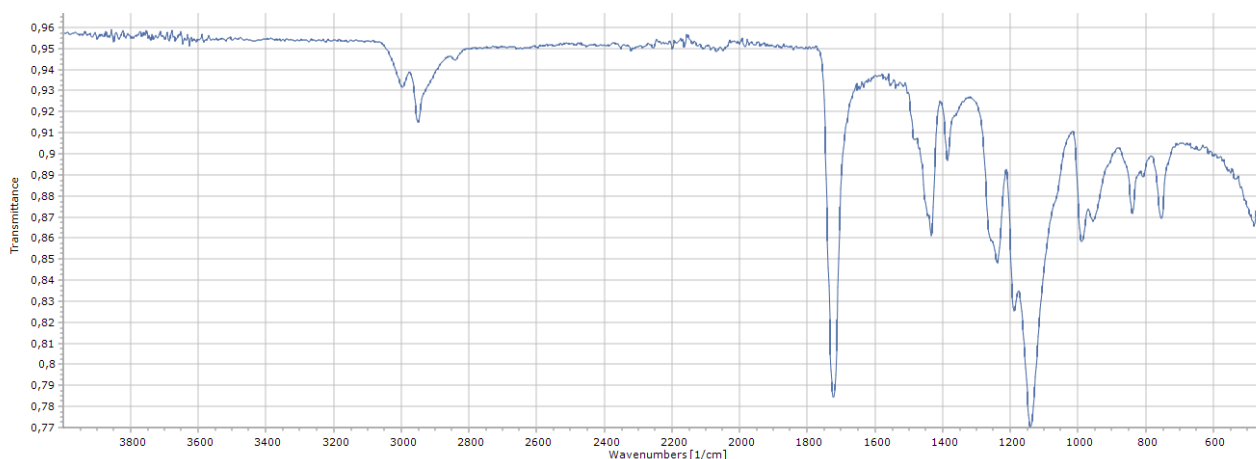


Figura 47, spettro IR del PMMA

I segnali situati a 3000 e 2951  $\text{cm}^{-1}$  sono originati rispettivamente dagli stretching dei legami C-H. L'intenso picco a 1722  $\text{cm}^{-1}$  è tipico dei composti carbonilici. Il picco a 1434  $\text{cm}^{-1}$  è dovuto ai movimenti di *scissoring* dei gruppi metilenici mentre quello intorno ai 1100 ai movimenti di *bending* del medesimo gruppo atomico.

Alla luce dei risultati ottenuti seguendo l'ultima procedura è apparso quindi chiaro quali fossero stati i problemi che hanno portato agli esiti negativi delle reazioni condotte in precedenza: la temperatura superiore a -78° C non è indicata per la polimerizzazione del MMA per via delle reazioni parassite nel quale incorre e la necessità di avere una assoluta anidrifazione del sistema. L'azione combinata dell'anidrifazione della vetreria in muffola e dei cicli vuoto-azoto si è rivelata invece molto efficace. Sarebbe stato interessante ripetere le polimerizzazioni in queste condizioni anche con l'aggiunta al BuLi di DPE distillato o utilizzando come iniziatore t-BuONa prodotto in situ, per avere un paragone sull'efficienza della reazione e sulle proprietà del polimero finale. Non essendo operazioni

indispensabili al fine di questo lavoro di tesi e a causa delle tempistiche ristrette non sono state effettuate ulteriori prove di omopolimerizzazione del metil-metacrilato.

Trovate le condizioni di polimerizzazioni sia dello stirene che del metil-metacrilato sono stati effettuati dei test per la copolimerizzazione dei due.

È stato visto che lo stirene non ha particolari difficoltà nel polimerizzare per via anionica, pure senza effettuare cicli di vuoto-azoto sulla vetreria, anche a temperature relativamente alte come 0° C.

Di conseguenza è stata condotta la sintesi del blocco vivente di polistirene a 0° C in toluene per poi aggiungere dopo un tempo prefissato il secondo monomero, operazione che però deve essere fatta soltanto una volta che il sistema sia stato portato a -78° C.

Si è scelto di non eseguire tutto il procedimento direttamente a -78° C per evitare di rallentare troppo la formazione del blocco di polistirene, che non necessita di basse temperature per formarsi.

Un tubo di Schlenk adeguatamente anidrificato è stato quindi riempito con le giuste quantità di stirene, iniziatore e toluene e tenuto per 30 minuti a 0° C. Una volta prelevata un'aliquota della soluzione (necessaria per la determinazione del peso molecolare del blocco di PS), il tutto è stato posto in bagno di alcol etilico ed azoto liquido per un'altra mezzora, consentendo al sistema di raggiungere la temperatura di -78° C. Prima di aggiungere il metiletracrilato è stata prelevata una seconda aliquota della soluzione per verificare se in questo tempo vi siano state delle variazioni di peso molecolare.

La reazione è stata terminata dopo due ore mediante aggiunta di metanolo.

Il solido ottenuto da questa reazione per precipitazione in metanolo purtroppo era più che altro un residuo. La procedura è stata ripetuta una seconda volta per avere una maggiore riproducibilità dei dati. Le condizioni di reazione e i risultati ottenuti con le ultime polimerizzazioni provate sono riassunte in *tabella 6*.

<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>Solvente</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Iniziatore</b>	<b>Resa</b>
MMA anidro	/	Toluene	-78° C	BuLi	68%
Stirene	MMA anidro	Toluene	-78° C	BuLi	Residuo
Stirene	MMA anidro	Toluene	-78° C	BuLi	Residuo

*Tabella 6, condizioni di reazione per le prove di omopolimerizzazione di MMA e sintesi di PS-b-PMMA*

Nonostante fosse inaspettato, trovare una quantità così esigua di prodotto sono state effettuate le normali analisi IR per verificare la presenza del MMA all'interno del copolimero.

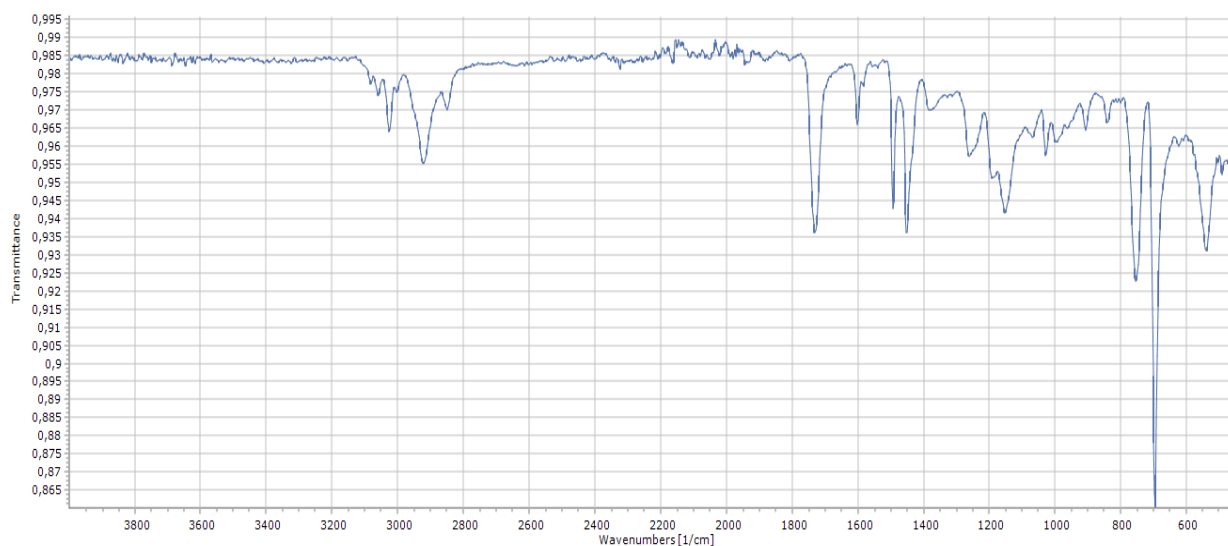


Figura 48, spettro IR del prodotto grezzo di reazione

Lo spettro *IR* del prodotto analizzato mostra la presenza di un picco a  $1727\text{ cm}^{-1}$ , caratteristico dello stretching del legame carbonilico C=O. Questo significa che andando ad aggiungere il metil-metacrilato al macroiniziaotere stirenico il monomero è stato incorporato andando a formare il copolimero che logicamente dovrebbe essere a blocchi.

Sono presenti anche, infatti, i segnali tipici dei doppi legami C=C aromatici del polistirene a  $1602$  indicando che entrambi i monomeri sono riusciti a formare il copolimero che si è presentato come un solido bianco.

Nonostante questa sia un'indicazione apparentemente positiva è difficile spiegare come mai precipitando la miscela di reazione in metanolo si ottenga poco più di un residuo di solido dato che al momento dell'aggiunta del metil-metacrilato almeno il blocco di stirene dovrebbe essersi formato e questo precipita senza problemi in metanolo.

Una possibile indicazione a riguardo può essere data osservando gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  delle aliquote prelevate dalla miscela di reazione contenente soltanto il monomero stirenico rispettivamente dopo mezz'ora di reazione a  $0^\circ\text{C}$  e dopo un'ora complessiva di reazione, di cui 30 minuti a  $0^\circ\text{C}$  e altri 30 a  $-78^\circ\text{C}$ .

Nonostante lo stirene non avesse in precedenza dato evidenza di avere difficoltà a polimerizzare a  $0^\circ\text{C}$  in THF, lo spettro dopo mezz'ora di reazione alla medesima temperatura in toluene mostra come praticamente tutto lo stirene aggiunto non abbia ancora polimerizzato in quanto i segnali tipici del monomero appaiono netti e non allargati come classicamente accade con i polimeri e sono piuttosto intensi i picchi relativi agli idrogeni facenti parte del doppio legame stirenico, in particolare a 5,3 e 5,8 ppm cadono i segnali di doppietto originati dai due idrogeni metilenici che accoppiano

singolarmente con l'idrogeno situato sul carbonio adiacente all'anello aromatico, mentre a 6,8 si trova il segnale di doppio doppietto che quest'ultimo idrogeno forma accoppiando con i due del gruppo -CH<sub>2</sub> che sono tra di loro e diastereotopici.

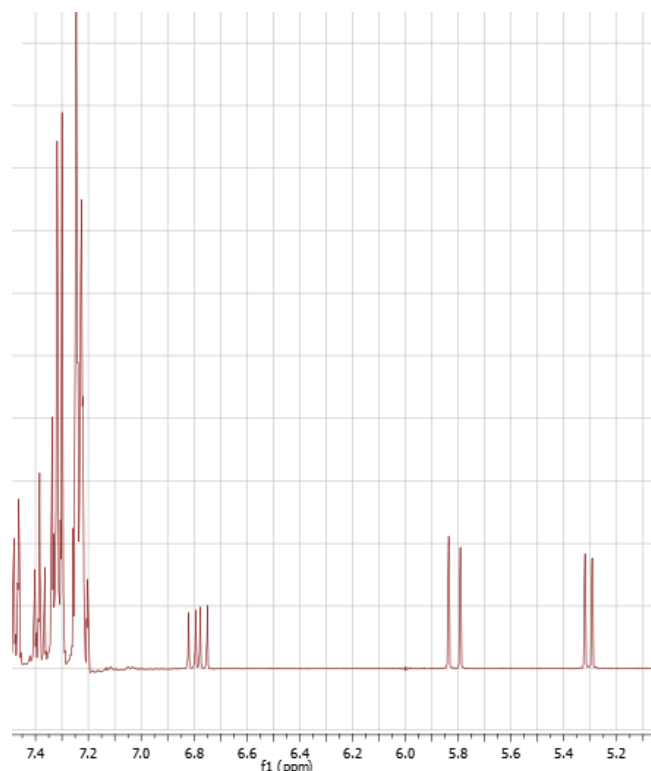


Figura 49, spettro <sup>1</sup>H-NMR della miscela di reazione dopo 30 minuti a 0°C.

La situazione non appare migliorata dopo altri 30 minuti passati a -78°C, lo spettro NMR ottenuto fondamentalmente ricalca quello della prima aliquota analizzata.

Di conseguenza, sembra che sia stata la polimerizzazione del primo blocco di stirene, che deve fungere da iniziatore per il metil-metacrilato, ad aver incontrato difficoltà nella propagazione in queste nuove condizioni di reazione.

Una possibile soluzione potrebbe essere quella di lasciar procedere la reazione di omopolimerizzazione per più tempo per assicurarsi che sia completata la formazione del macroione. Questa possibilità si scontra con il fatto che i macroanioni, seppur la reazione venga condotta nelle opportune condizioni e in assenza di umidità, non riescono a mantenersi in vita per tempi molto prolungati. Si deve considerare che per aggiungere solvente, monomeri ed iniziatore è necessario forare la membrana di cui i tappi sono dotati.

Questa è un'evidenza che era già stata notata nelle prove di omopolimerizzazione dello stirene in THF. Le soluzioni in polimerizzazione anionica sono in genere dotate di una forte colorazione, nel



caso dello stirene rosso intenso, e un'indicazione qualitativa del fatto che i macroanioni si stiano spegnendo la si può avere anche semplicemente da variazioni di colore del sistema. Trascorse circa due ore e mezzo di conduzione della reazione, infatti, la soluzione passava da un rosso scuro ad essere incolore e plausibilmente ciò è dovuto all'entrata di aria all'interno del recipiente di reazione.

Se pur sembra effettivamente essere possibile incorporare il metilmetacrilato ad un blocco di polistirene per via anionica questo metodo ha portato più svantaggi che benefici.

Le condizioni di polimerizzazione dello stirene sono molto differenti da quelle del metil-metacrilato e la tenuta non perfetta del recipiente di reazione dà un tempo di vita limitato ai macroanioni in crescita.

Quest'ultimo aspetto è in realtà cruciale perché la copolimerizzazione anionica presenta lo svantaggio che per ottenere un copolimero a blocchi è necessario aggiungere il secondo monomero soltanto quando si ha la certezza che il primo si è consumato completamente. Se l'aggiunta del metil-metacrilato viene fatta quando è ancora presente lo stirene monomero il macroanione di polistirene inizia la polimerizzazione del secondo monomero introdotto la cui omopropagazione è però ora in competizione con quella incrociata dovuta all'incorporazione di monomeri stirenici. Il risultato così sarebbe un copolimero costituito da un blocco di polistirene e da un blocco che effettivamente è esso stesso costituito da un copolimero statistico di stirene e metil-metacrilato la cui composizione dipende dai rapporti di reattività dei singoli monomeri e dalle quantità relative dei due all'interno della miscela di reazione.

Viste le difficoltà di questa tipologia di sintesi e l'incompatibilità tra le condizioni richieste e quelle che sono state possibili ricreare, è stato deciso di cercare un metodo alternativo alla copolimerizzazione anionica.

## 4.4 Sintesi di poli-stirene-*block*-poli-metilmetacrilato mediante RAFT

Date le numerose problematiche e l'estrema sensibilità alle condizioni di reazioni di una polimerizzazione anionica è stato pensato di cercare di formare il copolimero di interesse attraverso una RAFT, metodologia che in un primo momento era stata scartata. Come anticipato in precedenza, infatti, per mettere in atto questa polimerizzazione è richiesto un CTA che spesso non è né commerciale né sintetizzabile senza dover maneggiare composti tossici o che non richiedano molte precauzioni.

Come era pronosticabile praticamente tutti gli articoli presenti in letteratura sull'argomento utilizzano ditiocarbonati come CTA, tuttavia è stato rinvenuto un ampio lavoro di screening su possibili CTA per polimerizzazioni RAFT ad opera di uno dei pionieri di questa tecnica di sintesi, Rizzardo.<sup>26</sup>

I ditiocarbonati sono i più famosi ed utilizzati per questa polimerizzazione data la loro efficienza, ma ne esistono diverse varietà che sono in grado in portare comunque a buoni risultati. Una classe di possibili CTA sono i vinil-eteri in cui, facendo riferimento alla generale struttura dei CTA in figura 50, **A** è un atomo di ossigeno, **Z** è un gruppo metilenico mentre **Y** può essere un gruppo elettronegativo in grado di stabilizzare l'intermedio radicalico che si forma durante polimerizzazione. Ne costituiscono degli esempi le molecole riportate in figura 51:

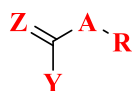


Figura 50, struttura generale dei CTA

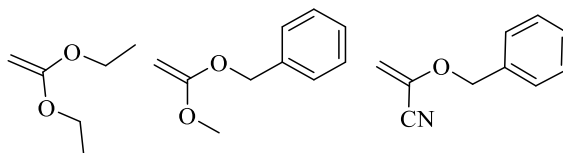


Figura 51, composti vinil-eteri in grado di fungere da CTA

Composti appartenenti a questa classe non erano disponibili e di conseguenza non sono stati usati per le prove di polimerizzazioni.

Un'altra tipologia di specie allyliche indicate da Rizzardo è data dai solfonati allylici. A differenza dei vinil-eteri in questo caso **A** è un gruppo  $-\text{CH}_2\text{SO}_2-$  che contiene la funzionalità solfonata, ma anch'essi non erano reperibili.

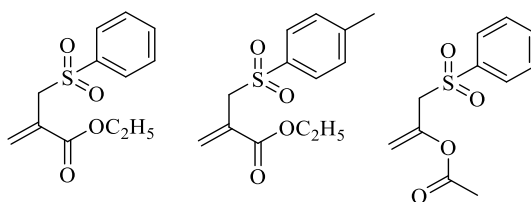


Figura 52, solfonati allylici

Altre molecole che potenzialmente hanno la capacità di funzionare da trasferitori di catena sono fosfonati allilici, perossidi allilici e alogenuri allilici.

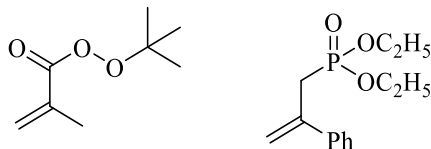


Figura 53, esempio di perossidi allilici e fosfonati allilici

Anche questi prodotti non erano commercialmente disponibili.

