

**Alma Mater Studiorum – Università di Bologna**

---

**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

### **Nuovi copoliesteri statistici cicloalifatici contenenti acido canforico per applicazioni nel food packaging**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Gianfranco Burzotta

**RELATORE**

Prof.ssa Nadia Lotti

**CORRELATORI**

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

Dr.ssa Michelina Soccio

Dr.ssa Giulia Guidotti

---

**Anno Accademico 2019-2020**

---

## SOMMARIO

<b>CAPITOLO 1: INTRODUZIONE</b>	<b>3</b>
1.1 Materiali polimerici: Generalità	3
1.1.1 Struttura molecolare	4
1.2 Tecniche di sintesi	7
1.3 Proprietà principali dei materiali polimerici	9
1.3.1 Copolimeri: Caratteristiche e proprietà	23
1.4 Principali Commodities termoplastiche	27
1.4.1 PE	27
1.4.2 PP	28
1.4.3 PS	28
1.4.4 PVC	29
1.4.5 PET	30
1.5 Produzione ed utilizzo delle materie plastiche	32
1.4.1 Packaging	33
1.6 Impatto ambientale	36
1.6.1 Raccolta e differenziazione	39
1.6.2 Riciclo	41
1.6.3 Biodegradabilità e compostaggio	44
1.7 Biopolimeri	46
1.7.1 I Poliesteri	49
1.7.1 PLA	49
1.7.2 PHA	50
1.7.3 Poliesteri da Acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)	51

1.7.4 Polimeri a base di (1R,3S)-(+)-Acido Canforico	53
1.7.5 Polimeri a base di Acido 1,4-cicloesandicarbossilico	54
<b>CAPITOLO 2: SCOPO DEL LAVORO</b>	57
<b>CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI</b>	59
3.1 Materiali	59
3.2 Sintesi dei copolimeri P(BC <sub>n</sub> EBC <sub>m</sub> )	61
3.3 Caratterizzazione	64
3.3.1 Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)	64
3.3.2 Cromatografia a Permeazione su Gel (GPC)	66
3.3.3 Stampaggio film per pressofusione	68
3.3.4 Analisi Termogravimetrica (TGA)	69
3.3.5 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)	71
3.3.6 Analisi Diffrattometrica a Raggi X (WAXS)	73
3.3.7 Prove Meccaniche (Stress-Strain)	75
3.3.8 Prove di Permeabilità ai Gas	77
<b>CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE</b>	79
4.1 Caratterizzazione molecolare	79
4.2 Caratterizzazione termica e strutturale	81
4.3 Caratterizzazione meccanica	90
4.4 Proprietà barriera	92
<b>CAPITOLO 5: CONCLUSIONI</b>	95
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	97

# CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

## 1.1 Materiali polimerici: Generalità

I materiali polimerici sono composti ad elevato peso molecolare, costituiti generalmente da un'unità ripetitiva, derivante dai monomeri, che si ripete migliaia di volte all'interno della struttura molecolare. Tali materiali possono essere sia di origine naturale che di origine sintetica: i polimeri di origine naturale sono stati utilizzati fin dall'antichità, basti pensare ad esempio alle fibre di cotone, lana o seta utilizzate per la fabbricazione di vestiti, al corno usato per la fabbricazione di utensili e monili, alle resine naturali presenti nelle prime pitture rupestri e nei gioielli (ambra) o alla cellulosa per la fabbricazione della carta. Essi hanno avuto un impatto molto importante sulla vita quotidiana dell'uomo e sullo sviluppo di diverse tecnologie, ed è anche grazie ad essi se è stato possibile costruire strumenti più efficienti ed economici e dare un notevole input allo sviluppo politico-economico. L'impiego di polimeri di origine sintetica, invece, comincia nel 1868 con la sintesi, da parte di John Wesley Hyatt, della celluloida a partire da cotone, acido nitrico e canfora. Di seguito sono riportate alcune date importanti relative alle scoperte e all'avanzamento delle scienze dei polimeri nel 1800-1900<sup>1</sup>.

*Data    Evento*

1868    *J. W. Hyatt inventa il nitrato di cellulosa e la macchina per lo stampaggio ad iniezione;*

1877    *A.Kekulé postula che alcuni prodotti naturali sono composti da molecole a lunga catena;*

1893    *E. Fisher verifica che la struttura della cellulosa è una macromolecola;*

1909    *L. H. Baekeland inventa la resina fenolo-formaldeide (bakelite);*

1927    *introduzione dell'acetato di cellulosa e del PVC (polivinilcloruro);*

1930    *Prima produzione del polistirene (PS);*

1935    *W.H. Carothers sintetizza il nylon-6,6;*

1937    *O. Bayers sintetizza i poliuretani (PU);*

1941    *J.R. Whinfield e J.T. Dickinson sintetizzano il polietilene tereftalato (PET);*

1953    *G. Natta usa catalizzatori di Ziegler per sintetizzare il polipropilene (PP) stereoregolare;*

Oggi, l'uso massivo di polimeri di origine sintetica permette la produzione in grandi volumi di beni di consumo ad un costo contenuto. Essi vengono utilizzati in moltissimi campi:

- a) Impiego nella depurazione dell'ambiente e nella raffinazione, attraverso lo sviluppo di membrane polimeriche capaci di discriminare le sostanze in base alle loro dimensioni e/o alla loro affinità con i polimeri;
- b) Impiego nel settore tessile attraverso la realizzazione di fibre sintetiche per tessuti;
- c) Impiego nel settore *automotive* ed aerospaziale attraverso la realizzazione di materiali compositi, formati da polimeri e materiali rinforzanti, aventi proprietà meccaniche migliori e densità minori dei corrispondenti manufatti realizzati in metallo (leghe di acciaio e alluminio);
- d) Produzione di vernici e *coating* protettivi;
- e) Impiego nel packaging, attraverso la realizzazione di pellicole isolanti o contenitori per il trasporto e lo stoccaggio dei prodotti.

Il processo produttivo dei materiali polimerici è inoltre estremamente economico, sia in fase di produzione che in quella successiva di formatura. Le temperature richieste per fondere un polimero termoplastico, infatti, sono molto inferiori alle temperature di fusione dei metalli, mentre la formazione di molti polimeri termoindurenti può avvenire anche a temperatura ambiente, con notevole risparmio di energia. L'attenzione per il problema dell'inquinamento ambientale degli ultimi anni, poi, sta spingendo la ricerca verso lo sviluppo di materiali plastici meno inquinanti sia nella fase di sintesi, partendo da materie prime da fonte rinnovabile e utilizzando processi a basso impatto ambientale, sia nella fase di riciclo e smaltimento, diminuendo la quantità di plastica che viene dispersa nell'ambiente e migliorando la capacità di trasformare tali materiali in sostanze non nocive e non inquinanti (es. produzione di compost).

### 1.1.1 Struttura molecolare

I polimeri sono composti organici derivati dall'unione di due o più tipologie di unità a basso peso molecolare, dette monomeri. La catena principale viene chiamata catena macromolecolare ed è composta da molti, generalmente migliaia, di monomeri, uniti tra di loro mediante legami covalenti<sup>2</sup>. Essa contiene uno scheletro di atomi di carbonio nel quale possono essere presenti anche eteroatomi quali O, N, S e Si. I legami all'interno della catena principale possono essere sia singoli che doppi.

Per mezzo di opportuni processi di polimerizzazione, che verranno illustrati in seguito, è possibile sintetizzare una grande varietà di polimeri diversi, dei quali è possibile controllare in maniera ben precisa le proprietà finali. Tali proprietà dipendono da alcuni fattori principali, tra cui:

- a) lunghezza della catena macromolecolare (che influisce sul peso molecolare);
- b) natura e quantità relativa dei diversi atomi e dei legami presenti tra essi;
- c) forma e stereoregolarità delle unità monomeriche che formano la macromolecola;
- d) conformazione spaziale e organizzazione delle catene.

In merito a questo ultimo punto, si possono distinguere quattro diversi tipi di struttura (Figura 1.1):

- lineare, in cui le diverse catene filiformi si dispongono in successione, e sono unite tra loro mediante legami a idrogeno, di Van der Waals, o attraverso interazioni dipolari;
- ramificata, in cui sono presenti ramificazioni laterali, unite per mezzo di legami deboli, che si dipartono dalla catena principale lineare;
- struttura a legami intermolecolari, caratterizzata dalla presenza di catene laterali che uniscono tra loro le diverse catene principali, a formare una struttura tridimensionale;
- reticolata, presente quando i monomeri di partenza presentano funzionalità multiple: in questo caso il polimero risulta un'unica macromolecola tridimensionale reticolata.

Più in dettaglio, i polimeri a catena lineare e ramificata sono i più flessibili, in quanto l'energia richiesta per la rotazione attorno ai legami semplici è più bassa e sono inoltre possibili scorrimenti viscosi tra le catene. Viceversa, la presenza di legami covalenti tra le catene, come nel caso dei polimeri reticolati, rende impossibili rotazioni o scorrimenti viscosi, ed i polimeri caratterizzati da questo tipo di struttura saranno più rigidi. Inoltre, occorre tenere presente che strutture come anelli alifatici ed aromatici, oppure legami multipli, rendono anch'essi più rigida la catena macromolecolare. Tale rigidità può essere ulteriormente aumentata favorendo la coniugazione tra i sistemi aromatici e i doppi legami: un esempio è il Kevlar, materiale estremamente resistente appartenente alla classe delle arammidi, che presenta anelli aromatici legati da gruppi contenenti carbonili.

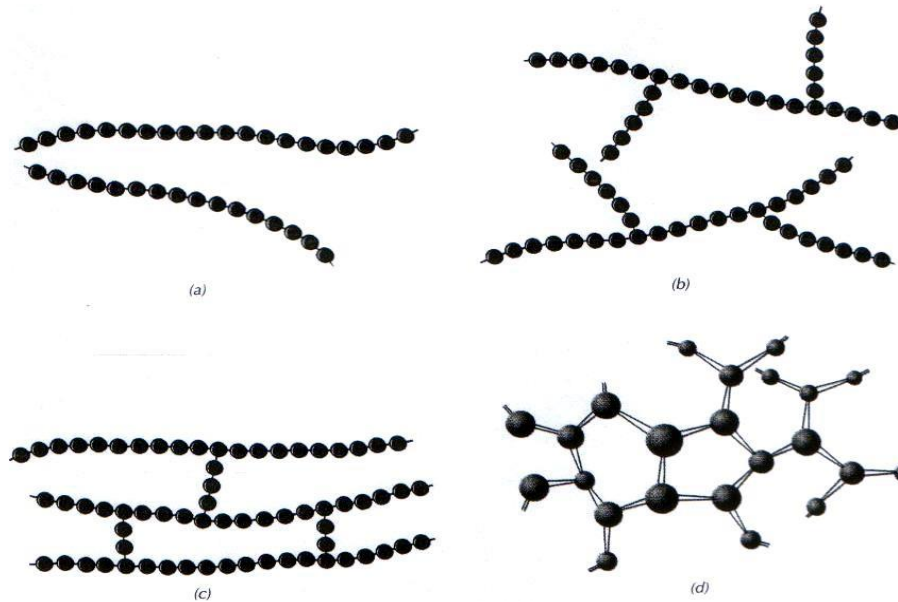


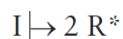
Figura 1.1: Strutture macromolecolari dei polimeri: a) lineare, b) ramificata, c) struttura a legami intermolecolari, d) reticolata.

Come già sottolineato, la natura dell'unità ripetitiva ha un grande impatto su tutte le proprietà del materiale finale: gli atomi presenti nello scheletro principale ed il tipo di legami che si formano tra di loro, influenzano la temperatura di utilizzo di un polimero, la sua capacità di resistere ad elevate temperature senza degradarsi, la capacità delle macromolecole di disporsi in una conformazione ordinata e sviluppare un reticolo cristallino, o di disporsi in modo disordinato. Inoltre, la natura polare o apolare dell'unità ripetitiva ne determina proprietà come la solubilità nei solventi organici o in acqua. Tali proprietà poi, insieme al peso molecolare, determinano la resistenza meccanica del polimero e la sua capacità di resistere in ambienti umidi (dove i metalli invece arrugginiscono) o esposti a radiazioni. La presenza di atomi del gruppo degli alogeni, inoltre, conferisce al polimero una elevata resistenza alla fiamma, come nel caso del polivinilcloruro (PVC) e del politetrafluoroetilene (PTFE) a causa della liberazione, durante la combustione, di alogenuri radicalici, che avvelenano la fiamma.

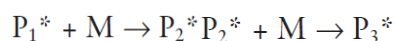
## 1.2 Tecniche di sintesi

La polimerizzazione è un processo attraverso cui i monomeri reagiscono tra loro formando lunghe catene legate in modo covalente. Essa può avvenire attraverso diversi meccanismi che possono variare di complessità a seconda dei gruppi funzionali coinvolti nella reazione e dei loro effetti sterici<sup>3</sup>. Carothers fu il primo a classificare i processi di sintesi in due principali categorie: polimerizzazione per addizione e polimerizzazione per condensazione. Nel meccanismo per addizione, l'intera molecola costituente il monomero diventa parte della catena macromolecolare. Casi tipici di queste reazioni sono il polietilene (PE), ottenuto dalla poliaddizione dell'etilene e il polipropilene (PP), ottenuto per poliaddizione del propilene. Più in dettaglio, si tratta di un meccanismo a catena, che avviene a partire da monomeri insaturi o ciclici mediante iniziatori radicalici o ionici (sia cationici che anionici), quali i catalizzatori di Ziegler-Natta (complessi di coordinazione con metalli di transizione o metalloceni). Questo tipo di reazione avviene in tre fasi principali:

- 1) Step iniziale: attraverso un iniziatore (I), viene formata una molecola reattiva (R\*), come un radicale o uno ione reattivo, che inizia la reazione di polimerizzazione addizionandosi ad un doppio legame C=C. Si forma così la prima unità ripetitiva della catena polimerica (M) ed una nuova specie radicalica o ionica reattiva;



- 2) Propagazione della catena: la specie reattiva generata nello step iniziale reagisce con una seconda molecola di monomero formando la successiva unità ripetitiva ed una nuova specie radicalica o ionica reattiva. La propagazione della catena continua finché sono presenti molecole reattive;



- 3) Terminazione della catena: in questa fase viene interrotta la crescita della catena macromolecolare, generalmente facendo reagire insieme due specie attive (es. due diverse catene contenenti ancora il radicale libero o la specie ionica) senza generare una nuova specie radicalica o ionica reattiva, o per inattivazione del sito attivo del catalizzatore.





La caratteristica principale, dal punto di vista cinetico, di questo tipo di reazioni, è che il monomero è sempre presente nell'ambiente di reazione. Ciò porta ad elevate velocità di reazione nella fase iniziale che a loro volta favoriscono fin da subito una repentina crescita del peso molecolare (Figura 2). Inoltre, da questo tipo di reazioni, si possono ottenere polimeri lineari, ramificati o reticolati: ad esempio, lo sviluppo dei catalizzatori di Ziegler-Natta ha permesso di controllare la stereochimica della polimerizzazione ionica, permettendo la produzione a livello industriale di polietilene ad alta densità (HDPE) e di polipropilene isotattico (iPP).

Viceversa, nei processi di policondensazione, si usano monomeri bifunzionali (nel qual caso si ottengono esclusivamente polimeri lineari) o polifunzionali (nel qual caso si ottengono polimeri reticolati). L'unione dei monomeri per formare la catena polimerica porta alla formazione di molecole a basso peso che vanno continuamente eliminate dall'ambiente di reazione, al fine di spostare l'equilibrio di reazione verso i prodotti favorendo così la crescita del peso molecolare, e di eliminare allo stesso tempo molecole che potrebbero favorire reazioni di idrolisi, inversa a quella di polimerizzazione. Di conseguenza, contrariamente a quanto avviene nel caso della poliaddizione, i polimeri ottenuti presentano una formula chimica diversa da quella dei monomeri di partenza. Le più importanti famiglie di policondensati sono i poliesteri (es. PET), le poliammidi (es. Nylon), i poliuretani e i polisilossani: ad esempio, la policondensazione dei poliesteri lineari vede come monomeri di partenza un dialcol ed un diacido carbossilico (o il suo dimetil estere), che reagiscono formando molecole di  $H_2O$  (o di metanolo) come sottoprodotti di reazione. La policondensazione delle poliammidi invece vede come monomeri di partenza una diammina ed un diacido carbossilico, che formano anche in questo caso una molecola di  $H_2O$  come sottoprodotto.

Più in dettaglio, i monomeri reagiscono in un primo step per formare dei prodotti intermedi, inizialmente dimeri e poi oligomeri a basso peso, che in un secondo step reagiscono a loro volta tra loro per dare polimeri ad elevato peso molecolare. Ciò riduce sensibilmente la quantità di gruppi funzionali reattivi già nella prima fase, in quanto solo i gruppi terminali della catena possono continuare a reagire, e tali gruppi diminuiscono progressivamente all'aumentare della lunghezza delle catene. La cinetica di tale reazione prevede quindi una lenta crescita dei pesi molecolari fino al raggiungimento di elevate conversioni, tipicamente 90-95%, che aumenta repentinamente fino al raggiungimento di altissime conversioni, ovvero nelle fasi finali della sintesi. Questo si ripercuote negativamente sui tempi necessari per ottenere polimeri ad elevato peso molecolare (Figura 1.2).

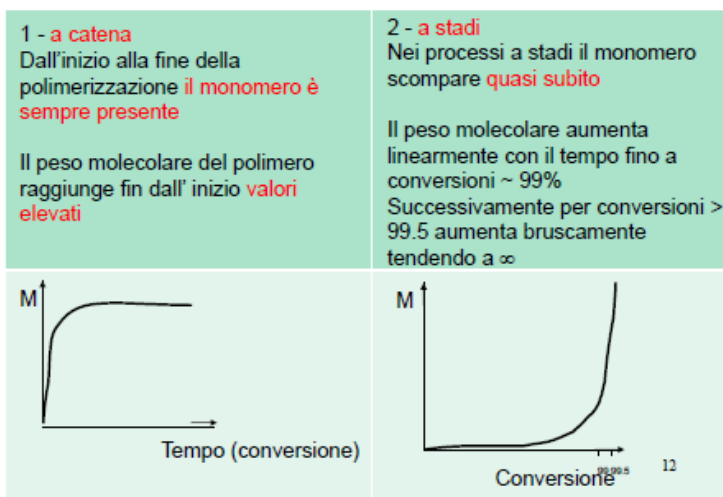
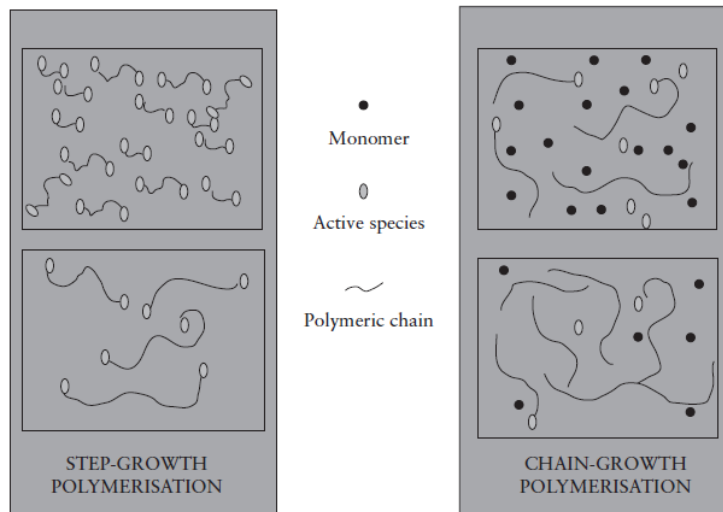


Figura 1.2: Confronti tra polimerizzazione a catena e a stadi in termini di tempi di reazione e raggiungimento di elevati pesi molecolari

### 1.3 Proprietà principali dei materiali polimerici

Come già detto, per descrivere adeguatamente i materiali polimerici è opportuno considerare diversi fattori, che influiscono sulle caratteristiche finali del materiale. Tra questi, i principali sono:

#### Peso molecolare

Dal momento che durante la polimerizzazione si formano catene di diversa lunghezza in continuo accrescimento, al termine della sintesi si avranno macromolecole caratterizzate da lunghezza diversa, e dunque da pesi molecolari diversi. Per questo motivo tale valore costituisce

una stima che tiene conto dei pesi delle diverse macromolecole, e può essere definito in vari modi:

a) Peso Molecolare Medio Numerale:

$$\bar{M}_n = \frac{\text{peso polimero}}{\text{numero macromolecole}} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

Dove  $n_i$  indica il numero di molecole di peso molecolare  $M_i$ . Tale valore, che esprime la media numerica dei pesi molecolari, è influenzato soprattutto dalle molecole di piccole dimensioni.

b) Peso Molecolare Medio Ponderale:

$$\bar{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

che esprime la media pesata sulla massa delle macromolecole presenti, è invece influenzato dalle molecole di grandi dimensioni.

Il rapporto tra queste due grandezze esprime una misura della distribuzione dei pesi molecolari, e prende il nome di indice di polidispersità (D). È preferibile avere una dispersione minima (il limite è la “monodispersione”, nel caso in cui  $D=1$ ), in modo tale che tutta la massa polimerica abbia le stesse proprietà, cercando di limitare al minimo le frazioni a basso peso, che possono andare a detrimento delle proprietà finali del materiale. Nella pratica, è praticamente impossibile trovare polimeri monodispersi ( $D=1$ ); per i polimeri sintetici D solitamente varia nell’intervallo 1.5-2.5. In Figura 1.3 è indicata una tipica distribuzione di pesi molecolari di un materiale polimerico.

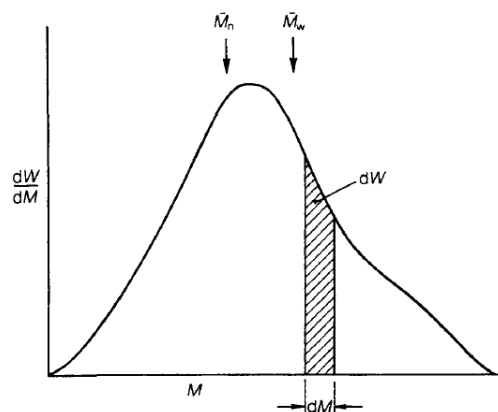


Figura 1.3: Tipica distribuzione dei pesi molecolari in un polimero<sup>2</sup>

Come già accennato, il peso molecolare è uno dei principali fattori che influenza le proprietà fisiche e funzionali di un polimero. Per quanto riguarda le transizioni termiche, all'aumentare del peso molecolare la  $T_g$  di un polimero solitamente aumenta, secondo l'andamento descritto in Figura 1.4.

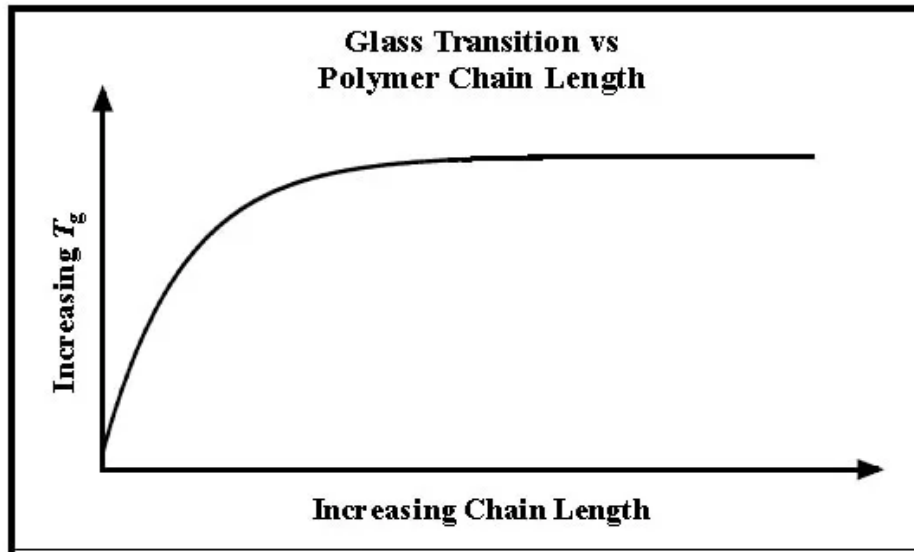


Figura 1.4: Andamento della  $T_g$  in funzione della lunghezza della catena

Come si evince, la  $T_g$  aumenta progressivamente in maniera proporzionale al peso molecolare fino al raggiungimento di un valore di plateau. Un ulteriore aumento di peso aumenta però la viscosità del fuso polimerico fino al punto da impedirne, o facilitarne, a seconda della tecnica di formatura usata, la lavorazione: nel caso dello stampaggio, ad esempio, una viscosità troppo elevata porta alla perdita di dettagli di forma mentre per quanto riguarda l'estrusione, una viscosità elevata permette al materiale di non "colare" dalla punta dell'estrusore. Il peso molecolare, inoltre, è influenzato anche dal tipo di processo di sintesi. Polimeri sintetizzati per poliaddizione, ad esempio, vedono crescere velocemente i propri pesi molecolari, mentre per i polimeri sintetizzati per policondensazione, a causa del meccanismo di reazione che prevede la formazione di oligomeri a peso crescente, si assiste ad un aumento repentino di peso solo dopo tempi più lunghi. Il peso molecolare e l'indice di polidispersità possono essere determinati mediante cromatografia a permeazione su gel (*Gel Permeation Chromatography* o GPC), oppure attraverso metodi viscosimetrici.

## Cristallinità

I polimeri possono essere descritti come strutture a due fasi, una amorfa ed una cristallina. La capacità delle catene polimeriche di disporsi in modo “casuale” o “ordinato” ha notevoli ripercussioni sulle proprietà finali del materiale, come ad esempio le caratteristiche meccaniche e barriera ai gas. Più in dettaglio, la disposizione casuale delle macromolecole nello spazio forma il cosiddetto random coil, una struttura altamente entropica, a bassa densità, a causa dell’elevato volume libero presente tra i vari ripiegamenti della catena. I polimeri che presentano solamente questo tipo di struttura sono amorfi. Viceversa, se il polimero riesce a disporsi secondo un motivo che si ripete nello spazio, sarà semicristallino (Figura 1.5). La fase cristallina, dunque, è una conformazione più ordinata, compatta, densa e rigida della fase amorfa.

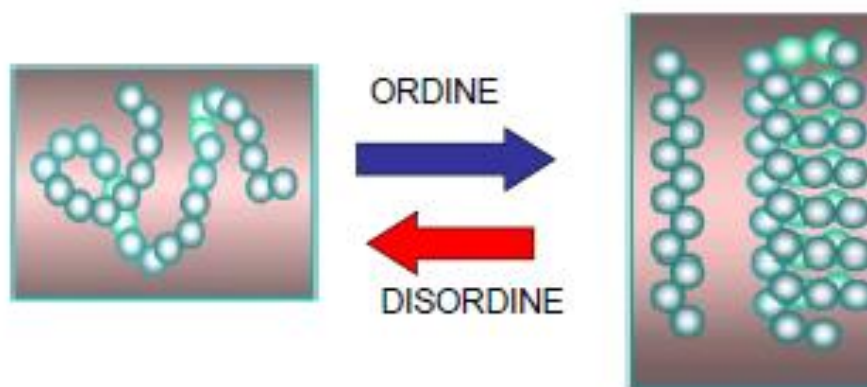


Figura 1.5. Differenza di ordine strutturale per polimeri amorfi (a sinistra) e semicristallini (a destra)

Affinché sia possibile una disposizione ordinata, che permetta lo sviluppo di una certa quantità di fase cristallina, la catena macromolecolare deve possedere un certo grado di regolarità. A tale proposito, si definisce regolarità costituzionale l’esatto succedersi degli atomi e dei legami sempre nello stesso ordine all’interno della catena. Inoltre, se sono presenti gruppi laterali, affinché sia possibile lo sviluppo di cristallinità, essi devono essere disposti preferenzialmente con la stessa orientazione rispetto allo scheletro principale. Infine, deve essere garantita una disposizione regolare attorno a qualsiasi tipo di centro di simmetria, ad esempio in presenza di centri chirali o nel caso di configurazioni *cis/trans*. Il polimero può allora sviluppare un ordine tridimensionale a lungo raggio nello spazio, che porta alla formazione di cristalli (Figura 1.6). La cella elementare è la porzione più piccola di tale struttura, che contiene tutte le simmetrie tipiche del cristallo e che, traslata nelle tre dimensioni, riproduce il reticolo cristallino.

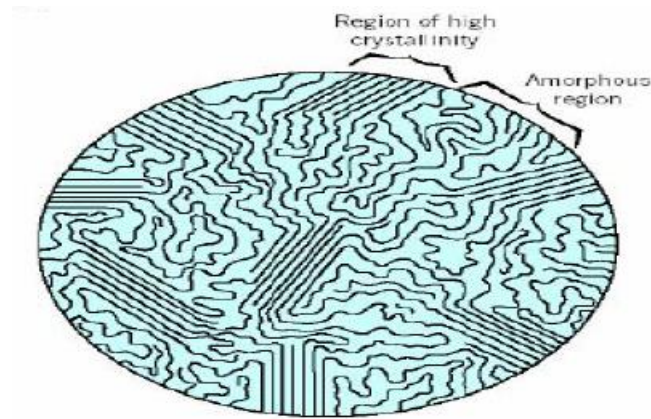


Figura 1.6: Contemporanea presenza di fase cristallina e amorfa all'interno di un polimero<sup>2</sup>

Nel caso di polimeri semicristallini, se si raffredda il materiale a partire dal fuso, si avrà una prima nucleazione in forma di “lamelle” di cristalli. Via via che tale processo ha luogo, la generazione e propagazione delle lamelle in tutte le direzioni porta infine alla formazione di sferuliti (Figura 1.7) che, superata una determinata dimensione, a causa di effetti di rifrazione della luce, rendono il materiale opaco. I polimeri amorfi risultano, invece, trasparenti.

