

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 copolimeri statistici a base di poli(butilene
2,5-furanoato): effetto della copolimerizzazione
sulle proprietà chimico-fisiche, proprietà barriera
e compostabilità**

Candidato

Giorgio Piccioli De Carolis

Relatore

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

Correlatori

Prof.ssa Nadia Lotti

Dott.ssa Michelina Soccio

Sessione II

Anno Accademico 2014-2015

ABSTRACT

In the present Master Degree work, the issues related to the environmental impact of plastics, taking into account their application fields, have been examined.

As to food packaging plastics, their disposal by landfill, incineration or recycling is not sustainable in the long term.

One solution could be the development of a class of materials that can be biodegraded by composting at the end of their life cycle.

In order to eliminate the fossil sources dependence of plastics, it should be obtained by renewable sources.

Poly(butylene furanoate) is a good candidate for food packaging applications. It can be obtained from renewable sources, but it is characterized by poor biodegradation properties.

In this view, we have synthesized a polymeric system in which poly(butylene furanoate) has been statistically copolymerized with poly(butylene dyglicolate), that is also entirely obtainable from renewable sources.

The synthesized materials were subjected to different analyses in order to determine their suitability for food packaging applications. In particular, structural analysis, thermal characterization, study of the mechanical properties and permeability characteristics to different gases and, finally, compostability tests, have been performed.

ABSTRACT

In questo lavoro di Tesi Magistrale si sono esaminate le problematiche relative agli impatti ambientali delle materie plastiche, tenendo in considerazione il loro ambito di applicazione.

Per quanto riguarda le materie plastiche destinate al packaging alimentare si è visto che uno smaltimento tramite discarica, incenerimento o riciclo non può essere sostenibile sul lungo periodo. Una soluzione può essere lo sviluppo di un materiale che al termine del ciclo di vita possa essere biodegradato tramite compostaggio.

Al fine di eliminare la dipendenza di questo materiale plastico dalle risorse fossili, esso deve poter essere ricavato da fonti rinnovabili.

Il poli(butilene furanoato) è un buon candidato come materiale plastico per il packaging alimentare, ma possiede scarse caratteristiche di biodegradabilità.

Si è quindi realizzato un sistema copolimerico in cui il poli(butilene furanoato) viene statisticamente copolimerizzato con il poli(butilene diglicolato), anche quest'ultimo interamente ottenibile da fonti rinnovabili.

I materiali sintetizzati sono stati sottoposti a diversi tipi di analisi, al fine di determinarne le proprietà in funzione di una possibile applicazione nel packaging alimentare: analisi strutturale, caratterizzazione termica, studio delle proprietà meccaniche e di permeabilità a diversi tipi di gas e infine valutazione della compostabilità.

Sommario

1. INTRODUZIONE	1
1.1 LE MATERIE PLASTICHE.....	1
1.1.1 PRODUZIONE MONDIALE ED EUROPEA DI MATERIE PLASTICHE	1
1.1.2 IMPATTI AMBIENTALI DELLE MATERIE PLASTICHE	3
1.2 POLIESTERI AROMATICI	12
1.2.1 PROPRIETA'	12
1.2.2. UTILIZZI INDUSTRIALI	13
1.2.2.1. PET	14
1.2.2.2 PPT	14
1.2.2.3. PBT	15
1.2.3 DEGRADAZIONE DEI POLIESTERI A BASE DI ACIDO TEREFTALICO	16
1.2.4 POLIESTERI BIOBASED DA ACIDO 2,5-FURANDICARBOSSILICO FDCA.....	16
1.2.4.1 PEF	17
1.2.4.2 PPF	19
1.2.4.3 PBF	19
1.3. COPOLIMERI	21
1.3.1 TIPOLOGIE DI COPOLIMERI	21
1.3.2 COPOLIMERI STATISTICI	23
1.4.STRATEGIE DI SINTESI DEI POLIMERI.....	28
1.4.1 SINTESI OMOPOLIMERI	28
1.4.1.1 POLICONDENSAZIONE	28
1.4.2 SINTESI COPOLIMERI.....	29
1.4.2.1 POLICONDENSAZIONE	29
1.4.2.2 MISCELAZIONE FISICA.....	30
1.4.2.3 MISCELAZIONE REATTIVA.....	31
1.4.2.4 RING OPENING POLIMERIZATION ROP.....	32
1.5.COPOLIMERI A BASE PBF	33
1.6.PACKAGING.....	34
1.6.1. PACKAGING ALIMENTARE E PROPRIETA' BARRIERA.....	37
1.7.COMPOSTAGGIO.....	39
1.7.1 IL PROCESSO DI COMPOSTAGGIO.....	41
1.7.2 POLIMERI BIODEGRADABILI E COMPOSTAGGIO.....	43

CAPITOLO 2:.....	46
CAPITOLO 3:.....	48
3.1 MATERIALI	48
3.2 SINTESI DEL POLI(BUTILENFURANOATO) PBF E DEI COPOLIMERI POLI(BUTILEN 2,5-FURANOATO-CO-DIGLICOLATO) PBF _x PBDG _y	49
3.3 CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE TRAMITE SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR).....	52
3.4 REALIZZAZIONE DI FILM TRAMITE PRESSOFUSIONE	56
3.5 DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITA' INTRINSECA	58
3.6 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' TERMICHE.....	60
3.7 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE TRAMITE ANALISI DIFFRATTOMETRICA AI RAGGI X (WAXS).....	64
3.8 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE TENSILI	66
3.9 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' BARRIERA TRAMITE MISURE DI PERMEABILITA' A DIVERSI TIPI DI GAS.....	71
3.10 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' DI BIODEGRADABILITA' TRAMITE PROVE IN COMPOST.....	74
3.11 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA TRAMITE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)	75
3.12 DETERMINAZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO.....	75
CAPITOLO 4:.....	78
4.1 CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE.....	78
4.2 CARATTERIZZAZIONE TERMICA.....	81
4.3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA	89
4.4 CARATTERIZZAZIONE PROPRIETA' BARRIERA.....	91
4.5 STUDI DI BIODEGRADABILITA'	93
5. CONCLUSIONI.....	96
6. BIBLIOGRAFIA.....	98

1. INTRODUZIONE

1.1 LE MATERIE PLASTICHE

1.1.1 PRODUZIONE MONDIALE ED EUROPEA DI MATERIE PLASTICHE

Cos'è un polimero?

Il termine “polimero” è stato usato per la prima volta nella prima metà dell'Ottocento dal chimico svedese Jöns Jacob Berzelius per definire due materiali avente stessa formula empirica ma diverso peso molecolare. Con tale termine si può indicare sia un polimero di origine naturale (gomma, lignina), sia un polimero di origine sintetica; si tratta di una macromolecola ad alto peso molecolare, costituita da un insieme di unità ripetitive, uguali oppure diverse. Con la commercializzazione delle materie plastiche, cioè polimeri da origine sintetica, l'interesse verso questo tipo di materiali è andato via via crescendo.

Nel corso degli ultimi due secoli sono stati sempre di più i polimeri prodotti a partire da una sintesi chimica; tra gli altri si ricordano la bakelite (1907), il PVC (1929-1931), il nylon (1939), e i poliesteri (1970).

E' stato a partire dagli anni '40 che la diffusione di materiali polimerici è cominciata ad aumentare al punto che al giorno d'oggi la quasi totalità degli oggetti che ci circonda contiene materiali polimerici in una qualche forma. Di questi polimeri, la maggior parte ha un'origine sintetica. Questo è stato possibile grazie ai costi contenuti, alla grande versatilità, all'eterogeneità delle proprietà e alla facilità di produzione che contraddistinguono i materiali polimerici. Tra le diverse proprietà si ricordano l'inerzia chimica, proprietà isolanti, leggerezza, eccellenti proprietà meccaniche, resistenza alla corrosione e resistenza all' invecchiamento fisico.

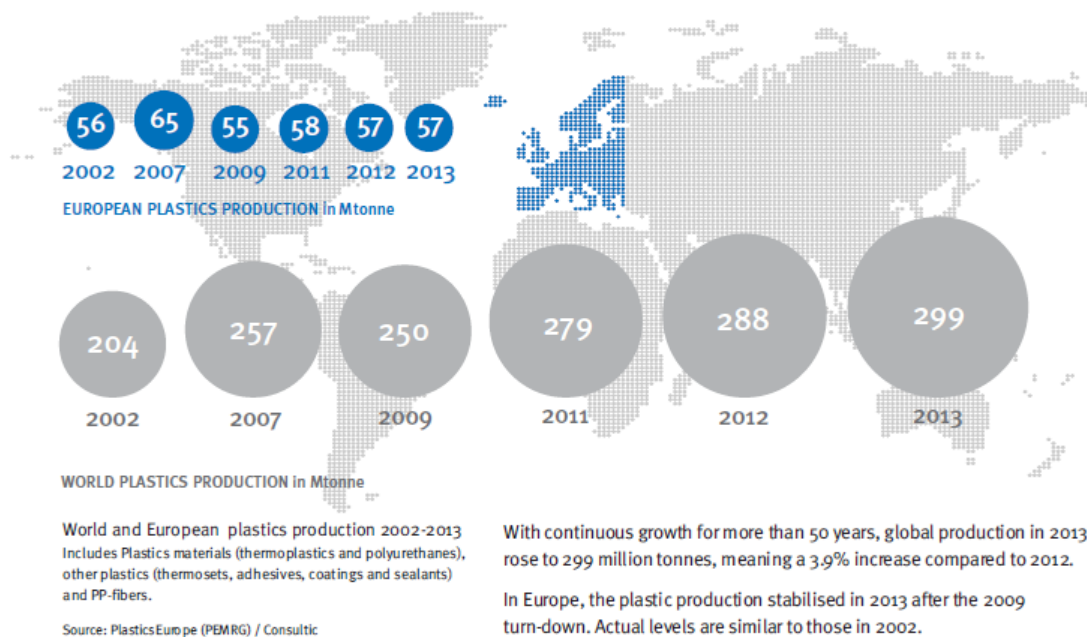


Figura 1.1: Andamento della produzione di materie plastiche.

La produzione europea di materie plastiche dal 1950 al 2013, è passata da 1,7 milioni di tonnellate a 299 milioni di tonnellate (Figura 1.1)[1]. I valori includono termoplastici, poliuretani, termoindurenti, elastomeri adesivi, rivestimenti, sigillanti e fibre in polipropilene. Non sono inclusi il poli(etilene tereftalato)(PET), poliammidi e fibre poliacriliche.

Tra le materie plastiche di più grande produzione si ricordano il polipropilenePP, il polietilene ad alta densità HDPE, il polietilene a bassa densità LDPE, il polietilentereftalato PET, i poliuretani PU, l'acrilonitrile butadiene stireneABS, il polistirene PS, il policarbonato PC, il polimetil metacrilato PMMA.

Della famiglia dei polimeri contenenti gruppi esterei, i poliesteri, che ha nel PET il principale esponente, si ricordano il PPT e il PBT. Questi materiali ad alte prestazioni, detti tecnopolimeri, sostituiscono metalli e resine in varie applicazioni (Figura 1.2).



Figura 1.2: Connettore in PBT usato nel settore automobilistico.

1.1.2 IMPATTI AMBIENTALI DELLE MATERIE PLASTICHE

Dal momento che la produzione di materie plastiche è in continuo aumento [1], produttori e consumatori devono essere resi coscienti dell'importanza di un uso rivolto a minimizzare gli sprechi e di uno smaltimento efficiente (riciclo, compost) delle medesime.

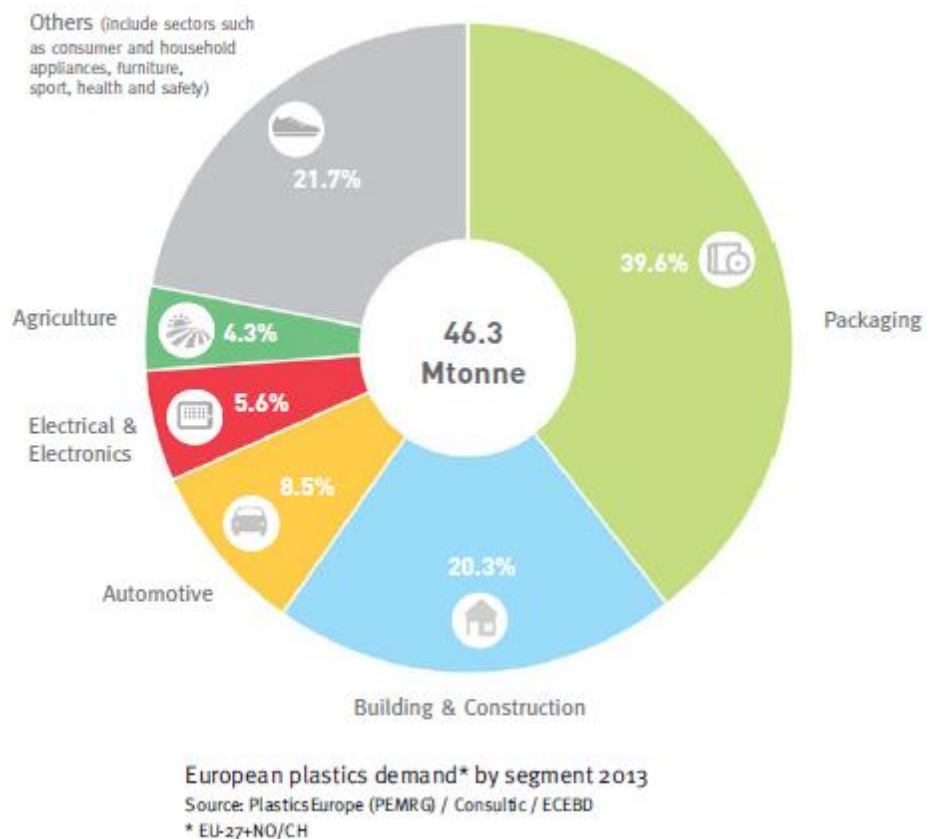


Figura 1.3: Principali settori di impiego delle materie plastiche.

Dal grafico in Figura 1.3[1] si nota che il settore degli imballaggi (packaging) occupa una buona fetta del mercato dei prodotti plastici con un 39,6% del mercato europeo.

Sfortunatamente le varie tipologie di imballaggio, tra cui quello alimentare, tendono ad avere un tempo di vita relativamente breve: produzione, lavorazione, imballaggio del prodotto, disimballaggio, scarto, il tutto può durare da pochi giorni a qualche anno.

Con una produzione di imballaggi in costante crescita e i conseguenti problemi connessi al loro smaltimento, risulta importante sviluppare materiali per packaging da fonti rinnovabili, tenendo sempre in considerazione la biodegradabilità dei materiali stessi; è da alcuni anni che la ricerca è orientata in questa direzione.

Le problematiche dello smaltimento dei materiali plastici.

Il riciclo dei materiali plastici è più recente di quello delle materie tradizionali, come metalli, carte e vetro. Per rendere tale riciclo vantaggioso da un punto di vista economico, negli ultimi anni il settore è stato oggetto di grande innovazione tecnologica.

Il processo di riciclo economicamente vantaggioso e tecnicamente efficiente per antonomasia è quello dell'alluminio: la produzione d'alluminio riciclato presenta un costo nettamente inferiore all'alluminio prodotto da bauxite. Per produrre 1 Kg d'alluminio puro al 99,6%, sono necessari dai 20 ai 25 KWh di elettricità e 4 Kg di bauxite. Per ottenere 1 Kg d'alluminio dal rottame servono dagli 1,0 a 1,25 KWh di elettricità.

Un riciclo così efficace non può essere realizzato con le materie plastiche. I costi di produzione delle materie plastiche vergini sono inferiori a quello delle plastiche riciclate.

Tranne che per materie plastiche particolari, come ad esempio il PMMA, che può essere depolimerizzato per ottenere il metacrilato di metile, monomero di partenza, quasi tutte le altre materie plastiche, anche se riciclate correttamente, consentono di ottenere prodotti finali con caratteristiche inferiori rispetto al polimero vergine.

Se si volessero comunque riciclare i diversi polimeri, si dovrebbe tenere conto di come essi debbano essere differenziati e raggruppati secondo tipologia di materiale, considerando che di solito giungono ai centri di riciclo come una massa eterogenea di polimeri provenienti dalla raccolta differenziata.

Problema aggiuntivo è quello della presenza d'additivi tra cui plastificanti, coloranti, antimuffa, e riempitivi. A causa dei coloranti le proprietà visive di un materiale possono non essere omogenee, rendendone basso il valore sul mercato. Bastano poche tracce di impurezze per conferire ad esempio a una partita di PET da riciclo un colore diverso dal trasparente o dall'azzurro (Figura 1.4), rendendone impossibile l'utilizzo nel packaging.



Figura 1.4: PET da riciclare

L'elevato costo del processo di riciclo, che vede diverse fasi come raccolta, separazione, lavaggio, lavorazione per ottenere un prodotto di basso valore, ha fatto sì che all'inizio lo smaltimento preferenziale fosse la combustione o la discarica.

Per quanto riguarda la combustione, essa sarebbe in effetti semplice e vantaggiosa economicamente, dato l'elevato potere calorifico di alcune plastiche (le poliolefine hanno valori analoghi agli oli combustibili), ma purtroppo la presenza di sostanze alogenate e di materiale estraneo non consente una combustione perfetta, portando alla formazione di sostanze altamente tossiche come diossine e bifenili policlorurati.

Un'alternativa all'incenerimento diretto è un processo di pirolisi o idrogenazione, al fine di ottenere oli combustibili (nafta, gasolio), ma in generale si tratta di processi costosi che consentono di ottenere prodotti di basso valore. Inoltre, risulta difficile trattare i materiali plastici da rifiuti urbani, data la loro eterogeneità [2].

Per risolvere questi problemi relativi allo smaltimento di polimeri a fine ciclo di vita si devono realizzare polimeri biodegradabili, con proprietà analoghe a quelle dei polimeri che sono chiamati a sostituire.

Questa opzione risulta particolarmente interessante per il packaging alimentare, dove vi sono grandi volumi di materiale da trattare che in genere risulta contaminato da residui di alimenti.

Allo stesso modo è importante, per liberarsi dalla dipendenza di materie prime fossili, sviluppare materiali da fonti rinnovabili, i "biobased packaging materials".

Polimeri da fonti rinnovabili, biodegradabilità e riciclabilità

Al fine di poter rendere sostenibile sul lungo periodo l'utilizzo di materie plastiche le possibilità quindi sono essenzialmente due: che il materiale possa essere ricavato da fonti rinnovabili e sia biodegradabile oppure che il polimero provenga da fonti rinnovabili e sia riciclabile.

Come si è detto, l'opzione del riciclo per il packaging alimentare è difficilmente praticabile, per questo motivo si ritiene che la via più adatta a ridurre gli impatti delle materie plastiche in questo ambito sia poter disporre di un polimero proveniente da fonti rinnovabili e biodegradabile.

Biopolimeri

Secondo l'European Bioplastics Association, con il termine biopolimero si indicano:

- Polimeri biodegradabili con compostabilità approvata secondo norma EN 13432, ottenuti sia da fonti rinnovabili che fossili.
- Polimeri basati su materie prime rinnovabili, sia biodegradabili che non biodegradabili.

Lo stesso principio è ripreso anche da PlasticsEurope e da EUPC.

I biopolimeri possono essere suddivisi in tre gruppi, in funzione del processo produttivo [3]:

- 1) Polimeri direttamente estratti da fonti naturali (vegetali o animali): fanno parte di questa categoria l'amido, la cellulosa, la caseina o il glutine;
- 2) Polimeri ottenuti tramite sintesi chimica utilizzando monomeri da fonti rinnovabili, come il poli(etilene 2,5-furanoato) PEF, prodotto a partire da glicole etilenico e acido furandicarbossilico. I monomeri possono essere prodotti a partire dai carboidrati presenti nelle derrate alimentari;

- 3) Polimeri prodotti grazie a microrganismi o batteri (Bacillus, Rhodococcus, Pseudomonas) geneticamente modificati, essenzialmente si parla di poliidrossialconoati[4].

Questi polimeri da fonte rinnovabile, nonostante le buone proprietà chimiche, meccaniche e termiche, fanno fatica ad inserirsi sul mercato, a causa degli elevati costi di produzione, che li rendono non sempre competitivi rispetto ai materiali convenzionali che sono chiamati a sostituire. Questi ultimi hanno ottime proprietà e bassi prezzi, grazie anche alle tecnologie mature e sviluppate che sono alla base della loro produzione.

Allo stato attuale la produzione di materie plastiche vede un grande consumo di materie prime da fonti fossili, secondo solo a quello per la produzione di energia come combustibili[5].

Si deve quindi considerare come estremamente importante la possibilità di svincolare la produzione delle materie plastiche dal consumo di materie prime fossili.

Il recente cambiamento delle normative europee unito ad un aumento della sensibilità ambientale e alla concorrenza del mercato, hanno fatto sì che siano stati destinati grandi investimenti nella ricerca e nello sviluppo di polimeri da fonte rinnovabile, cosa indispensabile se si vuole ridurre il divario tra polimeri bio-based e polimeri ottenuti da fonti fossili.

L'esempio di come un polimero da fonte rinnovabile sia giunto sul mercato è dato dal PEF prodotto da Avantium in collaborazione con altre aziende, tra cui CocaCola [6,7]. Avantium grazie al nuovo processo, sviluppato in collaborazione con Coca Cola, Danone e ALPLA, a breve immetterà sul mercato bottiglie, fibre e film in PEF, con caratteristiche del tutto analoghe a quelle degli stessi prodotti a base di PET [6,7].

Il PEF si ottiene a partire da acido 2,5-furandicarbossilico FDCA, ed etilenglicole EG. Entrambi i reagenti sono prodotti da fonti rinnovabili [8,9] Il PEF risultante ha proprietà barriera, termiche e meccaniche analoghe o superiori rispetto ai materiali plastici fin ora utilizzati per il packaging.

Oggetto di grande dibattito è il fatto che le coltivazioni destinate alla produzione di biopolimeri potrebbero in teoria andare a sottrarre spazio alle coltivazioni di derrate alimentari, con un conseguente aumento dei prezzi di queste ultime.

In realtà l'impatto dei biopolimeri sul mercato alimentare è attualmente trascurabile (circa lo 0,01% di tutto il terreno adibito a coltivazioni o pascoli è utilizzato per la produzione di biopolimeri)[10].

Nonostante il predominio dei materiali plastici tradizionali, lo stato delle cose potrebbe essere destinato a cambiare. Negli ultimi 10 anni, il mercato delle bioplastiche ha subito una crescita del 20% all'anno e, in base alle previsioni dell'associazione European Bioplastics, si assisterà ad un successivo aumento che porterà, entro il 2018, ad una produzione annua di circa 6.73 Mt (Figura 1.5)[10].

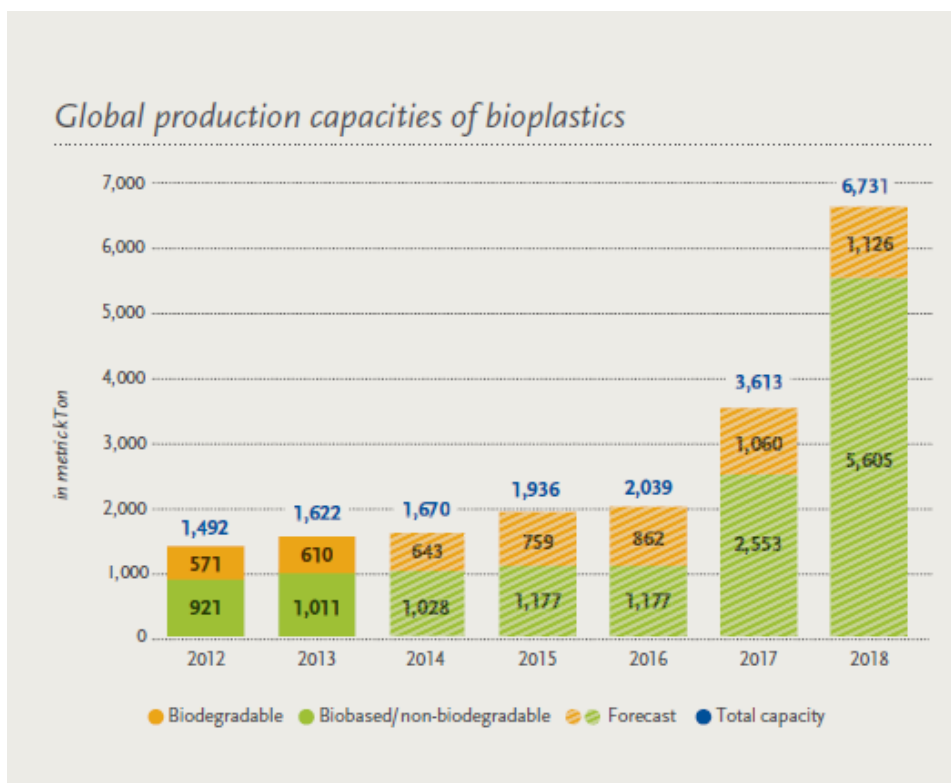


Figura 1.5: Previsione di produzione di materie plastiche biobased e biodegradabili fino all'anno 2018.

La Figura 1.6 indica com'è ripartita la produzione di materie plastiche da fonti rinnovabili e biodegradabili nel 2013. E' evidente come il PET, il cui etilenglicole risulta ricavato da fonte rinnovabile, rappresenti una percentuale sostanziale del totale, eppure

questo polimero non può essere definito propriamente biobased, dal momento che il 70% circa del materiale che lo compone proviene ancora da fonti fossili.

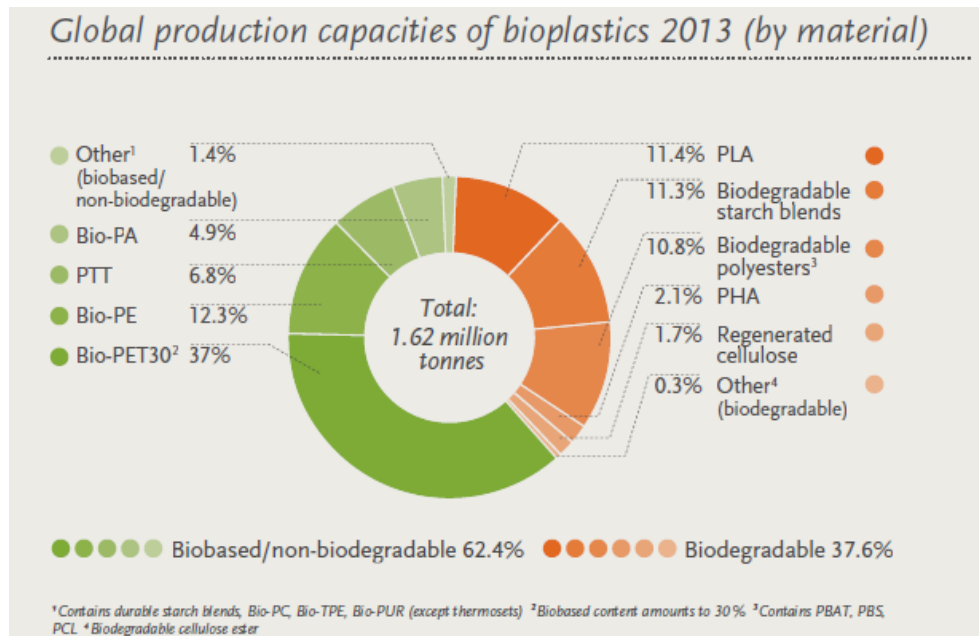


Figura 1.6: Produzione di biopolimeri nel 2013.

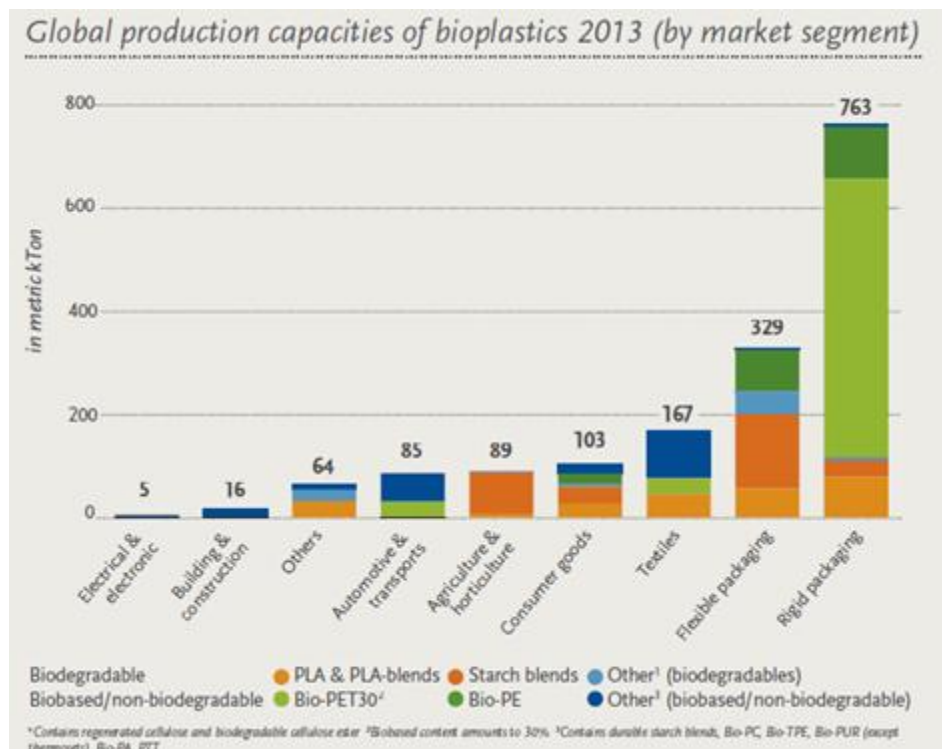


Figura 1.7: Produzione di biopolimeri in funzione del settore di destinazione del prodotto finito.