Gli alogenuri allilici invece hanno subito suscitato maggiore interesse, nello specifico sono stati esaminati possibili *CTA* che fossero dei derivati acrilici in quanto spesso gli acrilati sono commerciali o comunque facilmente ottenibili mediante alogenazione.

L'utilizzo di un trasferitore di catena di natura acrilica è anche utile al fine dell'ottenimento del copolimero di nostro interesse in quanto consentirebbe l'utilizzo di una molecola di struttura non troppo differente da uno dei due monomeri, cioè il metil-metacrilato.

L'etil-2-(bromometil)-acrilato e il metil-2-(bromometil)-acrilato, in particolare, sono composti commerciali e di cui era possibile avere disponibilità nel Dipartimento.

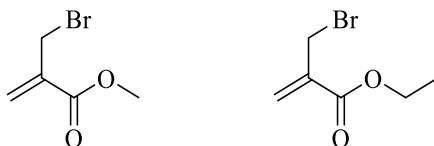


Figura 54, struttura di metil-2-(bromometil)-acrilato e etil-2-(bromometil)-acrilato

Si è deciso di utilizzare l'etil-2-(bromometil)-acrilato per ottenere il copolimero poli-metilmetacrilato-*block*-poli-vinilfenolo utilizzando la tecnica di sintesi *RAFT*, facendo ovviamente prima delle prove usando lo stirene al posto del vinil-fenolo protetto come monomero.

L'etil-2-(bromometil)-acrilato (EBMA) può funzionare da *CTA* in quanto possiede il doppio legame che è in grado di subire un attacco radicalico, un atomo di bromo che agisce da gruppo uscente sottoforma di radicale e il gruppo estereo che riesce a stabilizzare gli intermedi radicalici che si formano.

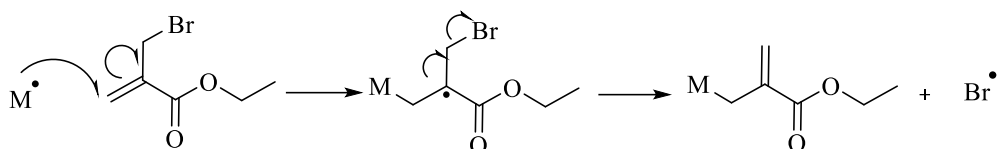


Figura 55, meccanismo di attivazione di EBMA

Come si può notare dalla *figura 55* il doppio legame può subire l'attacco dell'iniziatore radicalico, del monomero attivato o del radicale in crescita portando a sua volta ad un intermedio radicalico in cui sia il radicale entrante che il bromo si trovano all'interno della struttura della molecola. Successivamente il bromo radicale, che è un buon gruppo uscente, viene espulso consentendo la formazione di un nuovo doppio legame che può quindi aggiungere altre unità di monomero attivato o di radicali e macroradicali in crescita.

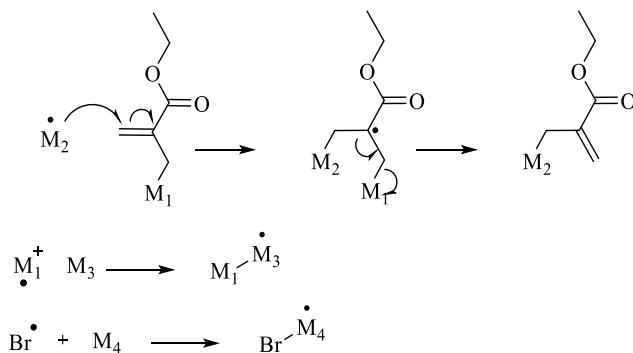


Figura 56 meccanismi di attivazione dovuti all'azione di EBMA

Dopo un primo attacco di un'unità monomerica  $M_1$  ne avviene un secondo ad opera di un'altra molecola di monomero attivata  $M_2$ . Si ottiene così l'intermedio radicalico con due molecole di monomero legate entrambe al CTA come riportato in *figura 56*. Successivamente a fungere da gruppo uscente è  $M_1$ , che si trovava già legato al trasferitore di catena, formando il radicale  $M_1\cdot$  che attiva a sua volta una nuova molecola di monomero  $M_3$ . Contemporaneamente anche il bromo radicale è in grado di attivare un'unità monomerica  $M_4$ . In questo modo si ha il completamento della fase di inizio e si passa a quella di propagazione.

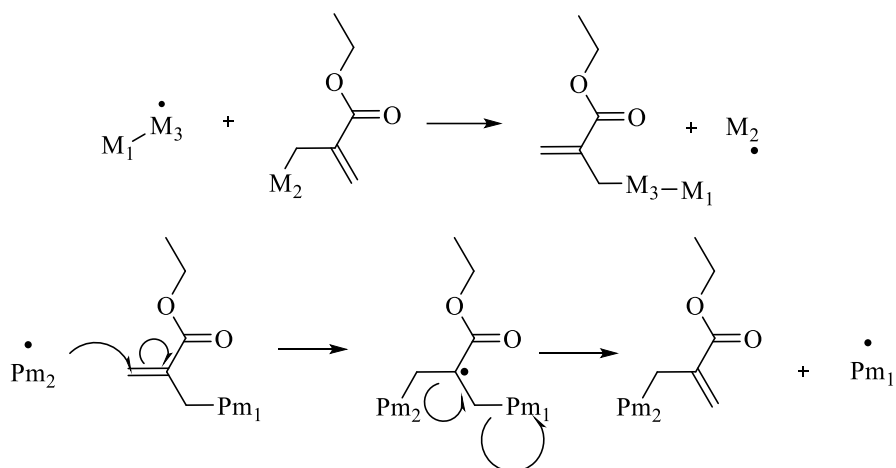


Figura 57, meccanismo di propagazione della polimerizzazione in presenza di EBMA

Ogni monomero radicalico uscente dall'intermedio del trasferitore inizia a sua volta un nuovo ciclo di attivazione dando il via alla propagazione della polimerizzazione e formando via via molecole oligomeriche che si addizionano e vengono espulse dal CTA fino a che non si raggiungono pesi molecolari elevati con la formazione di catene macromolecolari vere e proprie, indicate da  $Pm_1$  e  $Pm_2$  in figura 57.

Con questo particolare meccanismo i trasferitori di catena fungono anche da controllori di peso molecolare; infatti i macroradicali addizionano una nuova unità monomerica in maniera alternata grazie all'azione del CTA andando quindi a regolare l'accrescimento della catene macromolecolari, facendo avvenire la polimerizzazione in maniera uniforme e portando quindi alla fine ad un polimero che possiede una bassa polidispersità, le cui macromolecole sono circa lunghe alla stesso modo consentendo di avere delle proprietà omogenee al materiale finale.

Le reazioni di terminazione che possono avvenire sono l'accoppiamento bimolecolare dei macroradicali formati e reazioni di trasferimento di catena.

Dato che per ogni molecola di monomero attivata che si addiziona al CTA viene liberato un atomo di bromo radicalico che a sua volta funge da iniziatore ad altre unità monomeriche esisteranno delle catene macromolecolari del materiale finale che presentano come gruppi terminali un atomo di bromo e, molto più importante ai fini della copolimerizzazione, il gruppo estereo allilico.

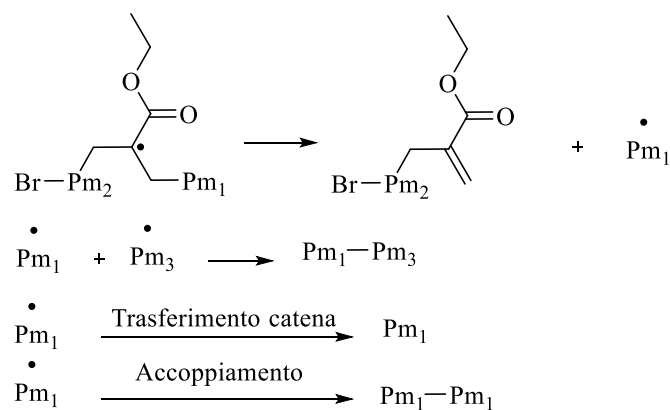


Figura 58, reazioni di terminazione

Ai fini della copolimerizzazione è fondamentale la formazione di catene macromolecolari terminanti con un doppio legame che può essere nuovamente attivato ed in presenza di un nuovo monomero possono funzionare da macroiniziatori per la polimerizzazione di quest'ultimo.

Dato che il macroiniziatore è costituito da un blocco di un polimero già formato se viene aggiunto un secondo monomero si avrà l'accrescimento delle nuove catene macromolecolari, che alla fine risulteranno legate covalentemente a quelle dell'iniziatore andando quindi a formare un copolimero costituito da due blocchi.

Il grande vantaggio della sintesi mediante *RAFT* rispetto a quella anionica risiede nel fatto che il macroiniziatore viene sintetizzato e successivamente precipitato, di conseguenza purificato da eventuale monomero non reagito. In questo modo non si ha il rischio che al momento dell'aggiunta del secondo monomero si abbia la competizione tra i due monomeri per formare un secondo blocco che in realtà è anch'esso un copolimero statistico dei due monomeri.

Le polimerizzazioni radicaliche, inoltre, pur richiedendo l'atmosfera di reazione inerte, sono molto meno sensibili rispetto a quelle anioniche e le opportune condizioni possono essere raggiunte mediante dei cicli di congelamento sotto vuoto, nei quali viene sicuramente eliminata eventuale aria inglobata dalla miscela di reazione.

Anche con la tecnica *RAFT* è tuttavia importante l'ordine di aggiunta dei monomeri da copolimerizzare, in particolare il macroiniziatore deve essere sintetizzato in modo tale che il macroradiale che viene espulso sia un miglior gruppo uscente di quello che si verrà a formare per aggiunta del secondo monomero.

Se viene fatto il contrario allora la copolimerizzazione non può avvenire dato che il macro-*CTA* non riuscirà ad espellere il macroradiale per fare posto al nuovo monomero attivato.

Per questo motivo, ai fini della sintesi di un copolimero polimetilmetacrilato-*block*-polistirene, è necessario che il trasferitore di catena sia costituito da molecole di polimetilmetacrilato terminate col doppio legame acrilico in quanto i radicali polistirenici sono dei pessimi gruppi uscenti.

L'ordine di polimerizzazione dei monomeri in questo caso risulta quindi invertito rispetto alla polimerizzazione anionica.

La metodologia di sintesi del macro-CTA di polimetilmetacrilato è illustrata da Yamada e collaboratori<sup>27</sup> e risulta in effetti molto semplice.

Le opportune quantità di metilmetacrilato, EBMA, THF ed un comune iniziatore termico come AIBN costituiscono la miscela di polimerizzazione che viene lasciata reagire per almeno 12 ore a 60° C. In queste condizioni la conversione del monomero non è elevatissima e si assesta a circa il 40% ma questo non rappresenta un problema perché il metilmetacrilato è un monomero disponibile commercialmente a basso costo.

Sono state condotte due polimerizzazioni al fine di ottenere il macroiniziatore contenente il primo blocco di PMMA, una seguendo i rapporti fra i reagenti usati dallo stesso Yamada ed una invece seguendo le quantità utilizzate da Rizzardo per la sintesi di macroinizzatori di PMMA ditiocarbonati<sup>19</sup>.

Le due sintesi aldilà del CTA che viene utilizzato differiscono solo per i rapporti fra le quantità dei reagenti ed è stato deciso di produrre il macroiniziatore seguendole entrambe per avere due macro-CTA e potere poi fare un paragone sull'eventuale differente efficienza che possono avere per la successiva copolimerizzazione.

La *tabella 7* riassume le condizioni di reazione applicate.

<b>Procedura</b>	<b>MMA</b>	<b>AIBN</b>	<b>THF</b>	<b>EBMA</b>	<b>[MMA]/[EBMA]</b>	<b>RESA</b>
Rizzardo	5 mL	7,7 mg	1,5 mL	10 µL	624	98 %
Yamada	8 mL	16 mg	20 mL	0,1 mL	100	28 %

*Tabella 7, condizioni di reazione delle due sintesi del CTA*

La resa di reazione è di gran lunga maggiore seguendo la via di sintesi riportata da Rizzardo data la presenza di un volume di solvente addirittura minore di quello del monomero, attuando una polimerizzazione quasi in massa, in cui si ha quindi un'elevata concentrazione delle specie presenti e una probabilità di reazioni di terminazioni causate dal solvente molto minore.

La concentrazione di iniziatore termico è circa la stessa in entrambi i casi.

I due polimeri ottenuti sono stati caratterizzati mediante *FTIR* e <sup>1</sup>H-NMR. Analizzando gli spettri *IR* è molto difficile confermare che la struttura del materiale ottenuto possieda effettivamente dei doppi

legami terminali a causa della loro bassa concentrazione e data la debolezza del segnale dovuto allo stretching del doppio legame.

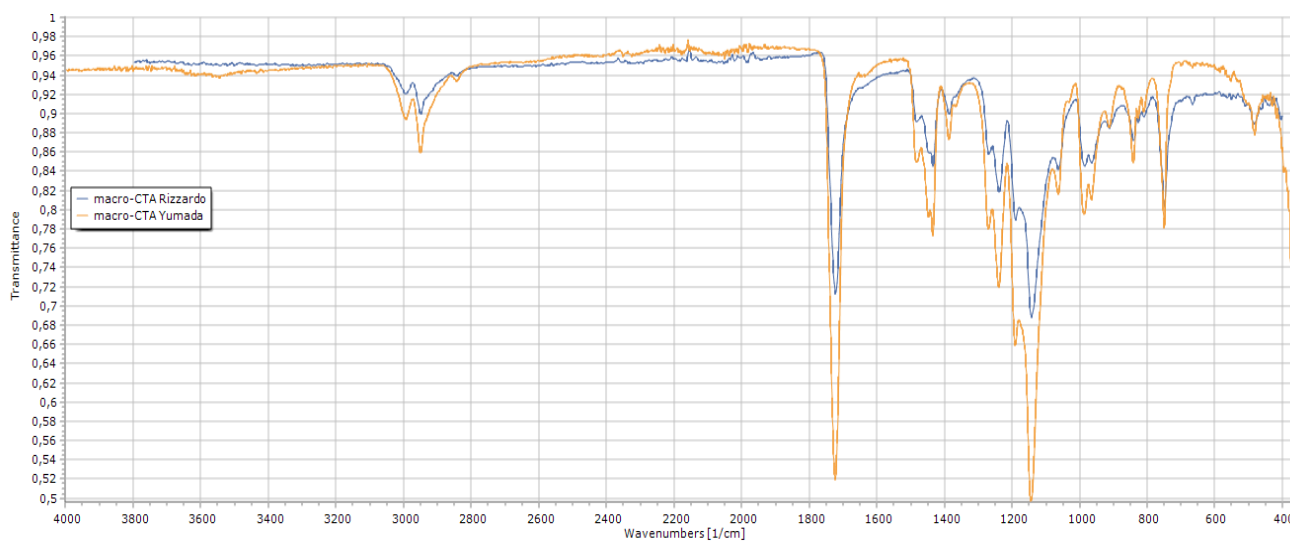


Figura 59, spettri IR dei due macro-CTA a confronto; in arancio lo spettro del macro-CTA della procedura Yamada, in blu quello della procedura Rizzardo

La zona di interesse dei doppi legami alifatici si trova in genere tra  $1620$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  ed è molto difficile capire se le spalle dei due spettri fanno parte del rumore di fondo o siano significativi.

Dagli spettri  $^1\text{H-NMR}$  dovrebbero essere visibili i segnali dei due idrogeni geminali del doppio legame terminale delle catene macromolecolari. Per il macro-CTA ottenuto mediante la procedura di Rizzardo, tuttavia, è auspicabile che non siano così evidenti per via della bassa quantità di EBMA aggiunta alla miscela di reazione, mentre per quella di Yamada, seguendo l'articolo di riferimento, dovrebbero essere ben distinguibili i picchi caratteristici di interesse.

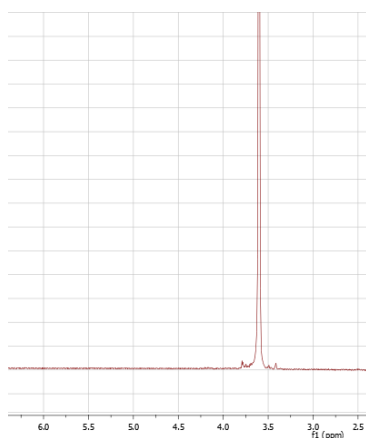
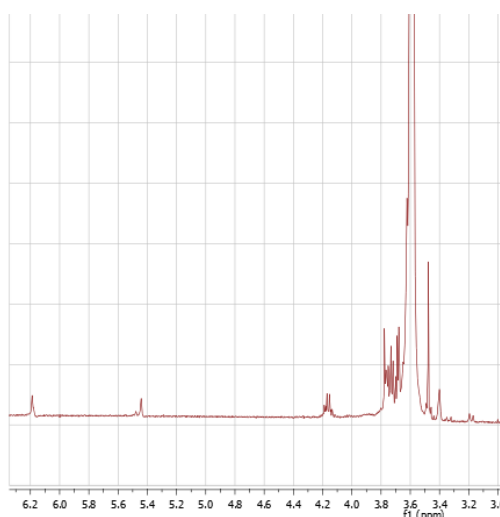


Figura 60, ingrandimento di una porzione di spettro  $^1\text{H-NMR}$  del macroinziatore ottenuto con la procedura Rizzardo



Lo spettro NMR del prodotto ottenuto seguendo la procedura Rizzardo conferma l'avvenuta polimerizzazione del metimetacrilato, tuttavia i segnali caratteristici dei due idrogeni geminali legati al carbonio coinvolto nel doppio legame terminale dovrebbero cadere nella zona fra circa 5 e 6 ppm, nella quale non sono visibili segnali. In *figura 60* si può notare come non vi sia nessun segnale nella zona dopo 4 ppm nello spettro del prodotto. Come anticipato, però, questo potrebbe semplicemente indicare che la concentrazione di gruppi terminali allilici è semplicemente troppo bassa e con questo esperimento NMR non risultano rilevabili, ma a priori non è da escludere che effettivamente si sia formato l'iniziatore *RAFT* di interesse.