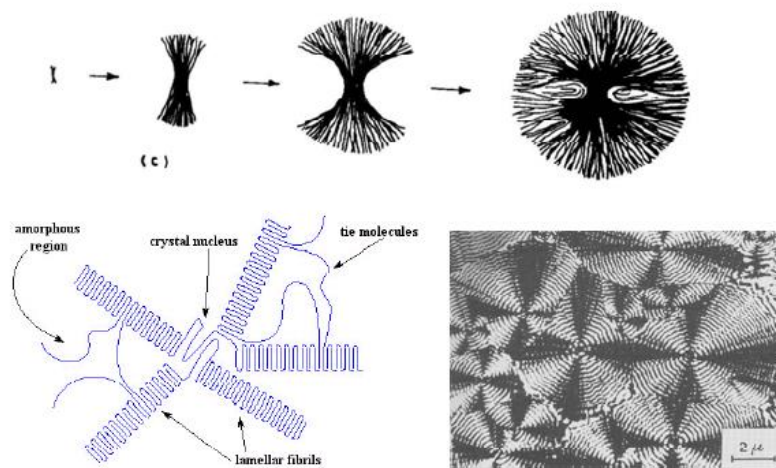


Figura 1.7: Sviluppo di sferuliti

Studi riguardo la natura e la quantità di cristalli all'interno della matrice polimerica possono essere svolti attraverso tecniche quali la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e la diffrattometria a Raggi X, con la quale può essere determinata anche la presenza di polimorfismo, la presenza cioè di più forme diverse di reticoli cristallini.

Attraverso processi calorimetrici di ricottura (o *annealing*), inoltre, è possibile indurre lo sviluppo (o l'aumento) di cristallinità, uniformare e migliorare il grado di perfezione dei cristalli, oppure favorire lo sviluppo di una fase cristallina diversa, allo scopo, ad esempio, di modulare le proprietà termomeccaniche rendendole più idonee per specifiche applicazioni. Più in dettaglio, questa tecnica consiste nel mantenere il materiale per un certo intervallo di tempo ad una temperatura intermedia tra la  $T_g$  e la  $T_m$ . In questa finestra di temperatura, le macromolecole posseggono sufficiente energia per disporsi, seppur lentamente, in modo ordinato, per formare quindi domini cristallini, oppure per sviluppare una fase cristallina meno favorita.

### **Proprietà termiche**

I materiali polimerici possono essere suddivisi in termoplastici o termoindurenti, a seconda delle loro proprietà termomeccaniche. Nel primo caso, il polimero può essere lavorato per via termica un numero pressoché infinito di volte, all'interno di un certo intervallo di temperature, superiore a  $T_g$  nel caso di polimeri amorfi, o superiore alla temperatura di fusione ( $T_m$ ) nel caso di materiali semicristallini, oltre le quali il polimero diventa un fluido viscoso. Viceversa, un polimero termoindurente subisce rammollimento iniziale all'aumentare della temperatura, ma oltre un certo stadio non sono ulteriormente lavorabili poiché le funzionalità che non vengono coinvolte nella formazione della catena macromolecolare principale reagiscono per creare reticolazioni interne al materiale.

Al fine di scegliere il materiale più idoneo per una specifica applicazione, è necessario conoscerne le caratteristiche termiche, ovvero lo stato del materiale alla temperatura d'esercizio. In primo luogo, è necessario determinare la resistenza alle temperature, che stabilisce il limite termico che non deve essere superato in fase di lavorazione per non incorrere nella degradazione del materiale. Si è già spiegato come tale proprietà dipenda fortemente dalla natura degli atomi e dei legami chimici all'interno della macromolecola e dal peso molecolare. Inoltre, è particolarmente importante anche la conoscenza delle transizioni termiche caratteristiche, tra cui la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e quella di fusione ( $T_m$ ): la prima segna il passaggio da uno stato vetroso, quindi fragile e scarsamente deformabile, ad uno gommoso, più flessibile e tenace, mentre la seconda sancisce il punto di fusione termodinamico della fase cristallina, oltre il quale il materiale diventa a tutti gli effetti un fluido.

## Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche costituiscono una delle principali proprietà funzionali che indirizzano la scelta verso uno specifico materiale in funzione dell'applicazione prevista. A seconda della destinazione d'uso, infatti, sarà opportuno scegliere materiali più flessibili o dalla maggiore rigidità, tenendo presente che tali caratteristiche sono influenzate a loro volta dalle proprietà allo stato solido quali peso molecolare, cristallinità e transizioni termiche caratteristiche.

Le principali caratteristiche meccaniche sono:

- Rigidità: è un parametro che misura la resistenza di un materiale all'azione di forze esterne che tendono a deformarlo. Si misura attraverso il modulo elastico (o modulo di Young), che rappresenta il rapporto tra sforzo applicato e deformazione, all'interno del campo elastico del polimero. Come già accennato, tale parametro è influenzato dalle caratteristiche intrinseche del materiale: generalmente, polimeri con un elevato grado di cristallinità presentano moduli di Young particolarmente elevati, associati ad una bassa deformabilità (il modulo elastico risulta massimo nel caso delle fibre polimeriche e dei polimeri reticolati); viceversa, polimeri dal basso grado di cristallinità, in alcuni casi anche amorfi, presentano comportamenti elastomerici, ovvero risultano capaci di subire elevate deformazioni rimanendo all'interno del campo elastico, tornando quindi alla forma originale una volta rimosso il carico. Molti polimeri semicristallini mostrano invece un comportamento intermedio, definito come plastico: per deformazioni contenute sono elastici, ma superato un certo valore limite di tensione, detta di snervamento, subiscono una deformazione irreversibile, che impedisce al materiale di tornare alla sua forma iniziale anche dopo la rimozione del carico applicato (Figura 1.8).

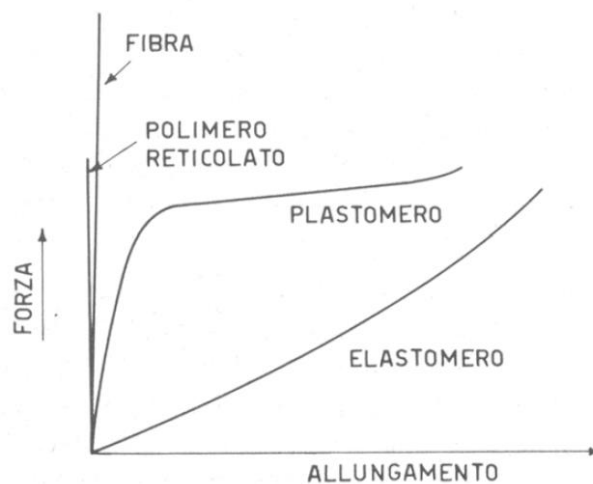


Figura 1.8: Diverso comportamento meccanico di materiali sottoposti a trazione



- Resistenza all'usura: viene definita come la capacità, da parte di un materiale, di resistere a sollecitazioni ripetute nel tempo. Se un materiale polimerico viene utilizzato in campi che prevedono l'applicazione di carichi ciclici, è opportuno valutare attentamente tale caratteristica, al fine di evitare la rottura per "fatica" del materiale stesso. È opportuno testare, in parallelo, anche la resistenza all'attrito: nel caso di applicazione di carichi ripetuti, infatti, una buona resistenza all'attrito previene la corrosione meccanica e l'eventuale formazione di trucioli, che potrebbero innescare a loro volta la rottura del dispositivo.
  
- Duttilità: rappresenta la capacità di un materiale di deformarsi plasticamente, quando sottoposto a sollecitazioni, prima di rompersi. Come già detto, il comportamento plastico si presenta dopo il "punto di snervamento", che rappresenta lo sforzo necessario a modificare l'ordinamento spaziale delle macromolecole, che vengono stirate nella direzione dello sforzo applicato. Maggiore, dunque, la capacità di deformazione plastica, maggiore sarà la duttilità. Tale caratteristica è particolarmente desiderabile in applicazioni in cui è necessario evitare una rottura improvvisa del manufatto.
  
- Tenacità: è la capacità complessiva, da parte di un materiale, di assorbire energia prima di andare incontro a rottura. Può essere ricavato dai grafici sforzo/deformazione integrando l'area sottesa alla curva che rappresenta il comportamento dello specifico materiale polimerico. In genere, materiali plastici presentano elevata tenacità in quanto riescono a dissipare meglio l'energia di un impatto attraverso una loro deformazione plastica. Viceversa, materiali molto rigidi presentano bassa tenacità, e quando subiscono urti o sforzi, sono più suscettibili alla formazione di microcricche, ovvero dei punti di innesco di fratture meccaniche, che portano velocemente alla rottura totale del manufatto.

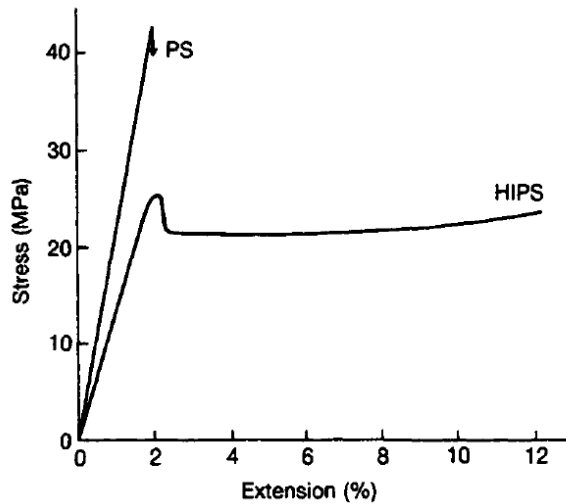


Figura 1.9: Confronto tra PS e PS tenacizzato (HIPS)<sup>2</sup>

A titolo di esempio, in Figura 1.9 è possibile notare la notevole differenza di comportamento meccanico, in particolare in termini di area sottesa alla curva sforzo-deformazione, tra polistirene (PS) e polistirene tenacizzato con gomma (HIPS) al fine di aumentare la resistenza agli urti e minimizzare l'insorgenza di possibili cricche e fratture.

## Durabilità

La durabilità definisce il tempo di vita utile di un materiale, durante il quale le proprietà di interesse non variano sensibilmente o restano comunque entro limiti accettabili. La durabilità è particolarmente influenzata dalla facilità con cui il polimero degrada, a causa dell'esposizione a raggi UV, ad elevate temperature, all'ossigeno o a microorganismi che possono portare a processi termo-foto-ossidativi. Il mercato moderno ha puntato sempre più alla realizzazione di materiali durevoli, che possono garantire prestazioni elevate a lungo termine: durabilità troppo limitate, infatti portano a prodotti che in poco tempo possono rompersi o non svolgere più la funzione per il quale sono stati progettati. Un esempio è l'irrigidimento, e successiva disgregazione, dei teloni in *cellophane* impiegati in agricoltura per la costruzione di serre, a causa di reticolazioni indotte da ossigeno atmosferico e raggi solari UV. Di contro, i polimeri caratterizzati da elevata durabilità, che si protrae anche al termine del loro ciclo di vita, possono peggiorare i già gravi fenomeni di inquinamento, dovuti all'accumulo nell'ambiente di tali materiali: un esempio è costituito dalla gomma vulcanizzata per la produzione di copertoni che degrada nell'ambiente in tempi superiori ai 100 anni.

Idealmente, quindi, sarebbe opportuno utilizzare materiali dalla buona durabilità nei tempi di vita utile, ma che possano poi andare incontro a degradazione velocemente senza gravare sull'ambiente, ad esempio attraverso compostaggio.

### **Conducibilità termica ed elettrica**

I materiali polimerici sono generalmente ottimi isolanti termici ed elettrici. Mentre in alcuni campi tali proprietà sono sfruttate e molto interessanti, come la capacità isolante delle guaine dei cavi elettrici, la scarsa conducibilità termica può presentare un problema a livello produttivo. Una parte importante del tempo di produzione, infatti, viene impiegata in processi di raffreddamento dei manufatti realizzati, con conseguente riduzione di produttività degli impianti (ad esempio, manufatti creati per stampaggio ad iniezione non possono essere rimossi dagli stampi fino a quando non sono freddi, altrimenti si deformerebbero). Esistono tuttavia tecniche di *compounding* che permettono, mediante l'aggiunta di opportuni materiali, di aumentare notevolmente la conducibilità termica dei polimeri, ovviando ai problemi sopra descritti. Esistono inoltre polimeri che sono "intrinsecamente conduttori" se opportunamente sottoposti a trattamenti di dopaggio, che permettono la produzione di materiali conduttori altamente flessibili.

### **Proprietà barriera ai gas**

I materiali polimerici, se presenti sotto forma di film sottili o di membrane, possono risultare relativamente permeabili a piccole molecole come gas, acqua e liquidi organici<sup>4</sup>. Tale permeabilità, che risulta fondamentale per applicazioni, ad esempio, nell'ambito degli imballaggi (in particolare quelli alimentari), della depurazione o del filtraggio (dell'aria o dell'acqua), può essere spiegata attraverso particolari fenomeni di trasporto descritti dal modello *solution-diffusion* del chimico scozzese Thomas Graham (Figura 1.10). Questo modello, che si applica a molecole a basso peso molecolare che passano attraverso una membrana polimerica in presenza di un gradiente di concentrazione, è costituito da tre fasi:

- 1) adsorbimento del gas (o permeante) da parte della superficie della membrana esposta al gas;
- 2) diffusione del gas attraverso la membrana a causa del gradiente di concentrazione;
- 3) desorbimento del gas dalla superficie opposta della membrana.

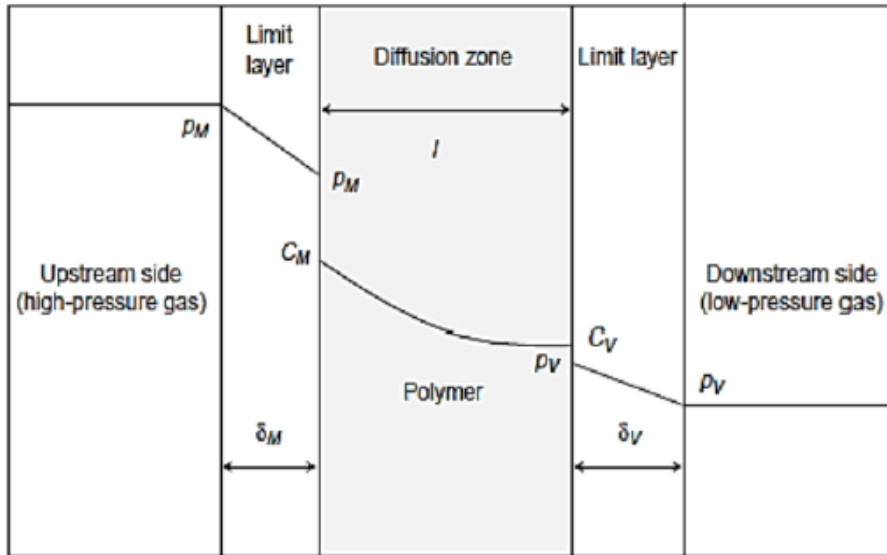


Figura 1.10: Raffigurazione del modello solution-diffusion di Graham

Il flusso di permeante attraverso la membrana, indicato con  $J$ , è legato allo spessore della membrana stessa, indicato con  $l$ , e alla differenza di pressione, indicata con  $\Delta P$ , dal coefficiente di permeabilità ( $P$ ), secondo la funzione matematica:

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

L'entità del fenomeno di permeazione dipende dalla velocità con cui il gas riesce a diffondere attraverso la membrana e dall'affinità tra polimero costituente tale membrana e molecola penetrante che deve diffondere. Tali proprietà possono essere espresse, rispettivamente, tramite il coefficiente di diffusione  $D$  ed il coefficiente di solubilizzazione  $S$  secondo le equazioni:

$$D = \frac{A}{t} \quad S = \frac{Q}{V\Delta P}$$

dove  $A$  rappresenta l'area della membrana,  $t$  il tempo,  $Q$  la quantità di gas e  $V$  il volume di polimero. Le prove di permeabilità allo stato stazionario non permettono di calcolare sia  $D$  che  $S$ , rendendo così necessario riferirsi al metodo *time-lag*, secondo cui il quantitativo di gas  $Q$ , che attraversa la membrana nel tempo  $t$ , è dato dallo sviluppo in serie che approssima l'integrazione della seconda legge di Fick:

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

$C_1$  rappresenta la concentrazione di penetrante all'esterno del film.

La cosiddetta curva di permeabilità (Figura 1.11), che rappresenta la quantità di penetrante in funzione del tempo, è costituita da due zone: uno stato transitorio iniziale, in cui si verifica un aumento di pendenza, seguito da un tratto rettilineo di regime, in corrispondenza del raggiungimento dello stato stazionario.

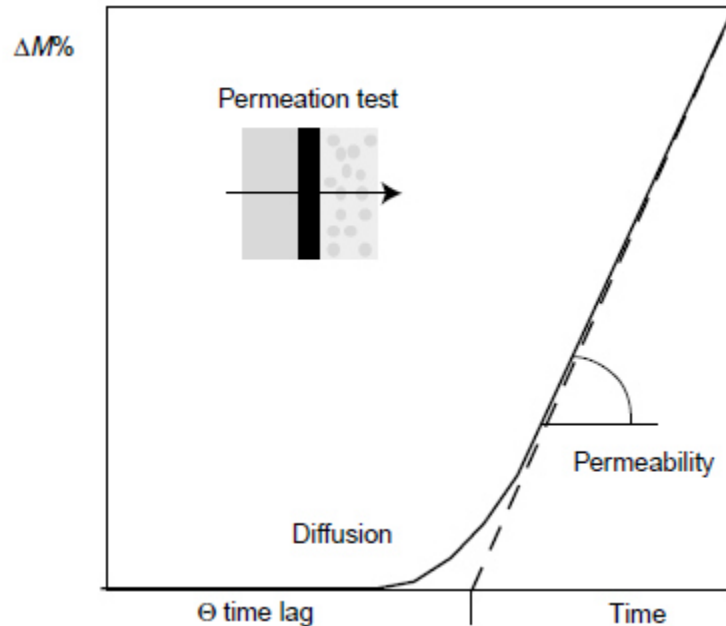


Figura 1.11: Modello "time-lag"

Quando si raggiunge lo stato stazionario, quindi, il termine esponenziale dell'equazione sopra riportata diventa trascurabile, e l'equazione può essere riscritta come:

$$Q(t) = \frac{D C}{l} (t - \tau)$$

In condizioni stazionarie è possibile definire il coefficiente di diffusione  $D$ , per poi trovare il coefficiente di solubilità  $S$ , secondo la relazione:

$$S = P / D$$

dove  $P$  indica la costante di permeabilità  $P$  del polimero.

In particolare, la permeabilità di un gas attraverso una membrana polimerica è influenzata da numerosi fattori: il coefficiente di solubilità  $S$ , infatti, è legato all'interazione polimero-penetrante, alla condensabilità della molecola permeante e alla densità di energia coesiva del

polimero (CED), mentre il coefficiente di diffusione  $D$  è influenzato dalla dimensione delle molecole permeanti, dal grado di cristallinità, dal volume libero e dalle rigidità delle catene polimeriche. Più in dettaglio:

- Volume libero: la frazione di volume libero (FFV), è costituita dal volume complessivo dei vuoti statistici creati da un impacchettamento non perfetto tra le catene polimeriche, oppure dei vuoti transitori creati dai riarrangiamenti temporanei della catena indotti termicamente. Quanto più numerosi e maggiori sono tali percorsi preferenziali per la diffusione, quanto più velocemente il permeante sarà in grado di attraversare la membrana polimerica. La FFV risulta quindi proporzionale alla diffusione, mentre incide in maniera meno marcata sulla solubilità. La quantità di volume libero può essere modificata agendo sulla struttura chimica del polimero, ad esempio introducendo o rimuovendo gruppi laterali sulla catena principale, oppure modificando la sua storia termica (mediante raffreddamento veloce o lento, che favoriscono rispettivamente la creazione o la diminuzione di volume libero).
- Temperatura di transizione vetrosa: è uno dei parametri che incide maggiormente sulla mobilità delle catene e quindi sulla permeabilità del polimero. Infatti, durante il passaggio da stato vetroso a stato gommoso, si crea una discontinuità nel volume specifico del polimero, che consente movimenti cooperativi di grandi segmenti di catena, favorendo così la formazione di volume libero e dunque la permeabilità. Tuttavia, l'effetto della  $T_g$  sulla diffusione del penetrante è decisamente complesso, in quanto l'alterazione della struttura molecolare del polimero spesso porta alla variazione di più di un singolo fattore che influenza la permeabilità, rendendo difficile fornire precise correlazioni tra la  $T_g$ , i rilassamenti allo stato gommoso e la diffusività.
- Densità di energia coesiva del polimero (CED): è un parametro legato al volume libero, che influenza fortemente la permeazione. La CED è infatti la radice quadrata della solubilità, e misura la forza di interazione tra le catene. Quest'ultima può essere incrementata aggiungendo gruppi polari alla catena macromolecolare: ad esempio, sostituenti non polari come il gruppo metilico ostacolano il moto delle catene portando ad una diminuzione di permeabilità, mentre l'introduzione in catena di gruppi esterei polari incrementa il CED, provocando una riduzione del volume libero. In questo caso

però aumenta l'idrofilicità del polimero, che potrebbe portare ad una minore resistenza all'umidità.

- Cristallinità: è un parametro che incide sia sulla solubilità che sulla diffusione. Le regioni cristalline sono molto più dense e ordinate rispetto a quelle amorfe, per cui precludono maggiormente l'adsorbimento del penetrante, riducendone la solubilità. La presenza di cristalli nella matrice polimerica funge da barriera alla diffusione, aumentando la lunghezza del percorso che il permeante deve affrontare, e, in alcuni casi, incrementa anche la rigidità di catena, fattore che contribuisce a sua volta alla riduzione del coefficiente di diffusione. Dimensione, forma e orientazione dei cristalli generalmente non influiscono in maniera significativa sulla solubilità ma possono invece incidere sulla diffusione. I cristalli possono restringere la mobilità dei segmenti delle catene agendo da vulcanizzanti fisici (*physical crosslinks*): questo effetto di reticolante fisico è più marcato in polimeri gommosi piuttosto che nei polimeri vetrosi. Nei polimeri semicristallini la solubilità del permeante può essere descritta tramite un modello a 2 fasi, che tiene conto sia della porzione amorfa sia di quella cristallina, e assume che la presenza di cristalli non modifichi la solubilità della fase amorfa (ovvero solubilità nulla nelle regioni cristalline): l'assunzione di solubilità nulla nei domini cristallini risulta di solito vera per i polimeri che mostrano elevate proprietà barriera, mentre non sempre la solubilità della fase amorfa è indipendente dal contenuto cristallino. Nei polimeri vetrosi, infatti, l'organizzazione strutturale della fase amorfa può essere fortemente influenzata da fattori come orientazione dei cristalli, fenomeni di *stretching* o *aging*, oppure dall'azione di agenti che promuovono la cristallizzazione.
- Orientazione delle catene: è un parametro chiave su cui agire per aumentare la cristallinità di un polimero, e di conseguenza migliorarne le proprietà funzionali, sia meccaniche che barriera. Per orientare le catene in direzioni specifiche si può effettuare uno stiramento meccanico a temperature leggermente al di sotto di quella di fusione del polimero, mantenendo la forma desiderata durante il raffreddamento. Inoltre, mediante deformazione meccanica si possono orientare i cristalli polimerici, permettendo loro di organizzarsi in strutture lamellari: questo processo diminuisce la diffusività a causa dell'aumento di tortuosità del percorso che il penetrante deve effettuare. Inoltre, lo stiramento di polimeri semi-cristallini può migliorarne le proprietà barriera attraverso cristallizzazioni e orientazioni indotte sulla porzione amorfa.

### 1.3.1 Copolimeri: Caratteristiche e proprietà

Come già detto, se la macromolecola è costituita da unità ripetitive dello stesso tipo, si parlerà di omopolimero. Vengono definiti copolimeri, invece, i polimeri sintetizzati a partire da due o più monomeri di diversa natura<sup>2</sup>. La natura dei diversi monomeri, la loro quantità relativa, ed il tipo di architettura molecolare, sono tutte variabili che influiscono sulle proprietà finali del copolimero, le quali possono essere modulate in maniera precisa semplicemente variando uno o più dei suddetti parametri. In base all'architettura molecolare, i copolimeri si possono suddividere in tre categorie principali: alternati, statistici (o random) e copolimeri a blocchi. I primi presentano un'alternanza perfetta delle subunità che compongono l'unità ripetitiva; i copolimeri statistici, invece, presentano una disposizione casuale dei diversi monomeri, mentre i copolimeri a blocchi presentano zone della catena principale in cui è presente un solo tipo di monomero adiacenti a zone in cui è presente solamente l'altro (Figura 1.12).

#### COPOLIMERI

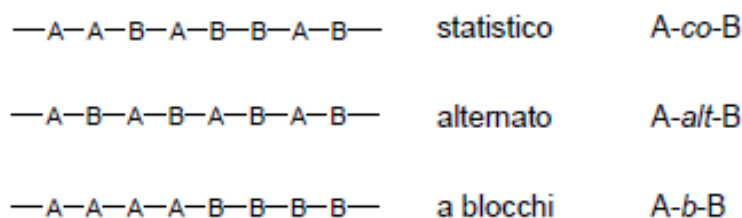


Figura 1.12: Esempi di diverse tipologie di copolimeri

Così come nel caso degli omopolimeri, anche le proprietà dei copolimeri, oltre ad essere fortemente influenzate dal peso molecolare e dalla natura dei legami presenti nella catena macromolecolare, dipendono da transizioni termiche cruciali come  $T_g$  e  $T_m$ , che nel caso di copolimeri, sono influenzate dal tipo di copolimero sintetizzato. Più in dettaglio, per i copolimeri a blocchi, se le sequenze contenenti solo uno dei monomeri sono compatibili tra loro, si avrà un'unica transizione vetrosa; viceversa, se le sequenze sono nettamente incompatibili e non cristallizzabili si formeranno microdomini amorfi, caratterizzati dalla  $T_g$  relativa al copolimero corrispondente. Infine, nel caso in cui uno o entrambi i blocchi sono cristallizzabili, la separazione di fase dà luogo anche alla formazione di domini cristallini; se entrambi i blocchi possono cristallizzare, la morfologia è dettata dal blocco che cristallizza per primo.



Per quanto riguarda i polimeri statistici, invece, essi presentano solitamente valori di  $T_g$  intermedi rispetto ai valori dei rispettivi omopolimeri, con un andamento monotono in funzione della composizione. Tale andamento può essere descritto matematicamente da varie equazioni. La più semplice è l'equazione di Fox, che nel caso di copolimeri costituiti da generici comonomeri A e B, caratterizzati da temperature di transizione vetrosa pari rispettivamente a  $T_{gA}$  e  $T_{gB}$ , assume la forma:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

dove  $W_A$  e  $W_B$  rappresentano le frazioni in peso dei comonomeri A e B.

L'equazione di Gordon-Taylor di seguito riportata invece contiene un fattore di correzione sperimentale, il parametro  $k$ , legato al coefficiente di espansione del componente B in corrispondenza della  $T_g$ :

$$T_g = \frac{(T_{gA} \cdot W_A + T_{gB} \cdot W_B)}{(W_A + kW_B)}$$

Infine, si può utilizzare l'equazione di Couchman, inizialmente formulata per miscele polimeriche, ma che può essere utilizzata anche per copolimeri statistici con andamenti regolari:

$$\ln T_g = \frac{\ln T_{gA} + \left(k \cdot \frac{W_B}{W_A}\right) \cdot \ln T_{gB}}{1 + \left(\frac{kW_B}{W_A}\right)}$$

dove  $k$  corrisponde al rapporto tra gli incrementi di calore specifico alla  $T_g$  degli omopolimeri. L'andamento della  $T_m$  di un copolimero statistico risulta invece più difficile da prevedere. Se consideriamo A il comonomero maggioritario e B il comonomero minoritario, B può rimanere segregato nelle regioni amorfe, e quindi essere completamente escluso dal reticolo cristallino, oppure può entrarne a far parte, sia in forma di difetto che in condizioni di equilibrio. Il primo caso porta alla formazione di difetti e all'interruzione della regolarità strutturale necessaria alla cristallizzazione, che a sua volta porta, in casi estremi, alla completa inibizione della cristallinità finale del materiale polimerico. Questo può essere un vantaggio, se l'omopolimero di partenza ha una forte tendenza a cristallizzare, perché porta alla formazione di un copolimero meno rigido e maggiormente idoneo, ad esempio, alla produzione di film flessibili per il *packaging*.

Sono state proposte varie equazioni per il calcolo della  $T_m$  dei copolimeri statistici semicristallini, a partire dalla teoria di Flory della fusione all'equilibrio, per copolimeri statistici formati da un comonomero cristallizzabile e un comonomero non cristallizzabile. Flory ha introdotto un'equazione che descrive l'abbassamento di  $T_m$  in funzione della frazione molare di difetti non cristallizzabili ( $X_B$ ) e dell'entalpia di fusione dell'unità ripetitiva A nel cristallo perfetto ( $\Delta H_{fA}^\circ$ ):

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

Questa equazione considera che entrambe le unità monomeriche abbiano lo stesso effetto sulla fusione del copolimero, e che quindi la  $T_m$  dipenda solo dalla composizione dello stesso e non dalla natura del comonomero B. Se si grafica il valore di  $\frac{1}{T_m}$  in funzione di  $X_B$  si ottiene un andamento lineare con coefficiente angolare pari a  $\frac{R}{\Delta H_f}$ , ma i valori sperimentali di  $T_m^0$  risultano inferiori a quelli calcolati con altri metodi. Ciò avviene a causa delle varie approssimazioni che la teoria introduce, come la totale esclusione del comonomero B dal reticolo cristallino e la disposizione random delle unità ripetitive all'interno del reticolo.

Un'altra equazione, proposta da Baur e indicata di seguito, considera anche l'effetto della lunghezza delle sequenze cristallizzabili.

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

dove con  $T_{m.co}^\circ$  si intende la temperatura di fusione di equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile (C), con  $\Delta H_m^\circ$  l'entalpia di fusione per unità ripetitiva di C nel cristallo perfetto, e con  $X_C$  la frazione molare di C nel copolimero. Nel caso di co-cristallizzazione, ovvero di sostituzione isomorfa del comonomero B, all'interno del reticolo cristallino del copolimero A, si può ottenere l'effetto opposto rispetto all'esclusione, ovvero un mantenimento della cristallinità del copolimero in tutto il campo di composizione.

In base alla natura della struttura cristallina dei due omopolimeri, possono presentarsi due diversi tipi di sostituzione isomorfa:

- a) Se i due omopolimeri hanno struttura cristallina molto simile, il copolimero mostra una fase cristallina caratterizzata da parametri che variano gradualmente al variare della composizione;
- b) Se i due omopolimeri hanno struttura cristallina differente, si può avere isodimorfismo: una delle due unità monomeriche viene inclusa in una struttura cristallina diversa dalla propria, portando ad una variazione de parametri del reticolo cristallino stesso.