La produzione di biopolimeri può essere suddivisa in funzione del campo di applicazione (Figura 1.7). Guardando i dati riassunti in figura è possibile notare come la maggior parte delle materie plastiche sia destinata al settore del packaging.

Biodegradazione

Per quanto riguarda la biodegradazione, l'attenzione, sia dal punto di vista accademico che applicativo, è rivolta a polimeri che a fine ciclo di vita possano essere inseriti in un ambiente che permetta la loro degradazione. Questo è reso possibile dallo sviluppo di processi di produzione che portino ad un polimero il cui smaltimento avviene tramite vari metodi di compostaggio aerobico o digestione anaerobica.

In campo agricolo ad esempio, questa possibilità consente di ridurre notevolmente le spese per il recupero e lo smaltimento dei teli utilizzati per la pacciamatura. Attualmente infatti, questi film parzialmente degradati dal sole e dagli agenti atmosferici, impossibili da recuperare singolarmente, non possono essere riciclati correttamente. Se invece il polimero con il quale sono realizzati fosse biodegradabile, esso potrebbe essere raccolto con i residui organici delle lavorazioni agricole e avviato allo smaltimento tramite compostaggio o digestione anaerobica.

In questo modo i costi di smaltimento e gli impatti ambientali da esso causati verrebbero grandemente ridotti.

Gli enzimi prodotti da diversi tipi di microorganismi (funghi, batteri, alghe), così come le reazioni di idrolisi, sono in grado di portare le catene polimeriche alla rottura fino a raggiungere la disintegrazione del materiale iniziale. I prodotti di degradazione sono CO_2 , CH_4 (importante combustibile), acqua, sali e nuova biomassa, riassorbibili dall'ambiente [11].

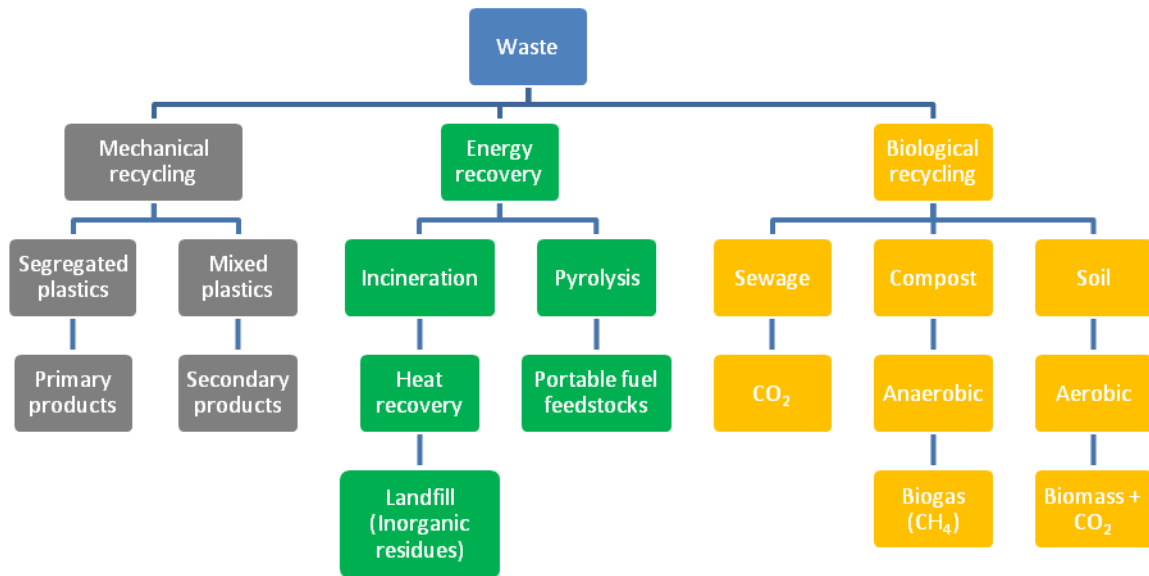


Figura 1.8: Strategie alternative allo smaltimento in discarica per la gestione dei rifiuti polimerici.[12]

Al fine di uniformare i risultati della biodegradazione dei diversi materiali si devono codificare con precisione a livello legislativo i parametri vitali per lo sviluppo di microrganismi e funghi. Questi infatti sono presenti in una grandissima varietà di specie diverse, ciascuna delle quali sviluppa la propria azione di biodegradazione in intervalli di temperatura e umidità specifici.

I polimeri biodegradabili possono essere divisi in diverse categorie, tra le quali si ricordano:

- -polimeri sintetici a basso costo con un componente che ne consente la degradazione entro breve tempo (biodegradabile o fotoossidabile)
- -polimeri con gruppi ossidabili o idrolizzabili
- -polimeri da fonte rinnovabile e biodegradabili; in genere derivano da vegetali (amido,cellulosa) [13].

Compostabilità e biodegradabilità

I termini "compostabilità" e "biodegradabilità", usati a livello commerciale come se fossero analoghi, in realtà sono diversi.

La differenza non è sempre chiara, ma si definisce *biodegradabile* un polimero che è in grado di essere attaccato da un enzima esistente nella biosfera, che ne rompe i legami chimici.

Ciò non significa comunque che il materiale venga sempre degradato (occorrono particolari condizioni ambientali) e non sempre il processo è rapido [14].

Il discorso è diverso per il termine compostabile: la norma UNI EN 13432 afferma che un materiale è compostabile (e quindi riciclabile attraverso il compostaggio dei rifiuti organici se):

1. È biodegradabile, cioè convertibile in acqua, anidride carbonica e biomassa tramite l'azione di microrganismi;
2. È disintegrabile, cioè frammentabile e non più visibile nel compost finale;
3. Non ha effetti negativi sul processo di compostaggio, da verificare in un impianto pilota;
4. Non ha effetti negativi sulla qualità finale del compost (livello dei metalli pesanti inferiori a limiti specifici e assenza di effetti eco-tossicologici sul processo di crescita delle piante).

La compostabilità è la proprietà che scaturisce dal soddisfacimento contemporaneo di tutti e quattro i requisiti indicati. Un materiale è biodegradabile, ma non è necessariamente compostabile se non raggiunge il 90% di biodegradazione nell'arco di sei mesi secondo la procedura standard (EN 14046) [15].

1.2 POLIESTERI AROMATICI

1.2.1 PROPRIETA'

Con il termine “poliestere” si definisce un polimero contenente gruppi esterei nella catena principale, generalmente ottenuto per policondensazione di uno o più acidi organici polifunzionali con uno o più alcoli polifunzionali.

I poliesteri sono utilizzati in molteplici applicazioni: per produrre manufatti, per produrre tessuti, rinforzi come fibre, nella produzione di vernici e adesivi come resine.

In base ai monomeri di partenza, i poliesteri si distinguono in alifatici ed aromatici. Quelli aromatici possiedono uno o più anelli benzenici nel poliacido.

In base alla funzionalità e/o alla diversa distribuzione strutturale o spaziale degli atomi, si distinguono in polimeri lineari, ramificati e reticolati.

I poliesteri più comuni sono quelli aromatici: possiedono eccellenti proprietà meccaniche, adatte alla produzione di film e fibre. Tra questi, i più prodotti sono i poliesteri tereftalici. Tra le principali reazioni secondarie in fase di sintesi si ricordano la formazione di oligomeri ciclici e di legami eterei. La formazione di legami eterei nella catena polimerica porta ad un abbassamento della temperatura di fusione, causa problemi nella tintura delle fibre e può portare ad un calo della stabilità del PET favorendo le reazioni di degradazione. I poli(alchilene tereftalati) possono essere preparati attraverso vari metodi, ma le due vie di sintesi più sfruttate e studiate sono quelle che prevedono la reazione dei glicoli con l'acido tereftalico (TFA) o con il dimetil tereftalato (DMT).

In generale i poliesteri tereftalici, mostrano ottime proprietà fisiche e meccaniche, che risultano fortemente dipendenti dalla lunghezza del segmento alifatico. Sono polimeri cristallini, con alte velocità di cristallizzazione. La componente alifatica della catena polimerica nell'unità ripetitiva impartisce determinate caratteristiche: più lungo è il segmento, maggiore è la flessibilità e minore la polarità del materiale corrispondente.

In genere i poliesteri tereftalici sono materiali piuttosto resistenti: la resistenza all'impatto cresce col peso molecolare. Essi mostrano anche un ottimo comportamento sotto carichi, sia statici che dinamici. Sottoposti a test di creep e fatica, resistono ad una forte deformazione ed ai cedimenti per lunghi periodi di tempo, anche sotto alti stress.

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

Inoltre, vi sono poliesteri tereftalici che possiedono buone proprietà elettriche, come ad esempio il PBT.

L'acido tereftalico può essere ricavato da fonte rinnovabile [16,17], a partire dimetil-cumalato o metil-piruvato o da limonene, ma allo stato attuale siamo lontani dall'elaborazione di un processo industriale.

1.2.2. UTILIZZI INDUSTRIALI

I poliesteri sono una classe di materiali che offre un'ampissima gamma di caratteristiche e proprietà, ottenibili variando il peso molecolare, il livello di orientazione e il grado di cristallinità. Questo li rende adatti per le più svariate applicazioni in campo industriale.

1.2.2.1. PET

Per molti anni il PET è stato preparato esclusivamente a partire da DMT ed etilene glicole (EG), dato che l'acido tereftalico non era disponibile sul mercato con un sufficiente grado di purezza e non si riusciva ad ottenere un buon controllo sulla reazione in fase eterogenea, in quanto il TFA non è solubile nel glicole etilenico stesso.

Recentemente la disponibilità di TFA ad alta purezza ed i miglioramenti nel processo di reazione hanno fatto sì che l'esterificazione diretta diventasse la via di polimerizzazione preferita, data la maggior produttività del processo e i minori costi di catalizzatore. La sintesi del PET avviene in due stadi sia che si usi il DMT che il TPA. Nel primo stadio, condotto tra 150 e 220°C e a pressione atmosferica, avviene l'esterificazione diretta con eliminazione di molecole d'acqua (nel caso si utilizzi il TPA) o la transesterificazione (nel caso si parta da DMT) accompagnata dalla produzione di CH₃OH. Nel secondo stadio, condotto tra 250 e 290°C sotto vuoto (0.1 mbar), avviene invece la policondensazione con eliminazione di EG e accrescimento delle catenopolimeriche. Nella sintesi del PET da DMT si possono usare diversi tipi di catalizzatore: acetati di Pb e Zn, ossidi di titanio, e recentemente si sono studiati i derivati dei lantanidi. L'EG viene utilizzato in largo eccesso, dal 50 al 120%, poiché in tale maniera s'incrementa la velocità di reazione e si ha la completa eliminazione di acqua (o metanolo) alla fine del primo stadio. A causa dell'elevata temperatura, la degradazione termica risulta essere competitiva con la crescita delle macromolecole, per questo vi è un limite al peso molecolare finale.

Con il PET si producono fibre per abbigliamento, tendaggi, imbottiture, si producono bottiglie, contenitori, supporti per l'elettronica e moltissimi altri oggetti. Il PET cristallino viene usato come materiale termoplastico per lo stampaggio ad iniezione. Le applicazioni sono nel campo elettrico ed elettronico, in quello automobilistico e dei prodotti industriali per l'illuminazione e lo sport.

1.2.2.2 PPT

Per lungo tempo fa la produzione industriale del PPT è stata scarsa, a causa del costo elevato dell'1,3-propandiolo (PD). Tuttavia, un recente sviluppo nella sintesi del PD [8,9,18,19] da parte della Shell Chemical ha consentito di avere sul mercato questo glicole a costi più contenuti. Più recentemente, sia la DuPont che la Shell hanno messo a punto metodi di sintesi dell'1,3-propandiolo di tipo biotecnologico: nel primo caso, il

reagente è ottenuto mediante un processo di fermentazione dello zucchero di mais; nel secondo caso viene sfruttata la fermentazione catalizzata da enzimi della glicerina.

La sintesi del PPT è analoga a quella del PET, salvo ovviamente il fatto che si usi PG al posto dell'EG. I migliori catalizzatori risultano essere gli alcossidi di titanio, perché attivi in entrambi gli stadi del processo e non impartiscono nessuna colorazione al prodotto finale. Anche per il PPT si usa un rapporto tra DMT e 1,3-propandiolo compreso tra 1:4 e 2:2. I principali sottoprodotti della reazione sono l'alcol allilico e l'acroleina.

Il PPT viene attualmente commercializzato esclusivamente come fibra tessile per tappeti e moquette. Come è già stato menzionato, gli alti costi del monomero (1,3-propandiolo) e la sua scarsa purezza ne hanno rallentato fino ad ora la produzione. Le fibre PPT hanno dimostrato di essere nettamente superiori a quelle di PET, in termini di elasticità e consistenza. La peculiarità del PPT è di possedere sia le caratteristiche positive degli altri poliesteri tereftalici che quelle del nylon: ad esempio, ha elevata resistenza alla frattura e può essere facilmente colorato. I campi di applicazione del PPT, quindi, sono svariati, in quanto comprendono la produzione di tappeti sintetici, fibre tessili, racchette da tennis, corde per strumenti musicali, ombrelli, pantaloni, imballaggi alimentari, cuoio artificiale, ecc.

1.2.2.3. PBT

Anche il PBT viene prodotto con un processo in fuso, in due stadi ad alta temperatura. Sia il DMT che il TFA possono essere usati come monomeri, insieme al 1,4-butandiolo (BD), ma viene prodotto principalmente da DMT, perché in ambiente acido si ha una maggiore produzione di tetraidrofurano (THF). La formazione di THF, dai gruppi terminali 4-idrossibutil ftalato, infatti è uno dei principali problemi legati alla produzione di PBT. Diversamente dal PET, non si ha evidenza della formazione di ponti etere nella macromolecola del PBT. Gli alcossidi di titanio, soprattutto il $Ti(OBu)_4$ e il $Ti(OPr)_4$, sono i migliori catalizzatori per la polimerizzazione del PBT. Essi mostrano una buona attività catalitica in entrambi gli stadi, senza impartire colorazione al polimero finale. Lo schema di polimerizzazione è analogo a quello riportato per il PET: il primo stadio viene condotto, in presenza di catalizzatori a base di titanio, a pressione atmosferica a 150-220°C, fino a che circa il 90% della quantità teorica di metanolo viene distillata. Nella seconda fase, la pressione viene ridotta a 0.1-0.5 mbar, e la temperatura portata a 250°C, in modo da eliminare il BD in eccesso e favorire le reazioni di accrescimento molecolare.

Il PBT viene principalmente usato come materiale termoplastico. Esso presenta alta resistenza agli agenti chimici, buona stabilità alle alte temperature, notevole stabilità dimensionale, buona durezza e lucentezza superficiale. Questo polimero ha trovato la sua maggiore applicazione nel campo dei materiali a stampaggio di precisione per le parti elettriche ed elettroniche, per oggetti di uso domestico e per gli uffici e per parti di automobili.

1.2.3 DEGRADAZIONE DEI POLIESTERI A BASE DI ACIDO TEREFTALICO

I poliesteri possono subire diverse tipologie di degradazione, ma la velocità di questi processi varia molto in funzione delle condizioni esterne. L'idrolisi può avvenire in acqua e nel suolo tramite microorganismi, e riguarda i gruppi esterei, ma questi non possono essere attaccati dagli enzimi necessari se vi sono gruppi aromatici, che irrigidiscono la catena. Di conseguenza la maggior parte dei poliesteri aromatici viene degradata molto lentamente.

La degradazione termica avviene durante il processo produttivo, nelle fasi di policondensazione o di lavorazione. Opportuni additivi riducono questi fenomeni. Questi processi, in presenza di ossigeno, risultano incrementati grazie alla ossidazione delle catene polimeriche. Il fenomeno di degradazione ossidativa, di tipo radicalico, avviene in genere in fase di estrusione, alle alte temperature, e riduce il peso molecolare del prodotto. Determinati antiossidanti usati come additivi riducono questo fenomeno. Infine si ricorda la fotodegradazione, causata da una fonte di raggi UV, come il sole. I fotoni che compongono la luce del sole sono infatti abbastanza energetici da portare alla rottura dei legami C-C e O-H, con conseguente rottura delle macromolecole. Additivi che impediscono questo fenomeno sono ad esempio gli idrossibenzotriazoli, che dissipano sotto forma di calore l'energia assorbita dalle radiazioni.

1.2.4 POLIESTERI BIOBASED DA ACIDO 2,5-FURANDICARBOSSILICO FDCA

I poliesteri a base di FDCA sono oggetto di studio dal 1975 con i lavori di Moore e Kelly [20]. Negli ultimi anni sono stati realizzati poliesteri a base FDCA analoghi a quelli a base TFA: l'unica differenza è appunto la presenza dell'anello furanico nei primi e dell'anello benzenico nei secondi. (Figure 1.9 e 1.10)

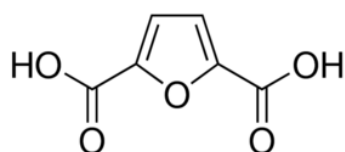


Figura 1.9: FDCA

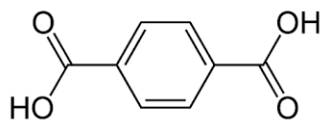


Figura 1.10: TFA

Il diacido è stato polimerizzato con glicoli di varia natura, tra cui l'etandiolo[21,20,22,7]1,3 propandiolo [20] e 1,4 butandiolo[18,19,23,24].

Caratteristica di questi polimeri è che possono essere ottenuti a partire da fonti rinnovabili.

Per quanto riguarda l'etandiolo da fonte rinnovabile, esso è presente sul mercato da alcuni anni: un esempio è dato da Novapha [25], che oltre al glicole etilenico produce da fonte rinnovabile anche 2,3-butandiolo e propandiolo. A livello industriale il primo impianto per la produzione di bio-butandiolo è entrato in funzione nel 2014 ad Adria, ad opera di Novamont [26].

Per quanto riguarda il secondo monomero, l'acido furan dicarbossilico, esso può essere ottenuto da fonti rinnovabili in vari modi.

I diversi metodi di sintesi vedono in genere la formazione di FDCA a partire da cellulosa o emicellulosa attraverso un procedimento multistadio che include bioconversione, deidratazione e ossidazione, in cui un esoso e il 5-idrossimetilfurfurale sono importanti intermedi[27].

Per ottenere il 5-idrossimetilfurfurale si può anche deidratare direttamente il glucosio o fruttosio [28].

Le proprietà di PEF, PPF e PBF sono state determinate e confrontate con quelle degli analoghi polimeri contenenti acido tereftalico (PET, PPT e PBT).

1.2.4.1 PEF

Il PEF si ottiene a partire da EG e FDCA o dimetil furandicarbossilato (DMF) tramite una reazione che, come nel caso del PET, può essere suddivisa in due fasi: un primo stadio in cui avviene la esterificazione (o transesterificazione, nel caso si parta

dall'estere) ed un secondo in cui avviene la policondensazione [22]. In fase di sintesi è preferibile usare il DMF, rispetto al FDCA, in quanto può essere ottenuto con un grado di purezza superiore, cosa che consente in fase di sintesi di ottenere pesi molecolari più elevati e di ridurre l'ingiallimento nel polimero prodotto [8]. La purificazione del DMF viene solitamente effettuata tramite ricristallizzazione in metanolo.

La sintesi può quindi essere così descritta [8,9,21,22]:

-fase di esterificazione (o transesterificazione): EG e FDCA o DMF vengono posti in un reattore scaldato ad una temperatura compresa tra i 160°C e i 220°C, in presenza di un catalizzatore come SbO_2 , SnCl_2 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ o $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ e per un tempo compreso tra le 4 e le 24 ore. Il tutto avviene in atmosfera inerte, azoto oppure argon.

-fase di policondensazione: il reattore e il suo contenuto vengono mantenuti ad una temperatura compresa tra i 180 e i 250°C, sotto vuoto spinto (fino a 5 Pa), per un tempo compreso tra le 2 e le 8 ore.

-solid state policondensation: per ottenere pesi molecolari particolarmente elevati ($M_n > 80000$ Da) viene condotta una postcondensazione allo stato solido, ad una temperatura di 195°C e sotto alto vuoto (0,01 Mbar) per 24/48 h [8].

I dati forniti in letteratura mettono in evidenza la criticità del processo di sintesi legato all'ottenimento di pesi molecolari elevati [8,22]. Le proprietà del polimero finale variano molto in funzione del peso molecolare M_n ottenuto. Quando il peso risulta essere superiore a 60000 Da [8], cioè comparabile con il PET commerciale, il confronto con quest'ultimo permette di vedere come le proprietà siano analoghe.

Infatti, il modulo elastico per il PEF è pari a 2,45 GPa contro i 2 GPa del PET commerciale. Il carico di rottura è invece pari a 35 MPa per il PEF e 45 MPa per il PET [8].

Dalla tabella (tabella 1.1) si possono valutare le temperature caratteristiche [9], anche esse confrontabili per i due polimeri in esame.

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

Tabella 1.1: Proprietà termiche PEF e PET

Anche le proprietà barriera sono state analizzate mettendole a confronto con quelle del PET [6] (figura 1.11)

Gas	Method	PEF	PET
CO ₂	MOCON Permatran	4.449	10.154
O ₂	MOCON Oxtran	0.095	0.891

Figura 1.11: Confronto permeabilità PET e PEF (cc*ml/(100inch²*day) misurati a 23°C e 50% di umidità relativa.

Come è possibile notare dai dati riportati in tabella, i valori di permeabilità del PEF risultano ancora migliori rispetto al PET, rendendo il PEF un ottimo candidato per la produzione di bottiglie di plastica da fonte rinnovabile adatte a sostituire quelle di PET.

1.2.4.2 PPF

Il poli(propilene furanoato) è stato sintetizzato con una procedura analoga a quella utilizzata per ottenere il PEF[8].L'unica differenza è data dall'uso di 1,3-propandiolo al posto dell'etandiolo. Non è stata eseguita in questo caso la postcondensazione allo stato solido.

Il polimero ottenuto, dal peso molecolare medio numerale modesto, 10100 Da, è stato confrontato con un PPT dal peso molecolare medio numerale di 16000 Da.

Le temperature caratteristiche dei due polimeri in esame sono riportate in tabella 1.2. Il PPF è caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa, T_g , analoga a quella del PPT, allo stesso tempo però presenta una temperatura di fusione, T_m , di circa 50°C inferiore al PPT.

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

Tabella 1.2: Proprietà termiche di PPF e PPT

1.2.4.3 PBF

Le metodologie di sintesi per il PBF ricalcano a grandi linee quelle degli altri poliesteri a base di FDCA. I monomeri utilizzati sono acido furandicarbossilico e 1,4-butandiolo.

Tuttavia, la difficoltà nell'ottenere pesi molecolari elevati ($M_n > 30000$) [19,23] ha fatto sì che si sperimentassero diverse condizioni di reazione [19,20,23,24,27,29,30,31,32].

Altro problema che si presenta durante la sintesi è il progressivo inscurimento del materiale, che si presenta con colorazioni che vanno dal giallo al marrone scuro/nero

[19,31]. Questa colorazione può essere data da impurezze presenti nel FDCA oppure dalla parziale degradazione che il materiale subisce in fase di sintesi.

Per ridurre la colorazione dovuta alle impurezze, in alcuni casi [8,31] si usa l'estere corrispondente (DMFD) purificato tramite ricristallizzazione.

In tabella 1.3 vengono riportate le condizioni di reazione, i catalizzatori usati e i pesi molecolari medi numerali (M_n) ottenuti per il PBF con diverse metodologie di sintesi.

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

* ricavato da viscosità intrinseca/NMR secondo metodologia [23]

Tabella 1.3: Sintesi a confronto

Utilizzando come metodologia di sintesi una policondensazione diretta [24] sono stati ottenuti pesi molecolari più elevati ($M_n > 46000$ Da).

Dalla letteratura [31] si nota come la fase iniziale di applicazione del vuoto sia critica: una riduzione troppo veloce della pressione (5 Pa) favorisce la volatilizzazione degli oligomeri leggeri presenti nel reattore, sfavorendo quindi la formazione di catene polimeriche con alti pesi molecolari.

Per questo motivo il vuoto deve essere applicato lentamente, passando da pressione atmosferica a 5 Pa in almeno 30 minuti [23].

Confrontando le proprietà termiche e meccaniche del PBF e PBT con pesi molecolari (M_n di 24000 Da per il PBF e $17000 < M_n < 40000$ Da per il PBT [23]) e percentuale di cristallinità comparabili [19], risulta evidente come i due materiali abbiano caratteristiche analoghe. Per quanto riguarda le proprietà termiche (tabella 1.4) i due materiali sono caratterizzati dalla stessa temperatura di transizione vetrosa, mentre quella di fusione del

PBF risulta 50°C più bassa rispetto a quella del PBT. Anche la temperatura di degradazione termica è molto simile per entrambi gli omopolimeri in esame.

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

Tabella 1.4: Proprietà termiche di PBF e PBT.

Come è possibile notare dai dati riportati in tabella (tabella 1.5), anche sulle proprietà meccaniche la sostituzione dell'anello tereftalico con quello furanico non sembra sortire particolari effetti, risultando, sia il modulo elastico che il carico e l'allungamento a rottura del PBF, praticamente uguali a quelli del PBT.

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

Tabella 1.5: Proprietà meccaniche di PBF e PBT.

Inoltre dalla letteratura emerge come l'utilizzo di più catalizzatori in fase di sintesi possa permettere risultati migliori rispetto a quelli ottenuti lavorando con un solo tipo di catalizzatore[6,21,27,].

1.3. COPOLIMERI

1.3.1 TIPOLOGIE DI COPOLIMERI

I polimeri possono essere divisi in due categorie: omopolimeri e copolimeri.

Viene definito omopolimero, un polimero derivato dalla polimerizzazione di monomeri tutti uguali, oppure da monomeri che reagiscono in sequenze obbligate. Due esempi sono il polipropilene ed il nylon 6,6.

Viene invece definito copolimero un polimero che contenga due o più unità monomeriche, che non reagiscono in sequenze obbligate. Un esempio è la gomma polibutadiene stirene.

I copolimeri sono divisi in quattro categorie:

- i copolimeri **alternati**, in cui i monomeri si alternano secondo la sequenza A-B-A-B-A-B, in cui A e B sono i due diversi monomeri

-i copolimeri **statistici**, in cui i monomeri si dispongono casualmente lungo la catena macromolecolare, come ad esempio A-A-B-A-B-A-B-B-B-A

-i copolimeri **a blocchi**, in cui i monomeri formano ciascuno lunghe catene separate che in qualche punto si uniscono con le catene dell'altro monomero, come ad esempio A-A-A-A-B-B-B-B-B

-copolimeri **innestati**, in cui su una catena principale di un omopolimero vengono inserite delle catene laterali di un secondo omopolimero.

I copolimeri sono molto interessanti dal punto di vista accademico e industriale, perchè consentono di modulare le proprietà di un omopolimero incorporando quantità variabili di un altro monomero.

La disposizione del secondo monomero rispetto al primo, la sua concentrazione relativa, l'influenza del secondo monomero sul processo di sintesi e sulla struttura finale della macromolecola, sono aspetti che influiscono significativamente sulle proprietà fisiche e chimiche del materiale finale.

In tutti questi casi un ruolo decisivo è tenuto dal centro attivo di polimerizzazione e dalle condizioni operative impiegate: temperatura, polarità del solvente, tipo di comonomero, ecc. La descrizione completa della struttura di un copolimero richiede la determinazione di diversi parametri e la possibilità di poterli calcolare (teoria della copolimerizzazione) sulla base di modelli cinetici o statistici che consentono di descrivere i processi di concatenamento delle unità monomeriche e la loro distribuzione nelle catene.

Occorre conoscere:

- La composizione, cioè il quantitativo relativo del monomero A e B, e la distribuzione delle composizioni.
- La tipologia delle unità ripetitive derivanti da A e B nella catena, rispetto alle caratteristiche intrinseche del monomero (testa-coda o viceversa, possibili strutture isometriche nei monomeri polifunzionali, eventuali riarrangiamenti).
- L'ordine di incorporazione di A relativamente a B, che comporta la formazione di sequenze monomeriche di diversa lunghezza e la loro distribuzione.
- La dimensione delle catene (pesi molecolari) e la loro distribuzione.

- La misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione da cui sono derivabili le grandezze di cui al punto precedente.
- La presenza di ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni, risultanti da processi non controllati.

1.3.2 COPOLIMERI STATISTICI

La maggior parte dei copolimeri statistici è ottenibile tramite meccanismi di poliaddizione basati su reazioni a catena implicanti meccanismi radicalici, ionici o di coordinazione.

Un problema centrale della teoria di copolimerizzazione, trattato a partire dagli anni '40, fu quello di prevedere la composizione di un certo copolimero, fissata la composizione iniziale dei comonomeri nel mezzo di reazione.