Per quanto riguarda il prodotto della procedura Yamada, che richiedeva una maggiore quantità di EBMA, i segnali relativi al doppio legame sono ben visibili e presenti a 5,4 e 6,2 ppm in accordo con quanto riportato dal riferimento bibliografico.



*Figura 61, ingrandimento di una porzione di spettro <sup>1</sup>H-NMR del macroiniziatore ottenuto con la procedura Yamada*

I picchi originati dagli idrogeni appartenenti al doppio legame sono ovviamente molto meno intensi rispetto ai segnali degli idrogeni alifatici delle catene polimeriche in quanto sono presenti soltanto come gruppi terminali delle macromolecole.

Con entrambi i macroiniziatori sono state effettuate delle prove di copolimerizzazione usando lo stirene al posto del 4-(benzilossi)vinilbenzene per confermare che i macro-*CTA* siano efficaci. Per aumentare la resa di reazione, in accordo con J.J. Chang e collaboratori<sup>28</sup>, è stata fatta anche una prova di polimerizzazione in massa che vista l'assenza di solvente consente di condurre la reazione anche a temperatura maggiori di 60° C. In ogni caso i test più significativi sono quelli svolti in soluzione visto che il 4-(benzilossi)vinilbenzene a temperatura ambientale è un solido e non è quindi possibile effettuare la polimerizzazione senza usare il solvente.

Anche in questo caso sono state seguite entrambe le vie proposte dai due autori, utilizzando per ognuna il corrispettivo macro-CTA ottenuto; le uniche differenze fra i due metodi sono dovute sempre e solo ai rapporti fra i reagenti utilizzati.

La *tabella 8* riporta le condizioni e la resa ottenuta.

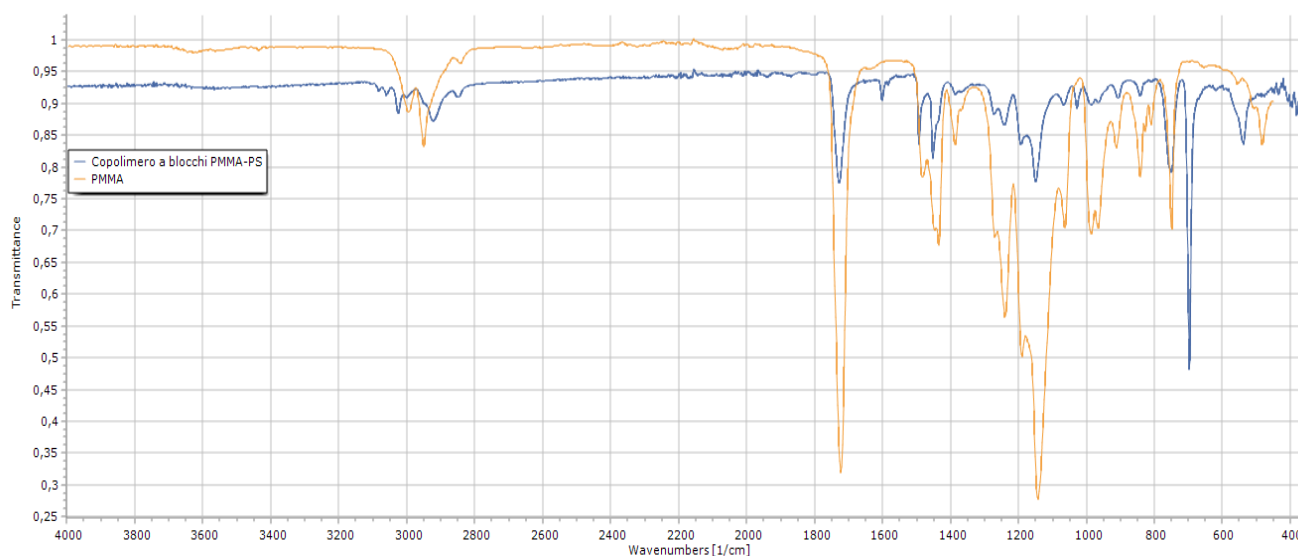
Reazione	Procedura	Macro-CTA	THF	AIBN	Stirene	Temperatura	Resa
<b>R<sub>1</sub></b>	Rizzardo	1,7 g	/	2,82 mg	10 mL	80 ° C	70 %
<b>R<sub>2</sub></b>	Rizzardo	0,85 g	10 mL	1,4 mg	5 mL	60 ° C	21 %
<b>Y</b>	Yamada	0,5 g	10 mL	8 mg	4 mL	60 ° C	19 %

*Tabella 8, condizioni di reazione per le prove di copolimerizzazione*

Tutte le polimerizzazioni sono state lasciate procedere una notte. Il risultato migliore in termini di resa è stato ottenuto come era prevedibile dalla prova fatta in massa, che è stata condotta anche ad una temperatura maggiore.

Le altre due prove non hanno dimostrato una differenza significativa sulla resa del prodotto ottenuto. Il materiale derivante dalla precipitazione in metanolo della miscela di reazione dovrebbe essere costituito dal copolimero poli-metilmetacrilato-*block*-polistirene.

La caratterizzazione del materiale mediante *FTIR* e <sup>1</sup>H-NMR ha effettivamente confermato la contemporanea presenza dei segnali tipici di entrambi i polimeri.



*Figura 62, spettro del prodotto ottenuto in blu e di solo PMMA in arancio sovrapposti. a confronto*

Si può notare che i due spettri mostrano picchi esattamente sovrapponibili dovuti ai segnali tipici del PMMA ma più importanti sono i segnali per i quali i due spettri differiscono; in particolare i picchi a frequenze poco superiori a  $3000\text{ cm}^{-1}$  sono originati dallo *stretching* dei C-H aromatici, a  $1602\text{ cm}^{-1}$  cadono i segnali caratteristici dello stretching dei doppi legami C=C aromatici dello stirene mentre l'intenso picco a  $700\text{ cm}^{-1}$  è dovuto ai bending fuori dal piano dei legami C-H dell'anello aromatico monosostituito. La presenza di questi segnali e dell'intenso picco a  $1727\text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching del C=O carbonilico suggerisce che la copolimerizzazione sia avvenuta.

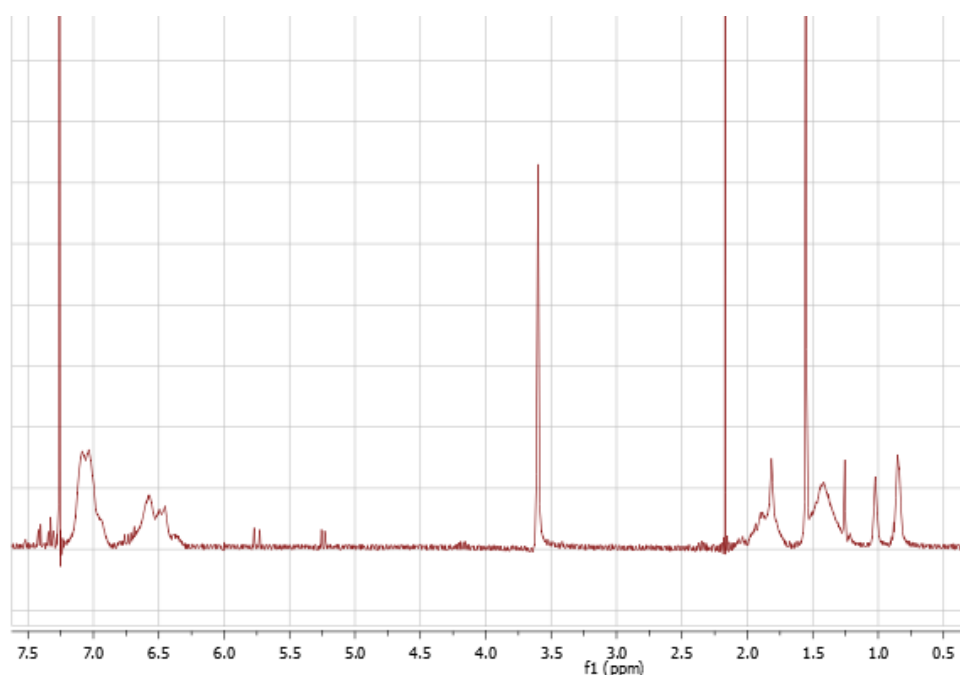


Figura 63, spettro  $^1\text{H-NMR}$  del possibile copolimero PMMA-block-PS.

Anche dall'analisi dello spettro  $^1\text{H-NMR}$  è possibile trarre le stesse conclusioni dato che sono presenti i segnali tipici di entrambi i polimeri. Tra 6,4 e 6,7 e tra 6,9 e 7,2 ppm si trovano infatti i segnali associati agli idrogeni degli anelli aromatici, fra 1,7 e 2,1 ppm cade il segnale del C-H stirenico mentre tra 1,3 e 1,6 è posizionato il segnale originato dal gruppo metilenico.

Per la struttura del PMMA si può facilmente riconoscere l'intenso segnale di singoletto a 3,6 ppm del gruppo metilico estereo, tipico di questo polimero. I segnali dei gruppi metilici e metilenici cadono sovrapposti a quelli relativi alla struttura polistirenica.

Non si può però confermare con certezza che si sia formato un copolimero a blocchi perché potrebbe anche essere avvenuta semplicemente l'omopolimerizzazione dello stirene e che si sia formata una miscela dei due singoli omopolimeri. I segnali, in questo caso, sia dello spettro IR che dell'NMR sarebbero esattamente gli stessi dato che soltanto gli atomi che collegano i due blocchi potrebbero

forse risentire di una variazione di frequenza di risonanza (per la spettroscopia IR) o di chemical shift (per l'NMR), ma i corrispondenti segnali avrebbero una intensità così bassa da non poter essere rivelati e quindi non si potrebbero distinguere le due differenti situazioni.

L'analisi utile alla determinazione dell'avvenuta formazione di copolimeri a blocchi è la cromatografia a permeazione su gel, GPC. Tale tecnica consente infatti di determinare i valori di peso molecolare e la loro distribuzione in un materiale polimerico.

La copolimerizzazione *RAFT* avviene facendo accrescere un blocco polimerico di un monomero partendo da quello già formato del macro-iniziatore.

Per verificare che la reazione porti a copolimeri a blocchi è necessario che confrontando le GPC dell'iniziatore e del prodotto di copolimerizzazione si abbia un'unica distribuzione ed un netto incremento dei pesi molecolari, così da evidenziare come il secondo monomero sia riuscito a polimerizzare sul blocco dell'iniziatore.

Nel caso in cui la copolimerizzazione non abbia funzionato, invece, i risultati mostrerebbero due distribuzioni di pesi molecolari differenti, una dovuta al macro-iniziatore ed una dovuta al blocco polimerico formatosi dal secondo monomero, senza nessun legame covalente fra le catene dei due materiali.

Di seguito sono riportati i risultati delle GPC delle reazioni R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e Y a paragone con quelli dei rispettivi iniziatori *RAFT*.

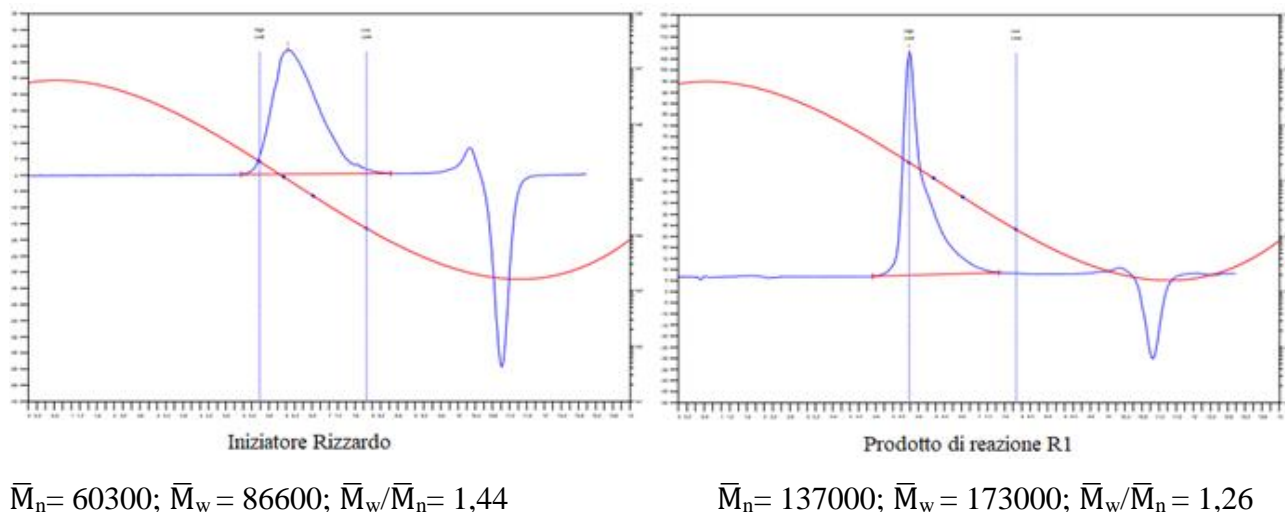
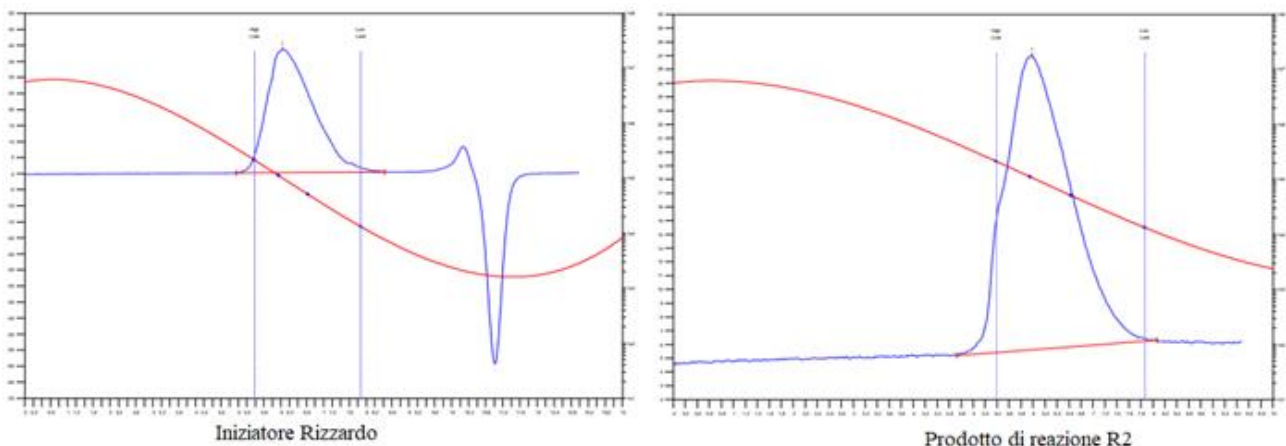


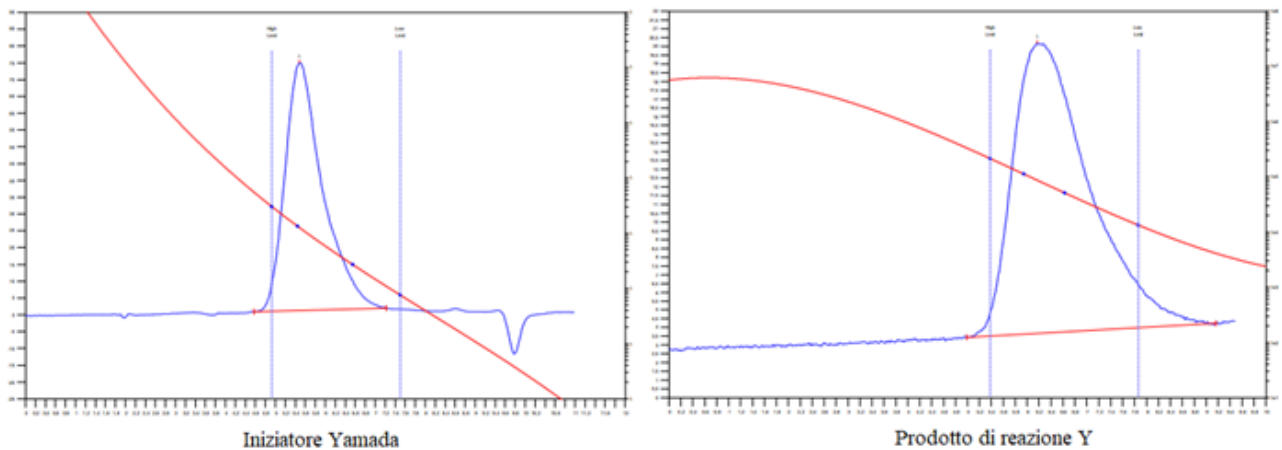
Figura 64, confronto fra i risultati GPC del macro-iniziatore ottenuto con la procedura Rizzardo e il prodotto risultante dalla reazione R<sub>1</sub>



$\bar{M}_n = 60300$ ;  $\bar{M}_w = 86600$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,44$

$\bar{M}_n = 73500$ ;  $\bar{M}_w = 103700$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,41$

Figura 65, confronto fra i risultati GPC del macro-iniziatore ottenuto con la procedura Rizzardo e il prodotto risultante dalla reazione R<sub>2</sub>



$\bar{M}_n = 7900$ ;  $\bar{M}_w = 11300$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,43$

$\bar{M}_n = 40690$ ;  $\bar{M}_w = 70300$ ;  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,72$

Figura 66, confronto fra i risultati GPC del macro-iniziatore ottenuto con la procedura Yamada e il prodotto risultante dalla reazione Y

La figura 64 e la figura 65 mettono a confronto i risultati della cromatografia a permeazione su gel del macro-iniziatore ottenuto con la procedura Rizzardo e i prodotti di reazione R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>.

Si può notare come la reazione R<sub>1</sub> abbia portato ad un notevole incremento del peso molecolare del materiale che risulta anche avere una distribuzione più stretta, a conferma del fatto che effettivamente è stato formato il copolimero PMMA-*b*-PS.