In questi casi, le equazioni precedentemente introdotte per il calcolo della  $T_m$  non risultano più valide, e l'andamento reale si discosterà da quello descritto da tali leggi, applicabili nel caso di fasi cristalline pure. A tale proposito, Wendling e Suter proposero un modello che combina il modello di Baur e quello di Sanchez-Eby, descritto dalla seguente espressione matematica:

$$\frac{1}{T_m(X_B)} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m^0} \left[ \frac{\varepsilon X_{CB}}{RT} + \frac{(1 - X_{CB}) \ln(1 - X_{CB})}{1 - X_B} + \frac{X_{CB} \ln X_{CB}}{X_B} + \langle \xi \rangle^{-1} \right]$$

dove  $T_m^0$  rappresenta la temperatura di fusione all'equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile (A),  $\Delta H_m^0$  il suo calore di fusione,  $X_B$  è la frazione molare di B nel copolimero,  $X_{CB}$  è quella del comonomero B nel cocristallo,  $\varepsilon$  l'energia libera di Gibbs di difetto e  $\langle \xi \rangle$  è la lunghezza media delle sequenze cristallizzabili.  $X_{CB}$ , a sua volta, può essere scritto come:

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

che, sostituito nell'equazione di Windling-Suter porta a tale espressione:

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^0} \left[ \ln \left( 1 - X_B + X_B e^{\frac{-\varepsilon}{RT}} \right) - \langle \xi \rangle^{-1} \right]$$

Quando  $X_{CB} = X_B$  si ricade nel modello di inclusione, mentre quando  $X_{CB} = 0$  ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ), ci si riconduce a quello di Baur.

## 1.4 Principali *Commodities* termoplastiche

Con il termine *commodities*, si intendono generalmente beni di consumo prodotti in elevatissimo volume. Ad oggi, i principali materiali polimerici che ricadono all'interno di tali categorie sono il polietilene (PE), il polipropilene (PP), il polistirene (PS), ed il polivinil cloruro (PVC), che rappresentano circa il 65% del volume totale di plastica consumata al mondo<sup>2</sup>, ed il polietilene tereftalato (PET) che, unitamente ai materiali sopracitati, ricopre circa il 75% della richiesta di materiali plastici a livello globale.

### 1.4.1 PE

Il polietilene è una poliolefina (Figura 1.13) derivante dalla polimerizzazione, attraverso inizializzazione radicalica o con catalizzatori Ziegler-Natta, dell'etilene.

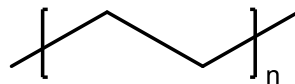


Figura 1.13: Struttura chimica del PE

A seconda del suo peso molecolare e dell'entità delle ramificazioni, può essere suddiviso ulteriormente in polietilene a bassa e bassissima densità (LDPE e ULDPE), grazie alla presenza di lunghe ramificazioni all'interno della catena principale, polietilene ad alta densità (HDPE) e polietilene ad elevatissimo peso molecolare (UHMWPE). LDPE e ULDPE hanno cristallinità non superiore al 60% e pesi molecolari inferiori a quelli di HDPE e UHMWPE, che invece presentano pesi molecolari superiori rispettivamente a 200.000 e 3.000.000 Da, con cristallinità fino anche al 90%<sup>1</sup>. Il tipo di catalisi e di processo di produzione influenzano sia il peso molecolare che l'entità delle ramificazioni: tipicamente, con catalizzatori Ziegler-Natta si ottengono polimeri lineari ad alto peso. La  $T_m$  del PE varia nell'intervallo 105-140 °C, tranne nel caso del UHMWPE, che degrada senza fondere. I principali campi di impiego del PE nelle sue varianti riguardano la produzione di film per il *packaging* e la produzione di diversi manufatti, tra cui giocattoli e oggetti casalinghi.

## 1.4.2 iPP

Il polipropilene isotattico è una poliolefina derivante dalla polimerizzazione, attraverso l'uso di catalizzatori di Ziegler-Natta, del propilene (Figura 1.14).

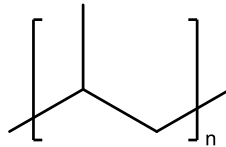


Figura 1.14: Struttura chimica del PP

A differenza del polipropilene atattico, che non presenta regolarità strutturale e conformazionale, il iPP può cristallizzare, e la fusione di tali cristalli avviene ad una temperatura di circa 165 °C. I principali campi di impiego sono la produzione di fibre, contenitori, elettrodomestici, giocattoli e nel campo dell'*automotive* (ad esempio paraurti, scocche, involucri esterni degli accumulatori al piombo). Inoltre, può essere usato come copolimero per la produzione di gomme a base di etilene-propilene (*ethylene-propylene rubbers*, EPR) oppure gomme a base di etilene-propilene-diene (*ethylene-propylene diene monomer*, EPDM), impiegate come guarnizioni per elettrodomestici e veicoli e per tubazioni.

## 1.4.3 PS

Il polistirene (Figura 1.15) è una poliolefina derivante dalla polimerizzazione, attraverso un iniziatore radicalico, dello stirene che, a sua volta, può essere ottenuto a partire da benzene ed etilene.

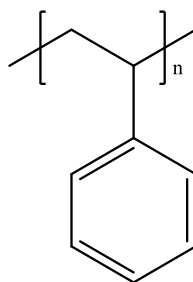


Figura 1.15: Struttura chimica del PS

È un polimero amorfo che viene usato, come omopolimero, per la produzione di oggetti per stampaggio ad iniezione e nel campo edilizio come isolante termico. Se sottoposto a processi con sostanze chimiche espandenti (tipicamente solventi basso-bollenti o sostanze capaci di liberare CO<sub>2</sub> per decomposizione) si produce il polistirene espanso, commercialmente noto come polistirolo. Un suo copolimero, invece, è il polistirene ad alto impatto (*high-impact polystyrene*, HIPS), che presenta gocce disperse di gomma a base di butadiene che fungono da tenacizzante. Esso presenta una maggiore resistenza agli urti rispetto al PS e trova applicazione nella costruzione di elettrodomestici (es. interni dei frigoriferi). Infine, può essere usato come copolimero in plastiche come l'acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) o in gomme come quella a base di stirene-butadiene (*styrene-butadiene-rubber*, SBR).

#### 1.4.4 PVC

Il polivinil cloruro (Figura 1.16) è una poliolefina derivante dalla polimerizzazione del cloruro di vinile.

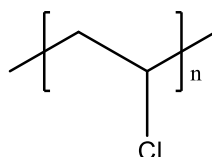


Figura 1.16: Struttura chimica del PVC

Esso può essere classificato in PVC non plastificato (uPVC), che si presenta rigido ed è tipicamente utilizzato per la produzione, attraverso estrusione, di tubature, infissi ed altro materiale edile, e PVC plastificato, che presenta, a causa appunto della presenza di plastificanti, una T<sub>g</sub> inferiore a temperatura ambiente, e viene principalmente utilizzato come rivestimento di cavi elettrici, nel settore del *packaging* e per la produzione della “eco-pelle”. La grande varietà di usi dipende dalla sua grande capacità di mescolarsi con un elevato numero di additivi in quantità variabili, caratteristica che permette di modularne ampiamente le proprietà. La presenza di atomi di cloro all'interno della catena lo rende inoltre resistente alla fiamma, nonostante ciò comporti l'emissione di HCl durante la combustione.

## 1.4.5 PET

Il polietilene tereftalato (PET) è un poliester aromatico sintetizzato per la prima volta mediante policondensazione di acido tereftalico e glicole etilenico (Figura 1.17).

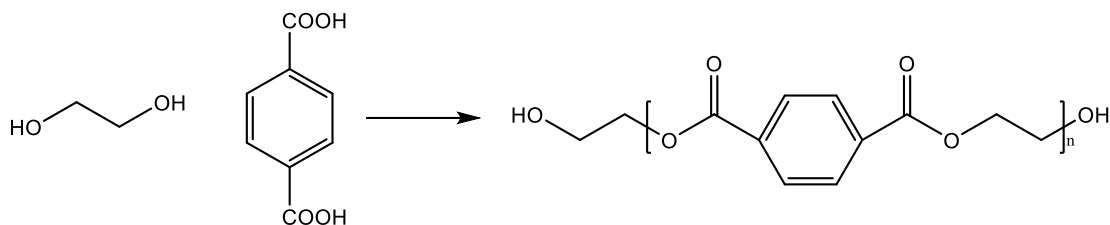


Figura 1.17: Schema di sintesi del PET

Oggi, a livello industriale, si preferisce usare come monomeri di partenza il dimetil-tereftalato e il glicole etilenico, usando  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  come catalizzatore: nel primo stadio della reazione si producono oligomeri (formando  $\text{MeOH}$  come condensato, rimosso per distillazione) che poi, in un secondo stadio, reagiscono tra loro fino a che non si ottiene il polimero finale (il glicole etilenico in eccesso viene rimosso per distillazione sottovuoto). La presenza dell'anello tereftalico conferisce estrema rigidità alla macromolecola. Inoltre, essendo formato da una perfetta alternanza di unità tereftaliche ed etileniche, il PET mostra una elevata capacità di cristallizzare, che può essere ulteriormente aumentata mediante processi di ricottura ad una temperatura compresa tra  $T_g$  (circa  $74^\circ\text{C}$ ) e  $T_m$  (circa  $265^\circ\text{C}$ ), oppure per stiramento meccanico<sup>5</sup>. Quest'ultimo processo viene sfruttato nella tecnica cosiddetta di *blow-moulding* per produrre bottiglie in PET con elevato grado di cristallinità e orientamento delle macromolecole rispetto all'asse verticale e orizzontale della bottiglia (stiro biassiale). Ciò ha permesso la realizzazione di bottiglie caratterizzate da eccellenti *performance* barriera verso i gas, prodotte oggi commercialmente da marchi come Coca-Cola ed altri produttori di bibite gassate i quali, precedentemente, erano costretti ad usare bottiglie in vetro per mantenere inalterate le caratteristiche di tali bevande. Un altro estensivo uso commerciale del PET a basso peso, o del PET riciclato, è nel capo delle fibre, per la produzione del tessuto noto come "pile". Polimeri di natura simile al PET sono il poli (butilene tereftalato) (PBT), il poli(propilene tereftalato) (PPT) ed il poli(etilene naftalato) (PEN). Più in dettaglio, il PBT (Figura 1.18) presenta un'unità butilenica al posto di quella etilenica all'interno della catena macromolecolare. Tale

sostituzione, aumentando il segmento alifatico che separa i due anelli aromatici, porta ad una un abbassamento della  $T_g$ , con conseguente maggiore flessibilità della macromolecola.

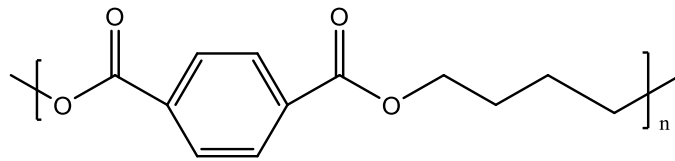


Figura 1.18: Struttura chimica del PBT

A differenza del PET, nel PPT (Figura 1.19) viene sostituita l'unità etilenica con quella propilenica, derivante dal 1,3-propandiolo. Come il PET, trova impiego nella fabbricazione di fibre per tappeti, racchette da tennis, vestiario e nel campo del packaging.

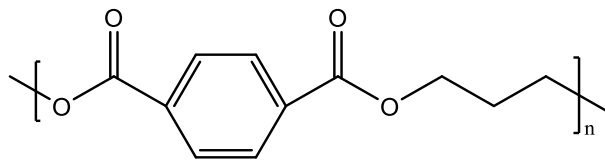


Figura 1.19: Struttura chimica del PPT

Il PEN (Figura 1.20) è caratterizzato dalla presenza dell'anello naftalenico al posto di quello tereftalico. Tale sostituzione porta ad un innalzamento della  $T_g$ , e quindi ad un aumento della rigidità della catena macromolecolare, che potrebbe favorire l'uso di questo polimero, ad esempio, in quelle applicazioni del *food-packaging* dove è necessaria la pastorizzazione dell'alimento e la sigillatura a caldo del contenitore ( $T > 80\text{ °C}$ ), il quale non può essere realizzato in PET, (tale temperatura è infatti superiore alla sua  $T_g$  e porterebbe alla deformazione del contenitore).

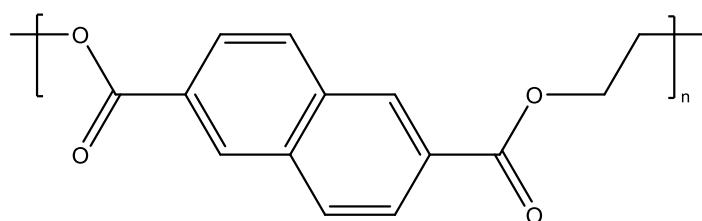


Figura 1.20: Struttura chimica del PEN



## 1.5 Produzione ed utilizzo delle materie plastiche

Secondo i dati riportati dall'associazione internazionale Plastic Europe, la produzione mondiale di materie plastiche è stata, nel 2019, pari a 368 milioni di tonnellate<sup>6</sup>. La produzione europea (Figura 1.21) si attesta al 16% mentre il più della metà della produzione globale (51%) avviene in Asia (31% da parte della sola Cina). In Figura 1.22 è inoltre indicata la produzione percentuale europea in base al tipo di materiale polimerico: come si può notare, il PP copre da solo la più ampia fetta di mercato (19.4%), seguito da LDPE e LLDPE (17.4%), da HDPE e MDPE (12.4%) e, in misura leggermente minore, da PVC (10%), PET (7.9%), poliuretani (7.9%) e PS (6.2%).

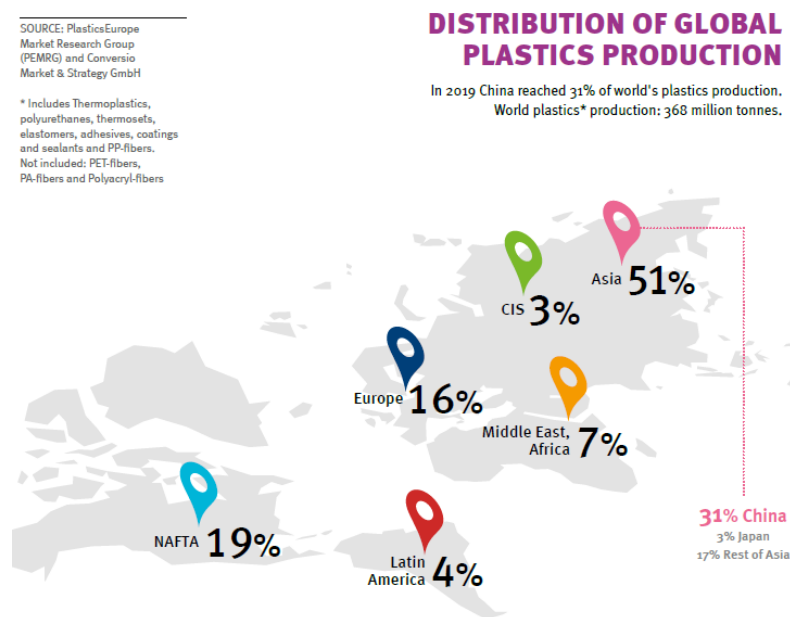


Figura 1.21: Analisi della produzione di plastiche per aree del globo

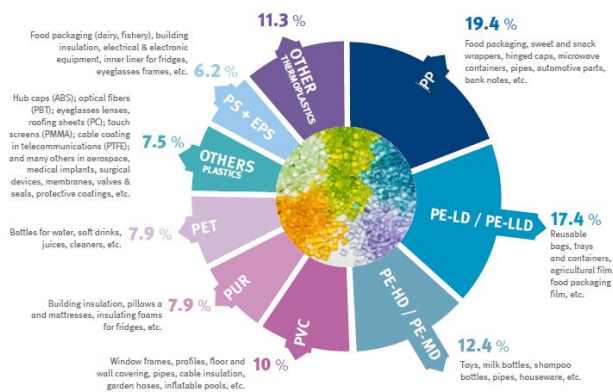


Figura 1.22: Analisi della produzione di plastiche per tipologia

Il *packaging* è il settore in cui i materiali plastici trovano il maggiore impiego: si stima infatti che il 39.6% della produzione globale di materie plastiche, pari a circa 50.7 milioni di tonnellate nel 2019, sia destinato a questo settore (Figura 1.23). Tale percentuale è dovuta anche al largo utilizzo di confezionamenti usa-e-getta (basti pensare che metà della plastica prodotta diventa rifiuto nel giro di non oltre quattro anni). Seguono il settore edilizio (20.4%) quello dell'*automotive* (9.6%), dell'elettronica (6.2%) e infine gli ambiti dell'agricoltura (4%) e dello sport (4%).

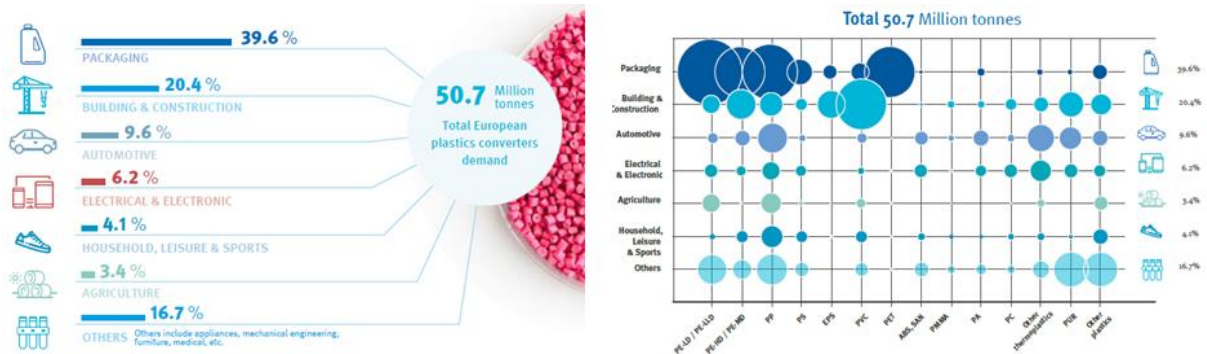


Figura 1.23: Analisi dei diversi settori di impiego delle materie plastiche

Le materie plastiche ricoprono oggi un ruolo fondamentale nei vari settori di produzione industriale grazie alla possibilità di modificarne le caratteristiche secondo le esigenze, al basso peso specifico che permette un notevole risparmio nel costo di trasporto, alla loro inerzia chimica, alla facilità di lavorazione anche in forme e strutture complesse (che porta a bassi costi di produzione) e alle buone e modulabili proprietà meccaniche.

### 1.5.1 Packaging

Generalmente, lo scopo del packaging è quello di contenere il prodotto, proteggerlo da possibili traumi o alterazioni provocate dall'ambiente esterno, conservarlo o preservarne le caratteristiche ottimali ed infine presentarlo nella maniera più adeguata e accattivante possibile. Nel campo alimentare la funzione più importante è sicuramente quella di preservare la *shelf-life* del prodotto, ovvero di mantenerne inalterate le sue proprietà organolettiche, il sapore e l'aroma, limitando il più possibile i processi di degradazione e di contaminazione biologica e chimica. Per limitare tali fenomeni l'imballaggio deve essere in grado di controllare uno o più dei seguenti fattori: la composizione dei gas attorno all'alimento (atmosfera interna), l'attività

dell'acqua, l'umidità relativa (RH), il pH, la luce e la temperatura. In questo senso, le materie plastiche si rivelano candidati particolarmente idonei in quanto, oltre ad essere economiche, facilmente reperibili e lavorabili, sono in grado di fornire eccellenti proprietà, sia meccaniche ma soprattutto barriera, limitando il passaggio di gas quali:

- a) CO<sub>2</sub>: soprattutto nell'ambito delle bibite gasate;
- b) O<sub>2</sub>: per prevenire l'ossidazione dei cibi ed aumentare la conservazione degli stessi;
- c) H<sub>2</sub>O: per prevenire aumenti o diminuzioni di umidità nei cibi, che potrebbero favorire la crescita batterica o modificare le proprietà organolettiche;
- d) N<sub>2</sub>: per limitare la crescita batterica o le modifiche organolettiche del cibo confezionato.

L'atmosfera interna modificata (MAP) è una pratica largamente usata per prolungare la “*shelf life*” dei prodotti alimentari. Le modifiche all'atmosfera interna al packaging possono avvenire secondo due diversi procedimenti, attivo o passivo:

- a) Procedimento attivo: si insuffla una miscela di gas appositamente scelta e successivamente si sigilla la confezione.
- b) Procedimenti passivo: le modifiche all'atmosfera avvengono a causa di gas sviluppati dall'alimento e dalla capacità dell'imballaggio di non ostacolare la diffusione di determinate molecole.

Nel primo procedimento, è essenziale scegliere la composizione ottimale del gas che costituirà la miscela all'interno del packaging. Solitamente si usa una miscela di CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. La CO<sub>2</sub> è un gas incolore usato per le sue proprietà batteriostatiche e fungicide. È altamente solubile all'interno di acqua e cibi grassi, all'interno dei quali si dissolve velocemente, limitando la crescita batterica. L'N<sub>2</sub> è un gas inerte, inodore, insapore e a bassa solubilità nei cibi e in acqua. Viene spesso usato come riempitivo all'interno delle confezioni per evitare che, a seguito del discioglimento della CO<sub>2</sub>, esse possano collassare per un abbassamento di pressione. Inoltre, limita la respirazione aerobica dei microorganismi. Generalmente viene quindi usata una miscela che può contenere dal 30 al 60% di CO<sub>2</sub> ed il restante N<sub>2</sub>, oppure N<sub>2</sub> puro.

Nel secondo procedimento, quello passivo, occorre invece permettere l'ingresso di O<sub>2</sub> all'interno della confezione (per permettere la respirazione dell'alimento) e la fuoriuscita di CO<sub>2</sub> e possibili prodotti sviluppati (es. etilene) per evitarne l'accumulo. Si usa tale procedimento quando si imballa un alimento che “respira” (come frutta e verdura fresche) in

modo da mantenere il prodotto fresco più a lungo, scoraggiando la formazione di un'atmosfera anaerobica.

Inoltre, per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il packaging deve sicuramente proteggere da possibili traumi il prodotto ivi contenuto (es. packaging rigido per evitare che materiali come patatine o crackers si sbriciolino nel trasporto), contenendolo in maniera adeguata. Per svolgere tale funzione, il packaging deve essere progettato a più livelli:

- a) Imballaggio primario (confezionamento): come già spiegato, esso è posto a diretto contatto con il prodotto, al fine di proteggerlo da fattori ambientali, preservandone le proprietà organolettiche e limitando la contaminazione batterica (es. la bustina contenente il singolo prodotto);
- b) Imballaggio secondario (imballaggio); è l'involucro esterno del contenitore, fornisce protezione dagli urti durante il trasporto e lo stoccaggio, grazie alle maggiori proprietà meccaniche (es. la scatola in cui sono contenuti più prodotti imballati singolarmente);
- c) Imballaggio terziario (carico pellettizzato); è costituito in modo da facilitare il trasporto e la spedizione di grandi quantità di unità (es. la plastica usata per avvolgere più scatole di cartone, rappresentanti l'imballaggio secondario);

Occorre poi tenere presente che le materie plastiche si prestano particolarmente per la realizzazione di packaging flessibile, molto utilizzato in campo alimentare, farmaceutico e nell'industria del tabacco. Rispetto al packaging classico rigido, il packaging flessibile presenta il vantaggio di ridurre il volume di materiale necessario all'imballaggio, abbattendo non solo i costi, ma anche la quantità di materiale necessario per produrre la confezione, a tutto vantaggio della salvaguardia delle materie prime. Secondo una stima della Flexible Packaging Europe, è stato stimato che sostituendo il packaging rigido con uno flessibile si potrebbe arrivare ad abbattere di circa 26 milioni di tonnellate l'anno la quantità di rifiuti, il 77% dei quali andrebbe conferito in discarica.

Anche se le materie plastiche costituiscono oggi la classe di imballaggi maggiormente utilizzata, non si rivelano idonee per tutti i tipi di applicazione. Per questo motivo, occorre menzionare anche altri tipi di materiali per l'imballaggio, alcuni dei quali utilizzati già da prima dello sviluppo massivo della plastica. Tra questi, figurano:

- a) Metallo: riferito principalmente agli imballaggi di alluminio (es. scatolame) è un materiale completamente riciclabile, dalle ottime prestazioni meccaniche ed un peso contenuto rispetto ai contenitori in vetro. Involucri di questo materiale sono tuttavia soggetti a corrosione, e richiedono elevate energie termiche per la loro lavorazione;
- b) Vetro: in virtù della sua resistenza ad elevate temperature, inerzia chimica, impermeabilità e stabilità nel tempo, il vetro è tuttora uno dei materiali più usati per la conservazione degli alimenti. È interamente riciclabile ed economico, grazie all'ampia disponibilità delle materie prime. Presenta tuttavia lo svantaggio di essere fragile e presentare un elevato peso, che si riflette sui costi di trasporto, e di richiedere elevata energia termica per la sua lavorazione.
- c) Carta: imballaggi di carta e cartone sono molto diffusi come imballaggio primario, secondario e terziario. Sono economici, leggeri e riciclabili. Tuttavia, presentano bassissime proprietà barriera ai gas, scarsa resistenza all'umidità e bassa resistenza meccanica. La possibilità di ottenere carta e cartone da materia prima riciclata permette un basso impatto ambientale.
- d) Compositi: attraverso la combinazione di più strati di materiale diverso (es. strati di alluminio, carta, plastica) è possibile combinare gli aspetti migliori di ognuno di questi materiali (quali proprietà barriera ai gas, impermeabilità, bassi costi). Questo tipo di materiali sono impiegati per realizzare contenitori stile "brik" (es. "tetrabrik" della Tetra Pack) economici e dalle ottime proprietà. Presentano però grossi problemi di riciclo, in quanto sono necessari impianti specializzati in grado di separare i vari strati, spesso sottili alcuni micron. Per questo motivo, spesso tali materiali al termine del loro ciclo di vita vengono conferiti in discarica o non riciclati adeguatamente.

## **1.6 Impatto ambientale delle materie plastiche**

Visti gli elevati volumi prodotti e consumati di materiale plastico, negli ultimi decenni è diventato rilevante l'impatto che tali materiali stanno esercitando sull'ambiente. Secondo recenti studi, la produzione europea di rifiuti plastici è passata da 24 milioni di tonnellate nel 2006 a 29,1 milioni di tonnellate nel 2018, la maggior parte costituita da imballaggi monouso e con corta *shelf-life*. Di questi, solo il 32.5% è stato riciclato, il 42.6% smaltito in inceneritori per il recupero energetico, mentre il 24.9% è stato smaltito in discarica. Ad aggravare l'impatto

sull'ambiente delle materie plastiche, vi è inoltre il comportamento criminale di chi abbandona rifiuti nell'ambiente. A causa delle eccezionali stabilità dei materiali plastici, essi possono restare per decenni o centinaia di anni prima che si decompongano completamente, entrando nel ciclo di vita di molte specie e causandone spesso la morte (Figura 1.24).



*Figura 1.24: Conseguenze della plastica abbandonata nell'ambiente*

In particolare, la non corretta gestione dei rifiuti (come oggetti di uso quotidiano, bottiglie e altri tipi di imballaggi, ma anche scarti legati all'attività di pesca) ha portato alla formazione di vere e proprie isole di plastica all'interno degli oceani (Figura 1.25): da studi recenti emerge che ogni anno 12.2 milioni di tonnellate di materiale plastico vengono sversate in mare. Un dato di interesse è relativo alla provenienza di tali rifiuti: circa il 70% proviene da paesi del sud-est asiatico, nei quali il brusco sviluppo degli ultimi anni ha portato ad un aumento del consumo di plastica pro-capite, non seguito però da un altrettanto repentino miglioramento della gestione e del riciclo dei rifiuti. Sacchetti, bottiglie e altri prodotti sono spesso ingeriti da animali, sia terrestri che acquatici, causando la morte di circa 100.000 esemplari l'anno.



*Figura 1.25: Isola di plastica nell'oceano Pacifico*

Un altro gravissimo problema è legato alla capacità ricettiva delle discariche, spesso portate al limite della loro capienza. Per ovviare a tale problema, spesso si ricorre a discariche abusive o, peggio, vengono appiccati incendi dolosi o al fine di ridurre la mole di rifiuti accumulati, rilasciando grandi quantità di inquinanti nell'ambiente. Infine, plastiche disperse nell'ambiente portano al rilascio, nei terreni, nelle falde acquifere sottostanti o in mare, degli additivi in esse contenuti e portano alla formazione di microplastiche. Tali composti, delle dimensioni comprese tra i 5mm ed i 330µm, spesso non visibili macroscopicamente, entrano a far parte della catena alimentare delle specie ittiche. Avendo una natura lipofilica, le microplastiche vengono adsorbite dagli animali e dalle successive specie che si cibano di essi, compreso l'uomo, rappresentando quindi non solo un danno ecologico non irrilevante ma anche un potenziale rischio per la salute dell'uomo (Figura 1.26).

