

**Alma Mater Studiorum – Università di Bologna**

---

**DOTTORATO DI RICERCA  
IN CHIMICA INDUSTRIALE**

**Ciclo XX**

**CHIM/07**

**SINTESI, CARATTERIZZAZIONE E CORRELAZIONI  
PROPRIETÀ-STRUTTURA DI POLIESTERI INNOVATIVI  
PER USI SPECIALI**

**Presentata da: Dott.ssa Michelina Soccio**

**Coordinatore del Dottorato**

**Prof. Luigi Angiolini**

**Relatore**

**Prof. Ing. Andrea Munari**

**Correlatrice**

**Dott.ssa Nadia Lotti**

---

**Esame finale anno 2008**

## INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	1
<b>POLIESTERI</b>	3
1. Poliesteri aromatici	3
1.1. Sintesi	4
1.1.1. PET	4
1.1.2. PPT	6
1.1.3. PBT	8
1.2. Proprietà	8
1.3. Degradazione	9
1.4. Applicazioni	11
1.4.1. PET	11
1.4.2. PPT	12
1.4.3. PBT	13
2. Poliesteri alifatici	13
3. Bibliografia	21
<b>PROPRIETÀ TERMICHE</b>	23
1. Stabilità termica	23
2. Temperatura di transizione vetrosa e di fusione	24
3. Cinetica di cristallizzazione	25
4. Temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico	27
5. Bibliografia	29
<b>COPOLIMERI</b>	30
1. Copolimeri statistici	32
2. Copolimeri a blocchi	36
2.1. Blocchi non cristallizzabili	38
2.2. Blocchi cristallizzabili	40
3. Bibliografia	42
<b>REACTIVE BLENDING</b>	43
1. Le reazioni di scambio in sistemi polimerici	43
2. Bibliografia	46
<b>SCOPO</b>	47
<b>PARTE SPERIMENTALE</b>	50
<b>MATERIALI</b>	50
<b>SINTESI</b>	51
1. Sintesi degli omopolimeri e dei copolimeri statistici	51
2. Sintesi dei copolimeri poli(butilene/dietilene succinato)	54
<b>TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE</b>	56
1. Caratterizzazione molecolare	56
1.1. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone ( $^1\text{H-NMR}$ ) e al carbonio ( $^{13}\text{C-NMR}$ )	56
1.2. Cromatografia di permeazione su gel (GPC)	58
1.3. Titolazioni acido-base per la determinazione dei gruppi terminali ossidrilici e carbossilici	59
2. Caratterizzazione termica	60
2.1. Analisi termogravimetrica (TGA)	60

2.2. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	61
2.3 Microscopio ottico	65
2.4. Spettroscopia dinamico-meccanica	65
2.5. Spettroscopia dielettrica	71
2.6. Microscopio a forza atomica (AFM)	78
2.6.1. Dewetting	81
3. Bibliografia	83

## **RISULTATI E DISCUSSIONE** 84

### NUOVI POLIESTERI A BASE DI ACIDO DICARBOSSILICO 2,6-NAFTALENICO

#### CONTENENTI ETEROATOMI: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE TERMICA 84

1. Sintesi e caratterizzazione molecolare	84
2. Proprietà termiche	87
2.1. Analisi TGA e DSC	87
2.2. Analisi DMTA	89
2.3. Analisi DETA	94
2.3.1. Campioni amorfi	95
2.3.2. Campioni semicristallini	97
2.3.3. Origine molecolare delle diverse componenti del processo di rilassamento $\beta$	100
2.3.4. Carattere cooperativo del processo di rilassamento $\beta^*$	102
3. Conclusioni	103
4. Bibliografia	105

#### COPOLIMERI POLI(PROPILENE-*co*-NEOPENTIL TEREFTALATO):

#### EFFETTO DELLA COPOLIMERIZZAZIONE SULLE PROPRIETA' TERMICHE E SULLA CINETICA DI CRISTALLIZZAZIONE DEL PPT 106

1. Sintesi	106
2. Caratterizzazione molecolare	107
3. Proprietà termiche	109
3.1. Analisi TGA	109
3.2. Analisi DSC	111
3.2.1. Analisi DSC (prima scansione)	111
3.3. Analisi WAXS	112
3.2.2. Analisi DSC (seconda scansione)	113
3.2.3. Cristallizzazione non-isoterma	116
3.2.4. Fase amorfa rigida	118
3.2.5. Cinetica di cristallizzazione isoterma	121
3.2.5.1. Comportamento a fusione	122
3.2.5.2. Cristallizzazione isoterma	126
3.2.5.2.1. Calorimetria a scansione differenziale DSC	126
3.2.5.2.2 Microscopia ottica a luce polarizzata	129
3.2.5.2.2.1. Morfologia	131
3.4. Dewetting	133
4. Conclusioni	134
5. Bibliografia	135

#### POLI(PROPILENE DICARBOSSILATI) ALIFATICI:

#### EFFETTO DELLA LUNGHEZZA DI CATENA SULLE PROPRIETA' 137

1. Sintesi e caratterizzazione molecolare	137
2. Proprietà termiche	139
2.1. Analisi DSC	139
2.2. Analisi WAXS	143

2.1.1. Cristallizzazione isoterma	144
2.1.1.1. Comportamento a fusione	144
2.1.1.2. Cinetica di cristallizzazione	147
2.1.2. Fase amorfa rigida	149
2.3. Analisi DETA	150
2.3.1. Rilassamento dielettrico del PPS e PPA amorfi	150
2.3.1.1. Relazione tra i rilassamenti $\alpha$ e $\beta$ nei campioni amorfi	153
2.3.2. Cristallizzazione isoterma del PPA e PPS	154
2.3.2.1. Periodo di induzione	154
2.3.2.2. Processo di cristallizzazione globale	155
2.3.2.2.1. Evoluzione dei parametri di forma con il tempo di cristallizzazione	157
2.3.2.2.1.1. Primi stadi del processo di cristallizzazione	158
2.3.2.2.2. Cristallizzazione del polimero in tempo reale	159
2.4. Analisi AFM	162
3. Conclusioni	165
4. Bibliografia	167
<u>POLIESTERI ALIFATICI A DIVERSA LUNGHEZZA,</u>	
<u>CONTENENTI ETEROATOMI (O, S):</u>	
<u>SINTESI E CARATTERIZZAZIONE TERMICA</u>	169
1. Sintesi e caratterizzazione molecolare	169
2. Proprietà termiche	172
2.1. Analisi TGA	172
2.2. Analisi DSC	176
3. Conclusioni	179
4. Bibliografia	181
<u>COPOLIMERI POLI(PROPILENE-<i>co</i>-NEOPENTIL AZELATO): SINTESI E</u>	
<u>CARATTERIZZAZIONE TERMICA</u>	182
1. Sintesi e caratterizzazione molecolare	184
2. Proprietà termiche	184
2.1. Analisi TGA	184
2.2. Analisi DSC	185
2.3. Analisi WAXS	188
2.2.1. Cristallizzazione non isoterma	189
2.2.2. Cristallizzazione isoterma	190
2.2.2.1. Comportamento a fusione	190
2.2.2.2. Cinetica di cristallizzazione isoterma	195
2.2.2.2.1. Calorimetria a scansione differenziale DSC	195
3. Conclusioni	196
4. Bibliografia	198
<u>COPOLIMERI POLI(PROPILENE ISOFTALATO-<i>co</i>-SUCCINATO)</u>	
<u>E POLI(PROPILENE ISOFTALATO-<i>co</i>-ADIPATO):</u>	
<u>SINTESI E PROPRIETÀ TERMICHE</u>	199
1. Sintesi e caratterizzazione molecolare	199
2. Proprietà termiche	203
2.1. Analisi TGA e DSC	203
2.2. Analisi WAXS	205
2.1.1. Analisi DSC (seconda scansione)	206
2.1.2. Fase amorfa rigida	207
3. Conclusioni	211
4. Bibliografia	213

<u>COPOLIMERI BIODEGRADABILI A BLOCCHI POLI(BUTILENE/DIETILENE SUCCINATO): CORRELAZIONI TRA STRUTTURA MOLECOLARE E COMPORAMENTO DI FASE, MISCIBILITÀ E CAPACITÀ A CRISTALLIZZARE</u>	214
1. Sintesi	214
2. Caratterizzazione molecolare	215
3. Proprietà termiche	219
3.1. Analisi TGA	219
3.2. Analisi DSC	220
3.2.1. DCS (prima scansione)	220
3.3. Analisi WAXS	221
3.2.2. DSC (seconda scansione)	224
3.2.3. Cristallizzazione non-isoterma	226
4. Conclusioni	227
5. Bibliografia	228
<u>UN NUOVO POLIESTERE IPERRAMIFICATO A BASE DI ACIDO 2,2-BIS(IDROSSIMETIL) BUTIRRICO: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE</u>	230
1. Sintesi e caratterizzazione molecolare	230
1.1. Grado di polimerizzazione	235
1.2. Grado di ramificazione	238
2. Proprietà termiche	239
3. Conclusioni	241
4. Bibliografia	242

## INTRODUZIONE

Negli ultimi anni i polimeri per usi speciali stanno acquisendo sempre maggiore interesse ed importanza: essi, infatti, sono caratterizzati da prestazioni altamente specifiche e da un elevato valore aggiunto rispetto ai polimeri convenzionali. Tra gli esempi di polimeri per usi speciali, sono certamente da citare anche i tecnopolimeri, polimeri aventi proprietà strutturali, come ad esempio elevata resistenza all'urto, stabilità dimensionale, possibilità di impiego in ampi intervalli di temperatura, trasparenza, per citare solo alcuni esempi, e quindi ampiamente usati in applicazioni ingegneristiche. Sebbene la loro commercializzazione sia iniziata nei primi anni cinquanta, attualmente un notevole impegno sia a livello di investimenti che di ricerca è rivolto all'ottenimento di nuovi materiali aventi proprietà mirate ed altamente specifiche che ne permettono l'applicazione in campi sempre più ampi. In questo ambito, negli ultimi anni, le strategie maggiormente seguite nella formulazione di nuovi materiali sono certamente quella di individuare nuove strade per la sintesi, ma anche quella di modificare chimicamente e/o fisicamente polimeri già disponibili sul mercato (copolimerizzazione e miscelazione reattiva). La strategia della copolimerizzazione offre notevoli vantaggi, giacché è difficile che un omopolimero di per sé possa soddisfare ad un'ampia gamma di esigenze; ad esempio, non sempre un omopolimero caratterizzato da buone proprietà meccaniche risulta facilmente lavorabile, oppure mostra una buona resistenza agli agenti chimici e fisici. Inoltre, ogni sforzo diretto verso il miglioramento di una determinata proprietà, in fase di sintesi o di lavorazione, può pregiudicare l'ottimizzazione di altre caratteristiche, con conseguenti limitazioni di impiego del prodotto stesso. In quest'ottica, la copolimerizzazione si rivela particolarmente efficace in quanto consente di non alterare sensibilmente le proprietà già buone dell'omopolimero di partenza, e nel contempo di migliorare quelle non soddisfacenti. Un ulteriore vantaggio di questo approccio consiste nella possibilità di produrre una gamma di materiali con proprietà anche completamente differenti da quelle degli omopolimeri di partenza; infine, dato che le proprietà dei copolimeri variano al variare della composizione, esse possono essere facilmente e rapidamente modificate per soddisfare le esigenze imposte dal tipo di utilizzazione. Un'altra alternativa, che peraltro ha subito negli ultimi anni un progresso commerciale e scientifico vistoso, consiste nel miscelare polimeri già disponibili in commercio. Tale metodo, detto miscelazione reattiva o anche "reactive blending", permette di ottenere in modo semplice e rapido nuovi materiali, potenzialmente in numero illimitato e a costi più contenuti, aventi proprietà mirate al tipo di utilizzo. Polimeri termoplastici che si prestano facilmente a modifiche sono i policondensati, dato l'elevato numero di gruppi funzionali presenti nella loro catena polimerica, e tra questi i poli(alchileni ftalati) sono tra i più interessanti e studiati. Tra i poli(alchileni ftalati) prodotti

industrialmente, un'importanza particolare è rivestita dal poli(propilene tereftalato) (PPT) che ha mostrato promettenti proprietà applicative nel settore delle fibre tessili. La sua commercializzazione è recente dati gli elevati costi del polimero finale, ora abbattuti dalla nuova via di sintesi del monomero base 1,3-propandiolo. Anche i polimeri termoplastici a base di acido 2,6-naftalene dicarbossilico, di cui poli(etilene naftalato) (PEN) e poli(butilene naftalato) (PBN) sono i due esempi più rappresentativi, stanno riscuotendo un interesse crescente essendo caratterizzati da stabilità termica, resistenza agli agenti chimici e alle radiazioni UV, proprietà barriera e proprietà meccaniche superiori rispetto agli analoghi poli(alchileni ftalati). Sino ad oggi, la loro commercializzazione era stata preclusa dall'elevato costo di produzione dell'acido 2,6-naftalene dicarbossilico.

E' altresì di fondamentale importanza ricordare che negli ultimi anni, la ricerca di nuovi materiali polimerici ha subito un notevole impulso anche in seguito alla necessità di dare soluzione ai gravi problemi di impatto ambientale, causati dall'uso non ben ponderato che è stato fatto in passato delle materie plastiche. Ciò ha portato ad una rivalutazione dei polimeri alifatici, sia di origine naturale che sintetica, ed in particolare dei poliesteri, che presentano tra le altre, due proprietà particolarmente importanti: biodegradabilità e biocompatibilità. Queste caratteristiche li rendono molto interessanti anche per applicazioni nel campo dell'ingegneria tissutale e della medicina rigenerativa. In questo contesto, la ricerca per lo sviluppo di materiali sintetici è diretta verso la progettazione di sistemi di trasporto, di sistemi di supporto e verso la realizzazione di materiali "intelligenti" sensibili a stimoli fisiologici. L'uso di tali materiali è tuttavia limitato, dato che la maggior parte di essi è caratterizzata da punti di fusione bassi e presenta quindi proprietà meccaniche scadenti a temperatura ambiente. Il problema può essere superato adottando le strategie sopra descritte per i tecnopolimeri, in particolare la copolimerizzazione e la miscelazione reattiva.

## POLIESTERI

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 trovano impiego come materie plastiche, ma anche come prodotto di base per la produzione di vernici e di fibre tessili: le caratteristiche meccaniche e le proprietà chimico-fisiche consentono, infatti, a questi polimeri un’ampia serie di applicazioni.

Le prime sperimentazioni di sintesi di poliesteri risalgono ai primi anni dell’Ottocento, ma il loro debutto commerciale avvenne solo durante la Prima Guerra Mondiale, quando venne prodotto il Glyptal, una resina alchilica ottenuta da glicerina, anidride ftalica e acidi grassi, utilizzata come rivestimento e materiale impregnante.

In relazione ai monomeri di partenza, i poliesteri si distinguono in alifatici ed aromatici. La differenza principale tra i due è rappresentata dalla presenza di anelli benzenici nell’unità monomerica: i primi non presentano struttura aromatica, mentre nell’unità ripetitiva dei secondi sono presenti uno o più anelli aromatici.

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

### 1. Poliesteri aromatici

I poliesteri aromatici sono i più prodotti a livello industriale, poiché presentano eccellenti proprietà meccaniche, adatte alla produzione di film e fibre. Tra questi occupano sicuramente un posto di grande rilievo, i poliesteri tereftalici. La struttura chimica generale di questa classe di polimeri è riportata in Figura 1.

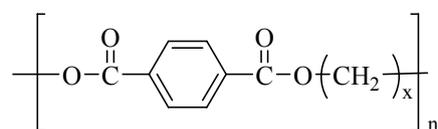


Figura 1

Quando i poliesteri sono sintetizzati dal fuso contengono l’1.5% di oligomeri ciclici. La presenza di ciclici ha portato a problemi di natura tecnica nei polimeri finali, a causa della loro tendenza a migrare sulla superficie esterna del materiale.

Unità che possono formarsi da reazioni secondarie sono le unità 3-oxapentametilene<sup>1</sup>: esse si generano dall’etilene glicole durante la polimerizzazione (Fig. 2).

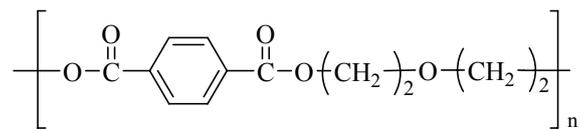


Figura 2

La formazione di legami eterici 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<sup>2</sup>.

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 (TPA) o con il dimetil tereftalato (DMT).

## 1.1. Sintesi

### 1.1.1. 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 TPA non è solubile nel glicole etilenico stesso. Recentemente la disponibilità di TPA ad alta purezza ed i miglioramenti nel processo di reazione hanno fatto sì che l'esterificazione diretta diventasse la via di polimerizzazione preferita. Questo processo di polimerizzazione è favorito rispetto a quello che utilizza DMT perché è complessivamente più veloce e richiede un quantitativo inferiore di catalizzatore<sup>3</sup>. Il PET sintetizzato da TPA contiene però più ponti etere e ciò comporta, come già accennato, una minore temperatura di fusione del polimero, una minore resistenza delle fibre e dei film, una minore stabilità termo-ossidativa ed una ridotta stabilità ai raggi UV<sup>4</sup>. 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 CH<sub>3</sub>OH. Nel secondo stadio, condotto tra 250 e 290°C sotto vuoto (0.1 mbar), avviene invece la policondensazione con eliminazione di EG e accrescimento della catene polimeriche.

Nello Figura 3 viene riportata la reazione di polimerizzazione a partire da DMT.

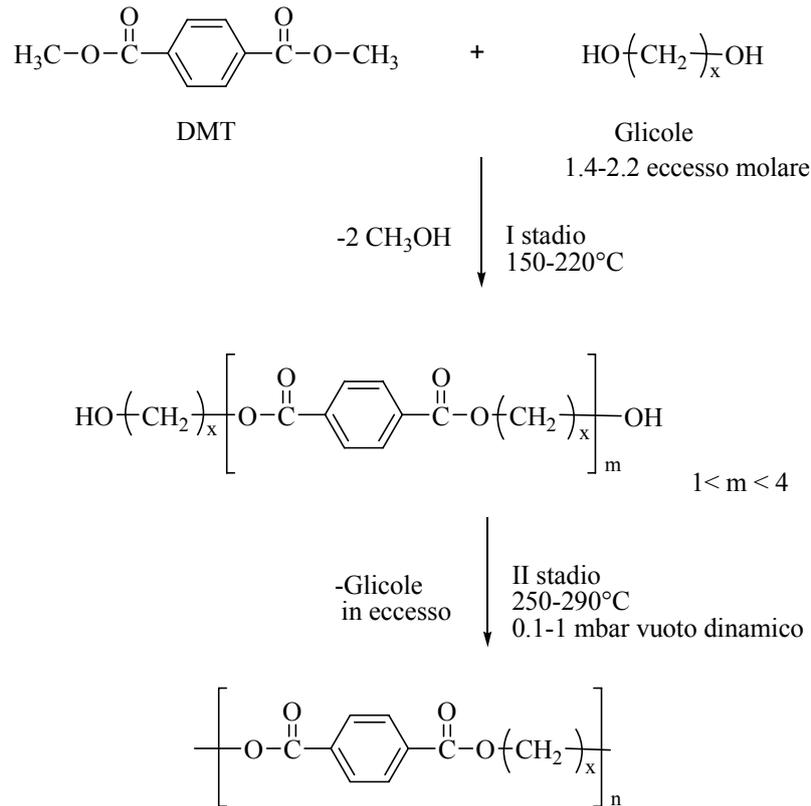


Figura 3. sintesi dei poliesteri a partire da DMT

Nella sintesi del PET da DMT si usano due sistemi catalitici: nel primo stadio, principalmente acetati di Pb, Zn, Mn, Ca, Cd, ecc. Gli alcossidi di titanio sono tra i catalizzatori più attivi per la polimerizzazione del PET e sono in grado di catalizzare entrambi gli stadi del processo di sintesi. Essi però sono anche in grado di catalizzare la reazione che porta alla formazione dell'acetaldeide, che è responsabile della colorazione finale del polimero: per tale ragione i catalizzatori a base di titanio non vengono usati industrialmente. Recentemente sono stati studiati dei derivati dei lantanidi, i quali presentano il vantaggio di fornire polimeri più stabili all'idrolisi. Quando la polimerizzazione viene condotta con TPA ed EG, dato che i gruppi carbossilici del TPA sono in grado di catalizzare l'esterificazione diretta, non è necessario aggiungere un catalizzatore durante la prima fase. Per quanto riguarda la seconda fase, in entrambi i processi di solito viene aggiunto  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Sb acetato o  $\text{GeO}_2$ . In linea teorica il PET potrebbe essere sintetizzato utilizzando EG e TPA (o DMT) in rapporto equimolare, ma nella pratica si usa un largo eccesso di EG, dal 50 al 120% di eccesso 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. Tale inconveniente può essere superato attraverso una successiva polimerizzazione allo stato solido<sup>5</sup>.

### 1.1.2. PPT

Sino a pochi anni fa la produzione industriale del PPT risultava assai scarsa, a causa della scarsa disponibilità di uno dei due monomeri: l'1,3-propandiolo (PD). Tuttavia, un recente sviluppo nella sintesi del PD<sup>6,7,8,9,10</sup> da parte della Shell Chemical ha consentito la produzione di polimeri a base di questo glicole, a costi contenuti. Prima che la Shell Chemical sviluppasse il metodo di produzione odierno, il PD era sintetizzato e collocato sul mercato internazionale da Degussa AG in piccole quantità, come prodotto di chimica fine. In questo processo si utilizzava acroleina che, quando idratata, genera l'intermedio 3-idrossipropionaldeide, che può essere sfruttato per ottenere PD mediante un'idrogenazione catalitica (si veda schema di reazione di seguito riportato).

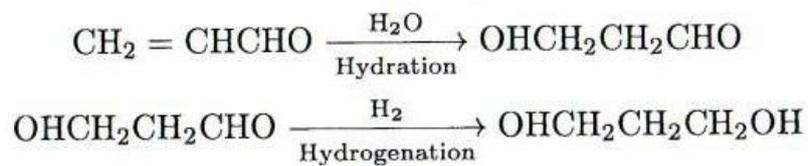


Figura 4. Sintesi di 1,3-propandiolo utilizzando un processo di idrogenazione catalitica.

Il processo sviluppato dalla Shell rappresenta un significativo passo in avanti, soprattutto dal punto di vista dei costi: esso consiste nella idroformilazione catalitica dell'ossido di etilene con gas di sintesi, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Questo metodo è estremamente remunerativo per la Shell stessa, in quanto essa è leader mondiale nella produzione di ossido di etilene, come sottoprodotto degli stoccaggi degli oli idrocarburici ed inoltre l'idroformilazione è una delle sue tecnologie di più alto rilievo.

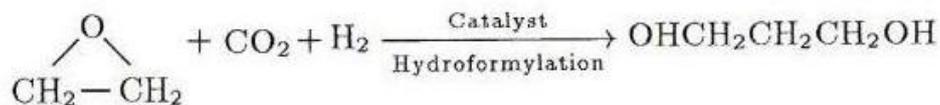


Figura 5. Sintesi di 1,3-propandiolo utilizzando un processo di idroformilazione.

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<sup>11</sup> può essere condotta attraverso l'esterificazione diretta del TPA o la transesterificazione del DMT con 1,3-propandiolo. I catalizzatori utilizzati per il PET possono essere usati anche per il PPT, ma i migliori risultano essere gli alcossidi di titanio, perché attivi in entrambi gli stadi del processo e non impartiscono nessuna colorazione al prodotto finale.

Il primo stadio della reazione, usando DMT, viene condotto a 150-220°C a pressione atmosferica, mentre il secondo a 260-270°C a pressione ridotta (0.05 mbar), per eliminare il glicole in eccesso (vedi Figura 3). In genere si cercano di evitare temperature superiori a 270°C, poiché portano alla produzione di un polimero caratterizzato da una colorazione gialla.

Anche per il PPT si usa un rapporto tra DMT e 1,3-propandiolo compreso tra 1.4 e 2.2.

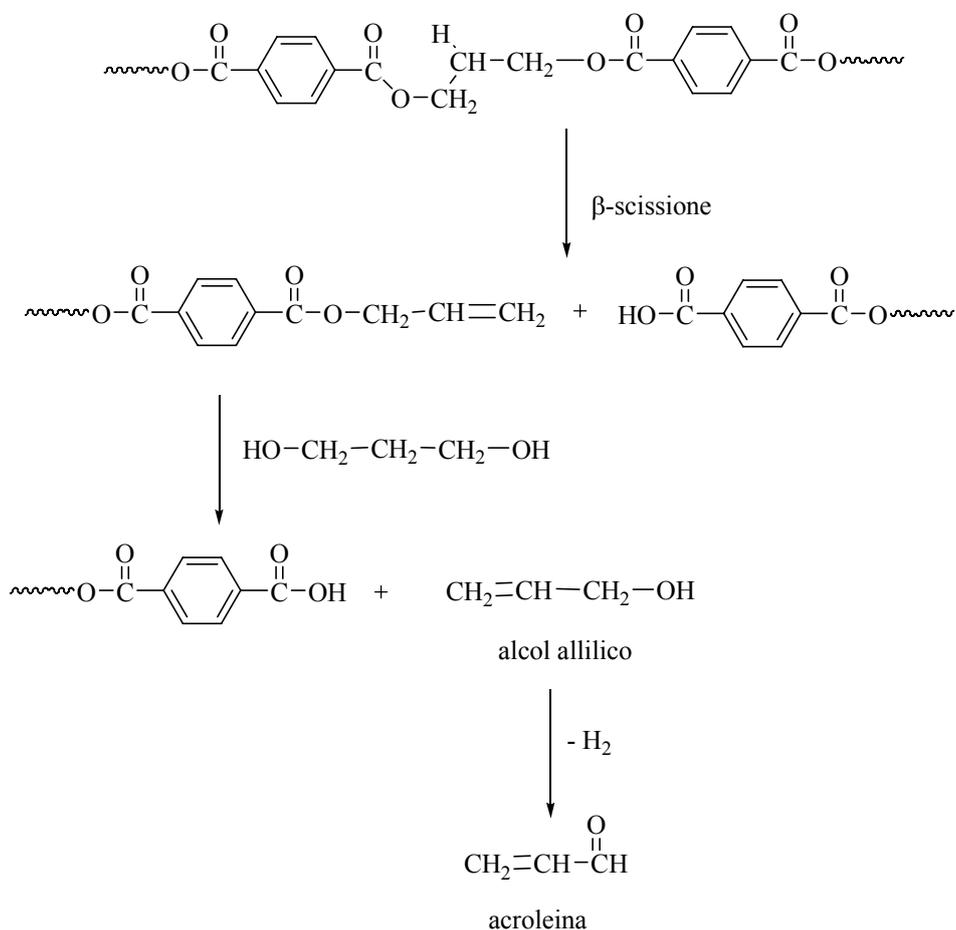


Figura 6. meccanismo di formazione di alcol allilico e acroleina nella sintesi del PPT.

I principali sottoprodotti della reazione sono l'alcol allilico e l'acroleina. La formazione di alcol allilico si può spiegare con la rottura della catena macromolecolare e la conseguente formazione di gruppi carbossilici ed allil estere (attraverso un meccanismo di estrazione dell'idrogeno in  $\beta$  al

gruppo carbonilico). L'acroleina che si forma deriva probabilmente dalla deidrogenazione dell'alcol allilico (vedi Figura 6).

### 1.1.3. PBT

Anche il PBT viene prodotto con un processo in fuso, in due stadi ad alta temperatura. Sia il DMT che il TPA 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)<sup>12</sup>. La formazione di THF infatti è uno dei principali problemi legati alla produzione di PBT. I gruppi terminali 4-idrossibutil ftalato sono responsabili della formazione di THF attraverso il meccanismo riportato in Figura 7:

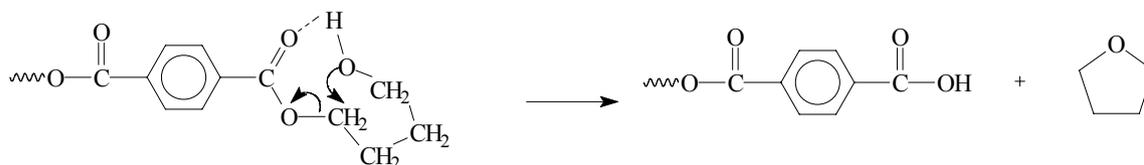


Figura 7

Diversamente dal PET, non si ha evidenza della formazione di ponti etere nella macromolecola del PBT. Gli alcossidi di titanio, soprattutto il  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  e il  $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ , 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 (Fig. 3): 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.

## 1.2. Proprietà

In generale i poliesteri tereftalici, mostrano ottime proprietà fisiche e meccaniche, che risultano fortemente dipendenti dalla lunghezza del segmento alifatico. Ad esempio, le temperature di fusione decrescono in modo alternato passando da unità alchiliche di numero pari a unità di numero dispari (x) [la temperatura termodinamica di fusione è 290°C per il PET<sup>14</sup>, 237°C per il PPT<sup>13</sup> e

236°C per il PBT<sup>15</sup>]. Anche la velocità di cristallizzazione mostra una dipendenza analoga: in particolare, i polimeri che hanno  $x=3$  (PPT),  $x=4$  (PBT),  $x=6$  o numeri pari superiori cristallizzano più velocemente dal fuso in confronto ai polimeri con  $x=2$  (PET) o  $x=7$ . I poliesteri tereftalici sono materiali semicristallini. 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 e questo effetto spiega l'andamento delle  $T_g$ : 67/140°C per il PET<sup>16</sup>, 42/72°C per il PPT<sup>13</sup>, 30/50°C per il PBT<sup>16</sup>. 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. I solventi capaci di dissolverli a temperatura ambiente sono l'esafluoruro-2-propanolo (HFIP), l'esafluoroacetone e l'acido trifluoroacetico. Essi sono anche solubili in miscele 60/40 in peso di fenolo/tetracloroetano, che è il solvente utilizzato per le misure di viscosità.

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

### 1.3. Degradazione

Nei poliesteri la presenza di gruppi esterei su uno scheletro idrocarburico permette, una volta utilizzati, il recupero e il riciclo dei monomeri, tramite idrolisi. Essa può potenzialmente avvenire nelle acque e nel suolo, ad opera di microrganismi, ma è la natura dei tratti idrocarburici a determinare la possibilità che specifici enzimi riescano ad agire sulla macromolecola; infatti, la presenza di funzioni aromatiche, irrigidendo i segmenti di catena, impedisce agli enzimi di legarsi e quindi idrolizzare i legami esterei; conseguentemente, la maggior parte dei poliesteri aromatici non vengono biodegradati o vengono degradati molto lentamente.

I poliesteri aromatici subiscono degradazione termica, specialmente alle alte temperature utilizzate nella policondensazione e durante la lavorazione del polimero. La principale reazione coinvolta nel processo è la  $\beta$ -scissione<sup>17,18</sup>. Tale reazione consiste nell'estrazione di un idrogeno legato all'unità metilenica in posizione  $\beta$  rispetto al gruppo carbonilico, con conseguente rottura del legame O-CH<sub>2</sub>. Questa rottura porta alla formazione di un gruppo terminale -COOH e di uno CH<sub>2</sub>=CH- (Figura 8):

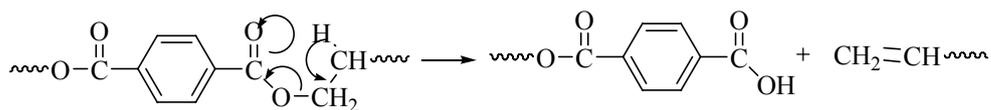


Figura 8. meccanismo di  $\beta$ -scissione nei poliesteri.

Il processo di  $\beta$ -scissione è comune a tutti i poliesteri tereftalici. Nel PET la scissione primaria porta alla formazione di gruppi terminali vinil-estere e carbossilici. I gruppi vinil-estere possono poi successivamente reagire per dare, attraverso un intermedio, anidridi e acetaldeide<sup>5</sup>. La formazione di acetaldeide è uno dei principali problemi connessi con la sintesi del PET, poiché essa può condensare portando a sottoprodotti altamente colorati che alterano l'aspetto finale del polimero. L'acetaldeide inoltre deve essere praticamente assente dal polimero negli impieghi del PET nell'industria alimentare a causa della sua tossicità. Altri sottoprodotti che si formano durante la sintesi del PET sono i polieni: essi sono una delle cause principali della colorazione del polimero. Essi si formano attraverso la polimerizzazione dei gruppi vinilici terminali e la successiva degradazione termica, oppure per condensazione dell'acetaldeide. Un'altra reazione secondaria che avviene durante la sintesi e la lavorazione del PET è la formazione di ponti etere<sup>19</sup>. Nel PPT<sup>5</sup>, la degradazione termica porta alla scissione della catena polimerica con formazione di gruppi terminali carbossilici ed allil esteri.

In genere, al fine di ridurre le reazioni di degradazione termica nei poliesteri, dopo il completamento dello stadio di transesterificazione, si aggiungono composti a base di fosforo<sup>33</sup>.

I processi di degradazione sono in genere accelerati dalla presenza di ossigeno: la reazione di ossidazione delle unità idrocarburiche alifatiche è auto catalitica: all'inizio la velocità è praticamente trascurabile, poi aumenta fino ad attestarsi ad un valore pressoché costante. Tale processo, che avviene attraverso un meccanismo radicalico, si ha principalmente durante la lavorazione del materiale, ovvero nelle macchine per l'iniezione e negli estrusori. Come nel caso della degradazione termica, si ottengono materiali con un peso molecolare inferiore e si ha la formazione di prodotti indesiderati che alterano significativamente le proprietà dei prodotti finali. Per stabilizzare i poliesteri termoplastici sono usati degli antiossidanti, che rallentano il processo di degradazione termo-ossidativa.

L'esposizione dei polimeri commerciali alla luce del sole è stata riconosciuta come un altro importante fattore nella degradazione polimerica<sup>20</sup>, che in questo caso prende il nome di fotodegradazione. L'energia dei fotoni componenti la luce del sole è infatti sufficiente per portare alla rottura dei legami C-C e O-H. La degradazione inizia apparentemente per rottura del gruppo estere e successiva liberazione di monossido di carbonio o anidride carbonica, in funzione del punto in cui

avviene la rottura del legame, e formazione di radicali responsabili del procedere delle reazioni di degradazione. I più comuni additivi utilizzati per limitare tale tipo di degradazione sono ad esempio gli idrossibenzotriazoli, i quali agiscono in modo da assorbire le radiazioni UV e dissipare l'energia assorbita sotto forma di calore.

I poliesteri termoplastici, in quanto polimeri di condensazione, possono essere idrolizzati sotto determinate condizioni. La reazione d'idrolisi (Figura 9) porta alla rottura della catena polimerica, con conseguente perdita in proprietà meccaniche. In generale, i poliesteri termoplastici mantengono un buon livello delle proprietà meccaniche, se sono esposti all'acqua al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa<sup>21</sup>.

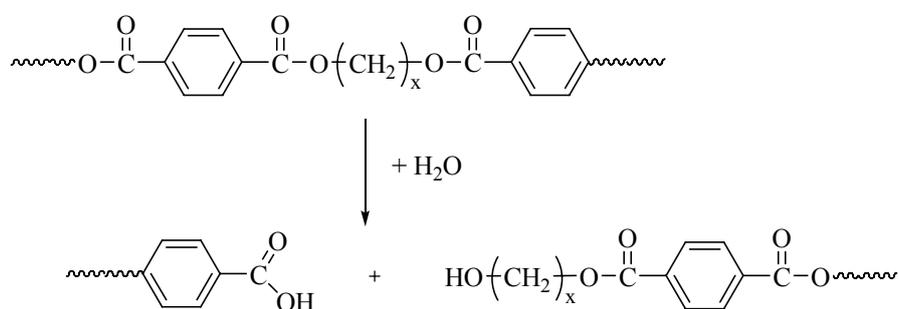


Figura 9. meccanismo di degradazione idrolitica dei poliesteri.

Al fine di prevenire la degradazione idrolitica, vengono in genere utilizzati degli epossidi che reagiscono con i gruppi acidi terminali già esistenti e con quelli che si formano durante il ciclo di vita del materiale.

## 1.4. Applicazioni

Questa classe di materiali 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.

### 1.4.1. PET

Il PET è prodotto oltre l'85% come fibra. I vantaggi delle fibre di poliestere sono la loro relativamente alta temperatura di fusione e l'elevata  $T_g$ , la loro resistenza all'umidità ed ai comuni

solventi chimici, l'ampia gamma di proprietà meccaniche ottenibili variando il peso molecolare, il livello di orientazione ed il grado di cristallinità. Grazie a ciò tali materiali risultano adatti alle più svariate applicazioni: nell'abbigliamento, nei tendaggi, nella tappezzeria e nelle imbottiture. Le fibre di poliestere sono anche usate in campo industriale, come ad esempio nei pneumatici e nei telai dei filtri. I campi di utilizzo dei film di PET includono le pellicole fotografiche, le basi per cassette magnetiche, video e computer, gli isolanti elettrici, gli interruttori a membrana, contenitori (specialmente in forma metallizzata e stampata), contenitori *bag in box* per il vino e prodotti decorativi. La famosa proprietà barriera del PET viene sfruttata per produrre bottiglie per bevande gassate, vini, birre, liquori e prodotti industriali liquidi. Queste bottiglie vengono prodotte attraverso un processo di stampaggio e soffiaggio. I vantaggi delle bottiglie di PET sono il grado di trasparenza, la leggerezza e la resistenza meccanica. Tutto ciò si traduce in costi di trasporto ed energetici inferiori rispetto ai materiali che tradizionalmente vengono impiegati per questi usi. 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. Come già detto, il PET cristallino può essere ottenuto aggiungendo agenti nucleanti: occorre tener presente che se il PET viene raffreddato lentamente dallo stato fuso si formano sferuliti di grandi dimensioni che fanno sì che il materiale sia fragile. Il PET lavorato attraverso lo stampaggio ad iniezione e l'estrusione viene oggi utilizzato sia rinforzato con fibre di vetro sia tal quale.

#### **1.4.2. PPT**

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 crescita industriale. 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. Il PPT può essere inoltre forgiato per stampaggio e utilizzato nella produzione di dischi magnetici, connettori elettrici e soprattutto recipienti per bevande gassate.

### 1.4.3. PBT

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. Anche le fibre di PBT vengono prodotte industrialmente. Esse vengono impiegate nel settore dei tappeti perché possono essere colorate facilmente senza l'uso di agenti trasportatori<sup>22</sup>. Il PBT trova una delle sue maggiori applicazioni nella miscelazione con il polycarbonato del bisfenolo A. Queste miscele vengono utilizzate soprattutto nell'industria automobilistica, in particolare nella produzione dei paraurti delle automobili.

## 2. Poliesteri alifatici<sup>23,24,25,26,27,28,29,30</sup>

I poliesteri alifatici sono, insieme ai polycarbonati, alle polianidridi e ai poli(ammino acidi), i polimeri sintetici idrolizzabili più conosciuti. Pur non essendo adatti a molte delle applicazioni tecniche in cui sono impiegati i poliesteri aromatici, essi risultano facilmente biodegradabili, presentando, inoltre, buone proprietà di biocompatibilità. Ciò li rende molto interessanti sia in campo ecologico che biomedico.

In Figura 10 è rappresentata la formula chimica generica di un poliesteri alifatico.

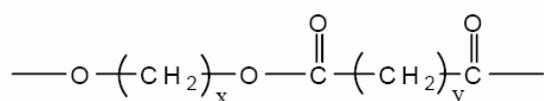


Figura 10

I primi poliesteri alifatici sintetizzati, erano caratterizzati da un basso peso molecolare e quindi da scarse proprietà meccaniche, per questo venivano usati principalmente come plastificanti. Recentemente, però, l'accresciuto allarme ambientale ha portato a un rinnovato interesse verso i poliesteri biodegradabili, come alternativa ai materiali plastici tradizionali. L'attenzione è quindi volta allo studio di nuovi poliesteri con maggiori pesi molecolari che siano più facilmente processabili. Alla ricerca di nuovi omopolimeri, si affianca anche quella di copolimeri, a blocchi e statistici, e di miscele di poliesteri alifatici, allo scopo di regolare la biodegradabilità e di migliorare

le proprietà dei materiali finali. Esempi di questo tipo sono certamente il poli(butilene succinato), il poli(etilene succinato) e i copolimeri poli(butilene succinato-adipato), preparati tramite policondensazione dei glicoli con i corrispondenti acidi alifatici, attualmente commercializzati dalla BIONOLLE e impiegati per la produzione di bottiglie e schiume espanse.

Oltre alla policondensazione di diacidi con glicoli, o di idrossiacidi, un altro metodo riportato in letteratura per la produzione di poliesteri alifatici è l'apertura dell'anello (ROP) di lattoni, di lattidi e di glicolidi. Quest'ultimo metodo presenta dei vantaggi rispetto al primo, in quanto può essere condotto 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.

Per quanto riguarda la policondensazione, anche se molti dei monomeri impiegati derivano dal petrolio, alcuni di questi derivano da fonti rinnovabili. Per esempio, l'1,3-propandiolo è prodotto dalla fermentazione del glicerolo, l'acido succinico viene sintetizzato via batterica da carboidrati.

I monomeri usati nella polimerizzazione per apertura dell'anello sono il glicolide, il lattide, il  $\beta$ -propiolattone, il  $\beta$ -butirrolattone, il  $\gamma$ -butirrolattone, l' $\epsilon$ -caprolattone, ecc. Composti come il glicolide e il lattide, sono preparati dai corrispondenti acidi, scaldati in particolari condizioni. Il lattide per esempio, viene ottenuto scaldando l'acido lattico a 120°C, fino a che non cessa la distillazione dell'acqua; successivamente, la temperatura viene aumentata gradualmente e la pressione progressivamente ridotta, in modo da favorire la distillazione del lattide. I  $\beta$ -lattoni, invece, sono preparati facendo reagire cheteni con composti carbonilici, o tramite ciclizzazione dei sali degli acidi  $\beta$ -alogenati, come riportato nello schema.

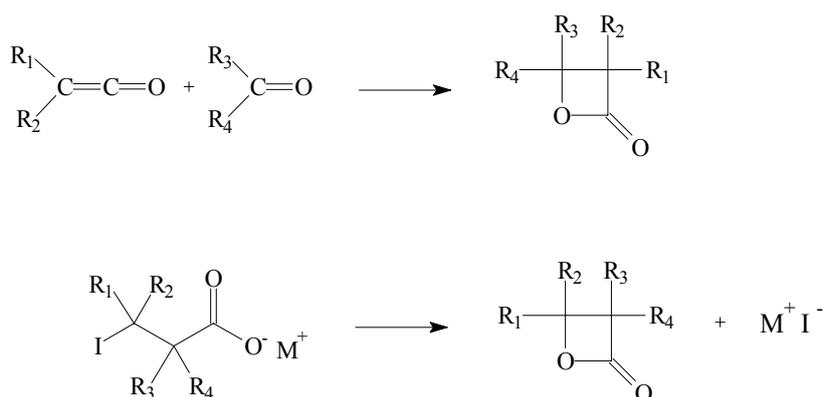


Figura 11. Sintesi di  $\beta$ -lattoni

Le polimerizzazioni via ROP sono condotte in massa o in soluzione (THF, diossano, toluene, ecc.). Alcuni lattoni polimerizzano in seguito a riscaldamento, ma la maggior parte hanno bisogno di un iniziatore, che solitamente è un composto organometallico (ossidi, carbossilati, alcossidi). In base al tipo di meccanismo, si parla di ROP radicaliche, anioniche, cationiche, di coordinazione. I pesi

molecolari maggiori si ottengono, comunque, con meccanismi di tipo anionico e di coordinazione. I più importanti iniziatori anionici sono gli alcossidi di metalli alcalini come il  $\text{CH}_3\text{OK}$ .

Le proprietà dei poliesteri alifatici dipendono da vari fattori, come la struttura, la presenza di gruppi polari, il peso molecolare, il grado di cristallinità, la presenza di ramificazioni e la composizione. I poliesteri alifatici con  $x, y \geq 2$  sono caratterizzati da una consistente fase cristallina, con temperatura di fusione, compresa tra 40 e 90°C (nella maggior parte dei casi, infatti, non supera i 100°C), e una temperatura di transizione vetrosa, compresa tra -70 e -30°C. La temperatura di fusione aumenta sensibilmente all'aumentare del rapporto tra il numero di gruppi metilenici e carbossilato in catena, anche se resta piuttosto bassa. Il poli(etilene adipato) per esempio, ha una temperatura di fusione di 47°C, mentre il poli(butilene succinato) fonde a 116°C. I poliesteri contenenti ponti eterei sono caratterizzati da una maggiore flessibilità. Il poli(1,4-diossano-2-one), DXO, per esempio, ha una resistenza alla trazione e un'elasticità simile a quella dei tessuti umani. Le proprietà fisiche, come la cristallinità e la temperatura di fusione sono facilmente modulabili tramite copolimerizzazione. I copolimeri dell'acido glicolico e lattico per esempio, hanno una temperatura di transizione vetrosa più alta della temperatura corporea, e ciò, unitamente alla natura cristallina, limita il loro impiego come materiali per impianti biomedicali. Introducendo però, lungo la catena principale di questi polimeri delle unità di DXO, è possibile preparare composti più flessibili e quindi con valori di  $T_g$  più bassi. La temperatura di transizione vetrosa dei copolimeri poli(lattico-co-DXO) per esempio, varia da -36 a 58°C a seconda della composizione.

I poliesteri alifatici sono solubili in chetoni, ammidi, fenoli, e poco solubili in idrocarburi clorurati, tetraidrofurano, e ancor meno in alcoli. Presentano un'eccellente stabilità termica fin a 200/250°C; a temperature superiori subentrano meccanismi di degradazione, primo tra tutti la  $\beta$ -scissione che porta alla formazione di terminali vinilici secondo il meccanismo riportato in Fig. 12:

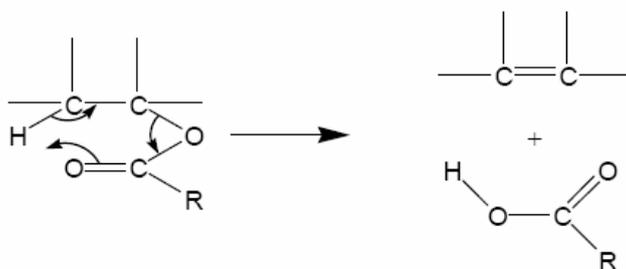


Figura 12

Anche la biodegradabilità di un polimero dipende dalla sua struttura. Il requisito più importante è la presenza, lungo la catena, di legami idrolizzabili e/o ossidabili. La velocità di biodegradazione è legata direttamente al tipo di unità ripetitiva, alla composizione, alla lunghezza delle frequenze, al peso molecolare, alla geometria, alla morfologia, all'idrofilicità, alla presenza di additivi. In base al tipo di degradazione si distinguono due casi: i sistemi a degradazione in massa ed i sistemi ad erosione superficiale. Il termine degradazione implica la rottura dei legami, mentre il termine erosione si riferisce al consumo del materiale. In molti casi l'erosione è conseguenza della degradazione del materiale. Il grado di degradazione può essere monitorato misurando la variazioni di peso molecolare che si verificano in seguito alla rottura dei legami, o misurando la diminuzione di peso conseguente alla perdita di componenti a basso peso molecolare. In particolare, è possibile seguire il processo di degradazione del materiale utilizzando tecniche quali il SEM, che rivela i cambiamenti morfologici e topologici, e uno strumento combinato GC-MS, che analizza i prodotti che si formano dalla degradazione.

I poliesteri alifatici sono impiegati nei più svariati campi, dalle attrezzature agricole, alle applicazioni biomediche. Il materiale commercializzato come BIONOLLE è stato progettato per numerose applicazioni, quali: articoli prodotti tramite stampaggio ad iniezione (posate, spazzolini, ecc.), film (buste e sacchetti), packaging alimentare, bottiglie per cosmetici e bevande. In questo ambito, l'attenzione della ricerca è rivolta soprattutto al miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche in modo da migliorarne la processabilità.

Il poli( $\epsilon$ -caprolattone) viene usato come materiale per scatole degradabili per terriccio, per contenitori per la crescita e il trasporto di alberi e di piante. Le sue miscele con amido sono state impiegate nella produzione di sacchetti. Questo materiale, inoltre, trova applicazione anche in campo biomedicale: è stato, infatti, usato per dispositivi a rilascio controllato di farmaci (Capronol). Anche le miscele di PDLLA e PDXO sono state recentemente studiate per dispositivi a rilascio controllato di farmaci: in questo caso, la velocità di rilascio può essere regolata variando la composizione del copolimero.

Uno stesso materiale può quindi possedere caratteristiche che lo rendono interessante non solo per applicazioni nel settore ecologico ma anche biomedico, essendo tra l'altro la biodegradabilità e la biocompatibilità, due proprietà profondamente interconnesse.

La biocompatibilità indica la proprietà di un materiale di integrarsi perfettamente all'interno di un sistema biologico, senza scatenare una reazione immunitaria da parte dell'organismo o rilasciare sostanze tossiche a contatto con i fluidi corporei, in particolare nella fase di degradazione. Questo termine si riferisce esclusivamente a quei materiali per i quali è prevista un'applicazione biomedica,

di cui sono un esempio i dispositivi per il rilascio controllato di farmaci e le strutture per la crescita cellulare e la rigenerazione dei tessuti.

Il termine biodegradazione è strettamente associato ai materiali riassorbibili dall'organismo naturalmente, oppure attraverso meccanismi idrolitici, senza l'intervento di enzimi o meccanismi enzimatici. L'interesse verso materiali polimerici biodegradabili e biocompatibili è cresciuto enormemente negli ultimi dieci anni per due motivi fondamentali:

- 1) non causano reazioni croniche extracorporee permanenti, dato che vengono gradualmente riassorbiti dal corpo umano e non lasciano tracce di residui permanenti nel sito impiantabile;
- 2) sono in grado di rigenerare i tessuti attraverso l'interazione che si stabilisce tra il processo di biodegradazione e alcune cellule immunitarie (per esempio i macrofagi).

In Tabella 1 sono riportate le proprietà dei principali polimeri sintetici bioassorbibili in commercio.

Tabella 1

Polymer	Crystallinity	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>dec</sub> (°C)	Fiber		
					Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)
PGA	High	230	36	260	890	8.4	30
PLLA	High	170	56	240	900	8.5	25
PLA	None	—	57	—	—	—	—
Polyglactin910 <sup>a</sup>	High <sup>c</sup>	200	40	250	850	8.6	24
Polydioxanone	High	106	<20	190	490	2.1	35
Polyglyconate <sup>b</sup>	High <sup>c</sup>	213	<20	260	550	2.4	45
Poliglecaprone25 <sup>d</sup>	—	<220	-36~15		91,100 <sup>e</sup>	113,000 <sup>e</sup>	39

<sup>a</sup> Glycolide per lactide = 9/1.

<sup>b</sup> Glycolide per trimethylene carbonate = 9/1.

<sup>c</sup> Depending on the copolymer composition.

<sup>d</sup> 2/0 size Monocryl (glycolide-ε-caprolactone copolymer).

<sup>e</sup> PSI unit.

Source: Kimura, Y., 1993. *Biodegradable Polymers*. In: *Biomedical Applications of Polymeric Materials*, T. Tsuruta, T. Hayashi, K. Kataoka, K. Ishihara, and Y. Kimura, Eds., CRC Press, Boca Raton, FL; Chu, C.C., von Fraunhofer, J.A., and Greisler, H.P., 1996. *Wound Closure Biomaterials and Devices*. CRC Press, Boca Raton, FL.

Gli studi effettuati sulla biodegradazione di numerosi materiali polimerici hanno avuto lo scopo di verificarne la biocompatibilità tissutale, la capacità di rilasciare farmaci, la perdita di proprietà meccaniche e di peso molecolare durante la degradazione. Tali studi sono stati poi ulteriormente approfonditi tramite l'analisi dei meccanismi di degradazione e degli effetti di fattori intrinseci e estrinseci riguardanti pH, enzimi, raggi  $\gamma$ , elettroliti, ecc. Sono state riscontrate in questo modo metodologie per il controllo della degradazione polimerica, basate sulla variazione dei fattori strutturali caratteristici del polimero in esame (Tabella 2).

Tabella 2

Factor	Method of Control
Chemical structure of main chain and side groups	Selection of chemical bonds and functional groups
Aggregation state	Processing, copolymerization
Crystalline state	Polymer blend
Hydrophilic/hydrophobic balance	Copolymerization, introduction of functional groups
Surface area	Micropores
Shape and morphology	Fiber, film, composite

Source: Kimura, Y., 1993, In: *Biomedical Applications of Polymeric Materials*, T. Tsuruta, T. Hayashi, K. Kataoka, K. Ishihara, and Y. Kimura, Eds., pp. 164–190. CRC Press, Boca Raton, FL. With permission.

Poliesteri alifatici di grande successo in campo biomedicale sono certamente l'acido poliglicolico (PGA) e l'acido polilattico (PLA), che vengono utilizzati soprattutto per la fabbricazione di suture bioassorbibili. I poliesteri lineari alifatici biodegradabili in genere costituiscono, infatti, una delle classi più studiate, per quanto riguarda applicazioni di questo tipo, grazie alle peculiari proprietà chimiche, fisiche, meccaniche, morfologiche e biologiche che li caratterizzano e per la loro capacità a degradarsi in ambiente biologico senza causare reazioni dannose all'organismo ospite.

Un'altra importante applicazione biomedica di biomateriali polimerici biodegradabili riguarda i dispositivi per il rilascio controllato di farmaci, che vengono realizzati in polianidridi e poli(ortoesteri).

Biomateriali polimerici completamente riassorbibili sono stati inoltre sperimentati in campo ortopedico per il fissaggio temporaneo di fratture (PDS), anche se l'ortopedia fa poco uso di questo tipo di biomateriali a causa delle basse proprietà meccaniche e della rapida degradazione in ambiente biologico.

Polimeri di questo tipo sono stati poi sperimentati per la produzione di protesi vascolari, stent vascolari, protesi per legamenti e tendini, chiodi intramidollari, anelli di sutura, ecc.

I poliesteri alifatici lineari costituiscono anche la classe di polimeri più studiata per ciò che riguarda i meccanismi di degradazione e le relazioni proprietà-struttura. L'acido poliglicolico (PGA) in particolare, è una delle materie prime più importanti. Il PGA può essere ottenuto tramite polimerizzazione diretta o indiretta dell'acido glicolico. La presenza dei gruppi esterei in catena principale favorisce l'alta temperatura di fusione (224-230°C). La temperatura di transizione vetrosa varia nel range 36÷40°C.