Risultato non così promettente quello riportato invece dalla *figura 65*, in cui è evidente che la reazione  $R_2$  abbia portato ad un aumento del peso molecolare che è tuttavia basso e non è possibile confermare con certezza l'avvenuta copolimerizzazione. È lecito pensare che la conversione di questa polimerizzazione sia stata semplicemente molto bassa, comportando un debole incremento del peso molecolare, piuttosto che la reazione stessa sia fallita.

La *figura 66* mostra invece il funzionamento dell'iniziatore ottenuto con la procedura Yamada, data la netta differenza di pesi molecolari.

Entrambi i macro-iniziatori sintetizzati hanno quindi evidenziato la proprietà attesa di poter essere usati per la formazione di copolimeri mediante reazione *RAFT*.

#### **4.5 Sintesi di poli-metilmetacrilato-*block*-poli-1-(benzilossi)-4-vinilbenzene mediante *RAFT* e successiva deprotezione dei gruppi benzilici**

Si è effettuata una reazione di copolimerizzazione utilizzando il monomero 4-(benzilossi)vinilbenzene per cercare di sintetizzare l'agente compatibilizzante oggetto di questo lavoro di tesi.

La reazione è stata condotta seguendo il procedimento illustrato da Yamada<sup>27</sup>, con la sola accortezza di utilizzare una minore quantità di 4-(benzilossi)vinilbenzene rispetto alle concentrazioni riportate nel riferimento bibliografico.

La *tabella 9* riporta le condizioni con cui è stata svolta la reazione.

<b>Macro-CTA</b>	<b>4-(benzilossi)vinilbenzene</b>	<b>THF</b>	<b>AIBN</b>	<b>T</b>	<b>Resa</b>
0,15 g	1 g	5 mL	4 mg	60 °C	15 %

*Tabella 9, condizioni di polimerizzazione*

La reazione è stata condotta per 75 h e successivamente la miscela versata in metanolo, nel quale è precipitato un solido bianco.

La resa è piuttosto bassa, tuttavia le prime analisi *FTIR* e <sup>1</sup>H-NMR sembrano poter confermare l'avvenuta formazione del copolimero a blocchi desiderato.

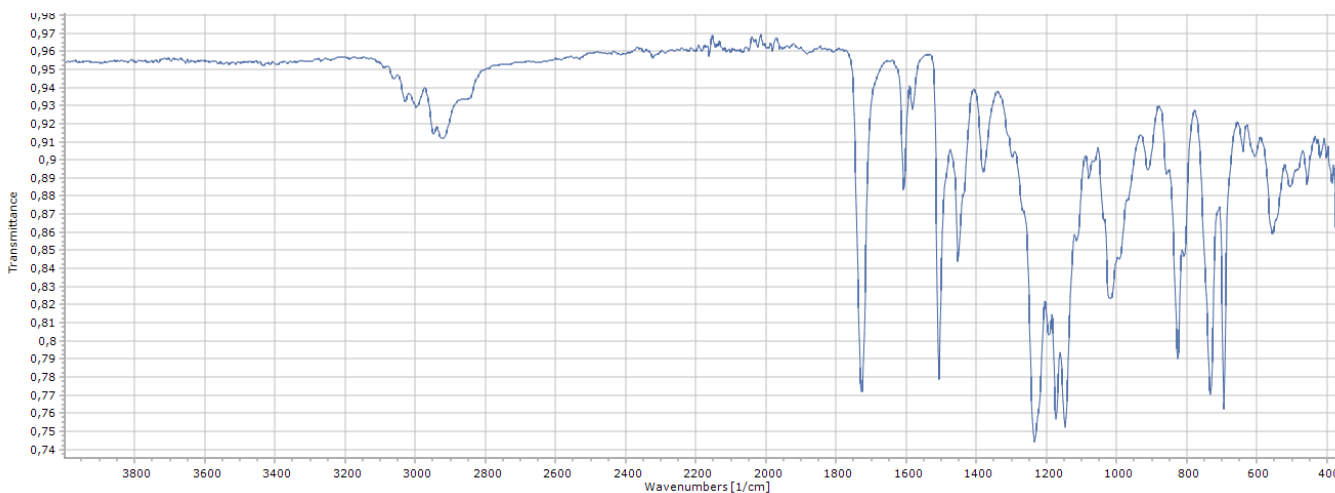


Figura 67, spettro IR del possibile copolimero poli-metilmetacrilato-block-poli-1-(benzilossi)-4-vinilbenzene.

Anche in questo caso i picchi che devono essere presenti per confermare la possibile avvenuta copolimerizzazione sono quelli relativi allo stretching del gruppo C=O del polimetilmetacrilato e quelli degli stretching dei doppi legami C=C aromatici presenti nell'anello fenolico e nell'anello benzilico del gruppo protettore, così come gli intensi picchi a 700 dovuti ai bending fuori dal piano dei legami C-H dell'anello aromatico monosostituito e i segnali a frequenze maggiori di 3000  $\text{cm}^{-1}$  relativi ai C-H aromatici. La presenza di tutti questi segnali indica la simultanea presenza dei due blocchi di poli-metilmetacrilato e poli-4(benzilossi)vinilbenzene (poli-4-BVB), plausibilmente tra loro legati.

Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  conferma quanto l'analisi *FTIR* aveva già indicato, ovvero che i blocchi di entrambi i polimeri sono contenuti nel materiale finale data la presenza sia dei segnali dovuti agli idrogeni aromatici del 4-(benzilossi)vinilbenzene, del  $-\text{CH}_2$  benzilico, e dei segnali alifatici della catene di PMMA; da questo spettro è anche possibile ricavare la composizione del copolimero ottenuta con queste condizioni di reazione.

Integrando i segnali tipici di ogni blocco omopolimerico è infatti facilmente deducibile il rapporto tra le catene macromolecolari di un tipo di polimero e dell'altro che compongono il materiale.

Quest'informazione sarà utile per le prove di compatibilizzazione, in quanto è ipotizzabile che copolimeri con composizione diversa si comportino diversamente come agenti compatibilizzanti in quanto costituiti da una diversa quantità di PMMA e poli-4-BVB.

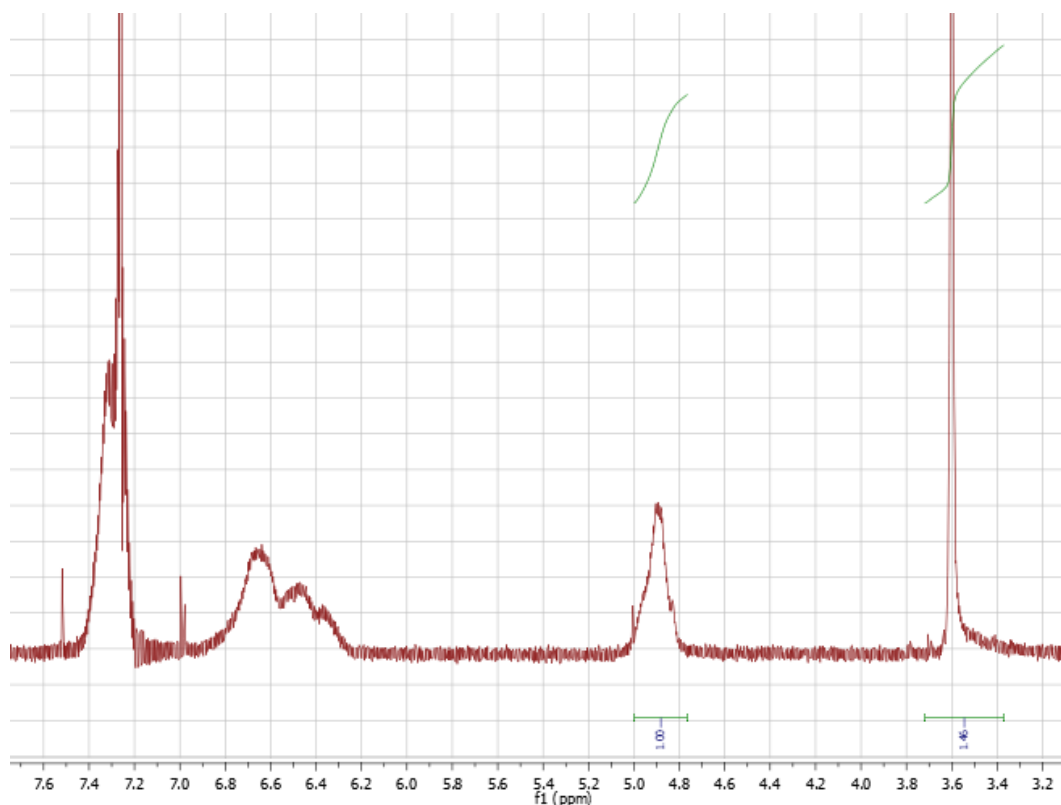


Figura 68, ingrandimento dei picchi di interesse dei due blocchi integrati.

Il segnale compreso fra 7,2 e 7,5 ppm è originato dai 5 idrogeni aromatici del gruppo protettore mentre quello tra 6,2 e 6,9 è associato agli idrogeni aromatici del sistema fenolico.

Il picco allargato che cade a 4,9 ppm è dovuto ai gruppi  $-CH_2$  benzilici del poli-4-BVB e pertanto è originato da 2 idrogeni, mentre quello che a 3,6 ppm è relativo al gruppo metilico estereo del polimetilmetacrilato e dunque è originato da 3 idrogeni. Valutando il rapporto di integrazione fra questi due picchi è possibile risalire al rapporto di composizione dei due blocchi all'interno del copolimero.

Osservando lo spettro si nota che il segnale relativo ai  $-CH_2$  benzilici sia stato posto pari ad 1 mentre quello dei gruppi  $O-CH_3$  abbia valore 1,45. Dato che l'integrale del picco del PMMA è praticamente  $3/2$  quello del gruppo benzilico significa che per ogni 3 idrogeni del gruppo  $O-CH_3$  si hanno 2 idrogeni del gruppo  $-CH_2$  ovvero la composizione del copolimero è al 50% in moli dei due blocchi omopolimerici.

Questo dato risulta molto importante: è plausibile aspettarsi il miglior risultato di compatibilizzazione proprio da un copolimero la cui composizione sia esattamente 50:50 rispetto ai costituenti, in questo modo si dovrebbe infatti avere un'interazione dei singoli blocchi con le componenti del *blend* più omogenea e distribuita possibile ed una miscelazione molto efficiente.



Il potenziale agente compatibilizzante per PLA e PCL è il copolimero poli-metilmetacrilato-*block*-poli-p-vinilfenolo, che viene ottenuto attraverso la deprotezione del gruppo benzilico del sistema poli-metilmetacrilato-*block*-poli-4-(benzilossi) vinilbenzene.

A tal fine il prodotto grezzo della reazione di copolimerizzazione è stato posto in estrattore Soxhlet con metanolo caldo come solvente per rimuovere eventuali residui di monomero e di macroiniziatore non reagito, quest'ultimo non è solubile in metanolo freddo utilizzato per la precipitazione del prodotto di reazione ma lo è nello stesso solvente a caldo.

Il copolimero così purificato viene fatto reagire con formiato di ammonio in presenza di palladio su carbone attivo al 10% in una miscela di THF/MeOH a refluxo a 65° C per almeno 16 h.

La *tabella 10* riporta quantità utilizzate e risultati ottenuti.

<b>Copolimero</b>	<b>Formiato di ammonio</b>	<b>THF</b>	<b>MeOH</b>	<b>Resa</b>
80 mg	1 g	15 mL	15 mL	Tracce

*Tabella 10, condizioni della reazione di deprotezione*

Per ottenere le catene macromolecolari libere dal gruppo protettore è stato deciso di applicare questo procedimento in quanto il formiato di ammonio alla temperatura di reazione decompone in idrogeno, ammoniaca ed anidride carbonica. In un precedente lavoro di *screening*<sup>17</sup>, infatti, la formazione di idrogeno molecolare *in situ* si è rilevata molto più efficace della classica deprotezione di gruppi benzilici in cui l'idrogeno viene aggiunto alla miscela come un reagente a causa dell'impaccamento delle macromolecole che rende difficoltosa la reazione a temperatura ambiente e pressioni relativamente basse di idrogeno.

L'idrogenolisi del legame etero O-CH<sub>2</sub> può avvenire così più facilmente, liberando toluene e formando il gruppo ossidrilico sull'anello aromatico appartenente al copolimero.

La resa di reazione, purtroppo, è veramente scarsa anche a causa di un passaggio di precipitazione del prodotto in acqua, in cui avviene la separazione delle fasi organiche che rendono più complicato il passaggio di recupero del polimero deprotetto.

La quantità ottenuta di poli-metilmetacrilato-*block*-poli-p-vinilfenolo è stata appena sufficiente per un'analisi <sup>1</sup>H-NMR, disciogliendolo in DMSO in quanto la presenza dei gruppi ossidrilici ne inibisce la solubilità in cloroformio deuterato. L'analisi NMR ha evidenziato che il campione di polimero ottenuto era così poco da risultare troppo diluito per riuscire ad avere uno spettro chiaro e ben interpretabile che quindi non verrà nemmeno riportato di seguito. La reazione di copolimerizzazione

verrà direttamente ripetuta. Constatato come la reazione di deprotezione sia molto poco efficiente dal punto di vista della resa, l'unico modo per riuscire ad ottenere una quantità adeguata di copolimero deproteetto è riuscire ad avere più reagente da deproteggere.

Durante le varie polimerizzazioni radicaliche effettuate è apparso come la quantità di solvente utilizzata sia determinante sulla resa di reazione. I macroradicali in accrescimento, infatti, possono incorrere in reazioni di trasferimento al solvente che ostacolano ed eventualmente pongono fine all'accrescimento delle catene. Le condizioni migliori richiederebbero una polimerizzazione in massa ma dato che il monomero 4-(benzilossi)vinilbenzene è un solido non è possibile effettuare la copolimerizzazione in assenza di solvente.

È stato quindi deciso di effettuare un breve *screening* sulle condizioni di reazione. Il passaggio di purificazione mediante estrattore Soxhlet è stato momentaneamente eliminato per evitare di perdere anche la minima quantità di prodotto. I copolimeri risultanti sono stati purificati per riprecipitazione, che si è rivelato un metodo veloce ed efficiente per isolare il prodotto di reazione.

<b>Reazione</b>	<b>Macro-CTA</b>	<b>1-(benzilossi)-4-vinilbenzene</b>	<b>THF</b>	<b>AIBN</b>	<b>T</b>	<b>Resa</b>	<b>Tempo di reazione</b>
A	0,2 g	1 g	2,3 mL	4 mg	60 °C	42 %	48 h
B	0,3 g	1 g	2 mL	4 mg	60 °C	58 %	96 h

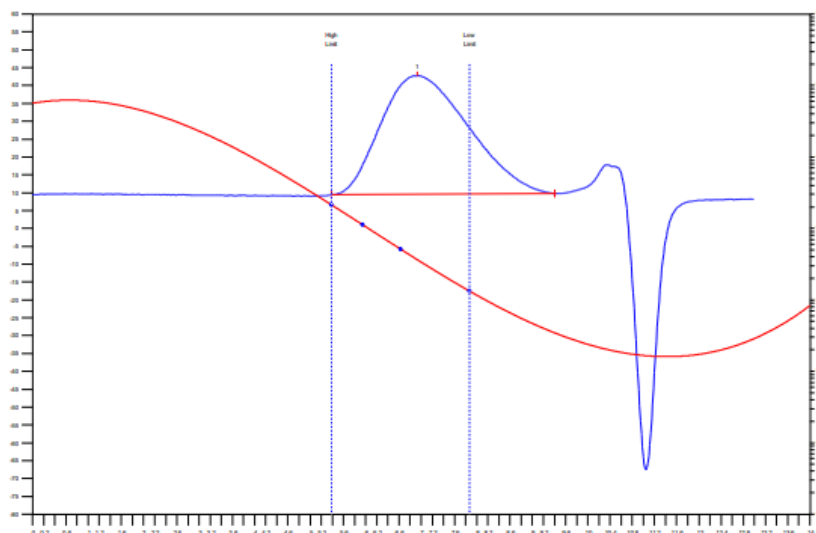
*Tabella 11, condizioni di copolimerizzazione*

La reazione A è stata effettuata mantenendo invariate le condizioni di reazione della prima prova di copolimerizzazione, ad eccezione della quantità di solvente che è stata ridotta da 5 a 2,3 mL.

Semplicemente utilizzando meno THF la resa risulta notevolmente incrementata, conferma evidente dell'influenza del solvente sulle polimerizzazioni radicaliche.

Attraverso lo spettro <sup>1</sup>H-NMR è possibile determinare la composizione del copolimero che in questo caso risulta essere 30 % PMMA e 70% PVB.

L'analisi GPC conferma l'avvenuta copolimerizzazione.



$$\bar{M}_n = 20600; \bar{M}_w = 36600; \bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,78$$

Figura 69, GPC del prodotto di reazione

È possibile notare un notevole incremento di peso molecolare fra il prodotto di reazione ed il macro-iniziatore, i cui risultati della cromatografia a permeazione su gel sono riportati in *figura 66*, evidenza della formazione del copolimero a blocchi desiderato.

Il prodotto di copolimerizzazione è stato fatto reagire per effettuare la deprotezione.

Copolimero	Formiato di ammonio	THF	MeOH	Resa	Tempo di reazione
500 mg	4 g	30 mL	60 mL	100 mg	56 h

Tabella 12, condizione di reazione per la deprotezione

La reazione di deprotezione è stata condotta per 56 ore e successivamente è stato precipitato il prodotto. Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  purtroppo si nota come in realtà la reazione non sia andata a completezza in quanto sono ancora presenti i picchi relativi alla struttura aromatica del gruppo benzilico protettore.

Dall'integrazione del segnale relativo agli idrogeni aromatici del sistema fenolico e a quello degli idrogeni del  $-\text{CH}_2$  benzilico è possibile stimare la percentuale delle macromolecole che sono state deprotette; in questo caso il 60% presenta il gruppo  $-\text{OH}$  mentre il restante 40% mantiene ancora il gruppo protettore.