Poiché la reattività dei due monomeri durante il processo di copolimerizzazione è diversa, ne risulta che la composizione del copolimero è continuamente differente da quella del mezzo di reazione.

Di conseguenza la composizione del polimero cambia continuamente durante la reazione. Come nel caso degli omopolimeri, la fusione della componente cristallina e la transizione vetrosa della fase amorfa, che si manifestano rispettivamente alle temperature T_m e T_g , sono transizioni termiche fondamentali anche nei copolimeri. Questi ultimi possono, inoltre, mostrare più di una singola fase amorfa e cristallina, e di conseguenza è possibile individuare più processi di fusione od transizione vetrosa.

La transizione vetrosa dei copolimeri statistici nella maggioranza dei casi varia in maniera monotona con la composizione. Inoltre, quando una o entrambe le unità monomeriche possono cristallizzare, tali copolimeri esibiscono un comportamento di cristallizzazione molto complesso. La transizione vetrosa che caratterizza la fase amorfa si manifesta ad una temperatura T_g intermedia rispetto a quelle caratteristiche dei due omopolimeri, T_{gA} e T_{gB} . Sono state proposte varie equazioni che descrivono l'andamento di T_g al variare della composizione del copolimero, tra le quali si può citare la classica equazione di Fox :

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

(1)

dove W_A e W_B sono le frazioni in peso rispettivamente dei monomeri A e B, e l'equazione di Gordon-Taylor :

$$T_g = (T_{gA} * W_A + k * T_{gB} * W_B) / (W_A + k * W_B) \quad (2)$$

che, rispetto all'equazione di Fox, contiene anche il parametro K, un fattore di correzione sperimentale, legato al coefficiente di espansione del componente B in corrispondenza della T_g . Più recente è l'equazione proposta da Couchman per miscele polimeriche, utilizzata anche nel caso di copolimeri statistici con comportamenti di T_g regolari:

$$\ln T_g = \frac{\ln T_{gA} + (k * W_B / W_A) * \ln T_{gB}}{1 + (k * W_B / W_A)} \quad (3)$$

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

Entrambe le equazioni (1) e (3) prevedono una variazione monotona crescente di T_g in funzione della composizione, ma non sempre descrivono in maniera soddisfacente l'andamento sperimentale. Alcuni copolimeri mostrano un massimo o un minimo di T_g a composizioni intermedie: ad esempio, i copolimeri vinilidencloruro-etilacrilato hanno T_g superiori a quelle dei rispettivi omopolimeri a tutte le composizioni, con un massimo attorno alla composizione equimolare. Se si assume che la sequenza delle unità monomeriche influenzi la T_g del copolimero, ossia che siano le diadi AA, BB, AB (o BA) a determinare il valore della temperatura di transizione vetrosa, si può modificare l'equazione di Fox nel seguente modo:

$$1 / T_g = W_{AA} / T_{gAA} + W_{BB} / T_{gBB} + W_{AB} / T_{gAB} \quad (4)$$

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

T_{gAB} come parametro “aggiustabile”, l’equazione (4) descrive abbastanza bene l’andamento sperimentale delle transizioni vetrose al variare della composizione.

Johnston ha proposto equazioni analoghe, estendibili anche al caso in cui anziché le diadi si considerano le triadi: utilizzando il valore sperimentale di T_{gAB} per il copolimero alternato, ha ottenuto un buon accordo tra i risultati sperimentali e le previsioni. Anche Couchman ha modificato l’equazione (3) considerando il copolimero statistico come una miscela a tre componenti, costituiti dalle diadi, ottenendo anche in questo caso un buon accordo tra l’equazione modificata e i dati sperimentali.

Per ciò che concerne la fase cristallina dei copolimeri, occorre precisare che se nella catena di un omopolimero (A) cristallizzabile vengono introdotte unità chimicamente o strutturalmente diverse (B) è prevedibile che la capacità di cristallizzazione del polimero A venga modificata. In generale, le unità B possono:

- 1) Venire totalmente escluse dal reticolo cristallino.
- 2) Entrare nel reticolo cristallino in condizioni di equilibrio.
- 3) Entrare nel reticolo cristallino sotto forma di difetto, ossia in condizioni di non-equilibrio.

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

Dalla trattazione dell’abbassamento del punto di fusione di polimeri cristallizzabili ad opera di diluenti, Flory ha proposto una teoria per la fusione all’equilibrio. Per i copolimeri statistici la temperatura di fusione T_m è data da :

$$1/T_m - 1/T_m^0 = -(R/\Delta H_u) * \ln X_A \quad (5)$$

dove T_m^0 è la temperatura di fusione di equilibrio dell’omopolimero cristallizzabile (A), ΔH_u è l’entalpia di fusione per unità ripetitiva di A nel cristallo perfetto e X_A è la frazione molare di A nel copolimero.

L’equazione (5) prevede che la temperatura di fusione del copolimero a distribuzione statistica dipenda dalla composizione, ma non dalla natura del comonomero B, quando questo sia effettivamente escluso dal reticolo cristallino. In numerosi casi riportando $1/T_m$ in funzione di $-\ln X_A$ si ottiene un andamento lineare, come previsto dall’equazione (5), ma il valore di ΔH_u che si ottiene dalla pendenza è molto minore di quello ricavato con altri metodi. Questo è dovuto al fatto che la temperatura di fusione “reale” del copolimero statistico è relativa alla scomparsa di sequenze di A molto più brevi di quanto

richiesto dalla teoria di fusione all'equilibrio termodinamico. I copolimeri pertanto, anche se cristallizzati accuratamente, hanno T_m° sempre inferiori al valore previsto dalla teoria e tale differenza cresce all'aumentare del contenuto di co-unità B.

Successivamente è stata proposta da Baur una nuova equazione che tiene conto dell'effetto della lunghezza delle sequenze cristallizzabili, le quali possono cristallizzare solo se la loro lunghezza corrisponde almeno allo spessore del cristallo. L'equazione di Baur è:

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

(6)

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

I copolimeri a distribuzione statistica possono, inoltre, mostrare co-cristallizzazione, cioè sostituzione isomorfa delle unità comonomeriche, analogamente a quanto avviene nelle sostanze a basso peso molecolare. Se ciò avviene, i copolimeri assumono un elevato grado di cristallinità in tutto il campo di composizione, diversamente da quanto si osserva nel caso trattato precedentemente. Si possono distinguere due tipi di sostituzione isomorfa.

- Quando gli omopolimeri dei due comonomeri hanno struttura cristallina molto simile, il copolimero mostra una fase cristallina i cui parametri cambiano gradualmente al variare della composizione, da quelli caratteristici di un omopolimero a quelli dell'altro.
- Se i due omopolimeri hanno struttura cristallina differente, una delle unità monomeriche risulta inclusa in una struttura cristallina diversa da quella del proprio omopolimero: si parla di "isodimorfismo". Esiste una composizione precisa alla quale il copolimero passa da una struttura cristallina all'altra. A causa delle unità estranee ospitate, i parametri del reticolo cristallino variano rispetto a quelli dell'omopolimero corrispondente.

È evidente che in entrambi i casi l'andamento della temperatura di fusione con la composizione si discosterà da quello previsto per copolimeri in cui la fase cristallina rimane pura, cioè inaccessibile alle unità del secondo monomero. Recentemente Wendling e Suter [34] hanno proposto un nuovo modello che combina insieme quello di

esclusione di Baur e quello di inclusione del comonomero nella fase cristallina del componente cristallizzabile di Sanchez-Eby [35].

L'equazione è:

$$\frac{1}{T_m(X_B)} - \frac{1}{T_m^o} = \frac{R}{\Delta H_m^o} \left[\frac{\varepsilon X_{CB}}{RT} + (1 - X_{CB}) \ln \frac{1 - X_{CB}}{1 - X_B} + X_{CB} \ln \frac{X_{CB}}{X_B} + \langle \xi \rangle^{-1} \right] \quad (7)$$

$$\langle \xi \rangle^{-1} = 2(X_B - X_B e^{-\varepsilon/RT}) (1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT}) \quad (8)$$

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

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

$$X_{CB}^{eq} = \frac{X_B e^{-\varepsilon/RT}}{1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT}} \quad (9)$$

quando X_{CB} nell'Eq. 7 è sostituito dall'Eq. 9, l'Eq. 7 si semplifica come segue:

$$\frac{1}{T_m^o} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^o} \left[\ln \left(1 - X_B + X_B e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \right) - \langle \xi \rangle^{-1} \right] \quad (10)$$

quando $X_{CB}=X_B$ ricadiamo nel modello di inclusione, mentre quando $X_{CB}=0$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) in quello della totale esclusione (modello di Baur)." [36]

La classe di copolimeri statistici è costituita da una vasta gamma di materiali macromolecolari, alcuni noti da lungo tempo: tra gli altri si ricordano l'EPDM(etilene propilene diene monomero), NBR (acrilonitrile butadiene rubber), terpolimeri insaturi a base di etilene e propilene (EPDM), LDPE (polietilene a bassa densità), EVA (etilvinilacetato).

1.4.STRATEGIE DI SINTESI DEI POLIMERI

1.4.1 SINTESI OMOPOLIMERI

1.4.1.1 POLICONDENSAZIONE

Si definisce policondensazione una reazione di polimerizzazione che vede la progressiva eliminazione di piccole molecole, come acqua o metanolo. Il meccanismo di sintesi in genere si basa su un attacco di un gruppo nucleofilo, come un'ammina o un alcol, su un sito elettrofilo, come un C carbossilico, con riarrangiamento del legame ed eliminazione del gruppo funzionale precedentemente legato al C carbossilico (o in alternativa, dello stesso gruppo entrante). Si tratta dunque, nel caso di un attacco di un alcol su un gruppo carbossilico di una reazione di esterificazione.

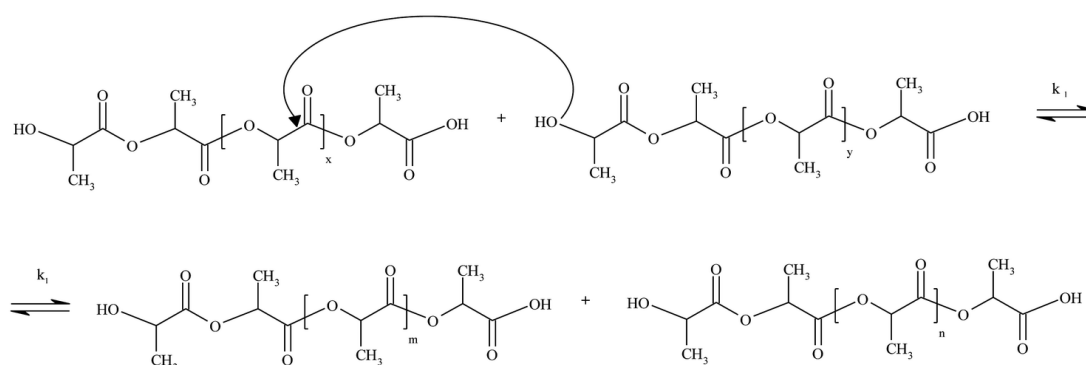


Figura 1.12: Reazione di transesterificazione.

La reazione di policondensazione è una reazione di equilibrio (vedi Schema 1), all'inizio della quale il peso molecolare aumenta lentamente per poi subire una brusca impennata quando ci si avvicina a una conversione del 100%, come mostrato in figura 1.13.

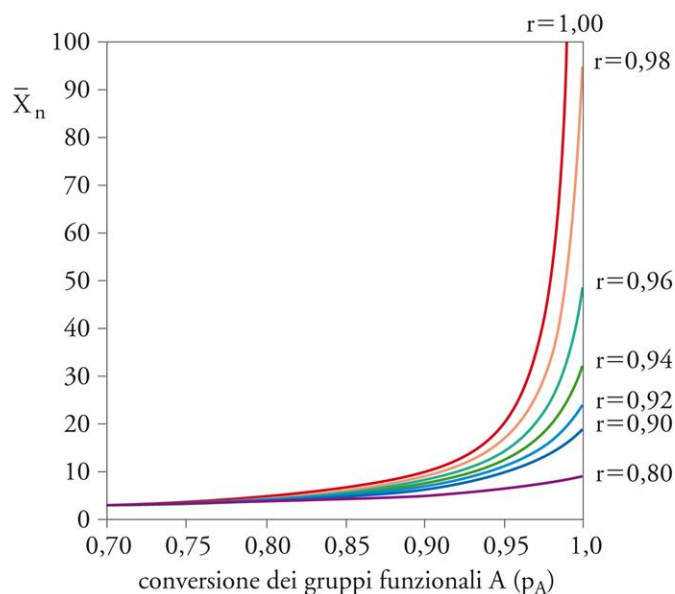


Figura 1.13: Grado di polimerizzazione (\bar{X}_n) in funzione del grado di conversione dei gruppi funzionali A (p_A).

I poliesteri aromatici possono essere ottenuti tramite policondensazione tra un diolo e un diacido(o diestere).

La policondensazione può essere considerato un processo economico e versatile. Tuttavia, bisogna tenere in considerazione che per ottenere polimeri con pesi molecolari elevati e con buone proprietà meccaniche, la reazione deve essere condotta per tempi lunghi con una continua rimozione delle molecole a basso peso molecolare, risultanti dal processo di policondensazione. Le temperature sono tendenzialmente elevate, e i rapporti stechiometrici dei reagenti devono essere scelti con cura. La rimozione di oligomeri in formazione, o di uno dei monomeri nella fase di applicazione del vuoto, insieme a reazioni secondarie o uno sbilanciamento stechiometrico possono portare alla formazione di un polimero con un basso peso molecolare finale.

1.4.2 SINTESI COPOLIMERI

1.4.2.1 POLICONDENSAZIONE

La sintesi tramite policondensazione dei copolimeri segue le medesime regole per la sintesi di un omopolimero, con l'unica differenza che vengono introdotti nel reattore più monomeri. Nel caso di un co-poliestere ad esempio, può essere introdotto un secondo

acido, che reagirà con il poliolo insieme al primo acido, generando di norma una ripetizione nella catena polimerica dei vari acidi senza un ordine preciso, dando origine ad un copolimero statistico. Lo stesso discorso vale anche nel caso in cui il co-monomero introdotto sia un secondo glicole.

1.4.2.2 MISCELAZIONE FISICA

Una via per variare o migliorare le caratteristiche di una gamma di polimeri in maniera relativamente economica si ha miscelando polimeri già sintetizzati o presenti sul mercato, con il vantaggio di modificare secondo le proprie necessità le proprietà finali del materiale.

Questa miscela o “blend” polimerica può essere definita come una combinazione fisica e non chimica di due catene polimeriche strutturalmente diverse, ciascuna delle quali svolge un compito preciso. In funzione delle caratteristiche chimico-fisiche dei due polimeri, esse possono risultare miscibili o immiscibili: questo può dipendere dalla polarità e dall'energia superficiale dei materiali di partenza. Vi possono essere diverse tipologie di interazione tra i due polimeri usati nella blend: a un estremo ci sono due polimeri perfettamente miscibili, che generano un materiale omogeneo, con un'unica T_g , intermedia tra quelle dei due polimeri presi singolarmente; all'altro estremo vi sono due polimeri assolutamente non miscibili, che danno origine a un materiale con due fasi eterogenee a bassa adesione interfacciale. In questo secondo caso si rilevano entrambe le T_g dei due polimeri.

E' possibile identificare vari tipi di miscele in funzione della tipologia di additivazione più o meno complessa:

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

Le variazioni di proprietà meccaniche che si originano dalla produzione di queste miscele, possono essere anche dovute al fenomeno degli entanglement, tanto più importante quanto più lunga è la catena macromolecolare, che consiste in una

reticolazione fisica, un attorcigliamento delle macromolecole le une con le altre. Le molecole intersecandosi allo stato fuso garantiscono tenacia al manufatto plastico, una volta che esso si raffredda.

In generale, per migliorare la miscibilità di due polimeri, si fa ricorso a sostanze compatibilizzanti.

1.4.2.3 MISCELAZIONE REATTIVA

Per *reactiveblending*, o *miscelazione reattiva*, si intende la miscelazione di due polimeri o di un oligomero e un polimero che reagiscono portando alla formazione di un nuovo materiale polimerico.

Con questa tecnica si ha una elevata velocità di reazione e un buon guadagno economico, dovuto al fatto che il materiale polimerico viene miscelato con uno meno pregiato senza che le caratteristiche e le proprietà vengano modificate. Questo processo ha consentito l'ottenimento di numerosi prodotti commerciali, ed è da preferire alla miscelazione fisica in quanto, non richiede l'uso di compatibilizzanti [37].

Nonostante la tecnica possa essere sfruttata per processi in soluzione, in fuso e allo stato solido, la polimerizzazione in fuso presenta maggiori vantaggi. Innanzitutto, la possibilità di lavorare in assenza di solventi permette la riduzione dei costi associati alla rimozione, al recupero e alle perdite di solvente, ma anche di attenersi alle vigenti normative ambientali. In secondo luogo, la possibilità di utilizzare l'estrusore come un reattore continuo, offre una serie di vantaggi aggiuntivi, quali un buon controllo della temperatura, una buona efficienza di pompaggio a svariati gradi di viscosità e un risparmio economico derivante dall'integrazione di più operazioni in un'unica apparecchiatura. A causa di queste condizioni restrittive, le reazioni chimiche utilizzabili in una miscelazione reattiva sono notevolmente limitate. Le reazioni utilizzate più di frequente possono essere racchiuse nelle seguenti categorie: ammidazioni, immidazioni, polimerizzazioni per apertura d'anello e reazioni di scambio tra policondensati [38].

Nei polimeri, in particolare nei policondensati, alle alte temperature utilizzate nei processi di "reactiveblending" possono verificarsi numerose reazioni di scambio, poiché essi possono contenere vari gruppi funzionali in grado di reagire tra loro. Inoltre, le

reazioni di scambio possono coinvolgere sia i gruppi terminali sia i gruppi funzionali presenti all'interno delle catene.

E' poi possibile considerando determinati polimeri, stabilire le principali reazioni che possono aver luogo. Ad esempio, nei poliesteri possono avvenire principalmente tre tipi di reazioni d'interscambio in quanto le catene, oltre a contenere i gruppi esterei, possono terminare con gruppi ossidrilici e/o carbossilici.

Non si deve dimenticare come durante il processo di miscelazione reattiva, con l'aumentare del tempo di reazione, la struttura chimica macromolecolare cambia, passando ad esempio da un copolimero a blocchi a uno statistico [37]. Le proprietà finali del prodotto cambiano a seconda dell'architettura.

1.4.2.4 RING OPENING POLIMERIZATION ROP

Un metodo di sintesi promettente è la Ring Opening Polimerizzazione (ROP) o polimerizzazione per apertura d'anellodi lattoni (esteri ciclici) e di lattidi. I lattidi sono esteri intermolecolari che si formano per reazione tra due molecole di un acido α -idrossicarbossilico. Il carbossile di una molecola esterifica l'ossidrilile della seconda molecola e viceversa.

La sintesi tramite ROP presenta degli indubbi vantaggi rispetto alla policondensazione, poiché può essere condotta in condizioni più blande che limitano le reazioni secondarie; non è inoltre indispensabile un attento controllo della stechiometria e sono necessari tempi di reazione più brevi e inoltre permette di ottenere pesi molecolari più elevati[39,40]. Oltre al maggior costo, uno svantaggio della ROP rispetto alla policondensazione deriva dalla minore disponibilità di monomeri, che ne limita le possibili applicazioni [39].

Nella prima fase del processo di polimerizzazione si ha la purificazione del lattide, nel quale l'acqua è rimossa in condizioni moderate e senza l'uso di solventi per produrre un pre-polimero a basso peso molecolare. Il lattide purificato è polimerizzato in una reazione ad apertura d'anello senza uso di solventi, impiegando un catalizzatore a base di stagno. Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari.

Il meccanismo di polimerizzazione coinvolto nella ROP può essere indotto da diverse classi d'iniziatori e di meccanismi di reazione [12]:

- polimerizzazione cationica;
- polimerizzazione anionica;
- meccanismo d'inserzione-coordinazione;
- polimerizzazione enzimatica;
- polimerizzazione allo stato solido

1.5.COPOLIMERI A BASE PBF

In letteratura sono riportati diversi studi su materiali copolimerici a base di poli(butilene furanoato) PBF, tra cui:

- poli(butilene adipato-co-furanoato)[29,18]
- poli(butilene succinato-co-furanoato) [27]
- poli(butilene furanoato-*b*-tetrametilenglicole)[41]

Il poli(butilenadipato-co-furanoato) è stato realizzato da due gruppi di ricerca[29,18].

Questo materiale può essere prodotto interamente da fonti rinnovabili. In particolare, l'acido adipico si ottiene ossidando il cicloesano, a sua volta prodotto dall'idrogenazione del benzene. Esso è stato già usato con l'acido tereftalico (TA), per realizzare un copolimero dalle interessanti proprietà meccaniche e con buone caratteristiche di biodegradazione, commercializzato come ECOFLEX da BASF e come EASTER BIO da EASTMAN[29].

Weidong Zhou et al. [29] hanno effettuato la sintesi dei copolimeri poli(butilenadipato-co-furanoato), a diversa composizione, tramite un processo a due stadi, partendo da glicole butilenico BG con acido furandicarbossilico FDCA e acido adipico AA, con un rapporto tra gli acidi ed il glicole di 1 a 1,5.

Il catalizzatore utilizzato è il titanio tetrabutossido TBT.

Nel primo stadio, la reazione viene condotta a una temperatura compresa tra 190 e 210°C e sotto flusso d'azoto per 4 h; nel secondo la temperatura è aumentata fino a 220-250°C per 4 h, e viene ridotta gradualmente la pressione fino a 10 Pa. I pesi molecolari medi numerali ottenuti sono compresi tra 26000 e 41000Da. Oltre alla caratterizzazione molecolare e termica, gli autori valutano anche l'effetto della copolimerizzazione sulle proprietà meccaniche evidenziando un calo del carico di rottura fino al 43%. Vengono effettuati anche test di degradazione enzimatica da lipasi ottenuta dal pancreas di maiale.

Per i campioni contenenti oltre il 50% di acido adipico, si osserva un forte effetto sulla velocità di degradazione.

Binshuang Wu et al. [18] hanno effettuato la sintesi dello stesso sistema copolimerico, utilizzando condizioni di reazione simili, ma con un rapporto acidi/glicole più basso. Inoltre, durante la seconda fase, oltre al TBT è stato aggiunto un secondo catalizzatore: $\text{La}(\text{acac})_3$. I pesi molecolari medi numerali ottenuti sono compresi tra 30000 e 57000 Da. Anche in questo caso è stato evidenziato un abbassamento del carico di rottura (36%).

Analogamente, Linbo Wu et al. hanno sintetizzato il sistema poli(butilene succinato-co-furanoato)[27]. Anche l'acido succinico, così come l'acido adipico e il butandiolo, può potenzialmente provenire da fonte bio, in quanto è possibile produrlo da biomasse. Le condizioni di sintesi sono analoghe a quelle descritte per i copolimeri poli(butilenadipato-co-furanoato), anche se i pesi molecolari ottenuti risultano leggermente più bassi. Anche in questo caso si registra un abbassamento del carico di rottura (fino al 29%).

In letteratura si riporta anche lo studio di un sistema copolimerico a blocchi poli(butilenfuranoato-b-tetrametilen glicole) [41].

Questo polimero è stato ottenuto facendo reagire FDCA, BG e poli(tetrametilenglicole), un oligomero dal peso medio numerale di circa 1000 Da formato da una catena lineare di gruppi butilenici uniti da ponti etere.

I pesi molecolari ottenuti sono piuttosto elevati ($59300 < M_n < 85900$ Da). Si evidenzia inoltre un abbassamento del carico di rottura (fino al 54%) e una diminuzione del modulo elastico di quasi due ordini di grandezza.

Stando alla nostra conoscenza, in letteratura non sono riportate prove di compostaggio e analisi sulle proprietà barriere di sistemi copolimerici a base di PBF.

Le condizioni di sintesi che verranno da noi utilizzate saranno descritte nella Parte Sperimentale.

1.6.PACKAGING

Gli imballaggi, che nei tempi più antichi venivano realizzati a partire da pelli animali, legno, metallo e più recentemente carta e cartone, hanno avuto una grande evoluzione con l'avvento delle materie plastiche. A partire dagli inizi del XX secolo, con il cellophane, sono stati via via sempre di più gli imballaggi realizzati con materie plastiche.

Ai giorni nostri l'imballaggio rappresenta spesso il biglietto da visita del prodotto che contiene: l'imballaggio con le sue proprietà, forme, colori, scritte, deve invogliare all'acquisto del prodotto la fascia di clientela per la quale questo è stato studiato.

Oltre a funzioni di marketing, ovviamente il prodotto deve essere mantenuto e conservato correttamente dal proprio imballaggio.

Le materie plastiche, grazie alla loro facilità di produzione, versatilità, basso costo, inerzia chimica, si sono rivelate estremamente importanti nel campo degli imballaggi in tutti i campi.

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

Si va dal settore alimentare, con vaschette per alimenti in PS espanso e ricoperte di LLDPE, alle bottigliette in PET con tappi di HDPE, agli imballaggi per materiale elettronico in PS espanso e pluriball (HDPE), agli imballaggi dei più disparati settori (edilizia, oggettistica, abbigliamento).

Come già accennato, la problematica principale del settore del packaging è il ciclo di vita: nella maggior parte dei casi, esso termina con lo smaltimento come rifiuto da parte dell'acquirente del prodotto contenuto nell'imballaggio stesso. Si tratta pertanto di materiali dal ciclo di vita estremamente breve, che spesso non va oltre alcune settimane, ed un corretto smaltimento risulta di cruciale importanza.

Con una produzione di plastica in continuo aumento (figura 1.1) e una percentuale di plastica utilizzata per l'imballaggio in Europa pari a circa il 40% (figura 1.3), risulta evidente come sia necessario elaborare strategie ecosostenibili per gestire questa enorme quantità di rifiuti.

Lo smaltimento delle plastiche in Europa avviene, secondo i dati più aggiornati, come evidenziato nelle figure 1.14 e 1.15 [1]: nonostante negli ultimi 10 anni si sia investito molto nel riciclo e nel recupero energetico delle materie plastiche di scarto, purtroppo, per molti paesi europei lo smaltimento in discarica rimane ancora la principale opzione.

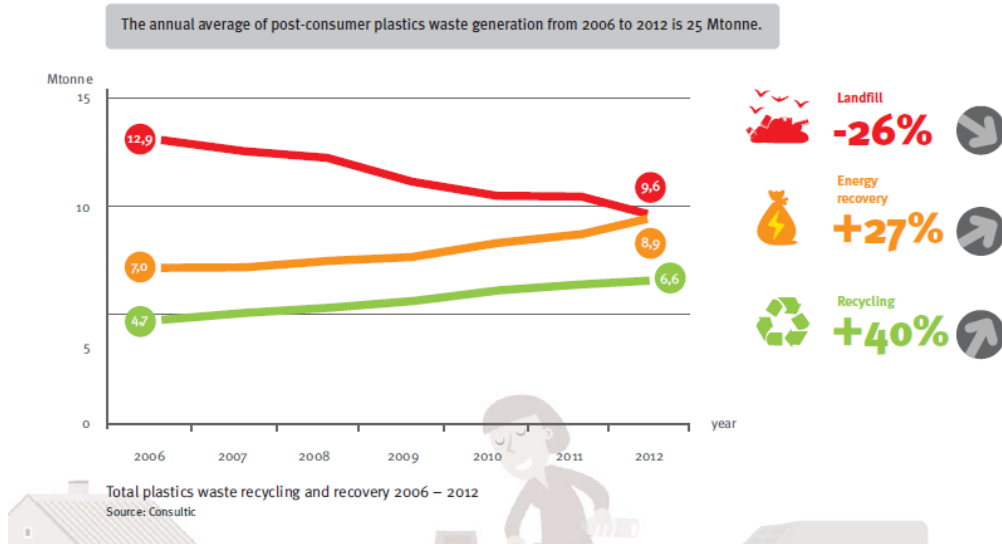


Figura 1.14: Smaltimento delle materie plastiche dal 2006 al 2012

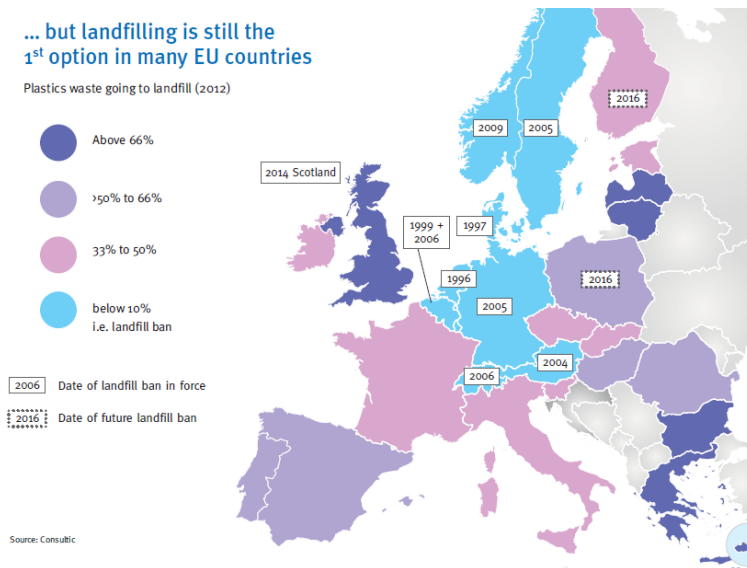


Figura 1.15: Percentuale di materie plastiche smaltite in discarica dei vari paesi europei

Date le problematiche relative ad un processo di riciclo in grado di produrre un materiale con caratteristiche analoghe a quello di partenza, l'insuccesso di un processo di riciclo a cascata, che consente di ottenere materiali dalle caratteristiche via via inferiori per applicazioni via via meno impegnative, la necessità di trovare strade alternative all'incenerimento e alla discarica (come le norme europee prevedono), acquisisce notevole importanza un sistema in grado di andare incontro a biodegradazione e/o compostaggio.