Altri poliesteri alifatici lineari di successo sono i copolimeri di acido glicolico e altri monomeri alifatici, quali acido lattico, carbonato e  $\epsilon$ -caprolattone. Fra questi una particolare attenzione è rivolta ai copolimeri realizzati con acido glicolico e acido lattico: le loro proprietà possono essere

modulate in base al rapporto dei due monomeri presenti in catena. In Figura 13 è mostrata la relazione fra tempo di degradazione del polimero e quantità di monomero di acido lattico presente.

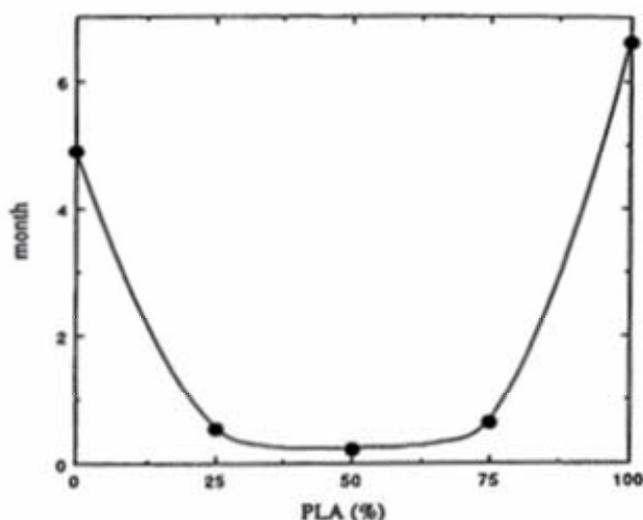


FIGURE The effect of poly(L-lactide) composition in polyglycolide on the time required for 50% mass loss implanted under the dorsal skin of rat. (Source: Miller, R.A., Brady, J.M., and Cutright, D.E., 1977. *J. Biomed. Mater. Res.*, 11(5):711. With permission.)

Figura 13

Inoltre, sono stati realizzati copoliesteri di acido glicolico e altri monomeri non alifatici. Lo sviluppo di questo tipo di copolimeri si è avuto a causa dell'effetto dannoso provocato dall'esposizione di PGA a raggi  $\gamma$  sulle proprietà meccaniche del polimero. E' stato quindi introdotto in catena un radiostabilizzatore, come PEPBO, in modo da rendere sterilizzabile tale polimero.

Gli acidi polilattici e i loro copolimeri sono stati sperimentati in campo biomedico senza ottenere molto successo, a causa della loro lenta degradazione e del difficile processo di fusione. Il PLLA, per esempio, che è un polimero semicristallino, ha una temperatura di fusione pari a 170°C e una temperatura di transizione vetrosa pari a 56°C: l'alta temperatura di fusione è la causa principale della lenta degradazione di tale polimero.

Copolimeri derivati da acido lattico e policarbonati alifatici, quali il trimetilencarbonato (TMC) e 3,3-dimetiltrimetilencarbonato (DMTMC), presentano proprietà interessanti. Il maggior vantaggio di questi copolimeri consiste nella produzione di prodotti di degradazione a pH neutro. Ciò può costituire però anche un problema: la degradazione del polimero porta infatti a un abbassamento del pH, creando un ambiente potenzialmente citotossico all'interno dell'organismo. Tuttavia, questo polimero è uno dei candidati principali per quelle applicazioni atte a risolvere problemi di acidità.

Un altro esempio di copolimero derivato da acido lattico è quello con diesteri ciclici contenenti gruppi carbossilici, la cui presenza rende il copolimero non solo più idrofilico e veloce nel degradarsi, ma anche più reattivo in presenza di modificazioni chimiche.

Copolimeri di PLLA e poliamminoacidi sono potenziali biomateriali da utilizzarsi in dispositivi per il rilascio controllato di farmaci. Questi copolimeri non sono citotossici e possono essere lavorati facilmente. L'obiettivo è quello di combinare la biodegradabilità e la biocompatibilità del PLLA con la flessibilità di catena delle poliammidi. Per migliorare inoltre l'idrofilicità e la velocità di degradazione del PLLA vengono introdotti ossidi, in particolare l'ossido di polietilene.

A causa della lenta degradazione del PLLA e del fatto che la maggior parte dei copolimeri derivanti da acido polilattico hanno un'alta percentuale di PLLA, le applicazioni biomediche di questa classe di materiali sono limitate alla chirurgia ortopedica, dispositivi per il rilascio controllato di farmaci, suture e protesi vascolari.

I più significativi policarbonati alifatici sono quelli derivanti da DMTMC e TMC. Essi vengono utilizzati per la fabbricazione di suture, protesi per tendini e protesi vascolari. Anche questi polimeri presentano prodotti di degradazione a pH neutro.

Ricerche decisamente attuali riguardano l'utilizzo di polimeri biodegradabili in ingegneria tissutale: la realizzazione di supporti temporanei per la crescita di cellule e tessuti costituisce, infatti, uno dei più importanti obiettivi da conseguire in medicina rigenerativa. Strutture di questo tipo permetterebbero la crescita *in vivo* di tessuto senza causare reazioni di rigetto da parte dell'organismo. Molti polimeri di origine naturale sono stati studiati a questo proposito (acido ialuronico, collagene, laminina, alginati). Una maggior attenzione è stata comunque rivolta a polimeri sintetici biodegradabili, quali PGA, PLA e loro copolimeri, a causa della loro migliore consistenza, delle proprietà riproducibili e versatilità in processi lavorativi del materiale. È essenziale che tali polimeri siano facilmente lavorabili, per poter produrre strutture stabili di diverse forme e dimensioni: la lavorabilità e la stabilità del supporto in ingegneria tissutale e in medicina rigenerativa sono infatti molto importanti per l'applicazione di tali supporti all'interno dell'organismo. Si può pertanto considerare i poliesteri alifatici lineari una classe di polimeri biodegradabili promettenti per questo scopo, soprattutto per ciò che riguarda la rigenerazione di tessuti vascolari. Scoperte incoraggianti hanno infatti messo in evidenza un'intensa interazione fra i macrofagi e questo tipo di biomateriali, che porta ad un rilascio di prodotti organici da parte dei macrofagi in ambiente biologico. Tali prodotti costituiscono possibili iniziatori di processi rigenerativi tissutali.

### 3. Bibliografia

1. Judgkins, W. R.; Theurer, K.; Mariani, T. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, **1978**, *34*, 145.
2. Kirby, J. R.; Batdwin, A. J.; Heidner, R. H. *Anal Chem*, **1965**, *37*, 1306.
3. Ravindranath, K.; Masheikar, R. A. *Development in Plastic Technology*, Ed. A. Whelan, J. L. Craft, Elsevier, London, **1985**, *2*, 1.
4. Goodman, I. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed. N. M. Bikales, Interscience, NY, **1969**, *11*, 62.
5. Goodings, E. P. *SCI Monogr*, **1961**, *13*, 211.
6. Schauhoff S, *Chemical Fibers International*, **1996**, *46 (4)*, 263-264.
7. US 6, 2000, 093, 786, **2000**, Kelsey DR.
8. Wang B., Li C.Y., Hanzlicek J., Cheng S.Z.D., Geil P.H., Grebowicz J., Ho R.M., *Polymer* **2001**, *42(16)*, 7171-7180.
9. WWW address: <http://www.dupont.com/sonora:apps.html>.
10. WWW address: <http://www.shell.com>.
11. Traub H. L., Hirt P., Herlinger H. , Oppermann W., *Angew Makromol Chem*, **1995**, *230*, 179.
12. Chang S., Sheu M., Chang N., *J Appl Polym Chem Ed*, **1982**, *20*, 2053.
13. Dixon E. R., Jackson J. B., *J Mater Sci*, **1968**, *3*, 464.
14. Hergenrother W. L., Nelson C. J., *J Polym Sci Polym Chem Ed*, **1974**, *12*, 2905.
15. Borman W. F., *J Appl Polym Sci*, **1978**, *22*, 2119.
16. Gilbert M., Hybart F.J., *Polymer*, **1972**, *13*, 327.
17. Zimmermann H., *Developments in Polymer Degradation*, Ed. N. Grassie, Applied Science, London, **1984**, *5*, 79.
18. Zimmermann H., Dao Duy Chu; *Faserforsch Textiltechn*, **1973**, *24*, 445.
19. Hovenkamp S.G., Munting J.P., *J Polym Sci, PartA-1*, **1970**, *8*, 679.
20. Grassie N., Scott G., *Polymer Degradation and Stabilisation*, Cambridge University Press, **1985**, 17.
21. Bastioli C., Guanella I., Romano G., *Polym Comp*, **1990**, *7*, 182.
22. Riehl L., *Chemiefasern/Textilind*, **1978**, *28*, 636.
23. Pietrabissa R., “*Biomateriali per protesi e organi artificiali – Introduzione alla biocompatibilità, alla scienza e alla applicazione dei materiali per dispositivi biomedici*”, Patron Editore.
24. Park J. B., Bronzino J. D., “*Biomaterials – Principles and Applications*”, CRC PRESS, **2003**.

25. Cowie J. M. G., *“Polymers: Chemistry & Physics of modern materials”*, 2<sup>nd</sup> Edition, Blackie USA: Chapman & Hall, New York, **1991**.
26. Lewandrowsky K. U., Wise D. L., Trantolo D. J., Gresser J. D., Yaszemsky M. J., Altobelli D. E., *“Tissue Engineering and Biodegradable Equivalents – Scientific and Clinical Applications”*, Marcel Dekker Inc., New York, **2002**.
27. Albertsson A. C., *“Degradable Aliphatic Polyesters”*, Advances in Polymer Science, Springer, **2002**, vol.157.
28. Scott G., Huang S. J., Lee S., Vert M., *“Degradable Polymers – Principles and Applications”*, Gerald Scott ed., 2<sup>nd</sup> Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, **2002**, cap. 1,2,3.
29. [www.geocities.com](http://www.geocities.com)
30. [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)

## PROPRIETÀ TERMICHE DEI POLIMERI

### 1. Stabilità termica

Per la gran parte delle applicazioni è necessario che un materiale polimerico risulti stabile in determinate condizioni di temperatura; questo può essere verificato in molti modi, in particolare mediante l'impiego della termogravimetria. Tale tecnica consiste nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando questo è sottoposto ad un aumento di temperatura. Nel caso dei polimeri, infatti, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche (scissioni di legami spesso accompagnate dalla formazione di prodotti volatili) con conseguente alterazione delle proprietà. In particolare per i materiali polimerici viene valutata la stabilità termica, in relazione alle possibilità di utilizzo al di sopra della temperatura ambiente. Da questo punto di vista può essere utile la definizione di Korshak<sup>1</sup>, della cosiddetta "resistenza termica", cioè la massima temperatura alla quale si può riscaldare un polimero prima che esso subisca modificazioni chimiche irreversibili, con conseguente alterazione delle sue proprietà. Normalmente questa valutazione viene effettuata in gas inerte, per stabilire correlazioni tra resistenza termica e struttura chimica del polimero, escludendo le possibili interazioni con l'ossigeno dell'aria. Per simulare il comportamento dei materiali polimerici nelle condizioni di impiego, si eseguono comunque anche analisi termogravimetriche in aria. In queste condizioni, alla scissione dei legami dovute al calore, si aggiungono quelle dovute alle reazioni tra l'ossigeno dell'aria e il polimero o le specie reattive (radicaliche) generate durante la degradazione. Nell'usare la termogravimetria per definire la resistenza termica, occorre ricordare che questa tecnica non segnala direttamente le alterazioni chimiche del polimero che non determinano variazioni di peso, anche se esse hanno un effetto rilevante sulle proprietà del materiale.

La termogravimetria è senza dubbio una tecnica indispensabile per lo studio dei meccanismi chimici di degradazione dei polimeri, tuttavia l'identificazione delle reazioni, spesso complesse, che avvengono per effetto del riscaldamento, non può essere effettuata solo sulla base delle variazioni di peso che esse determinano. Per questo scopo tale tecnica deve essere abbinata ad altre, come ad esempio la spettrometria di massa o la spettrofotometria infrarossa a trasformata di Fourier. Quando poi la composizione dei prodotti volatili è complessa, è opportuno associare anche una tecnica di separazione gas-cromatografica, per rendere possibile l'identificazione di tutti i componenti.

## 2. Temperatura di transizione vetrosa e di fusione

Come noto, un polimero allo stato solido può essere amorfo o semicristallino. Nel primo caso esso è caratterizzato da una disposizione spaziale pressochè casuale e disordinata delle catene ed al variare della temperatura subisce una transizione chiamata transizione vetrosa: la temperatura a cui avviene è nota come temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ . Macroscopicamente tale transizione si manifesta attraverso cambiamenti drastici di molte proprietà fisiche; tra queste la più importante dal punto di vista tecnologico è il passaggio da un solido relativamente fragile e rigido (al di sotto di  $T_g$ ) ad una gomma o ad un liquido viscoso (al di sopra di  $T_g$ ). A livello molecolare la transizione vetrosa è associata a moti cooperativi che coinvolgono lunghi segmenti di catena: si tratta specificamente di moti conformazionali che si generano per rotazione delle catene attorno ai legami singoli che connettono gli atomi.

Oltre ai polimeri completamente amorfi esistono polimeri caratterizzati da una significativa cristallinità, ovvero dalla presenza di strutture ordinate nelle tre dimensioni dello spazio. Diversamente da altre sostanze, un polimero non è mai totalmente cristallino: le zone cristalline infatti sono intimamente connesse con le zone disordinate amorfe. Ne consegue che la frazione cristallina risulta piena di difetti e la relativa fusione non ha luogo ad un valore di temperatura ben definito ( $T_m$ ), ma in un intervallo più o meno ampio. Occorre precisare che anche nei polimeri semicristallini è possibile osservare la transizione vetrosa, la quale ovviamente rimane legata alla componente amorfa. In questi polimeri tuttavia i cristalliti si comportano come vincoli fisici nei confronti dei segmenti amorfi, provocando uno spostamento della transizione vetrosa ad una temperatura più elevata rispetto a quella dello stesso polimero completamente amorfo. Alcuni polimeri semicristallini possono essere ottenuti amorfi tramite raffreddamento sufficientemente rapido del fuso (tempra); un tale trattamento impedisce infatti alle catene di disporsi ordinatamente in un reticolo cristallino. La presenza nel campione di un certo grado di cristallinità comporta un cambiamento molto drastico delle proprietà (densità, trasparenza, risposta meccanica, ecc.) rispetto allo stesso materiale completamente amorfo, per cui risulta utile e per certi aspetti necessario, analizzare i fattori che influiscono sul grado di cristallinità. La formazione di cristalli richiede che si possa ottenere con relativa facilità un buon impacchettamento delle catene in tre dimensioni e che dal punto di vista termodinamico si abbia una diminuzione di energia libera; le catene devono quindi soddisfare certi requisiti, primi fra tutti simmetria e linearità.

Risulta quindi chiaro che simmetria di catena, tatticità e flessibilità influenzano in modo significativo i valori di  $T_g$ ,  $T_m$  e il grado di cristallinità. Una catena molto flessibile è caratterizzata da un basso valore di  $T_g$ , che aumenta all'aumentare della rigidità della catena stessa. Analoga

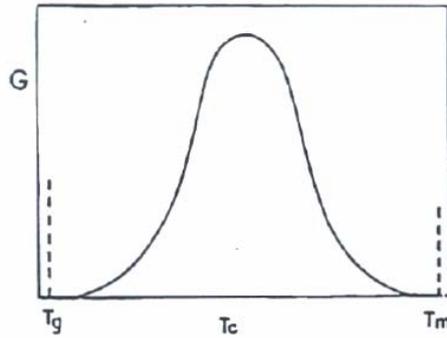
dipendenza è presentata dalla temperatura di fusione  $T_m$ . In particolare, gruppi come -O-, -COO-, OCOO-, -(CH<sub>2</sub>)- aumentano la flessibilità della catena, i gruppi polari al contrario, favorendo legami intermolecolari, comportano sia un aumento di  $T_g$  che di  $T_m$ . E' possibile incrementare la rigidità anche incorporando nella catena principale anelli aromatici che impediscano le rotazioni attorno ai legami singoli.

E' opportuno poi ricordare che nella letteratura esistono vari studi relativi sia ad omopolimeri che copolimeri semicristallini nei quali è stata constatata la presenza di due fasi amorfe<sup>2-4</sup>: una è costituita dalle catene polimeriche disposte in modo pressoché casuale e non adiacenti alla fase cristallina, la cosiddetta fase "amorfa vera", l'altra è costituita dalle zone amorfe confinanti con le regioni cristalline ed è detta "interfase" o fase "amorfa rigida". L'interfase è definita come quella porzione di materiale non cristallino che non si mobilita alla temperatura di transizione vetrosa e che per questo motivo non contribuisce alla variazione di calore specifico che viene osservata sperimentalmente. Studi recentemente condotti anche da alcuni ricercatori del gruppo con cui è stata svolta la presente Tesi di Dottorato hanno evidenziato come la quantità di interfase presente in un campione sia funzione del trattamento termico imposto allo stesso: trattamenti termici drastici riducono o addirittura azzerano la frazione di fase amorfa rigida<sup>5</sup>.

### **3. Cinetica di cristallizzazione**

Il processo di cristallizzazione dal fuso può essere diviso in due stadi successivi, ordinariamente indicati con i termini di cristallizzazione primaria e secondaria. La cristallizzazione primaria si realizza attraverso un iniziale processo di nucleazione primaria, che può essere eterogeneo (se gli elementi capaci di originare i germi di cristallizzazione sono già presenti nella massa fusa) o omogeneo (se la formazione dei nuclei avviene per aggregazione spontanea di più tratti di catena). Alla formazione dei nuclei primari segue una fase successiva nella quale si ha la formazione di nuclei stabili sulla superficie del cristallo in crescita (nucleazione secondaria) ed il loro successivo sviluppo.

La cristallizzazione secondaria si manifesta, invece, tramite un riarrangiamento della fase cristallina già formatasi o una successiva cristallizzazione di segmenti polimerici presenti nella fase amorfa, che comporta un aumento della quantità di materiale cristallino presente nel campione. L'andamento della velocità globale di cristallizzazione isoterma ( $G$ ) con la temperatura presenta in genere un andamento a campana come quello riportato in figura, delimitato a bassa temperatura dalla transizione vetrosa (al di sotto della quale le molecole risultano immobilizzate) e ad alta temperatura dalla fusione.



Velocità di cristallizzazione  $G$  in funzione della temperatura

Alle temperature prossime alla fusione, la velocità di cristallizzazione è molto bassa ed il processo è controllato dalla nucleazione, che è ostacolata ad alta temperatura. Abbassando la temperatura, la velocità di cristallizzazione aumenta progressivamente e torna a diminuire quando la cristallizzazione è controllata dalla diffusione, la quale è ostacolata a bassa temperatura.

Gli esperimenti di cristallizzazione dal fuso possono essere condotti in condizioni isoterme e non isoterme; data però la complessità del fenomeno, è sicuramente più semplice operare in condizioni di temperatura costante. La calorimetria differenziale a scansione (DSC), che valuta come il calore coinvolto durante il fenomeno esotermo di cristallizzazione si sviluppa nel tempo, fornisce utili informazioni riguardo il processo di cristallizzazione di un polimero.

Gli aspetti critici nella conduzione di un esperimento di cristallizzazione isoterma sono:

- scelta della temperatura di fusione appropriata, sufficientemente alta da cancellare la storia termica del campione, ma non così alta da indurre degradazione termica;
- controllo della velocità di raffreddamento dal fuso che deve essere tanto elevata da impedire, quando possibile, la cristallizzazione durante il raffreddamento;
- scelta di un tempo di permanenza in condizioni isoterme sufficientemente lungo da consentire il completamento della cristallizzazione.

L'analisi di una curva di cristallizzazione isoterma ottenuta al DSC può essere condotta prestando, in primo luogo, particolare attenzione alla determinazione del tempo di induzione  $\tau$ , cioè del tempo che passa fra il momento in cui il polimero raggiunge l'equilibrio termico a  $T_c$  e l'inizio della sua cristallizzazione. La determinazione di  $\tau$  è necessaria per lo studio dell'isoterma di cristallizzazione, dalla quale sono ricavabili, sulla base di modelli teorici, i parametri cinetici significativi.

La relazione di più frequente impiego si deve ad Avrami<sup>6</sup>, che descrive con buona approssimazione l'andamento del grado di cristallinità in funzione del tempo. L'equazione di Avrami assume la forma generale:

$$X_t = 1 - \exp[-K(t-\tau)]^n \quad (1)$$

dove  $X_t$  rappresenta la frazione di polimero cristallizzato al tempo  $(t-\tau)$ ,  $K$  è la costante cinetica globale di cristallizzazione, contenente quelle di nucleazione e di crescita,  $n$  è l'indice di Avrami, che assume valori diversi a seconda del tipo di crescita (monodimensionale, bidimensionale e tridimensionale) e del tipo di nucleazione. La nucleazione porta un contributo ad  $n$  di 0 o 1 a seconda che sia eterogenea o omogenea; l'accrescimento porta un contributo di 1, 2 o 3 a seconda che sia mono-, bi- o tridimensionale. Da un punto di vista pratico i valori di  $K$  e  $n$  possono essere rispettivamente ricavati dall'ordinata all'origine e dalla pendenza della retta che si ottiene riportando  $\ln[-\ln(1-X_t)]$  in funzione di  $\ln(t-\tau)$ . Il valore della costante cinetica è anche frequentemente ottenuto utilizzando la relazione:

$$K = \ln 2 / t_{1/2}^n \quad (2)$$

dove  $t_{1/2}$  viene definito come il tempo di semicristallizzazione, cioè il tempo richiesto per avere un valore di  $X_t$  pari a 0.5.

In genere si osserva che l'equazione di Avrami si può applicare ai dati sperimentali solo in intervalli molto ristretti della cristallizzazione primaria e che l'esponente di Avrami può assumere valori non interi. Questo fenomeno si può spiegare considerando che tale equazione si basa su alcune assunzioni, quali il fatto che la cristallizzazione si sviluppi come un unico processo da nuclei sferici, originatisi casualmente nel fuso polimerico, e che la velocità di cristallizzazione e di crescita rimangano costanti durante tutta la cristallizzazione. Le deviazioni che si osservano nell'applicazione di tale equazione ai dati sperimentali sono imputabili a vari fattori<sup>7</sup>:

- la velocità di crescita può non essere costante nel tempo;
- il numero dei nuclei può non aumentare in maniera continua;
- può avvenire una cristallizzazione a due stadi;
- può esserci un perfezionamento dei cristalli dopo che la cristallizzazione si è completata;
- può essere difficile determinare il tempo di induzione.

A causa della complessità del processo di cristallizzazione sono state quindi elaborate altre equazioni cinetiche, più complesse di quella di Avrami, ma che comunque non sempre si dimostrano adatte a seguire realisticamente la cinetica di cristallizzazione.

#### **4. Temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico**

A priori la fusione di un polimero dovrebbe essere del tutto analoga a quella di un composto molecolare di piccole dimensioni e quindi essere caratterizzata da una transizione del primo ordine, ad una temperatura ben definita. In realtà essa ha luogo a temperature sensibilmente inferiori alla

temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico ( $T_m^\circ$ ) ed in un intervallo di temperatura piuttosto ampio: questo fenomeno è stato interpretato sulla base del fatto che i cristalli polimerici sono costituiti da lamelle sottili e tra l'altro ricche di difetti. A causa di ciò risulta impossibile la determinazione diretta della temperatura termodinamica di fusione, la quale deve essere pertanto valutata mediante procedure di estrapolazione, ad esempio tramite il metodo diretto proposto da Hoffmann-Weeks<sup>8</sup>. Tale metodo, uno dei più utilizzati per determinare  $T_m^\circ$  nei polimeri, correla le temperature di fusione sperimentali a quelle di cristallizzazione secondo l'equazione:

$$T_m = T_m^\circ (1 - l/\gamma) + T_c/\gamma \quad (3)$$

dove  $\gamma$  è un valore che dipende dallo spessore lamellare:  $\gamma$  infatti è uguale al rapporto  $l/l^*$ , dove  $l$  è lo spessore effettivo del cristallo e  $l^*$  è quello più probabile.

L'espressione mostra che la temperatura di fusione osservata ( $T_m$ ), aumenta all'aumentare della temperatura a cui è stato cristallizzato il polimero e il valore di  $T_m^\circ$  può essere ottenuto dall'intersezione della retta  $T_m = T_m(T_c)$  con la retta  $T_m = T_c$ . Questa metodologia è applicabile correttamente solo se  $\gamma$  è costante in tutti gli esperimenti effettuati. Ciò significa che i cristalli devono raggiungere lo stesso grado di ispessimento prima della loro fusione, sia durante la crescita isoterma a  $T_c$  sia durante il riscaldamento.

Recentemente Marand e collaboratori hanno messo in discussione la validità dell'assunzione che sta alla base dell'equazione di Hoffmann-Weeks, vale a dire l'indipendenza del coefficiente di inspessimento  $\gamma$  dal tempo e dalla temperatura di cristallizzazione. Secondo questi autori partire da questa assunzione significa automaticamente sottostimare  $T_m^\circ$  e sovrastimare  $\gamma$ . Infatti, la procedura di Hoffmann-Weeks non considera che la differenza tra temperatura di fusione e temperatura di cristallizzazione è conseguenza della dipendenza dalla temperatura sia dell'energia libera di ripiegamento che dello spessore lamellare. In quest'ottica, Marand ha proposto una equazione di Hoffmann-Weeks non lineare che consiste nel graficare il termine  $M = T_m^\circ / (T_m^\circ - T_m)$  in funzione del termine  $X = T_m^\circ / (T_m^\circ - T_c)$  per vari valori di  $T_m$ . Si ottengono delle rette, la cui pendenza corrisponde ad un dato spessore lamellare costante. La temperatura per la quale la pendenza risulta 1 rappresenta la temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico. Pendenza 1 significa, infatti, uguale energia interfacciale per i germi e per i cristalli maturi.

## 5. Bibliografia

1. Korshak V.V., “*The chemical structure and thermal characteristic of polymers*”, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem, **1971**.
2. Cheng S.Z.D., Pan R., Wunderlich B., *Makromolek. Chem.*, **1988**, 189, 2443.
3. Hahn B., Wendorff J., Yoon D.Y., *Macromolecules*, **1985**, 18, 718.
4. Huo P., Cebe P., *Macromolecules*, **1992**, 25, 902.
5. Berti C., Colonna M., Finelli L., Lorenzetti C., Lotti N., Vannini M., *Macromol Chem Phys* **2004**, 205, 2473.
6. Avrami M.J., *Chem. Phys.*, **1941**, 9, 177.
7. Wunderlich B., *Macromolecular Physics*, Academic Press: New York, **1976** e **1980**, Vol. 2 e Vol. 3.
8. Hoffman J.D., Weeks J.J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1962**, 66A, 13.

## COPOLIMERI<sup>1,2,3</sup>

I copolimeri sono quelle macromolecole che contengono due o più unità monomeriche strutturalmente distinte. Questa definizione, valida per copolimeri da poliaddizione, non si applica ai polimeri ottenibili con processi di policondensazione, o crescita a stadi, che coinvolgono necessariamente due unità monomeriche, come ad esempio i poliuretani.

I copolimeri sono una classe di composti molto importante poiché l'inserimento di un secondo monomero nella catena principale di un polimero, consente di modulare molte proprietà di grande valore applicativo, anche con modeste quantità del secondo componente.

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 hanno implicazioni a livello di meccanismo di reazione, assetto delle catene nello stato solido e, quindi, influiscono significativamente sulle proprietà fisiche e chimiche del copolimero.

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:

- 1) La composizione, cioè il quantitativo relativo del monomero A e B, e la distribuzione delle composizioni.
- 2) 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).
- 3) L'ordine di incorporazione di A relativamente a B, che comporta la formazione di sequenze monomeriche di diversa lunghezza e la loro distribuzione.
- 4) La dimensione delle catene (pesi molecolari) e la loro distribuzione.
- 5) La misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione da cui sono derivabili le grandezze di cui al punto precedente.
- 6) La presenza di ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni, risultanti da processi non controllati.

I copolimeri sono classificabili in 4 grandi gruppi:

- 1) **Copolimeri statistici o random**, aventi una distribuzione casuale, dei monomeri secondo le leggi della distribuzione statistica di Markov del 1° ordine.



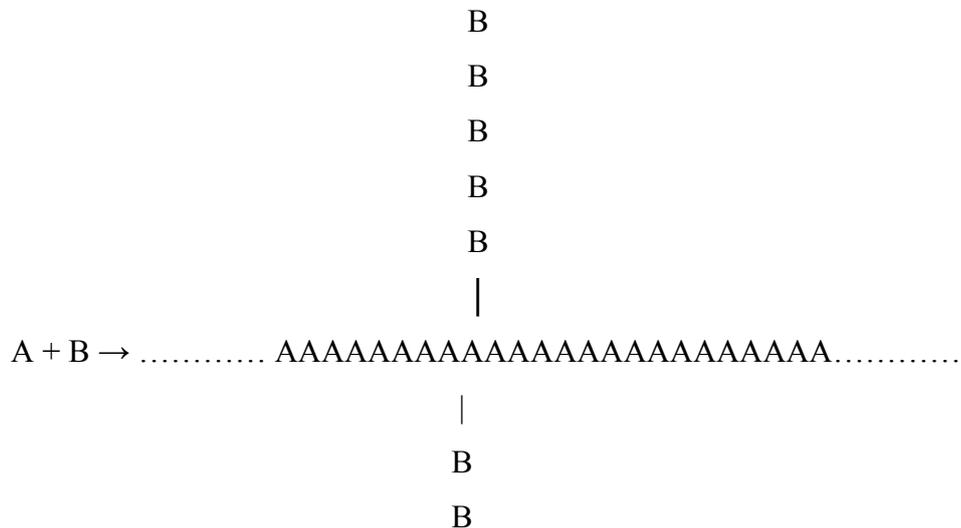
- 2) **Copolimeri a blocchi**, in cui esistono lunghe sequenze lineari di un monomero o di entrambi.



- 3) **Copolimeri alternati**, con distribuzione regolarmente alternata dei comonomeri.



- 4) **Copolimeri innestati o graffiati**, in cui le catene di un comonomero sono pendenti dalla catena principale dell'altro.



Ognuno di questi gruppi presenta difficoltà di sintesi ed importanza industriale diverse.

## 1. Copolimeri statistici

La maggior parte dei copolimeri statistici sono ottenibili 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 e, di conseguenza, quest'ultima cambia continuamente nel tempo.

Pertanto la composizione di un copolimero, che può essere definita in corrispondenza ad una certa miscela di alimentazione, è una composizione istantanea, risultante dopo una conversione infinitesima di monomeri.

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 o di 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:

$$1/T_g = w_A / T_{gA} + w_B / T_{gB} \quad (1)$$

dove  $w_A$  e  $w_B$  sono le frazioni in peso rispettivamente dei monomeri A e B, e la più recente equazione proposta da Couchman per miscele polimeriche, utilizzata anche nel caso di copolimeri statistici con comportamenti di  $T_g$  regolari:

$$\ln T_g = \frac{\ln T_{gA} + (k * w_B / w_A) * \ln T_{gB}}{1 + (k * w_B / w_A)} \quad (2)$$

dove k corrisponde al rapporto tra gli incrementi di calore specifico alla  $T_g$  degli omopolimeri. Entrambe le equazioni [1] e [2] 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 [3] nel seguente modo:

$$1 / T_g = w_{AA} / T_{gAA} + w_{BB} / T_{gBB} + w_{AB} / T_{gAB} \quad (3)$$

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 [3] 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 [2] considerando il copolimero statistico come una miscela a tre componenti, costituiti dalle diadi, ottenendo anche lui 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 fase 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:

$$1 / T_m - 1 / T_m^\circ = - (R/\Delta H_u) * \ln X_A \quad (4)$$

dove  $T_m^\circ$  è la temperatura di fusione di equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile (A),  $\Delta H_u$  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 [4] 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 [4], ma il valore di  $\Delta H_u$  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  $T_m^\circ$  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<sup>4</sup>. L'equazione di Baur è:

$$1/T_{m,co}^\circ = 1/T_m^\circ - (R/\Delta H_m^\circ) (\ln x_C - 2x_C (1 - x_C)) \quad (5)$$

dove  $T_{m,co}^\circ$  è la temperatura di fusione di equilibrio dell'omopolimero cristallizzabile (C),  $\Delta H_m^\circ$  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.

- 1) 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.
- 2) 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<sup>5</sup> 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<sup>6</sup>.

L'equazione è:

$$\frac{1}{T_m(X_B)} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m^0} \left[ \frac{\varepsilon X_{CB}}{RT} + (1 - X_{CB}) \ln \frac{1 - X_{CB}}{1 - X_B} + X_{CB} \ln \frac{X_{CB}}{X_B} + \langle \tilde{\xi} \rangle^{-1} \right] \quad (6)$$

$$\langle \tilde{\xi} \rangle^{-1} = 2(X_B - X_B e^{-\varepsilon/RT}) (1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT}) \quad (7)$$

dove  $T_m^0$  e  $\Delta H_m^0$  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,  $\varepsilon$  l'energia libera media di Gibbs di difetto e  $\langle \tilde{\xi} \rangle$  la lunghezza media delle sequenze cristallizzabili.

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

$$X_{CB}^{eq} = \frac{X_B e^{-\varepsilon/RT}}{1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT}} \quad (8)$$

quando  $X_{CB}$  nell'Eq. 6 è sostituito dall'Eq. 8, l'Eq. 6 si semplifica come segue:

$$\frac{1}{T_m^0} - \frac{1}{T_m(X_B)} = \frac{R}{\Delta H_m^0} \left[ \ln(1 - X_B + X_B e^{-\varepsilon/RT}) - \langle \tilde{\xi} \rangle^{-1} \right] \quad (9)$$

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).

La classe di copolimeri statistici è costituita da una vasta gamma di materiali macromolecolari, alcuni noti da lungo tempo.

Un primo gruppo di copolimeri ha carattere elastomerico per l'elevata flessibilità delle catene che possono essere reticolate, o vulcanizzate, in quanto dispongono di siti reattivi: copolimeri stirene-butadiene (SBR), acrilonitrile-butadiene (NBR), acrilici, (AR), isobutene-isoprene (IIR), isobutene-stirene (IS), etilene-propilene (EPR), terpolimeri insaturi a base di etilene e propilene (EPDM), tetrafluoroetilene (TFE), esafluoropropilene (EFP).

Un secondo gruppo di copolimeri fornisce materiali a prevalente carattere termoplastico, più o meno rigidi, in funzione del tenore di secondo monomero che riduce la regolarità, ossia la cristallinità, della catena principale.

Con la tecnologia ad alta pressione dell'LDPE, *low density poly(ethylene)*, sono prodotti i copolimeri etilene-vinilacetato (EVA), etilene-acido metacrilico (EMA), etilene-acido acrilico (EAA), etilene-esteri acrilici (EEA).

Di grande interesse tecnologico è l'LLDPE, *linear low density poly(ethylene)*, termine con cui si descrivono vari tipi di copolimeri dell'etilene con olefine superiori, quali l'1-butene, l'1-esene, l'1-ottene. Tecnologie sofisticate, operanti in fase gas, in condizioni ipercritiche, oppure in soluzione o in sospensione, si avvalgono di catalizzatori di coordinazione ad altissima attività, che consentono di escludere l'intera sezione di purificazione del polimero.

In soluzione, o in soluzione-sospensione, sono prodotti i copolimeri iniziati da meccanismi ionici o di coordinazione, quali: EPR, EPDM, ossido di etilene-ossido di propilene (EO-PO), formaldeide-ossido di etilene (FM-EO). Solo in soluzione sono prodotti quei polimeri che vengono sottoposti a processi di filatura (ACN-VDC, ACN-MAC, ACN-VAC) o che subiscono processi di post-modificazione, ad esempio l'idrogenazione.

I processi radicalici sono realizzabili con tecnologie diverse: i copolimeri del cloruro di vinile con vinilacetato (VA-VAC) sono ottenibili in soluzione, sospensione o in emulsione; un'analogia situazione si ha anche nel caso di polimeri TFE-VDF, o di altre fluoroolefine o clorofluoroolefine. L'analogia prosegue se si considerando i copolimeri dello stirene, ad esempio con l'acrilonitrile, SAN: essi si possono ottenere in sospensione o in emulsione.

## **2. Copolimeri a blocchi**

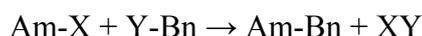
Il lavoro compiuto dalla chimica macromolecolare durante gli ultimi decenni in questo settore è stato formidabile.

Le strutture copolimeriche a blocchi progettate sono assai numerose, tra le quali si possono menzionare:

- 1) Di-blocchi:  $A_m-B_n$ . I blocchi possono contenere gruppi terminali, ad esempio  $-OH$ , gruppi di giunzione ( $-CO-$ ); in alternativa il secondo blocco può includere un terzo monomero C ( $A_m-B-C$ ), distribuito in modo casuale, alternato, in sequenze decrescenti, ecc.
- 2) Tri-blocchi:  $A_m-B_n-A_m$ ,  $A_m-B_n-A_q$ ,  $A_m-B_n-C_q$  sono rappresentazioni semplificate di copolimeri contenenti tre blocchi così distribuiti.
- 3) Multi-blocchi, copolimeri segmentati:  $A_m-B_n-A_m-B_q-A_m-B_q$ .
- 4) Copolimeri a di-blocchi ripetuti:  $(A_m-B_n)_x$ .
- 5) Copolimeri a blocchi sovrapposti, *overlapped* o *tapered*,  $A_m-(A_x, B_y)-B_n$ .
- 6) Copolimeri a stella, multi-braccia, collegate da un'unità di giunzione: possono essere considerati un caso particolare di copolimeri ad innesto.

Le vie di sintesi dei copolimeri a blocchi sono due:

- ✓ Creazione di centri o siti attivi (radicalici, anionici, cationici) su una catena polimerica che può successivamente innescare la polimerizzazione di un secondo monomero. Se non è precisata l'ubicazione terminale del centro attivo, in questa definizione rientrano anche i copolimeri ad innesto.
- ✓ Condensazione tra gruppi funzionali situati al termine del polimero o pre-polimero.



Se le specie sono bifunzionali si possono ottenere copolimeri a multi-blocchi. Nonostante le indicazioni generali appena descritte, l'interesse per la produzione di copolimeri a blocchi è focalizzata sugli iniziatori anionici e sui processi di polimerizzazione aventi carattere vivente. Questa via, derivata dagli studi di M. Szwarc, fornisce copolimeri a sequenze ben definite, con pesi molecolari, struttura e composizioni desiderate. Tutto questo è conseguibile con monomeri dienici, vinilici (non polari), esteri, eteri o solfuri ciclici.

Le tecnologie fondamentali per produrre copolimeri a blocchi con iniziatori anionici possono essere indicate schematicamente nel seguente modo:

- Successiva polimerizzazione dei monomeri (specie nel caso dei di-blocchi).

- Polimerizzazione del secondo monomero con prepolimero funzionalizzati del primo monomero.
- Impiego di reazioni di “coupling”, accoppiamento, tra terminali reagenti e un composto reattivo che diviene sito di giunzione.
 
$$2A_m-B_n \rightarrow A_m-B_n-X-B_n-A_m$$
- Impiego di iniziatori bifunzionali.

I copolimeri costituiti da blocchi di sequenze A e B incompatibili e non cristallizzabili formano, come conseguenza di una separazione di fase, microdomini amorfi. Se uno o entrambi i blocchi sono cristallizzabili, si ha segregazione di fase con formazione di domini cristallini.

Le transizioni termiche in tali sistemi multifasici microsegregati sono fortemente influenzate dalla morfologia, che a sua volta dipende, oltre che dalle caratteristiche molecolari del copolimero a blocchi, dal metodo di preparazione del campione (effetto della storia termica, meccanica, del solvente, ecc.).

Si distinguono quindi due tipologie di copolimeri a blocchi che verranno descritte in seguito: quelli con blocchi non cristallizzabili e quelli con blocchi cristallizzabili.

## 2.1. Blocchi non cristallizzabili

Ad ogni fase amorfa presente corrisponde una transizione vetrosa che, in linea di principio e nell'ipotesi di una separazione di fase che porti a microdomini nettamente distinti, è facilmente correlabile alla  $T_g$  dell'omopolimero corrispondente. La situazione reale si avvicina a quella descritta solo quando il peso molecolare dei blocchi è elevato e l'incompatibilità tra i blocchi è molto marcata.

Un sistema molto studiato, poiché offre un utile esempio della complessità del problema, è rappresentato dai copolimeri a due o tre blocchi stirene (S) / isoprene (I).

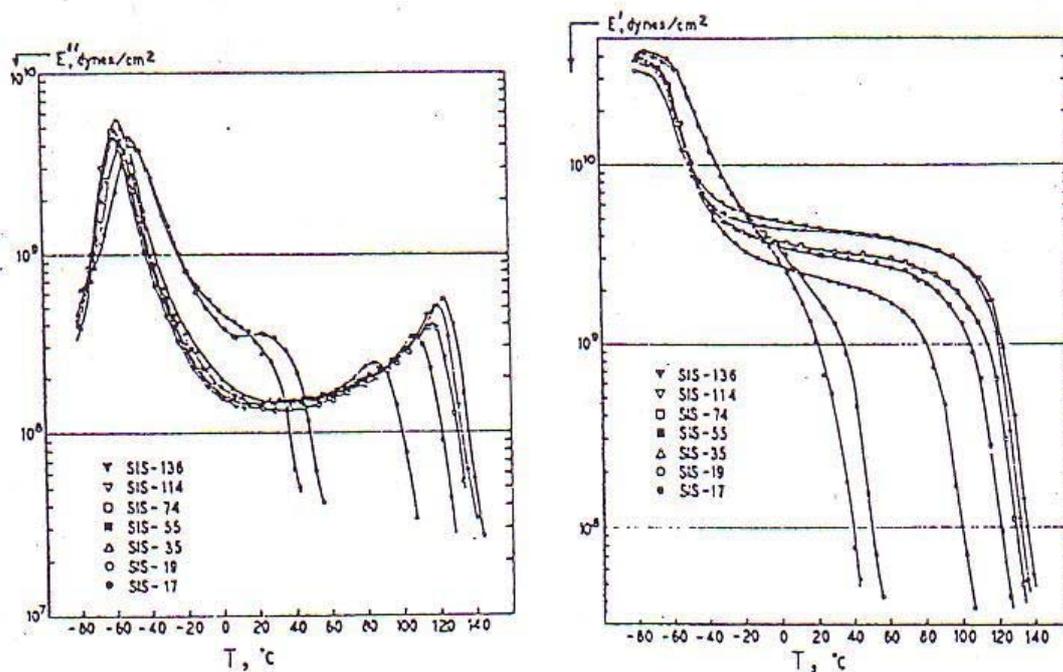


Figura 1. Andamento del modulo di perdita  $E''$  e del modulo elastico  $E'$  con la temperatura per copolimeri stirene/isoprene.

Mettendo in grafico il modulo di perdita  $E''$  e il modulo elastico  $E'$  in funzione della temperatura di questi copolimeri a diverso peso molecolare, si osserva una diminuzione marcata della  $T_g$  superiore, relativa ai microdomini di polistirene, ed un più modesto aumento della  $T_g$  inferiore, associata ai domini isoprenici.

La diminuzione della  $T_g$  superiore al calare del peso molecolare è inoltre maggiore di quella riscontrabile nel polistirene con pesi molecolari confrontabili. Se nell'omopolimero la diminuzione di  $T_g$  con il peso molecolare è correlata ad un aumento del numero di gruppi terminali, è opportuno evidenziare che nel copolimero a blocchi ogni unità polistirenica ha un solo terminale di catena libero anziché due: di conseguenza si dovrebbe osservare una diminuzione di  $T_g$  più modesta.

Per giustificare l'andamento dei grafici è stata supposta l'esistenza di una "interfase" di unità A e B mescolate, tanto più cospicua quanto più basso è il peso molecolare. Meyer e Widmaier hanno avvalorato questa ipotesi riportando evidenza calorimetrica di una transizione vetrosa intermedia, attribuita all'interfase, rispetto a quella delle microfasi pure.

È possibile concludere che nei copolimeri a blocchi che formano domini separati, la piccola dimensione dei domini porta ad un elevato rapporto superficie/volume con conseguente aumento delle interazioni tra fasi diverse. Inoltre, la continuità della catena attraverso l'interfaccia tra i

domini promuove la trasmissione cooperativa dei moti molecolari da una microfase all'altra. Come conseguenza di tali interazioni, le transizioni termiche caratteristiche subiscono spostamenti e variazioni di intensità ed ampiezza.

Nei casi in cui il volume interfacciale sia cospicuo e si formi una vera e propria interfase, oltre alle  $T_g$  delle due microfasi si può osservare un'altra transizione vetrosa a temperatura intermedia, relativa all'interfase; in alcuni copolimeri (ad esempio stirene/isoprene) tale transizione diventa la transizione termica principale.

## **2.2. Blocchi cristallizzabili**

Se nel copolimero uno o entrambi i blocchi sono cristallizzabili, la segregazione di fase comporta anche la formazione di domini cristallini. Questi possono dare luogo a strutture organizzate con un arrangiamento periodico, come avviene nel caso di copolimeri a due o tre blocchi, oppure a strutture prive di organizzazione, come nel caso di polimeri multi-blocchi.

Quando entrambi i blocchi sono cristallizzabili, la morfologia è dettata dal blocco che cristallizza per primo; il secondo componente deve adattarsi a cristallizzare in presenza delle restrizioni steriche imposte dai domini cristallini già formati. Un esempio di un sistema di questo tipo è costituito da copolimeri a tre blocchi poli- $\epsilon$ -caprolattone/poliossietilene/poli- $\epsilon$ -caprolattone (PCL/POE/PCL), che cristallizzano dando luogo a strutture lamellari, formate da strati alternati di PCL e POE. Quando la lunghezza dei blocchi è simile, sono stati individuati tre campi di temperature di cristallizzazione del fuso, nei quali cristallizza per primo alternativamente il POE, o il PCL, oppure si ha cristallizzazione contemporanea. Per quanto riguarda la fusione, i blocchi di POE e PCL, comunque cristallizzati, fondono indipendentemente l'uno dall'altro.

Nel caso di un solo blocco cristallizzabile (A), il componente amorfo (B) può inibire la cristallizzazione di A se B vetrifica prima che A abbia potuto cristallizzare. In caso contrario A cristallizza formando strutture regolari alternate di strati amorfi e cristallini.

La morfologia dei copolimeri con blocchi cristallizzabili è molto influenzata dall'uso di solventi che solvatano selettivamente uno dei blocchi, come evidenziato per copolimeri POE/poliisoprene, nei quali si passa da una morfologia sferulitica ad una tipo cristallo singolo, passando da un solvente non selettivo ad un solvente adatto per le sequenze isopreni che, ma povero per quelle ossietileniche.

Tra i molti esempi di copolimeri a multi-blocchi che danno luogo a domini cristallini, vanno ricordati i poliuretani e i poliesteri "segmentati", contenenti cioè un'alternanza di segmenti rigidi, che rappresentano le unità cristallizzabili (poliuretani o poliesteri aromatico), e flessibili (poliossido

o poliestere alifatico). Questi copolimeri formano microdomini cristallini dispersi in una fase amorfa, costituita dai segmenti flessibili e da una frazione più o meno cospicua del componente “rigido” che non riesce a cristallizzare.

Copolimeri multi-blocchi policarbonati del bisfenolo-A/poliossietilene hanno i blocchi cristallizzabili. Le loro proprietà termiche sono state studiate in funzione della lunghezza dei blocchi; salvo il caso di blocchi molto corti in cui si ha un'unica fase amorfa omogenea, si osserva sempre il picco di fusione dei domini cristallini di policarbonato, la cui cristallizzazione viene facilitata dalla presenza dei blocchi flessibili di POE. La cristallizzazione dei blocchi di POE è invece impedita dalla presenza dei blocchi rigidi di PC e avviene solo quando i blocchi di POE sono sufficientemente lunghi.

Anche la classe dei copolimeri a blocchi, così come quella dei copolimeri statistici, ha un alto interesse dal punto di vista della produzione industriale.

Un primo gruppo è costituito da catene contenenti blocchi polidienici (butadiene o isoprene) e polistirenici: sono ottenibili con iniziatori anionici, in soluzione idrocarburica con diverse tecnologie. Il controllo del sistema catalitico è di grande importanza per regolare la microstruttura del blocco dienici.

I tipi di SBS,  $(SB)_x$  e SEBS costituiscono la grande famiglia dei termoelastomeri a base dienica: gli ultimi, avendo una struttura idrogenata (EB = etilene-butene), hanno più elevata resistenza termica-ossidativa.

I tipi a base di isoprene (SIS) hanno molto interesse come componenti di sistemi adesivi a pressione.

Da processi di policondensazione derivano i copolimeri contenenti blocchi flessibili poliestere o poliestere-alifatici, associati a domini rigidi (poliesteri, poliammidici, poliuretanic).

Il settore delle miscele polimeriche ha contribuito negli ultimi anni ad espandere l'impiego dei copolimeri a blocchi (solitamente binari), in quanto possono fungere da agenti compatibilizzanti tra due o più omopolimeri e/o copolimeri solitamente incompatibili tra loro.

Altri settori applicativi per i copolimeri a blocchi, oggetto di numerose indagini, sono: membrane, tensioattivi, coadiuvanti di processi industriali, modificatori di cariche. In molte applicazioni di questo tipo si utilizza la reattività dei terminali delle catene in crescita o la presenza di gruppi reattivi ( -OH, -COOH, ecc.).

### 3. Bibliografia

1. AA.VV., *Atti del Convegno-Scuola su Copolimeri*, Associazione Italiana di Scienza e Tecnologie delle Macromolecole (AIM), **1990**.
2. Finelli L., *Sintesi e Correlazioni Proprietà-Struttura di Copoliesteri Innovativi a Base di Acido Tereftalico*, Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale, **1997-2000**.
3. Aravinthan G., *Blends of Thermoplastic Polyesters*, *Popular Plastics & Packaging*, **2004**, 49, 85.
4. Baur H., Baltorowicz M., Influence of sequence-length distribution on the melting end point of copolymers, *Makromol Chem*, **1966**, 98, 297.
5. Wendling J., Suter U.W., *Macromolecules*, **1998**, 31, 2516.
6. Sanchez I.C., Eby R.K., Thermodynamics and crystallization of random copolymers, *Macromolecules*, **1975**, 8(5), 638.

## REACTIVE BLENDING<sup>1</sup>

Per “*reactive blending*” (o miscelazione reattiva) si intende, in generale, la miscelazione tra due polimeri o tra un polimero ed un composto a basso peso molecolare che porta alla formazione di un nuovo materiale polimerico. I vantaggi principali di questa tecnica innovativa sono l’elevata velocità di reazione e il guadagno economico che si ottiene dalla diluizione di un materiale polimerico con uno meno pregiato senza modificarne in modo significativo le caratteristiche e le proprietà.

Per comprendere fino in fondo le caratteristiche di un materiale polimerico ottenuto per miscelazione reattiva è necessario lo studio delle reazioni di scambio. Le reazioni di scambio nella miscelazione di polimeri possono essere usate per ottenere polimeri uniformi attraverso la diminuzione delle fluttuazioni del peso molecolare nella fusione. Possono inoltre servire ad ottenere nuovi materiali polimerici che sono difficili o anche impossibili da ottenere tramite i classici metodi di sintesi.

### 1. Le reazioni di scambio in sistemi polimerici<sup>1,2</sup>

Le reazioni di scambio, o di interscambio, si realizzano attraverso lo scambio di unità chimiche.

Hanno diverse caratteristiche: 1) avvengono tra gruppi funzionali appartenenti a molecole con diversi gradi di polimerizzazione o diversa composizione chimica, 2) avvengono ad elevate temperature, 3) di norma, sono interazioni reversibili.

Se definiamo i due tipi di polimeri che danno reazioni di scambio -AAAAA- e -BBBBB-, i prodotti che si ottengono sono schematicamente così costituiti:



Durante il processo si riscontra un progressivo cambiamento nella struttura chimica della macromolecola che può evolvere da struttura a blocchi, reazione (1), a struttura statistica o *random*, reazione (2).

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

possono coinvolgere sia i gruppi terminali che i gruppi funzionali presenti all'interno delle catene, è possibile, considerando determinati polimeri, stabilire le principali reazioni che possono aver luogo. Ad esempio, nei poliesteri possono avvenire principalmente tre tipi di reazioni di interscambio in quanto le catene, oltre a contenere i gruppi esteri, possono terminare con gruppi ossidrilici e/o carbossilici.

Tali reazioni sono:

#### **Alcoolisi intermolecolare**



#### **Acidolisi intermolecolare**



#### **Esterolisi**



In chimica macromolecolare lo studio delle reazioni di scambio è importante per i tre seguenti motivi:

- 1) Molti polimeri di importanza industriale, quali ad esempio il poli(carbonato del bisfenolo A) (PC), il poli(etilene tereftalato) (PET), vengono preparati in processi in fusso, che coinvolgono appunto reazioni di scambio. Risulta quindi estremamente attuale e rilevante lo studio di nuovi sistemi catalitici e l'identificazione di nuovi gruppi attivanti, sia per migliorare questi processi già operativi (temperature più basse, tempi più contenuti, e polimeri a struttura ben definita), sia per la messa a punto di nuovi processi.
- 2) La preparazione di nuovi materiali polimerici richiede la sintesi di nuovi monomeri e la loro successiva polimerizzazione. L'intero percorso presuppone tempi di ottimizzazione assai lunghi e risulta estremamente costoso. Partendo da polimeri già disponibili, è possibile ottenere nuovi materiali attraverso le reazioni di scambio, potenzialmente in numero limitato e a costi più contenuti. Le caratteristiche dei materiali che si ottengono dipendono sia dai polimeri di partenza sia delle reazioni che si verificano nel sistema e quindi risulta fondamentale anche in questo caso lo studio dei catalizzatori.
- 3) Una via molto utilizzata attualmente per la produzione di nuovi materiali è costituita da processi di miscelazione in fusso che portano alla formazione di miscele o leghe polimeriche. Se durante la lavorazione si verificano reazioni di scambio indesiderate, queste possono portare ad una

profonda modificazione della struttura chimica delle macromolecole e le proprietà dei materiali risultare notevolmente diverse da quelle stabilite: si possono, ad esempio, ottenere sistemi eterogenei in seguito all'azione compatibilizzante dei copolimeri formati nei processi di scambio. In questa ottica, è necessario bloccare le reazioni di scambio ed è quindi importante studiarle per individuare prodotti in grado di inibirle.