Nonostante questo è stato comunque deciso di verificare l'azione compatibilizzante del copolimero ottenuto, con la consapevolezza che in teoria l'effetto ottenuto sarà minore di quello atteso usando un copolimero completamente deprotetto.

## 5. Compatibilizzazione di *blend* di PLA/PCL

Sono state preparate delle membrane di PLA/PCL con aggiunta dell'agente compatibilizzante sintetizzato mediante *casting solution*.

Sono stati posti 800 mg di acido poli-lattico e 200 mg di poli- $\epsilon$ -caprolattone in un pallone sotto agitazione con circa 5 mL di cloroformio, eventualmente scaldando fino a completa dissoluzione.

Il copolimero a blocchi è stato aggiunto considerando una quantità pari al 2% *wt* rispetto al peso complessivo dei componenti del *blend*, in questo caso ne sono stati utilizzati 20 mg che sono stati preventivamente sciolti in 0,5 mL di THF, dato che nonostante la reazione di deprotezione non sia stata quantitativa il prodotto risulta comunque insolubile in cloroformio, e poi aggiunti alla soluzione di PLA e PCL.

Il tutto è stato poi versato in un apposito dischetto di Teflon dal diametro di 3 cm; attese 24 h per avere una completa evaporazione dei solventi la membrana è pronta per essere caratterizzata.

Il rapporto tra PLA e PCL è stato appositamente scelto 80/20 in quanto lo scopo primario di questo lavoro di tesi è riuscire a compatibilizzare i due materiali per tenacizzare l'acido poli-lattico, che deve essere quindi la componente maggioritaria del *blend*.

Il materiale ottenuto è stato caratterizzato al SEM, in DSC e tramite *FT-IR*.

L'analisi al microscopio a scansione elettronica consente di vedere la morfologia della lega polimerica su una superficie ottenuta per rottura criogenica. Per questa ragione la membrana è stata messa a bagno in azoto liquido per almeno un'ora e successivamente rotta, mantenendola immersa nel liquido; i frammenti che possedevano una superficie di frattura migliore sono stati utilizzati per le analisi al SEM.

Una lega 80/20 di PLA/PCL in assenza di compatibilizzante risulta eterogenea ed esibisce quindi la separazione fra le due fasi che la compongono. Il microscopio elettronico a scansione evidenzia molto bene quest'aspetto e dall'immagine ricavata si notano distintamente due fasi del tutto immiscibili in cui il PCL, la componente minoritaria, risulta essere immerso nella matrice del PLA formando il classico effetto delle leghe eterogenee a "*sea island*".

L'azione di un agente compatibilizzante è quella di omogeneizzare il materiale, incrementando la rispettiva miscibilità dei due componenti del *blend*. Da un'analisi al SEM non è possibile ottenere un dato quantitativo sull'efficacia o meno di un possibile compatibilizzante ma è una tecnica molto utile per averne una risposta qualitativa.

In caso di avvenuta compatibilizzazione, infatti, la superficie di rottura deve apparire in maniera completamente differente da quella a "sea island", in cui idealmente non sono distinguibili due differenti fasi anche se nei casi reali è difficile ottenere perfettamente questa condizione.

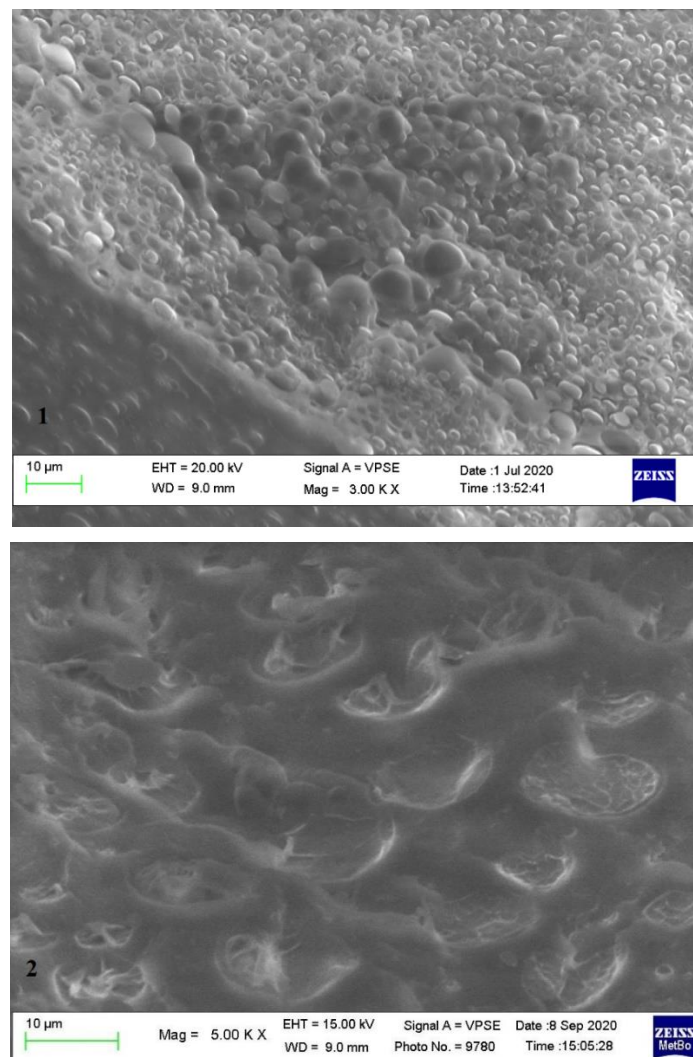


Figura 70 e 71, PLA-PCL 80/20 wt (sopra), PLA-PCL 80/20 e agente compatibilizzante al 2% wt (sotto)

La figura 70 mette a confronto le immagini relative ad un *blend* di composizione 80% PLA e 20% PCL wt (1) e alla medesima lega polimerica con l'aggiunta del copolimero parzialmente deproteetto sintetizzato al 2% wt (2).

La prima immagine (1) evidenzia una netta eterogeneità del materiale, in cui una fase (PCL) appare dispersa in una matrice (PLA), situazione completa differente invece per la seconda (2) nella quale è completamente assente l'effetto di dispersione di un componente nell'altro, la superficie è molto più omogenea anche se ancora non perfetta. Visivamente si nota, tuttavia, un notevole incremento della miscibilità dei due costituenti del *blend* polimerico, segnale positivo sulla funzione del copolimero PMMA-*b*-PVP come agente compatibilizzante per PLA e PCL.

Un altro dato qualitativo per il *blend* è ottenibile da un'analisi FT-IR.

Nello spettro risultante dalla lega polimerica in assenza di PMMA-*b*-PVP si nota un grosso picco sdoppiato intorno a  $1730\text{ cm}^{-1}$ , dovuto alla contemporanea presenza dei picchi relativi agli stretching dei gruppi carbonilici del PLA e del PCL. Essendo un materiale eterogeneo i due polimeri non risultano influenzati dalla loro reciproca presenza e i segnali differiscono, seppur di poco, di frequenza di risonanza.

Lo spettro del *blend* con aggiunta del compatibilizzante riporta invece un unico picco uniforme relativo allo stretching del legame carbonilico, questo potrebbe significare un'avvenuta omogeneizzazione del materiale.

Dati i promettenti risultati ottenuti utilizzando il copolimero PMMA-*b*-PVP non completamente deprotetto è stato deciso di formare un nuovo *blend* mantenendo il rapporto tra PLA e PCL ma aggiungendo il copolimero PMMA-*b*-PVB, quello completamente protetto, per verificarne anche una sua eventuale efficacia come agente compatibilizzante e poter avere un paragone.

Le analisi effettuate sono state le medesime del campione precedente, partendo dalle immagini al SEM.

L'immagine sottostante mette a confronto i risultati relativi alla miscela compatibilizzata utilizzando il copolimero parzialmente deprotetto e quello completamente protetto.

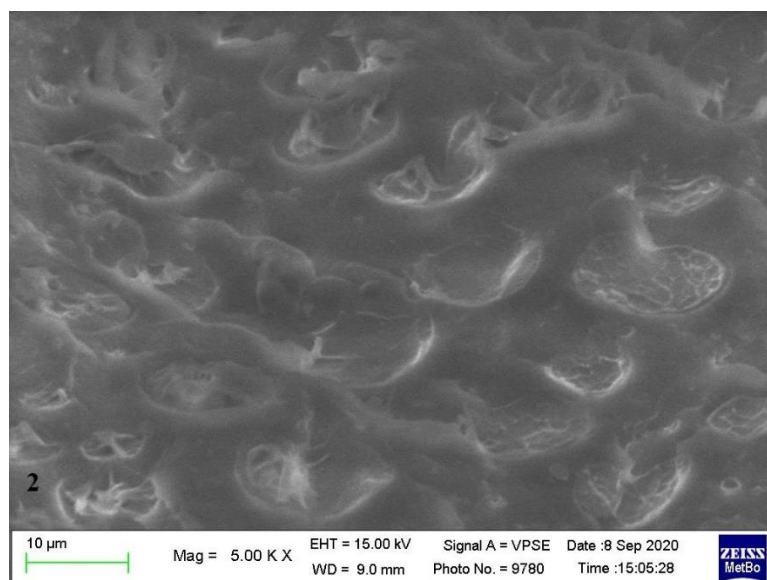
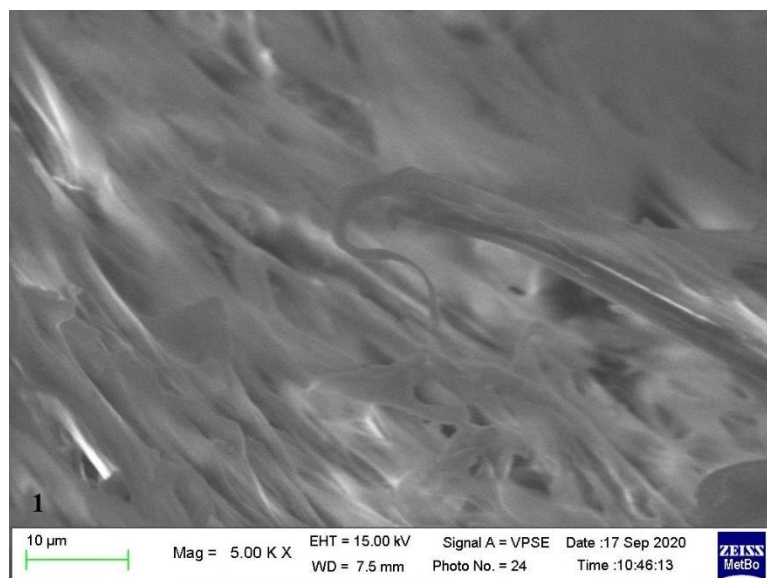


Figura 72 e 73, blend PLA-PCL con compatibilizzante **P** (sopra) e **D** (sotto)

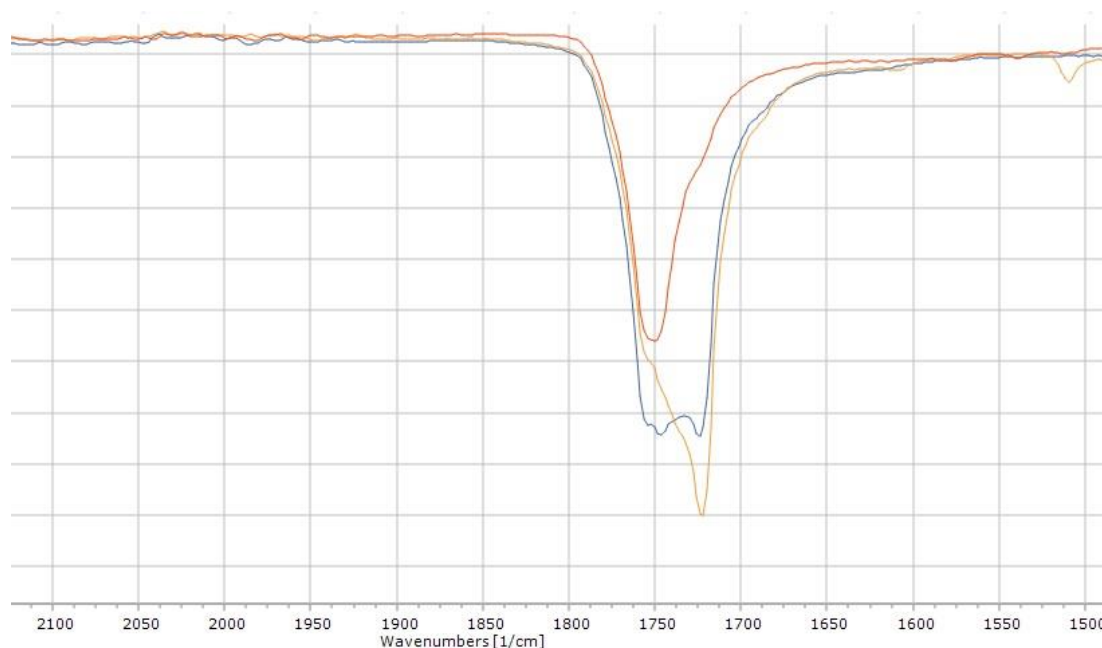
Legenda:

Agente compatibilizzante	% PMMA-poli-BVB	% -OH liberi
<b>D</b>	30-70	60
<b>P</b>	30-70	0

Tabella 13, legenda dei compatibilizzanti utilizzati

Le due immagini sono molto diverse fra loro ma anche quella relativa al *blend* compatibilizzato con il copolimero **P** non mostra l'effetto di completa separazione delle fasi, che anzi non sono facilmente distinguibili, e sembra quindi che anch'esso possa avere un'azione omogeneizzante per PLA e PCL nonostante presenti tutti i gruppi ossidrilici protetti.

L'analisi *FT-IR* riporta i medesimi risultati ottenuti e discussi per l'agente compatibilizzante **D**, come si può notare dalla *figura 74*. Per la lega non compatibilizzata il picco relativo allo *stretching* del legame C=O situato intorno a  $1750\text{ cm}^{-1}$  è originato dal PLA mentre quello vicino a  $1720$  è attribuibile al PCL.



*Figura 74, confronto dei segnali IR relativi al carbonile dei blend analizzati.*

*In blu: blend PLA/PCL 80%-20% wt.*

*In arancio: blend PLA/PCL 80%-20% wt con compatibilizzante **P** (2% wt del totale)*

*In rosso: blend PLA/PCL 80%-20% wt con compatibilizzante **D** (2% wt del totale)*

I risultati sembrano quindi evidenziare che la reazione di deprotezione del copolimero non sia necessaria per ottenere la compatibilizzazione. Per verificare ulteriormente questo aspetto è stato deciso di effettuare una nuova sintesi del copolimero a blocchi per analizzare il suo comportamento all'interno del *blend* sia quando è completamente protetto che quando è completamente deprotetto; viste le difficoltà incontrate con la reazione di deprotezione, apparentemente molto lenta, è stato pensato che fosse sufficiente lasciar reagire per più tempo il copolimero per riuscire ad ottenerlo con tutti i gruppi ossidrilici liberi.

La reazione di copolimerizzazione è stata eseguita seguendo le condizioni riportate in *tabella 11*, riga B, ed ha portato all'ottenimento di un agente compatibilizzante composto dal 60 % in moli dal blocco di poli-1-(benzilossi)-4-vinilbenzene e dal restante 40 % di poli-metilmetacrilato.

La deprotezione è stata condotta come riportato in *tabella 14*:



<b>Copolimero</b>	<b>Formiato di ammonio</b>	<b>THF</b>	<b>MeOH</b>	<b>Resa</b>	<b>Tempo di reazione</b>
750 mg	6 g	50 mL	90 mL	120 mg	72 h a 60°C poi 96 h a T ambiente

*Tabella 14, condizioni di reazione per la deprotezione del nuovo copolimero sintetizzato*

Purtroppo, anche prolungando il tempo di conduzione della reazione non è stato ottenuto il risultato desiderato. Dallo spettro <sup>1</sup>H-NMR del prodotto si evince infatti come siano persistenti i segnali relativi al gruppo protettore benzilico, chiaro segno che la deprotezione non è fundamentalmente avvenuta.

Questo *step* è stato fin dal principio quello critico ai fini dell'ottenimento del copolimero poli-metilmetacrilato-*b*-poli-p-vinilfenolo; effettivamente una possibile causa di questo fallimento può essere attribuita al formiato di ammonio che potrebbe essere parzialmente decomposto.

È stata comunque preparata una membrana utilizzando il copolimero a blocchi ottenuto, dalle seguenti caratteristiche: completamente protetto.

<b>Agente compatibilizzante</b>	<b>% PMMA-poli-BVB</b>	<b>% -OH liberi</b>
<b>C</b>	40-60	0

*Tabella 15, composizione del nuovo copolimero sintetizzato*

In questo caso le analisi al SEM hanno dato un risultato meno promettente di quanto ci si potesse aspettare. La superficie appare disomogenea e risulta avere in alcuni punti una parziale separazione di fase, mentre in altri sembra poter vedere una migliore miscelazione dei materiali.