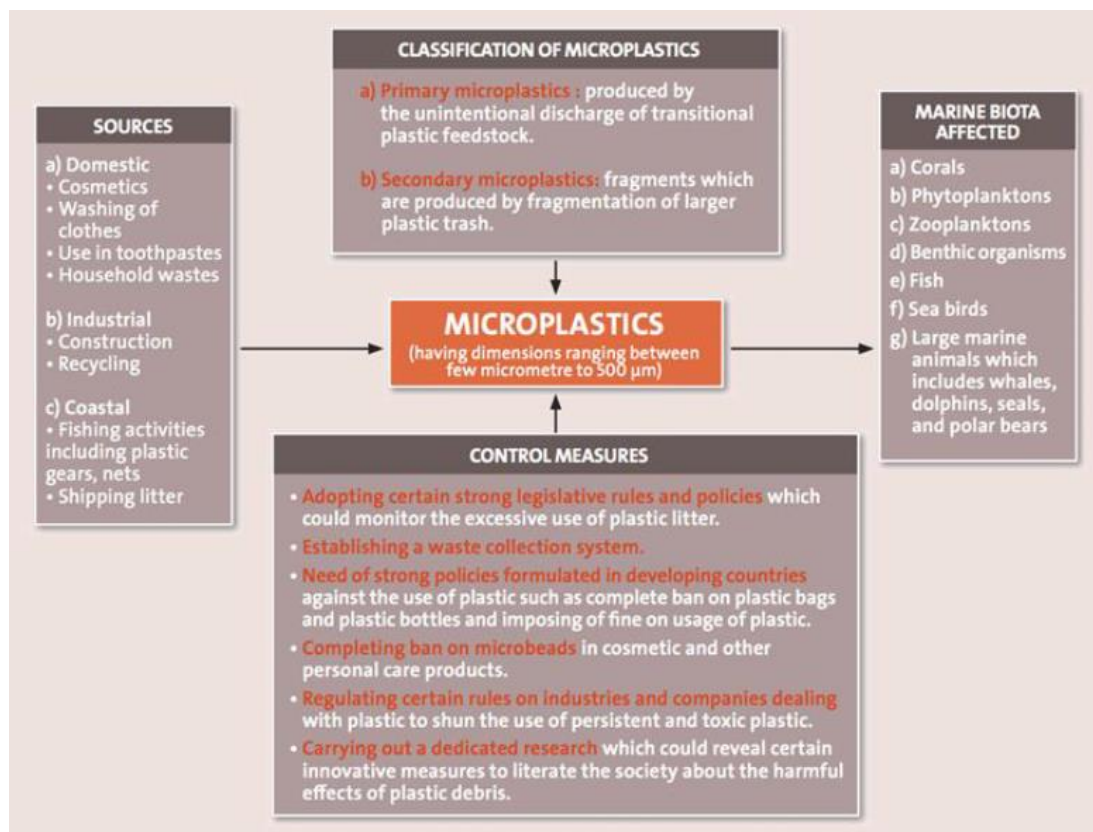


Figura 1.26: Rappresentazione delle fonti e degli effetti delle microplastiche nell'ambiente

Anche se dal 2006 la quantità totale di rifiuti riciclata è praticamente raddoppiata, siamo ancora lontani dal raggiungimento di un'economia 100% circolare, obiettivo che l'Unione Europea si sta impegnando a raggiungere con politiche sempre più mirate e attente alla destinazione dei materiali al termine del loro ciclo di vita. Inoltre, la maggiore sensibilità verso le problematiche



legate all'inquinamento terrestre e marino sta spingendo il mondo accademico e industriale da una parte verso lo sviluppo di nuovi metodi per il trattamento dei rifiuti, dall'altra verso la messa a punto di processi di sintesi *green*, che possano fare a meno delle fonti fossili, presenti in quantità limitata, a favore di monomeri ottenuti da fonti rinnovabili. Un altro dato incoraggiante riguarda l'introduzione di regolamentazioni che obbligano le industrie manifatturiere ad utilizzare una percentuale di prodotti da fonte di riciclo, che hanno incrementato il riciclo delle materie plastiche dell'80% nell'ultimo decennio. Tuttavia, esistono ancora dei punti da risolvere, quali ad esempio la raccolta, la separazione e non da ultimo i costi.

### **1.6.1 Raccolta e separazione**

La raccolta differenziata della plastica vede il conferimento in un unico contenitore di molti tipi di plastiche diverse. In ambito domestico, esse sono principalmente:

- a) PE, PP e PS provenienti da imballaggi monouso, bottiglie di detersivo, incarti di prodotti alimentari;
- b) PET proveniente dalle bottiglie di bevande;
- c) Materiali come poliammidi, PVC, PLA, acetonitrile-butadiene-stirene (ABS) utilizzati per la produzione di manufatti.

Questa grande varietà di plastiche, spesso incompatibili tra di loro, che viene definita genericamente rifiuto plastico eterogeneo, rende necessaria la separazione per tipo prima di poter proseguire con il processo di riciclo. Tale separazione può essere automatizzata attraverso l'uso di nastri trasportatori e rilevatori IR che permettono di distinguere i vari tipi di materiale (Figura 1.27).

Tuttavia, nei paesi in via di sviluppo tale procedura avviene ancora manualmente (Figura 1.28). Inoltre, non tutte le plastiche conferite vengono effettivamente recuperate e riciclate. Una parte, tipicamente resine, policarbonati, ABS e PA, verrà comunque conferita in discarica per l'interramento, che risulta ancora oggi la soluzione più economica. Le plastiche raccolte devono poi subire un processo di lavaggio, che permette di differenziarle ulteriormente in base alla loro densità: ad esempio, PET e PVC, che hanno densità maggiori dell'acqua, si raccoglieranno al fondo delle vasche di lavaggio, a differenza di PE PS e PP, che invece galleggeranno.



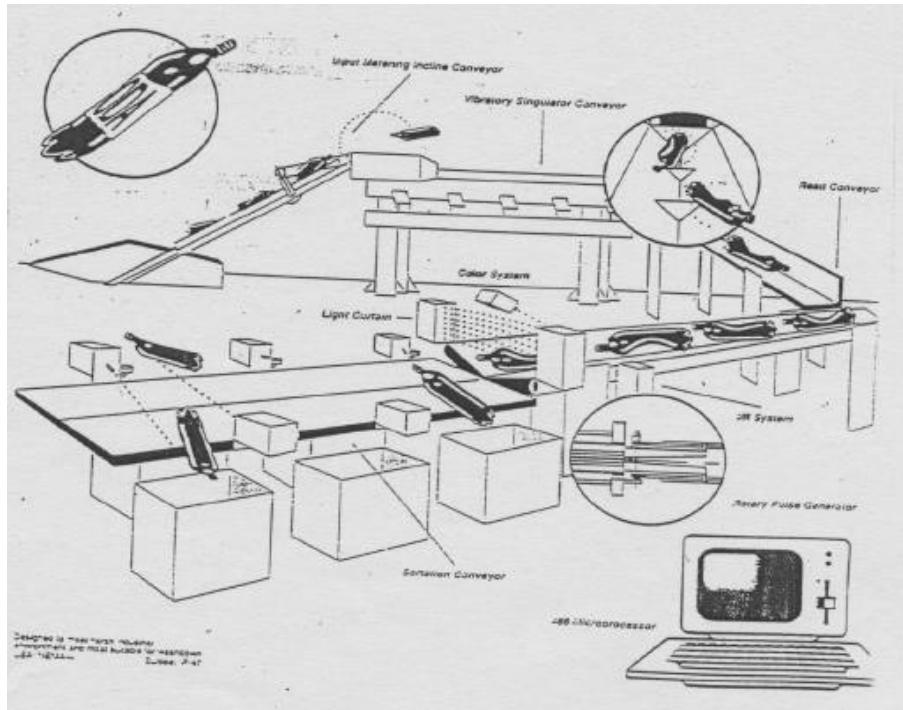


Figura 1.27: Illustrazione della separazione automatizzata delle plastiche

Nel caso del PET, bisogna effettuare un'ulteriore separazione in base al colore (incolore, blu, multicolore o floreale) in quanto ciò determinerà il possibile campo di impiego post-riciclo e quindi il possibile valore di mercato (ad esempio il PET floreale ha valore inferiore).

La plastica così divisa viene raccolta in pallet per essere destinata ai centri di riciclo, localizzati principalmente in Asia. Tale continente, infatti, fino a pochi anni fa era il principale acquirente di rifiuti plastici destinati al riciclo, anche se nuove politiche ecosostenibili hanno visto una recente ma repentina riduzione dei volumi acquistati.



Figura 1.28: Separazione manuale dei rifiuti in paesi in via di sviluppo

## 1.6.2 Riciclo

Come già detto, a causa della grande eterogeneità delle plastiche destinate al riciclo, una semplice fusione seguita dal miscelamento, che costituisce il modo più semplice per dare una seconda vita a tali materiali, non può essere effettuata. La presenza di materiali incompatibili tra loro (come ad esempio poliolefine e poliammidi) porta alla formazione di materiali non intimamente legati, con una discontinuità netta all'interfaccia tra le diverse fasi (Figura 1.29). Ciò comporta una drastica riduzione delle proprietà finali, fino al punto da rendere tali miscele inutilizzabili anche per le applicazioni più comuni.

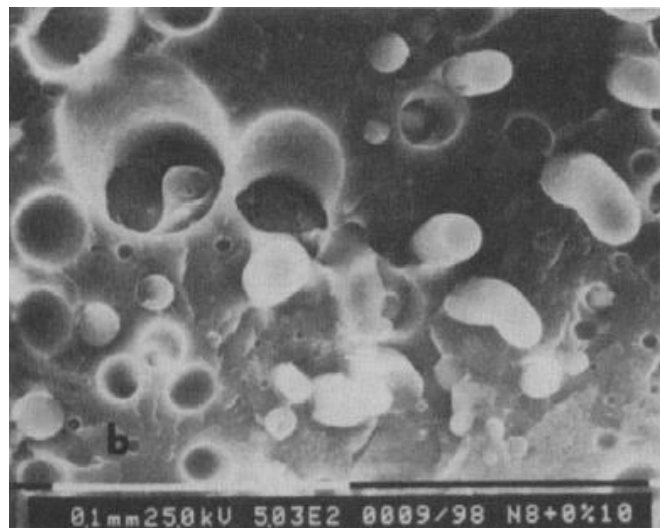


Figura 1.29: Immagine SEM di miscela LDPE/Nylon 6

Oggi il riciclo può essere praticato secondo quattro modalità:

- a) Riciclo primario: consiste nel recupero degli scarti di fabbricazione all'interno dello stesso processo produttivo. Le “materozze”, ovvero la plastica che resta nei canali di iniezione degli stampi, o ulteriori scarti derivanti dalla rifinitura del manufatto finale, vengono macinati e reinseriti all'interno del processo produttivo. Visto lo stress termico e meccanico dovuto alla prima lavorazione ed al processo di macinatura, la plastica avrà proprietà leggermente inferiori rispetto a quella vergine. Per tale motivo, questi materiali di recupero vengono impiegati in basse percentuali, al fine di garantire buone proprietà finali.
- b) Riciclo secondario: consiste nel riuso del materiale plastico raccolto, separato e lavato, come precedentemente descritto. La plastica conferita nei centri di recupero viene sminuzzata, in modo da essere processabile, e riutilizzata, a seconda delle

proprietà meccaniche, per svariati riutilizzi. Diversi progetti industriali, come il progetto “FARE” della FIAT (Figura 1.30), prevedono l’uso di queste materie plastiche, che presentano proprietà meccaniche sicuramente inferiori alla plastica vergine, “a cascata”, ovvero per scopi in cui sono sufficienti prestazioni meno elevate (es. paraurti in PP riciclato per realizzare condotti dell’aria, a loro volta utilizzati per realizzare cappelliere o sottoscocche o ancora fibre per tappetini).

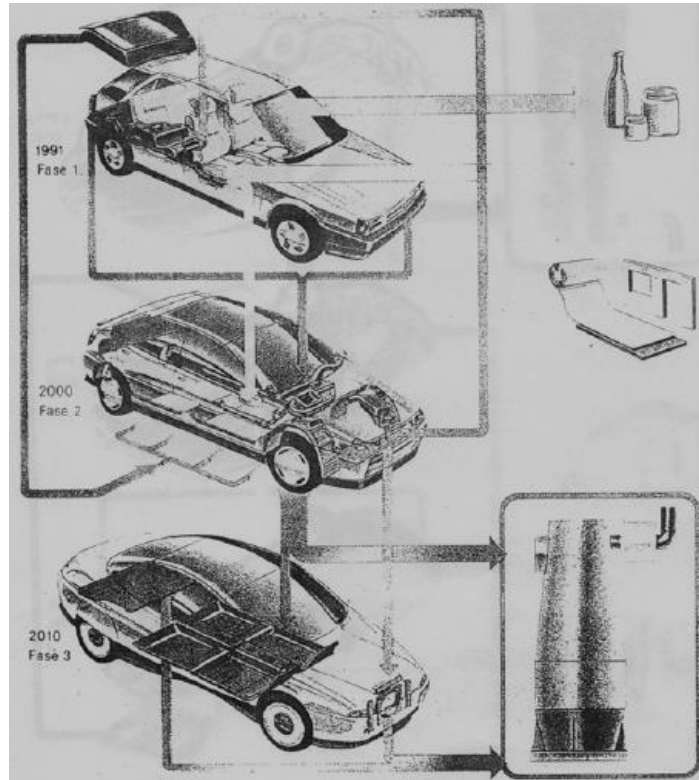


Figura 1.30: Progetto FARE della FIAT

Una delle principali vie di riciclo del PET è proprio il riciclo secondario, per la produzione di fibre. Tuttavia, tale riciclo negli ultimi anni ha subito un forte rallentamento a causa della saturazione del mercato delle fibre sintetiche. Un ulteriore metodo di riciclo del PET, recentemente approvato dalla *Food and Drug Administration* (FDA) per uso alimentare, prevede la costruzione di uno strato di PET riciclato tra due strati di PET vergine, al fine di aumentare la percentuale di PET riciclato nella formatura di nuove bottiglie senza andare a detrimento delle sue proprietà meccaniche (Figura 1.31).

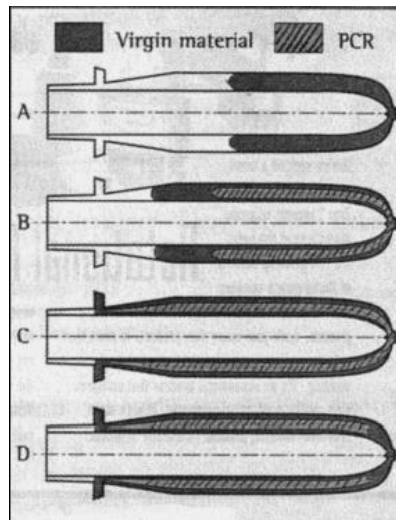


Figura 1.31: Costruzione di PET vergine e riciclato

- c) Riciclo terziario: comprende una serie di processi chimici atti ad ottenere prodotti chimici dai rifiuti plastici. La scelta del processo chimico è fortemente influenzata dalla natura della plastica di partenza e dal tipo di prodotto chimico che si vuole ottenere. Ad esempio, miscele di polimeri termoplastici e resine vengono sottoposte a pirolisi controllata al fine di ottenere oli e miscele di idrocarburi. Tali miscele possono essere poi utilizzate come combustibile o reinserite all'interno della filiera petrolchimica per ulteriori usi. Polimeri che invece possono essere facilmente degradati possono essere depolimerizzati per produrre monomeri. Questi ultimi possono poi subire una successiva polimerizzazione (es. PMMA, PS) producendo una plastica identica per proprietà alla plastica vergine. Infine, polimeri suscettibili ad idrolisi (tipicamente poliesteri) possono essere trattati con forti eccessi di metanolo (metanolisi), acqua (idrolisi) o glicole etilenico (glicolisi) per formare oligomeri, che possono essere successivamente impiegati per la sintesi di PET o resine a base di PET (processo RePete).

I vari processi del riciclo terziario sono dispendiosi in termini energetici, richiedono a volte l'uso di ulteriori sostanze chimiche, non permettono una semplice purificazione del polimero dai vari additivi presenti nelle plastiche iniziali e producono, specialmente nel caso degli oli combustibili, materiali di scarso valore. Ciò rende antieconomico, se non grazie al sostenimento tramite incentivi da parte dei governi, l'uso di queste tecniche.

- d) Riciclo quaternario: consiste nel recupero di energia prodotta dalla combustione dei rifiuti plastici. Questi, se bruciati in condizioni opportune, producono elevate quantità di calore, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>. Ad esempio, PE e PP, di fatto, sono idrocarburi solidi con poteri calorifici paragonabili a quelli del gasolio. L'emissione dei gas serra e la possibile formazione di prodotti tossici legati alla combustione degli additivi rendono però necessario uno stretto controllo dei gas emessi da tali impianti e delle condizioni operative. A tal fine, sono stati progettati inceneritori sempre più efficienti, anche se questo tipo di soluzione viene considerato uno spreco di risorse che, se propriamente riciclate, come ad esempio nei progetti a cascata precedentemente citati, possono allungare notevolmente la vita utile di questi materiali, e rappresentare dunque un vantaggio sia ambientale che economico. Occorre però tenere presente che esistono materiali polimerici, come la gomma vulcanizzata usata per i pneumatici delle vetture, che non possono essere riciclati altrimenti, e che questa soluzione è comunque preferibile all'interramento e all'accumulo in discarica.

### **1.6.3 Biodegradabilità e compostaggio**

Quando il riciclo non è possibile, una strada ecosostenibile che può essere intrapresa riguarda il compostaggio e la biodegradazione dei rifiuti plastici. Con compostaggio si intende una tecnica di bio-digestione enzimatica, ad opera di microrganismi, combinata con processi di foto-termo-ossidazione, all'interno di ambienti controllati in termini di temperatura e umidità. Questa procedura, nonostante porti all'inevitabile perdita di materiale, permette al rifiuto plastico di essere smaltito in maniera 100% *green*. Un esempio è dato dal ciclo di produzione del PLA: esso può infatti essere ottenuto dagli scarti di lavorazione del mais (mediante fermentazione) e, in caso di manufatti monouso, al termine del suo ciclo di vita può essere degradato in compost, a sua volta utilizzabile per la coltivazione del mais (Figura 1.32).





Figura 1.32: Esempio di ciclo chiuso nella produzione di PLA, un biopolimero da fonti rinnovabili

Più in dettaglio, affinché un materiale sia definito compostabile, secondo la normativa EN 13432, deve contemporaneamente soddisfare i seguenti requisiti:

- a) Biodegradare, attraverso completa conversione metabolica del materiale a CO<sub>2</sub>, acqua, metano e biomassa. Tale conversione viene quantificata col metodo ISO 14855 e deve corrispondere ad un valore minimo del 90% entro 6 mesi (Figura 1.33).
- b) Disgregarsi dopo un periodo di tre mesi a contatto con materiali organici. La massa del materiale deve essere costituita per almeno il 90% da frammenti di dimensioni inferiori a 2mm. Tale prova viene regolamentata dalla normativa EN14045.
- c) Il materiale non deve avere effetti negativi sul processo di compostaggio o sulla crescita di piante coltivate nel compost ottenuto (rispetto alla crescita in un terreno di controllo).
- d) Il materiale, e dunque il compost al termine del processo di degradazione, deve contenere una bassa concentrazione di metalli pesanti.
- e) Il compost finale deve presentare valori di pH, contenuto salino e concentrazioni di N, P, K e Mg entro i limiti stabiliti dalla normativa.



Figura 1.33: Effetto del compostaggio su un bicchiere in PLA

Sebbene un materiale compostabile sia, per definizione, biodegradabile, la condizione di disgregazione entro tre mesi fa sì che non tutte le plastiche biodegradabili possano essere catalogate anche come compostabili.

Visto il grande volume rappresentato dal PET all'interno dei rifiuti plastici, è necessaria una parentesi sulla degradazione dei poliesteri a base di acido tereftalico. Essi possono degradare attraverso vari meccanismi ma, come per molti poliesteri, il principale meccanismo è l'idrolisi. A causa dell'anello aromatico nella catena principale, che conferisce elevata cristallinità, tale degradazione risulta essere molto più lenta rispetto a quanto accade per polimeri non aromatici. Inoltre, l'anello aromatico non rientra nelle vie metaboliche dei microrganismi, il che rende difficile anche la biodegradazione enzimatica o il compostaggio. L'additivazione con stabilizzanti UV, necessari a garantire una *shelf-life* più lunga, rallenta anche il processo di fotodegradazione. Ciò ha spinto il mondo della ricerca verso lo studio di nuovi polimeri, in particolare quelli *bio-based* (o biopolimeri), che presentano proprietà (resistenza meccanica, proprietà barriera) paragonabili a quelle del PET.

## 1.7 Biopolimeri

Un'ulteriore strategia, volta ad arginare l'elevato impatto ambientale delle materie plastiche, rendendoci al contempo indipendenti dalle fonti fossili, consiste nell'impiego delle bioplastiche. Con il termine biopolimeri, o bioplastiche, ci si riferisce ad un'ampia gamma di plastiche suddivisibili in tre sottocategorie (Figura 1.34):

- a) Plastiche *bio-based*, ottenute cioè a partire da monomeri provenienti da fonti rinnovabili, come piante ricche di amido (es. mais), non biodegradabili. Esempi sono il bio-PE, il bio-PP ed il bio-PET.
- b) Plastiche ottenute da fonti fossili ma biodegradabili come, ad esempio, il poli(butilene adipato tereftalato) (PBAT).
- c) Plastiche *bio-based* e biodegradabili, come il PLA, i poliidrossialcanoati (PHA), il poli(butilene succinato) (PBS) o il poli(etilene furanoato) (PEF).

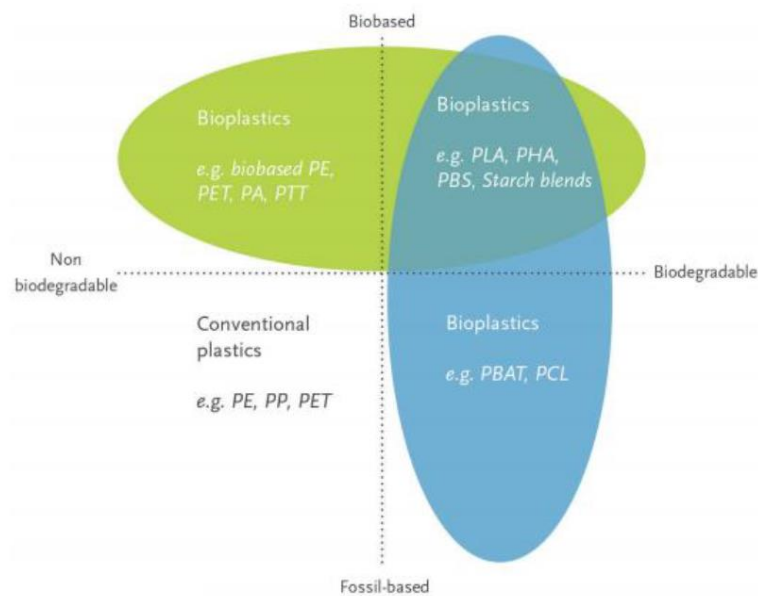


Figura 1.34: Categorie di bioplastiche

Questi materiali rappresentano una soluzione vincente in quanto, come già detto, mostrano proprietà molto simili ai loro analoghi ottenuti a partire da fonti fossili, possono essere lavorati mediante le stesse tecniche e tecnologie. A differenza dei polimeri da fonte fossile, però, vengono ottenuti mediante processi produttivi *green* a bassa emissione di gas serra, e permettono di preservare le fonti fossili, presenti in quantità limitata.

L'utilizzo di bioplastiche è notevolmente aumentato negli ultimi anni, come dimostrano le ultime analisi di mercato: si stima infatti che la capacità produttiva globale delle bioplastiche abbia raggiunto, nel 2020, 2.11 milioni di tonnellate, quantità destinata a salire, entro il 2025, a circa 2.87 milioni<sup>7</sup> (Figura 1.35).



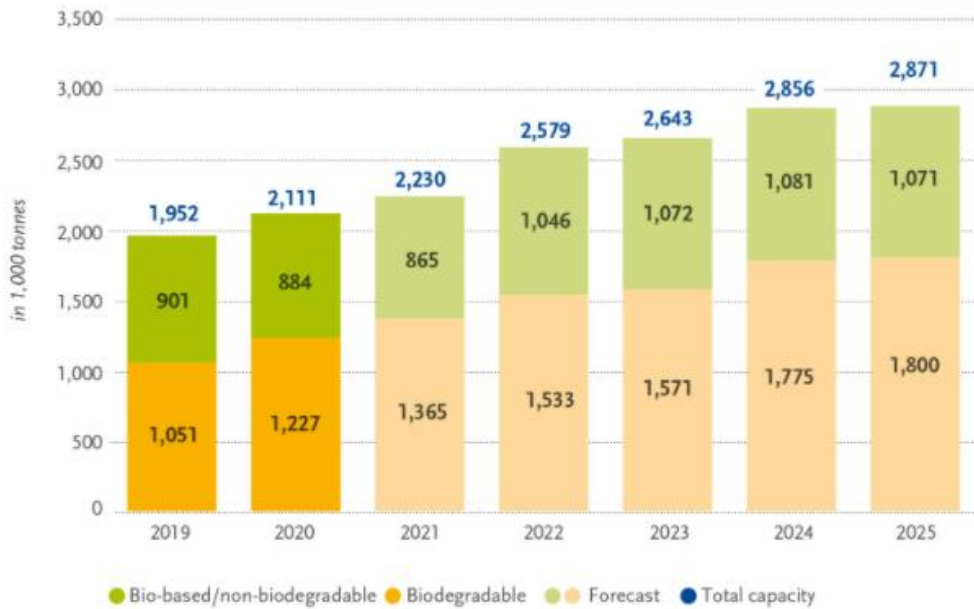


Figura 1.35: Capacità produttiva globale di bioplastiche

Per quanto riguarda i campi di applicazione, anche in questo caso il packaging, sia rigido che flessibile, rappresenta la fetta più importante, ricoprendo da solo il 47% di tutta la produzione, seguito principalmente da beni di consumo (12%), prodotti tessili (11%) e materiali per agricoltura (8%) (Figura 1.36).

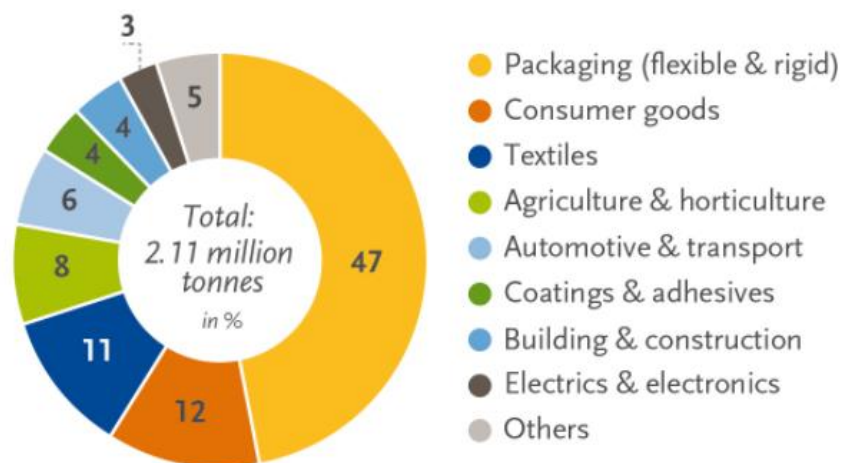


Figura 1.36: Principali settori di impiego delle bioplastiche

## 1.7.1 Poliesteri

I poliesteri costituiscono una classe di polimeri caratterizzati dal ricorrere dell'unità funzionale esterea nella catena carboniosa, ottenuti principalmente mediante policondensazione di uno o più acidi carbossilici polifunzionali con uno o più alcoli polifunzionali. Essi si differenziano in aromatici e alifatici in relazione alla presenza o meno di anelli aromatici all'interno della struttura. È una classe di materiali estremamente versatile, grazie alla loro ampia variabilità di composizione, che consente di ottenere proprietà variabili e modulabili in relazione all'applicazione richiesta. Inoltre, i processi di sintesi e lavorazione sono relativamente facili ed economici. Tutte queste caratteristiche ne consentono un larghissimo impiego per la produzione di manufatti, bottiglie, contenitori, membrane, componenti elettroniche, dispositivi medici e abbigliamento tecnico.

### PLA

L'acido polilattico (PLA) è un poliestere alifatico termoplastico biodegradabile, la cui struttura chimica è riportata in Figura 1.37.

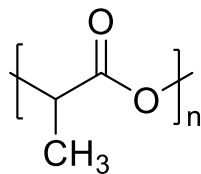


Figura 1.37: Struttura chimica del PLA

Dal momento che il PLA possiede molecole chirali, di questo materiale sono presenti quattro forme, ciascuna caratterizzata da proprietà termomeccaniche differenti: l'acido poli(L-lattico) (PLLA), l'acido poli(D-lattico) (PDLA), l'acido poli(D-L-lattico), (PDLLA), e l'acido mesopolilattico. A partire dall'origine dei monomeri di partenza, il PLA può essere ottenuto attraverso sintesi biologica (da microrganismi ingegnerizzati) o non biologica. Nel primo caso la sintesi consiste nella digestione, da parte di microrganismi, di amido ed altri carboidrati (come destrosio e glucosio) presenti ad esempio nella farina, nella barbabietola, nella patata e in diversi prodotti di scarto delle lavorazioni agricole, per la produzione, attraverso un processo fermentativo, di acido lattico. Si ottiene così un prodotto enantiomericamente puro, grazie alla stereoselettività che caratterizza i sistemi biologici. Tale acido viene successivamente purificato

dalla biomassa e polimerizzato (per condensazione) per ottenere un polimero a più elevato peso molecolare. Nel caso della sintesi non biologica, generalmente si parte da lattide e si ottiene PLA mediante polimerizzazione ad apertura d'anello, oppure si può ricorrere alla policondensazione di acido lattico proveniente da fonte fossile, ottenendo solitamente PLLA oppure una miscela racemica dei due enantiomeri L- e D-. Per quanto riguarda il settore del packaging, il PLA viene impiegato principalmente come alternativa a PE, PS e PET, per la produzione di contenitori, film, bottiglie e stoviglie, ma trova applicazione anche in settori come l'agricoltura (teli per pacciamatura), il biomedicale (suture, fissaggi) e l'*automotive* (parti leggere di automobili).

### 1.7.2 PHA

I poliidrossialcanoati (PHA) sono una famiglia di poliesteri alifatici termoplastici biodegradabili prodotti a partire da microrganismi mediante un processo fermentativo che coinvolge rifiuti organici o fonti di zuccheri (canna da zucchero, barbabietole). Questi microrganismi accumulano all'interno delle loro cellule grandi quantità di PHA, che vengono utilizzati come scorte energetiche (Figura 1.38).

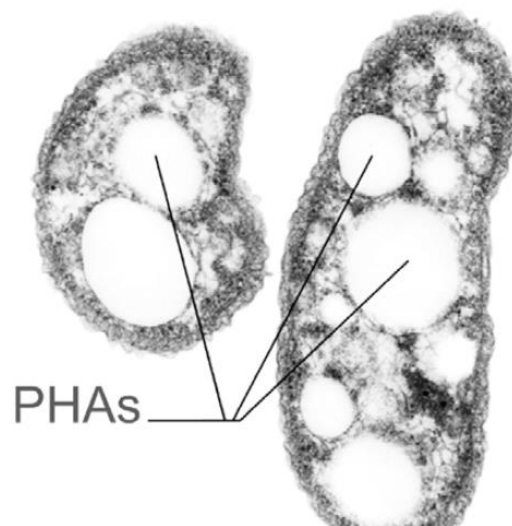


Figura 1.38: Microrganismi con all'interno PHA, contenuto nelle zone bianche

Alcuni esempi di PHA sono il poli(3-idrossi-butirrato) (P(3HB)), il poli(3-idrossi valerato) (P(3HV)) ed i loro copolimeri (Figura 1.39). In particolare, il P(3HB) mostra proprietà simili a quelle del PE e del PP. Per quanto riguarda le applicazioni, i PHA possono essere usati per la

produzione di film per agricoltura, nel packaging alimentare ed in ambito biomedicale, anche se gli elevati costi di produzione e purificazione, unitamente ai bassi volumi di produzione, ne riducono fortemente l'utilizzo.