Da quanto appena descritto, si può comprendere il notevole interesse sia scientifico che industriale attualmente rivolto allo studio di queste reazioni. Esse si possono verificare in vari sistemi polimerici, a condizione che i polimeri di partenza presentino gruppi funzionali, sia terminali sia all'interno delle catene, in grado di reagire. Le reazioni di scambio si presentano in quasi tutti i sistemi polimerici da condensazione (poliesteri, poliammidi), nei poliuretani, in sistemi che coinvolgono gruppi Si-O e/o urea.

Lo schema in figura 1 mostra le relazioni e le connessioni tra i diversi tipi di reazioni di scambio che coinvolgono i poliesteri:

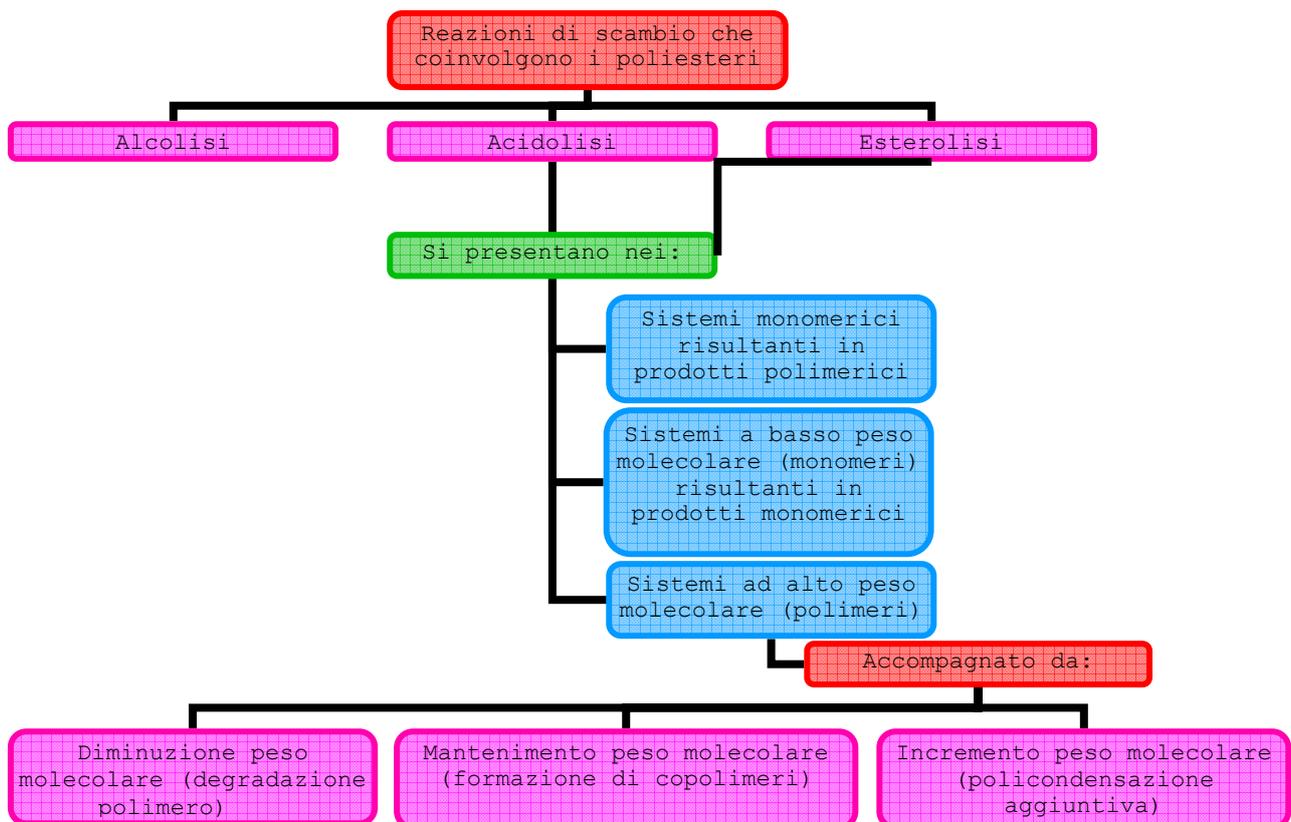


Figura 1. Relazioni tra reazioni di scambio riguardanti i poliesteri.

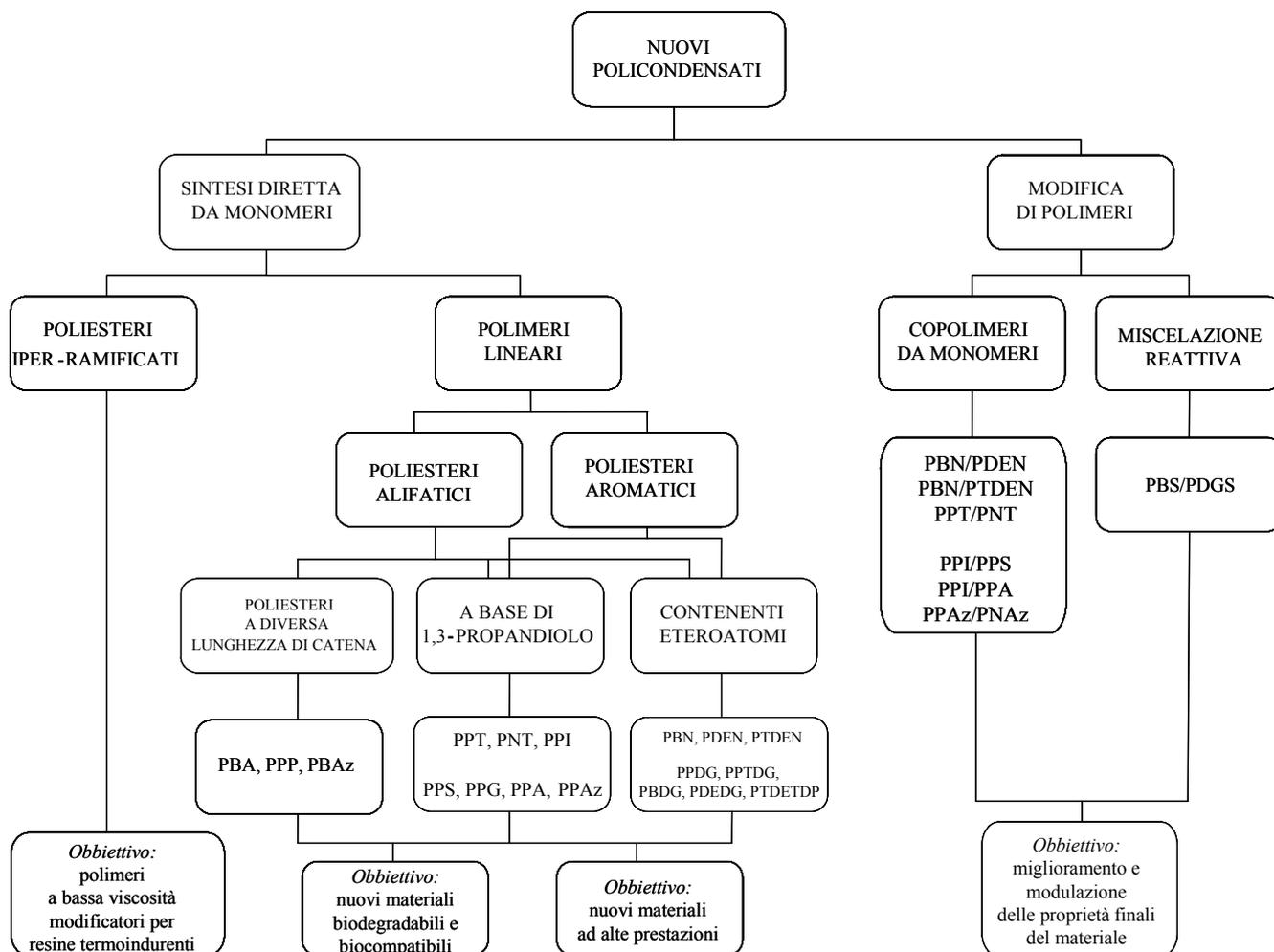
## **2. Bibliografia**

1. Sweileh B., *Reazioni di Scambio in Sistemi Polimerici*, Dottorato di Ricerca in Chimica Industriale, **1992-1995**.
2. S. Fakirov, *Handbook of thermoplastic polyesters*, Wiley-VCH, **2002**.

## SCOPO

La continua specializzazione delle applicazioni dei polimeri nei più diversi campi è principalmente dovuta alla costante introduzione sul mercato di nuovi materiali aventi proprietà mirate ed altamente specifiche. Fondamentalmente, le esigenze del mercato si possono articolare come segue: i) disponibilità di materiali ad elevate prestazioni; ii) disponibilità di materiali biodegradabili e biocompatibili con buone proprietà per impieghi che prevedono la sostituzione delle materie plastiche tradizionali non biodegradabili e in campo biomedicale. In questo ambito, i poliesteri rappresentano una classe di polimeri davvero promettente, in quanto le variegate strutture chimiche che li caratterizzano (ad esempio i poliesteri aromatici hanno caratteristiche e proprietà considerevolmente diverse da quelli alifatici) permettono di soddisfare un'ampia gamma di esigenze. Proprietà migliorate e sempre più specifiche possono, inoltre, essere ottenute modificando opportunamente il polimero di base per copolimerizzazione o miscelazione reattiva, senza incrementi significativi dei costi. In quest'ambito, si inserisce la presente Tesi di Dottorato avente come obiettivo la sintesi e la caratterizzazione di nuovi poliesteri sia aromatici che alifatici e successiva loro modifica tramite copolimerizzazione o miscelazione reattiva.

L'iter del lavoro svolto è schematizzato nel seguente diagramma:



In particolare la ricerca è stata sviluppata affrontando le seguenti tematiche:

- ✚ sintesi di nuovi materiali
  - ✓ lineari
    - alifatici
    - aromatici
  - ✓ ramificati
- ✚ modifica di polimeri commerciali mediante copolimerizzazione:
  - ✓ da monomero
  - ✓ tramite miscelazione reattiva

Per alcuni sistemi, sia alifatici che aromatici, ottenuti tramite polimerizzazione da monomeri o mediante copolimerizzazione, si è valutato l'effetto dell'introduzione di eteroatomi (O e S) lungo la catena polimerica sulle proprietà finali dei materiali.

Gli obiettivi generali della ricerca possono essere così classificati:

- ✚ Ottenimento di nuovi poliesteri iperramificati, caratterizzati da bassa viscosità e quindi utilizzabili come agenti modificatori per resine termoindurenti.
- ✚ Ottenimento di nuovi polimeri e copolimeri ad alte prestazioni, preparati utilizzando monomeri solo recentemente accessibili in commercio per costi e disponibilità (1,3-propandiolo e 2,6-dimetil naftalenato).
- ✚ Ottenimento di una serie di nuovi poliesteri alifatici a catena lineare, eventualmente contenenti eteroatomi (O e S), da utilizzare come supporti per la crescita cellulare.

Ognuna delle suddette tematiche di ricerca si è articolata nelle seguenti fasi:

- ✚ Preliminare accurata ricerca bibliografica che ha permesso di conoscere i più recenti sviluppi degli argomenti trattati
- ✚ Messa a punto della sintesi di nuovi polimeri e ottimizzazione dei processi di modifica
- ✚ Caratterizzazione chimico-fisica dei polimeri sintetizzati.

Per la caratterizzazione chimico-fisica sono state utilizzate numerose tecniche: in particolare, per quanto concerne la caratterizzazione molecolare, la spettroscopia NMR al protone e al carbonio, la cromatografia a permeazione su gel e, per alcuni campioni, le titolazioni acido-base per determinare il contenuto di gruppi ossidrilici e carbossilici. Alla caratterizzazione molecolare è seguito uno studio delle proprietà termiche mediante l'uso di termogravimetria, calorimetria differenziale a scansione e microscopia ottica in luce polarizzata e delle proprietà dinamico-meccaniche mediante la spettroscopia DMTA. Inoltre, per ottenere informazioni sulla natura della fase cristallina eventualmente presente, è stata condotta anche l'analisi diffrattometrica a raggi X.

Infine, alcuni campioni sono stati ulteriormente caratterizzati, presso il C.S.I.C. (Consejo de Investigacion Cientificas) di Madrid, tramite spettroscopia dielettrica e microscopia a forza atomica. Il lavoro svolto, qui presentato in maniera schematica, sarà trattato in modo approfondito nelle sezioni di quest'elaborato dedicate alla parte sperimentale.

## PARTE SPERIMENTALE

### MATERIALI

I polimeri ed i copolimeri statistici oggetto del presente elaborato sono stati ottenuti tramite la usuale procedura di policondensazione in massa a due stadi, utilizzando come catalizzatore il titanio tetrabutoossido ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ), lo scandio triflato o l'acido p-toluensolfonico. Le strutture chimiche dei monomeri utilizzati sono riportate di seguito con le rispettive sigle. Tali prodotti sono stati impiegati senza nessun trattamento preliminare, tranne il  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  ed il dietilenglicole che sono stati distillati prima dell'uso.

Dimetilsuccinato (DMS)



Dimetilglutarato (DMG)



Dimetiladipato (DMA)



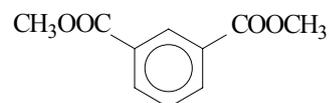
Dimetilazelato (DMAz)



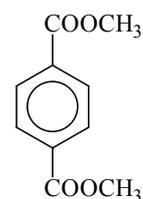
Acido pimelico (Ap)



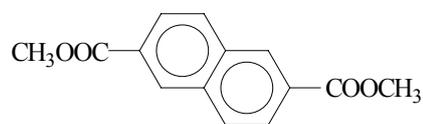
Dimetilisoftalato (DMI)



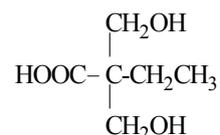
Dimetiltereftalato (DMT)



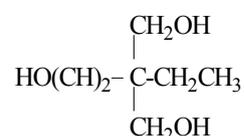
Dimetilnaftalenato (DMN)

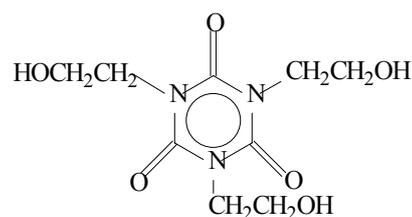


Acido 2,2-di(idrossimetil)butirrico (bis-MBA)



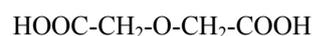
1,1,1-tri(idrossimetil)propano (TMP)



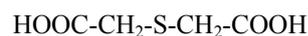


Acido 1,3,5-tri(idrossietil)cianurico (THEIC)

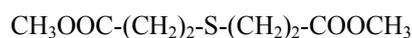
Acido diglicolico (DGA)



Acido tiodiglicolico (TDGA)



Tiodipropionato di metile (TDP)



1,3-propandiolo (PD)



1,4-butandiolo (BD)



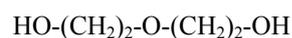
1,5-pentandiolo (PD)



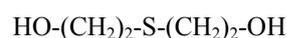
Neopentilglicole (NP)



Dietilenglicole (DG)



Tiodietilenglicole (TDG)



Titanio tetrabutossido (TBT)



Scandio triflato (ScTf)



Dibutil stagno ossido



Acido p-toluensolfonico (p-TSA) monoidrato

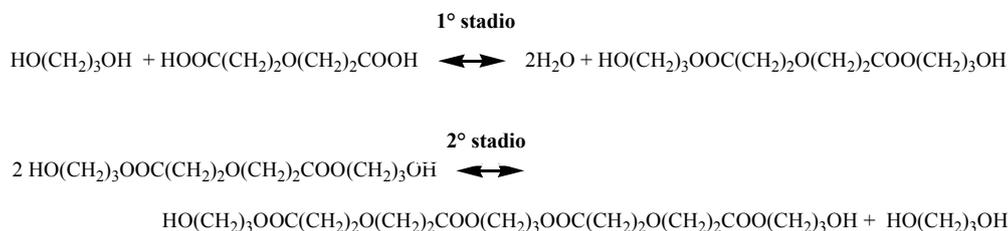


## SINTESI

### 1. Sintesi degli omopolimeri e dei copolimeri statistici

Le sintesi sono state condotte in piccola scala: i monomeri, circa 60 grammi in totale, sono stati caricati nel sistema di reazione contemporaneamente al catalizzatore e portati ad una temperatura superiore a quella di fusione. In tutte le reazioni effettuate il glicole (o la miscela glicolica, nei copolimeri) è stato impiegato in quantità superiore a quella stechiometrica, dal 50 al 100% di eccesso. Tale metodo risponde alla necessità di avere al termine della prima fase oligomeri contenenti gruppi funzionali preferenzialmente di tipo -OH, che reagiscono più facilmente nel secondo stadio rispetto ai gruppi terminali -COOH. Durante il primo stadio, avviene la reazione di esterificazione diretta (o di transesterificazione), con l'eliminazione di molecole di H<sub>2</sub>O (o CH<sub>3</sub>OH)

che sono distillate via al fine di spostare l'equilibrio verso i prodotti. Nel secondo stadio, avviene la reazione di polimerizzazione vera e propria. Nello schema vengono riportate, a titolo di esempio, le reazioni principali che concorrono alla formazione del poli(propilene diglicolato) nei due stadi.



Come mostrato in Figura 1 l'apparecchiatura impiegata è costituita da un pallone di vetro a tre colli da 250 mL con un sistema di refrigerazione che lascia ricadere i sottoprodotti della reazione in una trappola di raccolta. Il pallone è immerso in un bagno di olio siliconico termostato ed il sistema è tenuto in agitazione mediante un agitatore meccanico. L'impiego di una pompa da vuoto facilita l'eliminazione delle specie a basso peso molecolare. La prima fase è stata condotta sotto flusso di argon e ad una temperatura variabile da 160°C a 230°C: tale stadio viene interrotto quando circa il 90% dei sottoprodotti, previsti dalla stechiometria di reazione, sono stati estratti; durante la seconda fase, condotta sotto vuoto dinamico di circa 0.1 mbar, la temperatura è stata aumentata fino ad un valore compreso tra 200°C e 260°C, in base al tipo di polimero sintetizzato. Tendenzialmente si sono utilizzate condizioni più blande per i polimeri e i copolimeri alifatici e per i composti, sia aromatici che alifatici, contenenti eteroatomi. Nel secondo stadio la conversione è controllata direttamente con un sistema di estensimetri montati sull'albero motore: il segnale (torque) risulta infatti proporzionale allo sforzo torcente esercitato dall'albero, che incontra maggiore resistenza alla torsione al procedere della polimerizzazione, a causa dell'aumento di viscosità del fuso conseguente all'aumento del peso molecolare del polimero. Questa fase viene interrotta quando il torque raggiunge un valore costante, il che indica che ormai le reazioni di crescita e di rottura delle catene, hanno la stessa velocità. Quest'ultimo stadio ha avuto una durata variabile da 3 a 8 ore. Per tutti i polimeri e copolimeri statistici, tranne che per i poliesteri iperramificati, il catalizzatore impiegato è il Ti(OBu)<sub>4</sub>, aggiunto in quantità pari a circa 6 · 10<sup>-4</sup> mol/kg di polimero teoricamente ottenibile. Nel caso degli iperramificati invece, si sono utilizzati due tipi diversi di catalizzatore, lo ScTf e il p-ATS, aggiunti in quantità variabili dal 0.10 al 0.50% in peso rispetto ai monomeri.

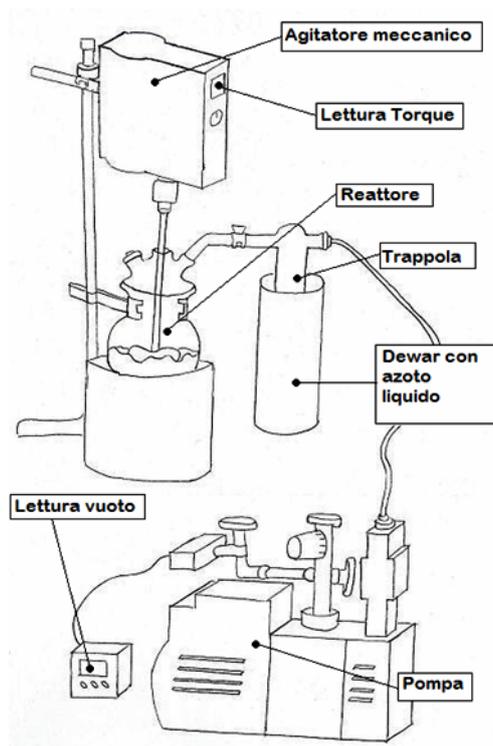


Figura 1. Reattore di polimerizzazione

Come noto, durante il processo di policondensazione in massa, oltre alle reazioni che portano ad una crescita della catena polimerica, avvengono reazioni di degradazione termica che portano ad una riduzione del peso molecolare ed alla formazione di nuovi gruppi terminali e/o a sottoprodotti di basso peso molecolare. Allo scopo di ottimizzare le condizioni di reazione, preliminarmente sono state condotte prove a diverse temperature, variando il tempo di reazione (e nel caso dei polimeri iperramificati, anche il core e il catalizzatore). L'ottimizzazione delle condizioni di reazione ha quindi permesso l'esecuzione di una seconda sintesi, finalizzata in maniera specifica alla produzione dei polimeri e copolimeri oggetto della presente Tesi.

A temperatura ambiente i poliesteri e i copolimeri sintetizzati si presentano come solidi semicristallini opachi o materiali trasparenti e gommosi, a seconda della struttura chimica. In particolare i composti aromatici dopo la sintesi si presentano come solidi opachi, mentre gli alifatici hanno un aspetto che varia da gommoso a solido. I copolimeri rivelano caratteristiche intermedie e variabili con la composizione. Per quanto riguarda il colore, i poliesteri, sia aromatici che alifatici, contenenti eteroatomi (O, S) sono tendenzialmente più scuri. L'introduzione dell'eteroatomo inoltre, impartisce una maggiore elasticità. Questo ultimo effetto risulta più evidente nei polimeri alifatici.

I campioni sintetizzati sono stati sottoposti a prove di solubilità. I risultati ottenuti hanno indicato che i polimeri aromatici sono tutti solubili in 1,1,1,3,3,3-esafluoroisopropanolo o in miscela

CHCl<sub>3</sub>/1,1,1,3,3,3-esafuoroisopropanolo, tranne quelli a base di acido isoftalico, mentre i polimeri alifatici sono solubili nella maggior parte dei solventi organici, tra cui CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF. Per quanto concerne la solubilità dei copolimeri, quest'ultima è risultata funzione sia della struttura chimica delle unità comonomeriche che della composizione. Infine gli iperramificati risultano poco solubili nei solventi clorurati, mentre si sciolgono bene in solventi quali l'acetone e dimetilsolfossido.

Preliminarmente alla caratterizzazione molecolare e termica, i polimeri e i copolimeri lineari sono stati accuratamente purificati per dissoluzione in un adatto solvente e precipitazione in metanolo (o metanolo freddo). I poliesteri iperramificati non hanno, al contrario, subito alcun processo di purificazione.

## **2. Sintesi dei copolimeri poli(butilene/dietilene succinato)**

La strumentazione utilizzata per eseguire le prove di *reactive blending* è costituita da un reattore di vetro da 100 ml equipaggiato con un agitatore meccanico e un raccordo per l'introduzione di un flusso d'azoto. L'uso dell'azoto gassoso è necessario sia per far defluire le molecole a basso peso molecolare fuori dal sistema reagente, sia per mantenere un ambiente di reazione inerte. Il reattore è immerso in un bagno contenente una miscela di sali (nitrati e nitriti di sodio e potassio) che fondono a 150°C (si veda Figura 2).

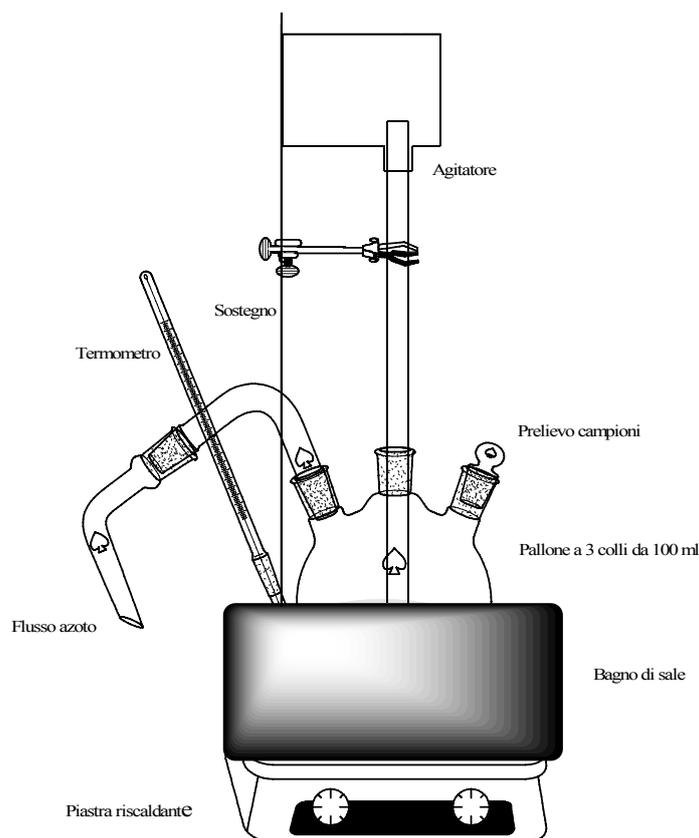


Figura 2. Reattore per “Reactive blending”

Allo scopo di ottimizzare le condizioni di reazione, preliminarmente sono state condotte prove a diverse temperature (165, 215, 225 e 233°C), variando il tempo di reazione ed impiegando in tutti i casi come catalizzatore  $Ti(OBu)_4$ . Dai risultati ottenuti si è appurato che la temperatura ottimale di mescolamento è 225°C. L’ottimizzazione delle condizioni di reazioni ha quindi permesso l’esecuzione di una seconda sintesi, finalizzata in maniera specifica alla produzione di copolimeri a blocchi. Il PBS e il PDGS sono stati pesati, in modo da preparare una miscela 50:50 in moli e inseriti all’interno del reattore previa macinazione in modo da rendere il sistema più omogeneo ed assicurare una fusione più agevole.

I prelievi sono stati effettuati dopo 5, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minuti. Ad un’attenta analisi visiva, i copolimeri prelevati a tempi lunghi hanno un aspetto più scuro, evidentemente provocato dalla presenza, seppur indesiderata, di prodotti di ossidazione all’interno dell’ambiente di reazione: infatti, l’apparato dovrebbe essere mantenuto inerte dalla circolazione del flusso di azoto, tuttavia le ripetute aperture del sistema per i prelievi dei campioni hanno permesso l’ingresso di aria.

I campioni sintetizzati sono stati quindi sottoposti ad un’attenta caratterizzazione molecolare e termica.

## TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

### 1. Caratterizzazione molecolare

#### 1.1. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone ( $^1\text{H-NMR}$ ) e al carbonio ( $^{13}\text{C-NMR}$ )

La risonanza magnetica nucleare (NMR) è una tecnica particolare che permette di analizzare la struttura chimica di una sostanza: essa sfrutta il principio per cui i nuclei degli atomi di alcuni elementi, se sottoposti a un campo magnetico esterno, si orientano nella direzione del campo imposto.

In generale ogni nucleo è dotato di uno specifico numero di spin ( $I$ ), ad esempio  $I=0, 1/2, 1, 3/2, \dots$ , che dipende dal numero di massa e dal numero atomico. I nuclei che possiedono spin non intero, ruotando, danno origine ad un campo magnetico elementare  $\mu$ , che li rende simili a piccoli magneti. I nuclei degli isotopi più comuni di ossigeno e carbonio ( $^{16}\text{O}$  e  $^{12}\text{C}$ ) non sono magnetici ( $I=0$ ) e non danno luogo a fenomeni di risonanza magnetica nucleare; gli atomi più utilizzati per questo tipo di analisi, e che sono comunemente presenti nei polimeri, sono  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ , i quali sono dotati di numero di spin pari a  $1/2$ .

Se si introduce un nucleo magnetico in un campo magnetico uniforme imposto dall'esterno, il nucleo si orienterà in una delle due sole possibili direzioni, corrispondenti ad un livello energetico di  $\pm\mu H_0$  (dove  $H_0$  è l'intensità del campo magnetico esterno).

L'orientazione a bassa energia corrisponde alla situazione in cui il momento magnetico del nucleo è allineato in modo parallelo al campo magnetico esterno, l'orientazione ad alta energia si verifica invece quando il momento magnetico del nucleo risulta antiparallelo al campo esterno. Il passaggio di un nucleo da una possibile orientazione all'altra è il risultato dell'assorbimento o dell'emissione di una certa quantità di energia, pari a  $E=h\nu=2\mu H_0$  dove  $h$  è la costante di Planck e  $\nu$  è la frequenza della radiazione elettromagnetica che viene assorbita o emessa.

Se la frequenza di risonanza fosse la stessa per tutti i nuclei dello stesso tipo di una molecola, si osserverebbe nello spettro di risonanza un singolo picco per ogni specie atomica presente. In realtà non è così: è possibile osservare lievi differenze nella frequenza di risonanza NMR di uno stesso atomo al variare dei gruppi presenti nella molecola. Gli elettroni circostanti, infatti, schermano il nucleo in modo differente, a seconda della struttura chimica, quindi il campo magnetico effettivamente avvertito da un nucleo non è identico a quello imposto dall'esterno.

Per distinguere queste sottili differenze si usa uno spettrometro NMR che è costituito da un elettromagnete molto potente che stabilisce un campo magnetico stabile ed omogeneo, un

emettitore di onde radio, un ricevitore ed un'apparecchiatura in grado di variare la frequenza della radiazione in un intervallo ristretto.

Lo scostamento della frequenza di risonanza dei nuclei rispetto ad un certa molecola assunta come standard prende il nome di *chemical shift*. Questa grandezza viene espressa in forma adimensionale come:

$$\delta(ppm) = \frac{(v_r - v)}{v_r} * 10^6 \quad (1)$$

dove  $v_r$  è la frequenza di risonanza di un particolare nucleo di riferimento, e  $v$  è la frequenza di risonanza del campione considerato.

Tipicamente per il nucleo dell'atomo di  $^1\text{H}$  e per gran parte delle molecole organiche,  $\delta$  risulta compresa nell'intervallo 0-10ppm.

L'analisi NMR sul nucleo  $^{13}\text{C}$  è possibile ma abbastanza difficile, questo perché la maggior parte del carbonio presente in natura (99,89 %) è  $^{12}\text{C}$  (non dà fenomeni di risonanza magnetica nucleare), quindi solo pochi atomi di carbonio si orienteranno, di conseguenza si ridurrà il rapporto tra il segnale ed il rumore di fondo.

In uno spettro  $^1\text{H}$ -NMR si può notare che ad atomi di idrogeno con "intorni chimici" diversi corrispondono picchi diversi; inoltre, dall'area sottesa da ogni picco, la quale non ha valore in senso assoluto, poiché varia a seconda della concentrazione della soluzione, possiamo determinare il rapporto tra i vari tipi di atomi di idrogeno presenti. L'area di un picco infatti, è indipendente dalla struttura a cui è legato l'idrogeno corrispondente, dipende solo dalla frequenza con cui tale atomo è ripetuto all'interno della molecola. Dividendo poi l'area di ogni picco per il numero di idrogeni a cui corrisponde, si ottengono valori perfettamente confrontabili con quelli dati dalla formula chimica che corrisponde al polimero analizzato.

L'indagine spettroscopica rappresenta un metodo di studio universalmente impiegato per il riconoscimento analitico e strutturale dei polimeri. In particolare, nell'ambito delle ricerche svolte durante la presente tesi, è stata impiegata la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare al protone ( $^1\text{H}$ -NMR) e al carbonio ( $^{13}\text{C}$ -NMR) per verificare la struttura, determinare la composizione dei copolimeri e analizzare la distribuzione delle sequenze lungo la catena polimerica.

La spettroscopia  $^1\text{H}$ -NMR è stata impiegata anche per la determinazione del peso molecolare medio (vedi paragrafo...), e la spettroscopia  $^{13}\text{C}$ -NMR per la determinazione del grado di ramificazione di polimeri iperramificati (vedi paragrafo...).

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 (o talvolta in una miscela di  $\text{CDCl}_3$  ed acido trifluoroacetico deuterato), e come standard interno è stato utilizzato il tetrametilsilano.

## 1.2 Cromatografia di permeazione su gel (GPC)

La cromatografia a permeazione su gel (GPC) è una tecnica che consente di determinare la distribuzione di peso molecolare del polimero. Lo strumento è costituito da una pompa volumetrica, una colonna riempita di particelle porose (costituite da polistirene reticolato con divinilbenzene) ed un rivelatore.

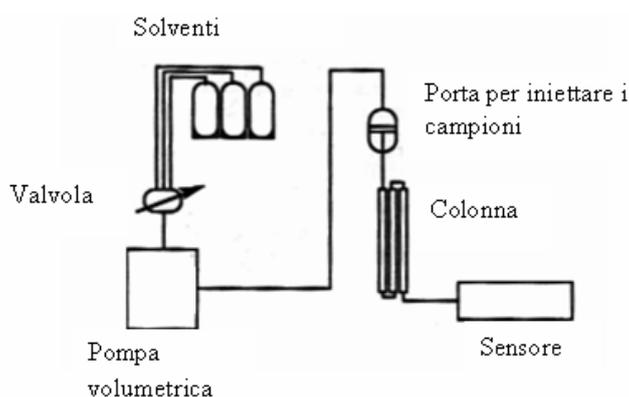


Figura 1: Schema di un'apparecchiatura per analisi GPC

La separazione dei diversi pesi molecolari è dovuta al fatto che le molecole più grandi non penetrano nei pori e di conseguenza usciranno dalla colonna in tempi più brevi di quelle a basso peso molecolare. I campioni sono sciolti nello stesso solvente, filtrati e quindi iniettati.

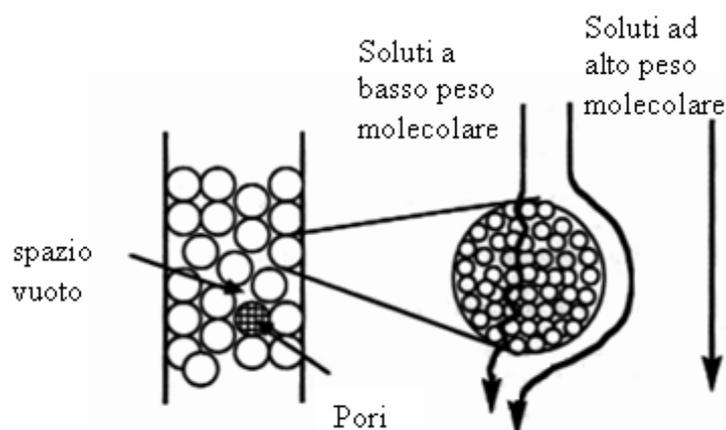


Figura 2: Schema di rilevazione del peso molecolare in un'analisi GPC

All'uscita della colonna, la soluzione viene analizzata dal rilevatore, che fornisce un segnale la cui intensità è proporzionale alla concentrazione del polimero. Il risultato dell'analisi è un grafico dell'intensità del segnale in funzione del tempo.

Per convertire i tempi di eluizione in pesi molecolari ci si riferisce a curve di taratura, ottenute facendo passare in colonna 6 standard di PS monodisperso e a peso molecolare noto.

Le misure di GPC sono state ottenute a 30°C con un cromatografo HP Series 1100 HPLC per mezzo di una colonna PL gel 5μ Mini MIX-C (rapporto lunghezza/diametro in mm interno 250/4.6). Come rivelatore sono stati impiegati un indice di rifrazione per i polimeri alifatici ed uno spettrofotometro UV 254 nm per quelli aromatici. I cromatogrammi sono stati registrati con HP Chemstation versione A.05.04 ed elaborati con GPC Calculator 7.6 software sviluppato dalla General Electric Company. Sono stati impiegati due diversi tipi di eluenti a seconda dei polimeri da analizzare: nel caso di poliesteri alifatici è stato usato cloroformio, mentre per quelli aromatici una miscela composta da diclorometano/cloroformio/1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (75/20/5 v/v/v) (flusso in colonna 0.3 mL/min). Le soluzioni utilizzate erano tutte caratterizzate da una concentrazione di polimero pari a 2 mg/mL. Per costruire la curva di taratura sono stati impiegati vari standard di polistirene con peso molecolare variabile tra 2000 e 100000, usando una curva del terzo ordine.

### 1.3. Titolazioni acido-base per la determinazione dei gruppi terminali ossidrilici e carbossilici

Il contenuto di gruppi terminali ossidrilici è stato determinato tramite una particolare procedura riportata in letteratura<sup>1</sup>: un campione di circa 0.6 g di polimero viene sciolto e lasciato a riflusso per 60 min in 10 ml di soluzione acetilante (anidride acetica/piridina in un rapporto di 1/9). Dopo aver lavato il condensatore con 20 ml di acetone e aggiunto 20 ml di acqua distillata e alcune gocce d'indicatore (fenolftaleina), la soluzione è stata titolata con NaOH 1.00 M. La concentrazione di gruppi -OH è stata determinata tramite la seguente formula:

$$(V_1 - V_2)C/w \quad (2)$$

dove:  $V_2$  è il volume in ml di NaOH necessario per titolare la soluzione polimerica,  $V_1$  è il volume in ml di NaOH necessaria per titolare il bianco,  $C$  è la concentrazione molare di NaOH e  $w$  è la massa del campione espressa in grammi.

Per quanto riguarda i gruppi terminali carbossilici, circa 1 g di polimero è stato sciolto in 20 ml di solo acetone: dopo aver aggiunto poche gocce di indicatore, la soluzione era titolata con NaOH 1.00 M.

Al fine di ottenere risultati riproducibili ogni titolazione è stata ripetuta varie volte.

## 2. Caratterizzazione termica

### 2.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica di un campione permette di ottenere 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. La tecnica consiste nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando è sottoposto ad un graduale aumento di temperatura.

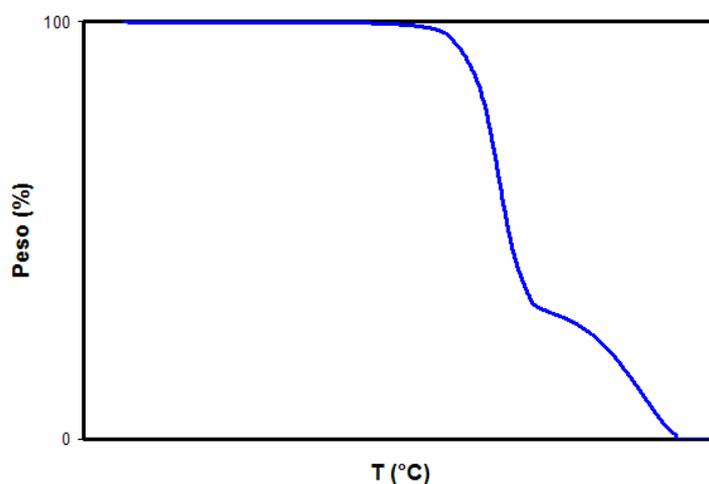


Figura 3: Curva termogravimetrica

Lo strumento utilizzato è un TGA7 Perkin-Elmer, con il quale è possibile operare in atmosfera controllata, aria o azoto, con velocità di riscaldamento variabile, ottenendo curve che riportano la variazione di peso percentuale in funzione della temperatura. Le prove sono state condotte con circa 5 mg di campione alla velocità di 10°C/min nell'intervallo di temperature 60-900 °C.

Per poter confrontare la stabilità di polimeri diversi in modo quantitativo è necessario adottare un metodo per fissare in modo univoco la temperatura di inizio della degradazione.

Un criterio comunemente impiegato è basato sulla determinazione della temperatura di ONSET, che il programma di calcolo associato allo strumento permette di calcolare per via grafica (Figura 4): si trova il punto a cui corrisponde la massima pendenza della curva di degradazione e da quel punto si traccia la tangente alla curva; la temperatura di ONSET corrisponde al punto di intersezione tra la tangente e la retta.

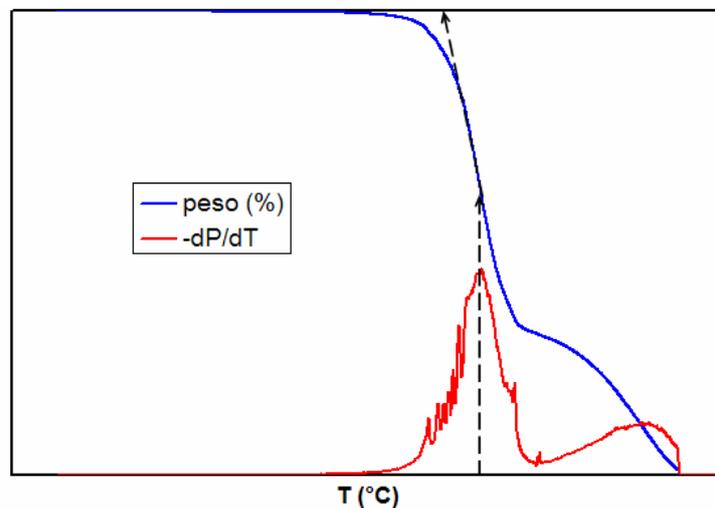


Figura 4: Determinazione della temperatura di OFFSET

La temperatura di ONSET viene considerata come temperatura di inizio decomposizione ( $T_{id}$ ). Viene poi considerata anche la temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso ( $T_{max}$ ).

## 2.2. Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

Le misure sono state condotte con un DSC 7 Perkin-Elmer, fornito di accessori per il raffreddamento e calibrato con standard ad elevata purezza, quali indio e cicloesano.

Il campione, in quantità di 10 mg circa, è posto in una piccola capsula di alluminio e come riferimento viene utilizzata un'analogica capsula vuota. Campione e riferimento vengono collocati ciascuno in un'apposita cella calorimetrica che costituisce un "microcalorimetro", mantenuto in atmosfera di azoto inerte durante le misure (Figura 5).

Le due celle sono sottoposte allo stesso programma termico: in assenza di transizioni di fase campione e riferimento sono alla stessa temperatura; al contrario, in caso di variazioni di fase, si crea uno squilibrio termico. La differenza di temperatura, letta da due termoresistenze, è utilizzata per controllare la potenza elettrica fornita ai due microcalorimetri: tale flusso di energia è necessario per annullare la differenza di temperatura tra campione e riferimento. Il programma termico, la registrazione dei dati e la loro successiva elaborazione sono controllate da un Personal Computer interfacciato con il calorimetro.

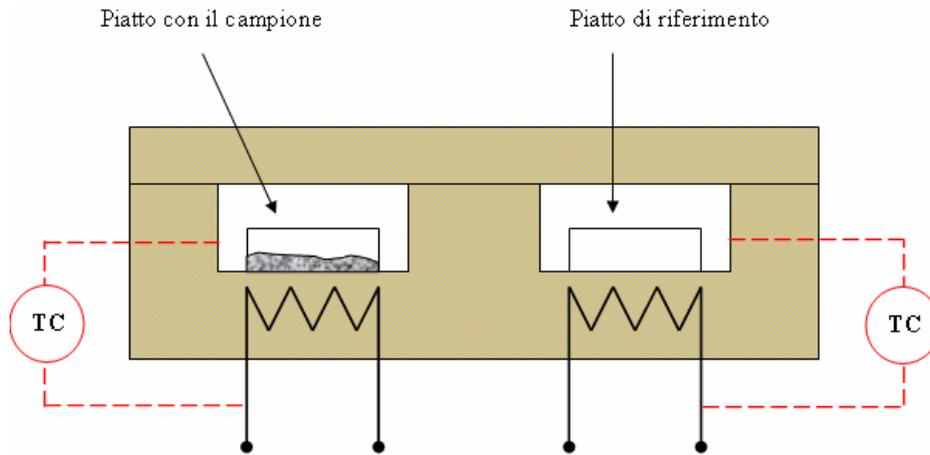


Figura 5: Calorimetro differenziale a scansione

La transizione vetrosa, caratteristica della componente amorfa del campione, si manifesta come una variazione endotermica della linea di base; l'entità della variazione di calore specifico associato alla transizione,  $\Delta c_p$  (J/g\*°C), è proporzionale alla componente amorfa presente nel materiale, ed è stata calcolata come distanza verticale tra le linee di base estrapolate alla temperatura di transizione vetrosa  $T_g$ .

La cristallizzazione e la fusione, entrambe transizioni termodinamiche del primo ordine, si manifestano con picchi eso- ed endotermici rispettivamente (Figura 6).

L'area sottesa dal picco di fusione, che corrisponde al calore di fusione  $\Delta H_m$  (J/g), è proporzionale alla cristallinità presente nel polimero.

Il valore della temperatura di transizione vetrosa,  $T_g$ , è stato determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associata alla transizione, mentre le temperatura di cristallizzazione,  $T_c$ , e fusione,  $T_m$ , si riferiscono rispettivamente ai valori di picco dei fenomeni esotermici e endotermici.

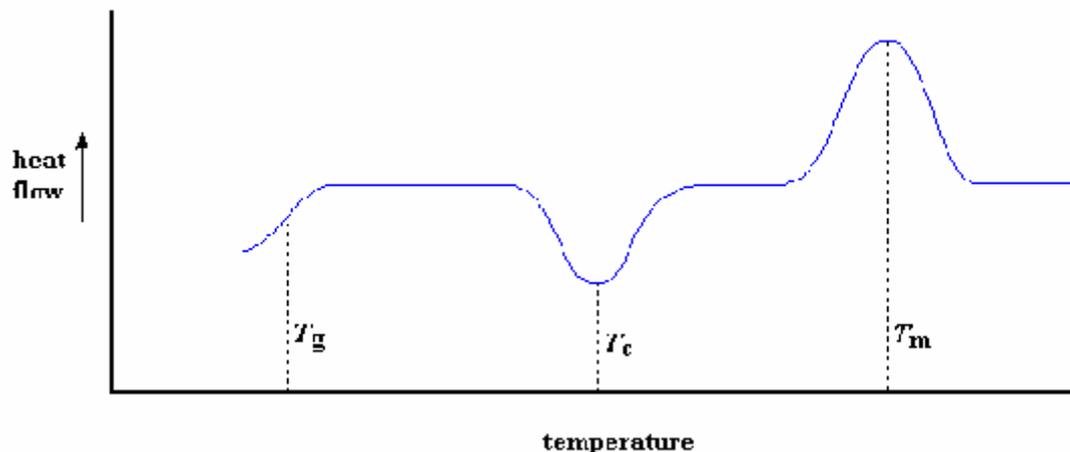


Figura 6: Curva calorimetrica di un polimero semicristallino

Le misure sono state effettuate seguendo una procedura basata su scansioni successive:

- ✓ *1<sup>a</sup> scansione*: riscaldamento da una temperatura ben al di sotto di  $T_g$  (variabile per i sistemi esaminati da  $-80^{\circ}\text{C}$  a  $-10^{\circ}\text{C}$ ) sino alla fusione del polimero ad una velocità di  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , seguito da isoterma di 3 minuti e da raffreddamento veloce fino alla temperatura di partenza;
- ✓ *2<sup>a</sup> scansione*: riscaldamento alla velocità di  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  nello stesso intervallo di temperatura, seguito da raffreddamento veloce;
- ✓ *3<sup>a</sup> scansione*: riscaldamento alla velocità di  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  nello stesso intervallo di temperatura.

I valori di  $T_g$ ,  $T_c$ , e  $T_m$  sono ben riproducibili a partire dalla seconda scansione, mentre quelli relativi alla prima risentono della storia termica e meccanica a cui il campione è stato sottoposto.

Su alcuni omopolimeri e copolimeri oggetto della presente Tesi, è stato anche condotto uno studio sul comportamento a fusione e sulla cinetica di cristallizzazione isoterma dallo stato fuso. Il campione sottoposto ad analisi è stato utilizzato in quantità pari a 4-5 mg per una più corretta valutazione del calore di cristallizzazione. Le misure sono state condotte seguendo una procedura di questo tipo: per eliminare la storia termica precedente, i campioni sono stati riscaldati al di sopra della loro temperatura di fusione, mantenuti a tali temperature per qualche minuto e raffreddati molto velocemente alla temperatura di cristallizzazione  $T_c$ . I valori di  $T_c$  sono stati scelti in modo da evitare il fenomeno della cristallizzazione durante il raffreddamento e non avere tempi di cristallizzazione maggiori di 120 minuti.

Il flusso di calore che si genera durante il processo di cristallizzazione isoterma viene registrato in funzione del tempo (curva (a) in Figura 7). Poiché la maggior parte dei campioni analizzati sono caratterizzati da un'elevata velocità di cristallizzazione, l'inizio del processo è spesso mascherato dal segnale dello strumento, causato dal rapido cambiamento nella velocità di scansione. Per una

migliore definizione del tempo di induzione, a ciascuna scansione isoterma ne è stata fatta seguire un'altra identica utilizzando lo stesso campione ma in una regione di temperatura dove non avvengono cambiamenti di fase (curva (b)). Questa ulteriore scansione è stata sottratta alla corrispondente curva esoterma di cristallizzazione e l'inizio del processo (punto I in Figura 7) è stato assegnato all'intersezione tra la curva esoterma ottenuta dopo sottrazione (curva (c)) e l'estrapolazione della linea di base ottenuta una volta finito il processo di cristallizzazione.

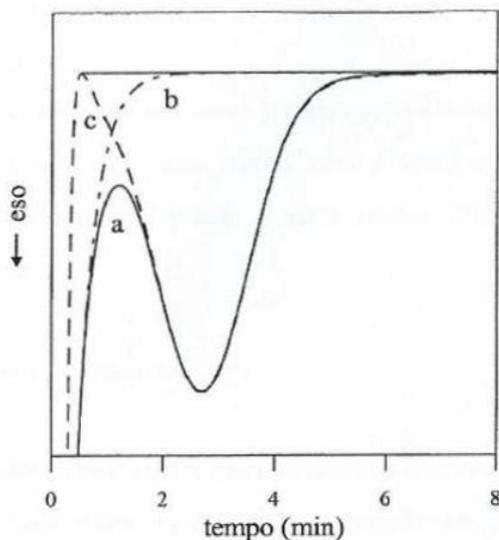


Figura 7. Esoterma di cristallizzazione

Una volta cristallizzati, i campioni sono stati riscaldati a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  da  $T_c$  fino a fusione completa.

Per ottenere campioni caratterizzati da un diverso rapporto tra fase cristallina ed amorfa, abbiamo applicato il seguente trattamento:

- i campioni sono stati parzialmente fusi in DSC, rapidamente raffreddati al di sotto della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e riscaldati a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Nel caso in cui sia presente un'esoterma di cristallizzazione in riscaldamento, il calore di fusione  $\Delta H_m$  è stato calcolato come differenza tra l'entalpia associata all'endoterma di fusione e quella relativa all'esoterma di cristallizzazione.

Alcuni campioni sono stati sottoposti a trattamenti termici particolari: le condizioni di misura verranno poi descritte in seguito durante la descrizione dei fenomeni osservati.

## 2.3 Microscopio ottico

Lo studio del processo di cristallizzazione è stato condotto, quando possibile, anche mediante microscopia ottica in luce polarizzata. E' stato utilizzato un microscopio Axioscop 2 Zeiss, equipaggiato con un tavolino riscaldante Linkam TMS94 e una telecamera montata direttamente sul microscopio e collegata al computer, tramite la quale è possibile acquisire immagini in tempo reale. I campioni, piccoli frammenti di polimero, sono stati inseriti tra due vetrini da microscopio ed analizzati secondo una procedura generale di questo tipo:

1. Riscaldamento a 40°C/min sino a circa 30°C al di sopra del punto di fusione (determinato tramite misure DSC);
2. 3 minuti di isoterma alla temperatura raggiunta;
3. raffreddamento veloce, mediante flusso di azoto (velocità superiore a 250°C/min), fino alla temperatura di cristallizzazione  $T_c$ , alla quale il campione viene mantenuto fino a completa cristallizzazione.

La misura delle dimensioni delle sferuliti è stata possibile grazie ad una croce micrometrica che permette di tragarla. Il valore risultante è la media di quattro differenti misure fatte su differenti sferuliti. La velocità di crescita radiale delle sferuliti ( $G$ ) è stata determinata dalla pendenza del grafico ottenuto riportando il raggio delle sferuliti in funzione del tempo. Per ogni misura di  $G$  è stato utilizzato sempre un nuovo campione.

## 2.4. Spettroscopia dinamico-meccanica

L'analisi dinamico-meccanica (DMA) consente di determinare lo spettro viscoelastico dei materiali polimerici e di individuare le zone di temperatura e di frequenza in cui si manifestano moti molecolari. E' una tecnica molto sensibile in quanto consente di determinare transizioni per le quali il calore in gioco è molto basso e quindi non rivelabili tramite analisi calorimetrica. Queste misure vengono effettuate sottoponendo il provino ad oscillazioni periodiche di piccola ampiezza e valutando la risposta del materiale al variare della temperatura e della frequenza di oscillazione.

Se si applica una deformazione ( $\varepsilon = \text{strain}$ ) che varia sinusoidalmente nel tempo,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (3)$$

la risposta del materiale ( $\sigma = \text{stress}$ ) varia anch'essa sinusoidalmente nel tempo.

Per un materiale perfettamente elastico la risposta è in fase con la deformazione ed è rispettata la legge di Hooke:

$$\sigma = E \varepsilon \quad (4)$$

dove  $E$ , modulo elastico di Young (nelle prove tensili), rappresenta la resistenza del materiale alla deformazione. I materiali perfettamente elastici immagazzinano tutta l'energia utilizzata per deformarli e la restituiscono istantaneamente e completamente una volta cessata la sollecitazione. La deformazione è quindi reversibile sia termodinamicamente che meccanicamente.