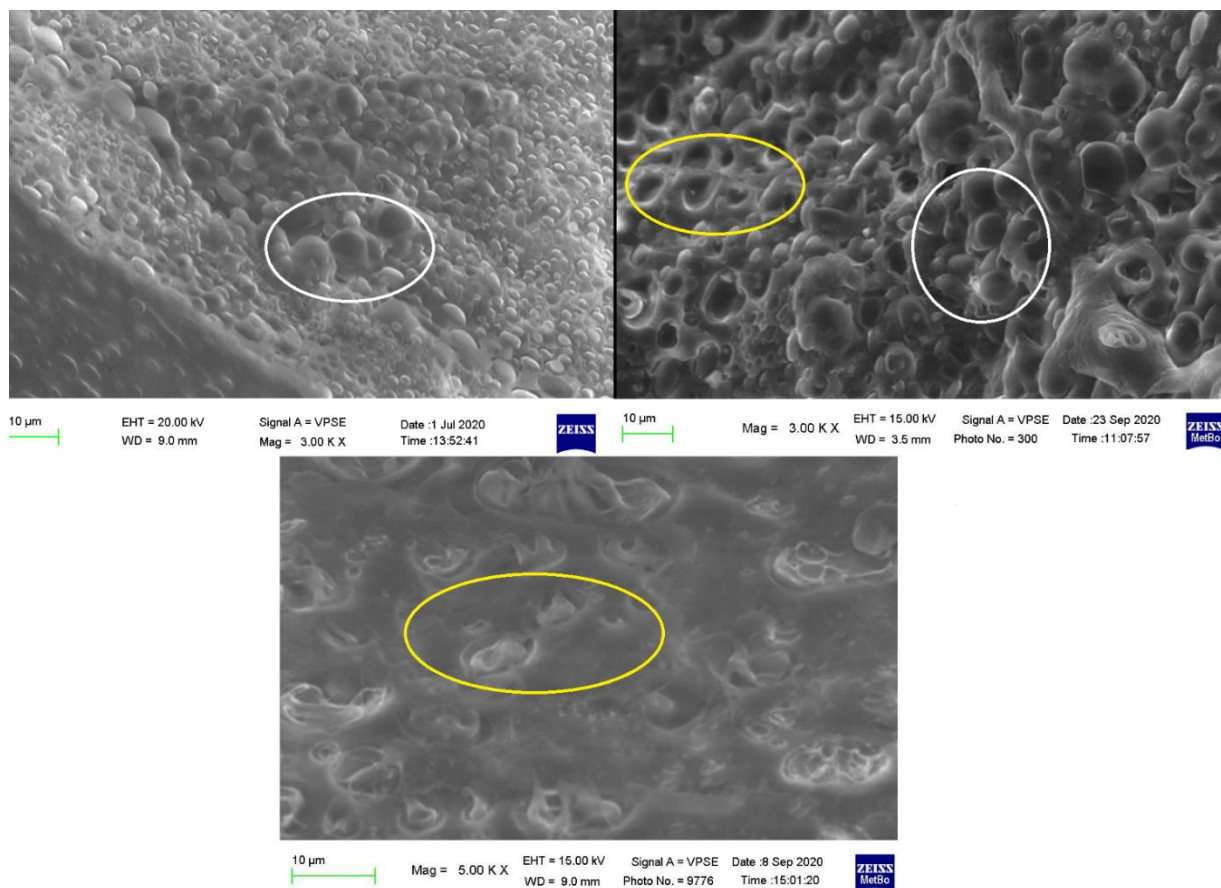


Figura 75, immagine SEM.. In alto a sx: PLA/PCL 80/20 wt.  
 In alto a dx: PLA/PCL 80/20 wt e compatibilizzante C (2 % wt).  
 In basso: PLA/PCL 80/20 wt e compatibilizzante D (2 % wt)

Dalla figura 75 risulta evidente come la superficie ottenuta mostri prevalentemente una separazione di fase, la cui morfologia somiglia molto a quella posseduta dalla membrana composta dal blend di PLA e PCL in assenza di compatibilizzante come evidenziato dai cerchi bianchi.

Si può notare però in alcune zone anche una struttura più simile a quella ottenuta compatibilizzando PLA e PCL con il copolimero **D** (tabella 13), parzialmente deprotetto.

Dalle immagini al SEM si può quindi affermare che questo campione risulta meno compatibilizzato dei precedenti ma non è da escludere che una parziale compatibilizzazione sia avvenuta.

Osservando lo spettro *FT-IR* del blend è infatti possibile notare un effetto del tutto simile a quello registrato in precedenza con gli altri due copolimeri: il picco relativo allo *stretching* del legame C=O appare molto più omogeneo, con una spalla laterale ma non sdoppiato come nel caso del blend di PLA/PCL in assenza di compatibilizzante.

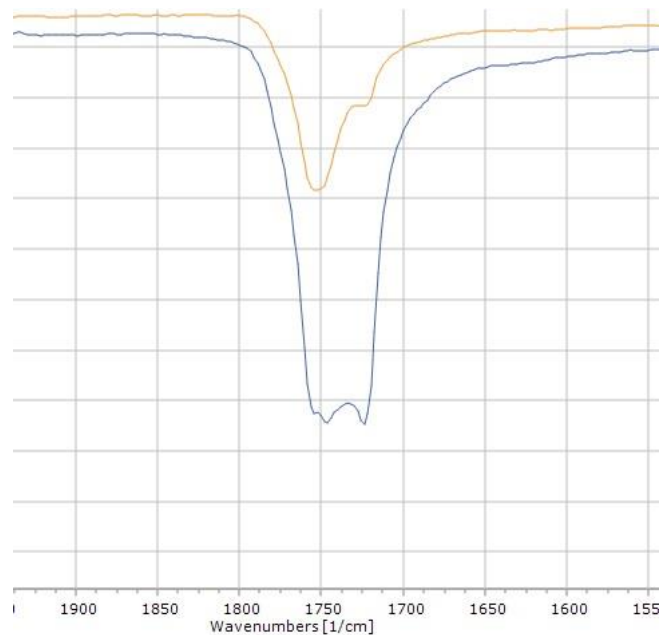


Figura 76, in blu lo spettro IR della membrana con aggiunta di compatibilizzante C, in arancio quella priva di compatibilizzante

Il fatto che questo copolimero abbia un minor effetto sull'omogeneità del *blend* potrebbe essere dovuto alla differente composizione rispetto a quello utilizzato in precedenza.

Riferendosi alla *tabella 13*, i copolimeri **D** e **P** sono composti al 70 % in moli dal poli-4-(benzilossi)vinilbenzene mentre il copolimero **C** (*tabella 15*) ne presenta una percentuale più bassa, intorno al 60 %.

Questo primo risultato può portare a pensare che l'effetto di compatibilizzazione decresca all'aumentare della percentuale del blocco di poli-4-(benzilossi)vinilbenzene; sarebbe stato interessante provare a sintetizzare un nuovo copolimero che presentasse almeno l'80 % di poli-BVB, così da poter avere un confronto e verificare l'entità della compatibilizzazione per smentire o confermare l'ipotesi appena esposta. Potrebbe essere semplicemente successo che durante la fase di preparazione della membrana l'agente compatibilizzante non si sia mescolato in maniera omogenea, compromettendo di conseguenza le analisi effettuate. Sarebbe quindi opportuno formare una nuova membrana nelle medesime condizioni per controllare nuovamente i risultati ottenuti dalle rispettive analisi.

Per avere delle risposte quantitative sull'effetto compatibilizzante dei copolimeri sintetizzati è necessario analizzare i risultati della calorimetria differenziale a scansione, *DSC*.

L'effetto di un compatibilizzante dovrebbe incidere sull'entalpia associata sia al processo di cristallizzazione che di fusione dei costituenti la miscela. Avendo un materiale omogeneizzato, infatti,

si va a diminuire fortemente l'ordine conformazionale delle catene macromolecolari del polimero che adesso non formano un dominio a sé stante e di conseguenza avranno molta più difficoltà ad organizzarsi in una cella cristallina. Ne consegue un decremento della cristallinità del polimero, quindi un  $\Delta H$  di cristallizzazione, ma anche di fusione, più bassa rispetto a quella del polimero non compatibilizzato.

In un materiale idealmente compatibilizzato anche la temperatura di transizione vetrosa del PLA risentirebbe di un abbassamento, subendo la presenza del PCL come quella di un additivo a basso peso molecolare. Nei casi reali, tuttavia, questo è praticamente impossibile da ottenere.

La *figura 77* riporta tutti i risultati delle analisi *DSC* delle membrane ottenute:

- 80 % PLA e 20 % PCL, curva rossa;
- 80 % PLA e 20 % PCL + 2% wt di copolimero **D**, curva viola;
- 80 % PLA e 20 % PCL + 2% wt di copolimero **P**, curva blu;
- 80 % PLA e 20 % PCL + 2% wt di copolimero **C**, curva verde.

<b>Agente compatibilizzante</b>	<b>% PMMA-poli-BVB</b>	<b>% -OH liberi</b>
<b>D</b>	30-70	60
<b>P</b>	30-70	0
<b>C</b>	40-60	0

*Tabella 16, composizioni dei copolimeri usati per la compatibilizzazione*

In *tabella 17* sono riportati invece delle temperature di cristallizzazione e fusione del PLA (rispettivamente  $T_{cc}$  PLA e  $T_f$  PLA) e entalpie di cristallizzazione e fusione del PLA (rispettivamente  $\Delta H_{cc}$  PLA e  $\Delta H_f$  PLA).

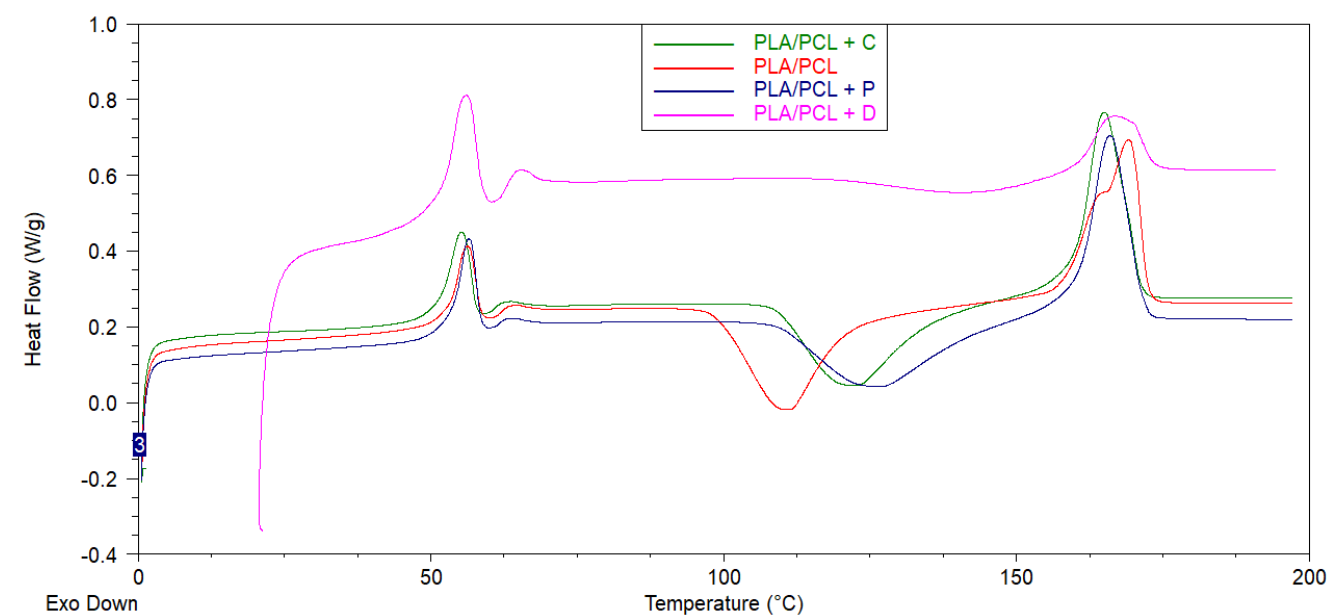


Figura 77, curve DSC delle membrane ottenute a confronto

	$T_{cc}$ PLA °C	$\Delta H_{cc}$ PLA J/g	$T_f$ PLA °C	$\Delta H_f$ PLA J/g
PLA/PCL	111,0	21,9	169,1	21,8
PLA/PCL + D	140,7	2,1	166,8	4,0
PLA/PCL + P	126,3	19,8	166,0	20,8
PLA/PCL + C	122,3	22,1	165,0	22,1

Tabella 17, dati relativi alle curve riportate in figura 78

I risultati riportati in *tabella 17* sono piuttosto chiari. L'agente compatibilizzante costituito da PMMA-*block*-poli-BVB con composizione molare rispettivamente del 30 e 70 % ha confermato quanto era già possibile affermare dall'analisi al *SEM*. Si nota che le entalpie di cristallizzazione e di fusione del PLA hanno subito un notevole decremento, passando rispettivamente da 21,9 a 2,1 J/g e da 21,8 a 4,0 J/g, evidenza di un'elevata diminuzione dell'ordine conformazionale di tale polimero avvenuto in seguito alla compatibilizzazione con il PCL. È variata, seppur non di molto anche la temperatura di cristallizzazione della fase PLA, passando da una media di 111 °C ad una di 140 °C circa. La temperatura di transizione vetrosa del PLA rimane pressoché invariata in tutti i casi analizzati.

Ne consegue che il copolimero sintetizzato, anche se non è completamente deproteggato dal gruppo benzilico, pare essere un buon agente compatibilizzante per la lega PLA/PCL.

Per quanto riguarda il copolimero avente la stessa composizione molare di quello appena illustrato ma completamente protetto dai gruppi benzilici, invece, i risultati non sono positivi come quelli ottenuti dal *SEM*. La morfologia del materiale era apparsa omogenea e priva di separazione di fase al microscopio elettronico a scansione, tuttavia non si notano decrementi significativi né sulle entalpie

di fusione e cristallizzazione né sulla temperatura di cristallizzazione del PLA. L'efficacia o meno di questo agente compatibilizzante andrebbe ulteriormente approfondita per confermare o smentire la l'ipotesi avanzata in precedenza, ovvero che anche il copolimero in cui il secondo blocco è interamente costituito da poli-BVB possa agire bene per la compatibilizzazione di PLA e PCL.

Per quanto riguarda il copolimero **C** non si notano sostanzialmente differenze fra i dati termici del *blend* che lo conteneva e quello che ne era privo, ma dati i risultati del *SEM* le aspettative non erano molte.

A causa delle tempistiche di scadenza del tirocinio, purtroppo, non ho avuto tempo a sufficienza per approfondire gli studi per quanto riguarda gli effetti compatibilizzanti dei copolimeri PMMA-*block*-poli-BVB e nemmeno per verificare se la composizione molare dei copolimeri abbiano un'influenza sulla compatibilizzazione. Sicuramente questi due aspetti saranno i primi ad essere presi in considerazione per il futuro, nel momento in cui il progetto di ricerca possa essere continuato e portato a termine.

## 6. Conclusioni

Durante il mio periodo di tirocinio presso il gruppo di ricerca di polimeri ho effettuato delle prove di sintesi per ottenere il 4-(benzilossi)vinilbenzene, monomero oggetto delle successive polimerizzazioni, attraverso metodi alternativi potenzialmente molto più efficienti della reazione di *Wittig* che però, se ritenuti interessanti, dovranno essere ulteriormente studiati in futuro in quanto a causa del poco tempo disponibile per la mia ricerca ho preferito porre l'attenzione sulla sintesi dell'agente compatibilizzante, affidandomi alla procedura precedentemente sviluppata da questo stesso gruppo di ricerca per la sintesi del monomero.

Ho effettuato uno *screening* sulle condizioni di reazione per ottenere mediante polimerizzazione anionica il copolimero poli-metilmetacrilato-*b*-poli-4-(benzilossi)vinilbenzene utilizzando al posto dell'4-(benzilossi)vinilbenzene lo stirene in quanto appartenenti alla stessa classe ed essendo lo stirene un monomero commerciale non aveva problemi di reperibilità. Da questo è emerso come i blocchi di stirene e di metilmetacrilato siano ottenibili in condizioni troppo diverse ed incompatibili tra loro portando ad una resa insignificante del prodotto desiderato.

Le prove di copolimerizzazione anioniche hanno anche evidenziato un'estrema sensibilità del sistema, in cui la minima presenza di aria può portare allo spegnimento della polimerizzazione, ed anche una ulteriore difficoltà nell'ottenimento del copolimero a blocchi: il secondo monomero deve essere aggiunto quando il primo si è consumato del tutto altrimenti il secondo blocco polimerico sarà un copolimero statistico dei due monomeri.

Per ovviare a questi problemi è stata messa a punto un'efficiente sintesi di polimerizzazione *RAFT* che richiede la formazione di un macro-iniziatore molto semplice da ottenere, con rese buone, partendo da reagenti commerciali e di facile reperibilità. La reazione di copolimerizzazione, a sua volta, non presenta particolari difficoltà e consente la formazione del copolimero a blocchi desiderato con rese più o meno elevate in funzione della quantità di solvente utilizzato purificabile semplicemente per riprecipitazione.

Lo scopo originario di questo lavoro di tesi era ottenere il copolimero poli-metilmetacrilato-*b*-poli-p-vinilfenolo per valutarne le potenzialità come agente compatibilizzante per acido poli-lattico e poli- $\epsilon$ -caprolattone, non del tutto raggiunto a causa della scarsa efficacia della reazione di deprotezione. Tutte le analisi effettuate sulle delle membrane formate con l'aggiunta del copolimero a blocchi sintetizzato presentante i gruppi ossidrilici parzialmente deprotetti hanno evidenziato una buona efficacia di tale materiale come agente compatibilizzante. Dati piuttosto positivi sono stati forniti

dall'analisi termica *DSC* da cui si è notata un forte decremento di cristallinità del PLA, segno dell'avvenuta compatibilizzazione.

Il fatto che il copolimero a blocchi abbia svolto la funzione di compatibilizzante pur non essere completamente deprotetto ha lasciato inizialmente pensare che anche il copolimero PMMA-*block*-poli-BVB potesse essere usato per questo scopo. I risultati delle analisi al *SEM* e *FT-IR* hanno avvalorato quest'ultima ipotesi, in cui specialmente per il copolimero **P** (*tabella 13*) non si erano notate significative differenze dai campioni ottenuti con il compatibilizzante parzialmente deprotetto. Le analisi *DSC*, però, non hanno evidenziato grandi variazioni nelle proprietà termiche del materiale finale.

In futuro bisognerà approfondire quest'aspetto per confermare o smentire definitivamente l'efficacia anche del copolimero PMMA-*block*-poli-BVB come agente compatibilizzante.

Per avere una ricerca completa sarà anche necessario sintetizzare nuovi copolimeri a blocchi a diversa composizione molare per verificare se essa abbia un'influenza sulla compatibilizzazione e riuscire a deproteggerli completamente dai gruppi benzilici, così da poter fare il paragone dell'efficacia dei copolimeri protetti con quelli deprotetti.