Le materie biodegradabili grazie anche agli incentivi europei, stanno prendendo sempre più piede nel mercato del packaging. L'esempio più evidente è dato dalle buste per la spesa, oggi realizzate con sostanze compostabili (PLA, Mater Bi). Anche se i risultati non sono sempre soddisfacenti, esse hanno permesso di sostituire le buste di plastica in PE (altamente impattanti soprattutto per la vita marina, vedi figura 1.16) e i sacchetti per la raccolta dell'umido con materiale compostabile rendendo possibile l'abbassamento del volume dei rifiuti plastici.



Figura 1.16: Tartaruga mangia un sacchetto di plastica

1.6.1. PACKAGING ALIMENTARE E PROPRIETA' BARRIERA

Il concetto di LCD, life cycle design, è entrato di recente a far parte del settore del packaging. Come in altri settori, anche i prodotti per il packaging devono prestare particolare attenzione a limitare il più possibile gli impatti ambientali. Per raggiungere tale scopo, non ci si può interessare solo alle modalità di smaltimento e riciclo, ma si deve tenere conto anche del restante tempo di vita del prodotto, dall'acquisizione delle materie prime necessarie per realizzarlo, ad una progettazione semplice e ad un processo industriale il meno impattante possibile.

Il packaging alimentare riguarda perlopiù prodotti come vaschette, film e reti. Per quanto riguarda i film, essi devono isolare l'alimento dall'esterno. Si viene a creare quindi un'atmosfera isolata all'interno della confezione, nella quale la composizione dei gas presenti può variare a causa dei fenomeni naturali che vedono partecipi gli alimenti confezionati. Un esempio è dato da frutta e verdura, che respirando all'interno delle confezioni in cui sono impacchettate, consumano ossigeno e producono anidride

carbonica. Questo accumulo porta alla lunga ad un danneggiamento del prodotto. Per evitare questo fenomeno sono state sviluppate pellicole permeabili ai diversi tipi di gas.

I polimeri biodegradabili per i film presentano valori di permeabilità analoghi a quelli tradizionali per quanto riguarda l'ossigeno. Sono però in genere più idrofilici, quindi più permeabili al vapore d'acqua, cosa che causa una più veloce disidratazione dell'alimento. Si deve pertanto realizzare un film multistrato per ridurre quest'ultimo fenomeno.

Anche le proprietà meccaniche del polimero biodegradabile devono essere analoghe a quelle del materiale tradizionale: il confronto può avvenire valutando la resistenza alla trazione, l'allungamento a snervamento e a rottura, il modulo elastico, la resistenza all'urto e alla compressione.

Nella valutazione di un materiale polimerico per il packaging alimentare, si devono sempre tenere a mente gli sbalzi termici ai quali i materiali saranno sottoposti, si può immaginare un intervallo di temperature di utilizzo che vada dai -30°C ai 60°C , in funzione degli alimenti che andranno ad impacchettare.

Tra i polimeri biodegradabili in uso attualmente nel packaging alimentare si ricordano i polimeri a base di amido, i polimeri a base di cellulosa e acetato di cellulosa, quelli a base di acido polilattico e gli idrossialcanoati.

Tutti i polimeri usati in campo alimentare devono aver ricevuto l'approvazione dalla Food and Drug Administration, FDA [43].

I biopolimeri biodegradabili/compostabili rappresentano un'area con elevata possibilità di sviluppo nel campo del packaging alimentare, perché uniscono fattori molto importanti:

- provengono da fonte rinnovabile;
- possono essere smaltiti tramite impianti di compostaggio, quindi senza ricorrere all'incenerimento e alla discarica, come previsto dalla Direttiva 2008/98/CE ;
- lo smaltimento tramite compostaggio risulta particolarmente idoneo per qualcosa che è stato in contatto con materiale degradabile come gli alimenti: un processo di riciclo tradizionale per ottenere un materiale con caratteristiche analoghe risulta impegnativo (il materiale deve essere lavato, se ne deve controllare la sterilità per un nuovo utilizzo nel packaging alimentare, ecc.)

Secondo l'*European Bioplastics Association*, i prezzi dei biopolimeri sono ancora superiori rispetto a quelli dei polimeri petrolchimici. Il loro costo si aggira a 1,5-4 €/Kg, prezzo non sempre concorrenziale.

Affinchè i biopolimeri possano venir prodotti in quantità sempre maggiori ed essere competitivi sul mercato si deve procedere con:

- un miglioramento delle linee di produzione e ricercando accordi con le industrie agricole per produrre biopolimeri o biomonomeri a prezzi competitivi (bioraffinerie);
- un miglioramento delle caratteristiche per permettere applicazioni in settori in cui i prodotti hanno maggior valore (settore ingegneristico, biomedicale).

Dagli studi effettuati da alcune ricerche di mercato, si prevede che il mercato delle bioplastiche aumenterà del 300% entro il 2018 [1].

1.7.COMPOSTAGGIO

Negli ultimi 20 anni si è assistito allo sviluppo e alla diffusione dei primi impianti di compostaggio, e oggi il numero di impianti per il compostaggio industriale ammonta a 257, con una quantità di materiale trattato pari a 4,2 milioni di tonnellate nel 2010[44].

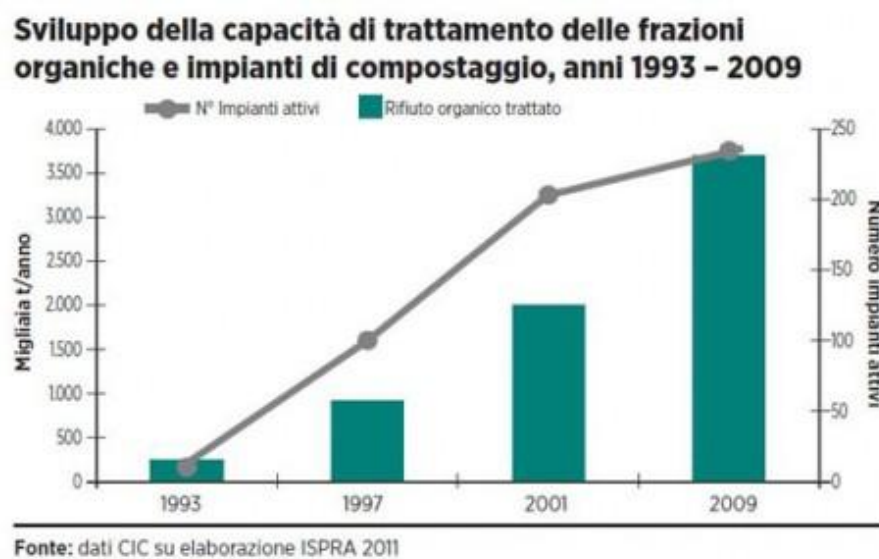


Figura 1.17: Andamento delle quantità di rifiuto organico trattate

Nella tabella sottostante (figura 1.18) sono riportate le previsioni di raccolta di materiale potenzialmente trattabile con gli impianti di compostaggio: risulta evidente come per il settore del compostaggio industriale ci sia margine per una ulteriore espansione.

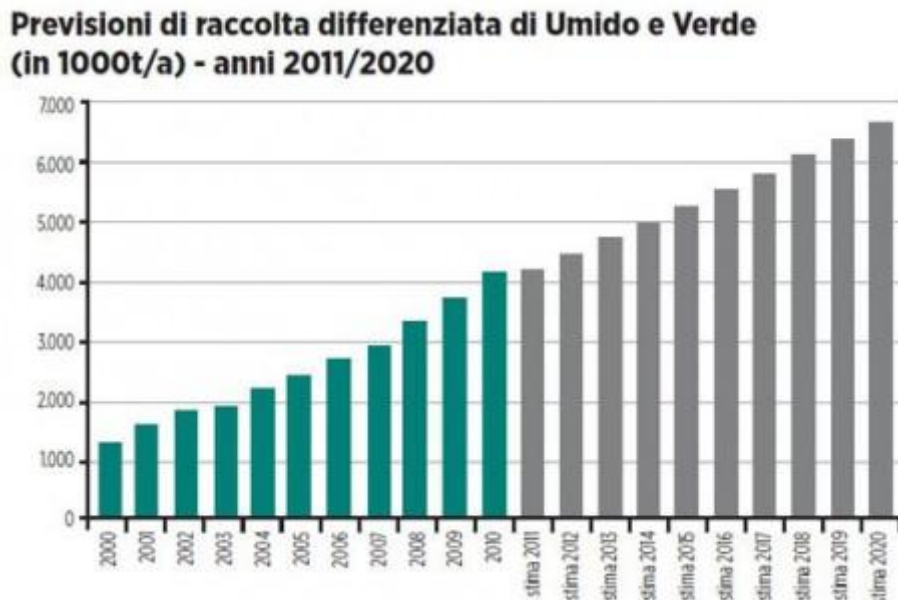


Figura 1.18: Previsioni sulla quantità di rifiuto organico raccolto

Non si devono dimenticare gli impianti di digestione anaerobica, che consentono di produrre e recuperare gas combustibili, perlopiù metano, insieme a compost da utilizzare nei diversi campi di applicazione. Ciò che differenzia un impianto di digestione anaerobica da uno di compostaggio sono le condizioni di processo, nello specifico la percentuale di ossigeno nella matrice da trattare, come verrà esposto più avanti.

Il termine compost si riferisce al materiale risultante da un processo di decomposizione e dell'umificazione di materie organiche miste (come cascami da potatura, residui delle lavorazioni agricole, scarti degli allevamenti) da parte della flora microbica naturalmente presente nell'ambiente. Il materiale risulta quindi costituito da materia organica processata e altamente stabilizzata, ricca in sostanze umiche (umina, acido umico e acido fulvico) di grande importanza per le piante, perchè in grado di liberare nel terreno, in maniera lenta ma costante, sostanze nutritive come azoto, fosforo e sali minerali.

Il compost di alta qualità (in Italia nel 2010 ne sono state prodotte 1,3 milioni di tonnellate[44]) trova dunque applicazione come fonte di sostanze umiche, come nutrimento per piante in agricoltura e botanica. Viceversa, compost di scarsa qualità

trova difficilmente impiego. Di conseguenza, nel processo di compostaggio acquisisce grande importanza una corretta esecuzione.

Il termine compostaggio indica un processo attraverso il quale viene velocizzato, controllato e migliorato il naturale processo al quale va incontro qualsiasi materia organica in natura, sia essa vegetale o animale. Il processo è reso possibile da batteri, funghi, alghe e protozoi.

In un impianto di compostaggio possono essere trattati rifiuti di vario genere, tra i quali si ricordano:

- Rifiuti da lavorazioni agricole e botaniche come paglia, rami, foglie secche, residui di lavorazioni di viti e agrumi, residui di origine animale.
- La Frazione Organica dei Rifiuti Solidi Urbani, FORSU, che comprende tutto quello che viene correttamente smaltito nel "cestino dell'organico".
- Fanghi di depurazione urbani e dell'industria agroalimentare
- Carta non stampata e cartone

Per la normativa di riferimento sul compostaggio ci si rifà alla Direttiva 2006/12/CE, che stabilisce il quadro normativo di riferimento per il trattamento dei rifiuti nell'ambito della Comunità Europea.

La normativa è stata oggetto di revisione, abrogata e sostituita dalla Direttiva 2008/98/CE, che implementa la precedente normativa introducendo un approccio che consideri l'intero ciclo di vita dei materiali, non solo la loro trasformazione in rifiuti. Vengono inoltre rafforzate le misure per prevenire la produzione di rifiuti.

A livello nazionale la legislazione sul settore del compostaggio fa riferimento al D.lgs.152/06 e al D.Lgs 4/08.

1.7.1 IL PROCESSO DI COMPOSTAGGIO

Il processo di compostaggio può essere diviso in 4 fasi [12,44,45]:

- Trattamento preliminare
- Fase di biossidazione
- Fase di maturazione
- Raffinazione finale

Fase preparatoria:

Il materiale in arrivo al centro di compostaggio viene selezionato tramite appositi macchinari per eliminare tutto ciò che risulta estraneo al processo di biodegradazione,

come il vetro e il metallo che possono risultare uniti alle restanti matrici organiche. Questa evenienza si verifica soprattutto quando i rifiuti urbani non sono oggetto di raccolta differenziata.

Dopo questa selezione, il materiale organico viene tritato e miscelato per avere una matrice omogenea da trattare.

Fase di Biossificazione

Durante la fase di biossificazione nel materiale organico, in un lasso di tempo variabile in funzione della composizione e delle condizioni della matrice, si hanno dei processi di degradazione via via più intensi con progressivo sviluppo di calore dovuto alla metabolizzazione da parte di colonie di batteri in rapido sviluppo delle sostanze più facilmente degradabili, come zuccheri, acidi organici e aminoacidi.

Durante questa fase le temperature possono raggiungere i 70°C [12]. Questo fa sì che si abbia una igienizzazione della matrice da trattare, dato che a 60°C, a cui per legge devono essere mantenuti per un minimo di 5 giorni, molti agenti patogeni per l'uomo vengono eliminati [45] e rimangono principalmente batteri termofili.

La prima fase si avvia a conclusione una volta che tutti i composti facilmente degradabili sono stati consumati e sono rimasti quelli di più difficile metabolizzazione.

Fase di Maturazione

Durante la fase di maturazione la temperatura si riduce fino a raggiungere quasi temperatura ambiente.

In questa fase la microfauna (vermi, larve, millepiedi) contribuisce allo sminuzzamento, rivoltamento e areazione della matrice, e insieme ai funghi che si sviluppano è responsabile della trasformazione dei composti organici più resistenti, come la lignina, la cellulosa e l'emicellulosa.

In questa fase e in quella precedente sono frequenti i rimescolamenti e rivoltamenti meccanici del materiale, che ne garantiscono l'areazione e l'omogeneità.

Raffinazione:

Il compost prodotto viene setacciato e vagliato, per eliminare eventuale materiale estraneo e legno non decomposto, quindi avviato al sito di utilizzo.

Si nota infine come il processo di compostaggio sia controllato principalmente da 6 parametri:

- la temperatura, che consente o meno lo sviluppo di determinati microorganismi, oltre che consentire l'eliminazione di altri microbi nocivi per l'uomo;

- la presenza di ossigeno, necessaria ai microorganismi attivi per il processo di ossidazione e metabolizzazione della materia organica. La percentuale di ossigeno della matrice deve essere del 10-12%, se dovesse scendere sotto il 5% si avrebbe anaerobiosi e proliferazione di batteri anaerobici, con fenomeni di tipo putrefattivo [45]. Questo risulta molto utile per produrre biogas nei siti di digestione anaerobica;
- la porosità del substrato, che deve consentire un adeguato ricircolo dell'aria;
- l'umidità, che svolge un ruolo fondamentale per i microorganismi come nutrimento, come mezzo per la diffusione dell'ossigeno atmosferico e dei nutrienti. La percentuale di umidità relativa ottimale è tra il 50 e il 55%, compatibile con condizioni di aerobiosi;
- il rapporto C/N, cioè il rapporto carbonio/azoto ottimale per garantire una corretta attività microbica. Fonte di carbonio sono ad esempio i residui verdi e lignocellulosici. Fonte di azoto sono i fanghi di depurazione, residui animali e i FORSU;
- il pH, che risulta estremamente variabile durante il processo: si passa da valori inizialmente eterogenei a pH di 9 circa a seguito del processo di ossidazione per poi arrivare a pH di 7-7,5 al termine della fase di maturazione.

1.7.2 POLIMERI BIODEGRADABILI E COMPOSTAGGIO

Come già detto, le varie tipologie di packaging (tra le quali vi è anche il packaging alimentare) sono responsabili in Europa del 40% dei rifiuti di materie plastiche che è necessario smaltire. Potere disporre di un materiale plastico biodegradabile e compostabile per il packaging alimentare, smaltibile come FORSU o materiale organico in generale, ridurrebbe notevolmente la quantità di plastica destinata al riciclo, le cui proprietà spesso non si avvicinano a quelle del materiale originario.

La norma ASTM D6400 definisce compostabile un materiale nel caso in cui sia "degradato mediante processi biologici, producendo CO₂, acqua, composti inorganici e biomassa, ad una velocità compatibile con i comuni processi di compostaggio e senza lasciare residui tossici o tracce visibili" [46].

Il materiale usato per il packaging alimentare deve seguire la norma europea EN 13432:2000, secondo la quale il materiale plastico deve avere caratteristiche ben precise:

- biodegradabilità, cioè la possibilità di un materiale di essere degradato da microrganismi presenti in natura. Secondo la norma EN 14046, con la quale si valuta appunto la biodegradabilità, tutte le componenti presenti in una percentuale superiore all'1% devono raggiungere una degradazione del 90% minimo in 6 mesi nelle condizioni stabilite dalla prova. Come riferimento si prende la cellulosa, completamente degradabile nelle condizioni del test [47].
- disintegrabilità, che considera la frammentazione e l'assenza di contaminazione visiva nel compost finale. Per i test si fa riferimento alla norma EN 14045.
- assenza d'effetti negativi sul processo, che viene stabilita mediante test di compostaggio sull'impianto pilota per assicurarsi dell'assenza di problemi in fase di operatività dell'impianto causati dal materiale sotto esame.
- assenza d'effetti negativi sul compost, che è garantita confrontando campioni di compost presi dall'impianto pilota con campioni di riferimento, privi di materiale plastico e ottenuti con lo stesso processo. I risultati devono essere in linea con gli standard europei.

Per motivi pratici e di tempo, non c'è stata la possibilità di realizzare il compostaggio adeguato alle regole citate in precedenza. Per eseguire le prove di decomposizione si farà riferimento all'azienda "Nuova Geovis S.p.A." di Sant'Agata Bolognese (BO) – Gruppo HERA specializzata nella realizzazione di compost industriale, la quale ha gentilmente fornito alcuni chilogrammi di compost.

CAPITOLO 2:

SCOPO DEL LAVORO:

A fronte di una produzione e di un consumo di materie plastiche in continuo aumento risulta indispensabile interrogarsi sulla provenienza e sullo smaltimento delle medesime.

Ad oggi la quasi totalità delle materie plastiche proviene da fonti fossili e viene smaltita tramite discarica o incenerimento. Sul lungo periodo questo scenario non è sostenibile. Si possono e si devono sviluppare materie plastiche provenienti da una fonte rinnovabile e che possano essere smaltite tramite riciclo o compostaggio, se biodegradabili.

La produzione di materie plastiche per il packaging rappresenta il 40% della produzione totale. Per quanto riguarda il packaging alimentare, esso non consente uno smaltimento tramite riciclo dato l'elevato costo dei processi di lavaggio di un materiale inquinato da residui di alimenti.

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

Un monomero proveniente da fonti rinnovabili che consente la realizzazione di polimeri dalle eccellenti proprietà meccaniche e barriera è l'acido furandicarbossilico. Tuttavia, i poliesteri prodotti a partire da esso non possiedono le caratteristiche di biodegradabilità desiderate. Inoltre, i polimeri a base di acido furandicarbossilico, come il poli(etilenufuranoato) PEF e il poli(butilenufuranoato) PBF, sono altamente cristallini, e quindi duri e fragili.

In quest'ambito, si inserisce il presente lavoro di Tesi Magistrale, avente come obiettivo la preparazione di copolimeri a base acido furandicarbossilico, caratterizzati da proprietà elastomeriche, che rendono tali nuovi materiali potenzialmente idonei per il packaging alimentare. Come comonomero è stato scelto l'acido diglicolico facilmente biodegradabile e come glicole butilenico. Sia il glicole butilenico che l'acido diglicolico possono essere prodotti da fonti rinnovabili, proprio come l'acido furandicarbossilico.

Ci si aspetta pertanto che i copolimeri sintetizzati, oltre che essere ottenuti al 100% da fonti rinnovabili, siano tenaci, flessibili e con un buon ritorno elastico, e mantengano allo stesso tempo le eccellenti proprietà barriera dell'omopolimero di riferimento. La presenza dell'unità diglicolica in catena, dovrebbe inoltre favorire la compostabilità del materiale finale.

L'attività di tesi è stata sviluppata come riportato sotto:

- ricerca bibliografica al fine di determinare lo stato dell'arte sul poli(butilenfuranoato) e i copolimeri che sono stati realizzati a partire da esso, oltre ad apprendere le diverse vie di sintesi;
- ottimizzazione della fase di sintesi per la produzione di poli(butilenfuranoato) e dei copolimeri poli(butilenfuranoato-co-diglicolato) a diversa composizione;
- caratterizzazione molecolare tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e misure di viscosità intrinseca;
- caratterizzazione termica tramite analisi termogravimetrica (TGA) e calorimetria a differenziale scansione (DSC);
- caratterizzazione strutturale tramite analisi diffrattometrica ai raggi X (WAXS);
- caratterizzazione meccanica tramite prove tensili a rottura;
- caratterizzazione delle proprietà barriera tramite misure di permeabilità a diversi tipi di gas;
- studio di compostabilità
- analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazioni di correlazioni proprietà-struttura.

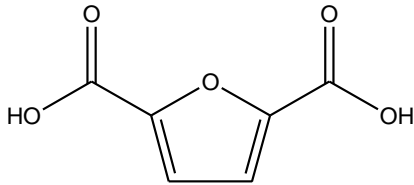
CAPITOLO 3:

MATERIALI E METODI

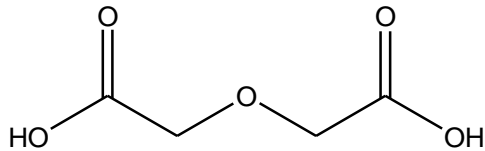
3.1 MATERIALI

Le formule chimiche dei reagenti utilizzati sono di seguito riportate:

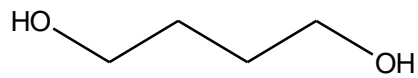
-acido 2,5- furan dicarbossilico, FDCA



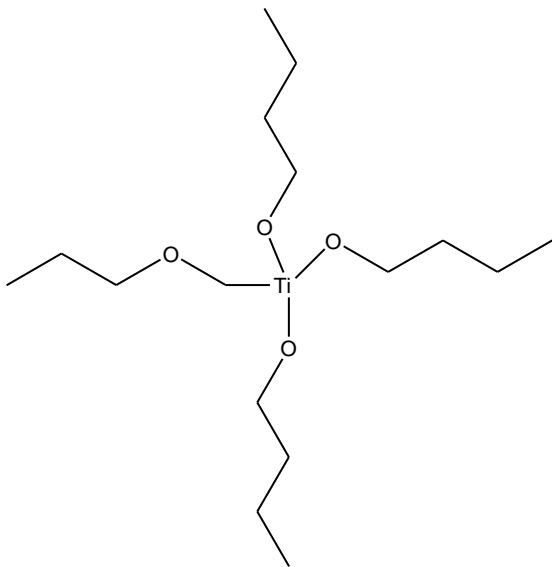
-acido diglicolico, DA



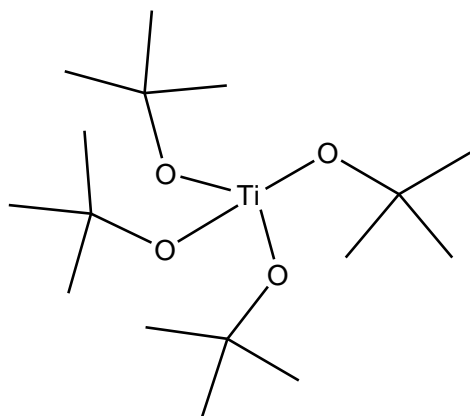
-butandiolo, BG



-titanio tetrabutossido, il catalizzatore $Ti(OBut)_4$



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



3.2 SINTESI DEL POLI(BUTILENFURANOATO) PBF E DEI COPOLIMERI POLI(BUTILEN 2,5-FURANOATO-CO-DIGLICOLATO) $\text{PBF}_x\text{PBDG}_y$

La messa a punto del processo di sintesi, sia dell'omopolimero PBF che dei copolimeri $\text{PBF}_x\text{PBDG}_y$, ha previsto un intenso studio dei parametri operativi, al fine di ottenere poliesteri con elevati pesi molecolari e una colorazione chiara. Come riportato in letteratura, sia la presenza d'impurezze nell'acido furandicarbossilico che le alte temperature necessarie alla fusione del monomero, portano all'inscurimento del prodotto finale. Per ovviare a questo problema, diversi autori hanno effettuato, previamente alla sintesi del polimero, l'esterificazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico a dimetilfuranoato con conseguente fase di purificazione dello stesso [24,31]. L'estere infatti, oltre ad avere una temperatura di fusione molto più bassa dell'acido corrispondente, è caratterizzato anche da maggiore reattività.

Nel presente lavoro di Tesi Magistrale è stato messo a punto un metodo di sintesi *one-pot* in cui l'acido furandicarbossilico viene esterificato direttamente dal glicole butilenico presente in forte eccesso nell'ambiente di reazione e che funge quindi anche da solvente. Questa metodologia permette di evitare sia l'esterificazione che la purificazione del monomero iniziale.

Di seguito sono indicate le condizioni in cui si è operato.

La sintesi, sia dell'omopolimero PBF che dei copolimeri $\text{PBF}_x\text{PBDG}_y$, è stata eseguita tramite policondensazione in massa a due stadi.

Il PBF è stato sintetizzato a partire da acido furan dicarbossilico (FDCA) e butilen glicole (BD) insieme ai catalizzatori: $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (8 gr/Kg polimero) e $\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$ (12g/Kg di

polimero). Si è lavorato in condizioni di forte eccesso di glicole rispetto all'acido (700%).

Per quanto riguarda i copolimeri, essi sono stati sintetizzati in condizioni analoghe all'omopolimero, ma usando per la componente acida una miscela variabile di FDCA e acido diglicolico (DGA).

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

Il primo stadio è stato condotto alla temperatura di 180°C, sotto flusso controllato di azoto. In questo step hanno luogo le reazioni di esterificazione diretta con eliminazione di molecole d'acqua. Per favorire la reazione di esterificazione, si è usato un refrigerante a ricaduta che limita la fuoriuscita di BD dall'ambiente di reazione. Dopo 3 ore, viene rimosso il refrigerante lasciando il sistema sotto flusso di azoto. Il primo stadio dura in totale circa 4 ore.

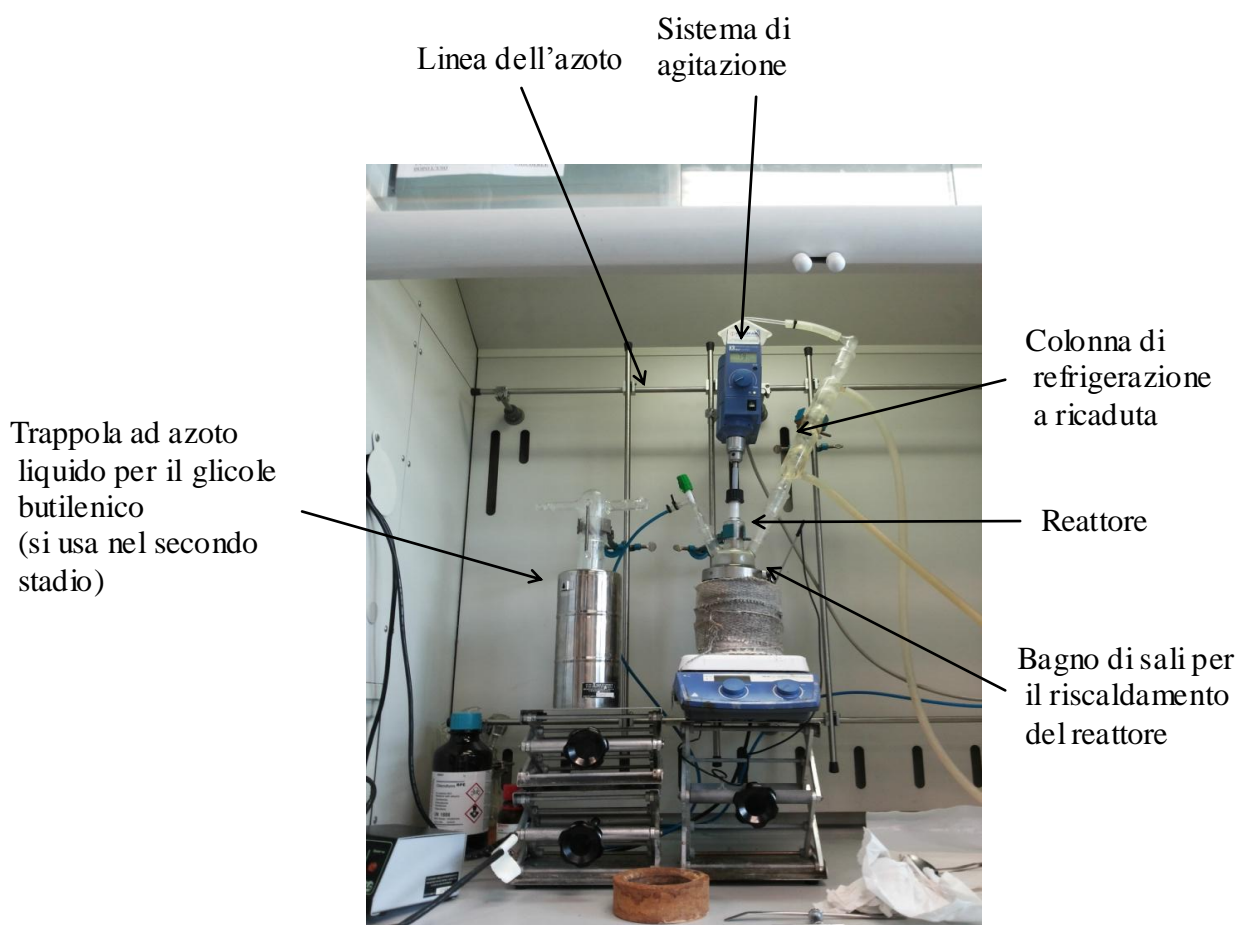


Figura 3.1: Impianto di sintesi

Nel secondo stadio viene aumentata la temperatura, mentre viene ridotta progressivamente la pressione del sistema di reazione. In questa fase si ha la policondensazione, con progressiva eliminazione di glicole e conseguente aumento del peso molecolare, fino ad arrivare al polimero finale.