All'altro estremo ci sono i liquidi viscosi per i quali è valida la legge di Newton:

$$\sigma = \eta \, d\varepsilon/dt \quad (5)$$

dove  $\eta$ , viscosità del liquido, è una misura della resistenza che il materiale offre alla deformazione. In questo caso sforzo e deformazione sono fuori fase di  $90^\circ$ :

$$\sigma = \sigma_0 \cos \omega t \quad (6)$$

e la deformazione è completamente irreversibile in quanto tutta l'energia utilizzata per deformare il materiale viene dissipata sotto forma di calore.

I polimeri sono materiali viscoelastici in quanto presentano una componente elastica, recuperabile, ed una dissipativa non recuperabile, con una prevalenza dell'una o dell'altra a seconda del campo di temperatura e di frequenza utilizzati. In questo caso  $\sigma$  e  $\varepsilon$  sono sfasati di un angolo  $\delta$  ( $0 < \delta < 90$ ), cioè:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (7)$$

La relazione tra sforzo e deformazione viene comunemente espressa come:

$$\sigma = E^* \varepsilon = (E' + iE'') \varepsilon \quad (8)$$

in cui  $E^*$  è un modulo complesso che contiene una componente reale ( $E'$ ) ed una immaginaria ( $E''$ ) (vedi Figura 8).

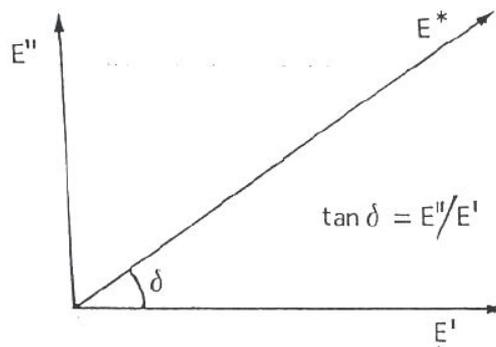


Figura 8. Componenti  $E'$  e  $E''$  del modulo complesso  $E^*$

$E'$  rappresenta la componente elastica in fase con la deformazione e viene detto modulo elastico dinamico di immagazzinamento. Il modulo di perdita  $E''$  rappresenta la componente dissipativa fuori fase di  $90^\circ$  rispetto alla deformazione. La tangente dell'angolo di sfasamento  $\tan \delta = E''/E'$  è nota come fattore di dissipazione ed è proporzionale al rapporto tra l'energia dissipata sotto forma di calore e quella immagazzinata durante un ciclo completo di deformazione.

Quando un polimero viene sottoposto ad analisi dinamico meccanica, in corrispondenza a ogni fenomeno di rilassamento (cioè di dissipazione di energia meccanica)  $E''$  e  $\tan\delta$  mostrano un massimo, mentre il modulo elastico di immagazzinamento  $E'$  subisce una variazione “a scalino” più o meno brusca. In Fig. 9 è mostrato lo spettro dinamico meccanico (in funzione della temperatura, a frequenza costante) di un polimero allo stato amorfo e allo stato semicristallino. A bassa temperatura il polimero è in uno stato vetroso rigido e il modulo elastico ha valori elevati ( $>10^9$ Pa). All'aumentare della temperatura  $E'$  decresce leggermente a causa dell'espansione termica del materiale e subisce decrementi discreti in corrispondenza dei rilassamenti secondari ( $\gamma$  e  $\beta$ ), evidenziati da picchi di modesta entità del fattore di dissipazione ( $\tan\delta$ ). In corrispondenza della transizione vetrosa (rilassamento  $\alpha$ ), il modulo elastico  $E'$  crolla bruscamente a valori dell'ordine di  $10^6$  Pa, caratteristici dello stato gommoso e  $\tan\delta$  passa attraverso un massimo molto pronunciato. La presenza di cristallinità modifica lo spettro dinamico meccanico, come mostrato in Fig. 9: la transizione vetrosa interessa solo i segmenti di catena in conformazione disordinata, e quindi un calo della frazione amorfa si manifesta con una diminuzione dell'intensità del rilassamento  $\alpha$  e della corrispondente caduta del modulo  $E'$ . Quest'ultimo mantiene valori molto elevati anche a  $T > T_g$ , a causa della rigidità impartita al polimero dalla fase cristallina e crolla solo in prossimità della temperatura di fusione ( $T_f$ ).

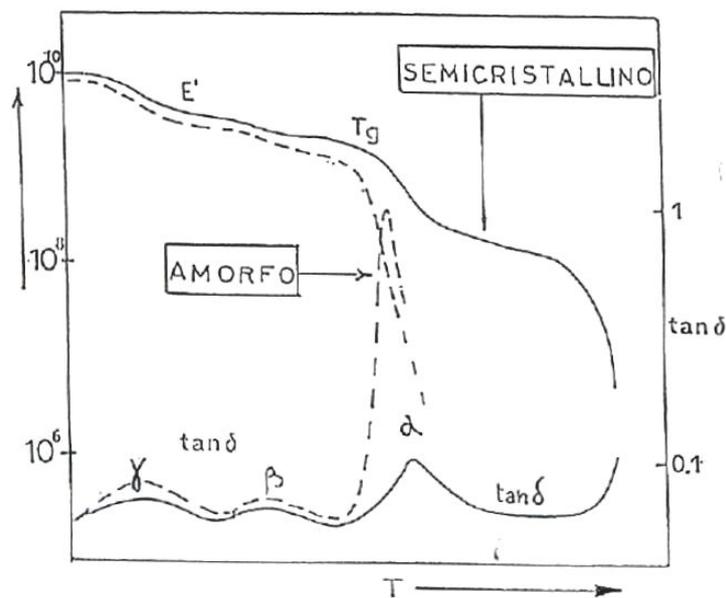


Figura 9. Spettro viscoelastico di un polimero amorfo (linee tratteggiate) e semicristallino (linee continue).

Oltre al rilassamento  $\alpha$  associato alla transizione vetrosa, la spettroscopia dinamico meccanica permette di rilevare anche transizioni secondarie relative a moti locali di piccola entità che si manifestano nello stato vetroso. I rilassamenti secondari vengono generalmente indicati con le lettere greche  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ecc. in ordine decrescente di temperatura. Nello stato vetroso, pur non essendo possibili movimenti che coinvolgono lunghi tratti di catena, permane una qualche mobilità a livello locale, relativa a gruppi molecolari specifici. In Fig. 10 sono schematizzati i tre tipi di moto locale più comuni che originano i rilassamenti secondari nei polimeri. Il moto di tipo A coinvolge 3-4 atomi della catena principale ed è associato a variazioni conformazionali di piccola entità; questo tipo di rilassamento è considerato come un “precursore” della transizione vetrosa e può avere una notevole influenza sulle proprietà del materiale, che spesso è fragile a temperature inferiori a quella tipica del rilassamento, ma diventa più tenace a temperature superiori, quando cioè le condizioni di frequenza e temperatura sono tali da consentire dissipazione di energia meccanica tramite moti locali della catena principale. Il moto di tipo B è relativo alla rotazione di una catena laterale intorno al legame che lo collega alla catena principale. Il moto C invece è un moto interno alla catena laterale, totalmente indipendente dalla catena principale.

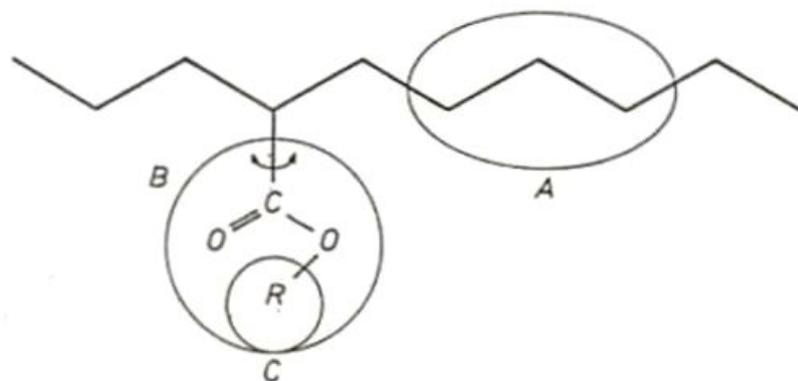


Figura 10. Rappresentazione schematica dei gruppi responsabili dei rilassamenti secondari

I processi di rilassamento si manifestano quando la frequenza della sollecitazione meccanica diventa confrontabile con la frequenza di rilassamento del moto molecolare considerato. La Fig. 11 mostra l'effetto della frequenza ( $\nu$ ) della sollecitazione meccanica sull'andamento del fattore di dissipazione ( $\tan \delta$ ) e del modulo elastico ( $E'$ ) in funzione della temperatura per un determinato rilassamento. Poiché il comportamento viscoelastico segue il principio di equivalenza tempo-temperatura, un aumento di temperatura ha lo stesso effetto di una diminuzione della frequenza. Come mostrato in Fig. 11, ad un aumento della frequenza di misura ( $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$ ) corrisponde uno spostamento dell'intero rilassamento a temperature più elevate ( $T_1 < T_2 < T_3$ ).

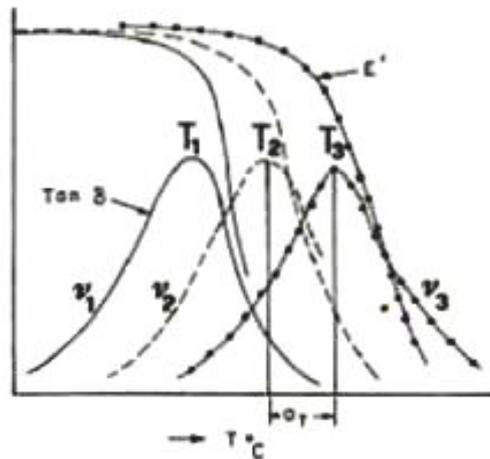


Figura 11. Dipendenza del massimo del picco di rilassamento dalla frequenza e dalla temperatura.

Se si diagramma  $\ln \nu$  in funzione dell'inverso della temperatura corrispondente al massimo del picco di assorbimento si ottengono, nel caso di transizioni secondarie, andamenti lineari rappresentabili con un'equazione di tipo Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta H / RT_{\max})$$

dove  $\Delta H$  corrisponde all'energia di attivazione del processo.

Nel caso del rilassamento principale  $\alpha$  (associato alla transizione vetrosa) il grafico mostra un andamento complessivo curvilineo, descrivibile mediante l'equazione di William Landel e Ferry. Per questo rilassamento la relazione tra  $\ln \nu$  e  $1/T$  risulta lineare solo in ristretti intervalli di  $\nu$  e  $T$  con pendenze che diminuiscono al crescere della temperatura e della frequenza.

Le misure dinamico meccaniche sono state eseguite con lo strumento DMTA IV (Rheometric Scientific), che opera in un intervallo di temperatura compreso tra  $-150$  e  $600^\circ\text{C}$  e a frequenze comprese tra  $10^{-6}$  e  $200$  Hz. Esso è costituito da tre parti:

- 1) programmatore lineare di temperatura;
- 2) analizzatore dinamico meccanico;
- 3) cella di misura che contiene un vibratore elettromagnetico.

Il programmatore di temperatura consente di ottenere una variazione lineare di temperatura con velocità variabile da  $0.1$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nella cella di misura viene montato il campione che può essere sotto forma di barretta o di film; nel caso della barretta, essa viene fissata alle due estremità e tramite il vibratore elettromagnetico il provino viene sottoposto nella sua parte centrale ad una sollecitazione periodica; nel caso del film, esso viene bloccato ad una estremità e fissato ad un trasduttore mobile all'altra estremità. Il campione è quindi sottoposto a tensione (tensile mode) con

sollecitazione periodica. In questo tipo di misura è necessario un pretensionamento del provino, per evitare un allentamento dello stesso durante la misura. La cella è racchiusa in una camera termostatica provvista di ugelli che consentono il collegamento con una riserva di aria liquida che permette di raffreddare il sistema fino alla temperatura di  $-150^{\circ}\text{C}$ , e con una bombola di azoto se è necessario operare in atmosfera inerte secca. L'analizzatore dinamico meccanico fissa la frequenza e l'ampiezza della sollecitazione a cui è sottoposto il provino ed analizza i segnali di risposta del campione fornendo direttamente i valori di  $\text{Log}E'$  e  $\text{tan}\delta$ .

Di norma le misure sono state eseguite alla frequenza fissa di 3 Hz, con un'ampiezza massima di sollecitazione di 62.5m, velocità di riscaldamento di  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e in un intervallo di temperatura compreso tra  $-150^{\circ}\text{C}$  e una temperatura finale variabile da polimero a polimero. Inoltre, sono stati effettuati anche degli esperimenti in multifrequenza in un intervallo di frequenze compreso tra 3 e 35 Hz, con una velocità di riscaldamento pari a  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ed in un intervallo di temperatura compreso tra  $-150^{\circ}\text{C}$  e una temperatura finale variabile da polimero a polimero.

I campioni oggetto del presente Tesi di Dottorato sono stati utilizzati sotto forma di barrette. Queste ultime sono state ottenute utilizzando un piccolo estrusore schematizzato in Figura 12.

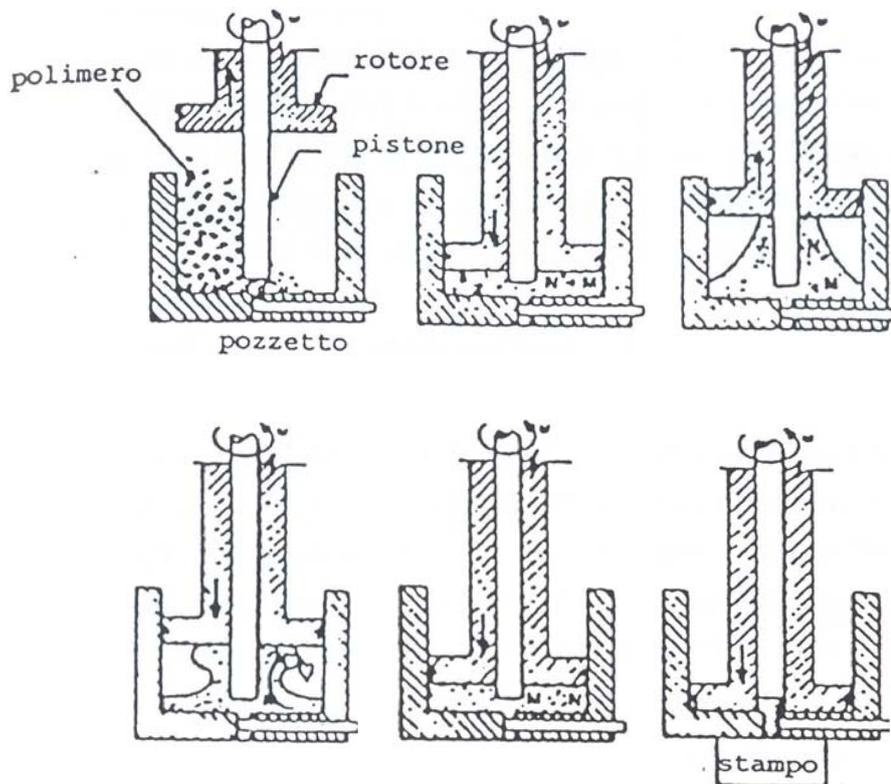


Figura 12. Schema di funzionamento dell'estrusore.

Esso è costituito da un pozzetto, detto statore, nel quale si introducono circa 0.6 grammi di campione. Al di sopra dello statore ed in asse con la sua parte centrale c'è un rotore munito di un

pistoncino. Il tutto è termostato alla temperatura necessaria per fluidificare il campione. Durante la fase di rammollimento il materiale è sottoposto ad un movimento combinato di rotazioni e spostamenti verticali in modo da favorire l'omogeneizzazione del campione che viene poi iniettato sotto pressione in stampi di dimensione 30x8x1.6 mm.

## 2.5. Spettroscopia dielettrica

La spettroscopia dielettrica (DETA) fornisce informazioni sui fenomeni dissipativi nei polimeri contenenti dipoli permanenti ed è un validissimo complemento alla spettroscopia dinamico meccanica, in quanto copre un più ampio campo di frequenze che si estende fino a 100kHz.

La spettroscopia dielettrica sfrutta i processi di polarizzazione dipolare che si possono verificare in certi materiali polimerici sottoposti ad un campo elettrico alternato. Infatti se nel materiale sono presenti dei dipoli, essi tendono ad allinearsi con il campo elettrico applicato dando origine ad una elevata polarizzazione. L'orientazione dei dipoli molecolari è un processo relativamente lento e dipende molto dalla temperatura. In presenza di un campo elettrico alternato i dipoli tendono a seguire le sue variazioni con un certo ritardo, dando così un forte contributo a fenomeni di dissipazione di energia. I processi di orientazione dipolare nei polimeri rivestono notevole importanza sia per i fenomeni dissipativi a cui possono dar luogo, sia per le informazioni che si possono trarre sulla struttura del polimero stesso. Essi, infatti, sono legati alla natura e al numero di gruppi polari presenti, all'intensità del loro momento dipolare oltre che ai loro legami con le catene polimeriche ed alle configurazioni e conformazioni di quest'ultime.

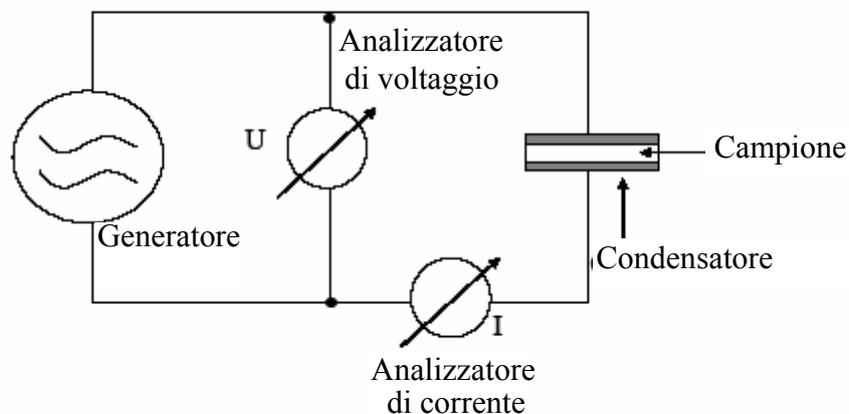


Figura 13. Schema semplificato di uno spettroscopio dielettrico

In presenza di un dielettrico che presenti fenomeni dissipativi, un campo elettrico alternato genera una corrente  $I$  che è sfasata di un angolo  $\delta < 90^\circ$  rispetto alla tensione applicata  $V$ . La relazione tra corrente e tensione applicata risulta:

$$I = dQ/dt = \epsilon^* C_0 dV/dT \quad (9)$$

in cui  $\epsilon^*$ , costante dielettrica complessa, contiene una componente reale  $\epsilon'$  ed una immaginaria  $\epsilon''$ :

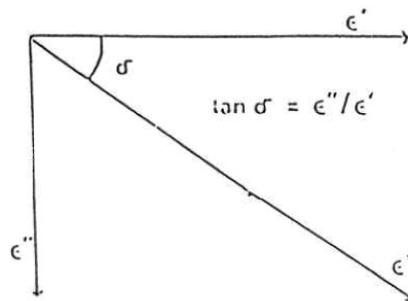


Figura 14. Componente reale  $\epsilon'$  ed immaginaria  $\epsilon''$ , della costante dielettrica complessa  $\epsilon^*$

La componente capacitiva  $\epsilon'$  è relativa all'energia immagazzinata nel campione, mentre  $\epsilon''$  (perdita dielettrica, componente resistiva) è una misura dell'energia dissipata come calore in un ciclo di misura. La tangente dielettrica di perdita o fattore di dissipazione  $\tan\delta$  è definita da:

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (10)$$

Analogamente a quanto visto precedentemente nelle misure dinamico-meccaniche, anche lo spettro dielettrico rivela delle zone di dissipazione (massimi in  $\tan\delta$ ) in corrispondenza dei processi di mobilitazione caratteristici di un certo materiale, indicati con le lettere  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , in ordine decrescente di temperatura. Diversamente dal caso delle misure dinamico-meccaniche, in cui  $E'$  rappresentava la resistenza del materiale alla deformazione, nelle prove dielettriche  $\epsilon'$  è una misura della cedevolezza del sistema, cioè della sua capacità a seguire il campo elettrico applicato. Per questa ragione nello stato vetroso (rigido)  $\epsilon'$  è piuttosto basso e in corrispondenza dei vari processi di rilassamento termicamente attivi, mostra dei bruschi aumenti di valore.

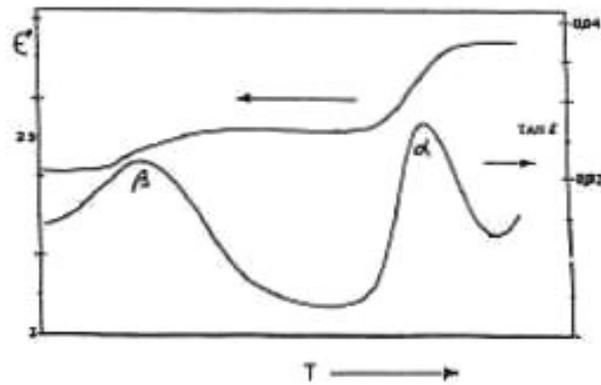


Figura 15.  $\epsilon'$  e  $\tan \delta$  vs. temperatura (a frequenza costante) per un sistema polimerico.

La posizione dei massimi in  $\tan \delta$  nello spettro dielettrico (come anche in quello dinamico-meccanico) dipende fortemente dalla frequenza di misura<sup>2</sup>, in quanto ogni processo si manifesta quando la frequenza di oscillazione diventa confrontabile con la frequenza di rilassamento caratteristica del moto considerato. Un aumento della frequenza di misura sposta perciò il rilassamento a temperature più elevate (vedi Figura 16).

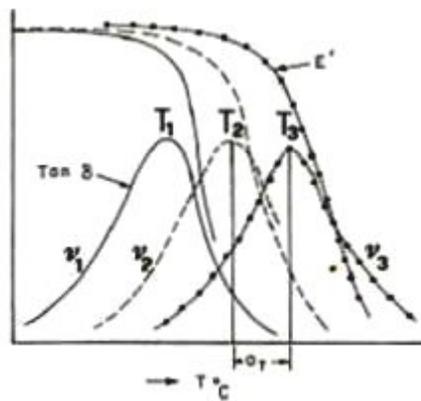


Figura 16. Dipendenza del massimo del picco di rilassamento dalla frequenza e dalla temperatura.

Un polimero presenta uno spettro dielettrico come quello di seguito riportato<sup>3</sup>.

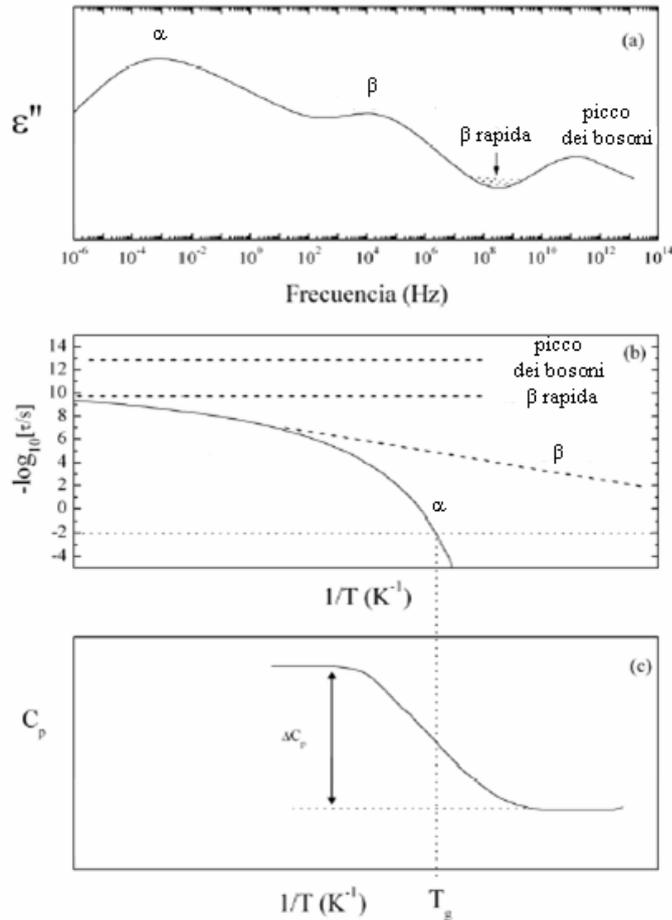


Figura 17. Comportamento dinamico di un polimero. (a): variazione di  $\epsilon''$  in funzione della frequenza, a una data temperatura: è possibile distinguere un rilassamento  $\alpha$ , un rilassamento  $\beta$  lento, un rilassamento  $\beta$ , un picco di bosoni; (b): mostra l'andamento dei tempi di rilassamento del processo in funzione dell'inverso della temperatura, per i quattro processi citati; (c): variazione del calore specifico associato alla transizione vetrosa. In corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa calorimetria, il tempo di rilassamento del processo  $\alpha$  corrisponde a 100 s.

Nel Figura 17 (a) viene definito l'andamento di  $\epsilon''$  in funzione della frequenza. Il contributo principale che si presenta a basse frequenze, corrisponde al rilassamento  $\alpha$  che è associato al fenomeno della transizione vetrosa ed è dovuto alla riorientazione cooperativa di lunghi segmenti di catena che compongono il materiale. A frequenze maggiori, molti sistemi esibiscono un processo meno intenso, denominato  $\beta$ . Nella Fig. 17 (a) in particolare, esso cade a circa 4 Hz. Questo tipo di rilassamento viene solitamente attribuito a fluttuazioni di origine intramolecolare. Ciononostante, ci sono diversi composti che presentano un rilassamento di tipo  $\beta$  che non è di natura puramente locale. Guardando di nuovo la Fig. 17 (a), si vede come verso  $10^9$  Hz, ci sia un altro rilassamento, chiamato  $\beta$  rapido, che era stato già previsto tramite il modello del coupling-model<sup>4,5</sup>, e che è

dovuto a rapide fluttuazioni di specie rilassanti in un intorno ben definito. Infine, verso  $10^{11}$  Hz, si evidenzia un ultimo processo, denominato picco dei bosoni. Anche questo picco si attribuisce a sistemi caratterizzati dalla transizione vetrosa  $T_g$ , sebbene la sua origine molecolare sia ancora a tutt'oggi soggetta a controversie<sup>6,7,8,9</sup>. Nel riquadro (b) della Fig. 17 sono riportate le variazioni del tempo di rilassamento dei vari processi in funzione dell'inverso della temperatura. E' evidente l'andamento di tipo Arrhenius (eq. 1) del rilassamento  $\beta$  e quello di tipo VFT (eq. 2) del processo  $\alpha$ .

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

$$\tau(T) = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right) \quad (12)$$

Allo stesso modo il rilassamento  $\beta$  rapido e il picco dei bosoni, non subiscono variazioni della frequenza di rilassamento al variare della temperatura. Nel riquadro (c) si evidenzia il parallelismo tra la  $T_g$ , determinata tramite misure di calorimetria e la  $T_g$  determinata da esperimenti dielettrici. La temperatura di transizione vetrosa dielettrica, per convenzione, è quella in cui il tempo di rilassamento di  $\alpha$  assume un valore pari a 100 s.

In generale però bisogna dire che in un materiale polimerico non necessariamente si ritrovano tutti i processi di rilassamento descritti. Infatti, nell'intervallo di frequenze di un normale esperimento dielettrico ( $10^{-2}$  Hz -  $10^7$  Hz), si è soliti studiare i due processi  $\alpha$  e  $\beta$  (si veda Figura 18).

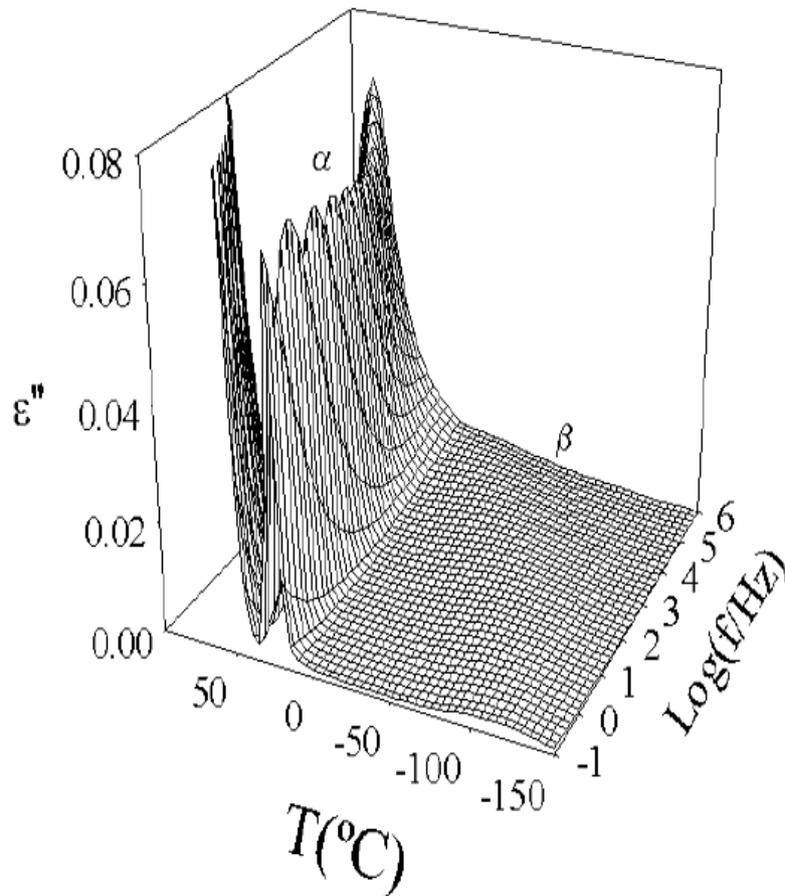


Figura 18. Perdita dielettrica ( $\epsilon''$ ) in funzione della frequenza e della temperatura

Il rilassamento  $\alpha$  nei polimeri è associato alla cosiddetta dinamica segmentale<sup>3,10,11,12</sup>. I movimenti segmentali nei polimeri sono relazionati con le diverse conformazioni adottate dalle catene polimeriche, che implicano fluttuazioni rotazionali dei dipoli disposti perpendicolarmente lungo la catena polimerica. Lo sforzo dielettrico  $\Delta\epsilon$  del rilassamento  $\alpha$  è solito diminuire con la temperatura, soprattutto nei polimeri cristallizzabili. Nel campo di frequenze analizzato, il picco risulta largo e asimmetrico, soprattutto nei polimeri amorfi, e viene descritto tramite l'equazione di HN (eq. 3).

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^b]^f} \quad (13)$$

La larghezza e l'asimmetria sono dovuti a vari fattori, tra cui la temperatura, la struttura molecolare, la quantità di entanglements, la presenza di cristallinità.

Per quanto riguarda il rilassamento  $\beta$ , i primi studi condotti ne attribuivano l'origine a processi di natura intramolecolare, ossia a movimenti dipolari localizzati<sup>13,14,15</sup>. Johari e Goldstein furono i

primi a interpretare il rilassamento  $\beta$  come un fenomeno legato alla transizione vetrosa e non semplicemente a fluttuazioni intramolecolari<sup>16</sup>. La relazione che intercorre tra i due rilassamenti principali  $\alpha$  e  $\beta$ , è oggetto di numerosi studi negli ultimi anni<sup>17,18,19</sup>. In generale il  $\Delta\epsilon$  aumenta con la temperatura, a causa dell'aumento del numero dei dipoli coinvolti e dell'aumento dell'ampiezza delle riorientazioni al crescere della temperatura. Il rilassamento  $\beta$  si presenta come una curva larga e simmetrica, la cui larghezza cresce con la temperatura. L'ampiezza è dovuta principalmente alla distribuzione delle energie di attivazione del processo, o alla eterogeneità della specie rilassante, o ancora a una combinazione dei due effetti.

Le misure dielettriche sono state effettuate con un dielettrico (ALPHA) interfacciato con un sistema integrato Novocontrol che opera in un intervallo di temperatura tra -150 e 300°C e a frequenze variabili da  $10^{-2}$  Hz a  $10^7$  Hz. La temperatura è controllata tramite un flusso di azoto (QUATRO) con un errore in temperatura, per ogni scansione in frequenza, di 0.1°C.

Le misure della permittività dielettrica complessa,  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , sono state condotte in un intervallo di temperature tra -150°C e una temperatura di circa 30° inferiore alla  $T_m$ , e a frequenze variabili da  $10^{-2}$  Hz a  $10^7$  Hz. Gli esperimenti sono stati eseguiti su campioni preparati nel modo seguente: i polimeri, ridotti in polvere, sono stati seccati per un giorno sotto vuoto, a una temperatura variabile a seconda del materiale (40° più bassa della corrispondente temperatura di fusione,  $T_m$ ). Dalle polveri ottenute sono stati preparati dei film (con uno spessore di circa 0.2 mm), fondendo e pressando i granuli di materiale in una pressa mantenuta a una temperatura di circa 5° superiore alla  $T_m$ , e temprando in acqua e ghiaccio. Prima di collocare i film tra i due elettrodi della cella di misura, su entrambi i lati è stato depositato uno strato d'oro tramite sputtering (diametro di 2 cm). Nel caso di polimeri con una temperatura di transizione vetrosa inferiore a temperatura ambiente, i film sono stati preparati fondendo il materiale direttamente tra i due elettrodi e temprandoli nello strumento. Nello studio della cinetica di cristallizzazione tramite DS, i campioni sono stati lasciati alla temperatura di cristallizzazione (vedi Risultati e Discussione) per un certo tempo e poi raffreddati velocemente alla temperatura di misura e dopo la scansione di nuovo scaldati alla temperatura di cristallizzazione.

Sono stati effettuati vari cicli allo scopo di seguire il processo di cristallizzazione (vedi Figura 19):

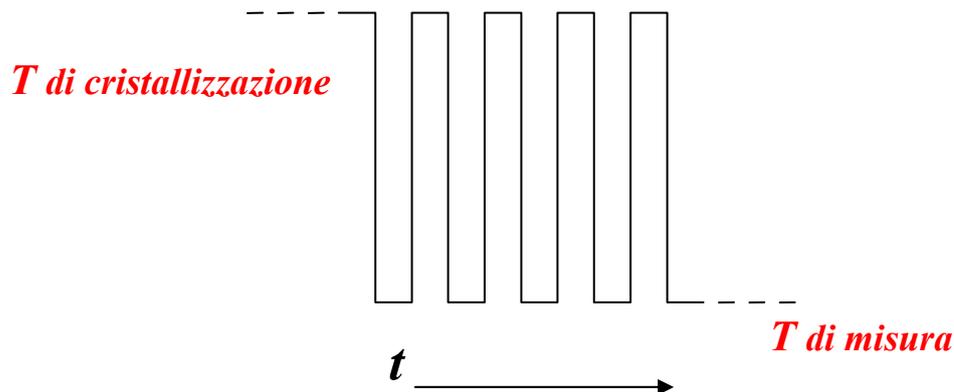
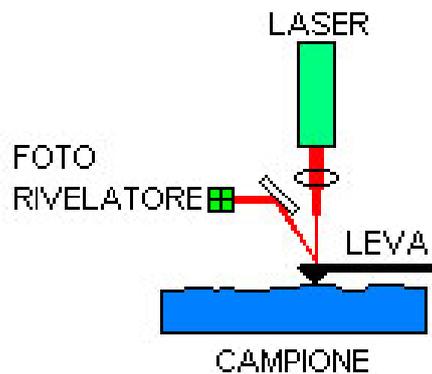


Figura 19. Cicli di temperatura nel tempo, usato per lo studio della cinetica di cristallizzazione dei poliesteri aventi  $T_g$  sotto temperatura ambiente.

## 2.6. Microscopio a forza atomica (AFM)<sup>20</sup>

Il microscopio a forza atomica (AFM) è un potentissimo microscopio inventato da Binnig, Quate e Gerber nel 1986, che permette l'esplorazione e la manipolazione dei materiali su scala nanometrica; l'analisi si effettua in aria, è non distruttiva e non richiede preparazioni particolari. Essa è particolarmente indicata per l'analisi di wafers, supporti magnetici e compact. L'AFM consiste di una microleva alla cui estremità è montata una punta acuminata tipicamente composta di silicio o nitruro di silicio, che viene collocata nelle strette vicinanze della superficie del campione. Il principio di funzionamento di un microscopio a forza atomica è il seguente: una punta molto acuminata (dell'ordine dei micron) viene fatta "scorrere" sulla superficie del campione da analizzare. Le forze di Van der Waals che agiscono tra la punta e gli atomi della superficie in esame, dell'ordine dei nanonewton, provocano una deflessione della leva sulla quale la punta è montata. Ad un cambiamento di topografia della superficie in esame corrisponde un cambiamento nella deflessione della leva, misurata utilizzando un punto laser riflesso dalla sommità della microleva verso una matrice di fotodiodi (vedi figura).



Schema di funzionamento di un microscopio a forza atomica

Se la punta fosse mantenuta ad altezza costante, si correrebbe il rischio che essa possa collidere con la superficie, danneggiandola. Di conseguenza, nella maggior parte dei casi viene utilizzato un meccanismo di retroazione per regolare la distanza tra la punta e il campione al fine di mantenere costante la forza che agisce tra loro. Generalmente il campione è collocato su un tubo piezoelettrico che può spostarlo in direzione perpendicolare (direzione  $z$ ) per mantenere una forza costante e nel piano (direzioni  $x$  ed  $y$ ) per analizzarne la superficie. La mappa risultante  $s(x,y)$  rappresenta la topografia della superficie campione. Nel corso degli anni sono stati sviluppati diversi metodi di funzionamento per il microscopio ad interazione atomica: a contatto statico (contact mode), ad assenza di contatto dinamico (non-contact mode) e a contatto dinamico (dynamic mode). Nel funzionamento a contatto, la forza agente tra la punta e la superficie campione viene mantenuta costante durante la scansione mantenendo una deflessione costante. Nella modalità ad assenza di contatto, la microleva viene fatta oscillare dall'esterno in prossimità della sua frequenza di risonanza. L'oscillazione viene modificata dalle forze di interazione tra la punta e la superficie del campione; queste variazioni dell'oscillazione in rapporto all'oscillazione esterna di riferimento forniscono informazioni riguardo le caratteristiche del campione. In condizioni ambientali la maggior parte dei campioni sviluppa uno strato di menisco liquido. Per questo motivo, mantenere la punta della sonda abbastanza vicina al campione, così da poter rilevare le forze interatomiche a breve raggio, ed evitare allo stesso tempo che la punta si blocchi sulla superficie rappresenta un ostacolo non irrilevante per la modalità dinamica ad assenza di contatto. La modalità a contatto dinamico (detta anche a contatto intermittente) è stata sviluppata al fine di bypassare il problema<sup>21</sup>. Nel funzionamento a contatto dinamico, la microleva viene fatta oscillare così che possa venire a contatto con il campione ad ogni ciclo e, successivamente, viene applicata la forza necessaria per staccare la punta dal campione. Gli schemi per i funzionamenti ad assenza di contatto e a contatto dinamico includono la modulazione di frequenza e la più comune modulazione di ampiezza. Nella

modulazione di frequenza le variazioni della frequenza di oscillazione forniscono informazioni riguardo alle caratteristiche della superficie del campione. Nella modulazione di ampiezza (meglio nota come contatto ad intermittenza o modalità tapping), le variazioni nell' ampiezza di oscillazione producono informazioni topografiche della superficie del campione. In aggiunta, le variazioni di fase delle oscillazioni nella modalità tapping possono essere usate per discriminare tra differenti tipologie di superfici di materiali. Il microscopio a forza atomica presenta diversi vantaggi rispetto al microscopio elettronico. A differenza di quest'ultimo, che produce una proiezione bidimensionale, l'AFM fornisce un'immagine tridimensionale del campione. Da una scansione sulla superficie del campione, si può ottenere un'immagine in 3D con un'accuratezza nella misura dell'ordine di 0.1 nm. Un altro aspetto importante è che i campioni analizzati da un microscopio ad interazione atomica (AFM) non richiedono nessun trattamento speciale (metallizzazione e grafitizzazione) che potrebbe modificare o distruggere irrimediabilmente il campione. Mentre un microscopio elettronico, per un funzionamento corretto, necessita di un costoso ambiente sotto vuoto, la maggior parte delle modalità operative del microscopio ad interazione atomica (AFM) funzionano perfettamente nell'ambiente normale o perfino in un ambiente liquido. Ciò lo rende un ottimo strumento per lo studio di macromolecole biologiche e di organismi viventi. Il principale svantaggio del microscopio a forza atomica (AFM) rispetto al microscopio elettronico a scansione (SEM) consiste nelle dimensioni dell'immagine. Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è in grado di mostrare un'area dell'ordine del millimetro per millimetro ed una profondità di campo dell'ordine del millimetro. Il microscopio a forza atomica (AFM) può invece riprodurre solo una profondità dell'ordine del micrometro ed un'area massima di circa 100 per 100 micrometri. Un altro inconveniente di tale strumento è che l'elevata risoluzione e la qualità delle immagini sono limitate dal raggio di curvatura della sonda e una scelta errata di quest'ultima può portare anche alla formazione di artefatti. Inoltre, tale microscopio non è in grado di analizzare le immagini altrettanto velocemente di un microscopio elettronico a scansione (SEM). Per effettuare la scansione di un'area ci vogliono diversi minuti con un microscopio a forza atomica (AFM), mentre un microscopio elettronico a scansione (SEM), una volta effettuato il vuoto nella colonna, è in grado di esplorarla quasi in tempo reale (anche se con una qualità relativamente bassa). Importanti passi in avanti sono stati effettuati con la progettazione del video-AFM con il quale si possono ottenere delle immagini di buona qualità, in tempi addirittura inferiori a quelli del SEM. Le misure sono state eseguite con un microscopio NANOSCOPE III a MULTIMODE (*Veeco*) in modalità "tapping mode".

Sono stati analizzati film sottili di polimero su lastre di silicio, preparati tramite spin coating, da soluzioni polimero/CF<sub>3</sub>COOH di concentrazione variabile (0.6 – 40 g/l) e di spessore compreso tra 10 nm e 1000 nm (determinato tramite ellissometria e AFM).

### 2.6.1. Dewetting

Il dewetting di liquidi non evaporabili depositati su superfici solide, costituisce un fenomeno molto studiato negli ultimi anni. Per dewetting si intende quel processo per cui all'interfase liquido-solido si ha una sorta di distacco del materiale dalla superficie, con formazione di "colonne" o zone con maggiore densità di materiale. Il processo opposto, che interessa un liquido che diffonde sulla superficie, è definito come wetting. Il fattore determinante il wetting o dewetting di un materiale, è il cosiddetto coefficiente di diffusione,  $S$ :

$$S = \gamma_{as} - \gamma_{am} - \gamma_{ms} \quad (14)$$

dove  $\gamma_{as}$  è la tensione superficiale del substrato in contatto con il vuoto,  $\gamma_{am}$  è la tensione superficiale del materiale a contatto con il vuoto, e  $\gamma_{ms}$  la tensione superficiale del materiale in contatto con la superficie del substrato. Il dewetting si verifica quando  $S < 0$ . Se riferito a film sottili di polimero depositati su una superficie di silicio, il dewetting è responsabile della distruzione della continuità del film, ma nel contempo, permette di ottenere una superficie nano/micro strutturata della pellicola. Per un film di polimero depositato su una superficie solida, se si considerano solamente le forze di Van der Waals a lungo raggio, la stabilità del sistema Si/polimero/aria (sma), dipende dal segno della costante di Hamaker del sistema ( $A_{sma}$ ). Valori positivi di  $A_{sma}$  corrispondono a valori negativi del coefficiente di diffusione ( $S$ ) del materiale  $m$  sul substrato  $s$ , e portano a film instabili al di sotto di un certo spessore (critico), che possono quindi subire dewetting; mentre per valori negativi di  $A_{sma}$  si ottengono film stabili.  $A_{sma}$  è definito in funzione delle costanti di Hamaker di ogni materiale<sup>22</sup>:

$$A_{sma} = (A_{mm})^{1/2} [(A_{mm})^{1/2} - (A_{ss})^{1/2}] \quad (15)$$

dove  $A_{mm}$  è la costante del materiale nel vuoto, mentre  $A_{ss}$  è la costante del substrato (silicio) nel vuoto.

Secondo l'eq. 15 possono essere ottenuti film metastabili solo per materiali depositati su substrati con una costante di Hamaker più bassa. La costante  $A_{ss}$  del SiO<sub>2</sub>, risulta essere  $6.5 \times 10^{-20} \text{ J}^1$ .

La costante di Hamaker per un polimero nel vuoto, è legata alla sua tensione superficiale, dalla relazione<sup>23</sup>:

$$A_{mm} = 24\pi\gamma d_0^2 \quad (16)$$

dove  $\gamma$  è la tensione superficiale e  $d_0$  è la distanza in massa tra due molecole di polimero, che è generalmente uguale a 0.2nm.

Inoltre l'energia libera superficiale è legata ai gruppi componenti la molecola, dalla seguente equazione<sup>24</sup>:

$$\gamma_n = 1/n (x\gamma_x + y\gamma_y + \dots) \quad (17)$$

dove x, y,... sono i numeri dei gruppi X, Y,... che formano la molecola. Quindi  $x + y + \dots = n$  e  $\gamma_x, \gamma_y, \dots$  rappresentano il contributo di ogni gruppo a  $\gamma_n$ .

**Table 1. Group contribution values,  $\gamma_G$ , for substituted carbons at 20°C (in  $\text{mJ m}^{-2}$ )**

Group	$\gamma_G$	Group	$\gamma_G$
-CH <sub>3</sub>	-6.4	-CF <sub>3</sub>	-27.3
-CH <sub>2</sub> - alkane	30.8	-CF <sub>2</sub> -	21.4
alcohols	30.5	-CH <sub>2</sub> OH	47.5
>CH-	63.3	>CHOH	72.0
-COO- (ester)	74.8	>C-   OH	104.0
-CHCl-	70.8		

Tabella 1. Valori della tensione superficiale,  $\gamma_g$ , associati ai vari gruppi costituenti la molecola.

### 3. Bibliografia

1. Gao, F.; Schricker, S. R.; Tong, Y.; Culbertson, B. M.; *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.* **2002**, *A39(4)*, 267.
2. McCrum N.G., Read B.E., Williams G., “*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*” Wiley, N.Y., **1967**.
3. Kremer F., Schonhals A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, **2003**.
4. Ngai K.L., *Comments Solid State Phys.*, **1979**, *9*, 127; **1980**, *9*, 141.
5. Rajagopal A.K., Ngai K.L., Teitler S., *J. Phys. C.*, **1984**, *17*, 6611.
6. Buchenau U., Galperin Y.M., Guverich V.L., Parshin D.A., Ramos M.A., Shober H.R., *Phys. Rev. B.*, **1992**, *46*, 2798.
7. Elliot S.R., *Europhys. Lett.*, **1992**, *19*, 201.
8. Malinovsky V.K., Novokov V.N., Sokolov A.P., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1987**, *90*, 485.
9. Schirmacher W., Diezemann G., Ganter C., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, *81*, 136.
10. Blythe A.R., *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, **1979**.
11. Cahn R.V., Haasen P., Kramer E. J., Zarzycki J., *Materials Science and Technology: Structure and Properties of Polymers*, VHC, Weinheim, **1993**.
12. McCrum N.G., Read B.E., Williams G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Wiley, New York, **1967**.
13. Buerger D.E., Boyd R.H., *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2649.
14. Katana G., Kremer F., Fisher E.W., Plaetscke R., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3075.
15. Corezzi S., Campani E., Rolla A.P., Capaccioli S., Fioretto D., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 9343.
16. Joari G.P., Goldstein M., *J. Chem. Phys.*, **1970**, *53*, 2372.
17. Kgai K.L., Paluch M., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 857.
18. Power G., Vij J.K., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 5455.
19. Mandanici A., Cutroni M., Richert R., *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 084508.
20. [http://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_a\\_forza\\_atmica](http://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_a_forza_atmica)
21. Zhong Q., Innis D., Kjoller K., Elings V.B., *Surf. Sci. Lett.*, **1993**, *290*, L688.
22. Bolline C., Cuenot B., Nysten B., Jonas A.M., *Eur. Phys. J. E.*, **2003**, *12*, 389.
23. Sun J., Velamakanni B.V., Gerberich W.W., Francis L.F., *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004**, *280*, 387.
24. Vial J., Carrè A., *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **1991**, *11 (3)*, 140.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

### NUOVI POLIESTERI A BASE DI ACIDO DICARBOSSILICO 2,6-NAFTALENICO CONTENENTI ETEROATOMI: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE TERMICA

I poliesteri ottenuti a partire dall'acido dicarbossilico 2,6-naftalenico hanno suscitato un interesse commerciale solo recentemente a causa della limitata disponibilità di questo monomero. Infatti, è da poco tempo che è stato messo a punto un nuovo metodo di sintesi dell'acido dicarbossilico 2,6-naftalenico ad elevata purezza ed a basso costo. Esso prevede l'ossidazione di una soluzione di dialchilnaftaleni (per esempio 2,6-dimetilnaftalene) contenente piccole quantità di un acido dicarbossilico alifatico, con ossigeno, in presenza di un catalizzatore a base di metalli pesanti e Br.

Tra i poliesteri prodotti industrialmente, un'importanza particolare è rivestita dal poli(butilene naftalenato) (PBN), nuovo materiale termoplastico che, grazie alle sue proprietà e alla ottima resistenza chimica viene ampiamente impiegato per la produzione di film e fibre.

Negli ultimi anni, inoltre, i poliesteri contenenti atomi di zolfo in catena stanno assumendo un'importanza sempre crescente per le loro potenziali applicazioni industriali.

In quest'ottica, si è ritenuto interessante procedere alla sintesi di un nuovo poliestere, il poli(tiodietilenglicole naftalenato) (PTDEN), partendo dall'acido dicarbossilico 2,6-naftalenico (DMN) e dal tiodietilene glicole (TDEG). Questo nuovo polimero differisce dal PBN per la presenza di un atomo di zolfo in catena per unità ripetitiva. Per confronto, è stato inoltre sintetizzato l'analogo ossigenato del PTDEN, il poli(dietilene glicole naftalenato) (PDEN), utilizzando l'acido dicarbossilico 2,6-naftalenico ed il dietilene glicole (DEG).

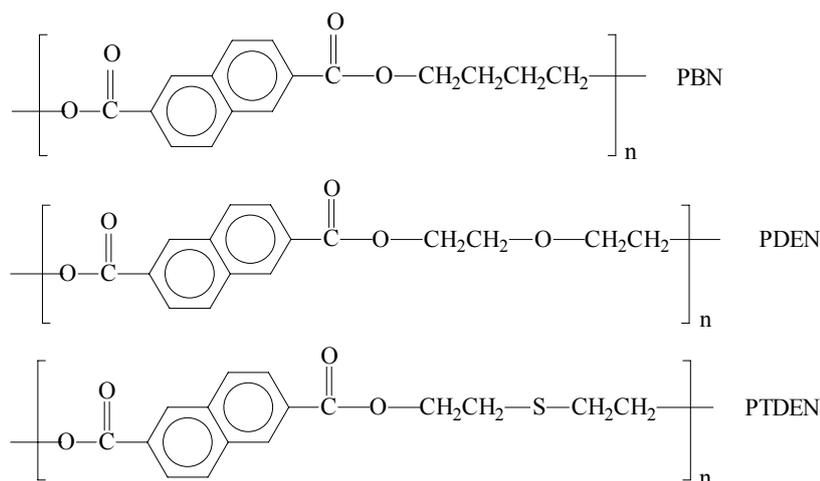
#### 1. Sintesi e caratterizzazione molecolare

Il PBN, il PDEN, e il PTDEN sono stati sintetizzati tramite l'usuale procedura di policondensazione in massa a due stadi, partendo dal DMN e dall'opportuno glicole (BD, DEG e TDEG rispettivamente per PBN, PDEN e PTDEN) (usando il 20 mol % di eccesso di glicole rispetto al DMN), e impiegando  $Ti(OBu)_4$  come catalizzatore (circa 0.2 g di  $Ti(OBu)_4$ /kg di polimero). La sintesi è stata condotta in un pallone di vetro a tre colli da 250 mL, immerso in un bagno di olio siliconico termostato e tenuto in agitazione mediante un agitatore meccanico. La prima fase è stata condotta sotto flusso di argon e ad una temperatura di 190°C o di 215°C per circa due ore: tale stadio viene interrotto quando circa il 90% dei sottoprodotti sono stati estratti; durante la seconda

fase, condotta sotto vuoto dinamico di circa 0.1 mbar, la temperatura è stata portata a 230°C o a 260°C. La durata di questa fase è variata da 3 a 6 ore.

Nella sintesi del PDEN e PTDEN si sono impiegate le temperature più basse, allo scopo di evitare reazioni di degradazione termica.

Le unità monomeriche dei poliesteri così sintetizzati sono le seguenti:



A temperatura ambiente i poliesteri sintetizzati si presentano come solidi semicristallini e sono completamente solubili in 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo o in miscela cloroformio/ 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (80/20 v/v). Prima della caratterizzazione, PBN PDEN e PTDEN sono stati purificati tramite dissoluzione in miscela cloroformio/ 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (80/20 v/v) e precipitazione in metanolo: successivamente, sono stati filtrati e mantenuti a temperatura ambiente sotto vuoto per una notte, in modo da eliminare i residui di solvente. I poliesteri sintetizzati sono riportati in Tabella 1, dove è indicato anche il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ ) ottenuto tramite GPC.

Tabella 1. Dati di caratterizzazione molecolare e termica.

Polimeri	$M_n$	1 <sup>st</sup> scan			2 <sup>nd</sup> scan					
		$T_{id}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>PBN</b>	23000	396	240	57	79	0.104	—	—	240	50
<b>PDEN</b>	35000	434	179	56	58	0.368	—	—	—	—
<b>PTDEN</b>	16000	355	160	40	47	0.343	136	3	160	3

Tutti i campioni sono risultati caratterizzati da un relativamente elevato peso molecolare e ciò indica un buon controllo del processo di polimerizzazione e permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche e meccaniche.

La struttura chimica dei tre poliesteri sintetizzati è stata determinata tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . In Fig. 1 sono riportati i corrispondenti spettri, insieme all'assegnazione dei segnali. L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  ha confermato in tutti i casi la struttura chimica prevista e l'assenza di reazioni secondarie durante la fase di polimerizzazione.