## 7. Parte sperimentale

### 7.1 Sintesi di 1-(benzilossi)-4-bromobenzene

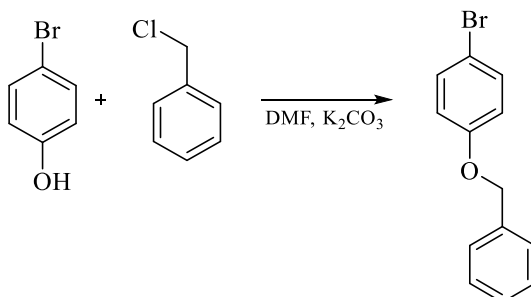


Figura 78, schema di reazione per la sintesi di 1-(benzilossi)-4-bromobenzene

6,23 grammi (36 mmol) di bromofenolo sono sciolti in 25 mL di DMF e posti in un pallone da 250 mL. Vengono poi aggiunti 3,4 mL (29,5 mmol) di benzilcloruro e 6,23 grammi di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro, ottenuto tenendolo in stufa a 105°C per almeno una notte.

La miscela di reazione è scaldata a 60 °C e tenuta in agitazione per almeno 24 h.

Successivamente alla miscela vengono aggiunti 150 mL di acetato di etile ed un uguale di quantità di acqua distillata. La fase organica viene lavata complessivamente 5 volte con acqua distillata per rimuovere la DMF e successivamente viene sottoposta a lavaggi con acqua basica contenente NaOH 1 M per rimuovere il bromofenolo in eccesso.

La soluzione di acetato di etile viene così seccata su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ed evaporata, ottenendo un solido bianco.

Resa 60 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) (ppm riferiti al TMS) δ = 7,31-7,43 (m, 7H, ArH), 6,83-6,87 (dd, 2H, ArH), 5,04 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>)

## 7.2 Sintesi di 4-(benzilossi)vinilbenzene mediante coupling

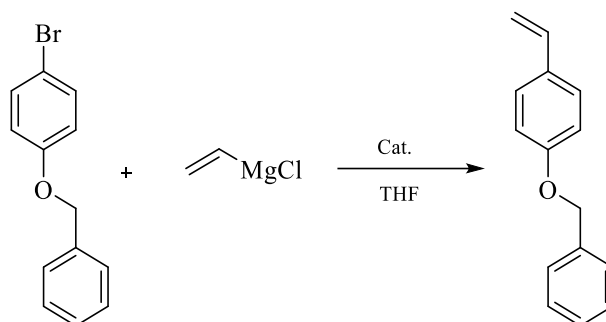


Figura 79, schema di sintesi di 1-(benzilossi)-4-vinilbenzene mediante coupling

Un pallone a 3 colli viene messo in stufa insieme ad un gocciolatore a 105°C per almeno una notte. Il pallone viene successivamente prelevato e tenuto sotto costante flusso di azoto per espellere l'aria al proprio interno. Successivamente viene inserito 1 g di 1-(benzilossi)-4-bromobenzene (3,8 mmol) all'interno del pallone e sciolto in 10 mL di THF anidro.

Il solvente anidro è stato ottenuto distillando il THF in presenza di Na, K e benzofenone.

Viene poi aggiunta una punta di spatola del catalizzatore (utilizzando in tre distinte prove Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, PdCl<sub>2</sub> e PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), il pallone a 3 colli viene tappato mantenendo il flusso di azoto e posto in bagno di alcol denaturato e azoto liquido a -78°C.

5 mL di soluzione di vinilmagnesio-cloruro in THF 1,7 M (8,5 mmol) vengono prelevati sotto azoto ed aggiunti al pallone attraverso il gocciolatore, anch'esso mantenuto sotto flusso di N<sub>2</sub>. Viene utilizzato un forte eccesso di reagente di Grignard per assicurarsi di avere abbastanza reagente considerando che il titolo della soluzione potrebbe essere diminuito nel tempo.

La miscela viene tenuta a -78°C per mezz'ora per poi essere lasciata una notte a T ambiente.

In queste condizioni la reazione non ha portato alla formazione di alcun prodotto.

### 7.3 Sintesi di 1-(benzilossi)-4-benzaldeide

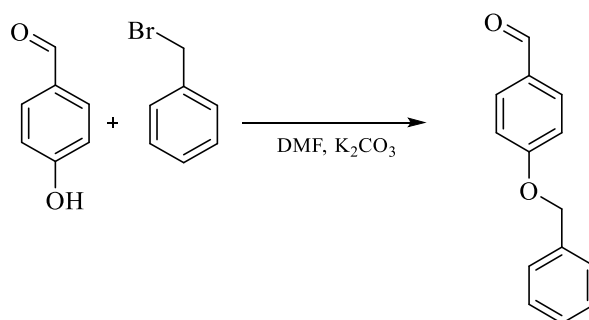


Figura 80, schema di sintesi di 1-(benzilossi)-4-benzaldeide

In un pallone da 250 mL vengono messi 15,1 g (0,124 mol) di 4-idrossibenzaldeide che vengono solubilizzati in 100 mL di DMF.

Vengono poi aggiunti, sotto agitazione, 22,1 g di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anidro e 16,0 mL (0,135 mol) di benzilbromuro. La reazione viene condotta per 5 ore a 60°C a riflusso, dotando di refrigerante il pallone contenente la miscela. Al termine alla miscela di reazione viene aggiunta acqua distillata e viene eseguita un'estrazione con etile acetato lavando la fase organica con una soluzione satura di NaCl. La soluzione di acetato di etile viene poi anidrificata con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ed il solvente viene fatto evaporare. Il prodotto risultante viene lavato con n-esano e filtrato.

Resa di reazione: 65%

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) (ppm riferiti al TMS) δ 9,89 (s, 1H, HC=O), 7,84 (d, 2H, ArH), 7,33-7,46 (m, 5H, BnArH), 7,08 (d, 2H, ArH), 5,15 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>)

## 7.4 Sintesi di 4-(benzilossi)vinilbenzene tramite reazione di Wittig

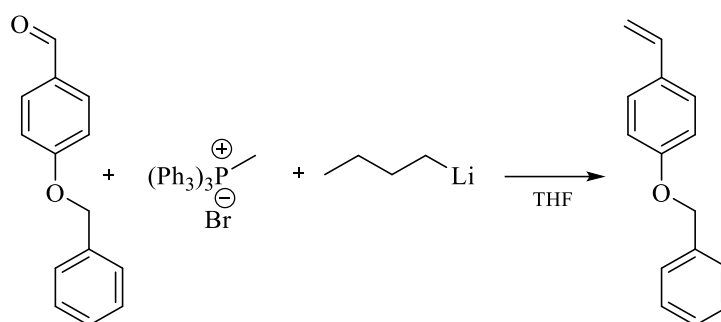


Figura 81, schema di sintesi di 1-(benzilossi)-4-vinilbenzene mediante reazione di Wittig

In un pallone a tre colli da 250 mL, sotto atmosfera inerte di azoto si aggiungono 15 mL (24 mmol) di una soluzione 1,6 M di n-butil-litio in esano ad una soluzione di 8,57 g (24 mmol) di metiltrifenilfosfonio bromuro (Ph<sub>3</sub>PMeBr) in 30 mL di THF anidro. L'aggiunta dell'n-butil-litio viene effettuata mantenendo la temperatura a -10 °C utilizzando un bagno di ghiaccio e sale. La miscela viene tenuta a freddo per 15 minuti per poi essere posta a temperatura ambiente, successivamente si aggiunge tramite un gocciolatore, anch'esso mantenuto sotto flusso di azoto, una soluzione di 5 g (23,6 mmol) di 4-(benzilossi)benzaldehyde in 70 mL di THF anidro. La reazione di Wittig è condotta per due ore.

Dopo questo tempo viene aggiunta alla miscela di reazione acqua distillata e diclorometano, estraendo la fase organica e lavandola 3 volte con acqua.

La fase di diclorometano viene anidrificata su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e successivamente portata a secchezza facendo evaporare il solvente.

Il solido giallino ottenuto viene purificato attraverso colonna cromatografica utilizzando una fase eluente completamente quale n-esano o etere di petrolio.

Il prodotto purificato è un solido bianco.

Resa di reazione: 40 %.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) (ppm riferiti al TMS) δ 7,1-7,4 (m, 7H, ArH), 6,8-7,0 (m, 2H, ArH), 6,5-6,8 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5,6-5,7 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5,0-5,1 (dd, 1H, CH=CH<sub>2</sub>) 5,0 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>).

## 7.5 Sintesi di poli-stirene mediante polimerizzazione anionica

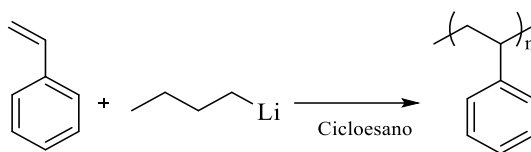


Figura 82, schema di polimerizzazione di stirene con meccanismo anionico

Lo stirene è distillato su calcio idruro a pressione ridotta e conservato in frigorifero sotto atmosfera inerte e con setacci molecolari.

Per la polimerizzazione dello stirene uno *Schlenk* è posto in stufa a 105 °C per almeno una notte e mantenuto sotto flusso costante di azoto una volta tolto dalla stufa, successivamente viene chiuso con un tappo con membrana forabile. All'interno del contenitore vengono aggiunti 7 mL di cicloesano anidro, ottenuto distillandolo in presenza di benzofenone e Na.

2 mL di stirene vengono prelevati sotto azoto e aggiunti usando una siringa all'interno dello *Schlenk* attraverso la membrana forabile. La miscela è posta a 0°C e successivamente vengono aggiunti 0,07 mL di una soluzione di BuLi 2,5 M in esano, prelevati sempre sotto azoto.

La miscela assume immediatamente una colorazione rossa intensa, segno dell'avvenuta formazione dei carbanioni. Passate due ore la colorazione diventa più tenue fino a scomparire. La soluzione viene quindi sgocciolata in metanolo nel quale il polistirene precipita sottoforma di solido bianco.

Il prodotto ottenuto viene nuovamente sciolto in pochi mL THF e riprecipitato in metanolo per rimuovere l'eventuale stirene non reagito.

Resa di reazione: > 90 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm riferiti al TMS)  $\delta$  6,9-7,2 (bs, 3H, ArH), 6,3-6,7 (bs, 2H, ArH) 0,40-2 (bs, 3H, AlifH)

## 7.6 Sintesi di poli-metilmetacrilato mediante polimerizzazione anionica

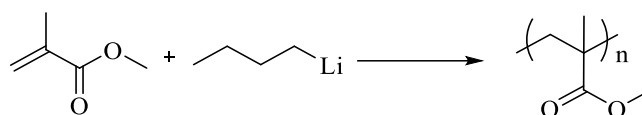


Figura 83, schema di polimerizzazione del metilmetacrilato per via anionica

Una *Schlenk* anidrificata in stufa a  $105^\circ\text{C}$  per almeno una notte è stata posta sotto flusso costante di  $\text{N}_2$  e dotata di tappo con membrana forabile e al suo interno sono stati posti 7 mL di THF anidro insieme a 1,5 mL di MMA anidro. La soluzione è stata portata a  $-40^\circ\text{C}$  mediante bagno di alcol denaturato ed azoto liquido per poi procedere all'aggiunta di 0,05 mL di BuLi (soluzione 2,5 M in esano). La soluzione rimane incolore e dopo due ore viene sgocciolata in metanolo senza però ottenere nessun precipitato, fattore che evidenzia che le condizioni scelte per la polimerizzazione del monomero non sono idonee.

La reazione è stata ripetuta nel medesimo modo aggiungendo prima dell'iniziatore anionico anche 0,025 mL di 1,1-difeniletilene (DPE) e solo successivamente 0,05 mL. Anche in questo caso la precipitazione in metanolo non porta risultati ed è quindi stata effettuata una terza prova di omopolimerizzazione.

In quest'ultimo caso non è stato aggiunto il DPE e l'iniziatore anionico è stato cambiato, utilizzando ter-butossido di sodio, prodotto direttamente in situ aggiungendo alla miscela di reazione 0,025 mL di ter-butanolo e una punta di spatola di sodio.

Anche questa prova ha dato esito negativo.

Sono state allora eseguite ulteriori prova, andando innanzitutto a variare la temperatura.

All'interno della vetreria anidrificata sono stati aggiunti 1,5 mL di MMA e 7 mL di THF e la soluzione portata a  $-78^\circ\text{C}$  mediante bagno di alcol denaturato e azoto liquido, temperatura alla quale sono stati aggiunti 0,07 mL di soluzione 2,5 M di BuLi (in esano). Anche questa prova a bassissima temperatura non ha consentito la sintesi del PMMA.

Infine è stata attuata una nuova procedura per provare a polimerizzare per via anionica il metilmetacrilato.

Uno *Schlenk* è stato lasciato in muffola a  $300^\circ\text{C}$  per una notte e posto in stufa a  $105^\circ\text{C}$  la mattina seguente. Tolto dalla stufa è stato posto inizialmente sotto flusso costante di azoto per poi essere sottoposto a 3 cicli di vuoto-azoto per eliminare tutta l'aria residua al suo interno. Una volta che il contenitore si è raffreddato è stato possibile aggiungere, sempre mediante la membrana forabile del tappo, 1,5 mL di MMA anidro e 12 mL di toluene anidrificato mediante distillazione in

presenza di Na e benzofenone. La miscela è stata portata a  $-78^{\circ}\text{C}$ , sempre grazie ad un bagno di alcol denaturato e azoto liquido. Raggiunta la temperatura desiderata sono stati inseriti 0,33 mL di BuLi (2,5 M in esano); la soluzione è rimasta incolore. Trascorse due ore la miscela è stata precipitata in metanolo ottenendo un solido bianco, purificato anch'esso mediante riprecipitazione in metanolo da THF.

La caratterizzazione ha confermato l'avvenuta formazione del poli-metilmetacrilato con una resa del 67 %.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm riferiti al TMS)  $\delta = 3,6-3,7$  (bs, 3H,  $\text{OCH}_3$ )  $0,40-2$  (bs, 5H, *AlifH*)

## 7.7 Prove di sintesi copolimeri a blocchi PMMA-*block*-PS per via anionica

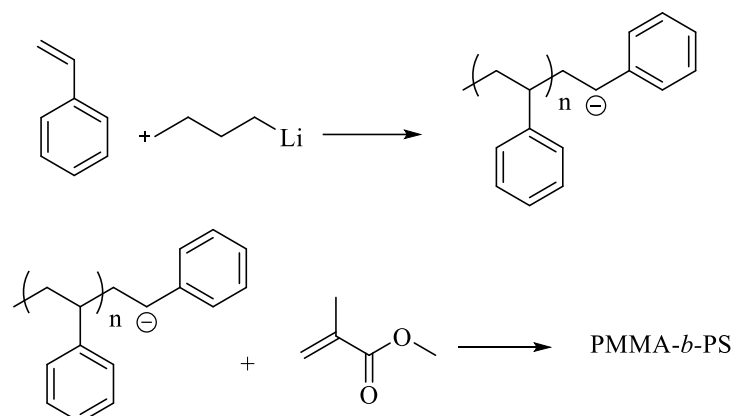


Figura 84, schema di copolimerizzazione a blocchi per via anionica

Le procedure di anidificazione della vetreria e dei solventi sono state le medesime illustrate precedentemente.

Sono stati prelevati sotto azoto 2 mL di stirene ed aggiunti all'interno di uno *Schlenk* dotato di tappo con membrana perforabile per poi essere disciolti in 7 mL di cicloesano anidro.

Una volta posta la miscela a 0°C sono stati inseriti anche 0,07 mL di soluzione 2,5 M di BuLi in esano. Immediatamente la soluzione assume il colore rosso intenso già osservato in precedenza. Dopo 1,5 h, prima che sparisca la colorazione, vengono aggiunti perforando la membrana del tappo anche 2 mL di metilmetacrilato. La soluzione diventa immediatamente incolore, possibile segno che la polimerizzazione si sia spenta al momento dell'aggiunta del secondo monomero.

Trascorsa un'altra ora e mezzo la miscela è stata gocciolata in metanolo ed il solido bianco ottenuto nuovamente disciolto in THF e poi riprecipitato per purificare il prodotto dai monomeri non reagiti.

Dalla caratterizzazione NMR è emerso che la copolimerizzazione non sia avvenuta, il metilmetacrilato non è riuscito a polimerizzare ed anzi ha spento la polimerizzazione dello stirene. Il solido ottenuto è soltanto polistirene. Il medesimo risultato si è ottenuto cambiando solvente ed utilizzando THF anidro.

Ripetendo le prove in cicloesano e usando del metil-metacrilato nuovamente distillato su CaH<sub>2</sub> e conservato sotto azoto con setacci molecolari la situazione non migliora, il copolimero non si forma e si ottiene soltanto polistirene.

Una volta capito che le condizioni ideali per la sintesi del PMMA richiedono temperature molto basse e condizioni estremamente anidre è stata provata una nuova procedura.



Lo *Schlenk* di reazione è stato lasciato una notte in muffola a 300°C e successivamente posto in stufa a 105°C prima di essere sottoposto a 3 cicli di vuoto-azoto.

Al suo interno sono stati inseriti 1,5 mL di stirene anidro e 15 mL di toluene anidro. La miscela è stata posta a 0°C, sono stati aggiunti 0,33 mL di BuLi e la reazione è stata condotta in queste condizioni per 30 minuti. Trascorso il tempo indicato la temperatura è stata ulteriormente abbassata a -78°C e passata un'ulteriore mezz'ora sono stati aggiunti 1,5 mL di MMA anidro.

La reazione è stata spenta una volta passata un'ora dall'aggiunta del secondo monomero mediante precipitazione in metanolo. È stato ottenuto un solido bianco in piccola quantità, dall'analisi *FT-IR* è stato possibile confermare che la sua struttura contiene sia i gruppi stirenici che metacrilici.