Più in dettaglio: nel secondo stadio viene rimosso il flusso di azoto e si collega il reattore alla pompa del vuoto. Tra il reattore e la pompa si trova una trappola ad azoto liquido, che impedisce al glicole che viene prodotto di giungere direttamente alla pompa. La temperatura intanto viene alzata a 200°C, l'agitazione è portata a 125 giri/minuto. Il vuoto viene applicato progressivamente, in modo che dopo 90 minuti dall'inizio del secondo stadio la pressione risulti 0,1 mBar. A questo punto la temperatura viene ulteriormente aumentata fino a 220°C. Intanto si osserva un aumento della viscosità della massa di reazione che si colora di giallo e si assiste anche ad un aumento del torque, ossia del momento torcente al quale è sottoposto la pala di agitazione del reattore, prima modesto e poi più consistente. Quando si nota un aumento del torque più rapido, la temperatura viene ancora alzata (235°C) e mantenuta fino a che il torque non si stabilizza. Quest'ultima fase a 235°C non dura più di 5 minuti. Un tempo così ridotto consente di evitare l'incurimento del materiale, che si mantiene color miele, pur consentendo un ulteriore innalzamento del peso molecolare.

Il polimero viene quindi scaricato dal reattore.



Figura 3.2: Reattore con polimero al termine del processo di polimerizzazione.

3.3 CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE TRAMITE SPETTROSCOPIA DI RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE (NMR)

"La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica strumentale che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti in esame. Misura l'assorbimento di radiazione elettromagnetica di frequenza radio in molecole immerse in un forte campo magnetico. Queste radiazioni provocano transizioni di spin nucleare in particolari atomi (tipicamente ^1H o ^{13}C). Le informazioni sulla struttura molecolare vengono dedotte osservando il comportamento dei nuclei atomici in presenza di un campo magnetico applicato.

Il momento di spin μ è dato dalla relazione:

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

dove γ è il rapporto giromagnetico, I è il numero quantico di spin nucleare, h è la costante di Planck. Lo spin viene prodotto dalle particelle che costituiscono il nucleo, protoni e neutroni. Queste si comportano come se fossero in rotazione (spin) attorno al loro asse e hanno spin $1/2$. In molti atomi (come nel ^{12}C) gli spin sono tutti appaiati, uno in opposizione all'altro e quindi si annullano reciprocamente e il nucleo atomico ha uno spin risultante I uguale a zero, e non risulta visibile. In alcuni atomi, però (come in ^1H e in ^{13}C), il nucleo possiede I diverso da zero. Quando è immerso in un campo magnetico esterno, come l'ago di una bussola, è sottoposto ad una coppia di forze che lo fanno ruotare per allinearlo col campo magnetico stesso. Le possibili orientazioni che il nucleo può assumere in un campo magnetico sono governate dal numero quantico m , il quale può assumere i valori da $-I$ a $+I$ (con incrementi di una unità) e quindi può assumere $2I + 1$ valori diversi. Nel caso di un nucleo con spin $1/2$ (come ^1H) ci sono 2 possibili orientazioni: una con $m = -1/2$ e una con $m = +1/2$. Il momento magnetico nucleare m non rimane fermo, ma continua ad oscillare attorno alla direzione del campo magnetico applicato B_0 compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola (Figura 3.3). I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia, ma lo stato con $m = +1/2$ (allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con $m = -1/2$ (opposto al campo) (figura 3.4).

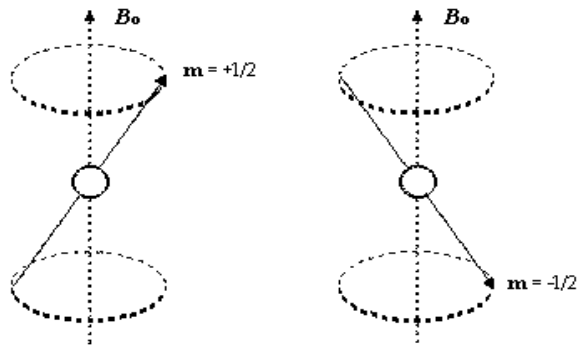


Figura 3.3: Possibili orientamenti dei nuclei in presenza di campo magnetico esterno.

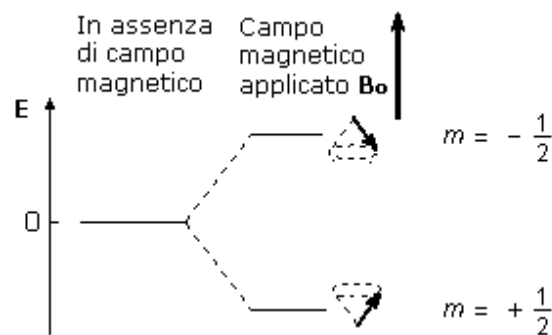


Figura 3.4: Energia e orientamento dei nuclei con o senza campo magnetico esterno.

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

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

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

verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata, da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare, NMR.

Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi è circa uguale, data la piccolissima differenza di energia tra i livelli. Nei moderni strumenti FT-NMR il segnale NMR viene generato con il metodo ad impulso e acquisito sfruttando la trasformata di Fourier. Con questa tecnica tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente da un impulso a radiofrequenza che contiene tutto l'intervallo di frequenze necessario; i dati vengono poi elaborati al computer con la tecnica della trasformata di Fourier. Quando si interrompe l'impulso della radiazione elettromagnetica i nuclei eccitati continuano ad emettere per qualche istante un debole segnale di radiofrequenza che si spegne nel tempo, come una sorta di eco del segnale assorbito. Per registrare questo segnale entra in funzione un circuito ricevente. Il segnale raccolto è un segnale oscillante con frequenza ν , la frequenza di Larmor del nucleo in esame, che si smorza nel tempo e che viene detto FID (free induction decay), libero decadimento dell'induzione. Nel grafico FID la frequenza d'oscillazione è facilmente individuabile misurando la lunghezza d'onda (cioè la distanza tra due creste successive, che rappresenta il periodo dell'onda) e applicando la formula:

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

dove λ è la lunghezza d'onda. A partire da questo grafico in funzione del tempo, il FID, si ottiene così un nuovo grafico in funzione delle frequenze, chiamato spettro NMR, che mostra la frequenza assorbita dagli atomi in esame, ad esempio quelli di idrogeno (Figura 3.5).

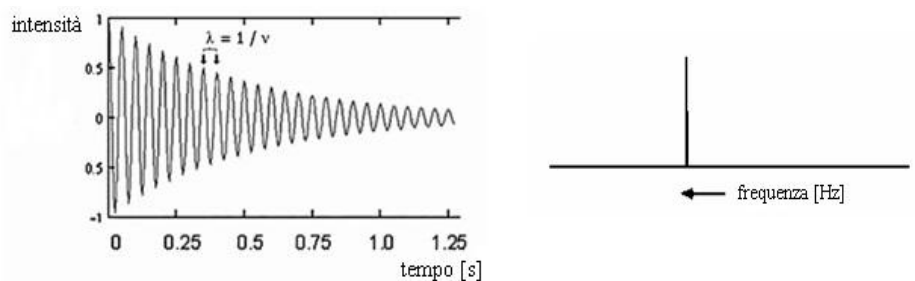


Figura 3.5: Semplice esempio di grafico FID e corrispondente spettro NMR.

Il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro, a frequenze più alte o più basse, a seconda del suo intorno chimico. Ciò accade perché gli elettroni sono particelle cariche e, in quanto tali, se immerse in un campo magnetico, si muovono generando un campo magnetico secondario, opposto ad esso. Questo campo magnetico secondario scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato e tanto più grande è la densità elettronica, tanto maggiore sarà l'effetto di schermatura; di conseguenza, i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni percepiranno un campo magnetico meno intenso e saranno quindi caratterizzati da una minore frequenza di Larmor, cioè subiranno la transizione ad una frequenza applicata più bassa rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni. In particolare, questo effetto dipende dal fatto che gli elettroni di legame possono trovarsi più vicini o più lontani dall'atomo in esame a seconda dell'elettronegatività dell'altro atomo legato; in generale, protoni o carboni adiacenti ad atomi più elettronegativi risultano deschermati e di conseguenza avvertono un campo magnetico applicato più intenso, subiscono pertanto la transizione a frequenze maggiori e, nello spettro NMR, si trovano ad uno spostamento chimico più alto.

Lo spostamento chimico è la differenza tra la frequenza ν (in Hz) del segnale NMR del nucleo in esame e quella del TMS (tetrametilsilano), che viene preso come riferimento. Nel caso di ^1H -NMR:

$$\text{Spostamento chimico (assoluto)} = \nu_{(H_{\text{misurato}})} - \nu_{(H_{\text{TMS}})}$$

Per convenzione, infatti, sia per ^1H -NMR che per ^{13}C -NMR, lo zero della scala degli spostamenti chimici è attribuito all'assorbimento all'NMR del tetrametilsilano TMS $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ nel quale gli idrogeni e i carboni sono più fortemente schermati di quanto si osserva nella maggior parte delle altre molecole organiche che quindi hanno tutti spostamenti chimici positivi.

Lo spostamento chimico assoluto, però, è proporzionale al campo applicato, quindi strumenti che usano campi magnetici più intensi producono spostamenti chimici assoluti maggiori. Per questo si utilizza lo spostamento chimico relativo δ definito dalla seguente equazione:

$$\delta = \frac{\nu_{(H_{\text{misurato}})} - \nu_{(H_{\text{TMS}})}}{\nu_{(H_{\text{TMS}})}} \times 10^6 \quad \text{ppm}$$

In questo modo lo spostamento chimico δ , misurato in ppm (Hz/MHz), è indipendente dal campo applicato, quindi è uguale su tutti gli strumenti indipendentemente dall'intensità del loro campo magnetico.

Per ^1H -NMR, la scala δ generalmente si estende da 0 a 12 ppm; mentre per ^{13}C -NMR è molto più grande e copre l'intervallo 0-220 ppm. In generale, idrogeni o carboni legati ad atomi più elettronegativi risultano deschermati e, nello spettro, si trovano più a sinistra, ad uno spostamento chimico più alto.

Gli spettri sono stati ottenuti usando uno spettrometro NMR Varian XL-400. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo circa 10 mg di polimero in cloroformio deuterato (0.03%).

Gli spettri ^1H -NMR sono stati acquisiti a temperatura ambiente (25°C) con concentrazione dei polimeri pari al 0.5 wt% (con tempo di rilassamento pari a 0 secondi, tempo di acquisizione di 2 secondi per 100 ripetizioni). Gli spettri ^{13}C -NMR sono stati ottenuti utilizzando una concentrazione dei polimeri pari al 10wt% (con tempo di rilassamento pari a 1 secondo, tempo di acquisizione di 1 secondo per 700 ripetizioni)."[12]

3.4 REALIZZAZIONE DI FILM TRAMITE PRESSOFUSIONE

I materiali ottenuti sono conservati sotto vuoto e mantenuti a temperatura ambiente. Per la realizzazione delle prove tensili, di permeabilità, di compostaggio, è stato necessario preparare dei film polimerici. A questo scopo si utilizza una pressa idraulica dal laboratorio (*Carver Laboratory Press, modello C, USA*), con piastre riscaldabili di alluminio e con un raffreddamento ad acqua.



Figura 3.6: Pressa idraulica per lo stampaggio dei film.

"La procedura per lo stampaggio dei film è la seguente:

- Tra le due piastre di teflon dove andrà il polimero per lo stampaggio del film, si inserisce una maschera d'alluminio teflonato necessaria per assicurare uno spessore uniforme del film;
- Si dispongono al centro della piastra inferiore 2,2 g di polimero cercando di compattare il più possibile il materiale per evitare la formazione di spazi vuoti e di conseguenza le bolle nel film polimerico;
- S'impone sul sistema di riscaldamento delle piastre una temperatura di circa 40°C superiore alla temperatura di fusione (T_m);
- Quando la temperatura è stata raggiunta, si inseriscono le due piastre di teflon con all'interno il polimero. Si deve mantenere compatto il materiale e non muovere il bordo della maschera d'alluminio teflonato per evitare irregolarità nel film.
- Azionando una leva collegata ad un pistone idraulico si esercita una pressione fino a che le due piastre riscaldanti non stringono leggermente le piastre in teflon. Questa operazione è necessaria per fondere inizialmente il polimero e l'indice del manometro della pressione di carico deve essere ancora sullo 0. Quest'operazione dura 2 minuti;
- Trascorso il tempo del punto cinque, si esercita sempre con la leva idraulica, una pressione di 2 ton/m² per 4 minuti;

- Successivamente si spegne il sistema di riscaldamento e si apre il rubinetto dell'acqua per il raffreddamento delle piastre.

Per garantire una maggiore cristallinità e quindi stabilità dei film, questi ultimi non vengono subito staccati dalle lastre di teflon."[12]



Figura 3.7: Film di Copolimero PBF₇₀PBDG₃₀ ottenuto tramite pressatura.

I film realizzati vengono conservati in un essiccatore per due settimane per sviluppare al massimo la cristallinità. Il colore varia in funzione delle condizioni di sintesi nel reattore, lievi differenze di tempo o temperature al termine del secondo stadio influenzano molto il colore del polimero ottenuto.

Le caratteristiche di flessibilità dei materiali ottenuti dipendono dalla composizione, quanto più PBDG è presente nel copolimero e tanto più flessibile risulta il film prodotto a partire da esso.

3.5 DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITA' INTRINSECA

Dal momento che non è stato possibile sfruttare la tecnica di cromatografia a permeazione su gel (GPC) per determinare il peso molecolare dei polimeri prodotti, in quanto non solubili nell'eluente, per avere una misura indicativa se ne è determinata la viscosità intrinseca tramite misure di viscosità in soluzione .

Una soluzione polimerica possiede una viscosità considerevolmente più alta di quella del solvente puro, ciò è essenzialmente dovuto alla grande differenza di dimensioni tra le molecole del soluto e del solvente. Con misure di viscosimetria su soluzioni diluite (a temperatura costante) si può correlare l'aumento di viscosità con le effettive dimensioni

idrodinamiche della catena polimerica; esse dipendono, oltre che dalla massa molecolare, dalla struttura che il polimero assume in soluzione e dalle interazioni di solvatazione (cioè tipo di solvente e temperatura).

La strumentazione consiste in un viscosimetro a caduta SCHOTT-Geräte di tipo Ubbelodhe 531 13/Ic (d.i 0,84 mm), un apparato per la misurazione automatico del tempo di efflusso con fotocellule, un bagno termostato, un termometro analogico per il controllo della temperatura del bagno.

Le misure di viscosità in soluzioni diluite sono state condotte sui campioni di PBF e i suoi copolimeri.

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

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

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

dove:

t_0 : tempo di efflusso del solvente in s

t: tempo di efflusso del polimero+solvente in s

c: concentrazione del polimero in g/dl

Per le misure si è utilizzata una miscela di fenolo/tetracloroetano (60/40 in peso), la quantità di campione utilizzata è stata di circa 0,1 g, in modo da avere una concentrazione di circa 0,5 g/dl.

Successivamente si è passato a misurare la viscosità intrinseca a diluizione.

A questo scopo sono state preparate soluzioni dei campioni in fenolo/tetracloroetano (60/40 in peso) alla concentrazione iniziale di circa 0,8 g/dl, che, dopo essere state filtrate, sono state termostatate a $30,0 \pm 0,1$ °C. Sono state effettuate quattro diluizioni successive via via crescenti nell'intervallo di concentrazione 0,80-0,47 g/dl e sono stati determinati i valori di η_{sp} e η_r per le soluzioni così ottenute (attraverso la misurazione del tempo di efflusso che è stata la media di 5 repliche). I dati sono stati riportati in un diagramma applicando le equazioni di Huggins e Kraemer.

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

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

$\ln \eta_r/c = [\eta] + k_2 [\eta]^2$ eq. di Kraemer

dove:

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

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

η è la viscosità intrinseca definita come:

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

3.6 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' TERMICHE

-Calorimetria differenziale a scansione (DSC);

"La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica utilizzata per studiare le transizioni termiche dei materiali e determinarne le proprietà termodinamiche, in particolare temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione e calore di fusione. Il principio di base consiste nel ricavare informazioni sul materiale attraverso un riscaldamento o raffreddamento controllato. In particolare, si basa sul riscaldamento simultaneo secondo un definito programma di temperatura del campione in esame e del riferimento. E' misurata la differenza di flusso termico tra i due.

Le misure sono state condotte con un DSC6 Perkin-Elmer. La strumentazione (figura 3.9), schematizzata in Figura 3.8, consiste di due piatti dedicati all'alloggiamento di altrettante capsule, in cui vengono poste il campione (circa 10 mg) e il riferimento (capsula vuota).

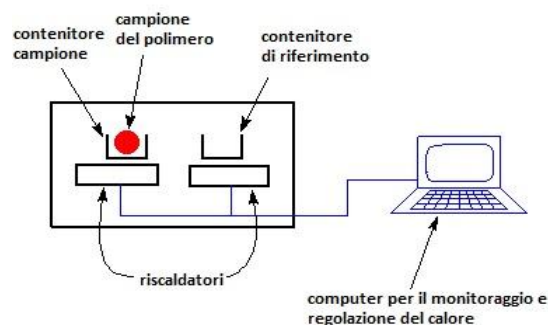


Figura 3.8: Schematizzazione DSC.

Le celle calorimetriche costituiscono microcalorimetri, sono mantenute in atmosfera inerte di azoto durante le misurazioni. Sono sottoposte allo stesso programma termico: in assenza di transizioni di fase sono alla stessa temperatura; al contrario, in caso di variazioni di fase, si crea uno squilibrio termico, che viene letto da termoresistenze. Queste permettono di controllare la potenza elettrica fornita ai microcalorimetri: tale flusso di energia è predisposto al fine di annullare la differenza di temperatura tra campione e riferimento. Il computer interfacciato allo strumento consente sia di impostare il programma, sia di rilevare ed elaborare i dati.



Figura 3.9:Strumentazione DSC.

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è un parametro caratteristico dei solidi polimerici rappresentante la soglia termica oltre la quale si verifica il passaggio dallo stato solido vetroso a quello gommoso, in cui sono permessi i movimenti di contorsione e rotazione all'interno della catena polimerica. Si manifesta come una variazione endoterma della linea di base ed il valore di T_g è determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associata alla transizione (Figura 3.10).

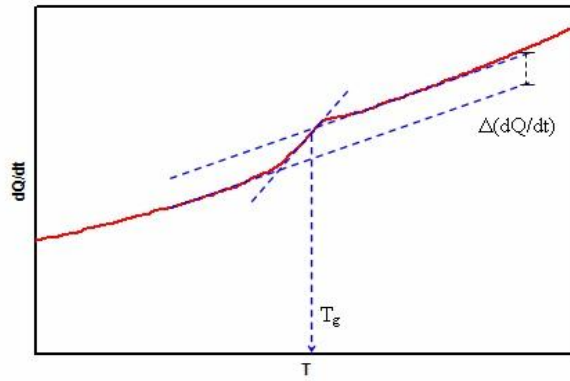


Figura 3.10: Calcolo T_g .

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

$$\Delta c_p = \Delta \left(\frac{dQ}{dT} \right) = \Delta \left(\frac{dQ}{dt} \right) \cdot \left(\frac{dt}{dT} \right)$$

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

La temperatura di fusione (T_m) è una transizione termodinamica di primo ordine, che si presenta come un picco endotermico e costituisce la soglia termica alla quale si verifica il passaggio da polimero solido a polimero fuso (figura 3.11).

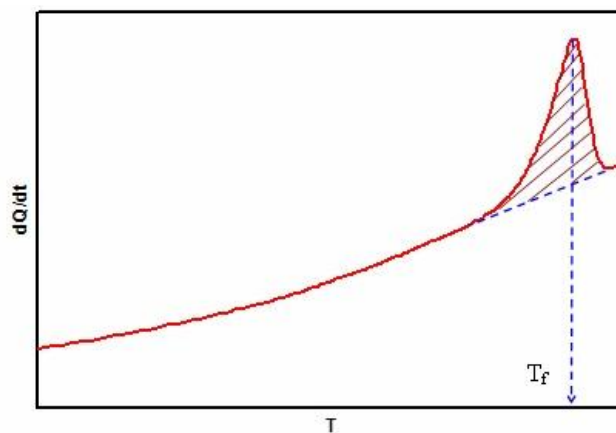


Figura 3.11: Calcolo T_m .

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

Se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale (λ cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in figura 3.12." [12]

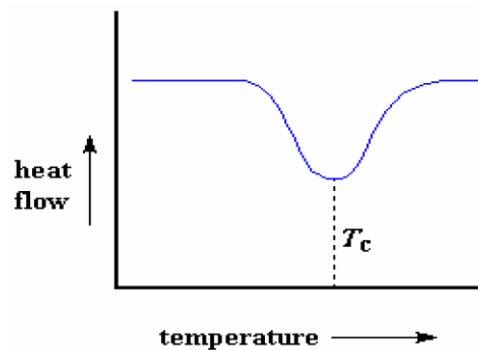


Figura 3.12: Calcolo T_c .

Le analisi sono state effettuate eseguendo diversi scan in successione:

- **I scansione:** il polimero viene raffreddato fino a -30°C , viene quindi riscaldato a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una temperatura di 40°C superiore alla T di fusione.
- **II scansione:** il polimero fuso viene mantenuto alla T impostata per 5 minuti, poi viene bruscamente raffreddato ($100^\circ\text{C}/\text{min}$) a -30°C per limitare il più possibile la cristallizzazione.
- **III scansione:** Viene quindi eseguito un secondo riscaldamento a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ fino a raggiungere una T di 40°C superiore alla T di fusione del polimero che sta venendo analizzato.

-Analisi termogravimetrica (TGA)

"Attraverso l'analisi termogravimetrica si ottengono informazioni sia sulla cinetica del processo di decomposizione che sulla stabilità termica del materiale. Tali informazioni sono di fondamentale importanza per definire il valore di temperatura che non deve

essere oltrepassato nel trattamento del polimero, per non incorrere nella sua degradazione.

La tecnica si avvale nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando è sottoposto ad un graduale aumento di temperatura, in atmosfera controllata (N_2 , O_2 , aria). I cambiamenti di peso sono dovuti a perdite di sostanze volatili in seguito a processi fisici o chimici che modificano la natura del composto. Nel caso dei polimeri, i prodotti di decomposizione sono CO_2 e acqua.

La curva termogravimetrica per un polimero ha l'andamento tipico illustrato in figura 3.13. Nel presente lavoro di tesi è stata considerata la temperatura a cui corrisponde la perdita di peso pari al 5% ($T_{5\%loss}$).

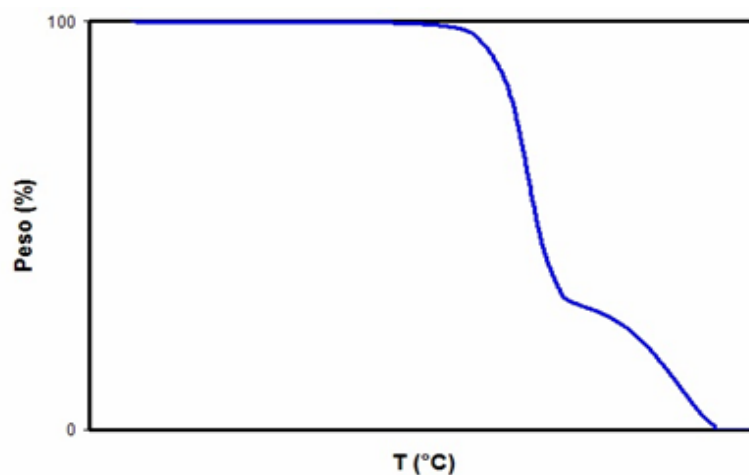


Figura 3.13: Curva Termogravimetrica.

Le prove sono state condotte in atmosfera di azoto su campioni di 5 mg, riscaldati alla velocità di $10^{\circ}C/min$, in un intervallo di temperature tra 60 e $850^{\circ}C$, utilizzando la bilancia termogravimetrica PerkinElmer TGA4000." [12]

3.7 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE TRAMITE ANALISI DIFFRATTOMETRICA AI RAGGI X (WAXS)

"La determinazione della struttura di sistemi molecolari viene effettuata attraverso l'uso di metodologie notevolmente diversificate, quali l'assorbimento UV, il dicroismo circolare e la spettroscopia vibrazionale IR. Attualmente le metodologie più utilizzate per

definire i parametri molecolari e strutturali sono la risonanza magnetica nucleare NMR e la diffrazione a Raggi X (WAXS). Quest'ultima tecnica è utilizzata generalmente per la determinazione delle tensioni residue nei materiali metallici, e per la comprensione delle funzioni e dei meccanismi molecolari. Infatti, l'analisi WAXS studia e misura gli effetti d'interazione tra un fascio di Raggi X e la materia cristallina o policristallina. Questo permette, tramite un'analisi non distruttiva, la determinazione della struttura del materiale in esame, attraverso l'osservazione sia degli aspetti costituzionali, cioè il modo in cui gli atomi sono interconnessi tra loro facendo distinzione tra legami semplici e multipli, che configurazionali, indicando i diversi possibili arrangiamenti spaziali degli atomi. Attraverso la diffrazione si riesce a determinare in modo non ambiguo la struttura completa corrispondente alla conformazione in un minimo energetico.

L'analisi è condotta attraverso l'impiego di un diffrattometro, che tramite direccionamento della radiazione su un cristallo, permette di diffonderla elasticamente dagli elettroni in tutte le direzioni (figura 3.14). Il principio di funzionamento di tale tecnica si basa sulla Legge di Bragg:

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

che descrive l'interazione tra la radiazione incidente e il cristallo e permette, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase di ricavare la distanza di legame d imponendo λ e misurando θ .

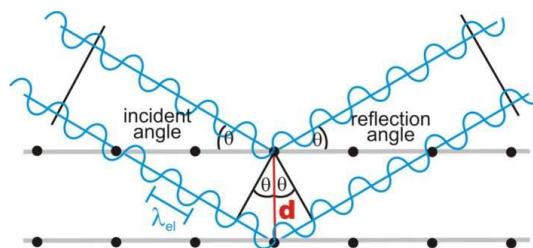


Figura 3.14: Legge di Bragg.

Attraverso tale analisi, si riescono ad ottenere quindi le seguenti informazioni:

- Determinazione di strutture molecolari
- Studio della dinamica in stato solido
- Analisi del legame chimico
- Studi di transizione di fase e polimorfismo.

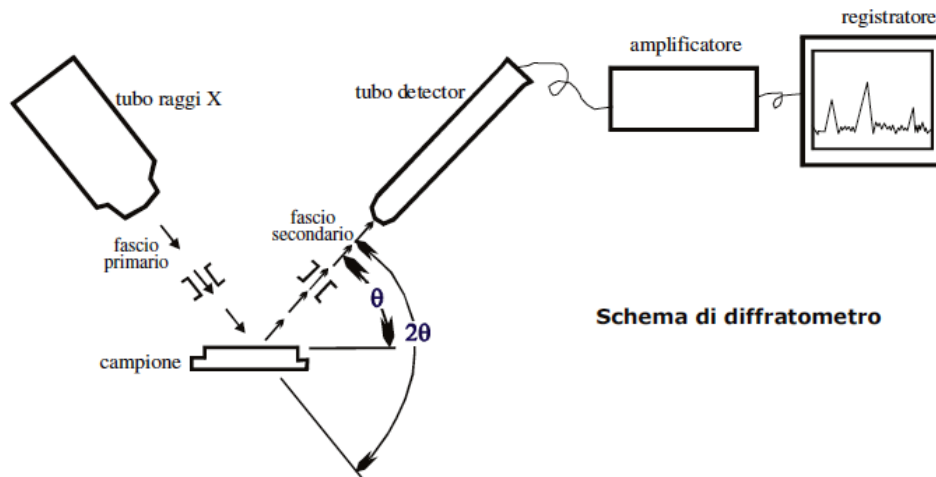


Figura 3.15: Schema di funzionamento di un diffrattometro.