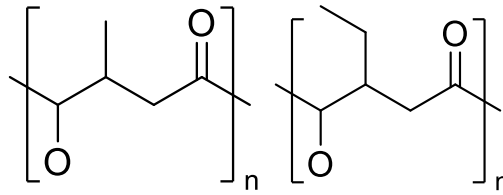


Figura 1.39: Struttura chimica del poli 3-idrossi-butirrato (sinistra) e del poli 3-idrossi valerato (destra)

### 1.7.3 Poliesteri da Acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA)

I poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) sono una famiglia di polimeri aromatici *bio-based* contenenti anelli furanici all'interno della loro catena principale. Tale acido può essere ottenuto da fonti rinnovabili come cellulosa o emicellulosa, attraverso un processo a più stadi che include bioconversione, deidratazione e ossidazione, e che vede la produzione di intermedi quali furfurale e idrossimetil furfurale. Negli ultimi anni sono stati sintetizzati e studiati diversi polimeri a base di FDCA, il quale è stato combinato con dioli a diverso numero di atomi di carbonio come l'etilen glicole, l'1,3-propandiolo, l'1,4-butandiolo, l'1,5-pentandiolo e l'1,6-esandiolo. Tali dioli, a loro volta, possono essere ottenuti tramite fermentazione di biomasse zuccherine o glicerolo con batteri *Escherichia Coli* opportunamente ingegnerizzati, ottenendo quindi polimeri 100% *bio-based*. Per quanto riguarda la sintesi, essa avviene per policondensazione a due stadi, utilizzando un largo eccesso di glicole (solitamente 1:3 rispetto alle moli di acido), che favorisce la solubilizzazione dell'acido. A volte, per ottenere pesi molecolari più elevati, si può ricorrere, a valle della policondensazione, alla policondensazione allo stato solido (*solid state policondensation*).

I poli(alchilene furanoati) presentano proprietà meccaniche paragonabili e barriera superiori agli omologhi tereftalici PET, PPT e PBT (Figura 1.40).

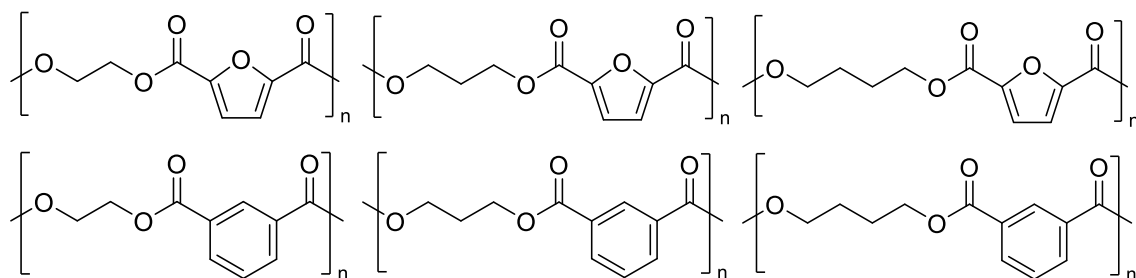


Figura 1.40: Confronto tra strutture chimiche di poli (alchilene furanoati) (sopra), e poli (alchilene tereftalati) (sotto)

Ad esempio, confrontando materiali con pesi molecolari simili, si è osservato che PEF e PET presentano proprietà meccaniche confrontabili<sup>8,9</sup>, anche se il PEF mostra proprietà barriera decisamente superiori, sia verso la CO<sub>2</sub> che verso l'O<sub>2</sub> (Tabella 1.1).

Tabella 1.1: Confronto proprietà barriera tra PEF e PET

Gas	Metodo Misurazione	PEF	PET
CO <sub>2</sub>	MOCON Permatran	4,449	10,154
O <sub>2</sub>	MOCON Oxtran	0,095	0,891

Tale miglioramento è imputabile ad un migliore impaccamento tra le catene molecolari, dovuto all'instaurarsi di interazioni intercatena e alla formazione di legami a idrogeno tra catene adiacenti, che riducono lo spazio vuoto tra le catene e la possibilità di "ring flipping" dell'anello furanico, ostacolando così la diffusione del gas<sup>10</sup>.

Alla luce di tali interessanti proprietà, quindi, i poliesteri a base di acido 2,5-furandicarbossilico possono essere considerati valide e percorribili alternative al PET (e omologhi) nel settore del packaging alimentare. Molte aziende si stanno muovendo in questo senso, come dimostrato ad esempio dall'ambizioso progetto di Coca Cola, di sostituire in un prossimo futuro tutto il PET da risorse fossili con bioplastiche o materiale riciclato. Per supportare questo programma, denominato *PlantBottle*, la società di Atlanta ha siglato un accordo con tre produttori di intermedi della chimica verde - Virent, Gevo e Avantium - con l'obiettivo di accelerare il trasferimento delle tecnologie da una scala di laboratorio a quella commerciale. Anche Avantium ha proposto di sostituire il PET con PEF dalle ottime proprietà funzionali, mediante una tecnologia brevettata denominata "YXY", facendo reagire FDCA ricavato da carboidrati con bio-etilenglicole. Tuttavia, visti gli elevati costi dei monomeri di partenza, il loro sviluppo commerciale è ancora fortemente limitato.

### 1.7.4 Polimeri a base di Acido 1,4-cicloesan-dicarbossilico

I polimeri a base di acido 1,4-cicloesan-dicarbossilico sono un'interessante classe di poliesteri alifatici caratterizzati dalla presenza di un anello alifatico a 6 atomi di carbonio all'interno della catena principale. L'anello alifatico conferisce elevata rigidità al polimero finale, così come un'ottima stabilità termica, superiore a quella del corrispondente poliestere aromatico, mantenendo allo stesso tempo una potenziale buona biodegradabilità e compostabilità tipica dei poliesteri alifatici<sup>11</sup>. La buona resistenza al calore, alla luce e all'umidità, rendono inoltre questi polimeri particolarmente interessanti per applicazioni in ambito del packaging, anche quello alimentare. Nonostante l'acido 1,4-cicloesan-dicarbossilico venga oggi comunemente prodotto da fonti fossili, esso può essere ottenuto dalla riduzione dell'acido tereftalico *bio-based*, sintetizzato a sua volta da limonene e altri terpeni (Figura 1.41).

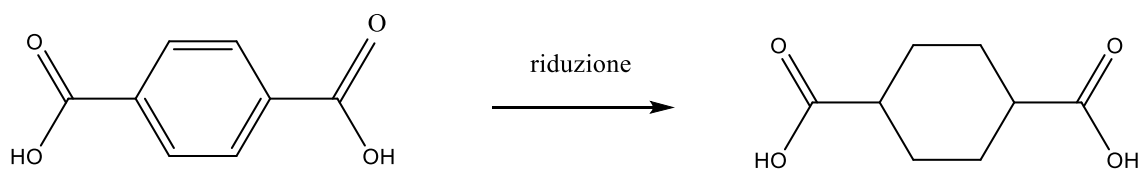


Figura 1.41: Reazione di riduzione per la sintesi dell'acido tereftalico ad acido 1,4-cicloesan-dicarbossilico

Le proprietà finali di questa famiglia di polimeri sono influenzate dalla stereochimica dell'anello: la configurazione *trans*- risulta infatti più simmetrica e meno flessibile rispetto a quella *cis*-; questo provoca un maggior impaccamento delle catene, una maggiore capacità a cristallizzare e la formazione di cristalli caratterizzati da un più elevato grado di perfezione. Uno studio sull'influenza del rapporto *cis/trans* sul comportamento allo stato solido ha mostrato che solo i polimeri con un contenuto di cicli configurati *trans*- >70% sono in grado di cristallizzare, mentre i polimeri in cui è presente una quantità di stereoisomeri *cis*- pari al 50-80% non sono in grado di organizzarsi in uno stato ordinato, rimanendo completamente amorfi.

Dei vari poliesteri di questa famiglia, il poli(butilene 1,4-cicloesan-dicarbossilato) (PBCE) sintetizzato a partire dallo stereoisomero *trans*- mostra ottima capacità di cristallizzare, buona stabilità termica, interessanti proprietà meccaniche e barriera, in differenti condizioni di temperatura e umidità, mantenendo al contempo la capacità di biodegradare, rendendolo particolarmente interessante per applicazioni nel packaging, anche se ad oggi non sono ancora stati realizzati prodotti a livello commerciale<sup>12</sup>.

Di contro, l'elevato grado di cristallinità e la rigidità costituiscono i principali limiti al suo utilizzo, specie per la realizzazione di imballaggi flessibili. Anche in questo caso, la copolimerizzazione risulta una strategia vincente per modulare le proprietà: sono stati studiati copoliesteri a diversa architettura molecolare ottenuti variando la composizione dei glicoli e della miscela diacida di partenza, oppure variando il rapporto cis-trans- contenuto nell'acido 1,4-cicloesano-dicarbossilico (solo isomero trans o miscela cis-trans<sup>13</sup>). Più in dettaglio, copolimeri multiblocco dal comportamento elastomerico sono stati realizzati a partire da acido 1,4-cicloesandicarbossilico, acido tereftalico, butandiolo ed etilen glicole. Sono stati anche realizzati una serie di copolimeri random a base di PBCE, ottenuti introducendo in catena diverse quantità di trietilen glicole, caratterizzati da minore cristallinità e più bassa temperatura di fusione (modulabili a seconda della quantità relativa di comonomero) rispetto all'omopolimero di riferimento, mantenendone però l'ottima stabilità termica. Anche la copolimerizzazione con acido diglicolico si è rivelata vantaggiosa al fine di modulare le proprietà termiche, meccaniche e barriera. Altri copolimeri random sono stati ottenuti introducendo nella catena del PBCE subunità glicoliche contenenti ramificazioni di diversa lunghezza, e si è valutato l'effetto sia della quantità di co-unità sia della lunghezza delle ramificazioni sulle proprietà funzionali<sup>13</sup>. Nuovi poliesteri uretani sono stati infine ottenuti copolimerizzando il PBCE con copolimeri random del poli(butilene succinato), contenenti in catena legami eterei, in diverse percentuali in peso<sup>14-17</sup>.

### 1.7.5 Polimeri a base di (1R,3S)-(+)-Acido Canforico

L'acido canforico, la cui struttura chimica è riportata in Figura 1.42 è un monomero *bio-based* ottenibile dall'ossidazione, con acido nitrico HNO<sub>3</sub>, del terpene biciclico (1R)-(+)-canfora.

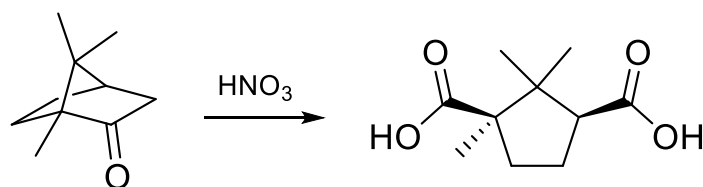


Figura 1.42: Reazione di ossidazione della canfora in acido canforico

La canfora, a sua volta, può essere ottenuta dalla distillazione del legno degli alberi di canfora (*cinnamomum camphora*), una specie diffusa originariamente nel Borneo, in Taiwan e nella parte orientale dell'Africa e che è oggi coltivata anche in molte altre parti del mondo, incluso il

Nord America<sup>18,19</sup>. Tale monomero è già ampiamente presente in commercio, con un mercato superiore ai 100 milioni di dollari l'anno. Vista l'elevata richiesta, circa 17000 tonnellate<sup>20</sup> vengono prodotte ogni anno attraverso il precursore  $\alpha$ -pinene, che può essere facilmente estratto dalla polpa di legno<sup>21-26</sup>, ad un costo di circa 3\$/Kg. Nonostante composti derivanti dalla canfora vengano utilizzati regolarmente come precursori chirali nelle sintesi organiche enantioselettive<sup>27-30</sup>, in letteratura sono riportati pochissimi lavori sulla polimerizzazione dei suoi derivati, tra cui appunto l'acido canforico<sup>31-36,36-38</sup>. A titolo di esempio, sono sintetizzati mediante policondensazione una serie di poliesteri contenenti acido canforico e dioli, sia lineari che ciclici, attraverso l'uso di acido paratoluensolfonico (p-TSA) come catalizzatore<sup>39</sup>, che ha permesso il raggiungimento di pesi molecolari relativamente elevati, nell'ordine dei 20000 Da. I polimeri ottenuti sono stati successivamente caratterizzati attraverso misure calorimetriche quali DSC e TGA, le quali hanno rilevato che il poli(etilen canforato) (PEC) presenta caratteristiche comparabili a quelle del PLA. Inoltre, la serie di polimeri sintetizzati a partire da dioli ciclici presenta  $T_g$  maggiori del PEC, mentre quelli sintetizzati a partire da dioli contenenti lunghe catene alifatiche presentano  $T_g$  minori. Studi preliminari di biodegradabilità condotti sul PEC hanno inoltre dimostrato una buona biodegradabilità di tale materiale. Inoltre, è stata investigata la possibilità di sintetizzare copolimeri PEC-PET (Figura 1.43) a partire da bis-idrossietil canforato (BHEC) e bis-idrossietil tereftalato (BHET)<sup>40</sup>.

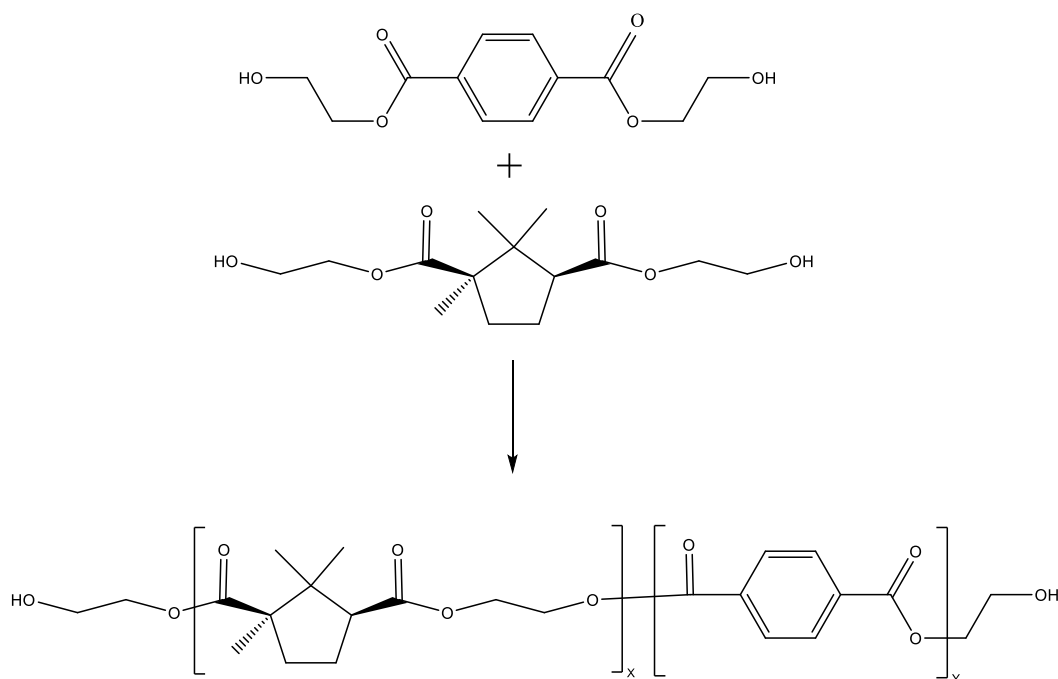


Figura 1.43: Sintesi e formula di struttura del copolimero PEC-PET



È stata altresì studiata la possibilità di usare un derivato della canfora (struttura in Figura 1.44), sintetizzato per riduzione dell'acido canforico. Ciò ha portato ad una serie di copolimeri contenenti in catena acido succinico, l'anello furanico o quello tereftalico, introdotti come subunità diacida, e la subunità canforica, presente nella porzione glicolica<sup>41</sup>. Tali copolimeri, a seconda delle diverse unità monomeriche utilizzate, mostrano un'ampia varietà di proprietà.

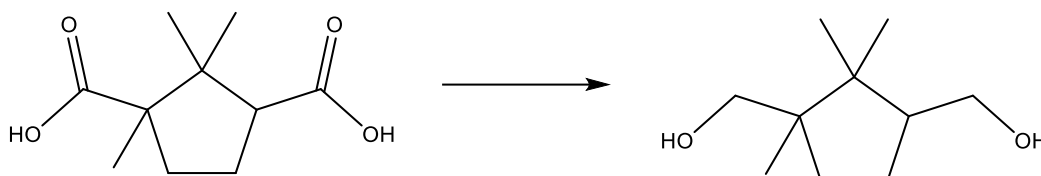


Figura 1.44: Riduzione dell'acido canforico a (1R,3S)-(+)-cis-1,2,2-trimetilciclopentan-1,3-dimetanolo

Infine, una serie di copolimeri ad architettura statistica o multiblocco a base di PBS sono stati sintetizzati introducendo una subunità glicolica contenente acido canforico<sup>42</sup> mediante, rispettivamente, policondensazione in massa e miscelazione reattiva. Mediante copolimerizzazione è stato possibile migliorare la stabilità termica del PBS, e di modularne sia le principali transizioni termiche che le proprietà meccaniche al variare dell'architettura molecolare.

## CAPITOLO 2: SCOPO DEL LAVORO

Negli ultimi anni, la crescente attenzione verso l'aggravarsi del problema della gestione dei rifiuti, e la spinta, da parte dei governi, allo sviluppo della cosiddetta economia circolare, sta richiedendo una scelta sempre più oculata dei materiali plastici che vengono quotidianamente utilizzati per gli scopi più svariati. In particolare, il settore degli imballaggi, sia rigidi che flessibili, assorbe circa il 40% della produzione mondiale di materie plastiche, che si aggira intorno ai 368 milioni di tonnellate annui. Tali numeri, considerando anche il recente sviluppo delle economie di molti paesi, sono destinati a crescere ulteriormente e inesorabilmente nei prossimi decenni e, in mancanza di piani strategici per la gestione della produzione e dello smaltimento dei rifiuti, andranno ad aggravare il già noto problema dell'inquinamento ambientale. Inoltre, i principi dell'economia circolare e della *green chemistry* richiedono un basso impatto ambientale dell'intero ciclo di vita del materiale, a partire dalle materie prime e dai processi produttivi fino allo smaltimento. Per quanto riguarda le possibili soluzioni, il riciclo, anche se può aiutare notevolmente da una parte nel fornire materie prime di recupero per la produzione di materiali a basso impatto ambientale, dall'altra nella gestione e nello smaltimento dei rifiuti plastici, ad oggi non sempre rappresenta una via praticabile (molti rifiuti non possono essere riciclati) o economicamente sostenibile (a causa dell'elevato costo rispetto alla produzione di plastica vergine). Ciò è particolarmente vero se si considera il settore del *food-packaging*, dove le restrizioni in materia di contaminanti pongono ulteriori limiti all'utilizzo di materiale proveniente da riciclo e dove una grande percentuale di involucri è monouso. La ricerca, negli ultimi anni, si è quindi diretta verso la ricerca di fonti alternative di monomeri per la sintesi di nuove plastiche. La scelta è ricaduta sulle fonti rinnovabili, in alternativa a quelle fossili, che, mediante l'impiego di processi di sintesi *green*, ovvero senza l'uso di solventi e a basse emissioni di gas serra, possono dare vita a materiali ecosostenibili, le bioplastiche. Inoltre, lo sviluppo di *packaging* flessibile in sostituzione a quello rigido, soprattutto nel settore alimentare, può portare ad una notevole diminuzione dei volumi, e quindi di materiale che nel breve termine diventerà rifiuto.

In tale contesto si inserisce il presente progetto di Tesi Magistrale, che ha come obiettivo il *design* di nuovi copolimeri statistici *bio-based*, caratterizzati da idonee proprietà meccaniche e barriera per impieghi come film sottili nell'imballaggio alimentare. I materiali sintetizzati appartengono alla classe dei poliesteri alifatici, che si prestano particolarmente per questo tipo di applicazioni in quanto facili da sintetizzare in assenza di solventi, relativamente economici, leggeri e caratterizzati da proprietà modulabili in funzione della loro struttura chimica. Nel

presente lavoro, come omopolimero di partenza è stato scelto il poli(butilene trans-1,4-cicloesanoato) (PBCE), un poliestere potenzialmente *bio-based* dall'elevata resistenza alle alte temperature, all'umidità, alle radiazioni UV, e proprietà meccaniche e barriera piuttosto buone, dunque, benchè non ancora disponibile in commercio, molto interessante. Esso, tuttavia, risulta troppo rigido per la realizzazione di film flessibili. A tale proposito, la copolimerizzazione che, come noto, è una strategia che permette di migliorare le caratteristiche non soddisfacenti di un materiale, senza causare il detrimento di quelle buone, può rivelarsi una soluzione vincente. Più in dettaglio, il PBCE è stato copolimerizzato introducendo come co-unità diacida l'(1R,3S)-(+)-Acido Canforico, un monomero anch'esso *bio-based* ottenibile dalla canfora. L'obiettivo del lavoro è modulare la cristallinità, le proprietà termiche, meccaniche e barriera dell'omopolimero di riferimento. Dopo la sintesi, effettuata mediante policondensazione in massa a due stadi, tali copolimeri sono stati sottoposti ad una completa caratterizzazione al fine di valutare l'effetto dell'introduzione di comonomero nella catena macromolecolare del PBCE, già precedentemente studiato e caratterizzato dal gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto il lavoro di Tesi.

L'attività di Tesi Magistrale è stata sviluppata secondo i seguenti punti:

- a) Accurata ricerca bibliografica al fine di determinare lo stato dell'arte sull'argomento trattato;
- b) Sintesi per policondensazione in massa a due stadi della famiglia di copolimeri  $P(BCE_nBC_m)$ , dove m e n rappresentano le percentuali molari delle due co-unità;
- c) Caratterizzazione molecolare tramite risonanza magnetica nucleare al protone ( $^1H$ -NMR) e cromatografia a permeazione su gel (GPC);
- d) Stampaggio dei polimeri ottenuti mediante pressofusione per ottenere film sottili;
- e) Caratterizzazione termica tramite calorimetria differenziale a scansione (DSC) ed analisi termogravimetrica (TGA);
- f) Caratterizzazione strutturale mediante analisi diffrattometrica ai raggi X (WAXS);
- g) Caratterizzazione meccanica tramite prove tensili a rottura;
- h) Analisi delle proprietà barriera tramite misure di permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica;
- i) Analisi dei risultati ottenuti e estrapolazione di correlazioni proprietà-struttura.

## CAPITOLO 3: MATERIALI E METODI

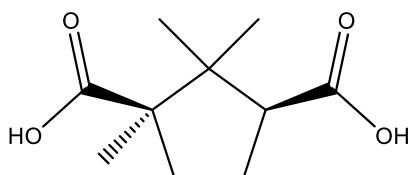
Il presente lavoro di Tesi è stato svolto presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Bologna, all'interno dei laboratori LAMAC.

### 3.1 MATERIALI

Di seguito è riportata la lista dei reagenti utilizzati per le sintesi dei polimeri studiati nel presente lavoro di Tesi, insieme al loro grado di purezza (%), peso molecolare (PM, g/mol), formula bruta e struttura chimica.

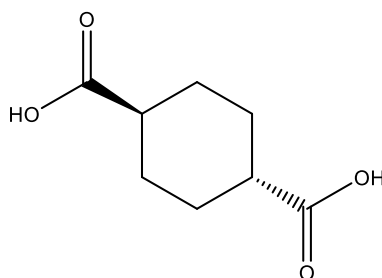
#### (1R,3S)-(+)-Acido Canforico

PM: 200,23;            Purezza: 99%;            Formula Bruta: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>



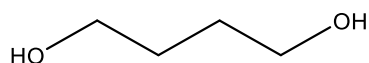
#### Acido trans-1,4-cicloesano-dicarbossilico

PM: 172,18;            Purezza:99% (contenuto cis: 3%)            Formula Bruta: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>



#### 1,4-Butandiolo

PM: 90,12;            Purezza 99%;            Formula Bruta: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

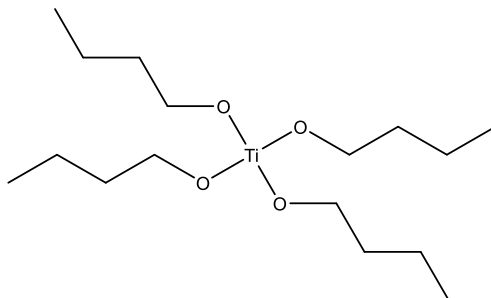


### Titanio tetrabutossido (TBT)

PM: 340,32;

Purezza: 97%;

Formula Bruta: C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Ti

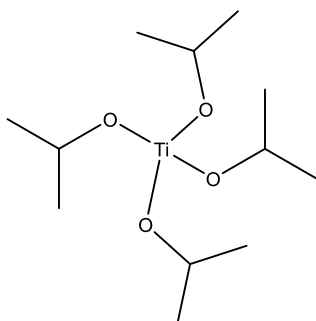


### Titanio tetraisopropossido (TTIP)

PM: 284,15;

Purezza: 97%;

Formula Bruta: C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti

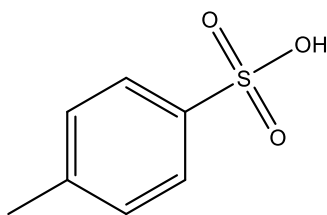


### Acido p-toluensolfonico (PTSA)

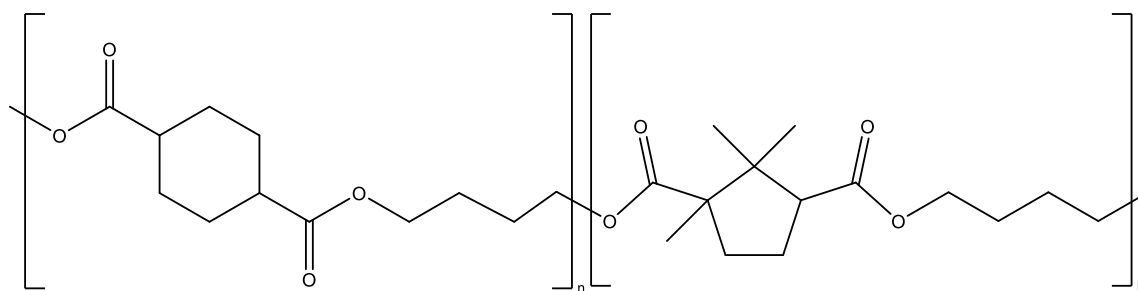
PM: 172,20;

Purezza: 97%;

Formula Bruta: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>SO<sub>3</sub>



La struttura chimica dei copolimeri  $P(BC_nEBC_m)$ , dove  $n$  e  $m$  indicano la percentuale in moli delle due co-unità, è invece la seguente:



### 3.2 SINTESI DEI COPOLIMERI $P(BC_nEBC_m)$

La sintesi dei copolimeri  $P(BC_nEBC_m)$  è stata effettuata attraverso reazioni di policondensazione in massa a due stadi a partire da (1R,3S)-(+)-acido canforico, acido trans-1,4-cicloesano-dicarbossilico e 1,4-butandiolo, quest'ultimo usato in eccesso del 100% molare al doppio scopo di:

- a) favorire la solubilizzazione ed il mescolamento dei due diacidi;
- b) favorire la reazione di esterificazione degli acidi stessi.

La strumentazione per la sintesi è costituita da un reattore, il quale viene immerso in un sistema riscaldante a bagno di olio, che ha la funzione di mantenere l'ambiente di reazione alla temperatura preimpostata. Il sistema viene mantenuto in agitazione per mezzo di un albero rotante (collegato ad estensimetri necessari per misurare il momento torcente), collegato a sua volta ad una pala inserita nel reattore. L'atmosfera inerte è garantita da un costante e leggero flusso di azoto.

Più in dettaglio, durante la prima fase, condotta a  $180^{\circ}\text{C}$  in atmosfera inerte di azoto, con agitazione pari a 100 rpm, tutti i reagenti sono stati inseriti all'interno di un reattore insieme al catalizzatore scelto. Per le sintesi dell'omopolimero e dei copolimeri più ricchi in co-unità BCE è stata utilizzata una miscela di TBT e TTIP (ciascuno in quantità pari a 200 ppm/grammo di polimero ottenibile), mentre per il copolimero più ricco di co-unità BC il catalizzatore scelto è stato il PTSA (in quantità pari a 4% molare rispetto alle moli di polimero ottenibili), in accordo con quanto riportato in letteratura<sup>39</sup>. È stata inoltre inserita una colonna refrigerante fino alla completa solubilizzazione dei monomeri (Figura 3.1), che è avvenuta in circa mezz'ora. Durante questa prima fase, dunque, che è durata complessivamente due ore, hanno luogo le

reazioni di esterificazione diretta con eliminazione di specie a basso peso molecolare (in questo caso acqua), allo scopo di spostare l'equilibrio di reazione verso i prodotti. L'acqua è stata raccolta all'interno di una trappola, inserita al posto della colonna refrigerante.



*Figura 3.1: configurazione del reattore nella prima fase della sintesi*

Passate queste due ore, ha inizio il secondo stadio di sintesi, in cui hanno luogo le reazioni di transesterificazione, che portano alla formazione di polimeri ad alto peso molecolare. Più in dettaglio, la temperatura è stata portata a 200 °C, il sistema è stato chiuso ed è stato applicato un vuoto via via crescente, fino al raggiungimento di un valore pari a 0.07 mbar, allo scopo di favorire la rimozione, mediante distillazione, dell'eccesso di glicole (Figura 3.2).



Figura 3.2: configurazione del reattore nella seconda fase della sintesi

Parallelamente, è stato possibile osservare un aumento dei valori di torque, all'aumentare della viscosità del fluido polimerico, quest'ultima legata al peso molecolare.