### 7.8 Sintesi macro-iniziatore per polimerizzazione RAFT

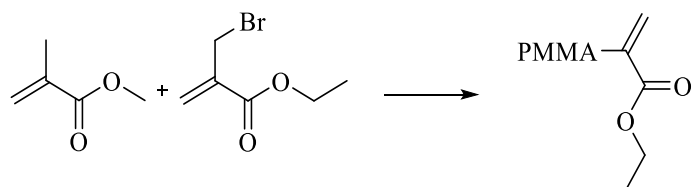


Figura 85, schema di sintesi per il macro-iniziatore

Durante il tirocinio sono stati sintetizzati due macro-iniziatori per effettuare la polimerizzazione con un meccanismo *RAFT*. La procedura è la medesima per entrambi gli iniziatori, differiscono solo la quantità e i rapporti tra i reagenti utilizzati. La *tabella 18* riporta le condizioni utilizzate come descritto nei capitoli precedenti di questo lavoro di tesi.

Procedura	MMA	AIBN	THF	EBMA	[MMA]/[EBMA]	RESA
Rizzardo	5 mL	7,7 mg	1,5 mL	10 µL	624	98 %
Yamada	8 mL	16 mg	20 mL	0,1 mL	100	28 %

Tabella 18, condizioni di reazione per ottenere i macro-iniziatori

Uno *Schlenk* è stato tenuto in stufa a 105°C per almeno 3h ed è stato poi posto sotto flusso di azoto. In queste condizioni sono stati aggiunti nell'ordine il metilmetacrilato, il solvente, il 2-etil(bromometil)-acrilato (EBMA) ed infine l'iniziatore, AIBN.

Lo *schlenk* è stato chiuso sotto azoto e posto in bagno di azoto liquido per congelare il contenuto. Quando la miscela era completamente congelata, mantenendo il contenitore chiuso, è stato

applicato il vuoto fino a che la miscela non ha cominciato a scongelarsi ed emettere bollicine. A questo punto il contenitore è stato chiuso e mantenuto quindi sotto vuoto statico fino a completa liquefazione del contenuto. Una volta che tutto il liquido si è riformato è stato nuovamente congelato per re-iniziare la procedura, applicata per un totale di 3 volte.

Questi passaggi sono necessari ed efficaci per rimuovere l'aria all'interno del contenitore, così da impedire lo spegnimento della polimerizzazione radicalica.

Effettuato l'ultimo passaggio sotto vuoto dinamico lo *schlenk* è stato chiuso e mantenuto sotto vuoto statico fino a che la miscela al suo interno non ha raggiunto la temperatura ambiente. Raggiunta questa condizione il contenitore è stato posto sotto agitazione in bagno riscaldato a 60 °C per almeno 12 h. Il contenuto dello *schlenk* è poi stato versato in metanolo e il polimero precipitato è stato raccolto, successivamente ridisciolto in THF e riprecipitato nuovamente in metanolo al fine di rimuovere il monomero non reagito e gli oligomeri presenti.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) (ppm riferiti al TMS) δ= 6,2 (s, CH=C) 5,5 (s, CH=C) 4,3 (q, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) 3,6-3,7 (bs, 3H, OCH<sub>3</sub>) 0,40-2 (bs, 8H, AlifH)

## 7.9 Prove di sintesi copolimeri a blocchi PMMA-*block*-PS con meccanismo RAFT

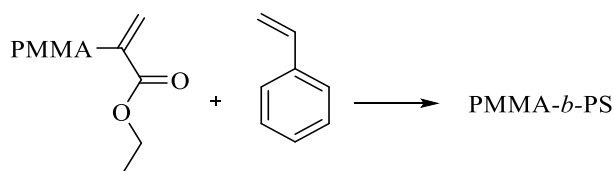


Figura 86, schema di sintesi di PMMA-*b*-PS con meccanismo RAFT

Per verificare che la sintesi *RAFT* sia attuabile usando l'1-(benzilossi)-4-vinilbenzene sono state fatte delle prove utilizzando al suo posto lo stirene. Le diverse prove differiscono tra loro per i rapporti tra i reagenti ed il solvente, verificando eventuali differenze sull'efficienza della reazione svolgendola in soluzione o in massa. La procedura è tuttavia la medesima per le differenti prove. La quantità dei reagenti utilizzati sono riportati in *tabella 19*.

Procedura	Macro-CTA	THF	AIBN	Stirene	Temperatura	Resa
Rizzardo	1,7 g	/	2,8 mg	10 mL	80 ° C	70 %
Rizzardo	0,85 g	10 mL	1,4 mg	5 mL	60 ° C	21 %
Yamada	0,5 g	10 mL	8 mg	4 mL	60 ° C	19 %

Tabella 19, condizioni di copolimerizzazione

All'interno dello *schlenk* precedentemente anidrificato è stato posto il solvente (se la polimerizzazione è stata attuata in soluzione) e la quantità indicata di stirene.

Successivamente è stato pesato il giusto quantitativo di macro-iniziatore indicato dalla *tabella 19* ed è stato aggiunto alla miscela di reazione previa fine triturazione utilizzando un mortaio ed un pestello di ceramica. Questo passaggio è fondamentale per riuscire a facilitare la solubilizzazione dell'iniziatore all'interno del solvente o del monomero consentendo l'ottenimento di polimeri con polidispersione relativamente bassa. L'iniziatore radicalico viene aggiunto per l'ultimo, dopodiché la miscela è sottoposta ai cicli di congelamento sotto vuoto come spiegato nella sezione precedente.

Per le prove di polimerizzazione in massa è stato possibile mantenere la miscela di reazione a 80°C mentre quelle fatte in soluzione non possono superare i 60°C per via del punto di ebollizione del solvente. Tutte le prove sono state lasciate reagire almeno 12 ore.

Trascorso il tempo indicato la miscela di reazione è stata portata all'evaporatore rotante (per concentrarla e facilitarne la precipitazione) e gocciolata in metanolo ottenendo un solido bianco.

Il prodotto ottenuto è stato nuovamente disciolto in THF e riprecipitato in metanolo per rimuovere le impurità ed eventuale stirene non reagito.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) (ppm riferiti al TMS) δ 6,9-7,2 (bs, 3H, ArH), 6,3-6,7 (bs, 2H, ArH), 3,6-3,7 (bs, 3H, OCH<sub>3</sub>) 0,40-2 (bs, 8H, AlifH)

## 7.10 Sintesi di poli-metilmetraccrilato-*block*-poli-4-(benzilossi)vinilbenzene meidante meccanismo *RAFT*

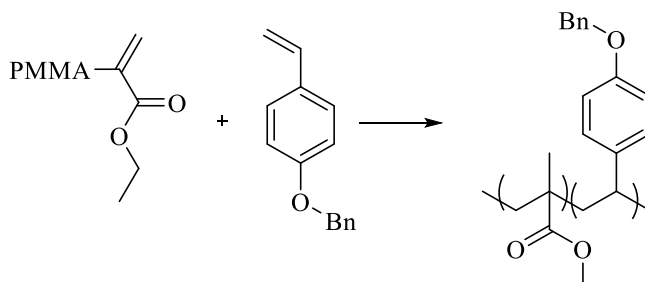


Figura 88, sintesi dell'agente compatibilizzante protetto

Verificata l'efficacia della polimerizzazione utilizzando la sintesi *RAFT* è stato prodotto anche il copolimero necessario per lo scopo di questo lavoro di tesi, il poli-metilmetraccrilato-*block*-poli-1-(benzilossi)-4-vinilbenzene.

Anche in questo sono state effettuate numerose reazioni, che hanno la procedura comune ma differiscono per quantità e rapporti fra i reagenti e tempo di conduzione della reazione.

Per tutte le copolimerizzazioni è stato usato il macro-iniziatore ottenuto mediante la sintesi di Yamada<sup>27</sup>.

Reazione	Macro- CTA	1-(benzilossi)-4- vinilbenzene	THF	AIBN	T	Resa	Tempo di reazione
1	0,15 g	1 g	5 mL	4 mg	60 °C	15 %	48 h
2	0,2 g	1 g	2,3 mL	4 mg	60 °C	42 %	48 h
3	0,3 g	1 g	2 mL	4 mg	60 °C	58 %	96 h

Tabella 20, condizioni di reazione per ottenere PMMA-*b*-PVB

Dato che il monomero 1-(benzilossi)-4-vinilbenzene è un solido non è stato possibile effettuare la polimerizzazioni in massa che nel caso di utilizzo dello stirene aveva dato i risultati migliori.

Nello *schlenk* anidro è stato posto il solvente, il 1-(benzilossi)-4-vinilbenzene e il macro-iniziatore anche in questo caso finemente macinato. Aggiunto l'iniziatore e sottoposta la miscela ai cicli di congelamento sotto vuoto il contenitore è stato tenuto in bagno di 60°C per il tempo indicato dalla Tabella 20.

Per quanto riguarda la polimerizzazione indicata nella prima riga è stato necessario provvedere ad una concentrazione della miscela prima di procedere con la precipitazione in metanolo, mentre per le altre non è stato un passaggio necessario in quanto le rispettive miscele erano già concentrate a sufficienza.

È stato così ottenuto un solido bianco che è stato ridisciolti in THF e riprecipitato in MeOH..

La struttura a blocchi del copolimero ottenuto è stata confermata dalla analisi effettuate ed illustrate nei capitoli precedenti.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm riferiti al TMS)  $\delta$  7,2-7,4 (bs, 5H, ArH), 6,3-6,8 (bs, 4H, ArH), 4,8-5,1 (bs, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,6-3,7 (bs, 3H,  $\text{OCH}_3$ ) 0,40-2 (bs, 8H, AlifH)

### 7.11 Sintesi di poli-metilmetracrilato-*block*-poli-p-vinilfenolo

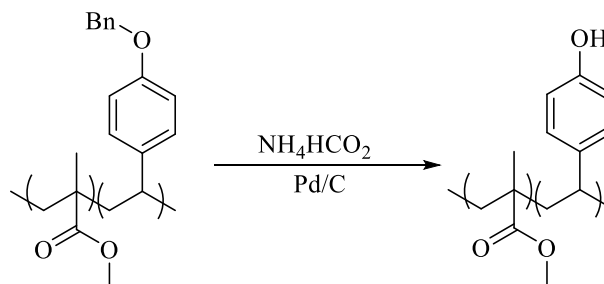


Figura 90, schema della reazione di deprotezione

Una volta ottenuto il copolimero a blocchi protetto è necessario un passaggio di deprotezione per ottenere i gruppi ossidrilici liberi.

In base alla quantità di copolimero ottenuto nelle 3 polimerizzazioni effettuate sono state condotte 3 reazioni di deprotezione che differiscono per la quantità dei reagenti utilizzati ma non per il rapporto fra di essi. In *tabella 18* il numero della reazione indicato corrisponde al prodotto ottenuto dalla copolimerizzazione presentante il medesimo numero in *tabella 21*.

Reazione	Copolimero	Formiato di ammonio	THF	MeOH	Resa	Tempo di reazione
<b>1</b>	80 mg	1 g	15 mL	15 mL	Tracce	45 h
<b>2</b>	500 mg	4 g	30 mL	60 mL	100 mg	56 h
<b>3</b>	750 mg	6 g	50 mL	90 mL	120 mg	72 h a 60°C poi 96 h a T ambiente

Tabella 21, condizioni di reazione della deprotezione dei vari copolimeri ottenuti

Il copolimero viene sciolto in THF e posto in un pallone da 250 mL successivamente viene aggiunto il formiato di ammonio disciolto in metanolo. Il tutto è stato posto in un bagno ad olio preriscaldato a 60 °C.

Infine vengono inserite due punte di spatola di catalizzatore, palladio su carbone al 10 %.

Dopo il tempo indicato in *tabella 21* la miscela di reazione è stata filtrata per rimuovere il catalizzatore metallico e concentrata all'evaporatore rotante. Deve essere fatto evaporare quasi tutto il solvente, lasciandone al massimo 1-2 mL altrimenti non si riesce a precipitare il polimero. In questo passaggio la precipitazione non è fatta in MeOH bensì in acqua. Il prodotto di reazione, se la miscela è stata concentrata abbastanza forma una pellicola sullo strato di acqua superficiale ed è molto facile da raccogliere. Nel caso in cui la miscela fosse più diluita il polimero potrebbe precipitare sottoforma di un solido molto fine, difficile da filtrare e che rischia di non poter essere recuperato.

Il solido bianco così ottenuto è posto in stufa a 70°C fino a completa essiccazione.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, in CDCl<sub>3</sub>) (ppm riferiti al TMS) δ 9,0 (bs, 1H, OH) 6,3-6,8 (bs, 4H, ArH), 4,8-5,1 (bs, 2H, OCH<sub>2</sub>), 3,6-3,7 (bs, 3H, OCH<sub>3</sub>) 0,40-2 (bs, 8H, AlifH)

## 8. Bibliografia

[1] Castillo Martinez F. A., Balciunasa E. M., Salgado J.M., Domínguez Gonzalez J.M., Converti A. and Oliveira R. P., “Lactic acid properties, applications and production: A review”. Trends in Food Science & Technology, 2013, 30, 70-83.

[2] <https://www.polimerica.it/articolo.asp?id=20965>.

[3] Pia Skoczinski, Raj Chinthapalli, Michael Carus, Wolfgang Baltus, Doris de Guzman, Harald Káb, Achim Raschka, Jan Ravenstijn. “Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019-2024”. January 2020. Michael Carus, Nova Institute.

[4] Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities and Trends 2017-2022. Authors: Raj Chinthapalli, Michael Carus, Wolfgang Baltus, Doris de Guzman, Harald Káb, Achim Raschka, Jan Ravenstijn, May 2018. Nova Institute.

[5] <https://www.smart-trash-eduformat.com/pla-caratteristiche.html#>.

[6] Letizia Cruciani, Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria dei Materiali, 2013. “Sintesi, modifica e caratterizzazione di polimeri da fonti rinnovabili”. Università di Bologna.

[7] Moon S.I., Lee C.W., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y. “Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: an alternative route to poly-(L-lactic acid) with high molecular weight”. Polymer, 42(11), 5059-5062, 2001.

[8] Garlotta. “A Literature Review of Poly-(Lactic Acid)”. Journal of Polymers and the Environment, Vol. 9, No. 2, April 2001 (q 2002).

[9] P.R. Gruber, E.S. Hall, J.H.Kolstad, M. L. Iwen, R. D. Benson, R. L. Borchadt. US5142023 (1992).

[10] Erwin T.H. Vink<sup>1</sup>, David A. Glassner, Jeffrey J. Kolstad, Robert J. Wooley, Ryan P. O'Connor. "The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production". Gen Publishing Inv., a Mary Ann Liebert Inc. Company. Vol. 3. No 1. Spring 2007, Industrial Biotechnology.

[11] <https://www.xpolymers.it/pcl.html>.

[12] <https://stampoin3d.blogspot.com/2016/05/pcl-policaprolattone-filamento-per.html>.

[13] <https://www.filoprint.it/209-pcl-100-policaprolattone>.

[14] Loris Martinetti, tesi di laurea sperimentale. "The effect of poly(lactide)-poly(carbonate) based block copolymers on the morphology and crystallization of double crystalline poly(lactide)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends". LM in chimica industriale, università di Bologna. Anno accademico 2015-2016.

[15] Utracki, L. A., & Wilkie, C. A. "Polymer blends handbook"(Vol. 1, p. 2). Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. (Eds.). (2002).

[16] S. Thomas, Y. Grohens, and P. Jyotishkumar. "Characterization of Polymer Blends". Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany. 2015.

[17] Elisabetta Orfei. Tesi in laurea triennale di chimica industriale. "Sintesi e caratterizzazione di copolimeri di metil metacrilato e 4-vinilfenolo", Anno accademico 2018-2019.

[18] Loris Giorgini, Tiziana Benelli. "Polimerizzazioni radicaliche controllate/viventi: polimerizzazione radicalica mediante disattivazione (controllata) reversibile [(controlled) reversible deactivation radical polymerization RDRP]. XXXIII Convegno Scuola AIM La sintesi dei polimeri.

[19] Le T. P., Moad G., Rizzardo E. "Polymerization with living characteristic". WO 98/01478. 15/01/1998.



[20] Saverio Russo, Unità di Ricerca INSTM *c/o*. Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova.

Jenny Alongi. Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, sede di Alessandria. “Le Polimerizzazioni Ioniche”. XXXIII Convegno Scuola AIM La sintesi dei polimeri.

[21] Nikolai A. Bumagin, Elena V. Luzikova. “Palladium catalyzed cross-coupling reaction of Grignard reagents with halobenzoic acids, halophenols and haloanilines”. *Journal of organic Chemistry* 532 (1997)271-273.

[22] Yanfen Huang, Xinghai Liu, Fangfang Zhang, Jinfeng Dong<sup>1</sup>, Yunbai Luo and Chi Huang. “Living anionic polymerization of a block copolymer and the preparation of superhydrophobic surfaces based on the method of phase separation”. *Polymer Journal* (2013) 45, 125–128.

[23] Zheng Li, Jianding Chen, Guijin Zou, Tongyuan Zhang, Dafu Wei, Xiang Xu, Yong Guan and Anna Zheng. “A controlled synthesis method of alkyl methacrylate block copolymers via living anionic polymerization at ambient temperature”. *RSC Advances.*, 2019, 9, 16049.

[24] Zheng Li, Jianding Chen, Ling Su, Bin Zou, Pengfei Zhan, Yong Guan and Anna Zheng. “A controlled synthesis method of polystyrene-*b*-polyisoprene-*b*-poly(methyl methacrylate) copolymer *via* anionic polymerization with trace amounts of THF having potential of a commercial scale”. *RCS Advances.*, 2017, 7, 9933.

[25] D. Braun, M Rehahn, H. Ritter, B. Voit. “Polymer synthesis: theory and practice”. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.

[26] E. Rizzardo, G. Moad, San H. Thang. “Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis”. *Polymer*, 49 (2008) 1079-1131.

[27] B. Yamada, E. Kato, S. Kobatake, T. Otsu. “Preparation of poly(methyl methacrylate) macromonomer by radical polymerization in the presence of methyl  $\alpha$ -(bromomethyl)acrylate and copolymerization of the resultant macromonomer”. *Polymer Bulletin* 25, 423-430 (1991).

[28] J. J. Chang, a H. i Niino, S. Chatanib and A. Goto. “Synthesis of block copolymers using poly(methyl methacrylate) with unsaturated chain end through kinetic studie”. *Polymer. Chemistry.*, 2019, 10, 5617