L'analisi WAXS è stata condotta mediante diffrattometro X'PertProPANalytical (figura 3.15) che utilizza la lunghezza d'onda della radiazione $K\alpha$ del rame ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), ed è dotato di detector veloce a stato solido X'Celerator. È stato esplorato l'intervallo 2θ da 5 a 60° con uno passo di 0.1° e tempo di conteggio di 100 secondi per punto. L'indice di cristallinità (χ_c) è stato calcolato dai diagrammi di diffrazione facendo il rapporto tra l'area dovuta alla frazione di materiale cristallino (A_c) e l'area totale sottostante il profilo (A_t), $\chi_c = A_c/A_t$, tenendo conto della radiazione diffusa. A_c è stata ottenuta sottraendo al profilo osservato la curva dovuta alla diffusione del materiale amorfo. In tutte le analisi, lo scattering incoerente è stato tenuto in considerazione. Si è altresì valutato l'allargamento del riflesso 110/200 ($2\theta = 16.7^\circ$) attraverso l'equazione di Scherrer: $L_{110} = K\lambda / b_{1/2}\cos\theta$ dove λ è la lunghezza d'onda, θ l'angolo di diffrazione and K una costante dipendente dall'habitat del cristallo (scelta pari 1.0). Per tenere conto dell'allargamento dei riflessi di natura strumentale si è fatto riferimento al riflesso 111 dello standard di silicone." [12]

3.8 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE TENSILI

"Le misure di resistenza a trazione vengono impiegate per studiare il comportamento dei materiali polimerici in presenza di sollecitazioni meccaniche.

Quando un materiale è soggetto a una forza di trazione, subisce una deformazione. Se il materiale ritorna alle sue dimensioni originali dopo che è stata rimossa la forza, si dice

che ha subito una deformazione elastica. L'entità di deformazione elastica che un materiale polimerico può tollerare dipende dalla sua struttura chimica, poiché durante la deformazione elastica le catene polimeriche vengono modificate rispetto alla loro posizione originaria. Quando la forza che agisce sul materiale deformandolo elasticamente è rimossa, le catene polimeriche ritornano alla loro posizione originale e il materiale assume nuovamente la sua forma iniziale. Se il materiale viene deformato tanto da non poter recuperare completamente le sue dimensioni originali, si dice che ha subito una deformazione plastica. Durante tale deformazione le catene polimeriche sono spostate permanentemente dalla loro posizione originale per assumere nuove posizioni reticolari. L'attitudine di alcuni materiali polimerici a essere deformati plasticamente senza rompersi è una delle più utili proprietà tecnologiche. Ad esempio, nel processo di stampaggio, il materiale riuscirebbe a resistere senza subire rottura. La prova di trazione e la corrispondente registrazione della curva sforzo-deformazione (stress-strain), consente di valutare la resistenza meccanica di tali materiali. In tale prova il campione è tirato sino a rottura in un tempo breve e a una velocità costante. La forza che agisce sul campione è registrata assieme alla corrispondente deformazione.

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

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

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

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

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

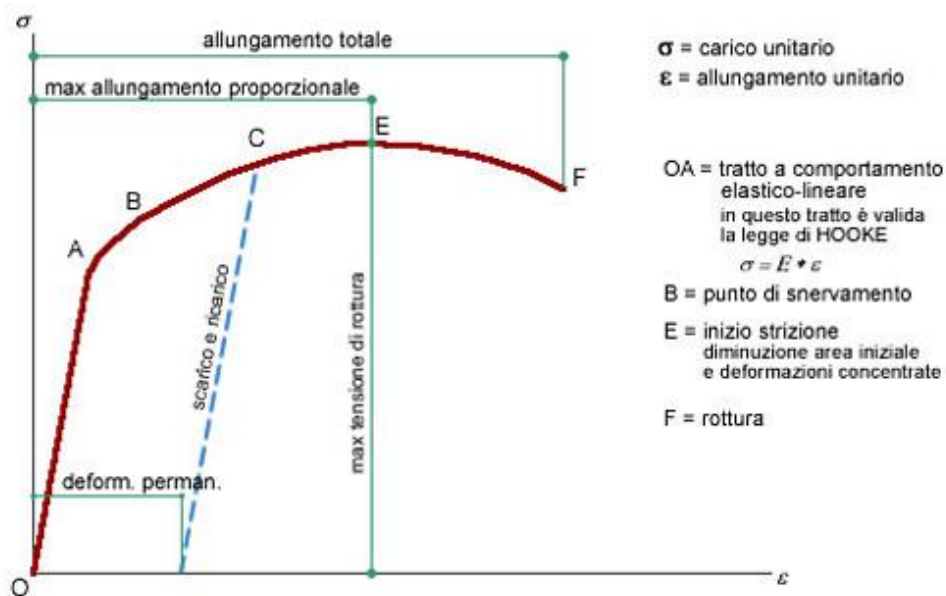


Figura 3.16: Tipica curva sforzo-deformazione.

La prima parte di questa curva è sempre lineare: il materiale segue dunque, fino ad un certo punto chiamato limite elastico, la legge di Hooke:

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

in cui la costante di proporzionalità E è il modulo di Young, che corrisponde alla pendenza del tratto iniziale rettilineo della curva. All'aumentare della deformazione si arriva ad un punto, detto di snervamento, in cui la deformazione permane anche quando il carico viene rimosso, a causa dello scorrimento dei piani reticolari. Il materiale subisce perciò una deformazione permanente. Dall'area sottesa alla curva è possibile inoltre valutare la tenacità, che è una misura dell'energia necessaria per rompere il materiale. È necessario ricordare che i dati ottenuti risentono, oltre che del materiale utilizzato nel test, anche delle condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, e delle condizioni sperimentali, come velocità di scorrimento, forma e dimensioni provini.

Le proprietà meccaniche che si possono ricavare da una prova di trazione sono:

- modulo di elasticità
- carico di snervamento e corrispondente allungamento percentuale
- carico di rottura
- allungamento percentuale a rottura
- tenacità

Modulo di elasticità (E): è il rapporto tra il valore dello sforzo (σ) e della deformazione (ε) registrato nella prima parte della prova di trazione, quando il materiale viene deformato elasticamente. Questo significa che se la forza applicata viene tolta, il provino tornerà alla sua lunghezza iniziale. I materiali polimerici mostrano una relazione lineare tra lo sforzo e la deformazione nella regione a comportamento elastico del diagramma sforzo-deformazione. Il modulo di elasticità E è legato alle forze di legame tra gli atomi. Più alto è tale valore, più rigido e meno flessibile è il materiale.

Carico di snervamento (σ^y) e allungamento percentuale (ε^y): il carico di snervamento è una grandezza molto importante per la progettazione di un materiale poiché rappresenta la sollecitazione al di sopra della quale nel materiale si manifestano significative deformazioni plastiche. Non appena viene raggiunto tale valore, qualsiasi altra deformazione subita dal materiale rientra nel campo plastico. Automaticamente viene determinata la percentuale di allungamento al valore di snervamento.

Carico di rottura (σ^B): il carico di rottura è il massimo valore di resistenza raggiunto nel diagramma sforzo-deformazione. Superato tale carico si manifesta sul provino un restringimento localizzato della sezione (strizione). Conseguentemente lo sforzo nominale diminuisce all'aumentare della deformazione fino al sopraggiungere della rottura, in quanto esso viene calcolato in riferimento alla sezione iniziale del provino e non a quella effettiva. Più il materiale è duttile più sul provino sarà evidente la strizione prima della rottura e quindi maggiore sarà la diminuzione dello sforzo nominale nella curva sforzo-deformazione dopo il raggiungimento del valore massimo. Il carico di rottura (σ^B) non è molto usato nella progettazione dei materiali perché prima che sopraggiunga si verifica su di essi troppa deformazione plastica. Tuttavia può dare importanti informazioni sulla eventuale presenza di difetti nel materiale. Ad esempio, la presenza di porosità può infatti causare un abbassamento del carico di rottura rispetto ai valori normali.

Allungamento percentuale (ε^B): l'entità dell'allungamento che un provino subisce durante la prova di trazione fornisce un valore della duttilità di un materiale e in genere viene espressa come allungamento percentuale. In generale, più elevata è la duttilità (cioè più deformabile è il materiale) più è elevato il valore dell'allungamento percentuale. E' un parametro di grande importanza tecnologica non solo per la misura della duttilità, ma anche come indice della qualità del materiale. Se sono presenti delle porosità o il materiale è stato danneggiato da un surriscaldamento, l'allungamento percentuale sul provino può diminuire rispetto al normale.

Rottura del materiale: la rottura è la separazione in due o più parti di un solido sollecitato. In generale la rottura dei materiali può essere classificata in duttile o fragile, ma può essere anche mista, cioè un insieme delle due. La rottura duttile avviene dopo una estesa deformazione plastica ed è caratterizzata da basse velocità di propagazione della rottura. La rottura fragile, invece, si propaga velocemente, con corrispondente deformazione plastica molto limitata. La rottura fragile è correlata alla struttura cristallina del materiale. Infatti, più il materiale è cristallino, più la rottura è di tipo fragile a causa del limitato numero di piani di scorrimento.

Le prove meccaniche sono state condotte utilizzando un dinamometro Instron 4465 con cella di carico 100 N. Lo strumento è costituito da una struttura rigida di base e una traversa mobile posta nella parte superiore. I polimeri, di dimensioni 10x35mm vengono fissati e l'applicazione del carico è effettuata tramite il movimento verso l'alto della struttura superiore. La forza impressa è misurata dalla cella di carico, mentre l'allungamento viene determinato in base alla distanza percorsa dalla traversa mobile. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente con velocità pari a 5 mm/min. Per ogni campione sono state effettuate misure su 6 provini diversi e il modulo elastico, calcolato dalla pendenza del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione ottenuta, è stato riportato come valore medio delle sei prove." [12]

Le misure meccaniche stress-strain sono state eseguite utilizzando il Texture della Zwick/Roell.

I campioni di film, delle dimensioni di 50 mm x 5 mm (altezza x larghezza), sono stati posti fra due morsetti in gomma. La distanza tra i morsetti è stata fissata pari a 23 mm. Lo spessore dei campioni è stato determinato con il misuratore digitale.

I parametri utilizzati per seguire le misure stress-strain sono:

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

3.9 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' BARRIERA TRAMITE MISURE DI PERMEABILITA' A DIVERSI TIPI DI GAS

"Le misure di permeabilità consistono nello studiare il comportamento di un materiale nel lasciarsi attraversare o meno da un determinato gas.

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

I gas utilizzati per questa prova sono: anidride carbonica, ossigeno, azoto" [12] ed etilene (C₂H₄).

"Le prove sono state fatte con questi gas perché essi sono presenti nell'atmosfera e quindi a contatto sia con la confezione, sia a contatto con l'alimento. Ad esempio l'azoto è usato per aumentare la conservazione dei cibi perché se all'interno dell'imballaggio entrasse ossigeno, s'instaurerebbero reazioni di ossidazione conferendo al cibo un odore sgradevole oltre a farlo marcire.

L'anidride carbonica e l'ossigeno sono presenti all'esterno della confezione e per tanto si deve cercare impedire il passaggio di questi gas all'interno della confezione per frenare il degrado del cibo."[12]

Si è analizzata anche la permeabilità all'etilene in quanto questa molecola, è un ormone prodotto dagli organismi vegetali che ne stimola la maturazione[33].

"Procedura per la prova

1) Misura dello spessore del film

Mediante utilizzo di un misuratore digitale modello DMG Sample Thickness tester, collegato ad un computer, si misura lo spessore del film poiché esso è un parametro necessario per le misure di permeabilità. I risultati della misura sono mostrati sia in forma digitale sul display che graficamente al computer.

Una volta poggiato lo strumento sul film, la lettura è fatta due volte in un secondo. E' registrato un valore minimo, massimo e medio di una serie di misure. I risultati riportati sono una media di dieci test sperimentali eseguiti in dieci differenti punti della superficie

del materiale polimerico a temperatura ambiente. Tale misurazione è eseguita per cinque volte, quindi in totale sono eseguite cinquanta misure su ogni campione di film plastico fornito.

Il campione non richiede un pre-trattamento se non l'utilizzo di guanti per non sporcare la superficie del film con le mani.

2) Misure permeabilità dei film ai gas

Le misure di permeabilità sono state eseguite utilizzando il Permeabilmetro modello GDP-C della BruggerFeinmechanik, metodo manometrico (ISO 15 105-1, ASTM D1434, Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting; BruggerFeinmechanik GmbH. Gas Permeability Testing Manual, Registergericht München HRB 77020).

I campioni in esame, sotto forma di film, sono stati analizzati senza pre-trattamento e analizzati alla temperatura scelta di 22°C. Sui campioni sono eseguite una serie di misure, da un minimo di tre a un massimo di sei, secondo il campione in esame in modo tale da ottenere dei dati riproducibili.

Lo strumento è stato calibrato dal tecnico specializzato utilizzando un campione di polietilene tereftalato (PET) puro di spessore pari a 100 micron.

Per eseguire l'analisi, un campione di film della dimensione di circa 12x12 cm, è posto tra la parte superiore e la parte inferiore delle celle di permeazione. E' così determinato il *Gas Transmission Rate (GTR)*, cioè il valore della permeabilità al gas espresso in cm^3/m^2 d bar, valutando l'incremento di pressione in relazione al tempo e al volume del dispositivo. L'unità di misura *d* sta ad indicare la durata della prova cioè *day*. Invece *bar* indica la pressione (1 atm corrisponde a 1,01325 bar).

L'incremento di pressione durante il test è calcolato e mostrato tramite utilizzo di un computer esterno collegato allo strumento.

Oltre al valore della permeabilità può essere misurato il *time lag* (in secondi), la *costante di diffusione (D)* del gas attraverso il film (in cm^2/sec) e la *solubilità (S)* del gas nel film (in cm^3/cm^2 bar). Tali valori non sempre si riescono ad avere poiché correlati al tipo di campione in esame. In particolare, se si riesce ad avere una misura del time lag, i valori di D e S si riescono a calcolare altrimenti si ha solo il valore di GTR.

I gas usati nella misura sono secchi, 0% RH, e puri.

Il gas transmission rate (GTR), da un'indicazione della permeabilità del film. Maggiore è tale valore, più permeabile ai gas è il film. Rappresenta inoltre la quantità di gas che attraversa una superficie unitaria di un dato spessore sotto una data differenza di pressione parziale nell'unità di tempo.

La solubilità (S), esprime la solubilità in volume di gas disciolto nell'unità di volume del materiale polimerico per unità di pressione parziale. Si determinano le modalità d'adsorbimento del permeante nel mezzo permeabile.

In base alla seconda legge di Fick, S è indipendente dalla concentrazione del gas sulle due facce del polimero (e quindi è indipendente dalla differenza di pressione tra le due facce).

Il coefficiente di diffusione (D), espresso come quadrato di una lunghezza per unità di tempo, determina come le molecole di permeante (gas) diffondono attraverso lo spessore del materiale permeato (film). Esprime quindi la velocità che ha il gas test a diffondere attraverso il materiale polimerico e si mantiene praticamente costante aumentando leggermente all'aumentare della temperatura. In effetti tale parametro è fortemente correlato alle caratteristiche del materiale (struttura del polimero).

Il time lag è il tempo di ritardo cioè il tempo necessario affinché il processo della diffusione arrivi a regime. Inizialmente il rapporto quantità permeata/tempo, non è costante ma aumenta progressivamente nel cosiddetto "tempo di ritardo". Quando si è arrivati a regime, la permeazione prosegue con velocità costante ed è in queste condizioni che si derivano i parametri di caratterizzazione delle proprietà diffusionali dei materiali. La determinazione sperimentale del time lag rappresenta quindi un modo per stimare il coefficiente di diffusione D e il coefficiente di solubilità S."[12]

3.10 CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' DI BIODEGRADABILITA' TRAMITE PROVE IN COMPOST

Le prove di biodegradabilità dei polimeri ottenuti sono stati eseguiti in laboratorio utilizzando del compost gentilmente fornito dalla società “Nuova Geovis S.p.A.” - Gruppo HERA di Sant’Agata Bolognese (BO) che gestisce lo smaltimento dei rifiuti.

I campioni sono stati realizzati tagliando in quadrati di circa 2 cm x 2 dei film stampati con la pressa idraulica. Il peso di questi campioni è compreso tra i 30 e 90 mg.

I campioni sono stati collocati all'interno di vasetti in cui era stato messo uno strato di compost. Sopra il campione, posizionato al centro del barattolo, è stato posto un ulteriore strato di compost. Si sono aggiunti quindi 10 ml di acqua e i barattoli sono stati chiusi avvitando parzialmente il tappo di plastica e quindi etichettati.

I barattoli così preparati sono stati collocati in un bagno (vedi figura 3.17) di acqua distillata a temperatura costante di 60°C e con umidità relativa del 100%.



Figura 3.17: Bagno di termostatazione e con umidità controllata per le prove di compostaggio

Dopo ogni prelievo, nei restanti campioni del bagno sono stati ulteriormente aggiunti 10 ml di acqua distillata.

I prelievi sono stati effettuati tenendo conto dell'andamento della degradazione. Per tutti i film si sono eseguite due prove per ogni tempo di prelievo, in modo da avere una più

corretta statistica del risultato finale. Il numero di prelievi finale è stato di tre: dopo 21 giorni dalla posa dei barattoli nel bagno termostato, dopo 35 giorni e dopo 62 giorni. Il compost maturo ha una consistenza simile al terriccio e un odore analogo al pattume. La temperatura e l'umidità sono controllate periodicamente, ogni volta che la quantità di acqua distillata nel bagno è risultata scarsa ne è stata aggiunta altra per mantenere il livello di acqua costante, affinché lo fosse anche la temperatura all'interno dei vasetti.

3.11 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA TRAMITE MICROSCOPIA A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM)

I campioni ottenuti dalle prove di compostaggio sono stati recuperati e analizzati tramite microscopia a scansione elettronica.

I campioni, frammenti del film polimerico, sono stati fissati su supporti di alluminio, chiamati stub.

Come adesivo si è usato un nastro adesivo a base grafite, che possiede le caratteristiche di conduttività adatte all'esecuzione della prova. Sul provino così realizzato è stato disposto un sottile strato di oro tramite "sputtering" in vuoto, sempre per avere a conduttività adeguata per esecuzione della prova. Per la deposizione di oro è stato usato un metallizzatore Emitech K550 (Quorum Technologies, UK).

L'analisi è stata condotta con un microscopio elettronico a scansione Philips 515 (Philips, Olanda), utilizzando una tensione di 15 keV e ingrandimenti di 1000x.

3.12 DETERMINAZIONE DELL'ANGOLO DI CONTATTO

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

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica definita come l'angolo compreso tra il solido e la tangente formata dal profilo della goccia nel punto di contatto. Deponendo una goccia di un liquido sulla superficie liscia di un solido, a seconda della bagnabilità del liquido nei confronti di quel solido, la goccia formerà un determinato angolo di contatto con il solido. Per convenzione si definiscono idrofobiche le superfici aventi un angolo di contatto con l'acqua maggiore di 90°C, idrofiliche le superfici con angoli minori di 90°C.

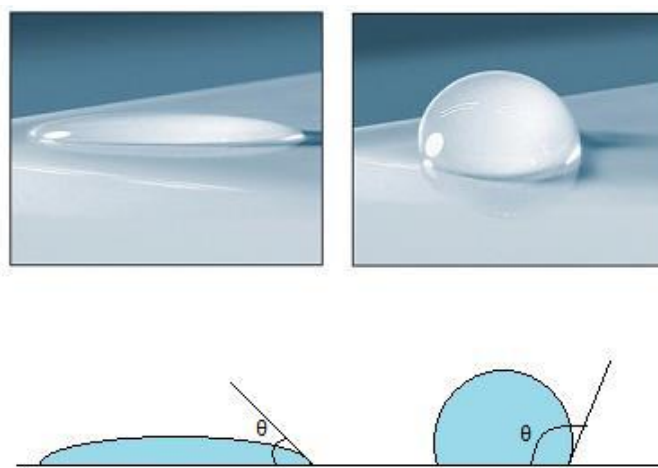


Figura 3.18: Correlazione bagnabilità superficiale-angolo di contatto: elevata bagnabilità per $\theta < 90^\circ$, ridotta bagnabilità per $\theta > 90^\circ$.

Tenendo conto di questa definizione, l'angolo di contatto che si determina tra una certa superficie solida e il profilo della goccia di liquido corrisponde alla configurazione che minimizza l'energia libera superficiale del sistema, ed è, infatti, fisicamente descritto dalla legge di Young, la quale corrisponde al bilancio delle forze orizzontali agenti su una goccia di volume trascurabile deposta su una superficie ideale (Gene Whyman *et al*, 2008):

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

Le misure dell'angolo di contatto sono state effettuate mediante lo strumento DAS 03, formato da un banco ottico costituito da una sorgente di luce ad intensità regolabile, una telecamera digitale dotata di zoom ottico con funzione di rivelatore (in quanto riprende la caduta e la deposizione della goccia sul campione) e da un piatto portacampione mobile interposto tra le due. Sopra al portacampione è installato un sistema dosatore del liquido ad elevata precisione, comandato elettronicamente. La telecamera è interfacciata con un software in grado di acquisire ed analizzare l'immagine. Il software gestisce algoritmi con cui, tramite un calcolo ad approssimazioni successive, è possibile ottenere il profilo della goccia che meglio si adatta al contorno reale ottenuto dall'immagine. In base a tale profilo, sfruttando gli strumenti forniti dal software, si procede alla stima dell'angolo di contatto tracciando la retta tangente al profilo della goccia nel suo punto di contatto con il solido.

I campioni da analizzare sono stati precedentemente sottoposti a una serie di lavaggi consecutivi con una soluzione al 70% v/v EtOH/H₂O e con acqua distillata, per rimuovere eventuali residui grassi dalla superficie, ed essiccati sotto vuoto, a temperatura

ambiente, per mezzo di P_2O_5 . Per ogni campione sono state depositate 5 gocce di acqua deionizzata da 4 μL ciascuna, ad una velocità di 100 $\mu\text{L}/\text{min}$, in punti del provino sempre diversi, al fine di evitare il contatto con superfici già bagnate. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente. I dati di angolo di contatto per ogni provino sono espressi come valori medi ricavati dalle 5 misure \pm deviazione standard."[48]

CAPITOLO 4:

RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione effettuate sul poli(butilene 2,5-furanoato) PBF e sui suoi copolimeri statistici poli(butilenefuranoato-*co*-diglicolato) PBF_xPBDG_y , sintetizzati secondo le metodologie descritte nel Capitolo 3; x e y rappresentano rispettivamente la percentuale in moli di PBF e PBDG nei polimeri finali ad elevato peso molecolare.

4.1 CARATTERIZZAZIONE MOLECOLARE

I polimeri ottenuti si caratterizzano per avere un colore giallo scuro, simile al miele. Al tatto risultano via via meno duri quanto più aumenta la percentuale di acido diglicolico.

La struttura chimica e la composizione effettiva, così come il grado di statisticità b , sono stati determinati tramite analisi 1H -NMR. Lo spettro ottenuto è risultato coerente con la struttura prevista, permettendo di escludere la presenza di reazioni secondarie durante la polimerizzazione.

Lo spettro in figura 4.1 mostra, a titolo di esempio, i segnali caratteristici del copolimero $P(BF_{60}BDG_{40})$. A δ 11.60 ppm si registra il segnale dei protoni aromatici dell'anello furanico (c). I metileni corrispondenti alla *co*-unità diglicolica sono rappresentati dal singoletto intorno a δ 8.60 ppm (f), che cadono molto vicini al segnale corrispondente ai protoni in α all'ossigeno estereo dei segmenti BDG (d), mentre i segnali dei protoni in α all'ossigeno estereo dei segmenti BF (a) cadono a campi leggermente più bassi: $\delta=8.80$ ppm. Nella zona compresa tra 6.05 e 6.30 ppm si trovano invece i segnali ascrivibili ai metileni interni alla sub-unità glicolica (b,e). Dall'intensità relativa dei segnali b ed e si è calcolata la composizione effettiva oltre che il grado di statisticità b .

Nel copolimero, come evidenziato dall'insero in figura 4.1, oltre al picco relativo ai protoni metilenici b delle unità glicoliche dei segmenti BF, indicati con F-F, e a quelli dei protoni metilenici e delle unità glicoliche dei segmenti BDG, indicati con DG-DG, c'è anche un picco corrispondenti alle forme miste. Queste ultime sono indicate con le sigle F-DG e DG-F.

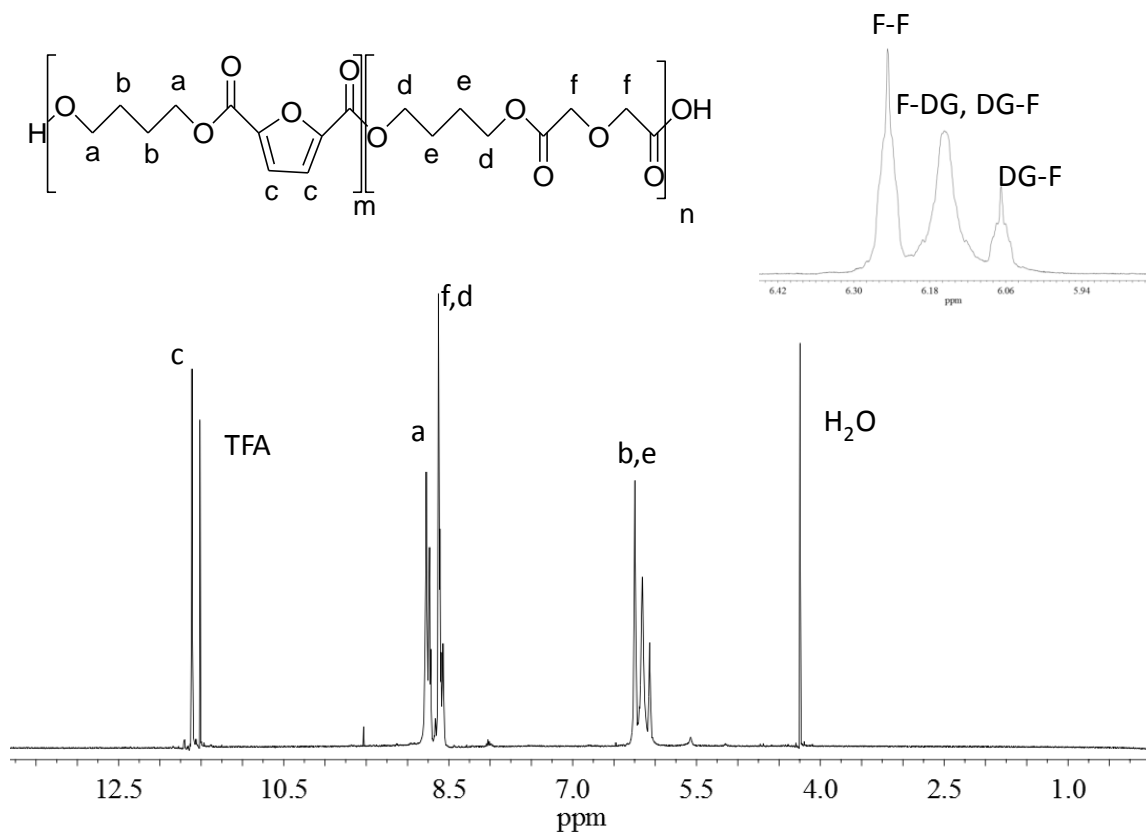


Figura 4.1: Spettro $^1\text{H-NMR}$ (400MHz) del copolimero $\text{P}(\text{BF}_{60}\text{BDG}_{40})$ con assegnazione dei picchi ed espansione della zona tra 6.5 e 5.9 ppm.

Il grado di statisticità b è definito come:

$$b = P_{F-DG} + P_{DG-F}$$

mentre P_{F-DG} e P_{DG-F} corrispondono rispettivamente a:

$$P_{F-DG} = \frac{(I_{F-DG} + I_{DG-F})/2}{(I_{F-DG} + I_{DG-F})/2 + I_{FF}}$$

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

dove P_{F-DG} e P_{DG-F} sono, rispettivamente, la probabilità di trovare un'unità F vicino ad un'unità DG e la probabilità di trovare un'unità DG vicino ad unità F . I_{F-DG} , I_{DG-F} , I_{F-F} e I_{DG-DG} rappresentano l'integrale dell'aria sottesa ai picchi relativi alle varie combinazioni $F-DG$, $DG-F$, $F-F$ e $DG-DG$.

Il grado di randomizzazione b è uguale a 1 per i copolimeri statistici, vale 2 per i copolimeri alternati, ed è compreso tra 0 e 1 per i copolimeri a blocchi.

Polimeri	I.V. (dl/g)	BF (mol%)	BDG (mol%)	b (grado statisticità)	WCA (°)	Thickness (μm)
PBF	0.621	100	0	-	89 \pm 2	152 \pm 0.0
P(BF₉₀BDG₁₀)	0.572	87	13	0.93	85 \pm 3	140 \pm 2.0
P(BF₈₀BDG₂₀)	0.557	79	21	0.91	85 \pm 2	161 \pm 10.0
P(BF₇₀BDG₃₀)	0.545	69	31	0.95	73 \pm 3	138 \pm 12.0
P(BF₆₀BDG₄₀)	0.521	60	40	0.97	75 \pm 3	174 \pm 7.0

Tabella 4.1: Composizione effettiva dei polimeri e grado di randomizzazione

La tabella 4.1 riporta i valori di b ottenuti per tutti i campioni in esame. In tutti i casi, esso risulta praticamente unitario, indicando la natura statistica dei copolimeri sintetizzati.