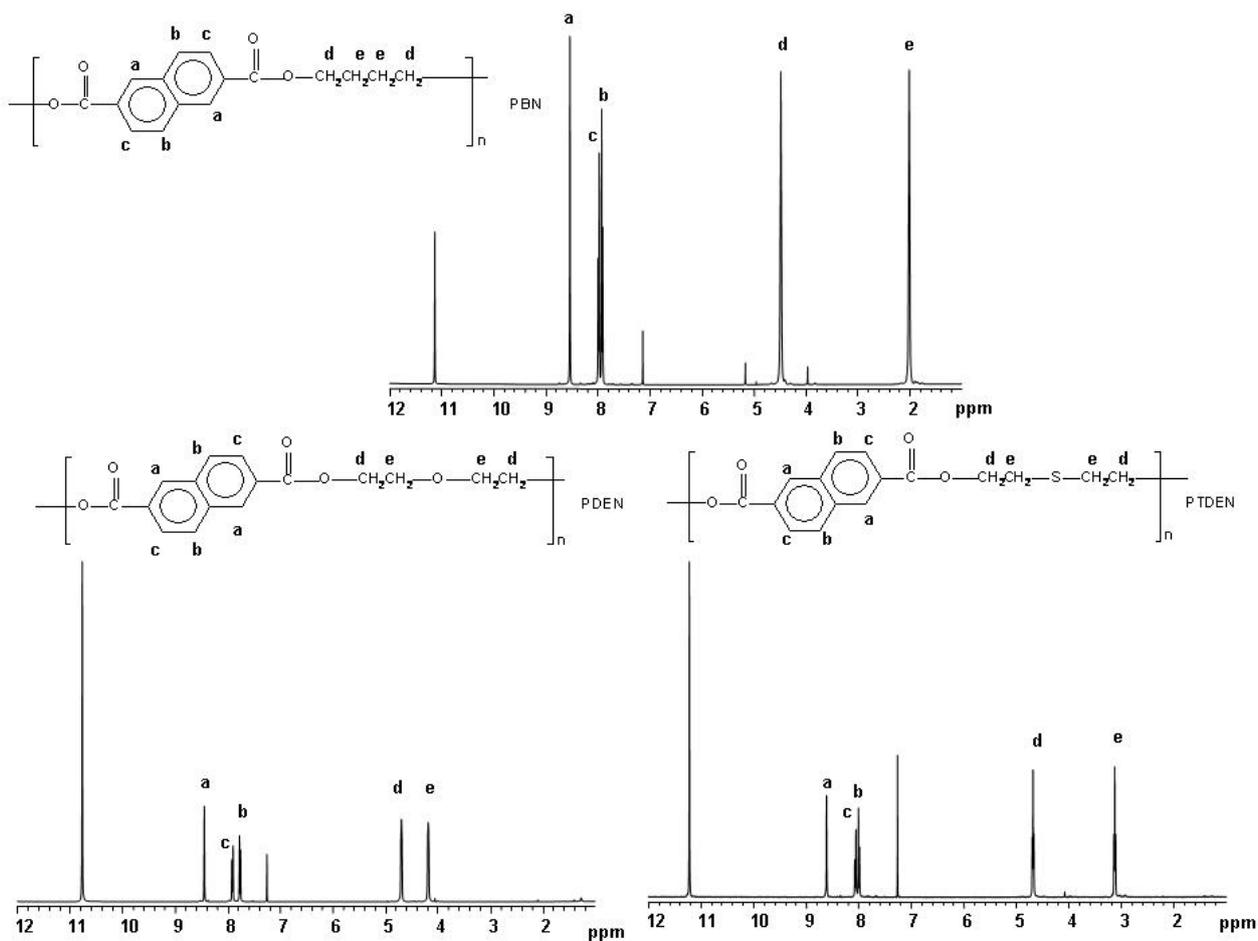


Figura 1. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PBN, PDEN e PTDEN.

## 2. Proprietà termiche

### 2.1. Analisi TGA e DSC

La caratterizzazione dei campioni è proseguita sottoponendoli ad analisi termogravimetrica e calorimetrica. Lo studio della stabilità termica è stata condotta sia in aria che in azoto. La Fig. 2 mostra le curve termogravimetriche dei campioni analizzati in atmosfera di azoto.

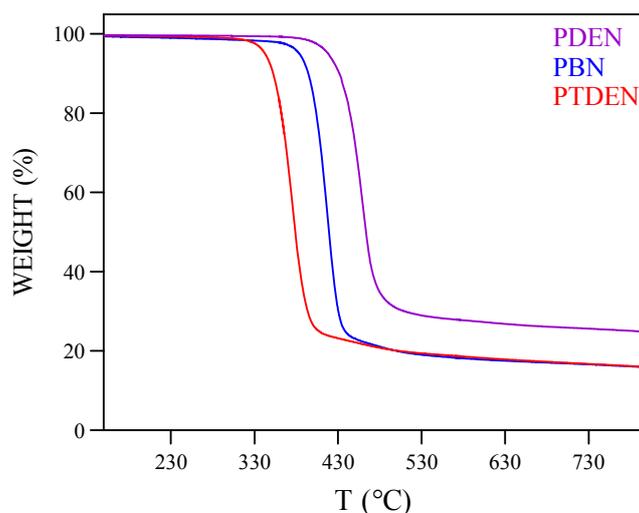


Figura 2. Curve termogravimetriche ottenute in atmosfera di azoto (10 °C/min).

L'analisi termogravimetrica in azoto ha mostrato che la perdita di peso avviene sempre in un unico stadio: tutte le curve sono caratterizzate da un residuo, che è pari al 15% per il PBN e il PTDEN ed è maggiore per il PDEN (24%). Da un esame delle temperature di inizio decomposizione, riportate in Tabella 1, si evince che la stabilità termica è buona per tutti e tre i polimeri ( $350 < T_{id} < 430^{\circ}\text{C}$ ). Tuttavia, è stato riscontrato un marcato effetto dovuto alla presenza in catena di eteroatomi: in particolare, il PDEN è risultato più stabile del PBN che, a sua volta, mostra una stabilità superiore al PTDEN. Questo andamento è stato spiegato sulla base della diversa energia di legame,  $E_{C-O} > E_{C-C} > E_{C-S}$ . Un andamento del tutto analogo è stato ottenuto in aria, eccetto per il fatto che la perdita di peso avviene in due stadi ed è del 100%.

Per quanto riguarda i risultati calorimetrici, avendo tutti i campioni  $M_n$  elevati, abbiamo escluso un'influenza del peso molecolare sulla temperatura di transizione vetrosa e di fusione.

Prima di procedere all'analisi calorimetrica i campioni sono stati lasciati a temperatura ambiente in essiccatori per circa 6 mesi, in modo da uniformarne la storia termica. In Figura 3 sono riportate le curve DSC e in Tabella 1 i dati ottenuti.

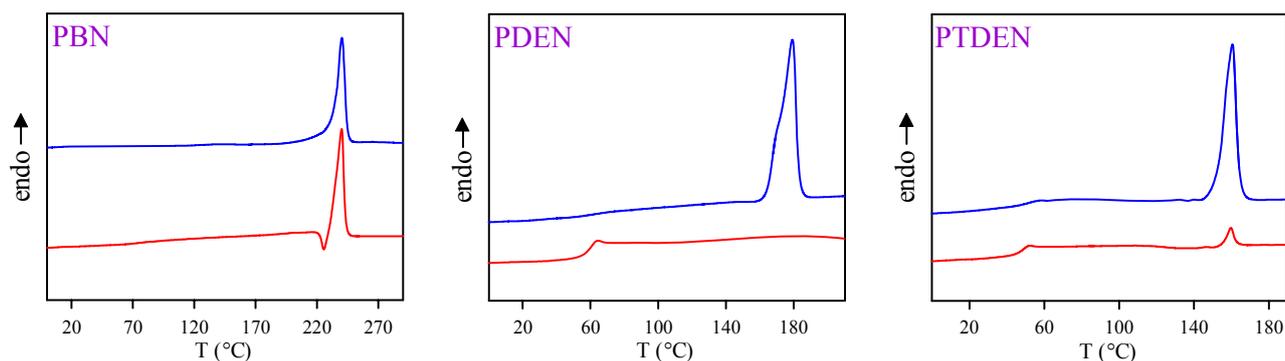


Figura 3. Curve calorimetriche: (—) 1° scansione, (—) 2° scansione, dopo rapido raffreddamento dallo stato fuso.

Tutti i campioni sintetizzati appaiono a temperatura ambiente come solidi semicristallini: le curve calorimetriche sono, infatti, caratterizzate da un'endoterma di fusione di cospicua intensità. La temperatura di fusione risulta, tuttavia, fortemente influenzata dalla struttura chimica. In particolare,  $T_{mPBN} > T_{mPDEN} > T_{mPTDEN}$ . Come noto, la temperatura di fusione di un polimero dipende da vari fattori, fra questi flessibilità di catena e interazioni intermolecolari. La più bassa temperatura di fusione del PTDEN e del PDEN rispetto a quella del PBN può essere imputata alla maggiore flessibilità della catena, risultante dall'introduzione in catena degli eteroatomi. La più elevata temperatura del PDEN rispetto al PTDEN è, invece ascrivibile alla maggiore polarità del polimero contenente ossigeno etero rispetto a quello contenente zolfo.

E' ben noto che un materiale parzialmente cristallino presenta un differente comportamento nella transizione vetrosa rispetto allo stesso materiale completamente amorfo. In genere, infatti, la cristallinità agisce da punto di reticolazione in una struttura polimerica, riducendo perciò la mobilità delle catene amorphe e quindi alzando il valore di  $T_g$ . Per studiare l'influenza della struttura chimica sulla temperatura di transizione vetrosa dei polimeri, il fenomeno deve essere quindi studiato in assenza di cristallinità. Il rapido raffreddamento dallo stato fuso è il metodo comunemente utilizzato per evitare la cristallizzazione e ottenere polimeri completamente amorfi. In Fig. 3 sono riportate le curve dei campioni così trattati. Nel caso del PBN, è evidente un cospicuo picco di fusione anche dopo quenching. Al contrario, la curva calorimetrica del campione contenente ossigeno etero, presenta solo il fenomeno della transizione vetrosa. Infine, la curva DSC del PTDEN è caratterizzata da una variazione endotermica della linea di base associata alla transizione vetrosa, seguita da un processo di cristallizzazione in scansione e da un picco di fusione a più alta temperatura. Il calore di fusione risulta di entità paragonabile al calore di cristallizzazione. I tre poliesteri rivelano quindi un diverso comportamento termico in seconda scansione: il PBN è semicristallino, mentre i polimeri contenenti etero-atomi sono completamente amorfi. C'è

comunque da evidenziare il fatto che, a differenza del PDEN, il PTDEN è in grado di ricristallizzare una volta superata la  $T_g$ . Il trattamento impiegato è risultato quindi efficace solo per il PTDEN ed il PDEN; il PBN infatti cristallizza durante il raffreddamento e non può essere ottenuto in uno stato completamente amorfo. Occorre precisare che, a causa della natura semicristallina del PBN, la sua  $T_g$  sperimentale è leggermente più alta di quella che avrebbe l'analogo campione completamente amorfo. Ciononostante, si nota che i valori di  $T_g$  mostrano una chiara dipendenza dalla struttura chimica: in particolare,  $T_{gPBN} > T_{gPDEN} > T_{gPTDEN}$ . La diminuzione di  $T_g$  riscontrata nei due poliesteri contenenti eteroatomi è stata imputata alla maggiore flessibilità di catena conseguente all'introduzione di legami etere e tioetere. Il più alto valore di  $T_g$  per il PDEN rispetto al PTDEN è stato invece spiegato sulla base delle maggiori dimensioni dell'atomo di zolfo rispetto l'ossigeno con conseguente formazione di legami C-S più lunghi dei legami C-O. Questo comportamento è stato già osservato in altri polimeri contenenti eteroatomi<sup>1-4</sup>.

Le curve calorimetriche, ottenute in seconda scansione dopo quenching, permettono anche un'analisi della capacità a cristallizzare dei tre campioni in esame. La formazione dei cristalliti, come è noto, è controllata da vari fattori: requisiti termodinamici, legati alla simmetria delle catene, che permette un buon impacchettamento, e alla presenza di gruppi che favoriscono le interazioni intermolecolari, stabilizzando la struttura del cristallo; fattori cinetici quali flessibilità e mobilità di catena. Dalle seconde scansioni dopo quenching è possibile notare come solo il PBN sia in grado di cristallizzare durante il rapido raffreddamento dal fuso. Questo comportamento può essere spiegato considerando che il PDEN e il PTDEN, pur essendo caratterizzati da una struttura simmetrica come il PBN, sono formati da catene troppo flessibili, che impediscono la stabilizzazione degli allineamenti a lungo raggio, necessari per la formazione dei cristalli. Inoltre, da un confronto interno tra i due polimeri contenenti eteroatomi, è possibile notare come il PTDEN sia caratterizzato da una maggiore capacità a cristallizzare, rispetto al PDEN. Questo risultato può essere spiegato sulla base della maggiore simmetria di catena del PTDEN, conseguente al fatto che l'atomo di zolfo ha un raggio di Van der Waals confrontabile con quello dei gruppi metilenici  $-CH_2-$  adiacenti.

## 2.2. Analisi DMTA

Da ultimo, sono stati presi in esame gli spettri dinamico meccanici e dielettrici. In Fig. 4 sono riportati gli spettri dinamico-meccanici di PBN, PDEN e PTDEN.

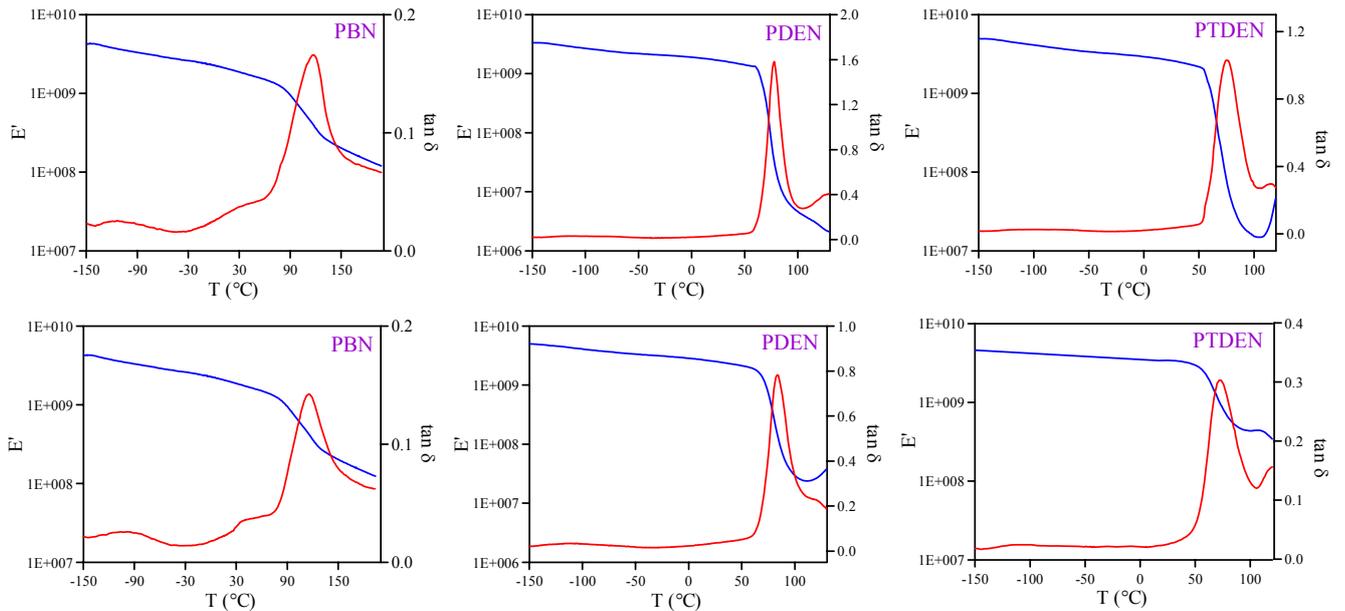


Figura 4. Spettri dinamico-meccanici (3 Hz) dei campioni tal quali (fila superiore) e dopo raffreddamento sotto flusso di  $N_2$  (fila inferiore).

Nell'intervallo di temperatura  $-150/200^\circ\text{C}$ , il PBN mostra tre rilassamenti indicati con  $\beta$ ,  $\beta^*$  e  $\alpha$  in ordine crescente di temperatura. Alla frequenza di lavoro (3Hz), il rilassamento  $\beta$  si presenta nell'intervallo  $-150/-60^\circ\text{C}$ , è di modesta entità e risulta piuttosto ampio e asimmetrico, essendo costituito da due processi sovrapposti. Il rilassamento  $\beta^*$  si trova invece nell'intervallo  $0/50^\circ\text{C}$  ed è in parte coperto dal rilassamento  $\alpha$ . Quest'ultimo, che si manifesta intorno a  $120^\circ\text{C}$ , corrisponde al fenomeno della transizione vetrosa osservato al DSC. Per quanto riguarda il modulo di immagazzinamento  $E'$ , a basse temperature esso mostra i valori tipici dello stato vetroso (*ca.*  $7 \cdot 10^9$  Pa) e diminuisce lentamente all'aumentare della temperatura a causa dell'espansione termica. In corrispondenza del rilassamento  $\alpha$ , però, si osserva un crollo di due ordini di grandezza. Il rilassamento  $\alpha$  è normalmente attribuito alla transizione vetro-gomma, ed in effetti la temperatura a cui si manifesta è in buon accordo con la  $T_g$  calorimetrica. La bassa intensità del picco e la modesta caduta del modulo evidenziano il carattere parzialmente cristallino del polimero. Anche questo risultato è in buon accordo con i dati calorimetrici. Il picco  $\beta^*$  invece, è relativo a movimenti locali dell'anello naftalenico, legati alle due possibili conformazioni *trans* e *cis*, dell'anello naftalenico e dei due gruppi estere, in analogia a quanto osservato per il PEN<sup>5-7</sup>. Infine, il rilassamento  $\beta$  può essere associato a movimenti di piccole parti di catena, come nel caso del PEN e del PET. In particolare, può essere correlato a movimenti del gruppo carbossilico dovuti alle conformazioni *gauche* e *trans* che esso può assumere. La spalla presente sul lato destro del picco è dovuta al

movimento delle molecole d'acqua legate alle catene polimeriche tramite interazioni polari, come si osserva solitamente nei poliesteri<sup>8</sup>. In effetti nella seconda scansione, che è stata condotta sotto flusso di azoto, la spalla scompare ed il picco diventa praticamente simmetrico. Inoltre, lo spettro dinamico meccanico di seconda scansione è caratterizzato da un rilassamento  $\alpha$  di minore intensità, più allargato e spostato a temperature più alte: tali variazioni sono da ricondursi alla cristallizzazione del polimero durante il raffreddamento. Questo comportamento è tipico dei polimeri semicristallini<sup>8</sup>: è infatti noto che le zone cristalline agiscono da vincoli fisici sulle porzioni amorfie.

In Fig. 4 sono riportati anche gli spettri del PDEN e del PTDEN, e, come si può notare, presentano differenze significative rispetto al PBN. Innanzitutto, il rilassamento  $\beta^*$  è assente, probabilmente perché nascosto dal picco  $\alpha$ , che cade a temperature più basse nei due poliesteri contenenti eteroatomi (vedi Tabella 2). Inoltre, la posizione del rilassamento  $\beta$  varia, in particolare:  $T_{\beta, \text{PBN}} > T_{\beta, \text{PTDEN}} > T_{\beta, \text{PDEN}}$  (vedi Tabella 2).

Tabella 2. Dati dinamico-meccanici.

Polimeri	$T_{\alpha}$ (°C) <sup>a)</sup> (2 <sup>nd</sup> scan)	$T_{\beta}$ (°C) <sup>a)</sup> (2 <sup>nd</sup> scan)	$E_{a,\beta}$ (kJ/mol) <sup>b)</sup> (2 <sup>nd</sup> scan)	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol) (1 <sup>st</sup> scan)	$E_{a,\alpha}$ (kJ/mol) <sup>b)</sup> (2 <sup>nd</sup> scan)
<b>PBN</b>	118	-101	44	425	427
<b>PDEN</b>	83	-110	48	414	314
<b>PTDEN</b>	75	-107	54	321	297

<sup>a)</sup> misure fatte a  $\nu=3$  Hz

<sup>b)</sup> 2<sup>nd</sup> scan dopo raffreddamento da alta temperatura sotto flusso di azoto.

Questo andamento contraddice la teoria secondo la quale il rilassamento  $\beta$  è associato esclusivamente a moti locali del gruppo carbossilico, che è presente in tutti i campioni esaminati. Per spiegare questo andamento si può ricorrere a due ipotesi recentemente formulate: la prima è la teoria del “coupling model”, secondo la quale il rilassamento  $\beta$  può avere parziale carattere cooperativo e quindi deve essere considerato precursore del rilassamento cooperativo  $\alpha$ <sup>9</sup>. In quest’ottica, l’abbassamento della  $T_{\beta}$  del PDEN e del PTDEN rispetto al PBN sarebbe causato dalla maggiore flessibilità di catena conseguente all’introduzione lungo la catena polimerica di atomi di ossigeno etero e di zolfo. La seconda ipotesi, invece, riconduce le differenze osservate nel rilassamento  $\beta$  alla diversa polarità delle tre macromolecole.

Per quanto riguarda il rilassamento principale  $\alpha$ , il PDEN e il PTDEN presentano un picco molto intenso e stretto, a cui è associata una forte diminuzione del modulo di immagazzinamento dinamico  $E'$ , come tipicamente osservato nei polimeri amorfi. Se si considera la seconda scansione,

si nota come il picco  $\alpha$  diminuisca di intensità, si allarghi e si sposti a temperature più alte, e come la caduta del modulo  $E'$  sia più modesta, analogamente a quanto osservato per il PBN. E' un effetto tipico dei polimeri semicristallini<sup>8</sup>: il rilassamento  $\alpha$  risulta fortemente influenzato sia nella forma che nella posizione dalla fase cristallina presente. Per quanto concerne il modulo di immagazzinamento, a  $T > T_\alpha$  si osserva una sua ricrescita, cioè un aumento di rigidità del campione. Tale andamento è da ricondurre alla cristallizzazione, una volta superata  $T_g$ , durante il riscaldamento. Questo effetto non si rivela nel PBN, le cui catene come già detto, risultano meno flessibili di quelle dei poliesteri contenenti gli eteroatomi.

Il rilassamento  $\alpha$  è stato poi esaminato a diverse frequenze al fine di calcolare l'energia di attivazione del processo. Come mostrato in Fig. 5, dove a titolo di esempio sono mostrati i risultati ottenuti dopo raffreddamento da alta  $T$  sotto flusso di azoto, nell'intervallo di frequenze esplorato (3-35 Hz), la curva  $\ln v$  in funzione di  $1/T$  ha un andamento lineare di tipo Arrhenius. Come previsto, al crescere della frequenza i due processi di dissipazione si spostano a temperature via via crescenti.

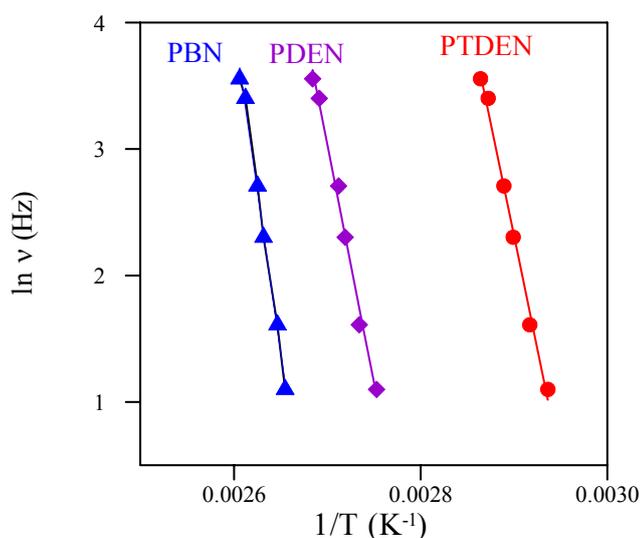


Figura 5.  $\ln v$  vs  $1/T$  del rilassamento  $\alpha$  dei campioni dopo raffreddamento da alta temperatura sotto flusso di azoto.

Analogo andamento è stato ottenuto considerando gli spettri di prima scansione. Dalla pendenza delle rette è stato possibile ricavare l'energia di attivazione del processo  $\alpha$  per i campioni ottenuti dalla sintesi (1<sup>st</sup> scan), e per quelli dopo raffreddamento dal fuso (2<sup>nd</sup> scan). I risultati sono riassunti in Tabella 2: come si può notare, i due valori sono praticamente identici nel caso del PBN, mentre sono significativamente diversi per il PDEN e il PTDEN. Si ottiene un valore di energia di attivazione più basso in seconda scansione. L'andamento osservato è correlato al grado di

cristallinità, che rimane circa costante per il PBN, mentre aumenta significativamente in seconda scansione per il PDEN e PTDEN. Confrontando le energie di attivazione apparenti del PBN, del PDEN e del PTDEN si evince che la struttura chimica incide sull'energia associata al rilassamento  $\alpha$  ed in particolare si osserva il seguente trend:  $E_{a,\alpha_{\text{PBN}}} > E_{a,\alpha_{\text{PDEN}}} > E_{a,\alpha_{\text{PTDEN}}}$ . Questo andamento può essere spiegato sulla base della maggiore flessibilità del PDEN e del PTDEN rispetto al PBN. Inoltre, la minore energia di attivazione apparente del PDEN rispetto al PTDEN può essere ricondotta alle maggiori dimensioni del atomo di zolfo rispetto all'ossigeno e quindi alla maggiore lunghezza del legame C-S rispetto a quello C-O. I valori dell'energia di attivazione apparente dei polimeri in esame sono complessivamente in buon accordo con quelli riportati in letteratura per altri poliesteri<sup>8,10,11</sup>.

Anche il rilassamento  $\beta$  è stato esaminato a diverse frequenze, allo scopo di valutare l'energia di attivazione associata al processo. In Fig. 6 sono riportati i risultati ottenuti dopo raffreddamento da alta T sotto flusso di azoto: come prevedibile, la curva  $\ln v$  in funzione di  $1/T$  ha un andamento lineare di tipo Arrhenius. Inoltre, al crescere della frequenza i due processi di dissipazione si spostano a temperature via via crescenti. Dalla pendenza delle rette è stato ricavato il valore di energia di attivazione del rilassamento riportato in Tabella 2. Come si può notare, i valori di energia di attivazione del processo  $\beta$  sono comparabili per i tre poliesteri, in accordo con l'ipotesi secondo la quale tale rilassamento deriva da movimenti locali di gruppi molecolari che si trovano lungo la catena principale del polimero. Non è stato dunque riscontrato nessun significativo effetto della presenza in catena di eteroatomi. Anche per questo rilassamento i valori ottenuti sono in ottimo accordo con quelli riportati in letteratura per il PEN<sup>7</sup>, e alcuni poli(alchilen ftalati)<sup>11</sup>.

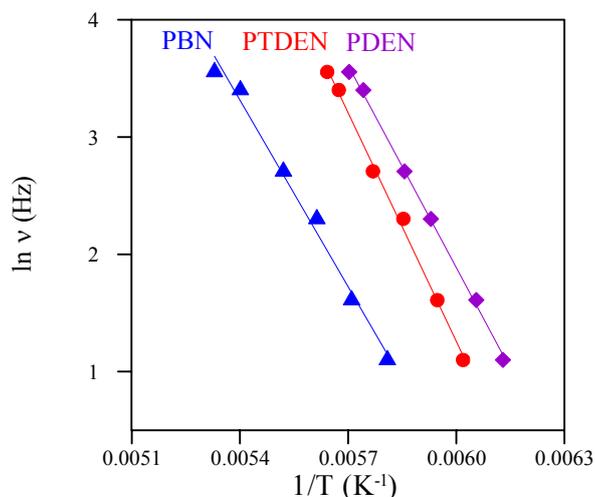


Figura 6.  $\ln v$  vs  $1/T$  del rilassamento  $\beta$  dei campioni dopo raffreddamento da alte temperature.

### 2.3. Analisi DETA

Lo studio di questi poliesteri è terminato con un'accurata caratterizzazione dielettrica condotta presso il CSIC di Madrid sotto la supervisione del Dott. Ezquerra. In Figura 7 sono riportati le curve isocronali di  $\epsilon''$  in funzione della temperatura, a diverse frequenze, per un campione di PBN semicristallino. Come si può notare, lo spettro dielettrico del PBN è caratterizzato da tre rilassamenti indicati con le lettere greche  $\beta$ ,  $\beta^*$  e  $\alpha$  in ordine crescente di temperatura.

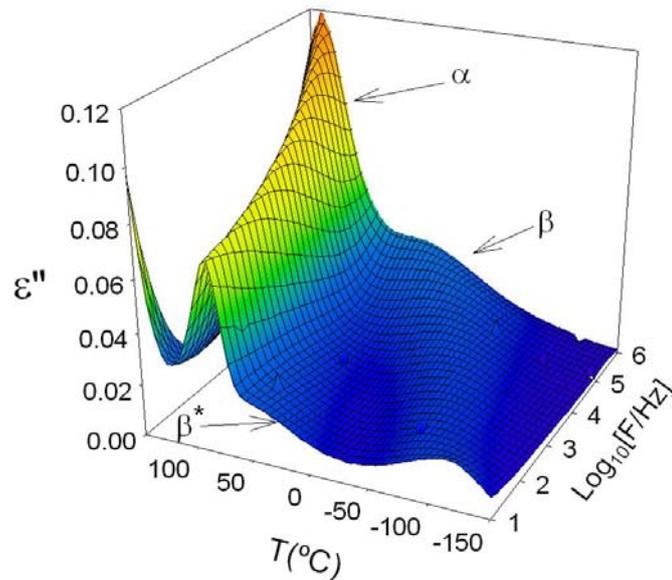


Figura 7.  $\epsilon''$  vs.  $T$ , a diverse frequenze per un campione di PBN semicristallino:  $10^1$  (O),  $10^3$  (●),  $10^5$  (△) Hz.

Alla frequenza di 10 Hz il rilassamento  $\beta$  si manifesta a  $-120^\circ\text{C}$ , ed all'aumentare della frequenza, si sposta a temperature più alte. A temperature intermedie ( $40^\circ\text{C}$ , per una frequenza di misura di 10Hz) osserviamo il rilassamento  $\beta^*$ . Infine, a temperature più alte, si osserva un ulteriore massimo in  $\epsilon''$  dovuto alla presenza del rilassamento  $\alpha$ .

In Figura 8, sono riportate le curve  $\epsilon''$  in funzione di  $T$  alla frequenza di 10 Hz per i due poliesteri contenenti etero atomi, considerati sia nello stato amorfo che semicristallino.

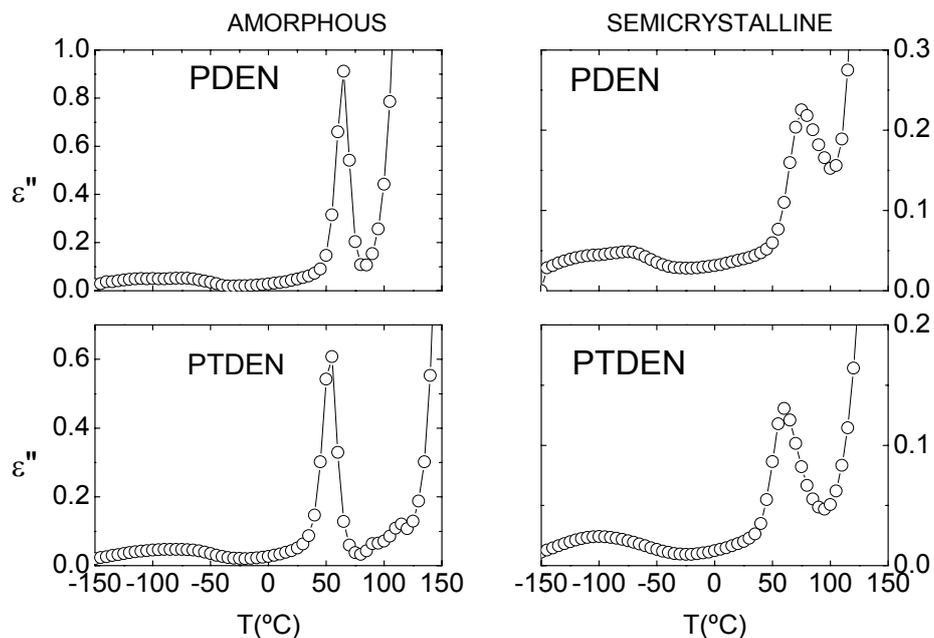


Figura 8.  $\epsilon''$  in funzione della temperatura alla frequenza di 10 Hz per campioni amorfi (riquadri a sinistra) e semicristallini (riquadri a destra) di PDEN e PTDEN.

Per quanto concerne i campioni amorfi, si può notare come l'intensità del rilassamento  $\alpha$  sia considerevolmente più alta di quella del picco  $\beta$ ; tale differenza si riduce sensibilmente per i campioni semicristallini dove  $\alpha$  e  $\beta$  risultano caratterizzati da intensità paragonabili. L'enorme differenza di intensità nei campioni amorfi impedisce di osservare una eventuale struttura fine dei picchi, che è chiaramente riscontrata nello spettro dei campioni semicristallini. Nel PDEN semicristallino è infatti possibile notare come il rilassamento  $\beta$  sia costituito da due massimi, il che indica l'esistenza di più componenti per questo rilassamento. Nei grafici isocronali è difficile rivelare la presenza di altri processi tra  $\beta$  e  $\alpha$  per PDEN e PTDEN. Ad ogni modo, l'analogia tra la struttura chimica di questi due poliesteri e quella del PBN fa ipotizzare un rilassamento  $\beta^*$  associato al gruppo naftalenico, anche in questi due casi<sup>12,13,14-16</sup>.

### 2.3.1. Campioni amorfi

Per sviscerare a fondo gli spettri dielettrici del PBN, del PDEN e del PTDEN, è stata effettuata un'accurata analisi della perdita dielettrica  $\epsilon''$  in funzione della frequenza. Come evidenziato dagli spettri isocronali, per il PDEN e PTDEN amorfi sono rilevabili solo i rilassamenti  $\beta$  e  $\alpha$ . La perdita dielettrica nella regione a più bassa temperatura è stata descritta dalla combinazione di due diversi contributi Cole-Cole<sup>17</sup>, facendo riferimento alla seguente equazione:

$$\varepsilon'' = \sum_n \operatorname{Im} \left( \frac{\Delta \varepsilon_n}{(1 + (i\omega\tau_n)^{b_n})} \right) \quad (1)$$

dove  $n$  può assumere il valore di 1 o 2, a seconda del campione,  $\Delta \varepsilon_n$  è l'energia dielettrica associata al parametro  $n$  del rilassamento  $\beta$ ,  $\omega = 2\pi f$  è la frequenza angolare,  $\tau_n$  è il tempo medio di rilassamento e  $b_n$  è il fattore di ampliamento simmetrico, che può assumere valori tra 0 e 1. Per verificare l'esattezza dei parametri di fitting, i loro valori sono stati sistematicamente variati in modo da ottenere dei nuovi fit. La variazione massima, che comunque non causa una significativa deviazione tra la curva sperimentale e quella calcolata, è di circa il 5% per il  $b_n$  e per il  $\Delta \varepsilon_n$ , e del 10% per  $\tau_n$ .

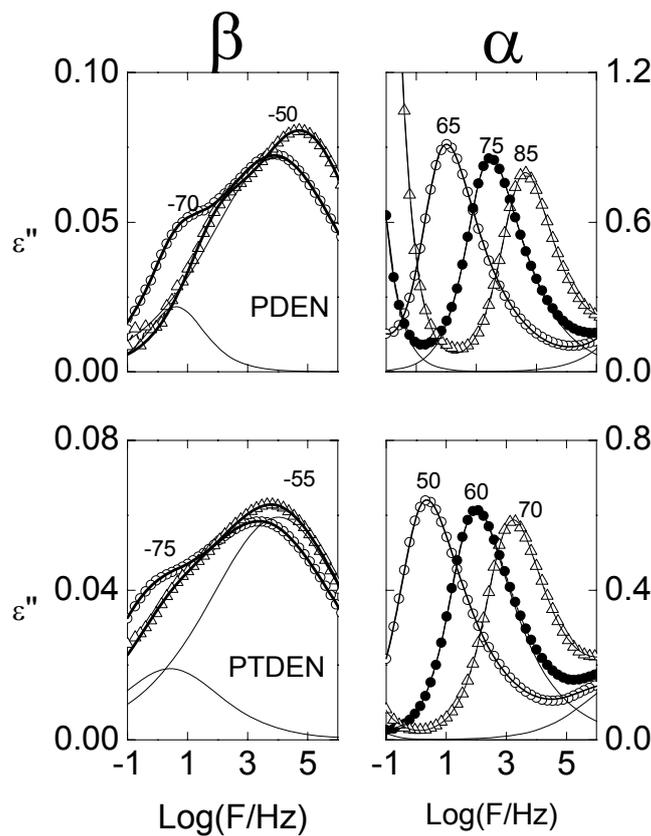


Figura 9.  $\varepsilon''$  in funzione della frequenza per il P DEN e il PT DEN amorfi a diverse temperature, in cui cadono il rilassamento  $\beta$  (riquadri a sinistra) e il picco  $\alpha$  (riquadri a destra). Le linee continue spesse rappresentano il miglior fitting dei punti sperimentali. Per ogni processo, i vari contributi sono indicati attraverso le linee continue più sottili.

In Fig. 9 è riportato un esempio dei fit ottenuti a diverse temperature per campioni di PDEN e PTDEN amorfi. Dagli spettri a più bassa temperatura risulta evidente come il rilassamento  $\beta$  nei due polimeri sia composto da due contributi.

A temperature più alte la perdita dielettrica può essere descritta in funzione della frequenza dall'equazione di Havriliak Negami<sup>17</sup>

$$\varepsilon'' = \text{Im} \left( \frac{\Delta\varepsilon_\alpha}{(1 + (i\omega\tau_\alpha)^{b_\alpha})^{c_\alpha}} \right) \quad (2)$$

dove  $\Delta\varepsilon_\alpha$  è l'energia dielettrica,  $\tau_\alpha$  è il tempo medio del rilassamento e  $b_\alpha$  e  $c_\alpha$  sono rispettivamente i parametri di ampliamento simmetrico e asimmetrico, che possono variare tra 0 e 1. Quando  $c_\alpha$  vale 1, l'equazione di Havriliak Negami diventa uguale alla Cole-Cole. Per analizzare la forma del rilassamento  $\alpha$  a basse frequenze, ad  $\varepsilon''$  viene aggiunto un contributo relativo alla conduttività:

$$\varepsilon''_{cond} = \frac{\sigma}{\varepsilon_{vac} \omega^s} \quad (3)$$

dove  $\sigma$  è legato alla conduttività della corrente elettrica diretta,  $\varepsilon_{vac}$  è la costante dielettrica nel vuoto, e  $s$  è legata alla natura del meccanismo di conduzione<sup>17</sup>. Inoltre, ad alta frequenza è necessario aggiungere l'estrapolazione della coda del rilassamento  $\beta$ . In Fig. 9 (riquadro a destra) è riportato un esempio in cui sono evidenziati i vari contributi. Per i poliesteri amorfi in esame, il rilassamento  $\alpha$  risulta essere asimmetrico ( $c_\alpha < 1$ ). Inoltre, in accordo con i dati calorimetrici, il picco  $\alpha$  del PTDEN cade a una temperatura più bassa rispetto a quello del PDEN.

### 2.3.2. Campioni semicristallini

Com'è possibile notare dai plot isocronali in Fig. 8, gli spettri dielettrici dei campioni semicristallini diventano più complessi, perchè la diminuzione dell'intensità del rilassamento  $\alpha$  mette in evidenza un ulteriore processo, che cade nella zona tra i due rilassamenti principali  $\alpha$  e  $\beta$ , indicato come rilassamento  $\beta^*$ . La migliore risoluzione del picco  $\beta^*$  nei campioni semicristallini è dovuta a due motivi: i) diminuzione d'intensità del rilassamento  $\alpha$ , in seguito al processo di cristallizzazione del campione (infatti una percentuale dei dipoli, che erano mobili nei campioni amorfi, risultano bloccati nei campioni semicristallini e non contribuiscono più al processo di rilassamento); ii) spostamento del rilassamento  $\alpha$  verso frequenze più basse (o temperature più alte), a causa ancora una volta del processo di cristallizzazione<sup>14,18,19</sup>. Il rilassamento  $\beta^*$  è tipico dei sistemi contenenti in catena un anello naftalenico<sup>12,13,14-16</sup>. La Fig. 10 mostra per ciascun campione lo spettro dielettrico a diverse temperature, mettendo in evidenza i diversi processi.

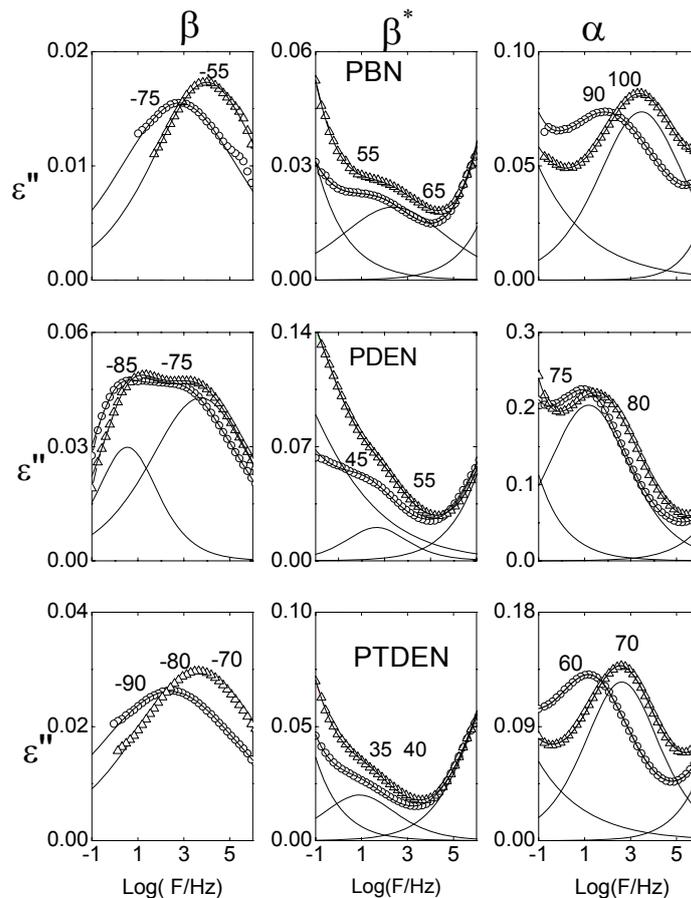


Figura 10.  $\epsilon''$  in funzione della frequenza per il PBN, il PDEN e il PTDEN semicristallini a diverse temperature: zona del rilassamento  $\beta$  (riquadri a sinistra), zona del rilassamento  $\beta^*$  (riquadri centrali) e zona del picco  $\alpha$  (riquadri a destra). Le linee continue spesse rappresentano il miglior fit dei punti sperimentali. Per ogni processo, i vari contributi sono indicati attraverso le linee continue più sottili.

Per quanto concerne il rilassamento  $\beta$ , quest'ultimo risulta formato da un unico picco nel caso del PDEN e PTDEN. La ragione di ciò risiede nei limiti di sensibilità dello strumento: come è possibile infatti notare dalla Fig. 10,  $\epsilon''$  assume valori molto piccoli a basse temperature. Nella colonna a destra della Fig. 10 invece, è riportato il rilassamento  $\alpha$ : quest'ultimo può essere descritto tramite l'equazione di Havriliak Negami simmetrica, ossia da un'equazione di tipo Cole Cole. La principale differenza tra lo spettro dielettrico dei campioni amorfi e quello dei campioni semicristallini, è la presenza in questi ultimi, di una spalla in  $\epsilon''$ , alla temperature di circa 50°C, corrispondente al rilassamento  $\beta^*$ . Per descrivere questo processo, i parametri dei fit di entrambi i rilassamenti principali  $\alpha$  e  $\beta$  sono stati estrapolati alla temperatura in cui appare il processo  $\beta^*$ . Successivamente il processo  $\beta^*$  è stato interpolato usando un'equazione di tipo Cole-Cole e considerando il

contributo della coda del rilassamento  $\alpha$  e  $\beta$ . Esempi delle curve ottenute sono riportate nella colonna centrale della Fig. 10. Dall'analisi fatta è stato possibile ricavare un grafico che descrive i processi di rilassamento, sia dei campioni amorfi che di quelli semicristallini. In Fig. 11 è riportato, per ogni processo, il logaritmo della frequenza del massimo del picco di rilassamento,  $\log(F_{\max})$ , in funzione dell'inverso della temperatura.

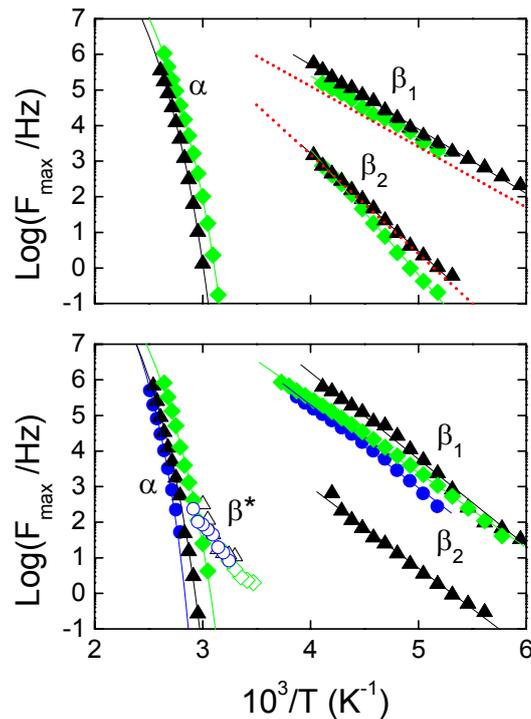


Figura 11. Logaritmo della frequenza del massimo dei picchi  $\log(F_{\max})$  in funzione dell'inverso della temperatura per i rilassamenti dei campioni studiati, allo stato amorfo (riquadro superiore) e nello stato semicristallino (riquadro inferiore). (PBN-blu), (PDEN-nero) e (PTDEN-verde). Le linee continue rappresentano l'interpolazione lineare di tipo Arrhenius per i processi  $\beta$  e l'interpolazione Vogel-Fulcher-Tamann per i rilassamenti  $\alpha$ . Nel riquadro superiore le linee discontinue rosse corrispondono ai rilassamenti  $\beta_1$  e  $\beta_2$  del PET e del PEN<sup>12</sup>.

Nel caso del PDEN e PTDEN amorfi, i due processi a bassa temperatura,  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , rivelano un andamento lineare di tipo Arrhenius. E' quindi possibile calcolare l'energia di attivazione associata a questi due processi. I valori ottenuti sono riassunti in Tab. 3 e sono in ottimo accordo con quelli ottenuti dall'analisi dinamico-meccanica (vedi Tabella 2).

Tabella 3. Energie determinate tramite spettroscopia dielettrica (kJ/mole)

Polimeri	$E_a \beta_1$ amorfo	$E_a \beta_1$ semicrist.	$E_a \beta_2$ amorfo	$E_a \beta_2$ semicrist.	$E_a \beta^*$ amorfo	$E_a \beta^*$ Semicrist.
PBN	-	42	-	--	-	76
PDEN	35	45	49	40	-	75
PTDEN	34	42	67	--	-	74

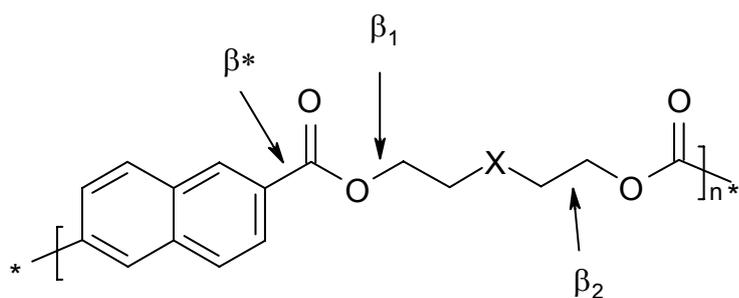
Da un esame dei dati ottenuti si evince che tanto più bassa è la temperatura a cui cade il rilassamento, tanto minore è l'energia di attivazione del processo. Si può dunque concludere che i polimeri studiati rivelano un comportamento complesso a basse temperature, e mostrano un rilassamento  $\beta^*$ , analogamente a quanto riportato per il PEN.

### 2.3.3. Origine molecolare delle diverse componenti del processo di rilassamento $\beta$

Come riportato in letteratura, gli spettri dielettrici dei poliesteri aromatici sono generalmente caratterizzati da due processi di rilassamento, entrambi associati a moti della frazione amorfa del sistema. Un'accurata analisi del rilassamento  $\beta$ , permette di evidenziare che esso è il risultato di più processi. Bravard e al.<sup>12</sup> identificarono nel rilassamento  $\beta$  del PET tre componenti. Lo studio dei copolimeri PET/PEN ha permesso di attribuire la componente a frequenza più bassa ai moti del gruppo aromatico e quindi di affermare che tale rilassamento ha la stessa origine del processo  $\beta^*$  nel PEN. Le componenti a più alta frequenza invece sono state associate a moti dei legami  $-\text{CH}_2-$  alifatici e dei legami esterei<sup>12</sup>. Per confronto, i dati relativi a questi rilassamenti operativi nel PET e nel PEN, sono riportati in Fig. 11: si possono innanzitutto fare delle interessanti considerazioni sul rilassamento  $\beta$ . Nei due polimeri amorfi PDEN e PTDEN tale picco risulta formato da due componenti indicate con  $\beta_1$  and  $\beta_2$ . E' interessante notare come esse abbiano la stessa energia di attivazione e cadano alla stessa temperatura delle componenti  $\beta_1$  and  $\beta_2$  trovate da Bravard e al. per il PET e il PEN<sup>12</sup>. Per analogia con il PET e il PEN, si può ipotizzare che i centri dielettricamente attivi nei nostri polimeri siano il legame tra l'atomo di carbonio aromatico e il carbonio estereo (CA-C), il legame tra l'ossigeno estereo e il carbonio alifatico (O-C) e il legame alifatico carbonio-carbonio (C-C). Occorre, altresì, notare che nel PDEN e nel PTDEN, ci sono altri legami dielettricamente attivi: il legame tra l'eteroatomo e il carbonio ad esso adiacente (C-O nel caso del PDEN, C-S nel caso del PTDEN). Per quanto concerne i rilassamenti  $\beta_1$  e  $\beta_2$ , si possono fare alcune interessanti considerazioni:

Rilassamento  $\beta_1$ . Questo processo è presente in tutti i campioni studiati. Tale risultato è in accordo con l'ipotesi secondo la quale questo processo è associato al legame tra l'ossigeno estereo e l'atomo di carbonio adiacente, come proposto da Bravard e al.<sup>12</sup>. Quindi, considerando che nell'unità monomerica del PDEN sono presenti tre legami O-C, non sorprende il fatto che il  $\Delta\epsilon$  di  $\beta_1$  sia più alto che nel PTDEN. Inoltre, il legame S-C, che contribuisce al processo  $\beta_1$ , è caratterizzato da un momento dipolare più basso rispetto al legame O-C. In effetti, come evidente dalla Fig. 10, il rilassamento  $\beta_1$  del PTDEN ha un valore di  $\Delta\epsilon$  più basso. Un andamento analogo lo si è riscontrato nei polimeri semicristallini: il  $\Delta\epsilon$  del PDEN risulta più alto di quello del PBN. Occorre tuttavia considerare che un confronto tra i campioni semicristallini può essere inesatto in quanto il  $\Delta\epsilon$  dipende fortemente dalla cristallinità<sup>20</sup> e questa varia nei tre polimeri analizzati.

Rilassamento  $\beta_2$ . Questo processo è presente solo nei campioni di PDEN amorfo e semicristallino, e nel campione di PTDEN amorfo. Considerando quanto proposto da Bravard e al. per il PET<sup>12</sup>, associamo questa componente ai legami alifatici C-C. Pur sapendo che i moti di questo tipo non sono accompagnati da variazioni nel momento dipolare, è comunque ragionevole pensare che ogni transizione conformazionale dei legami alifatici nel PET e nel PEN, dove abbiamo solo due gruppi metilenici, possa risentire della polarità degli eteroatomi adiacenti, e quindi diventi rilevabile attraverso la spettroscopia dielettrica. Nel caso del PBN, essendo la sub-unità glicolica composta da quattro atomi di carbonio, le transizioni conformazionali della regione alifatica risultano meno influenzate dall'ossigeno estereo adiacente. Sulla base di questa interpretazione non stupisce il fatto che la componente  $\beta_2$  non sia visibile nel caso del PBN mentre sia osservata nel PEN<sup>12,20</sup>. Inoltre, il fatto che il rilassamento  $\beta_2$  venga osservato nel PDEN sia amorfo che semicristallino, e nel PTDEN amorfo, avvalora ulteriormente questa interpretazione. Nel PDEN e nel PTDEN la sub-unità glicolica è costituita da quattro gruppi metilenici e da un eteroatomo, posto in posizione centrale. Occorre inoltre considerare che la polarità incide sulle caratteristiche del rilassamento  $\beta_2$ : quest'ultimo è evidenziato solo nel PDEN semicristallino, perchè la polarità dello zolfo molto più bassa rispetto a quella dell'ossigeno. L'attribuzione dei vari rilassamenti è riassunta in Fig. 12.



con X assente nel PBN; X = O nel PDEN; X = S nel PTDEN

Figura 12. Unità monomerica dei polimeri studiati in cui sono evidenziati i legami attivi nel processo di rilassamento  $\beta$ .

#### 4.1.2.3.3. Carattere cooperativo del processo di rilassamento $\beta^*$

Il rilassamento  $\beta^*$  è caratteristico dei polimeri che contengono un anello naftalenico nell'unità monomerica<sup>22,23</sup> e quindi è logico aspettarsi che questo tipo di rilassamento si osservi nei poliesteri esaminati. Da una prima analisi emerge che il rilassamento  $\beta^*$  non è presente nel PDEN e nel PTDEN amorfi, mentre lo è in tutti e tre i campioni semicristallini (vedi Fig. 10). Nella Fig. 11 è riportata la frequenza del massimo del rilassamento  $\beta^*$  in funzione dell'inverso della temperatura. Come si può notare, il processo non dipende dalla struttura chimica dei polimeri esaminati e questo farebbe supporre che esso non abbia carattere cooperativo. Per essere certi di ciò, tale rilassamento è stato messo in correlazione con quello del più studiato PEN. In quest'ottica, il logaritmo della frequenza del massimo dei vari rilassamenti è stato graficato in funzione dell'inverso della temperatura per il PBN e per il PEN (i dati relativi al PEN sono ripresi dal rif. <sup>12</sup>) in Figura 13.