Nelle fasi finali di questo secondo step, che è durato finché non si sono raggiunti valori di torque costanti (complessivamente circa 2.5 ore), il sistema è stato portato alla temperatura di 230°C per 5 minuti. Il polimero così ottenuto è stato scaricato dal reattore, ed è stato subito purificato attraverso solubilizzazione in  $\text{CHCl}_3$  e successiva precipitazione in non solvente (MeOH freddo). In Figura 3.3, a titolo di esempio, è riportato il copolimero  $\text{P}(\text{BCE}_{85}\text{BC}_{15})$  appena scaricato dal reattore e subito dopo la purificazione: nel primo caso esso si presenta come un solido compatto di colore marrone chiaro, mentre in seguito alla purificazione si presenta bianco, in forma di fiocchi.



Figura 3.3: Polimero  $\text{P}(\text{BCE}_{85}\text{BC}_{15})$  appena sintetizzato (sinistra) e purificato (destra)



### 3.3 CARATTERIZZAZIONE

I materiali ottenuti sono stati successivamente caratterizzati mediante le seguenti tecniche analitiche:

- a) Risonanza Magnetica Nucleare (NMR)
- b) Cromatografia a Permeazione su Gel (GPC)
- c) Stampaggio film per pressofusione
- d) Analisi Termogravimetrica (TGA)
- e) Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)
- f) Analisi Diffrattometrica a Raggi X (WAXS)
- g) Prove meccaniche *stress-strain*
- h) Prove di permeabilità ai gas

#### 3.3.1 SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

La spettroscopia di risonanza magnetica nucleare è una tecnica analitica che permette di ottenere informazioni qualitative e quantitative sulla struttura molecolare del campione in esame e, nel caso di copolimeri, anche sulla composizione. Si basa sull'interazione tra il campione ed un campo magnetico esterno ( $B_0$ ), intenso e stazionario, generato dalla strumentazione. Tale campo è in grado di interagire con i nuclei di atomi che presentano numero quantico di spin ( $I$ ) non intero (come  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$ ), dando origine ad un campo magnetico  $\mu$  pari a:

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

dove  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico, e  $h$  è la costante di Planck. Tale campo viene spesso associato, in modo semplicistico, a quello generato da una carica in rotazione sul proprio asse, e non può essere generato da atomi con numero atomico pari, in quanto gli spin, appaiati e con versi opposti, si annullerebbero tra loro generando un valore di  $I$  pari a 0. Il nucleo atomico, immerso in un campo magnetico esterno, può quindi assumere orientazioni dipendenti dal numero quantico principale  $m$ , che varia in un range compreso tra  $-I$  e  $+I$ , per un totale di  $2I+1$  valori. Nel caso di  $^1\text{H}$ , in cui lo spin è pari a  $1/2$ ,  $m$  può assumere soltanto i valori  $-1/2$  e  $+1/2$ , corrispondenti a due possibili stati energetici (Figura 3.4):

- a) Il campo magnetico  $\mu$  è allineato col campo magnetico applicato  $B_0$  ( $m = +1/2$ ), corrispondente ad uno stato di minore energia;

- b) Il campo magnetico generato  $\mu$  è opposto al campo magnetico applicato  $B_0$  ( $m = -1/2$ ), corrispondente ad uno stato di maggiore energia.

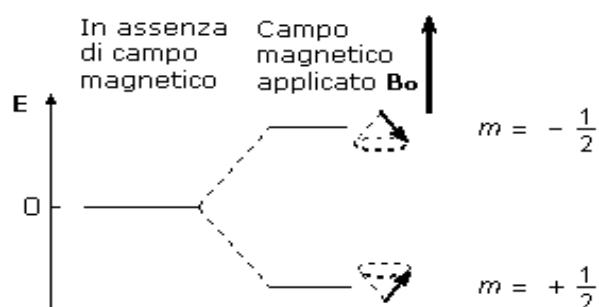


Figura 3.4: energia ed orientamento dei nuclei in un campo magnetico applicato

Irradiando con un'opportuna radiazione, che viene assorbita dai nuclei atomici, è possibile promuovere i nuclei dallo stato a minore energia a quello a maggiore energia. L'energia corrispondente a tale radiazione è pari a:

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

dove  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  la frequenza della radiazione elettromagnetica assorbita.

In seguito all'assorbimento di tale radiazione da parte dei nuclei, questi ultimi vengono definiti "in risonanza". Vista la dipendenza della radiazione da  $\mu$ , che a sua volta dipende dai numeri quantici, atomi diversi presentano diversa frequenza di risonanza. Ciò permette di investigare determinate specie atomiche minimizzando le interferenze. Inoltre, il campo magnetico  $\mu$  dei singoli atomi è influenzato dall'intorno chimico degli atomi stessi. La presenza di gruppi elettron-attrattori o elettron-donatori modifica la nube elettronica intorno all'atomo target, schermandolo o deschermandolo dal campo magnetico applicato  $B_0$ . Il diverso effetto di  $B_0$  sull'atomo target si traduce in differenze di energia tra i livelli base ed eccitato, e dunque in frequenze di assorbimento diverse in funzione della schermatura indotta dall'intorno chimico. Lo spostamento delle frequenze causate dall'intorno chimico viene definito *chemical shift*. È una misura adimensionale, che esprime il rapporto tra la differenza fra la frequenza assorbita dal nucleo target e quella di riferimento e la frequenza del riferimento stesso:

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

Tale espressione, oltre a rendere adimensionale il *chemical shift*, permette di esprimere lo spostamento in maniera relativa, ovvero indipendente dall'intensità del campo magnetico applicato. Come riferimento, invece, viene per convenzione usato il segnale del tetrametilsilano, al quale viene attribuito valore di *chemical shift* pari a 0.

Oltre ad analisi qualitative, è possibile inoltre effettuare analisi quantitative: ad esempio, considerando l'area sottesa ad ogni picco, normalizzata per il numero di idrogeni che compongono tale segnale, è possibile determinare il rapporto tra i vari tipi di atomi di idrogeno presenti, e calcolare quindi la composizione chimica di un copolimero. Infine, analizzando la molteplicità di picco, è possibile capire quanti protoni sono presenti sugli atomi adiacenti al protone relativo a tale picco.

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

### **3.3.2 CROMATOGRAFIA A PERMEAZIONE SU GEL (GPC)**

La cromatografia a permeazione su gel (GPC) è una tecnica di separazione fisica che permette di determinare il peso molecolare dei materiali polimerici e la loro distribuzione. L'analisi avviene confrontando il cromatogramma di un campione con degli standard a peso molecolare noto. L'apparato è composto da una pompa volumetrica, una colonna riempita di particelle porose (polistirene reticolato con divinilbenzene a granulometria differente), ed un rilevatore a indice di rifrazione o a UV (Figura 3.5). Durante la scansione, in colonna viene fatto circolare un solvente con portata volumetrica costante (solitamente cloroformio). I campioni da analizzare vengono disciolti nello stesso solvente circolante in colonna, filtrati (al fine di eliminare eventuali particelle non solubili che potrebbero ostruire i pori della colonna) e quindi iniettati.

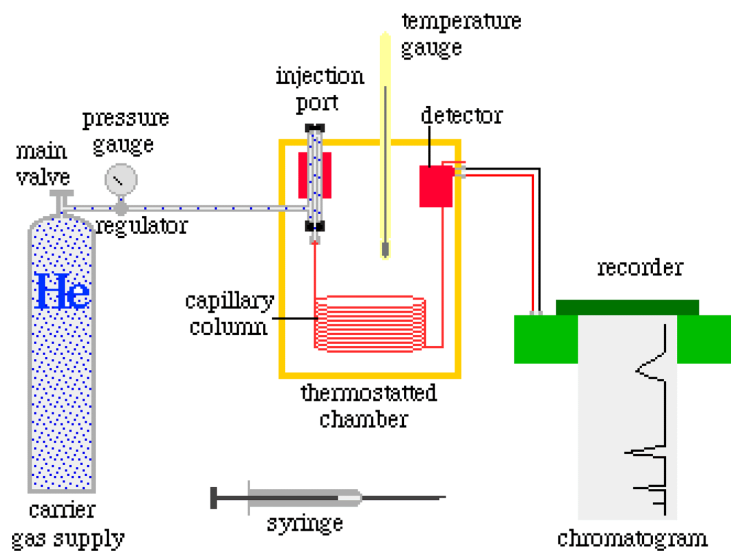


Figura 3.5 Schematizzazione del cromatografo

La separazione delle diverse masse molecolari è dovuta al fatto che le molecole di analita di dimensioni maggiori non sono in grado di penetrare all'interno dei pori creati dalla reticolazione, ma si limiteranno ad aggirare i corpi di riempimento, venendo quindi eluiti più velocemente. Viceversa, le molecole più piccole riescono ad entrare nei suddetti pori, dove il liquido scorre più lentamente, e sono costretti a percorsi più lunghi e tortuosi: di conseguenza usciranno dalla colonna in tempi più lunghi (Figura 3.6).

Subito a valle della colonna un sensore fornisce un segnale di intensità proporzionale alla concentrazione del soluto in funzione del tempo. Mediante opportune curve di taratura, create analizzando standard a peso molecolare noto, è infine possibile convertire i tempi in pesi molecolari.

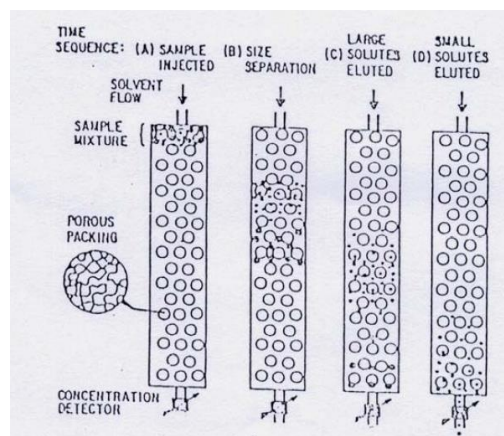


Figura 3.6: rappresentazione di una eluizione su colonna per GPC

Le analisi GPC sono state condotte a 30 °C con un cromatografo HPLC 1100 (Agilent Technologies) equipaggiato con una colonna Plgel 5-mm MiniMIX-C. I cromatogrammi sono stati registrati con HP Chemstation versione A.05.04 ed elaborati con il software GPC Calculator 7.6 (General Electric Company). L'eluente usato è il cloroformio (flusso in colonna 0.3 mL/min), e le soluzioni iniettate presentavano una concentrazione di polimero pari a 2 mg/ml. Per costruire la curva di taratura, del terzo ordine, sono stati impiegati standard di polistirene con peso molecolare variabile tra 2000 e 100000 Da.

### 3.3.3 STAMPAGGIO FILM PER PRESSOFUSIONE

Prima di procedere con le successive caratterizzazioni, è stato necessario realizzare film di materiale polimerico con l'ausilio di una termopressa idraulica da laboratorio *Carver*, dotata di piastre riscaldanti in alluminio (Figura 3.7).



Figura 3.7: Pressa utilizzata per lo stampaggio dei film

In primo luogo, il polimero viene inserito tra due piastre di teflon, che a loro volta vengono poste tra le due piastre riscaldanti della pressa. La pressa viene impostata ad una temperatura superiore di 30 °C alla  $T_m$  del polimero. È importante, in questa fase, aspettare qualche minuto per permettere la completa fusione del materiale. Si procede dunque con l'applicazione di una pressione costante pari a 5 ton/m<sup>2</sup>, per circa due minuti, che permette la realizzazione di film dallo spessore di circa 100 μm. Successivamente, le piastre vengono raffreddate in pressione, in modo da garantire una veloce solidificazione del campione nella nuova forma (Figura 3.8).



*Figura 3.8: Film sottile stampato per pressofusione*

### **3.3.4 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA)**

L'analisi termogravimetrica (TGA) è una tecnica analitica che permette di misurare la variazione di peso di un materiale mentre esso viene sottoposto ad una rampa di temperatura in condizioni controllate. L'analisi può inoltre essere svolta modificando l'atmosfera in cui è immerso il campione in modo da favorire e studiare processi di ossidazione e decomposizione (in presenza di O<sub>2</sub>) o inibirli (in presenza di N<sub>2</sub>). Tali informazioni sono essenziali per stabilire il campo di utilizzo di un materiale, ovvero il limite di temperatura che non deve essere superato per evitare che il materiale si degradi.

La strumentazione è composta da una bilancia analitica, un portacampione inerte posizionato sulla bilancia, un forno termostato riscaldante a velocità controllata, un sistema di gas di

spurgo per il controllo dell'atmosfera e da un elaboratore dotato di software per l'impostazione ed il controllo della prova, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati (Figura 3.9).

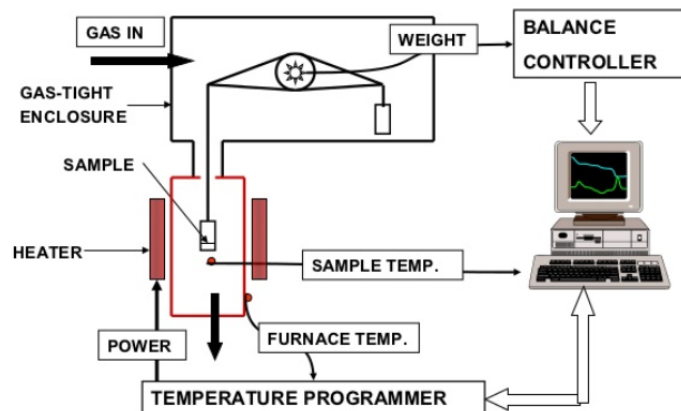


Figura 3.9: schema della strumentazione per analisi TGA

I cambiamenti di peso sono legati alla perdita di sostanze volatili generate dai processi degradativi che modificano la natura del materiale. Tali composti vengono rimossi dal gas di trasporto e possono eventualmente essere indirizzati ad uno spettrometro IR, che è in grado di valutarne la natura.

Il tipico termogramma di un materiale polimerico è rappresentato dalla curva verde in Figura 3.10. Nel presente lavoro di Tesi sono state misurate la temperatura di inizio degradazione ( $T_{onset}$ ) e la temperatura alla quale si verifica la massima velocità di degradazione, pari al minimo della derivata del termogramma (curva rossa in Figura 3.10).

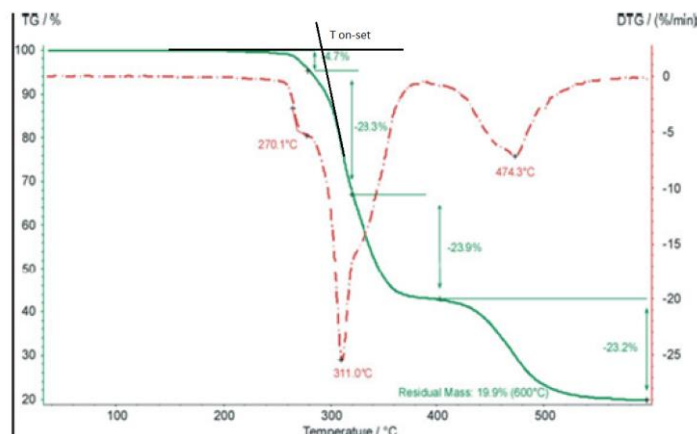


Figura 3.10: esempio di termogramma

Le analisi sono state effettuate usando una bilancia termogravimetrica Perkin Elmer TGA4000, a partire da campioni di circa 5 mg riscaldati in atmosfera inerte di azoto (flusso: 40 ml/min) alla velocità costante di 10°C/min in un intervallo di temperature pari a 40 - 800 °C.

### **3.3.5 CALORIMETRIA A SCANSIONE DIFFERENZIALE (DSC)**

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica analitica che permette individuare le principali transizioni termiche di un materiale e di determinarne le principali proprietà termodinamiche, tra cui la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), la temperatura di fusione ( $T_m$ ), ed i calori associati a tali fenomeni. Queste informazioni si possono ricavare sottoponendo il materiale ad un programma di temperatura che solitamente comprende le seguenti fasi (che si possono anche ripetere):

- a) Rampa di riscaldamento
- b) Isoterma
- c) Rampa di raffreddamento

Lo strumento misura, durante la scansione, la differenza di flusso termico tra il campione in esame ed un riferimento. Il campione, dal peso di circa 8 mg, viene inserito in una capsula di alluminio chiusa, mentre il riferimento consiste in una capsula vuota. Tali capsule, mantenute in atmosfera inerte durante tutta la durata della prova ( $N_2$ ), vengono poggiate su due celle (che costituiscono microcalorimetri), le quali vengono sottoposte al medesimo programma termico (Figura 3.11). In presenza di una variazione di fase, si crea uno squilibrio termico tra le due capsule, e lo strumento, mediante l'azione delle termoresistenze, è in grado di riequilibrare la temperatura tra campione e riferimento fornendo energia ai microcalorimetri.



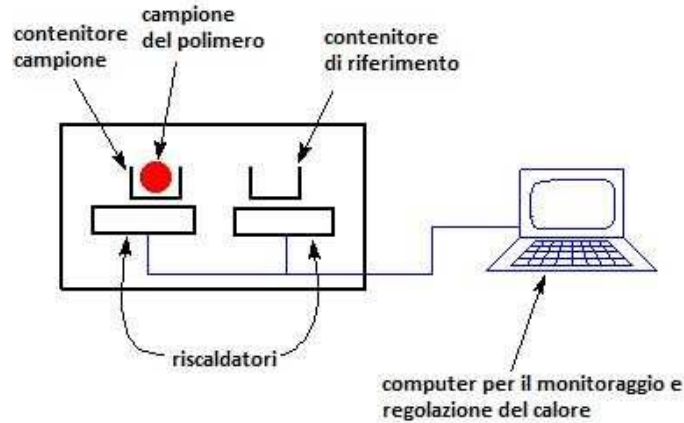


Figura 3.11: schema della strumentazione DSC

Una tipica curva DSC per un materiale polimerico semicristallino è riportata in Figura 3.12. Per quanto riguarda la misura dei principali parametri termici, la  $T_g$ , che rappresenta il passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso, si manifesta nella curva DSC come una variazione endotermica della linea di base (in particolare un innalzamento nel caso la curva venga rappresentata come “*endo-up*”). Dal momento che tale innalzamento non avviene in modo netto, il valore di  $T_g$  viene calcolato in corrispondenza della metà del salto endotermico.

L’entità del calore associato a tale transizione,  $\Delta C_p$ , che è direttamente proporzionale alla quantità di fase amorfa presente nel materiale, è pari alla distanza verticale tra le linee di base estrapolate dalla  $T_g$ :

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

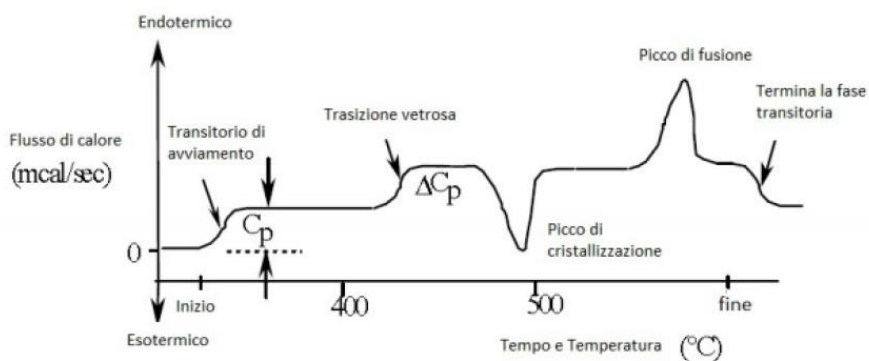


Figura 3.12: Grafico DSC di un materiale polimerico semicristallino

La fusione, in corrispondenza della quale si ha il passaggio da stato solido a stato fuso, si manifesta nel tracciato DSC come un picco endotermico (sempre nel caso in cui la curva venga rappresentata “*endo-up*”). L’ascissa relativa al massimo di tale picco rappresenta la  $T_m$ , mentre l’area sottesa a tale picco, il  $\Delta H_m$ , è una misura della quantità di materiale cristallino presente all’interno del campione.

Le analisi DSC riportate nella presente Tesi sono state effettuate con un calorimetro Pyris DSC6 (Perkin Elmer), utilizzando il seguente programma termico:

- a) Il polimero viene portato ad una temperatura di  $-70^\circ\text{C}$  e successivamente riscaldato a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  fino a raggiungere una temperatura maggiore di  $40^\circ\text{C}$  rispetto alla  $T_m$  (I scan);
- b) Il polimero viene mantenuto a tale temperatura per 3 minuti per poi essere raffreddato molto rapidamente fino a  $-70^\circ\text{C}$ , alla velocità  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ , per congelarne la struttura cercando di limitare il più possibile eventuali fenomeni di cristallizzazione;
- c) Si esegue una seconda scansione analoga alla prima, alla medesima velocità di  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  (II scan).

### 3.3.6 ANALISI DIFFRATTOMETRICA A RAGGI X (WAXS)

L’analisi diffrattometrica a Raggi X (*Wide Angle X-Ray Spectroscopy*, WAXS) è una tecnica analitica che permette di indagare la natura della struttura cristallina di un materiale, il suo grado di cristallinità, ma anche il tipo di legame chimico, la distanza di legame, eventuali transizioni di fase e presenza di fenomeni come il polimorfismo. Si basa sull’interazione (diffrazione) tra il materiale cristallino analizzato ed un fascio di Raggi X, descritta dalla legge di Bragg (Figura 3.13). Tale relazione permette di calcolare, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase, la distanza di legame  $d$ , conoscendo la lunghezza d’onda  $\lambda$  della radiazione e l’angolo di incidenza  $\theta$ :

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

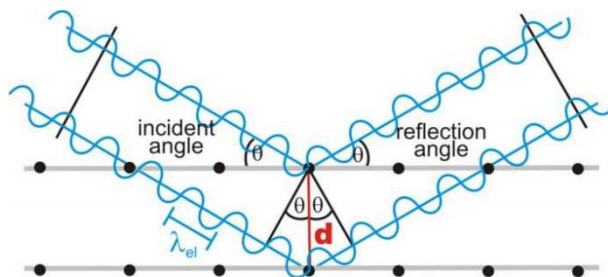


Figura 3.13: Legge di Bragg e schema di diffrazione in un materiale.

Lo strumento utilizzato è un diffrattometro (Figura 3.14) che, attraverso un tubo generatore di Raggi X, emette un fascio collimato di radiazione X verso il campione, ad una determinata lunghezza d'onda (caratteristica del metallo presente all'interno del tubo a raggi X). In base alla struttura cristallina del campione, tale radiazione viene diffratta e raccolta da un opportuno rilevatore mobile. La radiazione raccolta viene infine amplificata ed inviata ad un software per l'elaborazione dei dati.

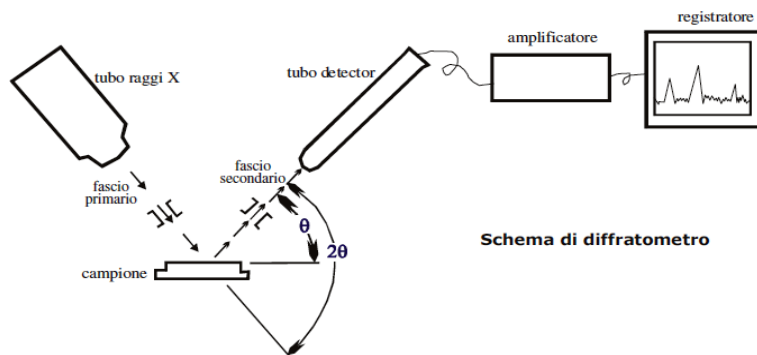


Figura 3.14: Schema di un diffrattometro

Per il seguente lavoro di Tesi l'analisi diffrattometrica è stata condotta con l'ausilio del diffrattometro X'Pert PANalytical (Figura 3.15), che utilizza la lunghezza d'onda della radiazione  $K_{\alpha}$  del rame ( $\lambda = 15418 \text{ \AA}$ ), dotato di detector a stato solido X'Celerator. È stato esplorato l'intervallo  $2\theta$  da  $5^{\circ}$  a  $60^{\circ}$  con un passo di  $0,1^{\circ}$  e con un tempo di conteggio di 100 secondi per punto. Il grado di cristallinità ( $X_c$ ) è stato calcolato dai diagrammi di diffrazione tenendo conto della radiazione diffusa ed effettuando il rapporto tra l'area dovuta alla frazione di materiale cristallino ( $A_c$ ) e l'area totale sottesa al profilo di diffrazione ( $A_t$ ), secondo la relazione:

$$X_c = A_c / A_t$$

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



Figura 3.15: Foto del diffrattometro a Raggi X utilizzato per la presente Tesi

### 3.3.7 PROVE MECCANICHE (STRESS-STRAIN)

I polimeri sintetizzati in questo lavoro di Tesi sono stati caratterizzati attraverso prove tensili al fine di ricavarne:

- a) Modulo elastico (modulo di Young,  $E$ )
- b) Allungamento a rottura ( $\epsilon_B$ )
- c) Carico a rottura ( $\sigma_B$ )

Più in dettaglio, si definisce tensione, o *stress* ( $\sigma$ ) il rapporto tra lo sforzo normale ( $N$ ) e l'area della sezione iniziale del provino ( $A$ ):

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

La deformazione, o *strain* ( $\epsilon$ ) viene invece definita come il rapporto tra l'allungamento del provino ( $\Delta l$ ), e la sua lunghezza iniziale ( $l$ ):

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

Durante la prova si misura il valore dell'allungamento in funzione del carico applicato. I risultati vengono trasportati su un diagramma che presenta in ascissa  $\epsilon$  e in ordinata  $\sigma$ , ottenendo la curva sforzo-deformazione, caratteristica del materiale. Un andamento tipico è mostrato nella Figura 3.16. La prima parte di questa curva è lineare, in linea con la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

in cui la costante di proporzionalità  $E$  corrisponde alla pendenza del tratto iniziale rettilineo della curva sforzo-deformazione. All'aumentare della deformazione si arriva al punto di snervamento, che segna il passaggio dal campo elastico al campo plastico. All'aumentare della deformazione applicata si arriverà infine al punto di rottura.

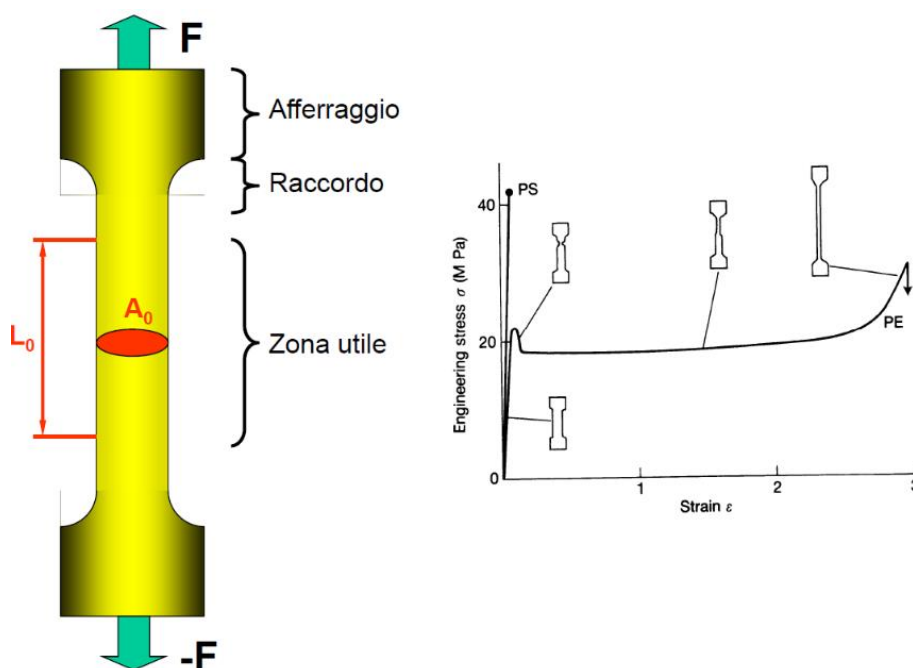


Figura 3.16: Rappresentazione schematica del comportamento a trazione di un provino "osso di cane"

Per realizzare tali misure sono stati analizzati, per ogni film polimerico, 6 provini, lunghi 50 mm e larghi 20 mm. Dopo averne misurato lo spessore medio, tali provini sono stati fissati mediante opportuni afferraggi, allo strumento, un dinamometro Instron 5966 (Figura 3.17) con cella di carico da 10kN controllato tramite computer. Il tratto utile considerato per la prova è risultato pari a 20 mm. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente con velocità di deformazione pari a 10mm/min. I risultati ottenuti sono riportati come valore medio  $\pm$  deviazione standard.



*Figura 3.17: Foto di un Instron 5966, utilizzato per le prove meccaniche condotte nella presente Tesi*

### **3.3.8 PROVE DI PERMEABILITA' AI GAS**

Come già discusso nel capitolo introduttivo, la permeabilità ai gas di un film polimerico è un parametro che è necessario conoscere e valutare in caso di applicazioni nell'ambito del packaging, in particolare quello alimentare. A tale scopo, si può ricorrere a misure di permeabilità mediante l'ausilio di un permeabilmetro. Tale dispositivo (Figura 3.18) è composto da due celle di permeazione di forma circolare, dal diametro di 10 cm (area pari a  $78,5 \text{ cm}^2$ ), fra le quali viene collocato il film polimerico. Le camere sono inoltre isolate dall'ambiente esterno da una guarnizione in gomma.

Prima di effettuare il test, si misura lo spessore del film in più punti, al fine di avere un valore medio che tenga conto di eventuali disomogeneità di spessore. In seguito, il film viene montato nel permeabilmetro e la camera inferiore viene svuotata dai gas al suo interno; in questo modo si può verificare che il film polimerico riesca a mantenere il vuoto, ovvero che sia privo di difetti che possano favorire il passaggio di gas. A questo punto, la cella superiore viene riempita del gas utilizzato per il test, a pressione atmosferica, e un trasduttore di pressione posizionato nella camera inferiore rileva l'aumento di pressione in funzione del tempo.



Figura 3.18: Permeabilmetro utilizzato per la valutazione delle proprietà barriera.

Per quanto riguarda le specifiche dello strumento impiegato nella presente Tesi e le relative condizioni sperimentali, è stato utilizzato un Permeabilmetro GDP-C (Brugger Feinmechanik GmbH) con metodo manometrico, secondo la normativa ASTM 1434-82. Le prove, che hanno permesso di individuare i valori di *Gas Transmission Rate* (GTR) sono state condotte a 23 °C, utilizzando come gas di prova CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> *food-grade*, in condizioni di umidità (RH) pari allo 0%, fatti fluire nella camera alla velocità di 100 cm<sup>3</sup>/min. Lo spessore dei film è stato invece calcolato con un misuratore digitale (MarCator tipo 1086, Mahr, Esslingen, Germany) connesso a un PC contenente il software *sample thickness tester DM-G*.

## CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione effettuate sul sistema copolimerico poli(butilene cicloesandicarbossilato/canforato). In particolare, sono stati sintetizzati e caratterizzati l'omopolimero PBCE ed i copolimeri P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>), P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>) e P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>), dove i numeri a pedice rappresentano le percentuali in moli delle due co-unità nei diversi copolimeri.

### 4.1 Caratterizzazione molecolare

I risultati relativi alla caratterizzazione molecolare dei polimeri a base di PBCE sono riportati nella Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Dati di caratterizzazione molecolare di PBCE e dei suoi copolimeri

Campione	BCE (mol%) <sup>1</sup> H-NMR	cis (mol%) <sup>1</sup> H-NMR	M <sub>n</sub> (g/mol)	D
<b>PBCE</b>	100	4	41 000	1.4
<b>P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>)</b>	95	6	48 300	1.5
<b>P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>)</b>	91	7	24 500	1.7
<b>P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>)</b>	84	8	28 200	1.5

Come si può notare, gli alti pesi molecolari (M<sub>n</sub>) e il basso indice di polidispersità (D), determinati attraverso analisi GPC, indicano un buon controllo del processo di polimerizzazione sia per l'omopolimero che per i copolimeri statistici. Anche se tutti i materiali hanno raggiunto valori cosiddetti di *plateau* di peso molecolare, i copolimeri caratterizzati da più elevate quantità di acido canforico presentano pesi leggermente più bassi rispetto a quello più ricco in PBCE e all'omopolimero stesso. Tale effetto è probabilmente dovuto alla presenza di un gruppo metilico sul carbonio in  $\alpha$  al gruppo carbossilico dell'acido canforico che, a causa del suo maggiore ingombro sterico rispetto ad un atomo di H, rende meno accessibile il C carbossilico elettrofilo all'attacco nucleofilo dell'ossigeno del gruppo -OH dell'unità glicolica.

Per analizzare la struttura chimica e determinare la composizione molare effettiva dei campioni oggetto della presente Tesi, sono state effettuate analisi <sup>1</sup>H-NMR. Gli spettri ottenuti confermano la struttura attesa, e l'assenza di altri picchi permette di escludere reazioni



secondarie durante la polimerizzazione. A titolo di esempio in Figura 4.1 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del  $\text{P}(\text{BCE}_{85}\text{BC}_{15})$ , con la relativa attribuzione dei picchi. Oltre ai segnali del cloroformio e del riferimento TMS, si possono notare i picchi relativi all'acido cicloesandicarbossilico  $a$  (2.33 ppm),  $a'$  (2.45 ppm) e  $b$  (2.05 e 1.42 ppm), i picchi  $c$  e  $d$  del 1-4 butandiolo a 4.11 ppm e 1.68 ppm ed i segnali dovuti all'acido canforico: in particolare, i picchi  $e, f$  e  $g$ , relativi ai protoni dei tre metili, rispettivamente a 1.22, 1,20 e 0.78 ppm, il segnale  $j$  dei protoni del carbonio adiacente al carbonio carbossilico a 2.79 ppm, ed infine i segnali multipli  $h, h', i$  e  $i'$  dei protoni metilenici dell'anello, collocati alla stessa distanza tra loro, rispettivamente a 2.55, 2.18, 1.85 e 1.49 ppm. Tale molteplicità, osservata per tutti i copolimeri contenenti acido canforico, è dovuta al fatto che gli idrogeni appartenenti allo stesso gruppo  $-\text{CH}_2-$  in anello, in quanto non equivalenti, accoppiano sia tra loro sia con gli idrogeni presenti sugli atomi di carbonio adiacenti.

La composizione molare effettiva è stata determinata dall'area sottesa al picco dei protoni  $j$  della sub-unità canforica e da quella corrispondente ai segnali dei protoni  $a$  e  $a'$  dell'acido cicloesandicarbossilico, normalizzate per il numero di protoni corrispondenti. Occorre tenere presente che all'area del picco  $a$  è stato sottratto il contributo del segnale \* a campi subito più alti (2.20 ppm) dovuto all'acido canforico.

Infine, la percentuale di isomero *cis*- rispetto a quello *trans*- della subunità cicloesandicarbossilato è stata calcolata dal rapporto tra i segnali  $a'$  e  $a$ , ed è risultata in tutti i casi confrontabile e leggermente crescente all'aumentare della quantità di co-unità introdotta, con valori compresi tra 4 e 8%.

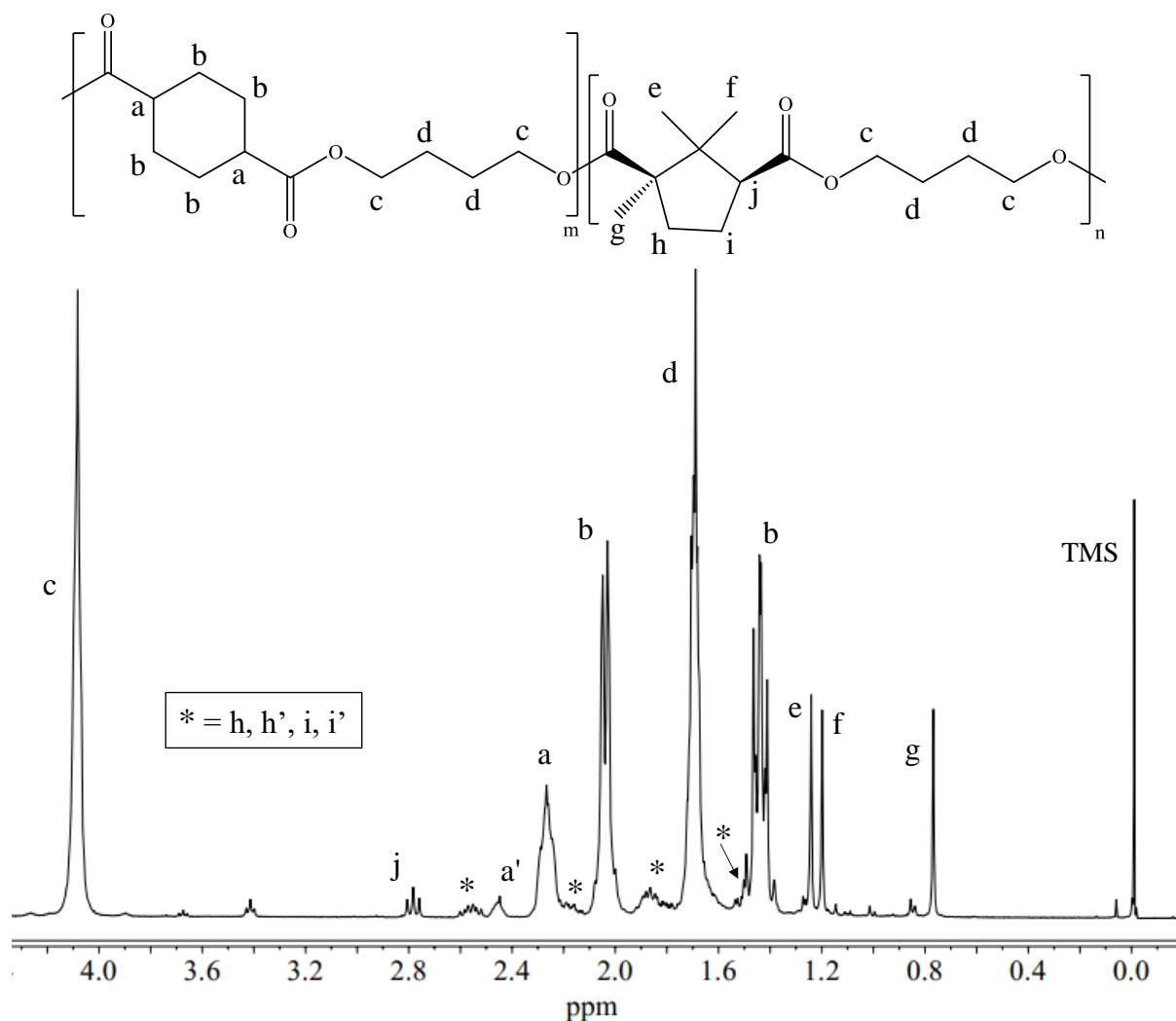


Figura 4.1 Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del  $\text{P}(\text{BCE85BCE15})$  con i picchi di risonanza assegnati.

## 4.2 Caratterizzazione termica e strutturale

La stabilità termica dei campioni è stata studiata attraverso analisi TGA sotto flusso di azoto. Dalle curve termogravimetriche (mostrate in Figura 4.2), è stato possibile determinare la temperatura corrispondente all'inizio di perdita di peso ( $T_{\text{onset}}$ ) e quella di massima velocità di degradazione ( $T_{\text{max}}$ ), riportate in Tabella 4.2. Tutti i copolimeri studiati hanno mostrato un'ottima stabilità termica: la perdita di peso inizia tra 385 e 395°C, diminuendo regolarmente all'aumentare del contenuto della co-unità canforica. Una spiegazione di tale andamento può essere ricercata nella diversa tensione d'anello tra ciclopentano e cicloesano, che a sua volta è legata alla loro stabilità termica. Più in dettaglio, considerato che i valori di tensione d'anello sono pari rispettivamente a 6.2 e 0.1 Kcal/mol (50), è ragionevole pensare che il ciclopentano

inizi a degradare prima del cicloesano in quanto più costretto e tensionato, e dunque soggetto a più facile rottura a seguito della somministrazione di calore.

Mentre, come già detto, la  $T_{\text{onset}}$  diminuisce leggermente, la  $T_{\text{max}}$  rimane praticamente costante, al di sopra dei 400 °C, ad indicare come in tutti i casi il meccanismo di degradazione principale sia lo stesso, e caratterizzato principalmente dalla rottura dei segmenti *PE-like* presenti in entrambe le co-unità. Si può dunque affermare che la copolimerizzazione non ha influenzato particolarmente l'ottima stabilità termica dell'omopolimero PBCE, che costituisce uno dei suoi punti di forza. Infine, come si può notare dalla Figura 4.2, in tutti i casi la perdita di peso è stata praticamente del 100%.

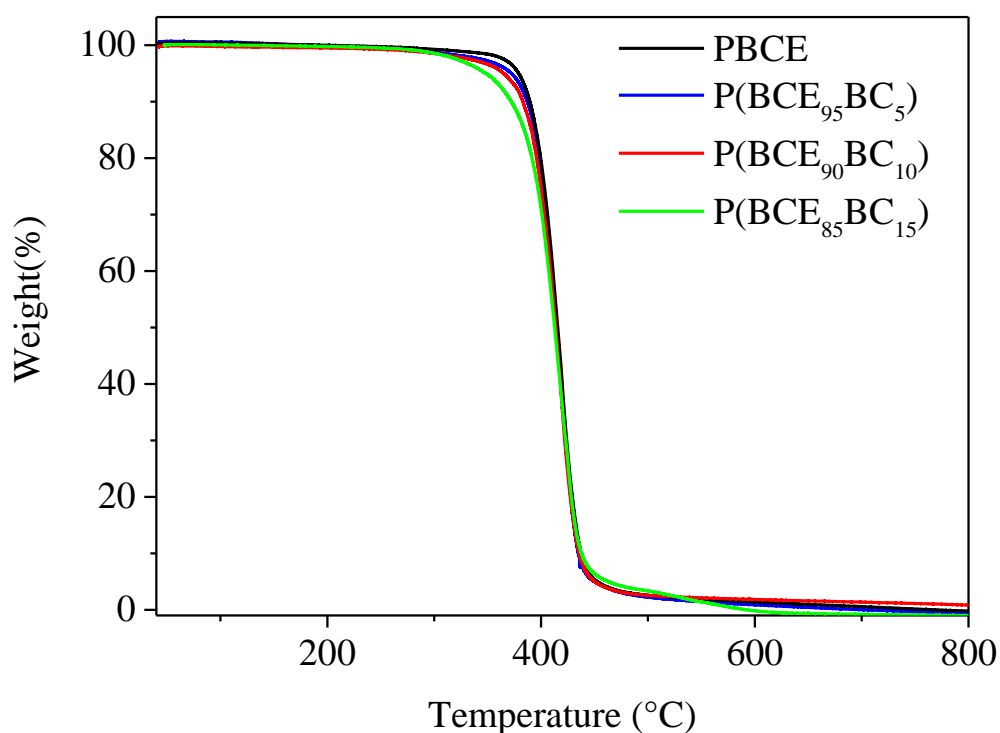


Figura 4.2 Curve TGA (velocità di riscaldamento: 10°C/min sotto flusso di N<sub>2</sub>) del PBCE e dei relativi copolimeri.

Tabella 4.2 Dati TGA per il PBCE e i suoi copolimeri.

<b>Campione</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max</sub></b> (°C)
<b>PBCE</b>	395	418
<b>P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>)</b>	392	417
<b>P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>)</b>	391	417
<b>P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>)</b>	385	416

Le prove calorimetriche (DSC) e diffrattometriche (WAXS) sono state condotte prima sulle polveri purificate ed in seguito sui film pressofusi lasciati a riposo per tre settimane, per dare loro modo di raggiungere valori di cristallinità d'equilibrio.

Le curve calorimetriche di I e II scan e i dati termici relativi alle polveri sono riportati in Figura 4.3 e in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Dati DSC di I e II scan e grado di cristallinità (WAXS) per il PBCE e i suoi copolimeri in forma di polveri purificate

<b>Campione</b>	<b>I SCAN</b>		<b>II SCAN</b>				
	<b>T<sub>m</sub></b> (°C)	<b>ΔH<sub>m</sub></b> (J/g)	<b>T<sub>g</sub></b> (°C)	<b>Δc<sub>p</sub></b> (J/g·°C)	<b>T<sub>m</sub></b> (°C)	<b>ΔH<sub>m</sub></b> (J/g)	<b>X<sub>c</sub></b> (%)
<b>PBCE</b>	167	40	19	0.124	168	40	24
<b>P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>)</b>	152	32	12	0.145	152	24	9
<b>P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>)</b>	141	25	10	0.153	140	21	9
<b>P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>)</b>	130	24	10	0.156	130	20	5

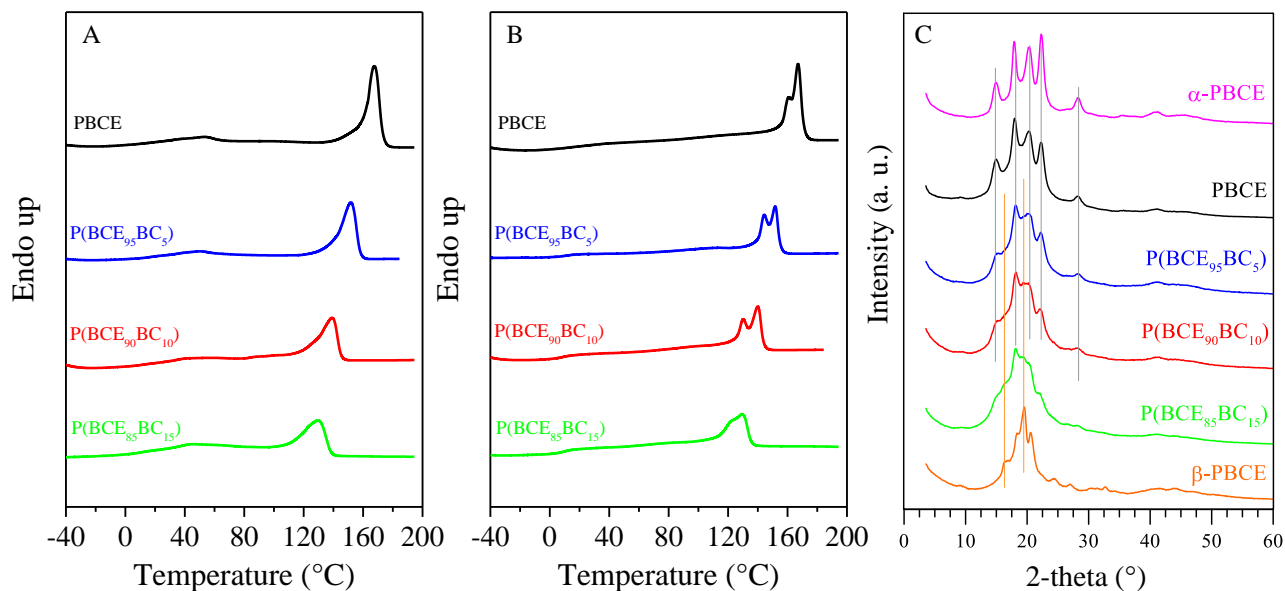


Figura 4.3 Curve calorimetriche (velocità di riscaldamento: 20°C/min) e profili di diffrazione (WAXS) del PBCE e dei relativi copolimeri in forma di polveri. A) I scan DSC; B) Il scan DSC dopo rapido raffreddamento dal fuso; C) Profili WAXS (per il PBCE, oltre al diffrattogramma della polvere sono riportate a titolo di confronto le due strutture cristalline,  $\alpha$ -PBCE e  $\beta$ -PBCE, precedentemente ottenute tramite diverso trattamento

Come si può vedere dalla prima scansione calorimetrica (Figura 4.3A) tutti i polimeri sono semicristallini: i corrispondenti tracciati DSC presentano, infatti, una deviazione endotermica a bassa temperatura, associata alla transizione vetrosa, seguita da un picco endotermico, a temperature maggiori, tipico della fusione della porzione cristallina. In tutti i materiali, inoltre, si manifesta un picco endotermico di lieve entità a temperatura circa costante compresa tra  $T_g$  e  $T_m$ , intorno ai 40 °C, la cui intensità è difficilmente determinabile data l'ampiezza e la bassa intensità del picco. Per quanto riguarda invece il picco endotermico di fusione a più alta temperatura, esso presenta nei copolimeri una forma abbastanza allargata e asimmetrica verso il lato a più basse temperature. Tale allargamento potrebbe essere imputabile a fenomeni di fusione/cristallizzazione dei cristalli oppure alla presenza di più fasi cristalline. Le analisi WAXS discusse in seguito aiuteranno a capire la natura di tale fenomeno. Il picco di fusione, poi, si sposta progressivamente verso temperature minori e diminuisce lievemente di intensità (valori minori di  $\Delta H_m$ ) all'aumentare della quantità di co-unità. L'abbassamento della  $T_m$  è dovuto alla formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione, mentre la minore entità del fenomeno di fusione può essere invece spiegata tenendo presente che l'introduzione, seppure in piccole quantità, di co-unità canforica, va a limitare la capacità a cristallizzare del PBCE.

Come noto, un materiale parzialmente cristallino mostra generalmente un comportamento diverso rispetto al suo analogo completamente amorfo. Sebbene in letteratura siano riportati risultati contrastanti, si ritiene che la cristallinità agisca come punti di reticolazione fisici, provocando un aumento dei valori di  $T_g$ . Pertanto, per studiare la dipendenza della transizione vetrosa dalla composizione, è opportuno esaminare il fenomeno in totale assenza di cristallinità. Allo scopo, tutti i campioni sono stati sottoposti a raffreddamento rapido (*quenching*) dal fuso. Le curve DSC e i dati di caratterizzazione termica dei campioni così trattati sono riportati rispettivamente in Figura 4.3B ed in Tabella 4.3.

Come si può vedere, le curve di II scan del PBCE e di tutti i copolimeri mostrano il tipico comportamento dei materiali semicristallini già evidenziato in I scansione, a dimostrazione dell'elevata velocità di cristallizzazione di tali materiali che, nelle condizioni sperimentali adottate, non riescono ad essere bloccati nello stato amorfo. L'effetto della copolimerizzazione, anche in questo caso, si può vedere nell'abbassamento progressivo, all'aumentare del contenuto di co-unità canforica, della temperatura di fusione e del calore ad essa associato. Inoltre, tutti i tracciati mostrano nuovamente un picco di fusione multiplo, ascrivibile a processi di fusione/ricristallizzazione di cristalli con basso grado di perfezione formati in seguito a rapido raffreddamento dal fuso o, come detto per la prima scansione, alla presenza di due fasi cristalline diverse.

Osservando poi l'andamento delle  $T_g$ , si nota l'effetto flessibilizzante dato dalla copolimerizzazione, che si manifesta in un progressivo abbassamento della temperatura di transizione vetrosa all'aumentare della quantità di co-unità BC, accompagnato dall'aumento della frazione di fase amorfa, come indicato dall'incremento dell'altezza del gradino associato alla  $T_g$  (aumento dei valori di  $\Delta c_p$ ).

Le curve calorimetriche di I e II scan e i dati termici relativi ai film pressofusi e lasciati a riposare per tre settimane sono riportati in Figura 4.4 e in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 Dati DSC di I e II scan e grado di cristallinità (WAXS) per il PBCE e i suoi copolimeri in forma di film.

Campione	I SCAN		II SCAN				
	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	Δc <sub>p</sub> (J/g·°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
<b>PBCE</b>	53	1.32	16	0.124	166	29	23
	166	30					
<b>P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>)</b>	47	1.37	12	0.141	153	22	20
	153	26					
<b>P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>)</b>	47	1.54	8	0.173	141	19	21
	140	21					
<b>P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>)</b>	47	1.88	7	0.173	132	18	18
	131	20					

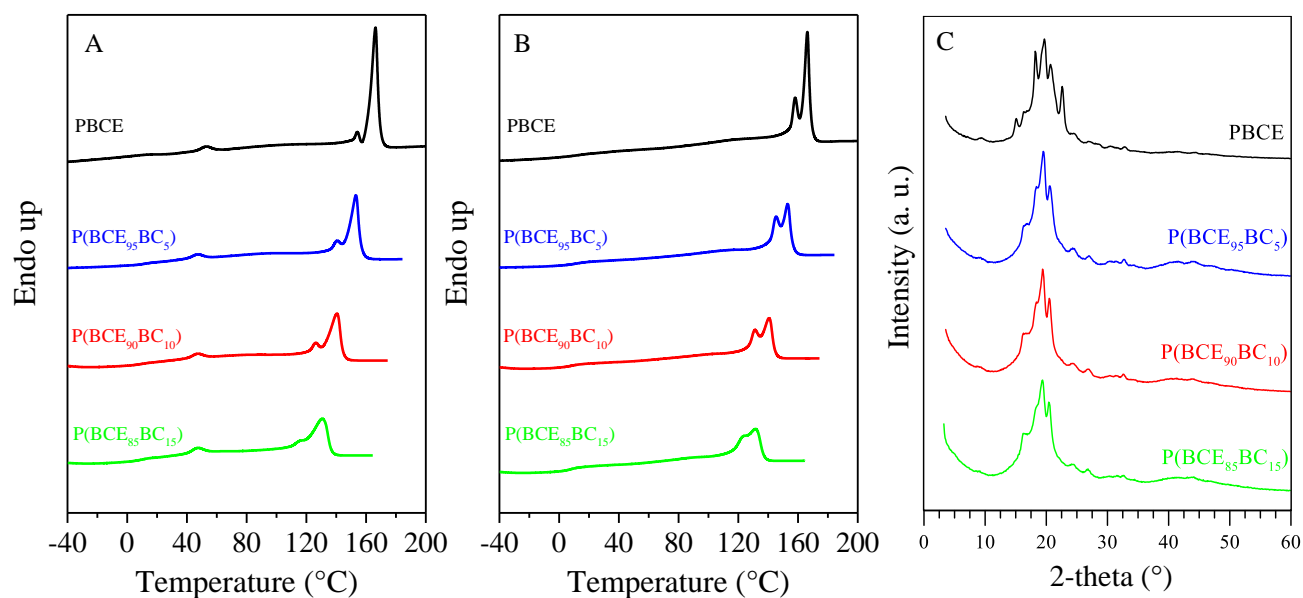


Figura 4.4 Curve calorimetriche (velocità di riscaldamento: 20°C/min) e profili di diffrazione (WAXS) del PBCE e dei relativi copolimeri in forma di film. A) I scan DSC; B) II scan DSC dopo rapido raffreddamento dal fuso; C) Profili WAXS.

Anche per quanto riguarda i film, come si può vedere dalla prima scansione calorimetrica (Figura 4.4A), tutti i polimeri sono semicristallini con tracciati DSC caratterizzati da una deviazione endotermica a bassa temperatura, associata alla transizione vetrosa, seguita da un

picco endotermico, a temperature maggiori, tipico della fusione della porzione cristallina. Anche nei film permane la presenza del picco endotermico di lieve entità, questa volta più definito, a temperatura circa costante compresa tra  $T_g$  e  $T_m$  (47-53 °C) e di intensità leggermente crescente all'aumentare del contenuto di co-unità BC. Studi precedentemente condotti dal gruppo di ricerca presso cui è stata svolta la seguente Tesi, hanno dimostrato che questo fenomeno è ascrivibile all'isotropizzazione di una struttura ordinata mono- o bidimensionalmente diversa da quella cristallina, denominata mesofase. Lo sviluppo di questa peculiare struttura è possibile grazie alla presenza di gruppi mesogenici, come il gruppo cicloesano, insieme ad unità alifatiche flessibili, costituite dal segmento butilenico.

Come già osservato per le polveri, all'aumentare della quantità di co-unità, il picco di fusione si sposta progressivamente verso temperature minori e diminuisce d'intensità (valori minori di  $\Delta H_m$ ), anche in questo caso a causa probabilmente della formazione di una fase cristallina meno perfetta. Inoltre, i fenomeni endotermici di prima scansione consistono di picchi multipli, la cui natura sarà identificata tramite analisi diffrattometrica discussa di seguito.

Anche in questo caso, tutti i campioni sono stati sottoposti a raffreddamento rapido (*quenching*) dal fuso. Le curve DSC e i dati di caratterizzazione termica dei campioni così trattati sono riportati rispettivamente in Figura 4.4B ed in Tabella 4.4.

Come già visto per le polveri, anche in questo caso non è stato possibile effettuare un *quenching* efficace dal fuso, poiché tutti i tracciati mantengono il profilo tipico dei materiali semicristallini. Le curve DSC dei copolimeri mostrano nuovamente una progressiva diminuzione della capacità a cristallizzare in seguito all'aumento del contenuto della co-unità butilene canforato. In particolare, è accentuata la presenza di un doppio picco di fusione, quello a più bassa temperatura più evidente rispetto ai corrispondenti tracciati di I scan, nonostante il  $\Delta H_m$  complessivo si mantenga molto simile a quanto osservato in prima scansione.

Osservando poi l'andamento delle  $T_g$ , si nota un progressivo abbassamento all'aumentare della quantità di co-unità BC, accompagnato dall'aumento della frazione di fase amorfa, come indicato dall'incremento dell'altezza del gradino della transizione vetrosa, a testimonianza di una maggiore flessibilità della catena macromolecolare, in accordo con quanto osservato in I scan.

Come già accennato, la natura della fase cristallina presente nei polimeri oggetto della presente Tesi, sia in forma di polveri che di film, è stata studiata mediante diffrattometria ai Raggi X (WAXS). La Figura 4.3C riporta i diagrammi di diffrazione dei campioni in forma di polvere.



I campioni mostrano valori di cristallinità decrescenti al variare della composizione, con il PBCE decisamente più cristallino rispetto ai copolimeri (Tabella 4.3).

Da studi precedenti<sup>43</sup> si era evidenziata la natura polimorfa dell'omopolimero PBCE, la cui fase cristallina può cambiare in seguito alla copolimerizzazione, introducendo anche solo piccole quantità di co-unità: erano state quindi determinate le fasi cristalline  $\alpha$  e  $\beta$  (riportate a titolo di confronto in Figura 4.3C) ottenute tramite diverso trattamento termico. In particolare, la fase  $\alpha$ -PBCE è caratterizzata da riflessi ad angoli  $2\theta$  pari a  $14.9^\circ$ ,  $17.9^\circ$ ,  $20.3^\circ$ ,  $22.3^\circ$ ,  $28.2^\circ$  e  $35.7^\circ$ , mentre il reticolo di tipo  $\beta$ -PBCE presenta un diagramma con picchi localizzati agli angoli  $2\theta$  di  $9.3^\circ$ ,  $16.5^\circ$ ,  $18.5^\circ$ ,  $19.5^\circ$ ,  $20.7^\circ$ ,  $24.4^\circ$ ,  $27.1^\circ$  e  $32.7^\circ$ . L'analisi diffrattometrica ha permesso di evidenziare come la copolimerizzazione porti ad una netta diminuzione dell'intensità dei picchi ed un allargamento degli stessi, e dunque una riduzione del grado di cristallinità rispetto all'omopolimero. Nonostante i bassi valori di  $X_C$  rendano difficile l'identificazione del tipo di fase cristallina presente, è possibile affermare che per tutti i materiali in forma di polveri purificate vi è la contemporanea presenza di entrambe le fasi cristalline. Più in dettaglio, la fase  $\alpha$ -PBCE è quella maggiormente presente, probabilmente favorita anche dal passaggio del polimero in solvente, anche se è possibile notare alcuni riflessi tipici della fase  $\beta$ -PBCE, sempre più evidenti all'aumentare della quantità di co-unità (Figura 4.3C).

Per quanto riguarda i campioni in forma di film pressofusi, la Figura 4.4C riporta i corrispondenti diagrammi di diffrazione. In questo caso i campioni mostrano valori di cristallinità (Tabella 4.4) molto più simili tra loro, compreso anche l'omopolimero PBCE, leggermente decrescenti all'aumentare del contenuto di co-unità canforica.

Contrariamente a quanto osservato per le polveri, nei film copolimerici è più facile riconoscere la fase cristallina predominante, che è quella indicata come  $\beta$ -PBCE. Tale fase è presente in tutti i copolimeri, indipendentemente dalla composizione, ad indicare come l'inserimento della co-unità butilene canforato, anche se in piccolissime quantità, determini un cambio repentino di fase cristallina. Inoltre, considerando che i picchi non mostrano alterazioni di posizione e non vi sono variazioni delle distanze relative tra essi, non vi sono evidenze di co-cristallizzazione, portando quindi ad escludere la presenza della co-unità all'interno della fase cristallina del PBCE. Tale risultato conferma i dati calorimetrici, che evidenziano un abbassamento della  $T_m$  proporzionale alla quantità di co-unità presente e indipendente dalla natura di quest'ultima.