Sempre facendo riferimento agli integrali dei picchi della zona tra 6.05 e 6.30 ppm, si è calcolata anche la composizione effettiva dei copolimeri P(BF_xBDG_y).

Le percentuali molari di PBF (X_{BF}) e PBDG (X_{BDG}) si ottengono dalle seguenti formule:

$$X_{BF} = \frac{(I_{F-DG} + I_{DG-F})/2 + I_{FF}}{(I_{F-DG} + I_{DG-F})/2 + I_{FF} + I_{DG-DG}}$$

$$X_{BDG} = \frac{(I_{F-DG} + I_{DG-F})/2 + I_{DG-DG}}{(I_{F-DG} + I_{DG-F})/2 + I_{FF} + I_{DG-DG}}$$

In Tabella 4.1 sono riportate le composizioni effettive. Com'è possibile notare esse risultano molto vicine a quelle di alimentazione.

I campioni sintetizzati non sono risultati solubili nei solventi comunemente usati come eluenti per la determinazione del peso molecolare tramite tecniche cromatografiche. Si è pertanto valutato la viscosità intrinseca degli stessi, tramite misure di viscosità in soluzione diluita. In tabella 4.1 sono riportati i risultati relativi ad ogni campione. I valori di viscosità ottenuti sono in linea con i dati riportati in letteratura per sistemi a base di PBF con alti pesi molecolari[23].

L'introduzione nella catena di PBF della co-unità diglicolica, e quindi di atomi di ossigeno etero, determina un aumento dell'idrofilicità superficiale, come evidenziato dall'abbassamento dei valori dell'angolo di contatto (tabella 4.1). E' altresì interessante

notare che la diminuzione del valore di angolo di contatto è correlata alla composizione del copolimero, essendo tanto più cospicua quanto maggiore il contenuto di co-unità BDG. Tale diminuzione è infatti da ascrivere alla elettronegatività dell'atomo di ossigeno etero presente nella co-unità BDG.

4.2 CARATTERIZZAZIONE TERMICA

Tramite analisi termogravimetrica (TGA), condotta in atmosfera inerte di azoto, è stata determinata la temperatura di inizio e di massima decomposizione. La conoscenza di tali temperature è di fondamentale importanza, in quanto consente di processare il materiale senza incorrere in problemi legati a processi di degradazione termica.

I copolimeri analizzati hanno mostrato un'ottima stabilità termica, superiore all'omopolimero di riferimento PBF la cui temperatura di inizio decomposizione in ambiente inerte è di 355°C (figura 4.2). Tale incremento di stabilità termica può essere imputato alla maggiore energia del legame C-O rispetto al legame C-C. Si ricordi infatti che tra i vari meccanismi proposti per spiegare il processo di decomposizione termica dei poliesteri vi è la scissione statistica dei legami presenti nella catena macromolecolare, la cui facilità risulta legata alle energie di legame. La perdita di peso è in tutti i casi pari a circa il 90% e avviene in un unico step (figura 4.2).

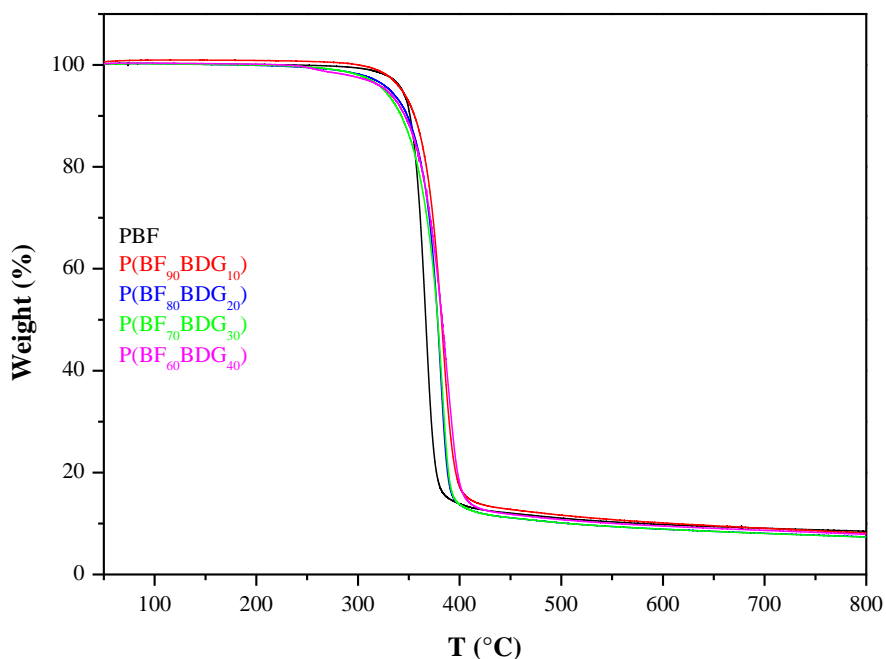


Figura 4.2 Andamento delle curve termogravimetriche

Il comportamento termico dei campioni oggetto della presente Tesi è stato studiato dopo 30 giorni di permanenza a temperatura ambiente dopo stampaggio dal fuso. Questo accorgimento è necessario per uniformare la storia termica dei materiali in esame.

In tabella 4.2 e in figura 4.3 sono riportati rispettivamente i dati e le curve calorimetriche relative alla prima e alla seconda scansione. I tracciati calorimetrici sono tipici di materiali semicristallini: oltre alla variazione della linea di base associata alla transizione vetrosa, si evidenzia un'endoterma di fusione e, per il PBF e il copolimero P(BF₉₀BDG₁₀), anche un'esoterma di cristallizzazione in scansione a una temperatura intermedia. Dai risultati ottenuti è possibile notare come il comportamento di fase dei campioni dipenda molto dal contenuto della co-unità butilene diglicolato. L'effetto della copolimerizzazione è evidente sia sulla temperatura di transizione vetrosa T_g , che sulla temperatura di fusione T_m . Entrambe si abbassano progressivamente all'aumentare del contenuto di co-unità BDG nella catena polimerica. Le unità butilene diglicolato, infatti, impartiscono alla catena macromolecolare del PBF una maggiore mobilità determinando una diminuzione della temperatura di transizione vetrosa. Allo stesso tempo però interferiscono nel processo di ripiegamento delle macromolecole portando alla formazione di strutture cristalline meno perfette rispetto a quelle dell'omopolimero PBF. Questo effetto è rivelato dalla diminuzione della temperatura di fusione e del calore associato al processo, che risulta essere direttamente proporzionale alla percentuale di BDG. Lo spostamento della finestra T_g - T_m verso temperature più basse, ha un forte effetto sul comportamento di fase a temperatura ambiente. In particolare, l'omopolimero PBF e il copolimero P(BF₉₀BDG₁₀) sono caratterizzati da una $T_g > T_{ambe}$ quindi a temperatura ambiente le loro catene sono bloccate nello stato vetroso e non possono ulteriormente evolvere durante il periodo di permanenza a 25°C, previo all'analisi termica. Le curve calorimetriche di prima scansione di questi due campioni presentano oltre alla variazione endotermica della linea di base, associata alla transizione vetrosa, e al picco endotermico di fusione, anche un'esoterma a temperatura intermedia, dovuta alla cristallizzazione delle catene polimeriche che, superata la T_g riescono a cristallizzare in scansione. Il calore associato alla cristallizzazione esoterma è comunque inferiore rispetto all'entalpia di fusione a indicare la natura semicristallina di questi polimeri. I copolimeri con una percentuale molare di BDG superiore al 90%, presentano dei tracciati calorimetrici differenti. In particolare, non si evidenzia la presenza di un picco di cristallizzazione isoterma tra T_g e T_m , probabilmente dovuto al fatto che in questi campioni che a temperatura ambiente si trovano nello stato gommoso, si è già sviluppata

una fase cristallina durante la permanenza a 25°C. Questo effetto si riflette nel valore del calore di fusione (ΔH_m) di questi campioni più alto rispetto a quello ($\Delta H_m - \Delta H_c$) del PBF e del copolimero P(BF₉₀BDG₁₀)(tabella 4.2). I copolimeri con una frazione molare di BDG, $0.80 < X_{BDG} < 0.60$, presentano anche un picco endotermico intorno a 50°C.

I scan									
Polimero	T_{id} (°C)	T_{max} (°C)	T_g (°C)	ΔC_p (J/°C·g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PBF	355	366	35	0.188	87	17	164	32	12(2)
P(BF₉₀BDG₁₀)	366	383	26	0.323	82	24	151	36	5(2)
P(BF₈₀BDG₂₀)	365	380	19	0.220	--	--	140	29	21(3)
P(BF₇₀BDG₃₀)	363	382	12	0.252	--	--	126	23	21(3)
P(BF₆₀BDG₄₀)	364	388	6	0.316	--	--	106	14	18(2)

II scan							
Polimero	T_g (°C)	ΔC_p (J/°C·g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_{cc} (°C)
PBF	35	0.311	104	28	164	32	126
P(BF₉₀BDG₁₀)	26	0.390	95	30	153	31	117
P(BF₈₀BDG₂₀)	19	0.348	94	20	140	21	98
P(BF₇₀BDG₃₀)	11	0.403	94	9	128	10	79
P(BF₆₀BDG₄₀)	6	0.444	--	--	--	--	--

Tabella 4.2: Risultati analisi calorimetria a scansione differenziale.

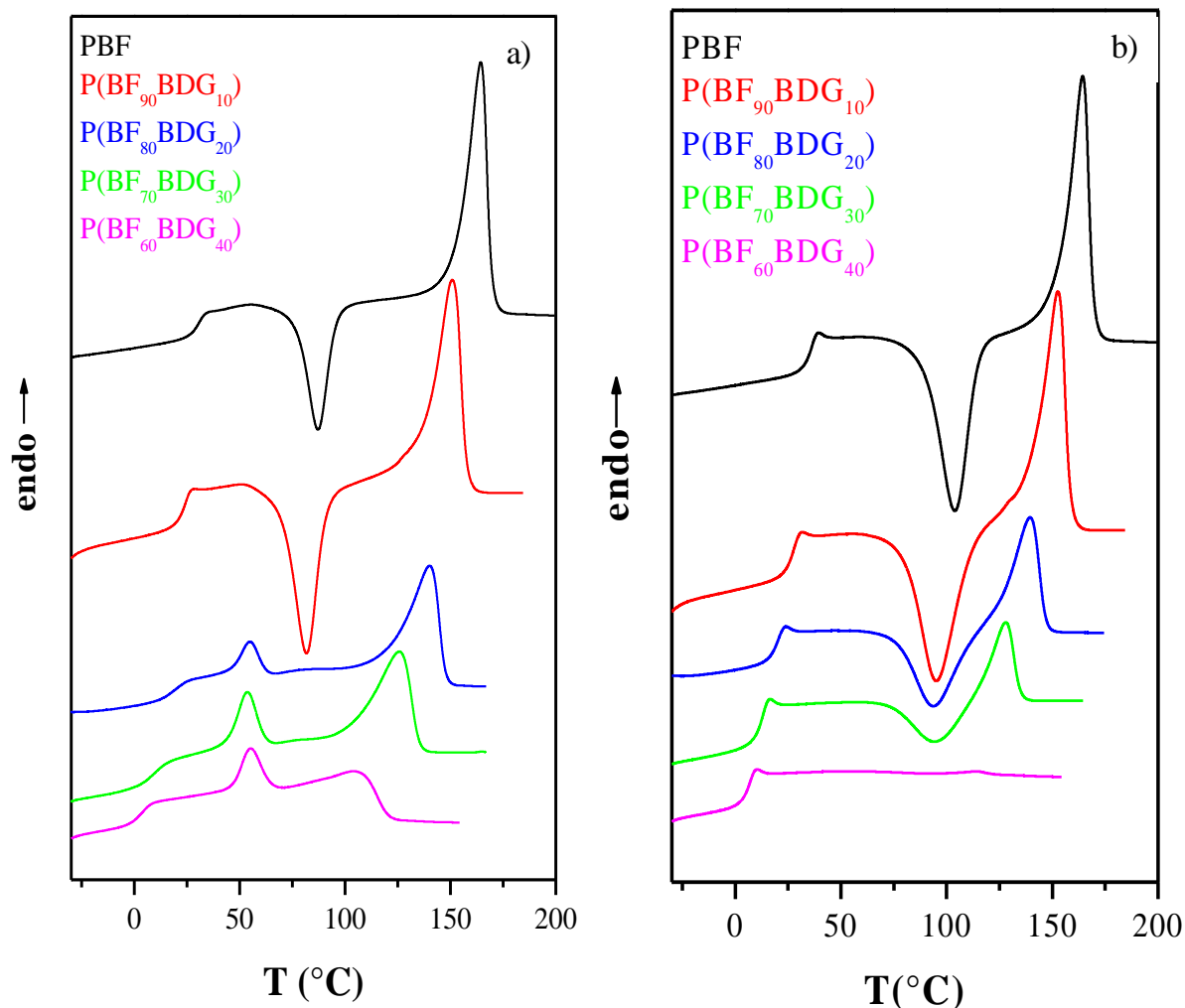


Figura 4.3 a) e b) : Diagrammi analisi calorimetria a scansione differenziale: a)= I scan b)=II scan.

Per studiare l'origine delle endoterme di fusione per i diversi campioni sintetizzati, e quindi il tipo di fase cristallina presente, si è ricorso all'analisi diffrattometrica ai raggi-X (WAXS). I diagrammi di diffrazione dei copolimeri sono riportati in figura 4.4, insieme a quello dell'omopolimero PBF. I profili sono tipici dei materiali semicristallini avendo alcuni riflessi ben evidenti, caratteristici della porzione ordinata del materiale, sovrapposti a una linea di base a campana, dovuta alla presenza di materiale amorfo. Si può osservare come tutti i campioni presentino uno spettro simile, ascrivibile a quello del PBF nella forma cristallina α [19,23,31] caratterizzato dai picchi a 17.70° (2θ) e 24.55° e dai riflessi meno intensi a 10.06° e 22.23° . Ciò consente di affermare che in ogni copolimero è presente la cella cristallina tipica del PBF. La posizione dei riflessi non cambia per effetto della copolimerizzazione a riprova della totale esclusione dei segmenti BDG amorfi dalla fase cristallina di PBF.

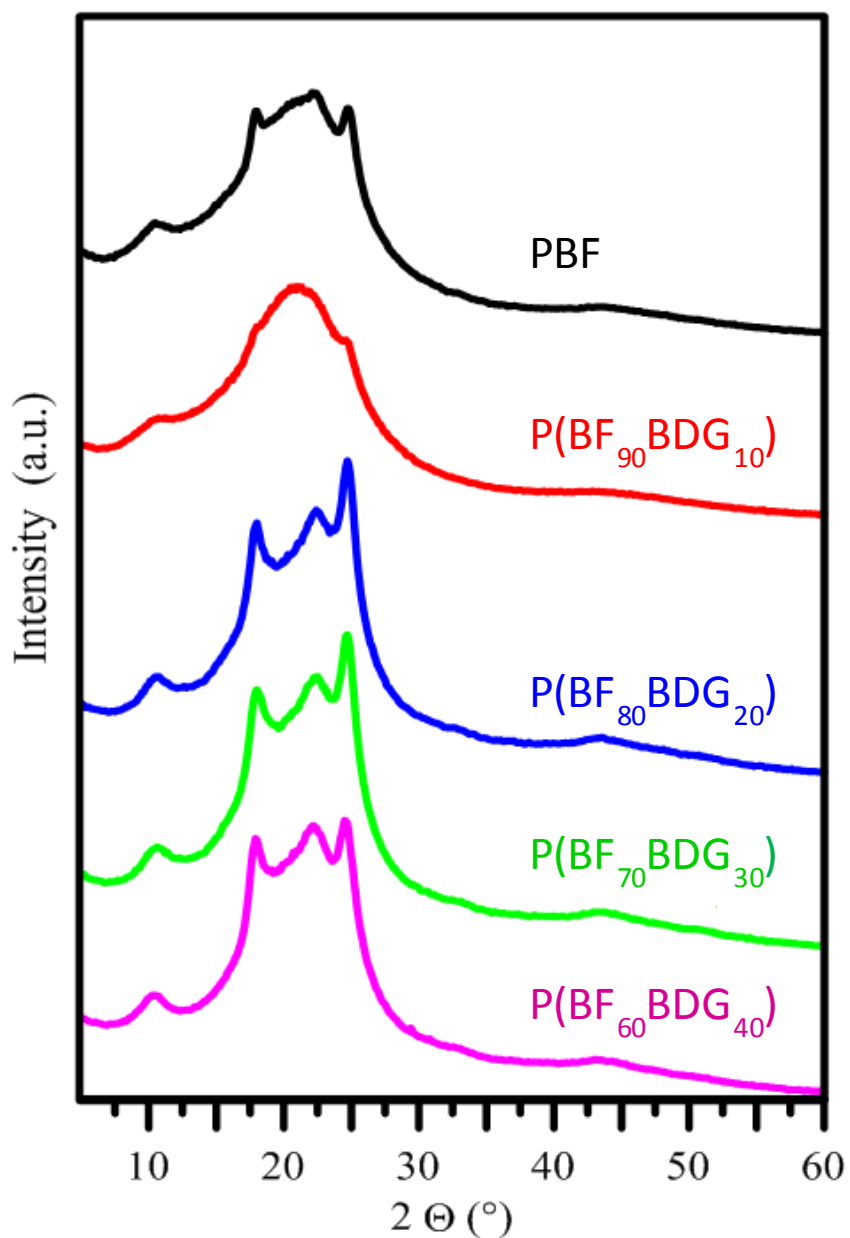


Figura 4.4: Diagrammi di diffrazione dei polimeri.

Polymer	X_c (%)
PBF	12 (2)
P(BF ₉₀ BDG ₁₀)	5(2)
P(BF ₈₀ BDG ₂₀)	21 (3)
P(BF ₇₀ BDG ₃₀)	21 (3)
P(BF ₆₀ BDG ₄₀)	18 (2)

Tabella 4.3: Grado di cristallinità (X_c) dei polimeri determinato tramite analisi diffrattometrica.

Il grado di cristallinità calcolato tramite analisi WAXS per i polimeri in oggetto è riportato in tabella 4.3. E' interessante notare come il PBF e il campione P(BF₉₀BDG₁₀), siano caratterizzati da valori di cristallinità inferiori a quelli degli altri campioni, nonostante questi ultimi contengano una quantità maggiore di co-unità BDG, escluse dal reticolo cristallino. Questo andamento riflette quello già osservato tramite calorimetria, a riprova del fatto che i campioni contenenti una percentuale maggiore di unità BF, e quindi aventi una T_g superiore a T_{amb} , non riescano a cristallizzare ulteriormente dopo lo stampaggio da fuso. L'analisi ai raggi-X non ha evidenziato la presenza di più fasi cristalline, di conseguenza il picco endotermico di prima scansione a 50°C è dovuto probabilmente a cristalli meno perfetti della stessa fase α del PBF, o in alternativa a possibili composti di basso peso molecolare presenti in piccole quantità nei reagenti, che non possono essere eliminati se non tramite purificazione del materiale. Quest'ultima procedura non è stata adottata, poiché ci si è proposti come obiettivo la messa a punto di un processo di sintesi di cui sia economicamente accettabile lo "scale up" industriale. La purificazione per riprecipitazione comporta un forte aumento dei costi dovuti non solo al costo diretto dei solventi, ma anche e soprattutto allo smaltimento degli stessi.

La natura statistica dei copolimeri esaminati, oltre che dal calcolo del grado di statisticità b (tramite NMR), può essere confermata dall'applicabilità dell'equazione di Baur (descritta nel Capitolo 1). In figura 4.5 è riportato l'inverso delle temperature di fusione dei copolimeri studiati (ottenute tramite DSC), in funzione di $-\ln x_c - 2x_c(1-x_c)$, dove x_c è la frazione molare della componente cristallizzabile BF in tutti i copolimeri considerati. Com'è possibile notare, i punti sperimentali risultano bene interpolati dall'equazione di Baur (linea rossa), a riprova della statisticità del sistema copolimerico oggetto del presente lavoro di Tesi.

Tale equazione è nota in letteratura come equazione relativa al modello di esclusione, ovvero è relativa a sistemi copolimerici caratterizzati da una fase cristallina pura del componente cristallizzabile, la co-unità amorfa completamente confinata nella regione amorfa del materiale. L'applicabilità dell'equazione di Baur conferma dunque i risultati ottenuti tramite analisi RX: le co-unità BDG sono completamente rigettate dalla fase cristallina pura di PBF e confinate nelle regioni amorse del polimero.

Dalla equazione è stato inoltre possibile calcolare il ΔH_m° e la T_m° del PBF che sono risultati pari a 19,8 KJ/mol e 184,1°C, in perfetto accordo con i dati riportati in letteratura [31].

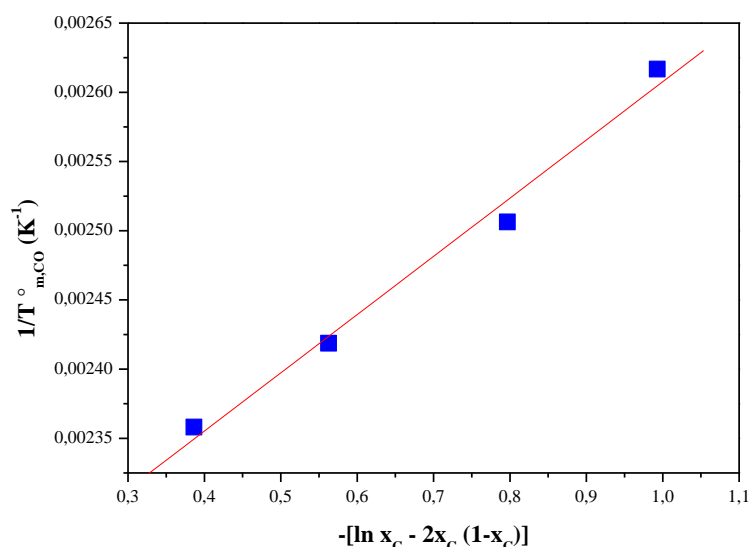


Figura 4.5: Grafico equazione di Baur.

L'effetto della copolimerizzazione sulla fase amorfa è stata ulteriormente indagata analizzando il comportamento termico dei campioni dopo rapido raffreddamento dal fuso ("quenching"). Utilizzando una velocità di raffreddamento superiore alla velocità di cristallizzazione del polimero risulta, infatti, possibile impedirne la completa cristallizzazione; in tal modo si ottiene un materiale con grado di cristallinità sufficientemente basso da permettere di rilevare, in fase di riscaldamento, un fenomeno di transizione vetrosa intenso. Come noto, il fenomeno della transizione vetrosa di un materiale parzialmente cristallino risulta diverso rispetto a quello del materiale analogo completamente amorfo. Sebbene sull'argomento in letteratura siano riportati risultati contrastanti, è comunemente accettato che la cristallinità agisca come punto di reticolazione in una struttura polimerica, riducendo perciò la mobilità delle catene amorphe e quindi alzando il valore di T_g .

Le curve calorimetriche dei campioni sottoposti a quenching sono riportate in figura 4.3b): per quanto concerne il comportamento di fase, dopo tempra tutti i copolimeri risultano amorfi: le catene macromolecolari di tutti i campioni, fatta eccezione per il $P(PF_{60}BDG_{40})$, superata la T_g acquistano sufficiente energia e mobilità da cristallizzare in scansione. Tuttavia essendo il $\Delta H_c \cong \Delta H_m$ i campioni risultano totalmente vetrificati nello stato amorfo dopo quenching. Un comportamento di fase diverso caratterizza il $P(PF_{60}BDG_{40})$ le cui macromolecole dopo tempra, non cristallizzano in scansione; il tracciato DSC infatti, presenta solo il salto corrispondente alla transizione vetrosa. Come

si può vedere dalla figura 4.3 b) e dai dati raccolti nella tabella 4.2, i copolimeri dopo fusione e tempra risultano caratterizzati da un'unica transizione vetrosa in posizione intermedia rispetto a quelle dei due blocchi, a indicare la presenza di una fase amorfa miscibile. Il PBDG possiede infatti una T_g di -27°C [49]. La temperatura di transizione vetrosa è influenzata dalla quantità di co-unità BDG presente in catena, diminuendo regolarmente all'aumentare del contenuto di co-unità BDG. A questo effetto si unisce anche l'aumento del calore specifico, Δ_{cp} , associato alla transizione vetrosa, nei campioni contenenti una maggiore percentuale di unità BDG (tabella 4.2, II scan).

Si è quindi proceduto a verificare l'applicabilità delle varie equazioni proposte in letteratura per descrivere l'andamento di T_g con la composizione. In figura 4.6 sono riportate le temperatura di transizione vetrosa di seconda scansione, in funzione della frazione molare di unità BF (X_{BF}). La curva rossa indica l'andamento teorico della T_g descritta secondo l'equazione di Fox (vedi Capitolo 1). I dati sperimentali dei copolimeri oggetto del presente studio risultano più bassi dei valori teorici, anche se seguono lo stesso andamento, ovvero la T_g diminuisce all'aumentare del contenuto di unità BDG. Tale risultato non sorprende più di tanto dato che è ben noto da letteratura che l'equazione di Fox ha delle limitazioni non tenendo conto di fattori come la struttura chimica e la mobilità della catena polimerica. In figura 4.6 è indicato anche l'andamento della T_g previsto dall'equazione di Gordon Taylor (vedi Capitolo 1) indicata dalla curva viola. Quest'ultima, rispetto all'equazione di Fox, contiene un fattore di correzione sperimentale K . Per il sistema copolimerico oggetto della presente Tesi, il parametro empirico $K=1.5$ permette una buona interpolazione dei dati sperimentali.

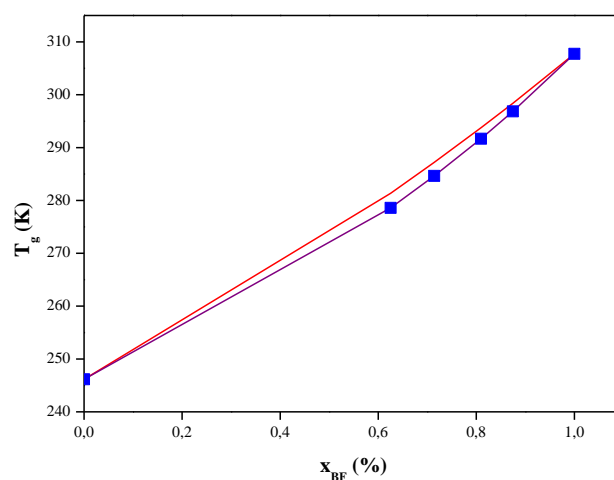


Figura 4.6: Grafico equazione di Fox

4.3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA

I materiali sintetizzati, dopo essere stati filmati e mantenuti a T_{amb} per 2 settimane, sono stati sottoposti a prove di trazione (vedi Paragrafo 3.8).

Di seguito sono riportati i dati registrati durante le prove meccaniche a trazione (tabella 4.4) e le corrispondenti curve stress-strain (figura 4.7).

Polimeri	E(MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_B (MPa)	ϵ_B (%)
PBF	1283±126	34±5	4±0.3	29±4	102±51
P(BF₉₀BDG₁₀)	373±62	10±2	6±2	29±3	419±9
P(BF₈₀BDG₂₀)	688±74	26±4	10±2	29±6	241±60
P(BF₇₀BDG₃₀)	353±6	18±3	9±2	27±4	415±97
P(BF₆₀BDG₄₀)	130±9	9±1	15±3	13 ±1	414±53

Tabella4.4: Valori proprietà meccaniche: modulo elastico (E), carico di snervamento e di rottura (σ_y e σ_B), allungamento percentuale (ϵ_y e ϵ_B).

Il PBF presenta dei valori di modulo elastico e di carico di snervamento comparabili con quelli riportati in letteratura[18,19,27], oltre che con quelli caratteristici del PBT.

Risulta interessante valutare l'andamento delle proprietà meccaniche considerando anche i risultati dell'analisi calorimetrica (DSC) e della analisi ai raggi-X(WAXS), che forniscono entrambe informazioni sulla cristallinità dei materiali studiati. In particolare, l'analisi diffrattometrica ha permesso di determinare il tipo di fase cristallina e la percentuale di cristallinità (Tabella 4.3). Come già discusso, il grado di cristallinità è risultato direttamente dipendente dalla T_g del materiale: nei campioni con $T_g < T_{amb}$ la porzione cristallina è maggiore.

Dal confronto dei dati di caratterizzazione meccanica, risulta evidente come il comportamento a trazione dei diversi copolimeri risulti influenzato, oltre che dalla percentuale di co-unità presente, anche dal grado di cristallinità X_c .