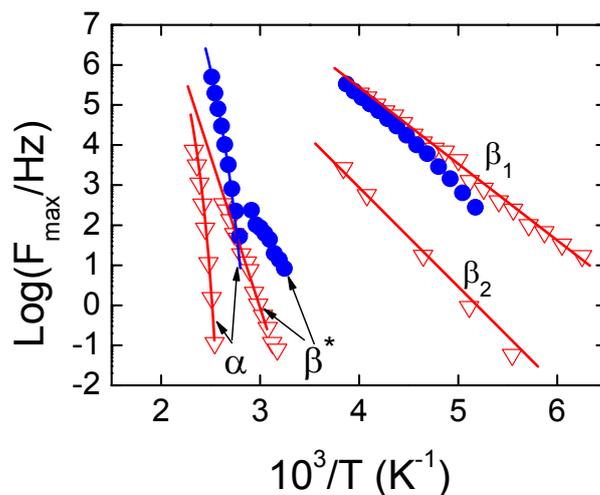


Figura 13. Confronto tra i rilassamenti del PEN ( $\nabla$ ) (dati ripresi dal rif. 3), e quelli del PBN ( $\bullet$ ). Le linee continue rappresentano l'interpolazione lineare di tipo Arrhenius per i processi  $\beta$  e l'interpolazione Vogel-Fulcher-Tamann per i rilassamenti  $\alpha$ .

Come noto, il PEN possiede una temperatura di transizione vetrosa più alta rispetto al PBN (110°C per il PEN<sup>12</sup> e 79°C per il PBN) ed, infatti, anche il processo  $\alpha$ , legato al fenomeno della transizione vetrosa, segue un andamento analogo: si manifesta a temperature più alte nel PEN che nel PBN. E' altresì sorprendente ed interessante il fatto che anche la  $\beta^*$  si osserva a temperature più alte nel PEN rispetto al PBN. Questo risultato farebbe supporre invece che anche il processo  $\beta^*$  nel PBN possiede un certo carattere di cooperatività, così come proposto recentemente per il PEN<sup>21</sup>. E' interessante notare come la differenza nella posizione della  $\beta^*$  tra PEN e PBN sia praticamente uguale a quella che c'è tra i rilassamenti  $\alpha$  dei due polimeri, mentre la posizione del rilassamento  $\beta_1$  è la stessa per entrambi i poliesteri. Questo risultato permette di affermare che il rilassamento  $\beta^*$  possiede un parziale carattere cooperativo, legato alla rigidità della catena polimerica, sebbene sia dovuto all'anello naftalenico.

### 3. Conclusioni

Le indagini condotte hanno certamente messo in evidenza come l'introduzione di eteroatomi nella catena di un polimero modifichi significativamente le proprietà finali del polimero stesso. Gran parte degli andamenti osservati, in particolare un abbassamento della  $T_m$ , della  $T_g$  e una diminuzione della capacità a cristallizzare, possono essere spiegati sulla base di un aumento della flessibilità di catena, conseguente all'introduzione nella catena del PBN di atomi di ossigeno etero

o zolfo. Le differenze riscontrate nei due poliesteri contenenti eteroatomi, PDEN e PTDEN, possono essere ricondotte alle maggiori dimensioni e alla minore polarità dell'atomo di zolfo rispetto all'atomo d'ossigeno.

Per quanto concerne i risultati dielettrici, lo studio di questi polimeri ha principalmente contribuito a corroborare la "Teoria del couplig-model", secondo la quale i rilassamenti che avvengono nello stato vetroso possono avere un parziale carattere cooperativo.

#### 4. Bibliografia

1. Berti C., Celli A., Marianucci E., *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38, 1281.
2. Berti C., Celli A., Marianucci E., Vannini M., *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41(8), 1812.
3. Lotti N., Finelli L., Messori M., Munari A., *e-Polymers*, **2006**, n° 017.
4. Lotti N., Siracusa V., Finelli L., Marchese P., Munari A., *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42, 3374.
5. Chen D., Zachmann H. G., *Polymer*, **1991**, 32, 1612.
6. Nogales A., Denchev Z., Sics I., Ezquerra T. A., *Macromolecules*, **2000**, 33, 9367.
7. Ito M., Kikutani T., “*Handbook of Thermoplastic Polyesters*”, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**  
Editor S. Fakirov, 10, 463.
8. Mc Crum N. G., Read B. E., Williams G., “*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*”  
Wiley, London, **1967**.
9. Sanz, A. Nogales, T. A. Ezquerra, N. Lotti, L. Finelli, *Phys. Rev. E.*, **2004**, 70, 021502/1.
10. Leung W. P., Choy C. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 2693.
11. Chiorboli E., Pizzoli M., *Polymer Bulletin*, **1989**, 21, 77.
12. Bravard S.P., Boyd R.H., *Macromolecules*, **2003**, 36 (3), 741.
13. Bellomo J.P., Lebey T., *Journal of Physics D-Applied Physics*, **1996**, 29 (7), 2052.
14. Nogales A., Denchev Z., Sics I., Ezquerra T. A., *Macromolecules*, **2000**, 33 (25), 9367.
15. Martinez-Vega J. J., *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, **2001**, 8 (5), 776.
16. Hardy L., Fritz A., Stevenson I., Boiteux G., Seytre G., Schonhals A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2002**, 305 (1-3), 174.
17. Schönhalz A., Kremer F., Analysis of Dielectric Spectra. In *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Schönhalz A., Kremer F., Eds. Springer Verlag: Heidelberg, **2002**.
18. Nogales A., Ezquerra T. A., Garcia J. M., Balta-Calleja F. J., *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, **1999**, 37 (1), 37.
19. Nogales A., Ezquerra T. A., Denchev Z., Sics I., Calleja F. J. B., Hsiao B. S., *Journal of Chemical Physics*, **2001**, 115 (8), 3804.
20. Coburn J. C., Boyd R. H., *Macromolecules*, **1986**, 19 (8), 2238.
21. Nogales A., Sanz A., Ezquerra T. A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2006**, 352 (42-49), 4649.
22. Blundell D. J., Buckingham K. A., *Polymer*, **1985**, 26 (11), 1623.
23. Ezquerra T. A., F. J. B.-C. H. G. Z. *Acta Polymerica*, **1993**, 44 (1), 18.

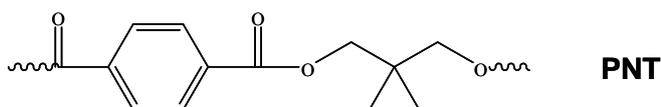
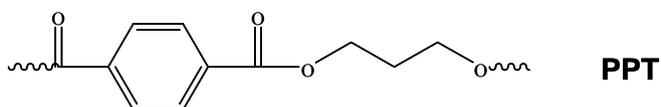
## **COPOLIMERI POLI(PROPILENE-*co*-NEOPENTIL TEREFALATO): EFFETTO DELLA COPOLIMERIZZAZIONE SULLE PROPRIETA' TERMICHE E SULLA CINETICA DI CRISTALLIZZAZIONE DEL PPT**

Il polipropilene tereftalato (PPT) sta acquisendo un notevole rilievo industriale, in seguito alla messa a punto di un nuovo metodo di sintesi a basso costo dell'1,3-propandiolo, monomero base per la produzione del polimero. Ciò dovrebbe rendere tale materiale competitivo con altri poliesteri, quali il poli(etilene tereftalato) (PET) ed il poli(butilene tereftalato) (PBT), già largamente impiegati nell'industria meccanica ed elettrica. Le proprietà termiche, meccaniche ed elettriche del PPT risultano intermedie rispetto a quelle del PET e del PBT; il recupero elastico di una fibra a base di PPT è addirittura superiore a quello di fibre ottenute a partire da PET e PBT. Tuttavia, durante la fase di lavorazione del polimero, permangono alcuni problemi, causati dalla sua troppo elevata velocità di cristallizzazione. Come noto, la velocità di cristallizzazione di un polimero può essere controllata copolimerizzandolo o miscelandolo con un altro polimero. In quest'ottica, si è ritenuto interessante procedere alla sintesi di una serie di copolimeri statistici a diversa composizione poli(propilene/neopentil tereftalato) (PPT/PNT). Per confronto, sono stati sintetizzati anche i due omopolimeri di riferimento, il poli(propilene tereftalato) ed il poli(neopentil tereftalato) (PNT). Tutti i campioni sintetizzati sono stati sottoposti ad un'accurata caratterizzazione molecolare, volta a determinare il peso molecolare, confermare la struttura chimica e calcolare la composizione effettiva, e termica, allo scopo di correlare tali proprietà alle caratteristiche strutturali e, nel caso dei copolimeri, alla composizione.

### **1. Sintesi**

Il PPT, il PNT e i copolimeri PPT-PNT sono stati sintetizzati mediante policondensazione in massa a due stadi, partendo da dimetil tereftalato (DMT), 1,3-propandiolo e neopentil glicole (NPG), usando come catalizzatore  $Ti(OBu)_4$  (circa 0.2 g/kg di polimero). In ogni caso è stato usato un rapporto di 1.7:1 miscela glicolica/DMT. La sintesi è stata condotta in un reattore da 250 mL immerso in un bagno di olio silconico termostato e tenuto in agitazione mediante un agitatore meccanico. Durante la sintesi sia la temperatura che il torque sono stati continuamente monitorati. La prima fase è stata condotta sotto flusso di argon e ad una temperatura di 230°C per circa due ore: tale stadio viene interrotto quando circa il 90% della quantità teorica di metanolo è stato distillato; durante la seconda fase, condotta sotto vuoto dinamico di circa 0.1 mbar, la temperatura è stata portata a 250°C e mantenuta a questo valore fino al raggiungimento di un valore costante del

torque. I copolimeri ottenuti, grazie all'alta temperatura di reazione e al catalizzatore utilizzato, che favoriscono le reazioni di scambio, risultano statistici sia nella composizione che nella distribuzione dei pesi molecolari. Di seguito sono riportate le strutture chimiche dei due omopolimeri di riferimento:



## 2. Caratterizzazione molecolare

A temperatura ambiente i poliesteri sintetizzati si presentano come solidi opachi di colore giallo chiaro. Il PNT presenta una buona solubilità a temperatura ambiente nei più comuni solventi organici, quali cloroformio, diclorometano, tetracloroetano, etc., mentre i copolimeri PPT-PNT sono completamente solubili in 1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo o in miscela cloroformio/1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (80/20 v/v), mostrando quindi un comportamento simile al PPT. Prima della caratterizzazione molecolare e termica, sia gli omopolimeri che i copolimeri sono stati purificati per dissoluzione in miscela cloroformio/1,1,1,3,3,3-esafluoro-2-propanolo (80/20 v/v) e precipitazione in metanolo; successivamente sono stati filtrati e mantenuti a temperatura ambiente sotto vuoto per una notte in modo da eliminare i residui di solvente. I poliesteri purificati si presentano come polveri bianche. I copolimeri sono stati indicati PPT-PNTX, dove X rappresenta il contenuto in moli di co-unità NT. In Tabella 1 sono riportati i dati relativi alla caratterizzazione molecolare.

Tabella 1. Dati di caratterizzazione molecolare.

<b>Polimeri</b>	<b>NT (mol %) (alimentazione)</b>	<b>NT (mol %) (<sup>1</sup>H-NMR)</b>	<b>M<sub>w</sub></b>
PPT	0.0	0.0	56,100
PPT-PNT5	5.0	5.1	56,900
PPT-PNT10	10.0	12.5	61,900
PPT-PNT20	20.0	19.4	61,900
PPT-PNT30	30.0	29.1	79,600
PPT-PNT40	40.0	38.2	55,800
PNT	100.0	100.0	76,600

Innanzitutto, si nota come tutti i polimeri sintetizzati siano caratterizzati da pesi molecolari alti e comparabili e ciò indica un buon controllo del processo di polimerizzazione. La struttura chimica è stata determinata tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . A titolo di esempio, in Fig. 1 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PPT-PNT30, insieme all'assegnazione dei picchi. In tutti i casi, gli spettri confermano la struttura chimica prevista. Mediante analisi  $^1\text{H-NMR}$  è stata calcolata anche la composizione effettiva: in particolare, sono state considerate l'area del picco dei protoni alifatici **b** della subunità propandiolica (4.53 ppm), e quella del picco dei protoni metilenici **d** della subunità neopentilica, (4.26 ppm). Come si nota dalla Tab. 1, la composizione effettiva è praticamente uguale a quella di alimentazione, indicando che non sono operative reazioni secondarie indesiderate.

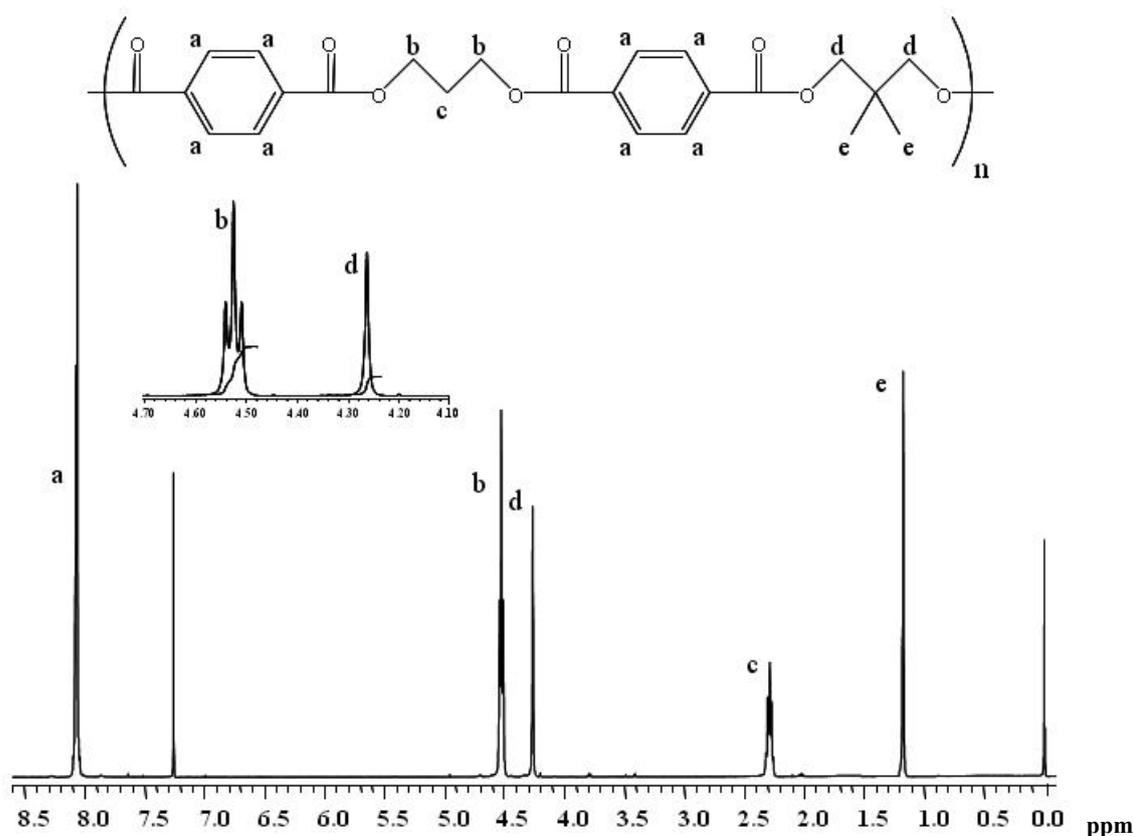


Figura 1. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz) del copolimero PPT-PNT30 con assegnazione dei picchi ed espansione della zona tra 4.70 e 4.10 ppm.

### 3. Proprietà termiche

#### 3.1. Analisi TGA

I poliesteri sono stati successivamente caratterizzati dal punto di vista termico, sottoponendoli ad analisi termogravimetrica e calorimetrica. Lo studio della stabilità termica è stato condotto sia in aria che in azoto. La Figura 2 mostra i risultati delle prove termogravimetriche condotte in aria per i due omopolimeri PPT e PNT e per i copolimeri PPT-PNT; dalle curve ottenute è stata determinata la temperatura di inizio decomposizione ( $T_{id}$ ), riportata in Tabella 2.

Tabella 2: Dati di caratterizzazione termica.

Polimeri	1 <sup>st</sup> scan				2 <sup>nd</sup> scan						
	$T_{id}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{cc}$ (°C)	$(\chi_c)^a$
PPT	374	228	62	47	0.32	75	42	227	58	193	45(2)
PPT-PNT5	376	222	58	48.5	0.35	83	36	221	50	170	38(2)
PPT-PNT10	379	216	54	49.5	0.44	92	55	215	55	166	40(2)
PPT-PNT20	383	203	45	52.5	0.43	128	33	196	33	153	30(2)
PPT-PNT30	385	175	38	56	0.43	–	–	–	–	–	30(2)
PPT-PNT40	388	146	28	59	0.42	–	–	–	–	–	29(2)
PNT	418	144	19	77	0.37	–	–	–	–	–	13(2)

<sup>a</sup> grado di cristallinità determinato dai raggi-X; tra parentesi la deviazione standard stimata.

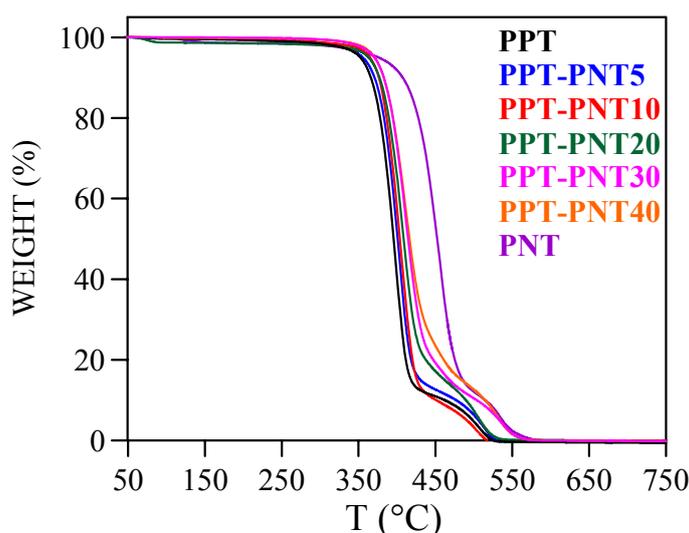
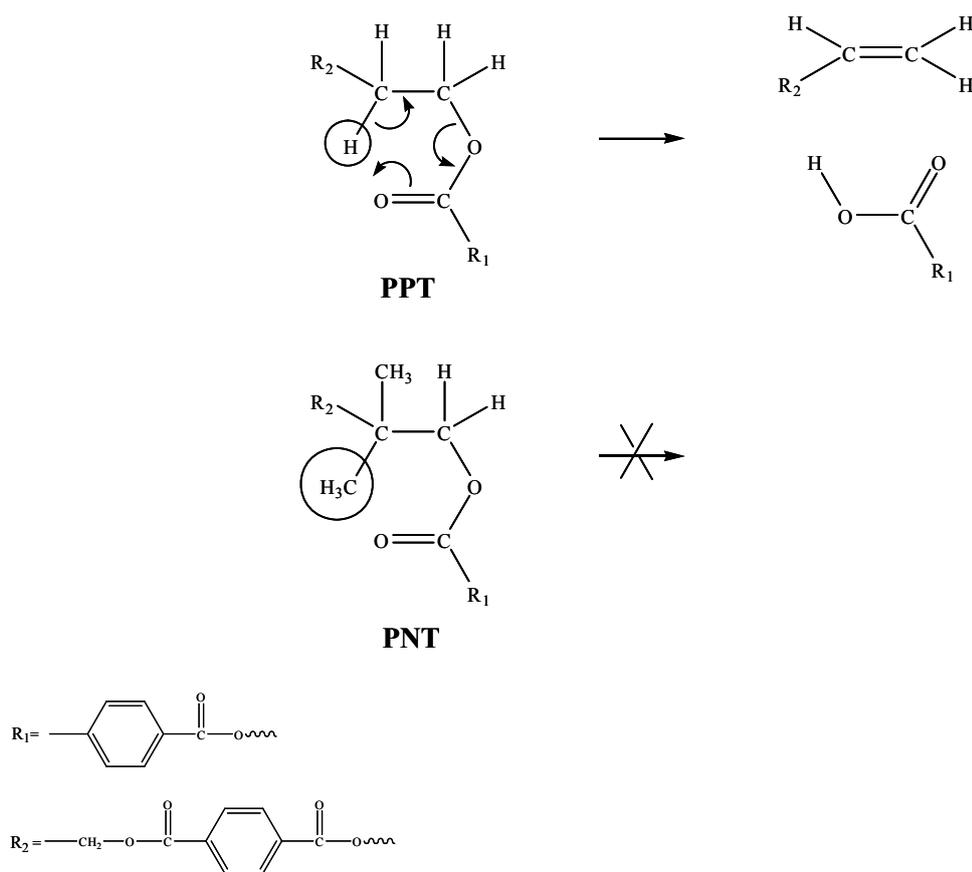


Figura 2. Curve TGA (in aria, 10°C/min) per il PPT, il PNT e i copolimeri PPT-PNT.

Dalle curve di Figura 2 si osserva come in tutti i campioni la perdita di peso sia del 100% ed avvenga praticamente in un unico stadio. I due omopolimeri di riferimento sono caratterizzati da

stabilità termiche significativamente diverse: il PNT è sensibilmente più stabile rispetto al PPT. Per spiegare questo andamento, è opportuno ricordare che i principali meccanismi di degradazione termica dei poliesteri, dipendono dalla natura della sub-unità glicolica<sup>1</sup>. Tra questi, il più importante è la  $\beta$ -scissione, mostrato per il PPT nello schema di seguito riportato<sup>1</sup>. L'introduzione dei gruppi metilici sul carbonio-2 dell'unità propandiolica impedisce questo tipo di meccanismo, e rende il PNT significativamente più stabile del PPT (vedi schema).



Per quanto riguarda i copolimeri PPT-PNT, la stabilità termica risulta funzione della composizione e, come prevedibile, aumenta all'aumentare del contenuto di unità NT presenti in catena. Tutti i campioni sono comunque caratterizzati da una buona stabilità termica, come evidenziato dalla temperatura di inizio decomposizione  $T_{id}$  che varia da 370 a 420°C (vedi Tab. 2).

Dall'analisi complessiva dei risultati termogravimetrici si evince come l'introduzione delle unità NT nella catena polimerica del PPT migliori sensibilmente la stabilità termica di quest'ultimo. Il risultato ha una notevole rilevanza dal punto di vista applicativo poiché la stabilità termica di un materiale è cruciale durante i processi di lavorazione per la preparazione di un manufatto.

## 3.2. Analisi DSC

### 3.2.1. Analisi DSC (prima scansione)

La caratterizzazione è proseguita sottoponendo i campioni in esame ad analisi calorimetrica.

Il peso molecolare elevato e comparabile di tutti i campioni in esame permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche.

Dato che il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla sua precedente storia termica, prima dell'analisi ogni campione è stato ricotto per 48 ore ad una temperatura che è 30 °C sotto la corrispondente temperatura di fusione. Le curve DSC dei campioni così trattati sono riportate in Fig. 3, e i dati ottenuti, in Tab. 2. In tutti i casi sono evidenti il fenomeno della transizione vetrosa seguito a più alta temperatura da un fenomeno endotermico di fusione. Per quanto concerne quest'ultimo, la posizione del picco risulta dipendere dalla composizione.

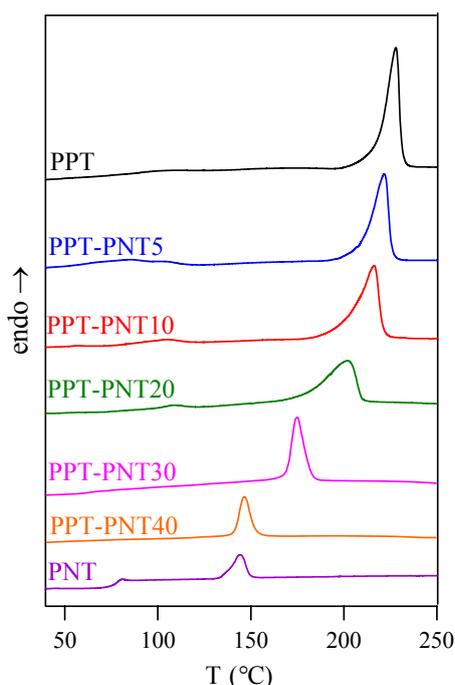


Figura 3. Curve calorimetriche del PPT, PNT e dei loro copolimeri statistici (prima scansione).

In particolare, la temperatura di fusione diminuisce regolarmente all'aumentare del contenuto di co-unità neopentil tereftalato, come normalmente osservato nei copolimeri statistici con entrambi i comonomeri in grado di cristallizzare, e le unità comonomeriche presenti in minore quantità completamente escluse dalla fase cristallina o parzialmente incorporate in essa<sup>2,3</sup>. Inoltre, i copolimeri mostrano un'endoterma di fusione più larga rispetto all'omopolimero PPT, e questo suggerisce la presenza di cristalliti con un'ampia distribuzione di gradi di perfezione. Si può notare, infine, come l'aumento del contenuto di co-unità neopentil tereftalato porti ad una riduzione del

calore di fusione, e ciò indica che i copolimeri sono caratterizzati da una minore cristallinità rispetto all'omopolimero di riferimento. E' stato determinato per il PPT e per i copolimeri PPT-PNT il grado di cristallinità, dividendo l'entalpia di fusione normalizzata per il contenuto di unità propilene tereftalato, per il valore relativo al calore di fusione del PPT perfettamente cristallino<sup>4</sup> (145 J/g): è stato trovato che il grado di cristallinità (42%) è essenzialmente indipendente dalla composizione per i copolimeri contenenti fino al 10% in moli di unità NT, mentre risulta inferiore per i campioni a più alto contenuto di co-unità e pari a 39% per il PPT-PNT20, 37% per il PPT-PNT30 e 32% per il PPT-PNT40. Quindi l'inserimento casuale di unità non cristallizzabili in quantità superiore al 10% in moli nella catena del PPT sembra influenzare il grado di cristallinità del PTT che cristallizza nel copolimero in percentuale minore rispetto all'omopolimero.

### 3.3. Analisi WAXS

Data la presenza nei copolimeri oggetto della presente Tesi di una fase cristallina, appare interessante andare ad analizzarne la natura. Ciò è possibile sottoponendo i copolimeri PPT-PNT ad analisi ai raggi X. Le curve di diffrazione ottenute per i due omopolimeri di riferimento PPT e PNT e per i copolimeri PPT-PNT sono riportate in Figura 4.

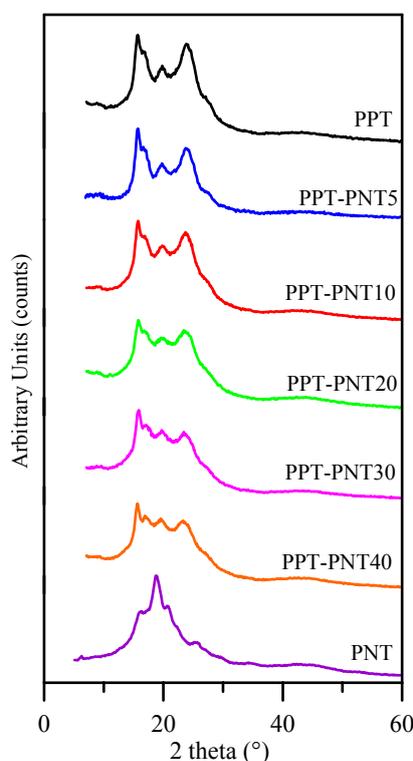


Figura 4. Profili di diffrazione di raggi-X ad alto angolo del PPT, PNT e dei copolimeri statistici PPT-PNT.

Come si può notare, il profilo dell'omopolimero PPT è in accordo con i dati di letteratura, che prevedono una fase triclina<sup>5,6</sup>: in particolare, nella scala di  $2\theta$  si osservano un intenso riflesso a  $15.7^\circ$  ( $0\ 1\ 0$ ), tre riflessi più larghi posizionati rispettivamente a  $16.7^\circ$ ,  $19.8^\circ$ ,  $23.9^\circ$  ( $0\ -1\ 2$ ,  $0\ 1\ 2$ ,  $-1\ 0\ 3$ ) e una spalla a circa  $27.3^\circ$  ( $0\ 1\ 4$ ). E' stata calcolata una cella avente i seguenti parametri:  $a=0.466(4)$ ,  $b=0.622(4)$ ,  $c=1.85(9)$  nm e  $\alpha=98.3(5)$ ,  $\beta=93(1)$ ,  $\gamma=111.2(8)^\circ$ . La maggiore intensità del picco  $0\ 1\ 0$ , rispetto a quello ottenuto da altri Autori<sup>7,8</sup> per film di PPT, sono ascrivibili alla morfologia del campione: i nostri polimeri, infatti, si presentano sotto forma di fiocchi di fibra ed è quindi inevitabile un riarrangiamento delle fibre parallelo al portacampione. Questo causa un effetto di orientazione preferenziale che fa aumentare l'intensità dei riflessi  $0\ k\ 0$ . Tutti i copolimeri PPT-PNT sono caratterizzati da un profilo di diffrazione analogo a quello del PPT, e ciò indica che la struttura cristallina che si sviluppa corrisponde al reticolo cristallino del PPT, come già riscontrato peraltro nel sistema poli(trimetilene-co-etilene tereftalato)<sup>9</sup>. Il riflesso a  $23.9^\circ$  si sposta gradualmente a  $23.4^\circ$  all'aumentare del contenuto di unità NT, suggerendo una possibile distorsione della cella, probabilmente dovuta ad un peggioramento dell'impaccamento molecolare. In effetti, la cristallinità dei campioni diminuisce con il contenuto di co-unità NT, come evidenziato dal valore del grado di cristallinità ( $\chi_c$ ), riportato in Tab. 2. Infine, l'ampiezza dei riflessi aumenta all'aumentare del contenuto di unità NT, e ciò indica che i domini cristallini diventano progressivamente più piccoli. Fa eccezione il riflesso a  $15.7^\circ$  che non risulta influenzato dalla composizione.

Per il PNT è stato trovato un profilo di diffrazione diverso, caratterizzato da un intenso picco a  $18.8^\circ$  ( $d=0.47$  nm) ed da altri meno evidenti a  $16.2^\circ$ ,  $20.7^\circ$  e  $25.4^\circ$  ( $d=0.54$ ,  $0.43$ ,  $0.35$  nm). È quindi evidente che le macromolecole sono organizzate in una struttura cristallina diversa rispetto a quella del PPT. In particolare, il minor grado di cristallinità osservato può essere imputato alla maggiore difficoltà delle catene di PNT a disporsi in un assetto ordinato, essendo più impedito stericamente.

### 3.2.1. Analisi DSC (seconda scansione)

Occorre osservare che 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<sup>8</sup>, 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  $T_g$ . Pertanto, nel caso dei copolimeri statistici per studiare l'influenza della composizione sulla temperatura di transizione vetrosa, il fenomeno deve essere studiato in assenza di cristallinità. Il rapido raffreddamento dallo stato fuso è

il metodo comunemente utilizzato per evitare la cristallizzazione e ottenere polimeri completamente amorfi. Le curve calorimetriche dei campioni così trattati sono mostrate in Figura 5.

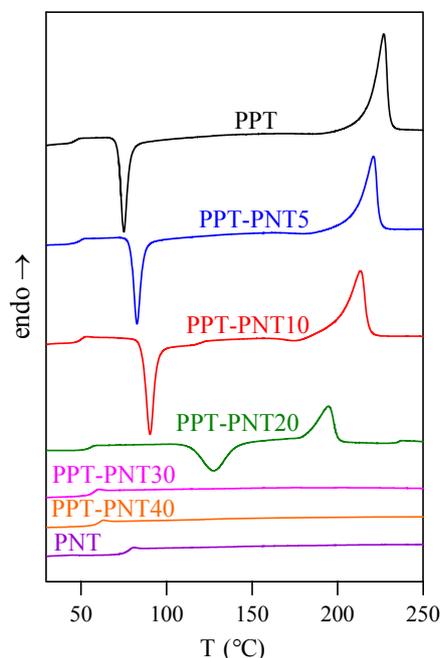


Figura 5. Curve calorimetriche del PPT, PNT e dei copolimeri statistici PPT-PNT dopo rapido raffreddamento dal fuso (2° scansione).

Le curve calorimetriche del PPT e dei copolimeri contenenti fino al 20 mol% di unità NT presentano una variazione endoderma della linea di base associata al fenomeno di transizione vetrosa seguita da un picco esotermo di cristallizzazione e da uno di fusione a più alta temperatura. Nel caso del PPT e del copolimero PPT-PNT5, la variazione di entalpia associata alla cristallizzazione esoterma risulta inferiore rispetto al calore di fusione, indicando che i due campioni non sono stati completamente vetrificati nello stato amorfo mediante raffreddamento veloce dallo stato fuso. In effetti, è ben noto da letteratura che il PPT non può essere facilmente ottenuto in uno stato completamente amorfo per raffreddamento, data l'elevata velocità di cristallizzazione<sup>10,11</sup>. E' altresì vero che una certa frazione di catene polimeriche, una volta superato il valore di  $T_g$ , ha acquistato abbastanza mobilità ed energia per riarrangiarsi e cristallizzare. Nel caso dei copolimeri PPT-PNT10 e PPT-PNT20, invece, risulta  $\Delta H_c = \Delta H_m$  e ciò comprova la natura totalmente amorfa di questi copolimeri. Nelle curve calorimetriche associate al PNT e ai copolimeri PPT-PNT con contenuto di unità NT dal 30 al 40 % in moli, si osserva solo un'intensa deviazione endoderma della linea di base, associata alla transizione vetrosa. Come evidenziato dai risultati calorimetrici, anche in questo caso, i due omopolimeri risultano caratterizzati da un comportamento termico assai differente: infatti, il PNT è completamente amorfo mentre il PPT è parzialmente

cristallino. Inoltre, il comportamento termico dei copolimeri PPT-PNT può essere modulato cambiando la composizione: campioni amorfi o semicristallini possono essere infatti ottenuti rispettivamente per alti contenuti di unità NT o PT. Come si può notare dalle curve calorimetriche riportate in Figura 5 e dai dati riportati in Tabella 2, il valore della temperatura di transizione vetrosa è marcatamente influenzato dalla percentuale di unità comonomeriche presenti nella catena polimerica del PPT. Per evidenziare ciò, i valori di  $T_g$  associati alla transizione vetrosa sono riportati in Figura 6 in funzione del contenuto di unità NT.

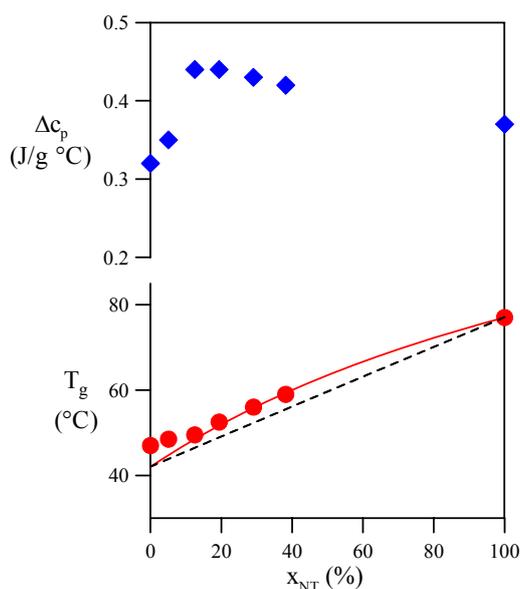


Figura 6. Dipendenza dalla composizione di  $T_g$  (●) e  $\Delta c_p$  (◆) per i copolimeri statistici PPT-PNT; curve teoriche di  $T_g$  vs. composizione, calcolate dall'equazione di Fox (linee tratteggiate) e dall'equazione di Wood (linee continue).

Innanzitutto, si può osservare come i valori di  $T_g$  del PPT e del copolimero PPT-PNT contenente il 5% in moli di unità NT, entrambi materiali semicristallini, mostrino una dipendenza dalla composizione diversa rispetto a quella dei copolimeri amorfi. In particolare, come era prevedibile, il valore di temperatura di transizione vetrosa risulta più alto di quello previsto per il campione completamente amorfo dato che la cristallinità, come ricordato nell'introduzione, limita i movimenti della catena. Anche per quanto riguarda i valori di  $\Delta c_p$ , quelli del PPT e del copolimero PPT-PNT5 non seguono lo stesso andamento dei campioni amorfi: infatti, per questi ultimi è valida la regola dell'additività del calore specifico, mentre il  $\Delta c_{p,PPT}$  e il  $\Delta c_{p,PPT-PNT5}$  sono considerevolmente più bassi, come è ovvio aspettarsi per campioni semicristallini, dove la fase amorfa che determina la transizione vetrosa, è ridotta. Focalizzando l'attenzione sull'andamento della temperatura di transizione vetrosa con la composizione, si può osservare come il valore di  $T_g$

aumenti significativamente all'aumentare del contenuto di unità NT. Come noto, la temperatura di transizione del secondo ordine è influenzata da vari fattori, tra cui, flessibilità di catena, effetti sterici, massa molare, ramificazioni e crosslinking. Per polimeri con alti pesi molecolari, la flessibilità di catena è senza dubbio il fattore che influenza maggiormente la  $T_g$ . La flessibilità può essere considerata come una misura dell'abilità della catena a ruotare, e quindi, quanto più flessibili sono le catene, tanto più bassa è la  $T_g$ . In quest'ottica, l'aumento di  $T_g$  che si osserva in seguito all'introduzione di due gruppi metilici laterali all'interno della catena di PPT può essere spiegata sulla base dell'ingombro sterico esercitato da questi due gruppi che ostacolano la rotazione dei legami singoli C-C adiacenti.

Si è quindi proceduto a verificare l'applicabilità delle varie equazioni proposte in letteratura per descrivere l'andamento di  $T_g$  con la composizione. Per quanto riguarda l'applicabilità dell'equazione di Fox, si è osservato che i dati sperimentali dei copolimeri oggetto del presente studio risultano più alti dei valori teorici, anche se seguono lo stesso andamento, ovvero la  $T_g$  aumenta all'aumentare del contenuto di unità NT. 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. Come mostrato in Figura 6, l'equazione di Wood descrive molto bene i dati sperimentali, se per il PNT si utilizza il valore di temperatura di transizione vetrosa misurato sperimentalmente e per il PPT il valore di 42°C riportato in letteratura<sup>12</sup>.

### 3.2.3. Cristallizzazione non-isoterma

E' ben noto da letteratura che la cristallinità e la velocità di cristallizzazione sono fattori che influiscono pesantemente sulle proprietà fisiche di un materiale polimerico e possono essere facilmente modulate tramite copolimerizzazione. Per questo motivo è stato condotto anche uno studio sulla cinetica di cristallizzazione a partire dallo stato fuso dei copolimeri PPT-PNT. Scopo dell'indagine è valutare l'effetto delle unità NT sulla velocità di cristallizzazione del PPT. Risultati preliminari possono essere ottenuti sottoponendo i campioni a misure di cinetica di cristallizzazione in condizioni non isoterme a partire dallo stato fuso. I campioni sono stati portati ad una temperatura 30°C superiore alla corrispondente temperatura di fusione, mantenuti a questa temperatura per 3 minuti e raffreddati ad una velocità costante di 5°C/min. Infatti, come riportato in letteratura, il tempo di semicristallizzazione ottenibile da misure di cinetica di cristallizzazione in condizioni isoterme è correlabile alla temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione ( $T_{cc}$ ). I picchi esotermici dei campioni studiati sono riportati in Figura 7.

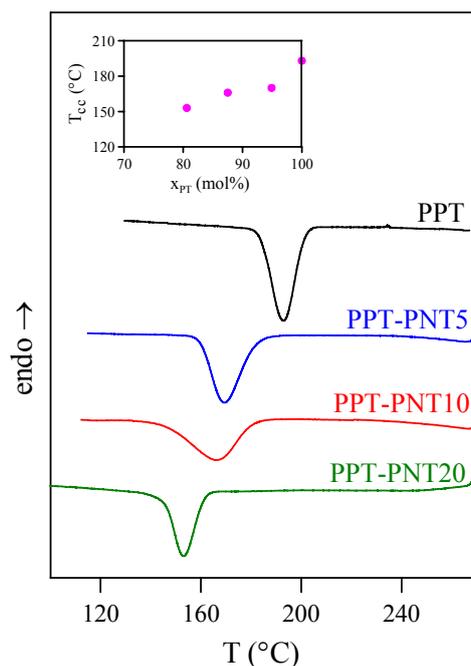


Figura 7. Curve di cristallizzazione esoterma DSC del PPT e dei copolimeri PPT-PNT raffreddati dal fuso a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Nel riquadro:  $T_{cc}$  del PPT e dei copolimeri in funzione della composizione.

Come si può notare nella Figura non vengono mostrati né il PNT né i copolimeri PPT-PNT30 e PPT-PNT40. Questi campioni, infatti, non cristallizzano anche se vengono raffreddati a partire dallo stato fuso ad una velocità bassa ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). I risultati ottenuti mostrano dunque che la sostituzione dei due atomi di idrogeno dell'unità diolica in posizione  $\beta$  rispetto all'ossigeno estereo con due gruppi metili annulla la capacità a cristallizzare del polimero. Questo risultato può essere spiegato considerando che i due metili laterali ostacolano significativamente l'organizzazione delle molecole in un assetto cristallino. Per quanto riguarda i campioni che cristallizzano, si può osservare, come peraltro mostrato nel riquadro, dove i valori di  $T_{cc}$  sono stati riportati in funzione della composizione, che la temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione esoterma diminuisce regolarmente all'aumentare del contenuto in catena delle unità NT. Ciò è indice di una diminuzione della velocità di cristallizzazione del PPT. Considerando che la cristallizzazione in questi copolimeri comporta la segregazione delle co-unità non cristallizzabili, la cospicua diminuzione della velocità di cristallizzazione all'aumentare del contenuto di unità NT è probabilmente da correlare all'azione di ostacolo esercitata da tali unità sul regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del PPT.

### 3.2.4. Fase amorfa rigida

E' bene ricordare che l'interfase è definita come quella porzione di materiale non cristallino che non si mobilizza alla temperatura di transizione vetrosa e che per questo motivo non contribuisce alla variazione di calore specifico che viene osservata sperimentalmente.

Di conseguenza per un polimero semicristallino si possono ipotizzare tre fasi distinte: *i*) una fase cristallina; *ii*) una fase amorfa mobile e *iii*) un'interfase (o fase amorfa rigida) presente nelle immediate vicinanze dei cristalliti. Inoltre, è ben noto che la frazione di fase cristallina, quella di fase amorfa e di fase amorfa-rigida dipende dai trattamenti termici a cui il materiale è sottoposto. Infatti, la storia termica influenza l'estensione della superficie di contatto tra la fase amorfa e quella cristallina, il grado di perfezione di quest'ultima e la mobilità molecolare, fattori cruciali per la formazione e la quantità di fase amorfa-rigida (RAP) presente in un polimero. Infine, per il PPT è stata già provata la presenza di una frazione amorfa rigida (interfase), la cui frazione è risultata significativamente influenzata dal trattamento termico<sup>13</sup>. Per valutare l'esistenza della fase amorfa-rigida nei copolimeri studiati, è stata esaminata la relazione tra l'incremento del calore specifico  $\Delta c_p$  alla  $T_g$  e il calore di fusione di campioni caratterizzati da un diverso rapporto tra fase amorfa e fase cristallina. I valori di  $\Delta H_m$ , dopo essere stati normalizzati per la frazione ponderale di unità PT, sono stati graficati in funzione del corrispondente  $\Delta c_p$  (Figura 8). Si può notare come il  $\Delta c_p$  diminuisca regolarmente all'aumentare del  $\Delta H_m$ . Nella Figura viene anche riportata la dipendenza del  $\Delta H_m$  dal  $\Delta c_p$  secondo il modello a due fasi, che considera l'addittività del calore specifico in accordo con l'equazione:

$$\Delta c_p = w_a \Delta c_{p,A} + w_b (1 - \Delta H_m / \Delta H_m^\circ) \Delta c_{p,B} \quad (1)$$

dove  $\Delta c_p$ ,  $\Delta c_{p,A}$  e  $\Delta c_{p,B}$  rappresentano rispettivamente la variazione del calore specifico del copolimero, dell'omopolimero A (PNT) e di quello B (PPT),  $w_a$  e  $w_b$  sono le frazioni in peso delle unità A e B,  $\Delta H_m$  corrisponde all'entalpia di fusione normalizzata per il contenuto di unità cristallizzabili e  $\Delta H_m^\circ$  è l'entalpia di fusione all'equilibrio del componente cristallizzabile.

Il  $\Delta c_{p,PNT}$  è stato misurato sperimentalmente mentre il  $\Delta c_{p,PPT}$  e il valore di  $\Delta H_m^\circ$  del PPT sono stati presi dalla letteratura<sup>14</sup>.

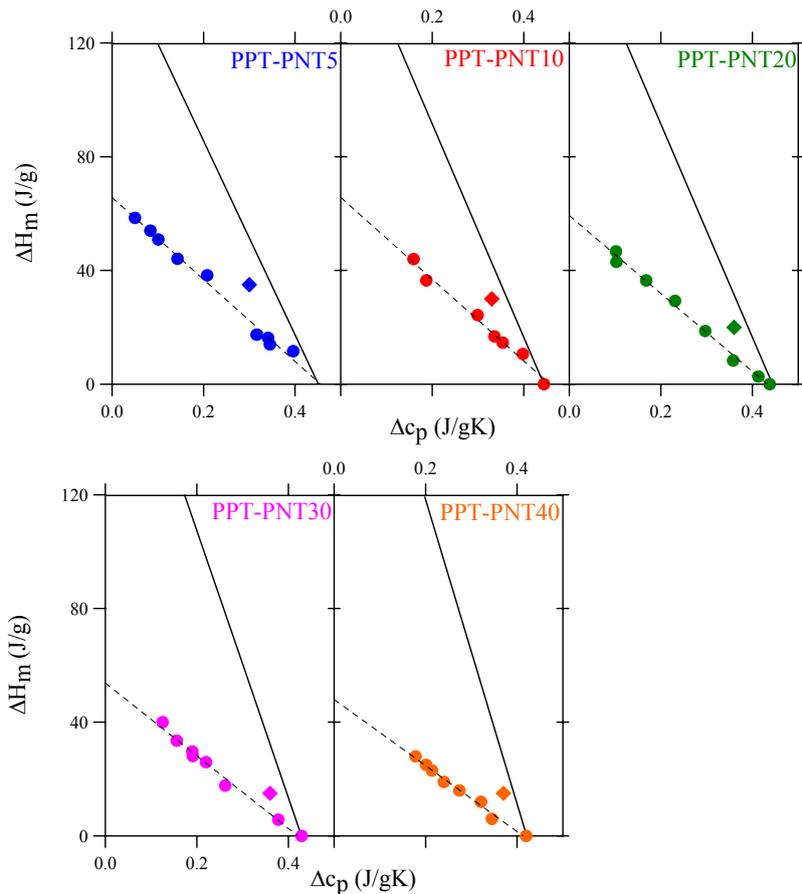


Figura. 8.  $\Delta H_m$  (normalizzato per la frazione in peso dell'unità cristallizzabile) in funzione di  $\Delta c_p$ , a  $T_g$ ; le rette corrispondono all'andamento  $\Delta H_m$ - $\Delta c_p$  calcolato secondo il modello a due fasi. ( $\blacklozenge$ ) punti sperimentali relativi ai campioni che hanno subito un trattamento termico drastico.

Dalla figura si può notare come il modello a due fasi non sia soddisfacente, poiché i valori sperimentali relativi alla variazione di calore specifico dei campioni semicristallini sono notevolmente più bassi dei valori teorici relativi alla completa mobilitazione della frazione non cristallina. Inoltre, dalla Figura si evince come la deviazione rispetto al modello a due fasi aumenti all'aumentare della cristallinità. La discrepanza può essere superata ipotizzando l'esistenza di un'interfase che si genera per i vincoli che la fase cristallina impone alla fase amorfa. Per verificare che l'interfase amorfa-rigida presente nei copolimeri sia dovuta principalmente alla presenza del componente non cristallizzabile, ogni campione è stato sottoposto ad un trattamento termico molto drastico: in particolare, i campioni sono stati scaldati ad una temperatura  $40^\circ\text{C}$  superiore alla corrispondente  $T_m$ , mantenuti a tali temperature per 10 minuti, raffreddati rapidamente al di sotto della loro  $T_g$  e, infine, scaldati al di sopra della loro  $T_m$  a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 8. Si può notare come, in tutti i casi, i dati (rappresentati dai rombi) sono collocati tra la linea continua, calcolata sulla base del modello a due fasi, e la linea tratteggiata, che interpola i risultati sperimentali ottenuti con il trattamento termico meno drastico, descritto nella parte

sperimentale. Si può concludere dunque che anche i campioni sottoposti al trattamento termico drastico sono caratterizzati dalla presenza di un'interfase (benché la frazione di questa sia inferiore). I risultati ottenuti permettono quindi di imputare la formazione di una fase amorfa-rigida nei copolimeri studiati prevalentemente alla presenza di unità comonomeriche non cristallizzabili. Per valutare come il contenuto di interfase vari al variare della composizione del copolimero, sono state calcolate le frazioni ponderali della fase cristallina ( $w_c$ ), della fase amorfa ( $w_a$ ) e dell'interfase ( $w_i$ ), in accordo alle seguenti relazioni:

$$w_c = (\Delta H_m w_{PT}) / \Delta H_m^\circ \quad (2)$$

$$w_a = \Delta c_p / \Delta c_p^a \quad (3)$$

$$w_i = 1 - w_c - w_a \quad (4)$$

dove  $\Delta c_p$  e  $\Delta c_p^a$  corrispondono, rispettivamente, agli incrementi di calore specifico del copolimero cristallino e completamente amorfo mentre  $w_{PT}$  è la frazione ponderale di unità propilene tereftalato. La dipendenza della frazione ponderale di interfase dalla composizione del copolimero viene analizzata per un dato grado di cristallinità del componente cristallizzabile: i valori scelti in questo caso sono 0.10 e 0.20. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 9. Come prevedibile, la cristallinità diminuisce all'aumentare della percentuale di componente non cristallizzabile; ciò che invece sorprende è che anche il contenuto di fase amorfa mostri una diminuzione. Se si esamina l'andamento relativo alla frazione ponderale di interfase, si osserva, però, che essa aumenta all'aumentare della frazione ponderale di unità NT. Come già detto sopra, il comonomero non cristallizzabile ostacola il processo di cristallizzazione, favorendo la formazione di cristalliti piccoli e imperfetti. Ne consegue che la fase cristallina risulta essere altamente dispersa e in grado di esercitare estesi vincoli sulla fase amorfa.

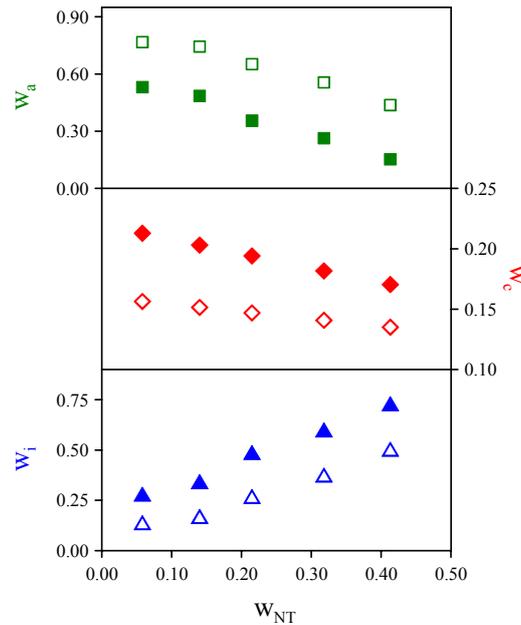


Figura 9. Frazioni in peso della fase amorfa ( $w_a$ ), fase cristallina ( $w_c$ ), e interfase ( $w_i$ ), in funzione della frazione in peso di unità NT (simboli vuoti:  $x_c = 0.10$ , simboli pieni:  $x_c = 0.20$ ).

### 3.2.5. Cinetica di cristallizzazione isoterma

E' ben noto che la struttura morfologica (quantità, perfezione ed orientazione dei cristalliti) che si forma per cristallizzazione dallo stato fuso, influenza pesantemente le proprietà finali di un polimero semicristallino. Conseguentemente, lo studio del processo di cristallizzazione di un materiale costituisce un argomento di ricerca di notevole interesse, per poter ottimizzare le condizioni di processo e per ottenere un prodotto con determinate proprietà. In quest'ambito, si è ritenuto interessante dedicare parte del lavoro della presente tesi allo studio del comportamento a fusione e della cinetica di cristallizzazione isoterma dallo stato fuso dei copolimeri PPT-PNT, allo scopo di analizzare l'influenza delle unità NT sul processo di cristallizzazione isoterma del PPT.

Come noto, lo studio della cinetica di cristallizzazione di un campione richiede che venga eliminato il cosiddetto "effetto memoria". Più precisamente, occorre fondere il materiale ad una temperatura sufficientemente alta (superiore alla sua temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico), allo scopo di eliminare completamente i nuclei cristallini preesistenti, i quali possono agire da nucleanti, aumentando la velocità di cristallizzazione<sup>6</sup>. Alcuni ricercatori del gruppo con cui è stata condotta la presente tesi di dottorato hanno condotto precedentemente degli studi sull'effetto memoria nel PPT<sup>13</sup> ed hanno dimostrato che la velocità di cristallizzazione del polimero si abbassa all'aumentare della temperatura di fusione e del tempo di permanenza a tale temperatura. Pertanto, anche nel caso dei copolimeri PPT-PNT, l'analisi della dipendenza della velocità di cristallizzazione dalla composizione richiede che venga eliminato il cosiddetto "effetto memoria". A tal scopo, ogni

campione è stato riscaldato fino ad una temperatura  $T_{finale}$  ben al di sopra della sua  $T_m^\circ$  (determinata tramite l'equazione di Hoffman-Weeks), e pari a  $T_{finale} = T_m^\circ + 18^\circ\text{C}$ , e mantenuto a tale temperatura per uno stesso intervallo di tempo (3 minuti). Ciò assicura che tanto l'omopolimero di riferimento quanto i copolimeri siano sottoposti al medesimo trattamento termico.