Si è infine proceduto a verificare l'applicabilità dell'equazione di Baur proposta in letteratura per descrivere l'andamento di  $T_m$  con la composizione. In Figura 4.5 sono riportati i valori

corrispondenti a  $1/T_m$ , dove le  $T_m$  rappresentano le temperature di fusione (in K) dei film copolimerici di prima scansione, in funzione di  $-\ln x_c - 2x_c(1-x_c)$ , con  $x_c$  la frazione molare di unità BCE. La retta indica l'andamento teorico della  $T_m$  descritta secondo l'equazione di Baur (vedi Capitolo 1). I dati sperimentali dei copolimeri oggetto del presente studio risultano molto vicini ai valori teorici, con la  $T_m$  che progressivamente diminuisce all'aumentare del contenuto di unità BC.

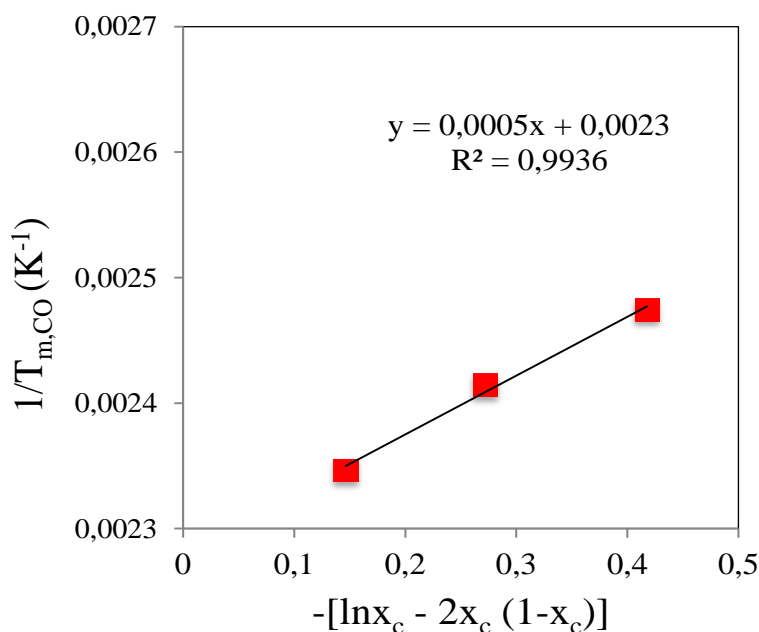


Figura 4.5 Grafico  $T_m$ /composizione per i copolimeri statistici e andamento teorico sulla base dell'equazione di Baur.

Inoltre, a partire dall'equazione di Baur è stato possibile calcolare il valore di  $T_m^0$  e  $\Delta H_m^0$  della fase cristallina sviluppatasi nei film pressofusi. Il valore così ottenuto di  $T_m^0$  è di 162 °C, mentre quello di  $\Delta H_m^0$  è risultato pari a 74 J/g, più bassi rispetto a quelli relativi al PBCE cristallizzato completamente nella forma  $\alpha$ -PBCE, termodinamicamente più stabile, pari rispettivamente a 184 °C e 78 J/g<sup>44</sup>. Alla luce di tali evidenze, dunque, è ragionevole pensare che la fase presente nei film sia la  $\beta$ -PBCE, cineticamente favorita, meno compatta e impaccata rispetto a quella  $\alpha$ -PBCE e pertanto caratterizzata da valori di  $T_m^0$  e  $\Delta H_m^0$  minori.

### 4.3 Caratterizzazione meccanica

Al fine di ottenere informazioni sulle proprietà meccaniche dei materiali sintetizzati, sono state effettuate prove tensili sull'omopolimero PBCE e sui relativi copolimeri. Le curve *stress-strain* ottenute in queste prove sono mostrate in Figura 4.6 mentre i dati meccanici (modulo elastico  $E$ , sollecitazione a rottura  $\sigma_B$ , allungamento a rottura  $\epsilon_B$ ) sono riportati in Tabella 4.5.

L'omopolimero si è rivelato il materiale più rigido tra quelli testati, caratterizzato dal più alto valore di modulo elastico e di sforzo a rottura. Con l'introduzione della co-unità BC, la risposta meccanica del materiale varia; si assiste infatti ad una riduzione del modulo elastico e dello sforzo a rottura, all'aumentare della quantità di co-unità. Questo risultato è correlabile alla graduale riduzione del grado di cristallinità e della  $T_g$  nei copolimeri rispetto all'omopolimero. In particolare, il copolimero P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>) mostra un comportamento peculiare: esso, infatti, è l'unico in cui è possibile osservare lo snervamento, ed un allungamento a rottura significativamente migliore rispetto a quello dell'omopolimero e degli altri copolimeri analizzati.

Tale sensibile miglioramento, raggiunto attraverso l'introduzione di una piccola quantità di co-unità (pari al 5% in moli), può essere visto come il contributo sinergico di più fattori: in primo luogo l'abbassamento del grado di cristallinità e della  $T_g$ , che va ad aumentare la flessibilità della catena. Occorre poi ricordare che la copolimerizzazione, indipendentemente dalla quantità di co-unità introdotta, determina lo sviluppo di una fase cristallina ( $\beta$ -PBCE) diversa rispetto a quella predominante nell'omopolimero ( $\alpha$ -PBCE), caratterizzata da un diverso livello di impaccamento, che dal punto di vista meccanico potrebbe avere un effetto flessibilizzante. Inoltre, studi condotti in letteratura hanno dimostrato che la fase cristallina si sviluppa a scapito della quantità di mesofase presente<sup>13,45,46</sup>: è ragionevole dunque pensare che una minore quantità di cristalli 3D lasci spazio ad una maggiore quantità di mesofase. Quest'ultima, a sua volta, conferisce al materiale ottime prestazioni meccaniche in termini di allungamento a rottura. Il fatto che il miglioramento più significativo sia riconducibile al copolimero contenente una minore quantità di co-unità può essere spiegato sulla base di un'altra variabile che incide notevolmente sulle proprietà meccaniche, ovvero il peso molecolare. Nonostante per tutti i copolimeri i valori di peso molecolare siano sufficientemente alti, il P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>) risulta essere il copolimero a più elevato peso molecolare (Tabella 4.1).

Per quanto riguarda i valori di allungamento a rottura dei due copolimeri P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>) e P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>), essi ritornano comparabili con quelli misurati per l'omopolimero, rispetto al quale però risultano molto meno rigidi. La copolimerizzazione, dunque, permette di ottenere materiali caratterizzati da diverse proprietà meccaniche variabili a seconda delle diverse esigenze.

Tabella 4.5 Proprietà meccaniche e barriera del PBCE e dei suoi copolimeri statistici.

Campione	E (MPa)	$\sigma_S$ (MPa)	$\epsilon_S$ (%)	$\sigma_B$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)	GTR O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> cm/m <sup>2</sup> d atm)	GTR CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> cm/m <sup>2</sup> d atm)
<b>PBCE</b>	560±19	-	-	27±2	33±5	2.54	5.34
<b>P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>)</b>	492±31	24±1	24±6	22±4	250±30	0.93	2.54
<b>P(BCE<sub>90</sub>BC<sub>10</sub>)</b>	391±24	-	-	18±2	20±3	1.84	4.61
<b>P(BCE<sub>85</sub>BC<sub>15</sub>)</b>	326±21	-	-	17±3	22±4	2.86	5.83

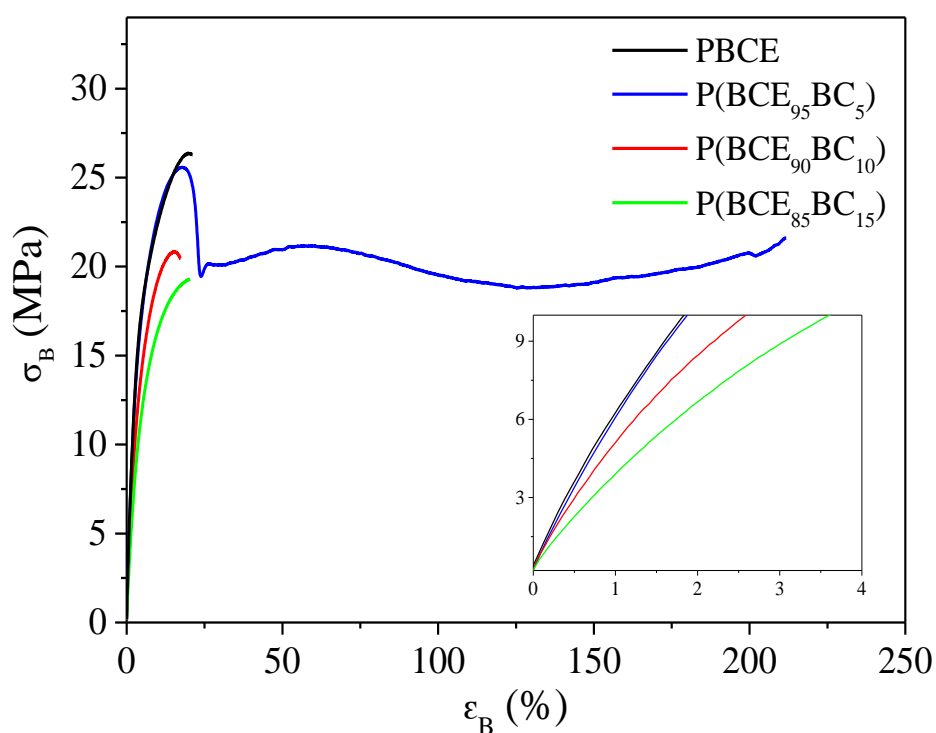


Figura 4.6 Curve stress-strain del PBCE e dei suoi copolimeri; nell'ingrandimento è mostrato il primo tratto delle curve.

#### 4.4 Proprietà barriera

Le proprietà barriera del PBCE e dei suoi copolimeri sono state valutate rispetto ai due gas secchi O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> a 23°C. I valori di permeabilità, espressi come Gas Transmission Rate (GTR), sono raccolti in Tabella 4.5 e mostrati in Figura 4.7.

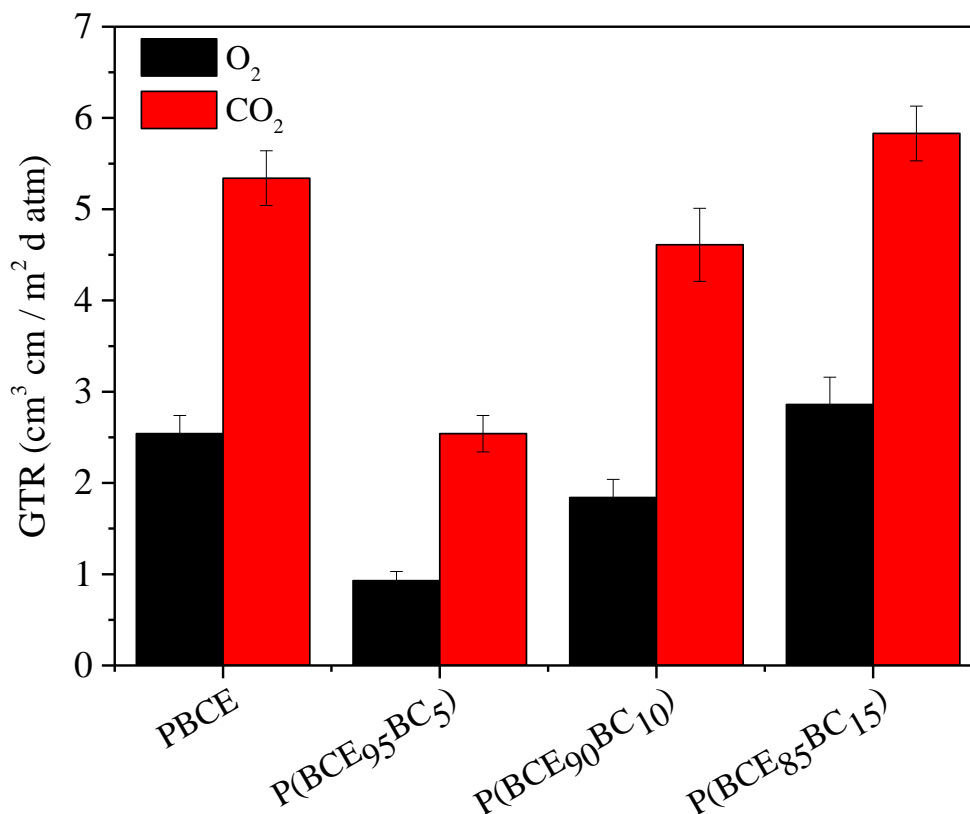


Figura 4.7 GTR a O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> per il PBCE e i suoi copolimeri statistici.

Dall'analisi dei risultati si nota subito come l'introduzione di una piccola quantità di co-unità BC (5% in moli) nella struttura chimica del PBCE apporti un notevole miglioramento dei valori di permeabilità ai gas rispetto all'omopolimero; al contrario, con percentuali di BC crescenti, tale miglioramento va progressivamente riducendosi, portandosi a valori comparabili a quelli dell'omopolimero per il campione più ricco in BC. Questo andamento non può essere correlato alla presenza di una fase amorfa vetrosa che, come noto, è caratterizzata da un basso volume libero, in quanto tutti i materiali, nelle condizioni operative applicate, sono nel loro stato gommoso, corrispondente ad una fase amorfa mobile ( $T_g < 23^\circ\text{C}$ ). In aggiunta, tale mobilità nei copolimeri è comparabile, in quanto i valori di  $T_g$  decrescono in maniera non particolarmente marcata all'aumentare del contenuto di co-unità. Al contrario, la migliore performance del copolimero P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>) potrebbe essere messa in relazione alla presenza di una fase cristallina presente in maggiore quantità rispetto agli altri copolimeri, anche se ciò non spiega come tale copolimero risulti migliorativo rispetto all'omopolimero, più cristallino. Ancora una volta, i risultati sperimentali ottenuti sono ascrivibili all'effetto di diversi fattori: innanzitutto,

occorre tenere presente ancora una volta che la copolimerizzazione, indipendentemente dalla quantità di co-unità introdotta, determina uno shift di fase cristallina, come mostrato dall'analisi WAXS (Figura 4.4C), da  $\alpha$ -PBCE nell'omopolimero a  $\beta$ -PBCE nei copolimeri. Quest'ultima, alla luce del più basso valore di  $T_m^0$  estrapolato (Figura 4.5), sembra essere meno densa e compatta della fase  $\alpha$ -PBCE.

Inoltre, come già detto, la simultanea presenza, in questo tipo di materiali, di sub-unità rigide (strutture cicliche alifatiche) e segmenti flessibili (catene alifatiche lineari), rende possibile lo sviluppo di mesofase, caratterizzata da un impaccamento molto compatto delle macromolecole, che ostacola molto efficacemente il passaggio dei gas. Questo comportamento è tipico dei polimeri liquido-cristallini, che sono caratterizzati da eccezionali proprietà barriera. Nel caso dell'anello cicloesano, tale impaccamento è dovuto all'impilamento degli anelli. Come già detto, la formazione di mesofase avviene a scapito dello sviluppo di fase cristallina, per cui, alla luce dei valori di  $X_C$  calcolati, si può ipotizzare un aumento della quantità di mesofase all'aumentare del contenuto di co-unità.

Di contro, l'inserimento di quantità superiori al 5% in moli di co-unità canforica, potrebbe andare a detrimento dell'effetto migliorativo dovuto all'impaccamento molto compatto caratteristico della mesofase: infatti, la subunità canforica risulta particolarmente ingombrata stericamente, a causa della presenza di tre metili sostituenti negli anelli canforici, i quali rendono meno efficace l'eventuale impilamento degli anelli stessi. Se si considera inoltre la completa esclusione della co-unità dal reticolo cristallino, ovvero che tutti i segmenti BC introdotti sono costretti nei domini amorfi, i copolimeri più ricchi di co-unità BC saranno quelli in assoluto caratterizzati da una fase amorfa meno densa e dunque più disordinata, attraverso cui i gas possono passare più facilmente.

Infine, un ulteriore parametro da considerare è dato dall'isomeria dell'anello cicloesano; come noto da studi presenti in letteratura<sup>13</sup>, all'aumentare della quantità di anelli disposti nella configurazione *cis*- più stabili nella configurazione a barca, rispetto a quelli *trans*- più stabili invece nella configurazione a sedia, si verifica un aumento della permeabilità ai gas (GTR più elevate), a causa del più difficile e limitato impilamento degli anelli, che si riflette ancora una volta in un minore impaccamento delle catene ed un maggiore volume libero. Tenendo conto che il P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>) è il copolimero caratterizzato dal minore rapporto *cis/trans*, anche questo fattore potrebbe avere un effetto importante sulle proprietà barriera.

Per tutti i campioni in esame, il gas che diffonde più velocemente attraverso il film è risultato essere l'anidride carbonica, per le sue maggiori dimensioni rispetto all'ossigeno. La CO<sub>2</sub>, infatti, effettua un cammino meno tortuoso attraverso il film, non inserendosi negli interstizi di

minore dimensione a differenza delle più piccole molecole di O<sub>2</sub>, che invece rimangono più a lungo intrappolate all'interno della matrice polimerica (la velocità di diffusione dell'anidride carbonica è maggiore di quella dell'ossigeno). Infine, il rapporto tra le GTR alla CO<sub>2</sub> e all'O<sub>2</sub> rimane pressochè invariato per tutti i materiali analizzati (variabile nel range 2.0-2.7) e comparabile a quello calcolato per il PBCE.

## CAPITOLO 5: CONCLUSIONI

Considerato che uno dei principali problemi ambientali del nostro secolo è legato al crescente aumento dei volumi di rifiuti plastici e al loro difficile smaltimento, è di fondamentale importanza e urgenza studiare soluzioni che tengano conto del destino del materiale al termine del suo ciclo di vita. Questo è oltremodo vero quando tali rifiuti sono costituiti da imballaggi per il *food-packaging*, spesso monouso, caratterizzati da cicli di vita particolarmente brevi e non sempre riciclabili. Nell'ottica, dunque, di uno sviluppo ecosostenibile, che rispetti i principi dell'economia circolare, è necessario individuare soluzioni concrete a questi gravi problemi. L'utilizzo di polimeri *bio-based*, in particolare poliesteri, rappresenta sicuramente uno degli ambiti di ricerca più innovativi in questo senso.

A tale proposito, grazie al presente lavoro di Tesi magistrale è stato possibile sintetizzare, mediante policondensazione in massa a due stadi, una nuova classi di poliesteri alifatici a base di poli(butilene cicloesanoato) (PBCE), il quale è stato copolimerizzato con co-unità contenenti l'(1R,3S)-(+)-Acido Canforico in diversa percentuale. Come noto, attraverso la copolimerizzazione è possibile migliorare le proprietà non soddisfacenti di un materiale preservando quelle già idonee per la specifica applicazione prevista. In primo luogo, la natura potenzialmente *bio-based* di tutti i reagenti, insieme ad un meccanismo di polimerizzazione *solvent free*, hanno reso il processo di sintesi in linea con i principi della *green chemistry*. Inoltre, dai dati di caratterizzazione termica, strutturale, meccanica e dai test barriera, è possibile affermare che l'obiettivo della Tesi è stato raggiunto. Infatti, da analisi DSC è emerso che è stato possibile diminuire la cristallinità e di conseguenza la rigidità e aumentare la flessibilità dell'omopolimero di riferimento, rendendo possibile la realizzazione di film sottili flessibili. Inoltre, da analisi WAXS si evince che l'introduzione di una diversa co-unità (indipendentemente dalla quantità inserita) ha permesso lo sviluppo, nei film pressofusi, di una fase cristallina diversa rispetto a quella predominante nel PBCE, caratterizzata da un diverso impaccamento. Inoltre, la mesofase precedentemente individuata nel PBCE omopolimero e responsabile delle buone proprietà funzionali è stata riscontrata anche nei copolimeri. L'analisi meccanica ha rilevato come bastino piccolissime percentuali di co-unità per migliorare notevolmente l'allungamento a rottura che nel PBCE omopolimero risulta modesto; inoltre, all'aumentare della percentuale di unità butilene canforato si ha una graduale diminuzione del modulo di Young ad indicare una progressiva diminuzione della rigidità del materiale finale. Anche le proprietà barriera risultano nettamente migliori in seguito all'inserimento di piccole percentuali di co-unità. Tale effetto può essere visto come il risultato della combinazione di più



fattori, primo fra tutti la diversa fase cristallina, seguita dallo sviluppo di mesofase favorita da una minore cristallinità ed una maggiore flessibilità. L'entità di tali variazioni risulta strettamente correlata all'aumentare del contenuto di acido canforico. Di contro, l'elevato ingombro sterico dell'anello ciclopentano contenente due gruppi metilici sul carbonio al vertice del ciclopentano ed un metile in posizione  $\alpha$  rispetto ad uno dei due gruppi carbossilici costituisce probabilmente un limite al raggiungimento di pesi molecolari particolarmente elevati, e questo fattore potrebbe spiegare perché nei copolimeri più ricchi di co-unità BC i valori di allungamento a rottura e di permeabilità si riportino in linea con quelli dell'omopolimero di riferimento. È comunque opportuno sottolineare come una piccolissima modifica chimica, come nel caso del copolimero P(BCE<sub>95</sub>BC<sub>5</sub>), sia in grado di determinare un effetto consistente e soprattutto migliorativo rispetto all'omopolimero di partenza. Tutto questo mantenendo l'ottima stabilità termica del PBCE, che ne costituisce uno dei punti di forza e che garantisce un'ampia finestra di lavorabilità.

In conclusione, si può affermare che la famiglia di copolimeri sintetizzati e caratterizzati in questo lavoro di Tesi Magistrale presenta caratteristiche molto promettenti per applicazioni nel *food-packaging* sostenibile. Tali risultati possono essere considerati un ottimo punto di partenza per ulteriori studi, finalizzati a verificare la compostabilità di questi materiali e la loro interazione con i cibi, tenendo presente che condizione necessaria al loro impiego su larga scala è la fattibilità tecnico-economica del trasferimento del processo di sintesi a livello industriale.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ulrich, H. *Introduction to industrial polymers*. (Hanser Publishers, 1993).
2. McCrum, N. G., Buckley, C. P. & Bucknall, C. B. *Principles of polymer engineering*. (Oxford University Press, 1997).
3. Princi, E. *Handbook of polymers in stone conservation*. (Smithers Rapra, 2014).
4. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. & Rosa, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology* **19**, 634–643 (2008).
5. *Handbook of plastics recycling*. (Rapra Technology Limited, 2002).
6. Plastics, the facts 2020, Plastic Europe report.
7. European bioplastics, Bioplastics market data 2021.
8. Knoop, R. J. I., Vogelzang, W., van Haveren, J. & van Es, D. S. High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **51**, 4191–4199 (2013).
9. Weinberger, S. *et al.* Enzymatic Degradation of Poly(ethylene 2,5-furanoate) Powders and Amorphous Films. *Catalysts* **7**, 318 (2017).
10. de Jong, E., Dam, M. A., Sipos, L. & Gruter, G.-J. M. Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters. in *Biobased Monomers, Polymers, and Materials* vol. 1105 1–13 (American Chemical Society, 2012).
11. Berti, C. *et al.* Influence of Molecular Structure and Stereochemistry of the 1,4-Cyclohexylene Ring on Thermal and Mechanical Behavior of Poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate). *Macromol. Chem. Phys.* **209**, 1333–1344 (2008).
12. Gigli, M. *et al.* Fully Aliphatic Copolyesters Based on Poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) with Promising Mechanical and Barrier Properties for Food Packaging Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 12876–12886 (2013).

13. Guidotti, G. *et al.* Novel Random Copolymers of Poly(butylene 1,4-cyclohexane dicarboxylate) with Outstanding Barrier Properties for Green and Sustainable Packaging: Content and Length of Aliphatic Side Chains as Efficient Tools to Tailor the Material's Final Performance. *Polymers (Basel)* **10**, (2018).
14. Wang, L. *et al.* Preparation and characterization of aliphatic/aromatic copolyesters based on 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid. *Polymer Degradation and Stability* **91**, 2220–2228 (2006).
15. Gigli, M. *et al.* Biodegradable aliphatic copolyesters containing PEG-like sequences for sustainable food packaging applications. *Polymer Degradation and Stability* **105**, 96–106 (2014).
16. Genovese, L. *et al.* Gas permeability, mechanical behaviour and compostability of fully-aliphatic bio-based multiblock poly(ester urethane)s. *RSC Adv.* **6**, 55331–55342 (2016).
17. Gigli, M. *et al.* Effect of molecular architecture and chemical structure on solid-state and barrier properties of heteroatom-containing aliphatic polyesters. *European Polymer Journal* **78**, 314–325 (2016).
18. Guo, S. *et al.* The Chemical Composition of Essential Oils from *Cinnamomum camphora* and Their Insecticidal Activity against the Stored Product Pests. *International Journal of Molecular Sciences* **17**, 1836 (2016).
19. Talapatra, S. K. & Talapatra, B. *Chemistry of Plant Natural Products*. (Springer Berlin Heidelberg, 2015). doi:10.1007/978-3-642-45410-3.
20. Camphor-based Polymers - Fraunhofer IGB. *Fraunhofer Institute for Interfacial Engineering and Biotechnology IGB* <https://www.igb.fraunhofer.de/en/press-media/press-releases/2018/camphor-based-polymers.html>.

21. Chen, W., Vermaak, I. & Viljoen, A. Camphor—A Fumigant during the Black Death and a Coveted Fragrant Wood in Ancient Egypt and Babylon—A Review. *Molecules* **18**, 5434–5454 (2013).
22. Ritter, J. J. A New Camphor Synthesis.  
<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01335a046> (2002) doi:10.1021/ja01335a046.
23. Ager, D. J. *Handbook of chiral chemicals*. (Taylor & Francis, 2006).
24. Chemical Education Journal (CEJ) Asian Edition, Vol. 18.  
<http://www.edu.utsunomiya-u.ac.jp/chem/v18n1/>.
25. Gubelmann, I. & Elley, H. W. American Production of Synthetic Camphor from Turpentine. *Ind. Eng. Chem.* **26**, 589–594 (1934).
26. Beri, M. L. & Sarin, J. L. Production of synthetic camphor from Indian turpentine. *Journal of the Society of Chemical Industry* **55**, 605–607 (1936).
27. O'Toole, S. E., Rose, C. A., Gundala, S., Zeitler, K. & Connon, S. J. Highly Chemoselective Direct Crossed Aliphatic–Aromatic Acyloin Condensations with Triazolium-Derived Carbene Catalysts. *J. Org. Chem.* **76**, 347–357 (2011).
28. Li, C., Jiang, K., Liu, T.-Y. & Chen, Y.-C. Asymmetric [4+1] Cycloadditions of N-Thioacylimines and Sulfur Ylides. *Advanced Synthesis & Catalysis* **359**, 2530–2534 (2017).
29. Xu, F., Yan, L., Lei, C., Zhao, H. & Li, G. Asymmetric Cu-catalyzed Henry reaction promoted by chiral camphor-derived  $\beta$ -amino alcohols with a thiophene moiety. *Tetrahedron: Asymmetry* **26**, 338–343 (2015).
30. Wu, H.-L., Wu, P.-Y., Cheng, Y.-N. & Uang, B.-J. Enantioselective addition of organozinc reagents to carbonyl compounds catalyzed by a camphor derived chiral  $\gamma$ -amino thiol ligand. *Tetrahedron* **72**, 2656–2665 (2016).

31. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters | Wiley. *Wiley.com* <https://www.wiley.com/en-us/Modern+Polyesters%3A+Chemistry+and+Technology+of+Polyesters+and+Copolyesters-p-9780471498568>.
32. Toy, M. S. Stereoregular condensation polymers. I. Synthesis and comparison of optically active and inactive polycamphorates and polycamphoramides. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **5**, 2481–2486 (1967).
33. Zhang, H., Li, J., Tian, Z. & Liu, F. Synthesis and properties of novel alicyclic-functionalized polyimides prepared from natural—(D)-camphor. *Journal of Applied Polymer Science* **129**, 3333–3340 (2013).
34. Robert, C., de Montigny, F. & Thomas, C. M. Tandem synthesis of alternating polyesters from renewable resources. *Nature Communications* **2**, 586 (2011).
35. Fournier, L. *et al.* Facile and efficient chemical functionalization of aliphatic polyesters by cross metathesis. *Polym. Chem.* **7**, 3700–3704 (2016).
36. Choi, G.-H., Hwang, D. Y. & Suh, D. H. High Thermal Stability of Bio-Based Polycarbonates Containing Cyclic Ketal Moieties. *Macromolecules* **48**, 6839–6845 (2015).
37. Park, J. E., Hwang, D. Y., Choi, G. H., Choi, K. H. & Suh, D. H. Fast Hydrolysis Polyesters with a Rigid Cyclic Diol from Camphor. *Biomacromolecules* **18**, 2633–2639 (2017).
38. Morris, D. P. & Edwards, M. R. Chemically produced toner and process therefor. (2008).
39. Nsengiyumva, O. & Miller, S. A. Synthesis, characterization, and water-degradation of biorenewable polyesters derived from natural camphoric acid. *Green Chem.* **21**, 973–978 (2019).

40. Collias, D. I., Harris, A. M., Nagpal, V., Cottrell, I. W. & Schultheis, M. W. Biobased Terephthalic Acid Technologies: A Literature Review. *Industrial Biotechnology* **10**, 91–105 (2014).
41. Copolymerization of Natural Camphor-Derived Rigid Diol with Various Dicarboxylic Acids: Access to Biobased Polyesters with Various Properties | ACS Macro Letters. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsmacrolett.9b00570>.
42. Random and Multiblock PBS Copolyesters Based on a Rigid Diol Derived from Naturally Occurring Camphor: Influence of Chemical Microstructure on Thermal and Mechanical Properties | ACS Sustainable Chemistry & Engineering. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.9b06326>.
43. *Polymer Degradation and Stability*.
44. Celli, A., Marchese, P., Sullalti, S., Berti, C. & Barbiroli, G. Eco-friendly Poly(butylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate): Relationships Between Stereochemistry and Crystallization Behavior. *Macromolecular Chemistry and Physics* **212**, 1524–1534 (2011).
45. Guidotti, G. *et al.* Evidence of a 2D-Ordered Structure in Biobased Poly(pentamethylene furanoate) Responsible for Its Outstanding Barrier and Mechanical Properties. (2019) doi:10.1021/acssuschemeng.9b04407.
46. Fully Biobased Superpolymers of 2,5-Furandicarboxylic Acid with Different Functional Properties: From Rigid to Flexible, High Performant Packaging Materials | ACS Sustainable Chemistry & Engineering. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.0c02840>.