L'introduzione di co-unità BDG all'interno della catena di PBF determina una progressiva diminuzione del modulo elastico (E). Per il campione P(BF₉₀BDG₁₀) si ha un'ulteriore abbassamento di E, ascrivibile al basso grado di cristallinità (5%). Anche per quanto riguarda il carico di snervamento e di rottura (σ_y e σ_B) e di allungamento percentuale (ϵ_y e ϵ_B), è evidente la dipendenza con la composizione. Più in dettaglio, si evidenzia una progressiva diminuzione di σ_y e σ_B all'aumentare del contenuto dell'unità

butilene diglicolato, mentre ϵ_y e ϵ_B aumentano proporzionalmente al contenuto di tali co-unità. Anche in questo caso il campione P(BF₉₀BDG₁₀) si discosta dal trend generale: è infatti caratterizzato dal maggiore carico di rottura (σ_B) e da un valore di carico di snervamento (σ_y) e di allungamento percentuale (ϵ_y e ϵ_B), analoghi al copolimero P(BF₆₀BDG₄₀). L'allungamento percentuale in questo caso raggiunge il 400% rispetto al 100% dell'omopolimero di riferimento.

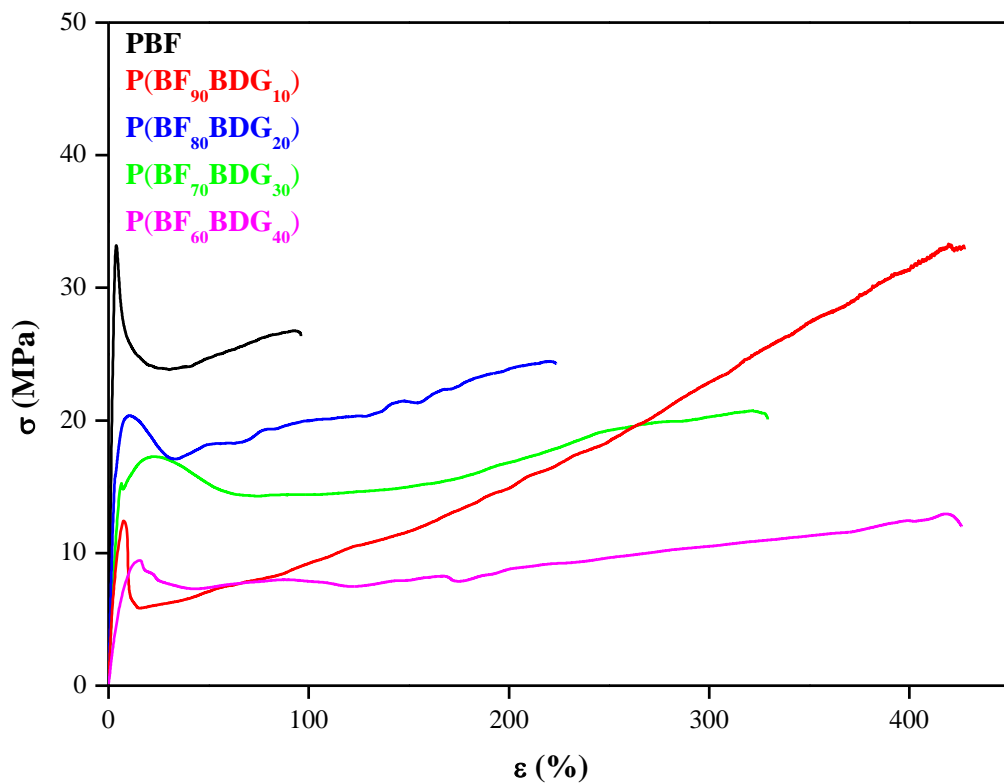


Figura 4.7: Curve di trazione.

Il grande allungamento a rottura dei copolimeri con una percentuale di acido diglicolico elevata risulta evidente da subito dopo la sintesi, come mostrato in figura 4.8.



Figura 4.8: Il P(BF₆₀BDG₄₀) esibisce, una volta raffreddato, un grande allungamento a rottura.

Risulta particolarmente interessante confrontare il P(BF₆₀BDG₄₀), il copolimero che tra i diversi prodotti mostra un allungamento a rottura tra i migliori e le migliori caratteristiche di biodegradabilità, con un polimero per il packaging alimentare presente sul mercato da anni, prodotto con tecnologie pienamente sviluppate e mature, l'LLDPE. Il LLDPE preso in esame risulta fornito dalla ExxonMobil (LL3003w) [50].

Il confronto delle caratteristiche meccaniche, mostrato in tabella, evidenzia come, ad eccezione dell'allungamento a rottura superiore nell'LLDPE, i due polimeri abbiano caratteristiche analoghe. Il P(BF₆₀BDG₄₀) anzi possiede un modulo superiore.

Polimeri	σ_y (MPa)	ϵ_y(%)	E(MPa)	σ_B(MPa)	ϵ_B(%)
P(BF₆₀BDG₄₀)	9±1	15±3	130±9	13 ±1	414±53
LLDPE	9,9±0,32	32,7±2,3	64±1,5	17,5±0,32	1045±33,5

Tabella 4.6: Confronto valori proprietà meccaniche P(BF₆₀BDG₄₀) e LLDPE

4.4 CARATTERIZZAZIONE PROPRIETA' BARRIERA

I dati registrati sui campioni in esame sono riportati in tabella 4.7e in figura 4.9.

Dati di permeabilità	PBF	P(BF ₉₀ BDG ₁₀)	P(BF ₈₀ BDG ₂₀)	P(BF ₇₀ BDG ₃₀)	P(BF ₆₀ BDG ₄₀)
GTR CO ₂	170±0.5	198±1.2	208±1	201±1	456±0.5
GTR O ₂	111±1.2	116±1.7	113 ±0.5	180±1	193±1.7
GTR C ₂ H ₄	114±0.5	112±3	116±0.5	185±4	181±1
GTR N ₂	101±0,5	96±1	115±2	118±0,5	189±0,5

Tabella 4.7: Valori di permeabilità del PBF e relativi copolimeri a diversi tipi di gas.

L'omopolimero PBF presenta valori di GTR molto bassi, anche rispetto alla CO₂. La presenza dell'anello furanico nella struttura chimica, impartisce rigidità al materiale, come confermato anche dal valore relativamente alto di T_g, ostacolando il passaggio dei gas attraverso di esso. I copolimeri P(BF₉₀BDG₁₀) e P(BF₈₀BDG₂₀) presentano valori di GTR molto simili all'omopolimero di riferimento. Un leggero incremento si registra nel valore di GTR solo quando come gas test è utilizzata la CO₂. Il maggior grado di cristallinità del copolimero P(BF₈₀BDG₂₀) rispetto al P(BF₉₀BDG₁₀), è compensata dalla diminuzione della T_g nel campione contenente il 20% in moli di co-unità BDG, che comporta una maggiore flessibilità delle catene polimeriche, permettendo al gas test di attraversare il materiale.

Con l'aumentare della percentuale di unità BDG nel copolimero, si registra un modesto aumento dei valori di GTR come conseguenza della diminuzione della temperatura di transizione vetrosa che determina una maggiore flessibilità delle catene polimeriche a T_{amb}. Il comportamento ai gas test O₂, N₂ e C₂H₄ è molto simile, nonostante vi siano delle differenze chimico-fisiche nei campioni. In particolare, è da evidenziare i bassi valori di GTR relativi all'ossigeno. Questo risultato rende i copolimeri in esame degli interessanti candidati per il confezionamento alimentare sotto atmosfera modificata (MAP). L'ossigeno dà luogo a fenomeni di ossidazione, con conseguente deperimento delle caratteristiche chimico-fisiche e organolettiche dell'alimento confezionato. Mantenere un valore basso di GTR all'O₂ significa ostacolare il processo di permeazione di tale gas attraverso la membrana polimerica, limitando i processi di ossidazione dell'alimento. D'altra parte, il gas N₂ permette di creare un'atmosfera inerte ed evitare il collasso dell'imballaggio, è quindi importante che la sua percentuale interna alla confezione non si modifichi. L'etilene, C₂H₄, è uno dei gas prodotti dalla frutta durante i processi di maturazione. Se l'imballaggio non è molto permeabile a tale gas, la concentrazione di etilene all'interno raggiunge un livello di saturazione inibendone l'ulteriore produzione e

rallentando quindi il processo fermentativo dell'alimento confezionato (esempio frutta fresca).

Per quanto riguarda i restanti copolimeri, P(BF₇₀BDG₃₀) e P(BF₆₀BDG₄₀), nonostante essi siano caratterizzati da un maggior grado di cristallinità rispetto al campione di riferimento PBF (tabella 4.3), si osserva un incremento di GTR. Questo andamento è ascrivibile all'aumento di mobilità delle catene polimeriche nei copolimeri, a seguito dell'introduzione delle co-unità flessibili BDG. Infatti, come si può notare dai dati termici riportati in tabella 4.2, le temperature della transizione vetro-gomma, T_g, diminuiscono notevolmente favorendo il movimento delle catene polimeriche e quindi il passaggio delle molecole dei gas test. Questo effetto è particolarmente evidente per il gas test CO₂. Inoltre, data la statisticità dei copolimeri sintetizzati, si vengono a formare isole cristalline e isole amorfe che possono favorire o ostacolare il passaggio dei gas.

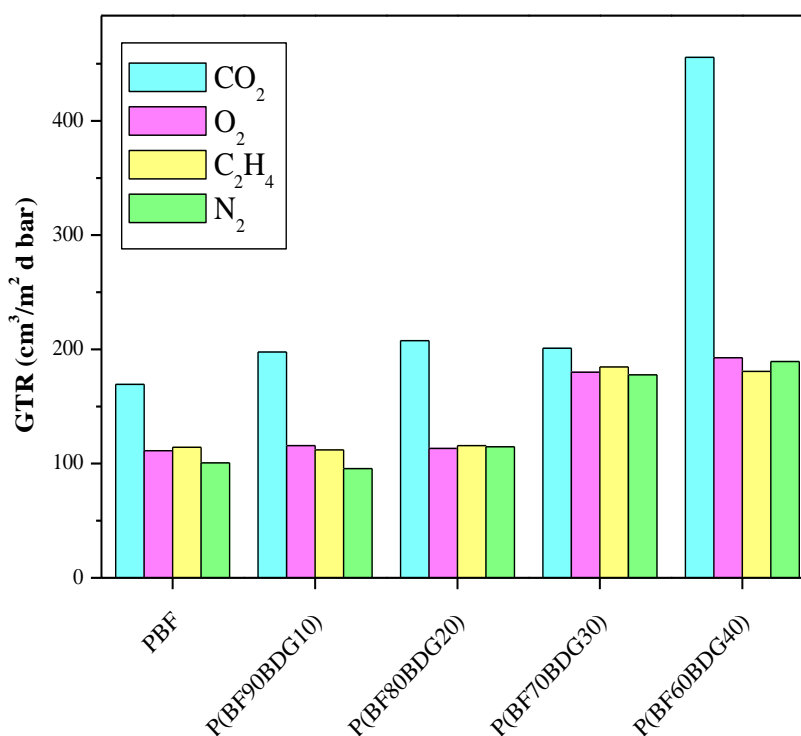


Figura 4.9: Valori di permeabilità del PBF e relativi copolimeri a diversi tipi di gas.

4.5 STUDI DI BIODEGRADABILITA'

Affinchè un materiale polimerico risulti un interessante candidato per il packaging alimentare, a fine vita, non deve necessariamente essere destinato alla discarica, all'incenerimento o ad un costoso ed inefficiente riciclo, ma deve poter essere riassorbito nell'ambiente: in altre parole, deve essere compostabile.

Il PBF e relativi copolimeri sintetizzati, sono stati incubati in compost secondo le condizioni descritte nel Paragrafo 3.10. Ogni campione è stato prelevato dopo diversi tempi di incubazione: 21, 35 e 62 giorni.

In figura 4.10 sono rappresentate le perdite di peso gravimetrico dei campioni sottoposti alle prove di compostaggio a diversi tempi di incubazione. E' subito evidente una dipendenza diretta sia dalla composizione che dal tempo di incubazione. In particolare la perdita di peso è tanto maggiore quanto più alto è il contenuto della co-unità BDG: passiamo dal PBF per cui anche dopo 62 giorni di compostaggio non si evidenziano variazioni significative di peso, al campione P(BF₆₀BDG₄₀), che nei tempi di compostaggio considerati, ha perso più del 40% del proprio peso. Oltre che dalla composizione, la perdita di peso è considerevolmente influenzata dal tempo di incubazione: a parità di composizione, la perdita di peso aumenta proporzionalmente al periodo di trattamento in compost. Tenendo ben presente i cicli di lavorazione a cui sono soggette le masse di compost (movimentazione delle masse, attacco di microorganismi e di microfauna), si può ipotizzare che dopo 6 mesi il materiale risulti degradato in una percentuale superiore al 90% in tutti i suoi componenti, come da norma EN 14046.

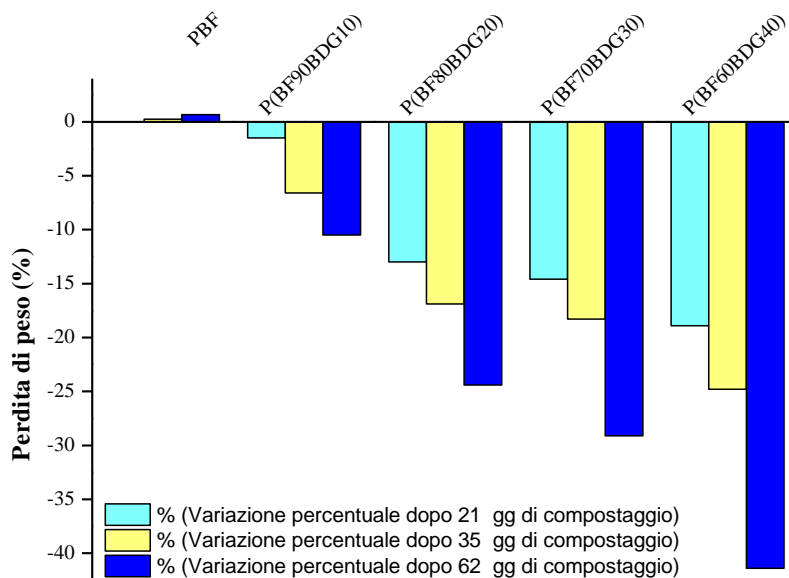


Figura 4.10: Variazione percentuale di peso in funzione del materiale e dell'intervallo di tempo considerato.

La differenza delle velocità di biodegradazione per i diversi campioni oggetto della presente Tesi è efficientemente mostrata nelle foto del materiale recuperato dopo 21 giorni di compostaggio(figura 4.11). Andando da sinistra verso destra le diverse immagini mostrano come la frammentazione del film polimerico, assente nel PBF,

diventa via via più importante man mano che la quantità di co-unità BDG aumenta. IIP(BF₆₀BDG₄₀) mostra una frammentazione estesa.



Figura 4.11 Da sinistra a destra: PBF, P(BF₉₀BDG₁₀), P(BF₈₀BDG₂₀), P(BF₇₀BDG₃₀), P(BF₆₀BDG₄₀) dopo 21 giorni di incubazione in compost.

Oltre all'analisi superficiale macroscopica, si è valutato l'effetto del trattamento in compost, anche a livello microscopico tramite microscopia a scansione elettronica (SEM). A titolo di esempio in figura 4.12 sono riportate le immagini SEM acquisite per l'omopolimero PBF e il copolimero con il maggior contenuto di co-unità BDG, P(BF₆₀BDG₄₀), entrambi dopo 62 giorni di incubazione in compost. Risultano evidenti fessurazioni e perdite di materiale dal copolimero, mentre la superficie del PBF si mantiene sostanzialmente inalterata.

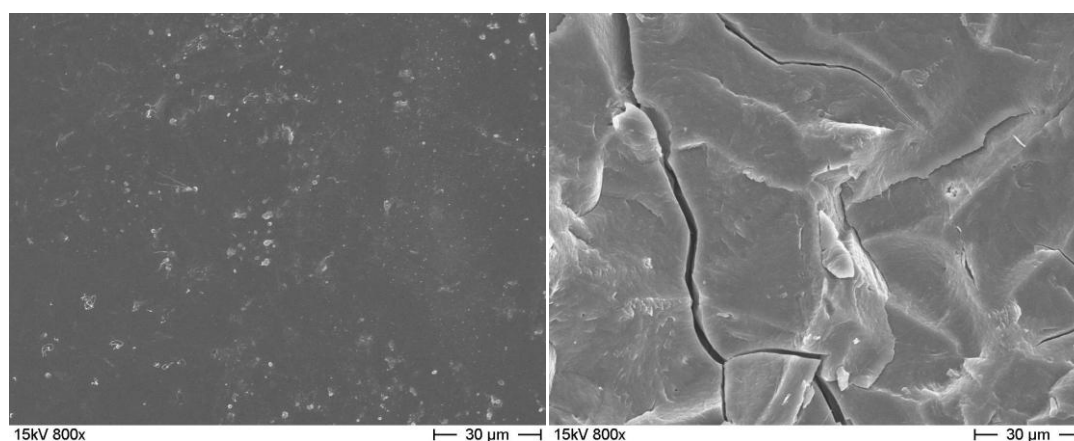


Figura 4.12 Immagine SEM dei campioni PBF (sinistra) e P(BF₆₀BDG₄₀) (destra) dopo 62 giorni di incubazione in compost.

Dai dati raccolti risulta evidente come l'acido diglicolico sia più soggetto all'attacco di microrganismi rispetto all'acido furandicarbossilico. L'introduzione di segmenti BDG, nella catena principale di PBF, favorisce dunque in modo significativo la compostabilità di quest'ultimo.

5.CONCLUSIONI

Il presente lavoro di Tesi Magistrale ha portato allo sviluppo di un sistema di copolimeri nuovi, *bio-based*, i poli(butilene 2,5-furanoato-co- diglicolato).

Questo sistema di polimeri è stato pensato al fine di realizzare un materiale idoneo per il packaging alimentare che fosse allo stesso tempo proveniente da fonte rinnovabile e biodegradabile tramite compostaggio. Risulta infatti di primaria importanza lo sviluppo di un materiale plastico per il packaging alimentare che consenta di superare la dipendenza dalle risorse fossili e che a termine del ciclo di vita possa essere avviato ad uno smaltimento diverso dalla discarica o dall'incenerimento. Il riciclo infatti non risulta fattibile, trattandosi di materiale contaminato da residui di alimenti.

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

Innanzitutto, del processo di sintesi messo a punto si può facilmente fare uno “*scale up*” industriale, essendo *one pot* e non prevedendo l'uso di solventi.

L'introduzione delle co-unità butilene diglicolato (BDG) ha permesso di migliorare significativamente le proprietà non ottimali del PBF, senza causare un detrimento significativo di quelle già buone. In particolare, si è constatata una significativa riduzione della rigidità del materiale ed un significativo miglioramento delle proprietà elastomeriche, indispensabili nella realizzazione di film flessibili per il packaging.

La copolimerizzazione con l'acido diglicolico si è rivelata strategia vincente per la realizzazione di materiali compostabili.

Infine, agendo sulla composizione del copolimero è possibile arrivare a disporre di una vasta gamma di materiali con proprietà modulate “*ad hoc*” per il particolare tipo di applicazione.

In generale si è potuto constatare come questi copolimeri abbiano proprietà assolutamente comparabili con quelle di principali polimeri presenti sul mercato (PBT, LLDPE). Mentre questi ultimi però derivano da fonti fossili e non risultano biodegradabili, i copolimeri ottenuti possono essere ottenuti a partire da monomeri *bio-based* e risultano compostabili.

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

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Plastic Europe; "Plastics – the Facts 2014/2015, An analysis of European plastics production, demand and waste data." <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-20142015.aspx?FoIID=2>
(2015)
- [2]Thompson R.C., Moore C.J., vomSaal F.S., Swan S.H.; “Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends”, Philosophical Transactions of the Royal Society B, 2009, 364: 2153.
- [3] Petersen, K. Nielsen, P.V. Bertelsen, G. Lawther, M Olsen, M.B. Nilsson, N.H. and Mortensen, G. (1999) “Potential of biobased materials for food packaging. Trends in food science & technology”, 10: 52-68.
- [4]M. Valera in “Chimica e l’industria”, Giugno 2011.
- [5] Von Pogrell H.; “Rolling out bioplastics in Europe”, 2011.
- [6] E. de Jong; M. A. Dam; L. Sipos; and G.-J. M. Gruter
"Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters" (2012)
- [7] Avantium, www.Avantium.com
- [8] Knoop, Rutger J. I.; Vogelzang, Willem; van Haveren, Jacco; van Es, Daan S.
"High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination" (2013)
- [9] Papageorgiou, George Z; Tsanaktsis, Vasilios; Bikiaris, Dimitrios N
"Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN."(2014)
- [10] European Bioplastics;
http://www.corbion.com/media/203221/eubp_factsfigures_bioplastics_2013.pdf
(2013)

[11] Grima S., Bellon-Maurel V., Feuilloy P., Silvestre F.; "Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations", *Journal of Polymers and the Environment*, 2002, 8, 4: 183.

[12] Tesi magistrale di Maccaferri Francesco " Nuovi copolimeri triblocco biodegradabili a base di PLA per imballaggi alimentari" (2014)

[13] Luckachan G.E., Pillai C.K.S.; "Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives", *Journal of Polymer Environmental*, 2011, 19: 637.

[14] Perdoncin S.; "I biopolimeri nel confezionamento alimentare: stato dell'arte e prospettive dell'acido polilattico", Tesi di laurea, Università degli studi di Padova, 2008.

[15] Flamel N.; "I biopolimeri: Compostabili, bioassorbibili o biodegradabili?", *Plastics*, 2007, ottobre: 32-35.

[16] Lee, Jennifer J.; Kraus, George a
" One-pot formal synthesis of biorenewable terephthalic acid from methyl coumalate and methyl pyruvate" (2014)

[17] Andrea Munari; Maurizio Fiorini; Nadia Lotti; Annamaria Celli; Martino Colonna; Lara Finelli; Laura Sisti; Paola Marchese, Claudio Gioia; Grazia Totaro, Micaela Vannini
" Monomeri e polimeri da biomassa e da scarti agro-alimentari"
(2013)

[18] Wu, Binshuang; Xu, Yutao; Bu, Zhiyang; Wu, Linbo; Li, Bo-Geng; Dubois, Philippe
"Biobased poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) and poly(butylene adipate-co-butylene 2,5-furandicarboxylate)s: From synthesis using highly purified 2,5-furandicarboxylic acid to thermo-mechanical properties" (2014)

[19] Zhu, Jianhui; Cai, Jiali; Xie, Wenchun; Chen, Pin Hsuan; Gazzano, Massimo; Scandola, Mariastella; Gross, Richard a.
"Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: Synthesis, physical properties, and crystal structure" (2013)

- [20] Gomes, Mónica; Gandini, Alessandro; Silvestre, Armando J. D.; Reis, Bruno
"Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols"
(2011)
- [21] Matos, Marina; Sousa, Andreia F; Fonseca, Ana C; Freire, Carmen S R; Coelho, Jorge F J;
Silvestre, Armando J D
"A New Generation of Furanic Copolyesters with Enhanced Degradability : Poly (ethylene
Copolyesters" (2014)
- [22] Codou, Amandine; Guigo, Nathanael; Berkel, Jesper Van; Jong, Ed De; Sbirrazzuoli,
Nicolas
"Non-isothermal Crystallization Kinetics of Synthesized via the Direct Esterification Process"
(2015)
- [23] Ma, Jiping; Yu, Xinfei; Xu, Jie; Pang, Yi
"Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)" (2012)
- [24] Gopalakrishnan, Preetha; Narayan-Sarathy, Sridevi; Ghosh, Tamal; Mahajan, Kamal;
Belgacem, Mohamed Naceur
"Synthesis and characterization of bio-based furanic polyesters" (2013)
- [25] Novepha; www.novepha.com, <http://www.novepha.com/products/bio-ethylene-glycol.html>,
<http://www.novepha.com/products/bio-2,3-bio-butanediol.html>,
<http://www.novepha.com/products/bio-propylene-glycol.html>
- [26] www.Polimerica.it "Novamont e Genomatica alleati nel bioBDO" (2011)
- [27] Wu, Linbo; Mincheva, Rosica; Xu, Yutao; Raquez, Jean-Marie; Dubois, Philippe
"High molecular weight poly(butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters:
from catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties."(2012)
- [28] Fernanda C. de Melo; Fernando F. de Souza; Paulo L.A Coutinho; Michele O. de Souza
"Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Dehydration of Fructose And Glucose Using Ionic
Liquids"(2014)
- [29] Weidong Zhou; Xiaowei Wang; Bing Yang; Ying Xu; Wei Zhang; Yajie Zhang; Junhui Ji;

"Synthesis, physical properties and enzymatic degradation of bio-based poly(butylene adipate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters" (2013)

[30] Alessandro Gandini; Armando J.D. Silvestre; Carlos Pascoal Neto; Andreia F.Sousa; Monica Gomes

"The Furan Counterpart of Poly(ethyleneterephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources" (2008)

[31] Papageorgiou, George Z.; Tsanaktsis, Vasilios; Papageorgiou, Dimitrios G.; Exarhopoulos, Stylianos; Papageorgiou, Maria; Bikiaris, Dimitrios N.

"Evaluation of polyesters from renewable resources as alternatives to the current fossil-based polymers. Phase transitions of poly(butylene 2,5-furan-dicarboxylate)" (2014)

[32] Wilsens, Carolus H. R. M.; Verhoeven, Johan M. G. A.; Noordover, Bart A. J.;Hansen, Michael Ryan ; Auhl, Dietmar; Rastogi, Sanjay

"Thermotropic Polyesters from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Vanillic Acid: Synthesis, Thermal Properties, Melt Behavior, and Mechanical Performance" (2014)

[33] http://www.biologia.unipi.it/fileadmin/doc_docenti/dfontanini/Documenti/Etilene.pdf

[34] Komber H., Ziemer A., Voit B., *Macromolecules*, (2002), 35, 3514.

[35] Abdelrehim M., Komber H., Langenwalter J., Voit B., Bruchmann B. , *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (2004), 42, 3062.

[36] Tesi di dottorato di Soccio Michelina, Sintesi, "Caratterizzazione e correlazioni proprietà-struttura di poliesteri innovative per usi speciali", 2008.

[37] Baker W. E., Scott C. E., Hu G.; "Reactive polymer blending", Hanser Gardner Publications, 2001.

[38] Fakirov S., Bhattacharyya D, "Handbook of engineering biopolimers- Homopolymers, blends and composites", HanserVerlag, 6, 2007.

[39] Okada M.; "Chemical syntheses of biodegradable polymers", *Progress in Polymer Science*,(2002), 27: 87.

[40] Auras R., Harte B., Selke S., "An overview of polylactides as packagingmaterials", *Macromol. Biosci.*, 4, 835–864, 2004.

- [41] Zhou, Weidong; Zhang, Yajie; Xu, Ying; Wang, Pingli; Gao, Li; Zhang, Wei; Ji, Junhui "Synthesis and characterization of bio-based poly(butylene furandicarboxylate)-b-poly(tetramethylene glycol) copolymers" (2014)
- [42] Progetto F.A.R.E Fiat; http://www.autodem-pdf.it/index.php?option=com_content&view=article&id=11&Itemid=8
- [43] Liu Z.; "Edible films and coatings from starches", Innovations in food packaging, Elsevier, Amsterdam, pp 318, 2005.
- [44] Marco Gisotti; TECNEKO;
<http://www.tekneco.it/ambiente/20-anni-di-compostaggio-in-italia/>
(2013)
- [45] Il compostaggio: generalità e normativa di riferimento;
http://www.venetoagricoltura.org/upload/pubblicazioni/COMPOST_E287/Low_01.pdf.
- [46] Rudnik E.; "Compostable Polymer Materials", Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [47] Tuominen J., Kylmä J., Kapanen A., Venelampi O., Itävaara M., Seppä J.; "Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact", *Biomacromolecules*, 2002, 3: 445-455.
- [48] Martina Fabbri et al. "The effect of plasma surface modification on the biodegradation rate and biocompatibility of poly(butylene succinate)-based" 2015
- [49] Matteo Gigli, Nadia Lotti, Massimo Gazzano, Lara Finelli, Andrea Munari
"Novel eco-friendly random copolyesters of poly(butylene succinate) contain ether linkages"
(2012)
- [50] Ali Durmus, Ahmet Kasgoz, Christopher, W. Macosko
"Mechanical Properties of Linear Low-density Polyethylene (LLDPE)/clay Nanocomposites: Estimation of Aspect Ratio and Interfacial Strength by Composite Models"
(2008)

RINGRAZIAMENTI

La stesura di questa tesi non sarebbe stata possibile senza l'aiuto che molte persone mi hanno fornito nei 10 mesi di questo tirocinio.

Ringrazio in primo luogo la Professoressa Elisabetta Salatelli e la Professoressa Nadia Lotti, che in ogni momento hanno dimostrato la loro estrema disponibilità nei miei confronti.

Ringrazio la Dottoressa Michela Soccio, senza il cui aiuto ed esperienza non sarebbe stato possibile realizzare nulla di tutto questo.

Ringrazio Michela, che con la sua interminabile energia ha condiviso con me numerose analisi in laboratorio.

Ringrazio ancora Laura, Matteo, Claudio e Maria che in ogni momento mi hanno aiutato e supportato, contribuendo ad alleviare la fatica delle lunghe giornate in laboratorio.

Ringrazio infine il Professor Gazzano e la Professoressa Siracusa per il loro contributo a questa tesi.