### 3.2.5.1. Comportamento a fusione

La Fig. 10 mostra le curve DSC dei copolimeri PPT-PNT contenenti fino al 20 mol % di unità NT, cristallizzati isotermicamente a diverse temperature ( $T_c$ ) secondo il trattamento descritto nella parte sperimentale.

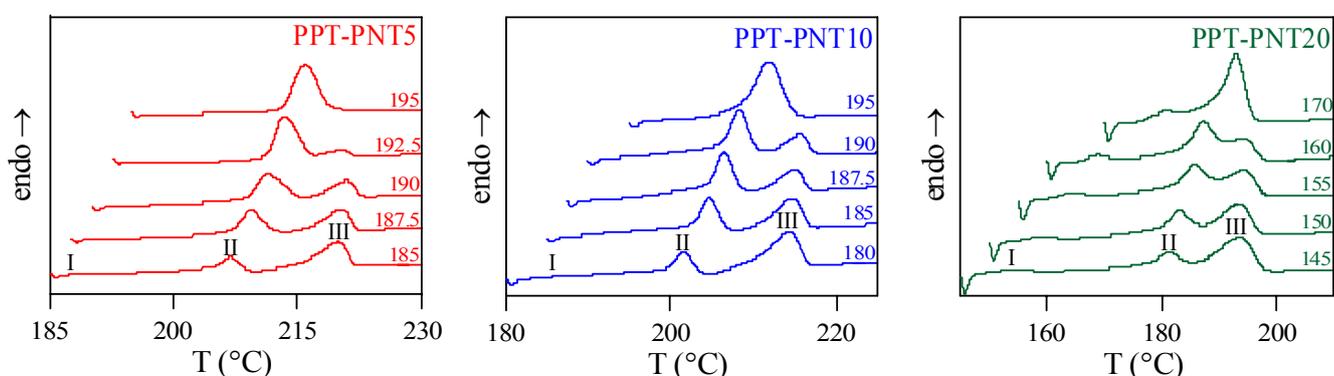


Figura 10: endoterme di fusione DSC dopo cristallizzazione isoterma alle  $T_c$  indicate (velocità di riscaldamento:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Come si può notare, sono evidenti endoterme multiple, i cui picchi sono stati numerati in ordine di temperatura crescente (I, II e III). In via preliminare, si è analizzato come la posizione e la intensità di tali picchi variassero con la temperatura di cristallizzazione. Il picco a più bassa temperatura, si manifesta circa  $10^\circ\text{C}$  al di sopra della temperatura di cristallizzazione; il picco a temperatura intermedia si manifesta a temperatura più alta e la sua intensità aumenta regolarmente all'aumentare di  $T_c$ ; infine, il picco III si manifesta ad una temperatura che è indipendente dalla temperatura di cristallizzazione e la sua area diminuisce all'aumentare della  $T_c$ . Una grande quantità di polimeri e copolimeri semicristallini mostrano endoterme multiple<sup>15-17</sup>, che possono essere dovute alla presenza di due o più gruppi di cristalli con differente morfologia o spessore lamellare<sup>17-19</sup>, oppure a processi di ricristallizzazione che avvengono durante la scansione calorimetrica<sup>20-22</sup>. In particolare, questo comportamento è tipico di molti poliesteri, per la maggioranza dei quali tale fenomeno è stato imputato a processi di riorganizzazione di fase cristallina che avvengono in DSC<sup>20-22</sup>. Per quanto riguarda il PPT, sono stati condotti vari studi per determinare la natura delle endoterme

multiple. In tutti i casi il fenomeno di fusione del PPT è stato attribuito a processi di fusione-ricristallizzazione che si verificano durante il riscaldamento, come comprovato anche da studi effettuati presso in nostri laboratori<sup>13</sup>.

Per quanto riguarda i copolimeri PPT-PNT, la dipendenza delle endoterme multiple dalla temperatura di cristallizzazione, permette di ipotizzare l'origine di ogni picco. In particolare, il picco I può essere attribuito alla fusione di cristalli poco perfetti che si formano durante il processo di cristallizzazione secondaria<sup>23</sup>; il picco II è relativo alla fusione di cristalli formati durante il fenomeno di cristallizzazione primaria; l'endoterma III può essere associata alla fusione di cristalli aventi alta stabilità e perfezione che si sono creati in seguito a processi di fusione e ricristallizzazione che avvengono durante la scansione calorimetrica. Un'ulteriore conferma dell'ipotesi avanzata è stata ottenuta analizzando l'effetto della velocità di scansione sul comportamento a fusione. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 11: come si può notare, il rapporto tra l'area del picco II e quella del picco III diminuisce al diminuire della velocità di scansione. Infatti, al diminuire della velocità di scansione, i cristalli che si formano a  $T_c$  hanno più tempo per perfezionarsi e fondono conseguentemente a temperature più alte ed in maggiore quantità. Ciò indubbiamente comprova che la fusione multipla osservata nei copolimeri in esame è dovuta ad un meccanismo basato sulla fusione e ricristallizzazione di cristalli meno perfetti in cristalli migliori, caratterizzati da un processo finale di fusione che avviene a temperatura più alta, analogamente a quanto osservato per il PPT.

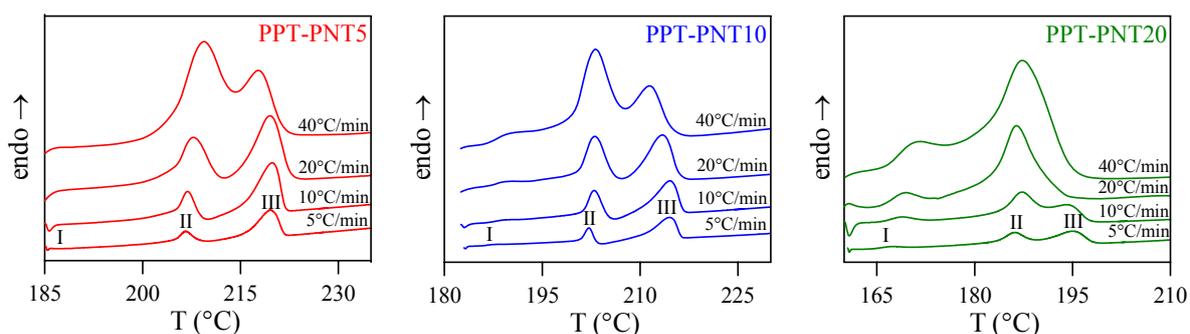


Figura 11: Endoterme di fusione DSC del PPT-PNT5, PPT-PNT10 e PPT-PNT20 acquisite alle velocità di riscaldamento indicate, dopo cristallizzazione isoterma rispettivamente a 185, 182.5 e 160°C, rispettivamente. Le curve non sono state corrette per i cambiamenti del segnale dello strumento al variare della velocità di scansione.

Come già ricordato nell'Introduzione della presente Tesi di Dottorato, i valori delle temperature di fusione sperimentali dei copolimeri analizzati a diverse temperature di cristallizzazione sono utilizzati per determinare la loro temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico ( $T_m^0$ ) tramite

la ben nota equazione di Hoffman-Weeks. Sebbene il concetto di spessore lamellare infinito sia appropriato solo per gli omopolimeri<sup>24-26</sup>, tale trattazione viene frequentemente applicata anche ai copolimeri, per stimare il grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ), necessario per confrontare le velocità di cristallizzazione dei diversi campioni, e per valutare l'abbassamento de punto di fusione indotto dalla presenza del secondo componente non cristallizzabile<sup>41</sup>.

In Figura 12, le temperature corrispondenti al picco di fusione II e III sono riportate in funzione della temperatura di cristallizzazione per tutti i copolimeri in esame.

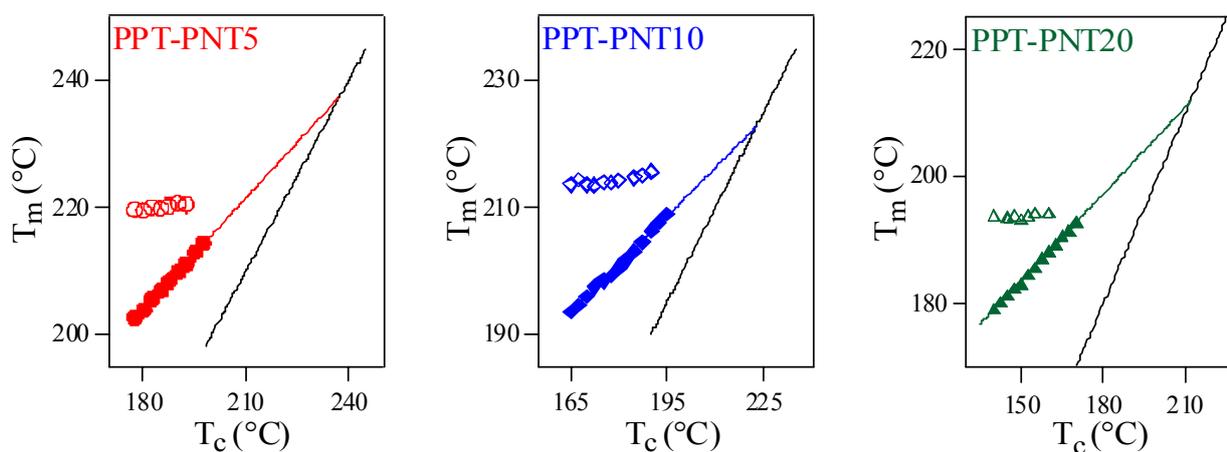


Figura 12. Temperature di picco delle endoterme II (simboli pieni) e delle endoterme III (simboli aperti) in funzione della  $T_c$  ed estrapolazione lineare secondo il metodo di Hoffman-Weeks.

I valori di temperatura corrispondenti al picco II aumentano all'aumentare di  $T_c$  a causa della maggiore perfezione dei cristalli formati a temperature più alte, mentre la costanza del valore a cui si manifesta il picco endotermico III è caratteristica del materiale parzialmente ricristallizzato in una forma più stabile durante il riscaldamento. In Figura viene mostrata anche l'estrpolazione dei dati sperimentali alla retta  $T_m = T_c$  che consente di determinare il valore di  $T_m^\circ$  per i copolimeri in esame. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 3 e graficati in funzione del contenuto di unità propilene tereftalato in Fig. 13(a), insieme ai dati relativi al sistema poli(propilene-co-2,2-bis[4-(etilenossi)-1,4-fenilene]propano tereftalato), (PPT/BHEEBT), precedentemente studiato da alcuni ricercatori del gruppo con cui è stata condotta la presente Tesi<sup>1</sup>.

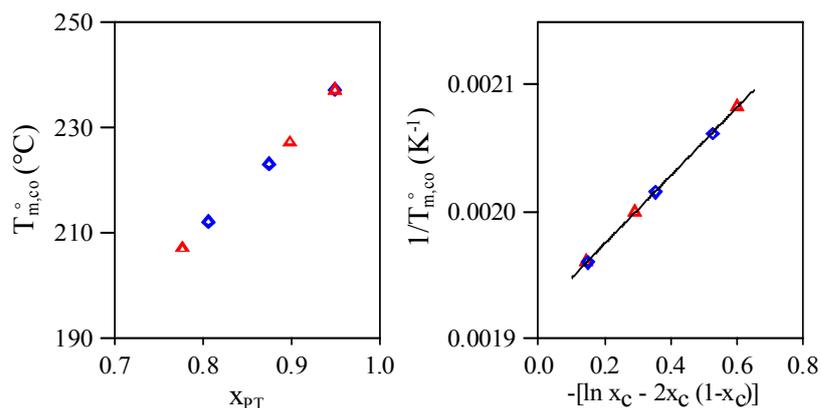


Figura 13. (a) Temperatura di fusione all'equilibrio termodinamico ( $T_{m,co}^{\circ}$ ) in funzione della composizione per i copolimeri statistici PPT-PNT ( $\diamond$ ) e (PPT/BHEEBT) ( $\Delta$ ); (b)  $1/T_{m,co}^{\circ}$  vs. composizione secondo l'equazione di Baur.

Come si può notare dal grafico, i valori di  $T_{m,co}^{\circ}$  mostrano una dipendenza dalla composizione del tutto analoga a quella mostrata dalle temperature di fusione degli stessi campioni sottoposti a misure non isoterme (vedi Tabella 2): in particolare, il valore della temperatura di fusione diminuisce all'aumentare del contenuto di co-unità (NT). Si tenga presente che tale abbassamento del punto di fusione può essere dovuto alla riduzione dello spessore dei cristalli lamellari così come ad un'aumentata imperfezione dei cristalli. Inoltre, i dati di  $T_{m,co}^{\circ}$  di entrambi i sistemi copolimerici esaminati, giacciono su una stessa curva. L'osservata dipendenza di  $T_{m,co}^{\circ}$  dal contenuto delle unità cristallizzabili propilene tereftalato, unitamente all'indipendenza dalle caratteristiche chimiche delle co-unità non-cristallizzabili può essere considerata un'evidenza, seppure indiretta, della totale esclusione di quest'ultime dalla fase cristallina del PPT, e costituisce una conferma della natura statistica dei copolimeri sintetizzati. Tali risultati sono in perfetto accordo con quelli diffrattometrici. Come evidenziato dalla Figura 13 (b), l'andamento di  $T_{m,co}^{\circ}$  con la composizione risulta ben descritto dall'equazione di Baur. La  $T_m^{\circ}$  e il  $\Delta H_m^{\circ}$  estrapolati sono risultati pari, rispettivamente, a 248°C e 150 J/g, in ottimo accordo con i dati riportati in letteratura per il PTT<sup>13,27,28</sup>. Infine, l'applicabilità dell'equazione di Baur costituisce un'ulteriore evidenza, seppure indiretta, della natura statistica dei copolimeri esaminati.

### 3.5.2. Cristallizzazione isoterma

#### 3.5.2.1. Calorimetria a scansione differenziale DSC

La cinetica di cristallizzazione isoterma è stata studiata utilizzando il trattamento teorico sviluppato da Avrami. I valori del tempo di semicristallizzazione  $t_{1/2}$ , del parametro  $n$  e della costante cinetica  $k_n$  sono riportati in Tabella 3. Per valutare l'effetto della composizione sulla velocità di cristallizzazione, il tempo di semicristallizzazione  $t_{1/2}$  è stato riportato in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) in Figura 14 per tutti i copolimeri studiati e per l'omopolimero di riferimento; si può facilmente notare come il valore di  $t_{1/2}$  aumenti all'aumentare del contenuto di unità NT. Se si tiene conto che la cristallizzazione in questi copolimeri comporta la segregazione della cunità non cristallizzabili, la diminuzione della velocità di cristallizzazione all'aumentare del contenuto di unità NT è da correlare all'azione di ostacolo espletata da tali unità sul regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del PPT.

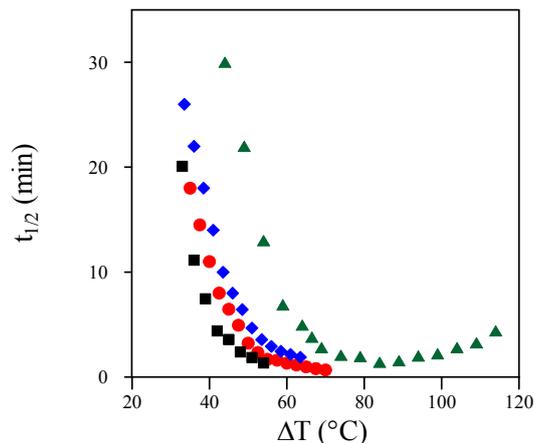


Figura 14:  $t_{1/2}$  in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) per: PPT (■)<sup>13</sup>; PPT-PNT5 (●); PPT-PNT10 (◆); PPT-PNT20 (▲).

Inoltre, si può osservare dalla Figura 14, come per i copolimeri PPT-PNT5 e PPT-PNT10 il tempo di semicristallizzazione aumenti all'aumentare della  $T_c$ , mentre per il copolimero PPT-PNT20 si abbia un minimo nella curva  $t_{1/2} - T_c$ . A questo proposito è importante ricordare che la cinetica di cristallizzazione è controllata dal processo di nucleazione o dalla diffusione delle catene polimeriche nel fuso, a seconda della temperatura di cristallizzazione. A basse  $T_c$  (alti sottoraffreddamenti), la velocità di cristallizzazione è controllata dalla diffusione dei segmenti polimerici, mentre ad alte  $T_c$  (bassi sottoraffreddamenti) lo stadio determinante è il processo di nucleazione, essendo la sua velocità molto bassa.

Tabella 3. Parametri cinetici e temperature di fusione all'equilibrio per i copolimeri PPT-PNT cristallizzati isotermicamente.

Campione	$T_c$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$n$	$k_n$ (s <sup>-n</sup> )	$T_{m,co}^{\circ}$ (°C)
<b>PPT-PNT5</b>	165.0	0.7	2.9	$9.4 \cdot 10^{-06}$	237
	167.5	0.8	3.0	$6.2 \cdot 10^{-06}$	
	170.0	1.0	2.8	$3.1 \cdot 10^{-06}$	
	172.5	1.2	2.8	$1.8 \cdot 10^{-06}$	
	175.0	1.3	2.9	$1.6 \cdot 10^{-06}$	
	177.5	1.6	3.0	$7.8 \cdot 10^{-07}$	
	180.0	1.7	3.1	$6.6 \cdot 10^{-07}$	
	182.5	2.3	3.0	$2.8 \cdot 10^{-07}$	
	185.0	3.2	2.9	$9.8 \cdot 10^{-08}$	
	187.5	4.9	2.8	$2.6 \cdot 10^{-08}$	
	190.0	6.5	2.9	$1.2 \cdot 10^{-08}$	
	192.5	8.0	2.8	$6.3 \cdot 10^{-09}$	
	195.0	11.0	3.0	$2.4 \cdot 10^{-09}$	
	197.5	14.5	3.0	$1.0 \cdot 10^{-09}$	
<b>PPT-PNT10</b>	162.5	1.8	2.8	$5.5 \cdot 10^{-07}$	223
	165.0	2.2	2.9	$2.9 \cdot 10^{-07}$	
	167.5	2.5	2.8	$2.0 \cdot 10^{-07}$	
	170.0	2.9	3.0	$1.2 \cdot 10^{-07}$	
	172.5	3.6	3.0	$6.6 \cdot 10^{-08}$	
	175.0	4.7	2.9	$3.0 \cdot 10^{-08}$	
	177.5	6.4	3.0	$1.1 \cdot 10^{-08}$	
	180.0	8.0	2.8	$6.5 \cdot 10^{-09}$	
	182.5	10.1	2.8	$3.1 \cdot 10^{-09}$	
	185.0	14.0	2.9	$1.4 \cdot 10^{-09}$	
	187.5	18.1	3.1	$5.4 \cdot 10^{-10}$	
	190.0	21.9	2.9	$3.3 \cdot 10^{-10}$	
192.5	26.0	3.0	$1.8 \cdot 10^{-10}$		
<b>PPT-PNT20</b>	100.0	4.4	2.8	$3.8 \cdot 10^{-08}$	212
	105.0	3.3	2.9	$9.4 \cdot 10^{-08}$	
	110.0	2.8	3.0	$1.5 \cdot 10^{-07}$	
	115.0	2.2	2.8	$3.0 \cdot 10^{-07}$	
	120.0	2.0	2.8	$4.0 \cdot 10^{-07}$	
	125.0	1.6	2.9	$8.6 \cdot 10^{-07}$	
	130.0	1.9	3.0	$4.8 \cdot 10^{-07}$	
	135.0	2.0	3.1	$4.0 \cdot 10^{-07}$	
	140.0	2.1	3.0	$3.4 \cdot 10^{-07}$	
	145.0	2.4	2.9	$2.1 \cdot 10^{-07}$	
	147.5	2.6	2.8	$1.7 \cdot 10^{-07}$	
	150.0	3.1	2.9	$1.0 \cdot 10^{-07}$	
	155.0	4.3	2.9	$4.0 \cdot 10^{-08}$	
	160.0	5.3	2.8	$2.3 \cdot 10^{-08}$	
	165.0	8.9	3.0	$4.8 \cdot 10^{-09}$	
170.0	15.4	3.0	$8.8 \cdot 10^{-10}$		

Per questo motivo la velocità di cristallizzazione in funzione di  $T_c$  presenta un massimo (un minimo per  $t_{1/2}$ ). Di conseguenza, per i copolimeri PPT-PNT5 e PPT-PNT10 l'intervallo di temperature di cristallizzazione studiato corrisponde a bassi sottoraffreddamenti, mentre per il copolimero PPT-PNT20, a causa della bassa velocità di nucleazione, si riescono anche a raggiungere alti sottoraffreddamenti senza che avvenga la cristallizzazione durante il raffreddamento.

E' importante sottolineare che le unità escluse dal reticolo cristallino influenzano anche la quantità di cristallinità sviluppata durante la cristallizzazione isoterma, essendo l'entalpia di fusione indipendente dal valore di  $T_c$ , ma leggermente dipendente dalla composizione (è infatti pari, rispettivamente, a 58, 56, 53 e 49 J/g per il PPT, PPT-PNT5, PPT-PNT10 e il PPT-PNT20).

Per quanto concerne l'esponente di Avrami  $n$ , esso è risultato prossimo a 3 per tutti i copolimeri esaminati, indicando che anche per questi campioni, così come per il PPT, il processo di cristallizzazione origina da nuclei preesistenti ed è caratterizzato da una crescita sferulitica tridimensionale.

Ad alti sottoraffreddamenti, quando lo stadio lento del processo è la diffusione, è applicabile un'equazione di tipo Arrhenius, che si presenta nella forma:

$$k_n = A \cdot \exp(E_a/RT) \quad (5)$$

dove  $k_n$  è la velocità di cristallizzazione nell'intervallo di temperature in cui il processo è controllato dalla diffusione delle catene,  $A$  è una costante e  $T$  è la temperatura di cristallizzazione. Riportando in un grafico  $\ln k_n$  in funzione di  $1/T$  si ottiene una retta dalla cui pendenza si ricava il valore dell'energia di attivazione. In Figura 15 sono riportati gli andamenti relativi al copolimero PPT-PNT20 ed al copolimero PPT-BHEEBT di pari composizione, precedentemente studiato da alcuni ricercatori del gruppo con cui è stata condotta la presente Tesi: in entrambi i casi si ottengono andamenti rettilinei. Il valore di  $E_a$  per il copolimero PPT-PNT20 è stato trovato pari a 35 kcal/mol, un valore significativamente più basso rispetto a quello calcolato per il copolimero PPT-BHEEBT20 (52 kcal/mol). Questo risultato può essere attribuito alla maggiore rigidità e alla più bassa mobilità in fusione delle co-unità 2,2-bis[4-(etilenossi)-1,4-fenilene]propano tereftalato rispetto alle co-unità neopentil tereftalato.

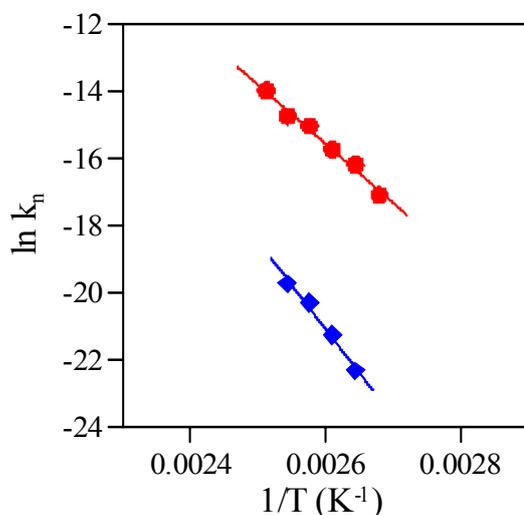


Figura 15.  $\ln k_n$  vs.  $1/T$  per: PPT-BHEEBT20 ( $\blacklozenge$ )<sup>1</sup>; PPT-PNT20 ( $\bullet$ ). Le linee continue corrispondono all'interpolazione dei punti sperimentali secondo l'equazione di Arrhenius.

### 3.2.5.2.2. Microscopia ottica a luce polarizzata

Il processo di cristallizzazione è stato esaminato anche mediante l'utilizzo del microscopio ottico a luce polarizzata, che consente un'analisi della morfologia del campione. Analogamente a quanto osservato precedentemente per il PTT, anche per i copolimeri PPT-PNT5, PPT-PNT10 e PPT-PNT20 è stata evidenziata una morfologia sferulitica. A titolo di esempio, nella Figura 16 sono riportate le micrografie ottiche per i copolimeri contenenti fino al 20% in moli di unità NT cristallizzati isotermicamente a partire dallo stato fuso: relativamente ad ogni copolimero ed in analogia a quanto trovato per l'omopolimero di riferimento PPT, si è osservato un aumento delle dimensioni della sferulite all'aumentare di  $T_c$ . Tale andamento è imputabile ad una diminuzione della velocità di nucleazione che comporta la formazione di un minor numero di sferuliti, le quali hanno pertanto la possibilità di crescere molto prima di scontrarsi.

La crescita delle sferuliti è stata seguita misurando l'aumento del raggio R nel tempo: i diagrammi  $R=f(t)$  hanno mostrato un andamento lineare a tutte le temperature di cristallizzazione esaminate, cioè la velocità di crescita radiale G (calcolata dalla pendenza dei diagrammi) è costante.

Le velocità di crescita radiale sono state quindi riportate in funzione del grado di sottoraffreddamento per i copolimeri PPT-PNT5, PPT-PNT10 e PPT-PNT20. Nello stesso grafico sono stati riportati anche i dati relativi all'omopolimero PPT, allo scopo di effettuare un confronto.

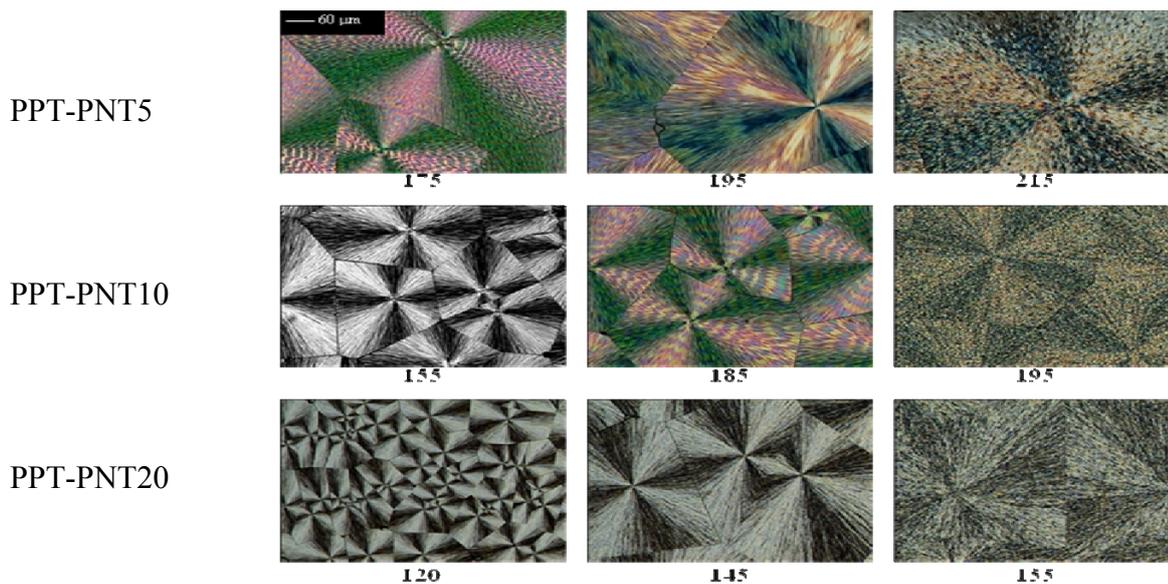


Fig. 16. Micrografie ottiche del PPT-PNT5, del PPT-PNT10 e del PPT-PNT20, cristallizzati isotermicamente alle  $T_c$  indicate.

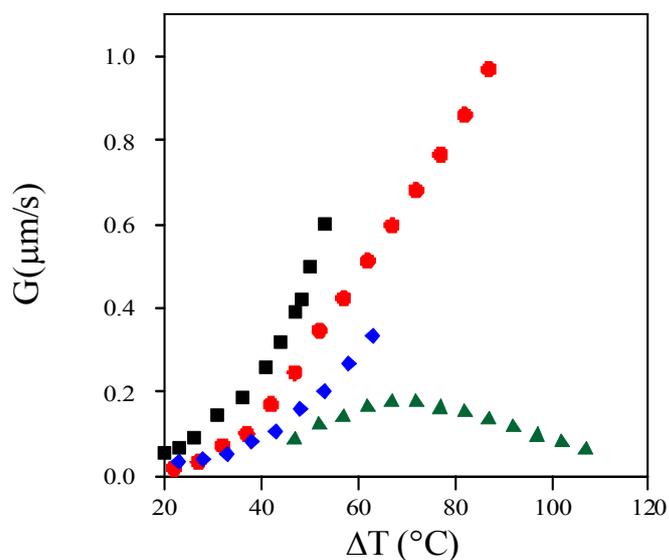


Figura 17. Velocità di crescita radiale in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) per: il PPT ( $\blacksquare$ )<sup>13</sup>; il PPT-PNT5 ( $\bullet$ ); il PPT-PNT10 ( $\blacklozenge$ ); il PPT-PNT20 ( $\blacktriangle$ ).

Innanzitutto, si può notare come la velocità di cristallizzazione diminuisca all'aumentare di  $T_c$ , come atteso per alti valori di  $T_c$  (bassi sottoraffreddamenti), dove lo stadio lento del processo di cristallizzazione è rappresentato dalla nucleazione. In questo intervallo di temperatura, infatti, la velocità di diffusione risulta alta. Fa eccezione il copolimero PPT-PNT20, per il quale la curva  $G-T_c$  presenta un andamento a campana. Per quanto riguarda l'andamento di  $G$  con la composizione, si

osserva una diminuzione della velocità di crescita sferulitica all'aumentare del contenuto di unità NT, in perfetto accordo con i risultati ottenuti dalle misure calorimetriche.

### 3.2.5.2.2.1. Morfologia

Come provato dai numerosi esempi riportati in letteratura, sono tanti i polimeri che cristallizzano con una morfologia sferulitica, caratterizzata da un alto grado di birifrangenza ed eventualmente da cerchi concentrici di estinzione. Di questi polimeri fa parte il PPT che è in grado di formare facilmente grandi sferuliti e con bandature relativamente larghe. Come documentato in letteratura<sup>29</sup>, a variazioni della temperatura di cristallizzazione corrispondono variazioni morfologiche: in particolare, a  $T_c$  estremamente alte si forma una struttura di forma ellittica o assiolitica, mentre a  $T_c$  relativamente basse si formano sferuliti. Hong e al.<sup>29</sup> attribuiscono tali cambiamenti morfologici ai seguenti passaggi di regime dal I→II→III, benché non sia ancora chiaro se il regime della nucleazione sia o meno responsabile della formazione di sferuliti con bandature. Nel regime II le velocità di nucleazione e di accrescimento sono paragonabili e questa condizione favorisce la formazione di lamelle ben impaccate, necessarie per una buona crescita della sferulite. D'altra parte, nel regime III, la velocità di accrescimento prevale su quella di nucleazione e così si formano lamelle con molti difetti, che compromettono la struttura della sferulite. Secondo alcune teorie, la formazione di sferuliti con bandature è dovuta al twist lamellare durante la crescita<sup>30</sup>, e ciò implica che i cerchi estinzione concentrica sono favoriti dalla presenza di lamelle ben impaccate. Di conseguenza, quando si formano strutture lamellari distorte, come accade nel regime III, e sferuliti imperfette, nel regime I, è difficile che si verifichi un twist periodico e quindi crescano sferuliti con spaziature.

Per quanto riguarda le variazioni di morfologia osservate nei copolimeri oggetto del presente studio, in Fig. 18 sono riportate, a titolo d'esempio, le micrografie ottiche del PPT-PNT5 cristallizzato isotermicamente a varie  $T_c$ . Come si può notare, le sferuliti cresciute a  $T_c$  relativamente basse presentano la tipica croce maltese; al crescere della  $T_c$  si formano sferuliti con spaziature e, a temperature ancora più alte, strutture a forma di fiore con i bordi piuttosto frastagliati. Il PPT-PNT5 mostra, dunque, un comportamento simile al PPT, con la sola differenza che i cambiamenti di morfologia avvengono a temperature più basse rispetto a quelle dell'omopolimero di riferimento. Il copolimero PPT-PNT10 segue lo stesso andamento del PPT e del PPT-PNT5, anche se i cambiamenti di morfologia si manifestano a  $T_c$  diverse. Nel caso del copolimero contenente il 20% di unità NT, invece, la formazione di sferuliti con bandature non viene mai riscontrata. Probabilmente, in questo caso il regolare impaccamento delle catene del PPT diventa così difficile,

a causa dell'alto contenuto di co-unità che devono essere rigettate, che si sviluppano lamelle talmente disordinate e piene di difetti da precludere la formazione di bandature.

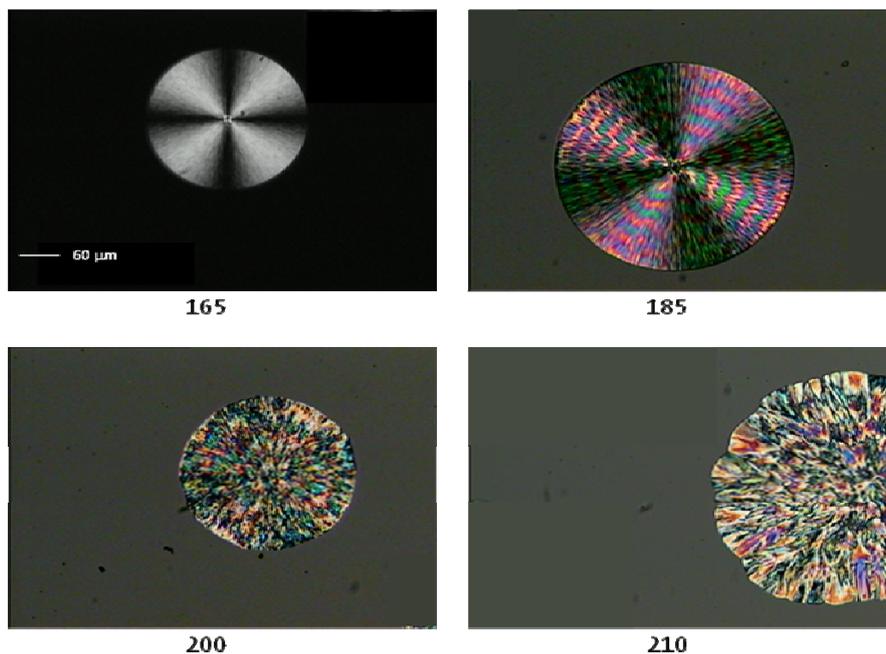


Figura 18. Micrografie ottiche del copolimero PPT-PNT5, cristallizzato isotericamente alle  $T_c$  indicate.

In analogia a quanto trovato per l'omopolimero PPT<sup>13,29</sup>, nei copolimeri in esame è stato riscontrato un aumento della distanza circolare tra le bande contigue, indicata con  $S$ , all'aumentare della temperatura di cristallizzazione (si veda Figura 19).

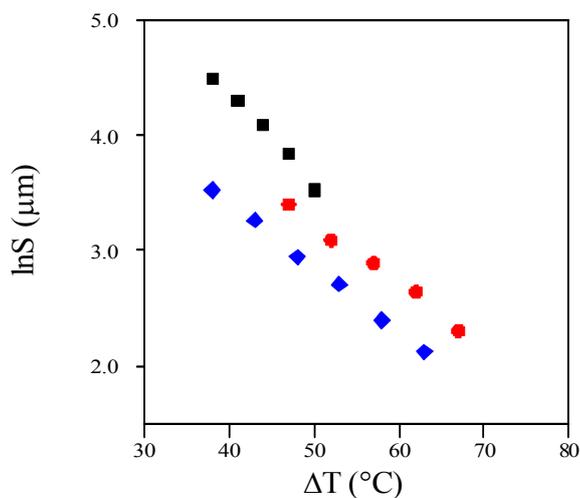


Figura 19.  $S$  in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) per: PPT (■)<sup>13</sup>; PPT-PNT5 (●); PPT-PNT10 (◆).

La spaziatura delle bande (S) è stata trovata anche dipendere dalla composizione ed in particolare, si è riscontrato che S diminuisce regolarmente all'aumentare della quantità di co-unità presente. Una possibile causa del fenomeno osservato potrebbe consistere nello stress indotto sulla superficie delle lamelle dall'espulsione delle unità comonomeriche non-cristallizzabili. Ne consegue che l'intervallo di tempo durante il quale la lamella subisce un twist rispetto alla direzione di crescita si accorcia.

Un andamento analogo è già stato riscontrato in letteratura per altri sistemi copolimerici a base di poliesteri e poliammidi<sup>31,36</sup>.

### 3.4. Dewetting

Durante il periodo di permanenza presso il CSIS di Madrid, sono stati esaminati, tramite microscopia a forza atomica, film sottili di PPT su lastre di silicio. Come mostrato dalle immagini riportate in Fig. 20, dove sono chiaramente evidenti zone di materiale a densità disomogenea, i film sottili di PPT subiscono dewetting.

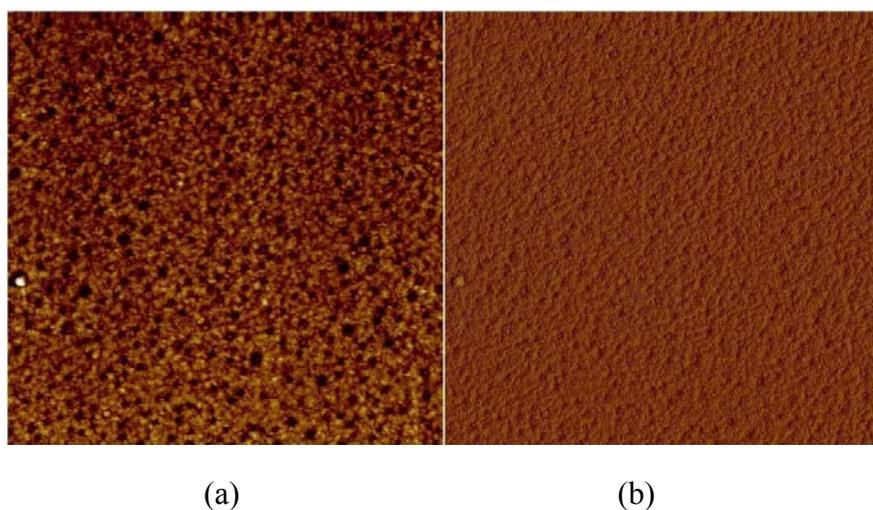


Fig. 20. Micrografia di un film sottile di PPT su silicio, ottenuta mediante AFM. (a) topografia; (b) fase.

Tale risultato è confermato dal calcolo della costante di Hamaker (vedi Parte Sperimentale):

$$A_{sma} = 19 \times 10^{-10} [19 \times 10^{-10} - (6.5 \times 10^{-10})] = 237.5 \times 10^{-20} \text{ J}$$

dove:

$$\gamma_n = 1/11(4\gamma_{CH} + 3\gamma_{CH_2} + 2\gamma_{CC} + 2\gamma_{COO}) = 1/11(4 \times 63.3 + 3 \times 30.8 + 2 \times 104.0 + 2 \times 74.8) = 63.93 \text{ mJ/m}^2$$

$$A_{mm,PPT} = 24 \times \pi \times 63.93 \times (0.2 \times 10^{-9})^2 = 19 \times 10^{-20} \text{ J}$$

con  $A_{ss, SiO_2} = 6.5 \times 10^{-20}$  J

Come si può notare, in effetti  $A_{sma} > 0$  e quindi il film di PPT su silicio è metastabile e di conseguenza soggetto a dewetting.

#### 4. Conclusioni

Il lavoro di ricerca ha portato ad ottenere risultati di notevole interesse applicativo. La sostituzione dei due atomi di idrogeno del gruppo metilenico in posizione  $\beta$  rispetto al gruppo estereo della sub-unità glicolica con due gruppi metilici cambia significativamente alcune significative proprietà termiche. In particolare:

- ✓ La stabilità termica, proprietà cruciale durante la fase di lavorazione di un polimero, migliora;
- ✓ La temperatura di transizione vetrosa aumenta;
- ✓ La capacità a cristallizzare è drasticamente ridotta.

I risultati possono essere ricondotti alle maggiori dimensioni del gruppo  $-CH_3$  rispetto all'idrogeno. Per quanto concerne i copolimeri, la composizione si è rivelata parametro chiave nella modulazione delle proprietà del materiale finale. I risultati più salienti possono essere così riassunti:

- ✓ Possibilità di ottenere materiali con un ampio spettro di valori di  $T_g$  e  $T_m$  e quindi con proprietà fisiche diverse;
- ✓ Possibilità di abbassare la velocità di cristallizzazione a piacere cambiando la composizione;
- ✓ Possibilità di modificare in modo mirato la morfologia della fase cristallina.

## 5. Bibliografia

1. Plage B., Schulten H.R., *Macromolecules*, **1990**, 23 (10), 2642.
2. Manderkern L., *Crystallization of polymers*. McGraw-Hill: New York, **1954**.
3. Manderkern L., *Comprehensive polymer science*. In: Allen G, Bevington JC, Ed.; Pergamon Press: Oxford, **1989**, 2, 11.
4. Pyda M., Boller A., Grebowicz J., Chuah H., Lebedev B.V., Wunderlich B., *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, **1998**, 36 (14), 2499.
5. Desborough I.J., Hall I.H., Neisser J.Z., *Polymer*, **1979**, 20 (5), 545.
6. Poulin-Dandurand S., Pérez S., Revol J.F., Brisse F., *Polymer*, **1979**, 20 (4), 419.
7. Dangseeyun N., Srimoaoon P., Supaphol P., Nithitanakul M., *Thermochimica Acta*, **2004**, 409 (1), 63.
8. Srimoaoon P., Dangseeyun N., Supaphol P., *Eur Polym J*, **2004**, 40 (3), 599.
9. Wu T.M., Lin Y.W., *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, **2004**, 42, 4255.
10. Whinfield J.R., Dickson J.T., *Brit Patent 578*, 079, June 14, **1980**.
11. Fakirov S., Fisher E.W., Schmidt G.F., *Macromol Chem Macromol Chem Phys*, **1975**, 176 (8), 2459.
12. Tashiro K., Nakai Y., Kobayashi M., Tadokoro H., Tanaka T., Yoda K., *Macromolecules*, **1980**, 13 (1), 137.
13. Sisti L., Finelli L., Lotti N., Berti C., A. Munari, *e-Polym*, **2003**, 054.
14. Legras R., Dekoninck J.M., Vanzielegheem A., Mercier J.P., Nield E., *Polymer* **1986**, 27 (1), 109.
15. Holdsworth P. J., Turner-Jones A., *Polymer*, **1971**, 12, 195.
16. Righetti M. C., Munari A., *Macromol Chem Phys*, **1997**, 198, 363.
17. Chung J. S., Cebe P., *Polymer*, **1992**, 33, 2312.
18. Marand H., Alizadeh A., Farmer R., Desai R., Velikov V., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3392.
19. Lemstra P. J., Schouten A. J., Challa G., *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **1974**, 12, 1565.
20. Blundell J., Osborn B. N., *Polymer*, **1983**, 24, 953.
21. Lee Y., Porter R. S., *Macromolecules*, **1989**, 22, 1756.
22. Rim P. B., Runt J. P., *Macromolecules*, **1984**, 17, 1520.
23. Wunderlich B., *Macromolecular Physics*; Academic: NY, **1980**; Vol. 2 e 3.
24. Li B., Yu J., Lee S., Ree M., *Polymer*, **1999**, 40, 5371.
25. Avrami M., *J Chem Phys*, **1941**, 9, 177.

26. Wunderlich B., *Pure Appl Chem*, **1995**, 67, 1919.
27. Huang J. M., Chang F.C., *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, **2000**, 38, 934.
28. Wu P. L., Woo E. M., *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, **2002**, 40, 1571.
29. Hong P.D., Chung W.T., Hsu CF, *Polymer*, **2002**, 43, 3335.
30. Ho R.M., Ke K.Z., Chen M., *Macromolecules*, **2000**, 33, 7529.
31. Keith H.D., Padden F.J., Russell T.P., *Macromolecules*, **1989**, 22, 666.
32. Pizzoli M., Scandola M., Ceccorulli G., *Macromolecules*, **1994**, 27, 4755.
33. Xing P., Dong L., An Z.F., Avella M., Martuscelli E., *Macromolecules*, **1997**, 30, 2726.
34. Finelli L., Sarti B., Scandola M., *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **1997**, A34, 13.
35. Gazzano M., Focarete M.L., Riekel C., Scandola M., *Biomacromolecules*, **2000**, 1, 604.
36. Finelli L., Siracusa V., Lotti N., Munari A., *Polym Eng Sci*, **2002**, 42 (11), 2137.

## **POLI(PROPILENE DICARBOSSILATI) ALIFATICI: EFFETTO DELLA LUNGHEZZA DI CATENA SULLE PROPRIETA'**

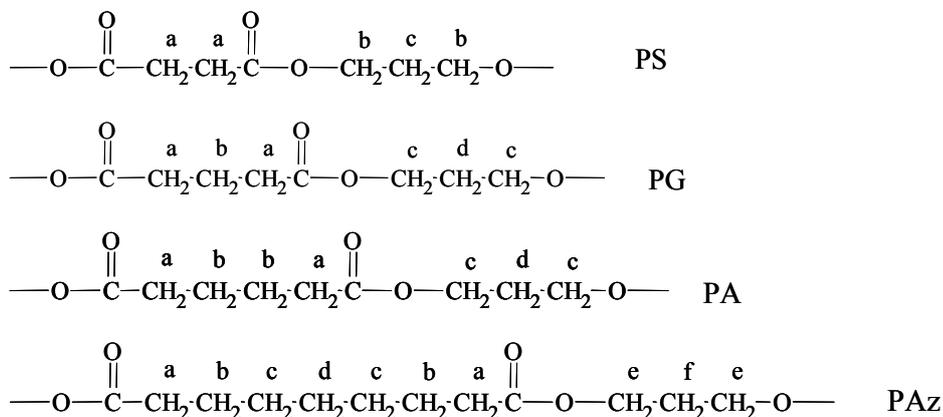
In questi ultimi anni la ricerca di nuovi materiali polimerici ha subito un notevole impulso in seguito alla necessità di dare soluzione ad alcuni problemi urgenti causati dal grande sviluppo dell'industria chimica. Infatti, l'uso non ben ponderato che è stato fatto delle materie plastiche ha causato l'insorgere di gravi problemi di impatto ambientale. In questo contesto, una maggiore sensibilità ai problemi di inquinamento ha portato ad un interesse crescente nei confronti dei polimeri biodegradabili. In particolare, attualmente, un notevole impegno sia a livello di investimenti che di ricerca è rivolto all'individuazione ed allo studio di nuovi materiali polimerici che posseggano sia le caratteristiche di biodegradabilità e biocompatibilità sia quelle dei polimeri tradizionali, prima fra tutte la facilità di lavorazione. In quest'ambito, rivestono una notevole importanza i poliesteri alifatici caratterizzati da un'elevata biodegradabilità. All'interno di questa classe, risultano particolarmente innovativi quelli ottenuti utilizzando come glicole 1,3-propandiolo. Infatti, solo recentemente sono stati realizzati processi per il suo ottenimento ad elevata purezza ed a basso costo. In quest'ottica, si è ritenuto interessante procedere alla sintesi di una serie di nuovi poliesteri alifatici a base di 1,3-propandiolo caratterizzati da un diverso numero di gruppi metilenici per unità ripetitiva. I campioni oggetto del presente studio sono stati caratterizzati dal punto di vista molecolare e dal punto di vista termico e dielettrico, allo scopo di individuare correlazioni proprietà-struttura.

### **1. Sintesi e caratterizzazione molecolare**

Il poli(propilene succinato) (PPS), il poli(propilene glutarato) (PPG), il poli(propilene adipato) (PPA) e il poli(propilene azelato) (PPAz) sono stati sintetizzati secondo la classica procedura di policondensazione in massa a due stadi, partendo dall'appropriato dimetilcarbossilato e 1,3-propandiolo, in un rapporto molare di 1:2, e usando come catalizzatore il  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (circa 0.2 g/kg di polimero). Analogamente a quanto descritto per i sistemi precedentemente discussi, la sintesi è stata condotta in un reattore da 250 mL immerso in un bagno di olio siliconico termostato e tenuto in agitazione mediante un agitatore meccanico. Sia la temperatura che il torque sono stati continuamente monitorati. La prima fase è stata condotta sotto flusso di argon, ad una temperatura di 190°C, per circa due ore: tale stadio è stato interrotto, quando circa il 90% della quantità teorica di metanolo è stato distillato; durante la seconda fase, condotta sotto vuoto dinamico di circa 0.1

mbar, la temperatura è stata portata a 230°C e mantenuta a questo valore fino al raggiungimento di un valore costante del torque.

Le unità monomeriche dei poli(propileni dicarbossilati) sintetizzati sono riportate di seguito:



A temperatura ambiente tutti i poliesteri preparati sono trasparenti e di colore giallo chiaro, ad eccezione del PPAz, che è opaco. Tutti i campioni presentano una buona solubilità a temperatura ambiente nei più comuni solventi organici, come cloroformio, diclorometano, tetracloroetano, ecc. Prima della caratterizzazione, tutti gli omopolimeri sono stati purificati tramite dissoluzione in cloroformio e precipitazione in metanolo freddo, filtrati, e mantenuti a temperatura ambiente sotto vuoto per una notte, in modo da eliminare i residui di solvente. I poliesteri così purificati si presentano come polveri bianche. In Tabella 1 sono riportati i dati relativi alla caratterizzazione molecolare e termica.

Tabella 1. Dati di caratterizzazione molecolare e termica.

Polimeri	$M_n$	$T_{id}$ (°C)	1 <sup>st</sup> scan				2 <sup>nd</sup> scan			
			$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
PPS	36,400	361	-27	0.34	44	40	-29	0.66	-	-
PPG	43,500	374	-47	0.21	54	59	-49	0.62	-	-
PPA	31,200	340	-52	0.37	40	49	-54	0.61	-	-
PPAz	36,000	380	-52	0.07	57	78	-57	0.23	49	46

Prima di tutto, notiamo come tutti i polimeri siano caratterizzati da pesi molecolari significativamente più alti rispetto a quelli di analoghi poliesteri sintetizzati precedentemente da altri gruppi<sup>1</sup>. Ciò indica un buon controllo delle condizioni di sintesi. La struttura chimica è stata determinata tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. In tutti i casi, gli spettri confermano la struttura, indicando che non si sono verificate reazioni secondarie durante la sintesi. Di seguito sono riportati

i valori di chemical shift ( $\delta$ , ppm) con l'attribuzione dei segnali ai diversi protoni dell'unità monomerica (vedi strutture chimiche): PPS:  $\delta$  1.95 (quin,  $2H^c$ ),  $\delta$  2.60 (s,  $4H^a$ ),  $\delta$  4.16 (t,  $4H^b$ ); PPG:  $\delta$  1.91 (quin,  $2H^b$ ),  $\delta$  1.94 (quin,  $2H^d$ ),  $\delta$  2.35 (t,  $4H^a$ ),  $\delta$  4.12 (t,  $4H^c$ ); PPA:  $\delta$  1.64 (quin,  $4H^b$ ),  $\delta$  1.92 (quin,  $2H^d$ ),  $\delta$  2.26 (quin,  $4H^a$ )  $\delta$  4.15 (t,  $4H^c$ ); PPAz:  $\delta$  1.32 (m,  $6H^{cd}$ ),  $\delta$  1.60 (m,  $4H^b$ ),  $\delta$  1.96 (quin,  $2H^f$ ),  $\delta$  2.29 (m,  $4H^a$ ),  $\delta$  4.14 (t,  $4H^c$ ).

## 2. Caratterizzazione termica

### 2.1. Analisi DSC

La caratterizzazione dei campioni è proseguita sottoponendoli ad analisi termogravimetrica e calorimetrica.

Lo studio della stabilità termica è stato condotto sia in aria che in azoto. La Fig. 1 mostra le curve termogravimetriche dei campioni analizzati in atmosfera d'azoto.

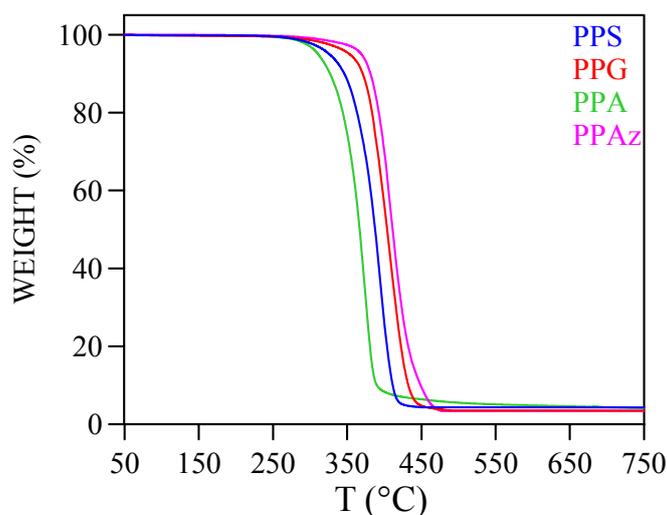


Fig. 1. Curve termogravimetriche in atmosfera d'azoto (10 °C/min).

Come si può notare, in tutti i casi la perdita di peso avviene praticamente in un unico stadio e non è totale: le curve sono, infatti, caratterizzate da un residuo che è lo stesso per tutti i campioni e pari al 5%. Inoltre, come evidenziato dalle temperature di inizio decomposizione,  $T_{id}$  (340-380°C), riportate in Tab. 1, tutti i poliesteri in esame hanno una buona stabilità termica. Ciononostante, è evidente un effetto della struttura chimica sulla stabilità termica del polimero. Come noto, i poliesteri alifatici subiscono reazioni di depolimerizzazione con formazione di composti ciclici contenenti uno o più gruppi esterei: questa reazione viene utilizzata per la sintesi di varie sostanze. A temperature più alte, diventano operativi altri processi di decomposizione, consistenti in

meccanismi di rottura dei gruppi esterei e di eliminazione ciclica che in genere portano alla formazione di gruppi vinilici e carbossilici; è stata proposta anche un meccanismo di scissione che presuppone la formazione di un intermedio a quattro-centri con formazione di gruppi chetenici<sup>2</sup>. Come riportato in letteratura<sup>3</sup>, il principale meccanismo di degradazione dei poliesteri dipende prevalentemente dalla lunghezza della sub-unità diolica, l'influenza della parte acida essendo meno importante. In particolare, il meccanismo che coinvolge tale sub-unità consiste in un'eliminazione ciclica che porta alla formazione di gruppi vinilici e carbossilici<sup>3</sup>. Nel caso dei poliesteri esaminati, la differente stabilità termica non può essere spiegata sulla base di questo meccanismo: tutti i campioni sintetizzati contengono infatti la stessa sub-unità diolica. La diversa stabilità deve quindi essere attribuita a meccanismi di degradazione che coinvolgono la parte acida. Prima di tutto, bisogna considerare che l'introduzione di gruppi estere all'interno della molecola di polietilene riduce la stabilità termica. L'effetto è proporzionale alla concentrazione di gruppi -COO- all'interno della catena polimerica. Non sorprende quindi che il PPAz sia il più stabile tra i campioni studiati e che il PPG abbia una stabilità maggiore rispetto al PPS. Un comportamento anomalo è mostrato dal PPA che risulta essere il polimero meno stabile di tutti. Recentemente, Schulten e al.<sup>3</sup> hanno studiato diversi poliesteri alifatici tramite spettrometria di massa (MALDI) con lo scopo di valutare i meccanismi di degradazione generale dei poliesteri. Gli Autori analizzano in particolar modo il PPS e il PPA: per quanto riguarda il PPS, i prodotti principali di degradazione evidenziati sono la propionaldeide e l'anidride succinica; nel caso del PPA, invece, vengono identificati tre prodotti di degradazione, il butirrodichetene, il ciclopentanone e un'anidride ciclica a sette membri. Va sottolineato il fatto che il dichetene non si forma per nessuno degli altri polimeri analizzati. Inoltre, i risultati ottenuti da Schulten<sup>3</sup> hanno evidenziato che solo la sub-unità acida adipica porta alla formazione di una molecola di ciclopentanone, che, essendo un composto ciclico a cinque membri, è molto stabile. Nel caso del PPS e del PPG invece, dovrebbero formarsi, mediante un meccanismo analogo, composti ciclici formati rispettivamente da tre e da quattro atomi (ciclopropanone e ciclobutanone, molto meno stabili). Non è dunque sorprendente la minore stabilità del PPA rispetto al PPS ed al PPG.

La caratterizzazione dei campioni è proseguita sottoponendoli ad analisi calorimetrica. Il peso molecolare elevato e comparabile di tutti i campioni in esame permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche. Dato che il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla sua precedente storia termica, si sottolinea che i risultati delle prove calorimetriche riportati di seguito si riferiscono a prime scansioni dopo permanenza a temperatura ambiente per sei mesi ed anche a seconde scansioni dopo raffreddamento veloce dallo stato fuso. Le curve calorimetriche relative a tali trattamenti termici sono riportate in Figura 2 e i relativi dati in Tabella 1. Tutti i

campioni esaminati risultano materiali semicristallini, come evidenziato dalle relative curve calorimetriche caratterizzate da una variazione endoterma della linea di base associata alla transizione vetrosa e da una cospicua endoterma di fusione.

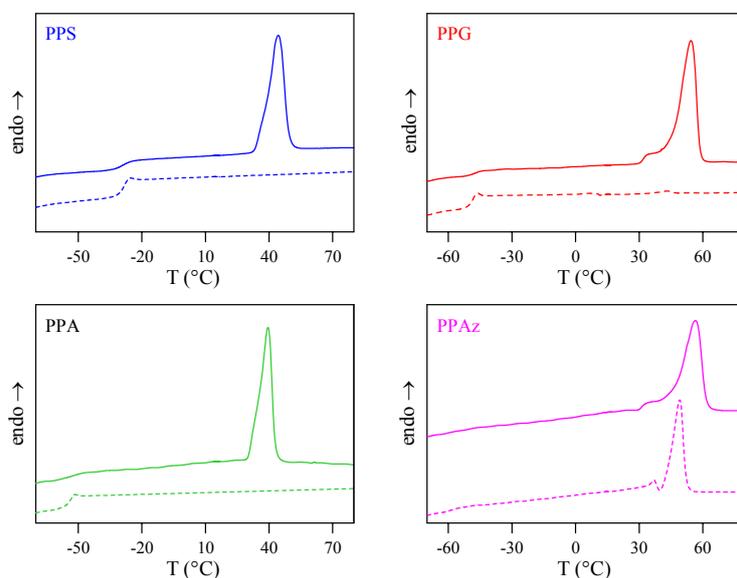


Figura 2. Prima scansione (curve a tratto continuo) e seconda scansione dopo quenching del fuso (curve tratteggiate) (velocità di scansione 20°C/min).

Il comportamento di fase cambia dopo raffreddamento veloce dallo stato fuso: il PPS, il PPG e il PPA risultano in uno stato completamente amorfo, come evidenziato dalle corrispondenti curve calorimetriche caratterizzate esclusivamente da una variazione endotermica della linea di base associata alla transizione vetrosa; il PPAz, al contrario, è semicristallino anche dopo tempra. La curva DSC ad esso relativa, è infatti caratterizzata da una variazione endotermica della linea di base associata alla  $T_g$  seguita da un picco di fusione a più alta temperatura. Questo risultato dimostra che il PPAz è caratterizzato da una velocità di cristallizzazione più alta rispetto agli altri campioni sintetizzati e, a differenza di questi ultimi, non può essere congelato nello stato amorfo per rapido raffreddamento del fuso.

In Figura 3 sono riportati i valori di  $T_g$  and  $T_m$  per i polimeri in esame, in funzione del numero di gruppi metilenici della subunità acida.

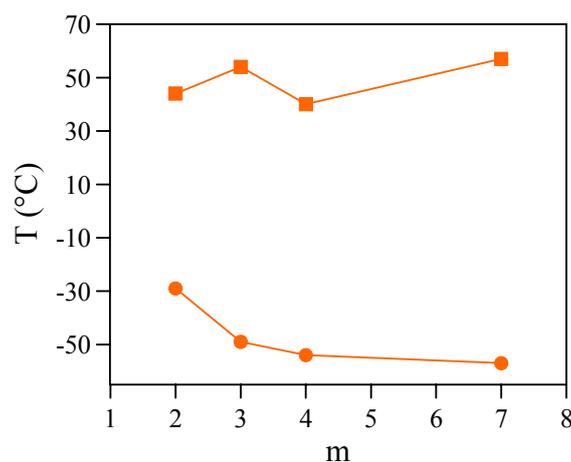


Fig. 3. Temperature di fusione (■) e di transizione vetrosa (●) dei poli(propilene dicarbossilati) in funzione del numero di gruppi metilenici presenti nella sub-unità acida (m).

Come si può notare, sia i valori di  $T_g$  che di  $T_m$  dipendono dalla struttura chimica delle macromolecole: l'andamento della temperatura di fusione è caratterizzato da un effetto pari-dispari, mentre la temperatura di transizione vetrosa diminuisce regolarmente all'aumentare del numero di gruppi metilenici presenti nell'unità ripetitiva. Per quanto concerne la  $T_m$ , si potrebbe prevedere che i polimeri contenenti catene alifatiche più lunghe, quindi più flessibili, cristallizzino più rapidamente e fondano a temperature più basse. Tuttavia, la flessibilità di catena non è l'unico parametro da tenere in considerazione. Si può notare come i poliesteri con un numero pari di atomi di carbonio per unità ripetitiva, PPG e PPAz, con rispettivamente 8 e 12 atomi di carbonio, fondano a temperature più alte rispetto a PPS e a PPA, che sono caratterizzati da un numero dispari di atomi di carbonio (rispettivamente 7 e 9). Ciò conferma che per spiegare questo andamento bisogna considerare non solo la flessibilità, ma anche la struttura cristallina e la conformazione delle catene. Se limitiamo il confronto a PPS e PPA, entrambi contenenti un numero dispari di atomi di carbonio per unità ripetitiva, è possibile notare come la temperatura di fusione diminuisca al crescere della lunghezza della catena alifatica, come previsto sulla base della maggiore flessibilità di catena. Al contrario, se consideriamo le  $T_m$  dei due polimeri con numero pari di atomi di carbonio, PPG e PPAz, notiamo un andamento opposto: i valori di  $T_m$  aumentano con la lunghezza della catena. Questo risultato può essere interpretato come una tendenza del polimero ad adottare la conformazione cristallina del polietilene (PE), e quindi a raggiungere la sua temperatura di fusione. I gruppi estere si comportano come difetti nella struttura del PE: la  $T_m$  aumenta quindi all'aumentare del numero di gruppi metilenici che si frappongono tra due gruppi estere consecutivi. L'andamento dei valori di  $T_g$  può essere spiegato, invece, esclusivamente sulla base dell'aumento della flessibilità di catena: quanto maggiore è il contenuto di gruppi  $-(CH_2)-$ , tanto minore sarà la

quantità dei più rigidi gruppi esterei (-O-CO-). Di conseguenza, la catena polimerica risulta più flessibile e quindi il polimero avrà una  $T_g$  più bassa.

## 2.2. Analisi WAXS

Sono stati condotti anche degli esperimenti di diffrazione di raggi X a temperatura ambiente, al fine di studiare la struttura della fase cristallina presente in questi polimeri e correlarla alla struttura chimica. I diffrattogrammi del PPS, PPG, PPA e PPAz sono riportati in Fig. 4.

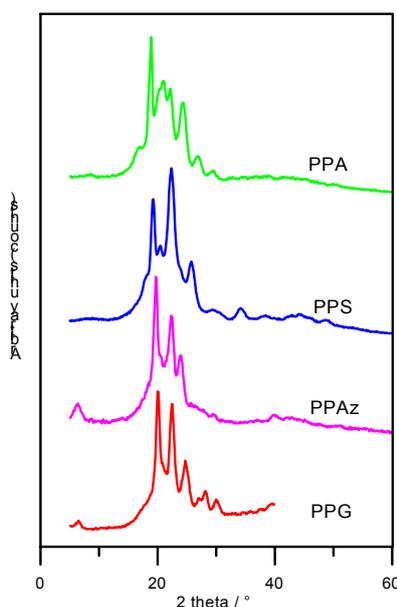


Fig. 4. Raggi-X ad alto angolo dei poli(propilene dicarbossilati).

L'unico spettro diffrattometrico già riportato in letteratura è quello del PPS<sup>1</sup>: il profilo da noi ottenuto è molto simile a quello pubblicato. Per quanto riguarda il PPA, è possibile vedere come il suo spettro XRD sia caratterizzato da intensi riflessi a 19.0, 20.9, 22.2, 24.3° ( $d=0.466, 0.425, 0.401, 0.365$  nm) e da riflessi più deboli a 8.20, 16.9, 26.9, 29.4° ( $d=1.07, 5.24, 3.31, 3.03$ ). Inoltre, è possibile notare che il diffrattogramma del PPA è simile a quello del PPS: entrambi i profili dei due poliesteri contenenti un numero dispari di atomi di carbonio sono caratterizzati da picchi di intensità comparabile, anche se spostati ad angoli più bassi (distanze interplanari maggiori) nel caso del PPA. È quindi ipotizzabile una struttura isomorfa per i due polimeri. Lo stesso andamento si riscontra per i due poliesteri contenenti un numero pari di atomi di carbonio, PPG e PPAz: entrambi gli spettri mostrano un riflesso a basso angolo ( $2\theta = 6.4^\circ$ ) e tre riflessi piuttosto intensi tra 20 e 25 gradi. I picchi del PPAz sono leggermente spostati verso angoli più alti rispetto a quelli del PPG. E'

ipotizzabile dunque un diverso impaccamento per i poliesteri contenenti un numero pari o dispari di atomi di carbonio. Per quanto noto, non ci sono in letteratura dati riguardanti la struttura cristallina del PPG, PPA e PPAz, ad esclusione di alcuni dati riguardanti fibre<sup>3</sup>.

## 2.1.1. Cristallizzazione isoterma

### 2.1.1.1. Comportamento a fusione

Anche per questo sistema, si è ritenuto interessante effettuare uno studio della cinetica di cristallizzazione isoterma a partire dallo stato fuso, dedicando attenzione inoltre al comportamento a fusione. La Fig. 5 mostra le curve calorimetriche del PPS, PPG, PPA e PPAz cristallizzati isotericamente a varie temperature ( $T_c$ ), secondo il trattamento termico descritto nella Parte Sperimentale.

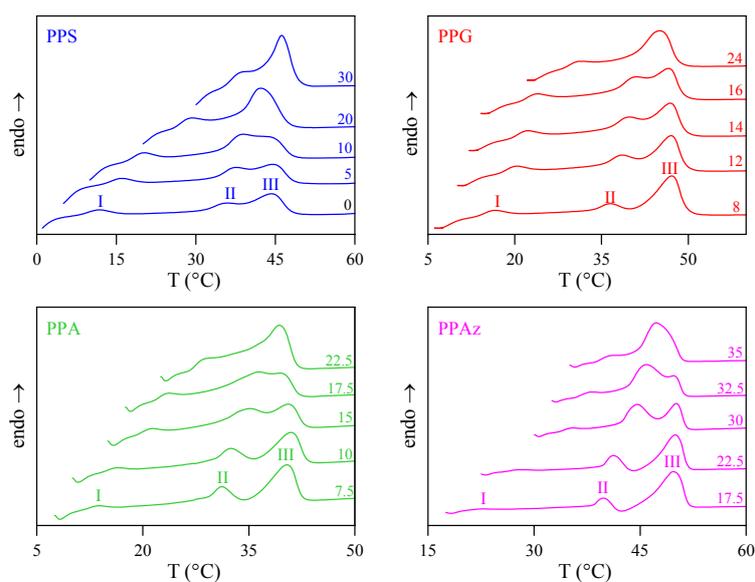


Figura 5. Curve calorimetriche (velocità di riscaldamento: 10°C/min) dopo cristallizzazione isoterma alle  $T_c$  indicate.

Come si può vedere dalla Fig. 5, ancora una volta si riscontra la presenza nelle curve calorimetriche di tre picchi endotermici, contrassegnati sempre con numeri romani (da I a III), in ordine di temperatura crescente. La dipendenza della temperatura di picco dalla temperatura di cristallizzazione è analoga a quella osservata per il sistema copolimerico precedentemente descritto: l'endoterma I si manifesta circa 10°C sopra  $T_c$ ; il picco II cade a temperature più alte e aumenta d'intensità al crescere della temperatura di cristallizzazione; l'endoterma III non cambia di posizione, mentre la sua intensità diminuisce progressivamente al crescere della temperatura di

cristallizzazione  $T_c$ . L'attribuzione dei picchi è perciò identica a quella proposta per il sistema PPT-PNT: in particolare, il picco I può essere considerato il classico “picco di annealing” e può essere associato alla fusione dei cristalli più piccoli sviluppatasi a  $T_c$ , tra quelli più grandi; l'endoterma II è attribuita alla fusione dei cristalli cresciuti isotermicamente a  $T_c$ , secondo un processo di cristallizzazione primaria, in accordo con l'andamento che all'aumentare di  $T_c$  si sviluppano lamelle cristalline più spesse; infine, il picco III è associato alla fusione dei cristalli di stabilità e perfezione maggiore, cresciuti durante il riscaldamento in seguito a riorganizzazione dei cristalli formati inizialmente alla temperatura di cristallizzazione,  $T_c$ . Inoltre, come mostrato in Fig. 6, l'intensità del picco II aumenta al crescere della velocità di riscaldamento, contrariamente al picco III, la cui intensità diminuisce regolarmente.

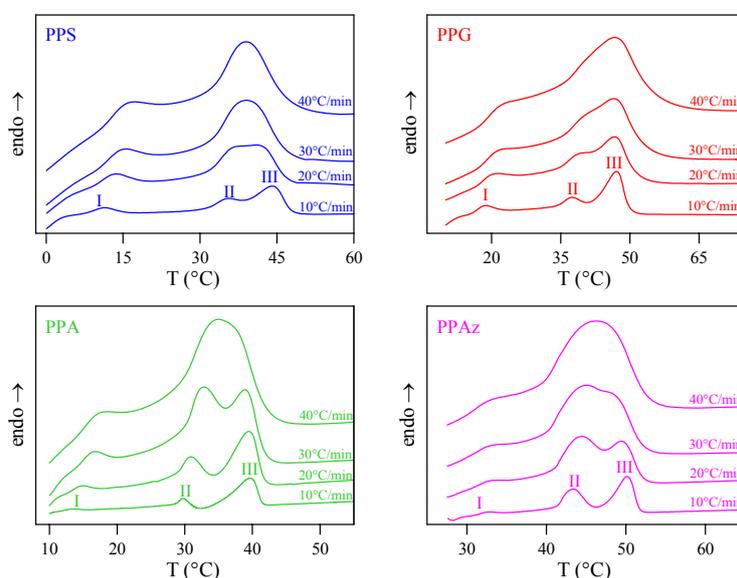


Figura 6. Endoterme di fusione DSC del PPS, PPG, PPA e PPAz acquisite alle velocità di riscaldamento indicate dopo cristallizzazione isoterma rispettivamente a 0°C, 10°C, 10°C and 27.5°C. Le curve non sono state corrette per i cambiamenti del segnale dovuti alle diverse velocità di riscaldamento.

Anche in questo caso, dunque, il fenomeno delle endoterme multiple è stato ricondotto a processi di fusione e ricristallizzazione che avvengono durante la scansione calorimetrica. Una conferma definitiva del verificarsi di tali processi di fusione-ricristallizzazione è stata ottenuta effettuando misure di diffrazione di raggi-X ad alto angolo sui campioni cristallizzati isotermicamente a diverse temperature. In effetti, in tutti i casi, gli spettri WAXS mostrano lo stesso profilo indicando così che i campioni sono caratterizzati dalla stessa struttura cristallina.

Benchè, come noto, le premesse che stanno alla base della Teoria di Hoffman-Weeks siano state pesantemente criticate e si sia dimostrato che tale Teoria sottostimi significativamente il valore di

$T_m^\circ$ , si è deciso di utilizzarla per la sua semplicità e per ricavare dei valori da utilizzare in confronti all'interno della serie, e per calcolare il grado di sottoraffreddamento necessario per poter confrontare le velocità di cristallizzazione. In Fig. 7 sono riportati i valori di  $T_m$  dei picchi II e III in funzione della  $T_c$  per PPS, PPG, PPA e PPAz.

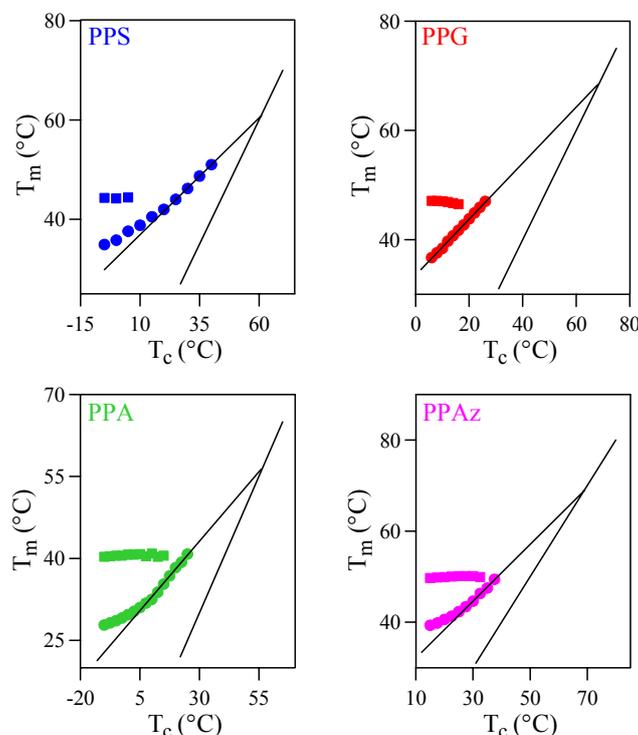


Figura 7. Temperature di picco delle endoterme II (●) e III (■) in funzione della  $T_c$  ed estrapolazione lineare secondo il metodo di Hoffman-Weeks.

Analogamente a quanto osservato nel caso dei copolimeri PPT-PNT, il valore di temperatura corrispondente al picco endotermo II aumenta all'aumentare della temperatura di cristallizzazione, a causa della maggiore perfezione dei cristalli che si formano a temperatura più alta. La deviazione dalla linearità trovata per bassi valori di  $T_c$  è dovuta al processo di riorganizzazione che interessa i cristalli più imperfetti durante il riscaldamento DSC. La costanza del valore di temperatura a cui si manifesta l'endoterma III è caratteristica del materiale parzialmente ricristallizzato in una forma più stabile durante il riscaldamento. Di conseguenza, aumentando la  $T_c$ , i cristalli possono aumentare il loro grado di perfezione fino ad un punto in cui non può più avvenire alcuna riorganizzazione durante la scansione DSC e quindi l'endoterma III scompare. In Figura 6 viene mostrata anche l'extrapolazione dei dati sperimentali alla retta  $T_m=T_c$  che consente di determinare per PPS, PPG, PPA e PPAz un valore di  $T_m^\circ$  pari rispettivamente a 61°C, 67°C, 56°C e 70°C. Per quanto riguarda il PPS, il risultato ottenuto è in ottimo accordo con quello riportato in letteratura<sup>1</sup>. Non sono, invece stati reperiti dati già pubblicati per PPG, PPA e PPAz.

### 2.1.1.2. Cinetica di cristallizzazione

Anche per questo sistema, le cinetiche di cristallizzazione isoterma sono state analizzate utilizzando l'equazione di Avrami. Gli andamenti linearizzati dell'equazione di Avrami per alcune temperature di cristallizzazione del PPA e PPAz sono mostrati in Figura 8.

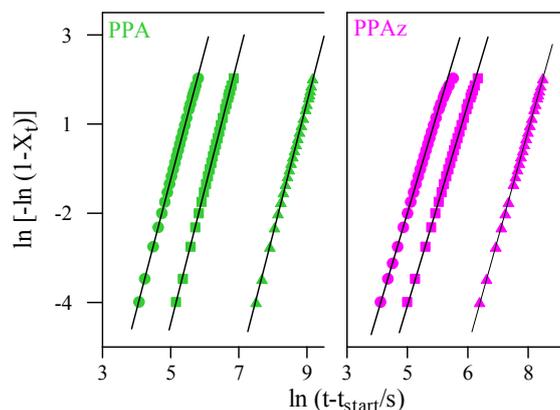


Figura 8. Andamenti linearizzati dell'equazione di Avrami a diverse  $T_c$  per il PPA: (●) 5°C, (■) 12.5°C, (▲) 25°C; PPAz: (●) 27.5°C, (■) 30°C, (▲) 35°C.

Si può notare la presenza in ciascuna curva di due zone con diversa pendenza:  $[\ln(-\ln(1-X_t))]$  varia linearmente con maggiore pendenza nel primo tratto rispetto all'ultimo. Tale deviazione è da attribuire a fenomeni di cristallizzazione secondaria.

In figura non sono graficati i dati relativi al PPS e al PPG, essendo le loro velocità di cristallizzazione troppo lente. Risultati contrastanti sono stati riportati in letteratura da Bikiaris e al.<sup>1</sup> per il PPS. Occorre tuttavia evidenziare che il campione analizzato da questi Autori ha un peso molecolare significativamente più basso ( $M_n=6900$ ) e, come noto, la velocità di cristallizzazione diminuisce considerevolmente al crescere del peso molecolare.

Il tempo di semi-cristallizzazione  $t_{1/2}$ , i valori del parametro  $n$  e della costante cinetica  $k_n$  sono riportati in Tabella 2. Per studiare l'effetto della struttura chimica sulla velocità di cristallizzazione, in Fig. 9 viene riportato il tempo di "mezza cristallizzazione"  $t_{1/2}$ , in funzione del grado di sottoraffreddamento,  $\Delta T$ . Per spiegare l'andamento osservato, occorre ricordare che la formazione dei cristalli è governata da vari fattori: primi fra tutti i requisiti termodinamici, che sono correlati alla simmetria di catena, che permette un regolare impaccamento, e alla presenza di gruppi che stabilizzino i nuclei cristallini tramite forti interazioni intermolecolari; oltre ai fattori termodinamici bisogna considerare anche quelli cinetici, quali la flessibilità e la mobilità delle catene allo stato fuso. In questo caso, la maggiore velocità di cristallizzazione del PPAz rispetto al PPA, può essere spiegata sulla base di una maggiore flessibilità di catena.

Per quanto riguarda l'esponente di Avrami  $n$ , per entrambi i polimeri esso risulta circa uguale a 3 a tutte le temperature di cristallizzazione analizzate (vedi Tab. 2). Ciò indica che il processo di cristallizzazione ha origine da nuclei predeterminati ed è caratterizzato da una crescita sferulitica tridimensionale.

Tabella 2. Parametri cinetici per il PPA e PPAz cristallizzati isotermicamente.

<b>Polimero</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>t<sub>1/2</sub> (min)</b>	<b>n</b>	<b>k<sub>n</sub> (s<sup>-n</sup>)</b>
<b>PPA</b>	-5.0	2.5	2.9	1.2 10 <sup>-05</sup>
	-2.5	2.6	2.8	7.0 10 <sup>-06</sup>
	0.0	2.7	2.7	4.8 10 <sup>-06</sup>
	2.5	2.9	2.9	2.1 10 <sup>-06</sup>
	5.0	3.2	2.9	8.9 10 <sup>-07</sup>
	7.5	3.8	3.0	3.3 10 <sup>-07</sup>
	10.0	4.6	3.0	1.2 10 <sup>-07</sup>
	12.5	6.5	3.0	2.5 10 <sup>-08</sup>
	15.0	8.8	3.0	1.1 10 <sup>-08</sup>
	17.5	14.6	3.0	1.9 10 <sup>-09</sup>
	20.0	21.4	3.0	5.3 10 <sup>-10</sup>
	22.5	41.1	2.8	1.6 10 <sup>-10</sup>
25.0	63.5	3.0	3.6 10 <sup>-11</sup>	
<b>PPAz</b>	20.0	1.8	2.5	1.1 10 <sup>-4</sup>
	22.5	1.9	2.8	2.4 10 <sup>-05</sup>
	25.0	2.4	2.8	4.3 10 <sup>-06</sup>
	27.5	3.4	3.0	2.6 10 <sup>-07</sup>
	30.0	5.7	3.0	3.8 10 <sup>-08</sup>
	32.5	11.7	3.0	1.9 10 <sup>-09</sup>
	35.0	28.1	3.1	5.4 10 <sup>-11</sup>

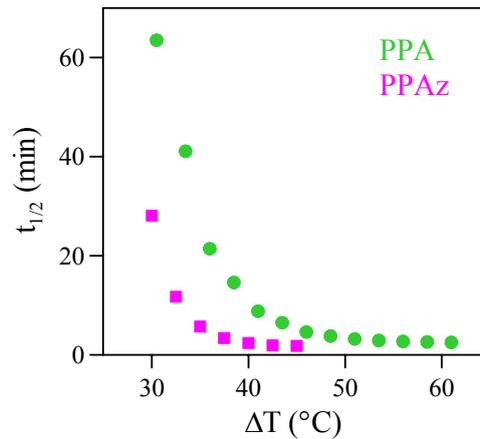


Figura 9: Tempo di semi-cristallizzazione” ( $t_{1/2}$ ) in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) per il PPA e PPAz.

In effetti, misure al microscopio ottico hanno rivelato per i due poliesteri una morfologia di tipo sferulitico. La stessa morfologia è stata evidenziata anche per il PPG (si veda Figura 10).

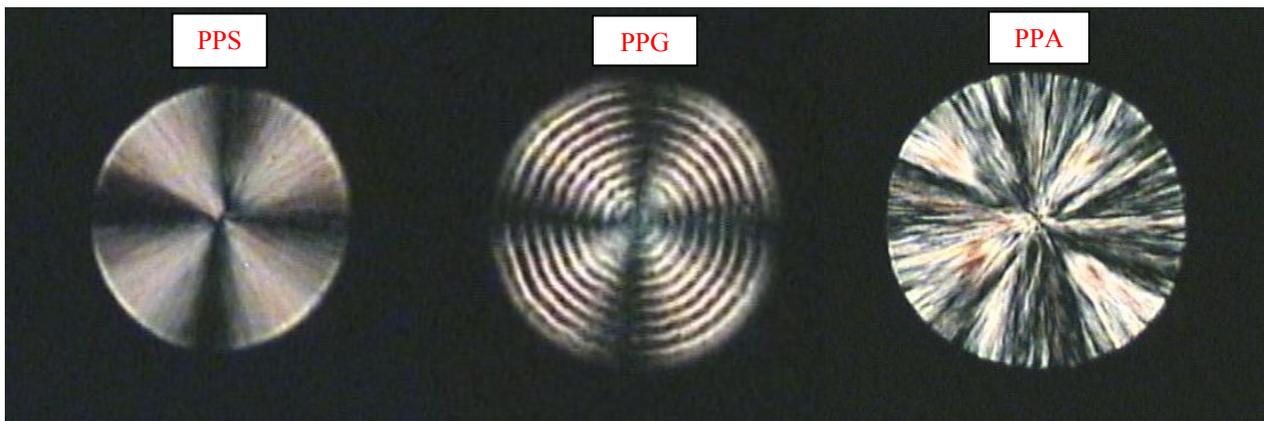


Fig. 10. Micrografie ottiche del PPS, PPG e PPA cristallizzati isotermicamente a 30°C a partire dallo stato fuso.

### 2.1.2. Fase amorfa rigida

Allo scopo di valutare l'esistenza di una fase amorfa rigida nei campioni studiati, occorre calcolare il calore di fusione degli stessi nello stato completamente cristallino. In quest'ottica, è stata esaminata la relazione tra l'incremento di calore specifico a  $T_g$  ed il calore di fusione di campioni con diverso rapporto tra contenuto di fase cristallina ed amorfa. In Fig. 11 sono riportati i valori di  $\Delta H_m$  in funzione dei corrispondenti  $\Delta c_p$ .

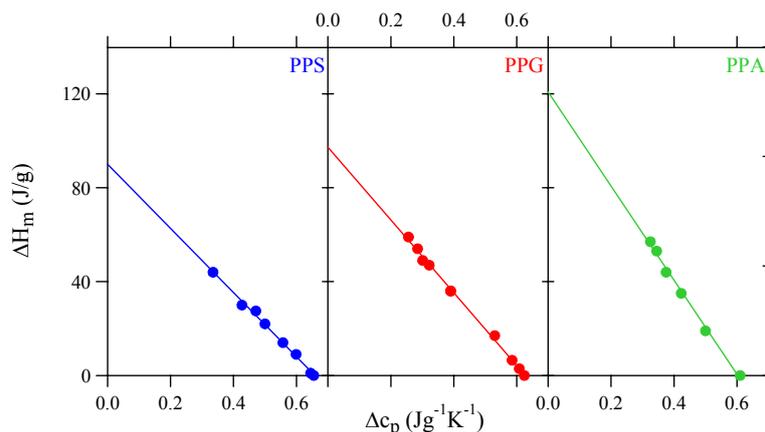


Figura 11.  $\Delta H_m$  in funzione del  $\Delta c_p$  per il PPS, PPG e PPA.

I valori di  $\Delta H_m$  estrapolati a  $\Delta c_p = 0$  risultano rispettivamente pari a 91, 97 e 120 J/g per PPS, PPG e PPA e sono in buon accordo con quelli calcolati con il metodo di van Krevelen basato sui contributi di gruppo<sup>4</sup> (rispettivamente pari a 95, 102 e 124 J/g, per PPS, PPG e PPA). La corrispondenza tra i valori estrapolati dai dati sperimentali e quelli calcolati tramite l'approccio di van Krevelen, permette di escludere l'esistenza di interfase per il PPS, PPG e PPA, contrariamente a quanto si verifica in altri polimeri, quali il poli(butilene tereftalato), il poli(propilene tereftalato) e il poli(etilene tereftalato)<sup>5-7</sup>. Non sono stati riportati dati relativi al PPAz perchè, a causa dell'elevata velocità di cristallizzazione, non è stato possibile ottenere campioni con diverso rapporto cristallino/amorfo.

## 2.3. Analisi DETA

### 2.3.1. Rilassamento dielettrico del PPS e PPA amorfi

Durante uno dei periodi trascorsi presso il CSIC, sono stati analizzati tramite spettroscopia dielettrica il poli(propilene succinato) ed il poli(propilene adipato). In Fig. 12a e 12b è riportata rispettivamente la perdita dielettrica  $\epsilon''$ , in funzione della frequenza e a diverse temperature, per il PPA e il PPS. Innanzitutto, si può notare come nella stessa finestra di frequenze, siano presenti sia il rilassamento  $\alpha$ , a basse frequenze, che il processo  $\beta$ , a frequenze più alte. Come previsto<sup>8</sup>, i processi di rilassamento si manifestano entrambi come massimi in  $\epsilon''$ . Man mano che la temperatura aumenta, la frequenza del massimo della perdita in  $\epsilon''$ ,  $F_{max}$ , si sposta a valori più alti. A basse frequenze, inoltre, i rilassamenti sono caratterizzati da un forte incremento in  $\epsilon''$ , dovuto alla conduttività. L'andamento di  $\epsilon''$  a temperatura costante e frequenza variabile, può essere descritto tramite l'equazione di Havriliak-Negami<sup>8,9</sup>, e il contributo aggiuntivo della conduttività può essere

preso in considerazione aggiungendo il termine:  $-i\sigma/(\epsilon_{vac}\omega^s)$  all'equazione 1, dove  $\sigma$  è legata alla conduttività della corrente elettrica,  $\epsilon_{vac}$  è la costante elettrica nel vuoto, ed  $s$  è un coefficiente che può assumere valori da 0 a 1 in base al meccanismo di conduzione<sup>8,10</sup>. L'interpolazione dei punti sperimentali tramite l'eq.1, è rappresentata in Fig. 12 dalle linee continue e, per la curva a temperatura più bassa, è indicato anche il contributo dei vari processi (linee tratteggiate).

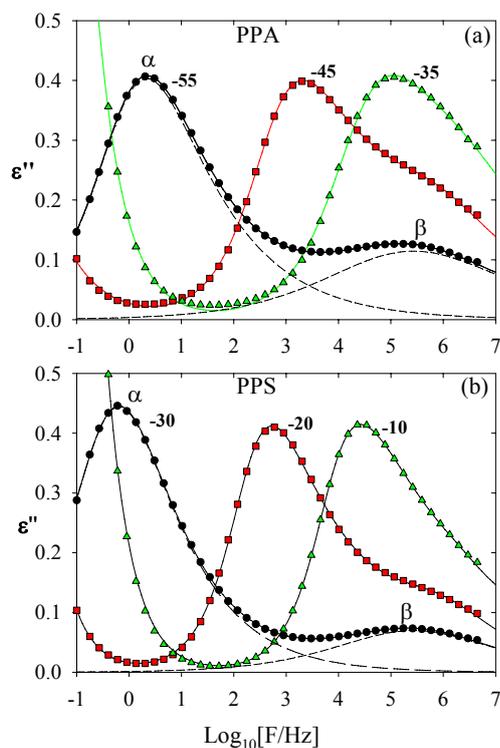


Figura 12. Perdita dielettrica  $\epsilon''$ , del PPA (a) e PPS (b) nello stato amorfo, in funzione della frequenza e a diverse temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ). La deconvoluzione dei rilassamenti  $\alpha$  e  $\beta$ , relativi alla curva a più bassa temperatura, è indicata con linee tratteggiate.

In Fig. 13, inoltre, sono riportati i valori dei parametri dell'eq. 1 in funzione della temperatura. È importante sottolineare che non è necessaria in questo caso l'estrapolazione dei parametri a bassa temperatura, data la coesistenza di entrambi i rilassamenti  $\alpha$  e  $\beta$  nella stessa finestra di misura.

La variazione di  $\Delta\epsilon=\epsilon_0-\epsilon_{\infty}$  per il rilassamento  $\beta$ , tende ad aumentare con la temperatura, sotto  $T_g$ . A temperature più alte, dove i processi  $\alpha$  e  $\beta$  coesistono,  $\Delta\epsilon_{\beta}$  invece diminuisce. Entrambi i poliesteri studiati, PPA e PPS, presentano un rilassamento  $\alpha$  fortemente asimmetrico, come evidenziato anche dal parametro di asimmetria  $c$ , che assume valori minori di 1. Al contrario, il picco  $\beta$ , asimmetrico a basse temperature, diventa simmetrico,  $c=1$ , nella zona di sovrapposizione. Si sono ottenuti risultati qualitativamente simili per altri poliesteri aromatici<sup>8</sup>.

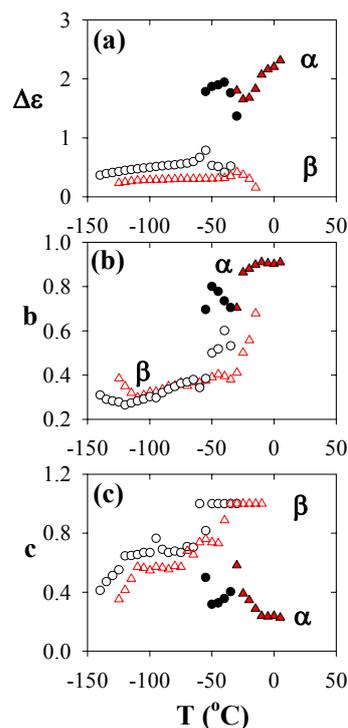


Figura 13. Parametri dell'eq. HN per l'interpolazione dei dati dielettrici di Fig. 11 per: i) rilassamento  $\alpha$  del PPA (●) e del PPS (▲) e ii) rilassamento  $\beta$  del PPA (○) e del PPS (△). (a) energia dielettrica, (b) parametro di ampiezza e (c) parametro di asimmetria.

In Fig. 14 sono riportati i valori del logaritmo di  $F_{\max}$  in funzione dell'inverso della temperatura, relativamente ad entrambi i processi di rilassamento, sia per il PPA che per il PPS.

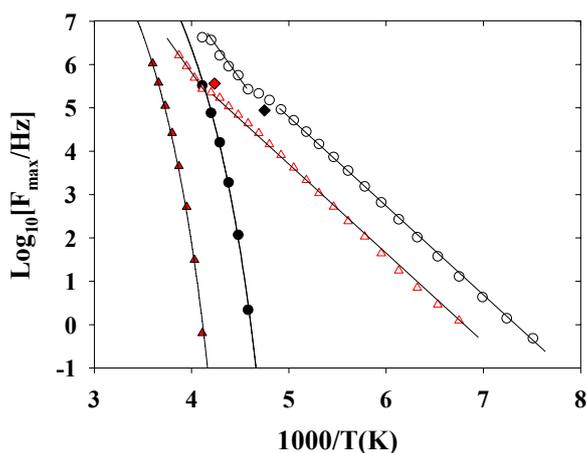


Figura 14.  $\text{Log}_{10}[F_{\max}]$  in funzione dell'inverso della temperatura per i) rilassamento  $\alpha$  del PPA (●) e PPS (▲) e ii) rilassamento  $\beta$  del PPA (○) e PPS (△). Le linee continue per i processi  $\alpha$  risultano dall'interpolazione dei punti sperimentali in accordo all'equazione VFT. Le linee continue per i processi  $\beta$  corrispondono ad un fitting di tipo Arrhenius, dei dati sperimentali. I rombi, (◆) per il PPA e (◆) per il PPS sono stati calcolati secondo il modello del coupling model.

Dal grafico si può notare come i rilassamenti  $\beta$  siano caratterizzati da due andamenti. A temperature più basse, prima che appaia il picco  $\alpha$ , il processo  $\beta$  segue un andamento di tipo Arrhenius, che è tipico di un processo non-cooperativo<sup>8,12</sup>. L'energia di attivazione corrispondente risulta di circa 39.6 KJ/mole per il PPA e 40.8 KJ/mole per il PPS. Questi valori sono tipici dei poliesteri<sup>8,11,12</sup>. Tuttavia sopra  $T_g$ , i valori di  $F_{\max}^\beta$  presentano una pendenza maggiore, a cui è associata una più alta energia di attivazione, rispettivamente pari a 49.7 KJ/mole e 62.6 KJ/mole per il PPA e il PPS. Nel caso del rilassamento  $\alpha$ , che appare in corrispondenza della transizione vetrosa, l'andamento del  $\text{Log}_{10}[F_{\max}]$  in funzione dell'inverso della temperatura può essere descritto tramite l'equazione di Vogel-Fulcher-Tamann (VFT):

$$\tau_{\max} = \tau_0 \exp(DT_0/(T-T_0)) \quad (3)$$

dove  $\tau_{\max} = (2\pi F_{\max})^{-1}$ . I fitting sono stati eseguiti considerando  $\tau_0 = 10^{-14}$ s, valore proposto recentemente<sup>13</sup>. I parametri VFT in questo caso risultano essere:  $D=5.9$ ,  $T_0=181.5$  K per il PPA e  $D=6.3$ ,  $T_0=201.6$  K per il PPS.

### 2.3.1.1. Relazione tra i rilassamenti $\alpha$ e $\beta$ nei campioni amorfi

Il fatto di osservare nella stessa finestra di frequenze di misura e ben risolti i due rilassamenti  $\alpha$  e  $\beta$  permette di determinare in modo univoco i valori di  $F_{\max}$  del picco  $\beta$ , anche alle temperature in cui appare il rilassamento  $\alpha$ . In particolare, la Fig. 14 mostra che la dipendenza del rilassamento  $\beta$  dalla temperatura cambia a temperature sopra  $T_g$ , quando appare il picco  $\alpha$ . Il processo  $\beta$  presenta, infatti, un andamento di tipo Arrhenius sia alle basse che alle alte temperature, ma con una maggiore energia di attivazione sopra  $T_g$ . Questo comportamento indica che  $\beta$  è fortemente influenzato dalla transizione vetrosa e possiede probabilmente un carattere Johari-Goldstein<sup>14</sup>. Sebbene il processo  $\beta$  sia stato da sempre attribuito a moti locali, recenti studi hanno mostrato che può avere un ruolo importante nella transizione vetrosa<sup>14-16</sup>. Johari e Goldstein hanno mostrato<sup>14-16</sup> che il rilassamento  $\beta$  in molecole rigide con un basso peso molecolare può coinvolgere una buona parte dell'intera molecola. In questi casi  $\beta$  è definito come rilassamento di Johari e Goldstein (JG)<sup>17</sup>. Ngai e al. hanno proposto che il tempo di rilassamento del processo JG a  $T_g$ ,  $\tau_\beta(T_g)$ , è correlato al tempo di rilassamento primario,  $\tau_0$ , del coupling model (CM), che è il precursore del rilassamento  $\alpha$ <sup>14-16</sup>, tramite la relazione  $\tau_\beta(T_g) \approx \tau_0$ . Secondo il CM, in corrispondenza della  $T_g$  esiste una relazione tra il tempo di rilassamento del processo  $\alpha$ ,  $\tau_\alpha$ , e il tempo di rilassamento primario data da:

$$\tau_0 = (t_c)^n (\tau_\alpha)^{1-n} \quad (4)$$

dove  $t_c$  è il tempo di crossover del rilassamento, che da indipendente diventa cooperativo, ed è stato stimato essere  $2 \cdot 10^{-12}$  sec tramite esperimenti di scattering di neutroni<sup>18</sup>, mentre  $n$  è legato all'esponente nella funzione di Kohlrausch seguita dalla funzione di correlazione dipolare:

$$\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau_\alpha)^{1-n}\right] \quad (5)$$

Se si assume che il rilassamento primario è legato al processo secondario, come stabilito dall'equazione 4, dovrebbe esistere una stretta relazione tra  $\tau_\alpha$  e  $\tau_\beta$  a  $T_g$ . Questa ipotesi è risultata valida per una grande varietà di sistemi<sup>14-16</sup>, tra cui diversi poliesteri aromatici<sup>19,20</sup>. Nel nostro caso, sono stati calcolati i valori dell'esponente KWW attraverso la Trasformata Inversa di Laplace delle funzioni HN, che descrivono il rilassamento  $\alpha$  del PPA e del PPS rispettivamente a  $T = -55^\circ\text{C}$  e  $T = -30^\circ\text{C}$ ; tali valori sono stati successivamente fittati secondo la relazione KWW nell'intervallo di tempo dei dati<sup>21</sup>. I risultati forniscono valori di  $n$  pari a 0.57 e 0.61 rispettivamente per il PPA e il PPS. Assumendo che i valori di  $n$  siano simili a  $T_g$  e introducendoli nell'eq. 4, con  $\tau_\alpha(T_g) = 100 \text{ s}^{22}$ , è possibile ottenere una stima di  $\tau_0$ . I valori di  $\tau_0$  così ottenuti sono rappresentati in Fig. 14 dai rombi e risultano molto simili al  $\tau_\beta$  sperimentale, sia per il PPS che per il PPA. Questo risultato fornisce un'ulteriore conferma della complessità del rilassamento  $\beta$  e della stretta relazione che c'è tra tale rilassamento e quello  $\alpha$ , come proposto dalla teoria coupling model<sup>20</sup>.

### 2.3.2. Cristallizzazione isoterma del PPA e PPS

L'esperimento è stato condotto secondo le modalità riportate nella Parte Sperimentale.

#### 2.3.2.1. Periodo di induzione

La fig. 15 mostra le curve di  $\epsilon''$  durante le prime fasi dell'esperimento di cristallizzazione isoterma a  $T_c = 25^\circ\text{C}$  per il PPS e  $T_c = -45^\circ\text{C}$  per il PPA. Alla temperatura di misura,  $T = -25^\circ\text{C}$  per il PPS e  $T = -52.5^\circ\text{C}$  per il PPA, entrambi i processi di rilassamento,  $\alpha$  and  $\beta$ , risultano ben risolti e chiaramente visibili all'interno della stessa finestra di frequenze. Lo stato iniziale, amorfo, è caratterizzato da un intenso picco  $\alpha$ , associato ai moti cooperativi di catena<sup>8</sup>, e da un picco meno intenso,  $\beta$ , relativo a movimenti localizzati della catena<sup>8,11,12</sup>. Nei primi stadi della cristallizzazione, il rilassamento  $\alpha$  subisce una diminuzione d'intensità, mentre il rilassamento  $\beta$  rimane pressochè invariato.

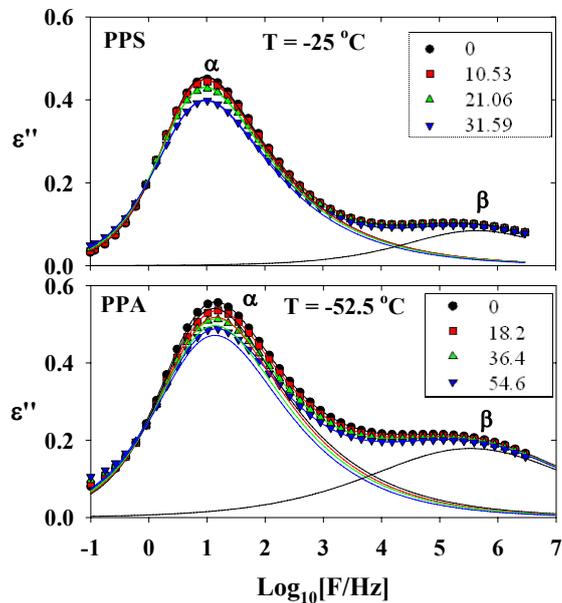


Figura 15. Dati relativi alla perdita dielettrica nel periodo di induzione, a  $T = -25^{\circ}\text{C}$  per il PPS e  $T = -52.5^{\circ}\text{C}$  per il PPA, in funzione della frequenza, dopo cristallizzazione isoterma ( $T_c = 25^{\circ}\text{C}$  per il PPS e  $T_c = -45^{\circ}\text{C}$  per il PPA). Le linee continue rappresentano l'interpolazione dei punti sperimentali secondo il modello di Havriliak-Negami, ed i contributi dei rilassamenti  $\alpha$  e  $\beta$ . Nei riquadri sono riportati i valori del tempo di cristallizzazione relativo alle diverse endoterme.

Le linee continue riportate in Fig. 15 rappresentano l'interpolazione dei punti sperimentali secondo il modello di Havriliak-Negami. Il rilassamento può essere considerato simmetrico ( $c=1$ ) per l'intero processo di cristallizzazione. Come è possibile notare, durante questa prima fase, il rilassamento  $\alpha$  subisce un significativo cambiamento, mentre il picco  $\beta$  può essere ancora descritto dai parametri corrispondenti allo stato iniziale amorfo del campione.

### 2.3.2.2. Processo di cristallizzazione globale

Le Fig. 16 e 17 mostrano, rispettivamente per il PPS e il PPA, l'evoluzione dei rilassamenti dielettrici durante la cristallizzazione, in un tempo successivo al periodo di induzione fino al completamento del processo. A quanto ci risulta, non sono riportati in letteratura altri esempi in cui è possibile seguire simultaneamente sia la dinamica segmentale che quella locale durante un processo di cristallizzazione.

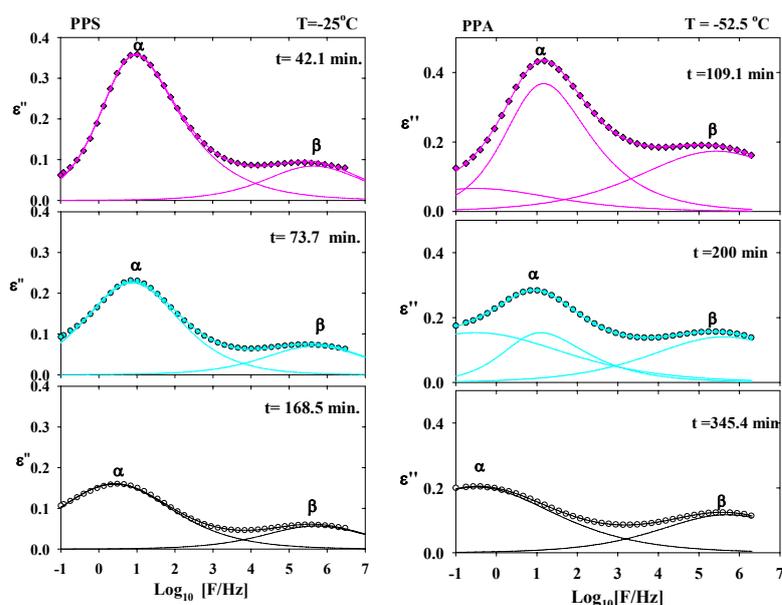


Fig. 16 e 17.  $\epsilon''$  vs. Frequenza a  $T = -25^\circ\text{C}$  per il PPS e  $T = -52.5^\circ\text{C}$  per il PPA, durante la cristallizzazione isoterma (a  $T_c = 25^\circ\text{C}$  per il PPS e a  $T = -45^\circ\text{C}$  per il PPA) a tempi diversi. Le linee continue rappresentano l'interpolazione dei dati sperimentali secondo il modello di Havriliak-Negami.

Come si può notare dalla Figura, dopo la prima fase di induzione, entrambi i picchi  $\alpha$  e  $\beta$  diminuiscono d'intensità con il passare del tempo e, inoltre, la  $F_{\max}$  del rilassamento  $\alpha$  subisce uno spostamento a frequenze più basse. E' l'andamento tipicamente osservato quando si ha cristallizzazione di un polimero<sup>23-28</sup>. Nel caso del PPS, le linee continue rappresentano l'interpolazione dei punti sperimentali secondo l'equazione HN. In questa fase del processo di cristallizzazione, per ottenere un buon fitting dei dati, è necessario variare sia i parametri relativi ad  $\alpha$  che a  $\beta$ . La situazione è simile anche nel caso del PPA, per il quale si assiste anche a un significativo allargamento nella zona a bassa frequenza del picco  $\alpha$  (vedi Fig. 17). Questo effetto già riscontrato nel PET<sup>26,27</sup>, può essere spiegato sulla base di un fenomeno aggiuntivo, indicato con  $\alpha'$ , che appare a basse frequenze man mano che si sviluppa la cristallinità e che è ascrivibile al rilassamento della fase amorfa confinata. Di conseguenza, per il PPA, bisogna aggiungere un ulteriore termine nell'eq. Di Havriliak-Negami<sup>8</sup>, relativo al processo,  $\alpha'^{27}$ . Il contributo delle singole componenti,  $\alpha$  e  $\alpha'$ , è mostrato in Fig. 17.

### 2.3.2.2.1. Evoluzione dei parametri di forma con il tempo di cristallizzazione

Le Fig. 18 e 19 mostrano rispettivamente per il PPS e per PPA le variazioni dei parametri durante la cristallizzazione: in particolare, sono considerati il  $\Delta\varepsilon$  (a), il parametro legato alla larghezza del picco (b), il parametro di asimmetria (c) e i valori di  $F_{\max}$  (d), in funzione del tempo di cristallizzazione. Per quanto riguarda il poli(propilene succinato), l'evoluzione dei parametri di forma del picco  $\alpha$  segue un trend tipico di un materiale in fase di cristallizzazione<sup>23-28</sup>. In particolare, si osservano: i) una riduzione del  $\Delta\varepsilon_{\alpha}$  associato alla diminuzione della fase amorfa mobile che si converte in fase cristallina, ii) una riduzione del parametro  $b_{\alpha}$ , conseguente ad un allargamento del picco, iii) un aumento di  $c_{\alpha}$  dovuto al fatto che il rilassamento diventa simmetrico e iv) una riduzione del massimo della frequenza  $F_{\max}$ , ascrivibile al rallentamento della fase amorfa dovuto al confinamento indotto dalla fase cristallina. Il picco  $\beta$  segue qualitativamente lo stesso andamento, fatta eccezione per  $F_{\max}$  che rimane essenzialmente invariato. Questo risultato era abbastanza prevedibile se si considera il carattere locale del processo  $\beta$ <sup>8,12,24</sup>; il tempo di rilassamento di  $\beta$  infatti non è affetto dalla presenza dei cristalli. Il poli(propilene adipato) presenta un comportamento analogo, sebbene più complesso a causa dell'insorgere del rilassamento  $\alpha'$ : col procedere della cristallizzazione,  $\Delta\varepsilon_{\alpha}$  del picco  $\alpha'$ , aumenta progressivamente a spese di  $\Delta\varepsilon_{\alpha}$ , che si annulla alla fine del processo.

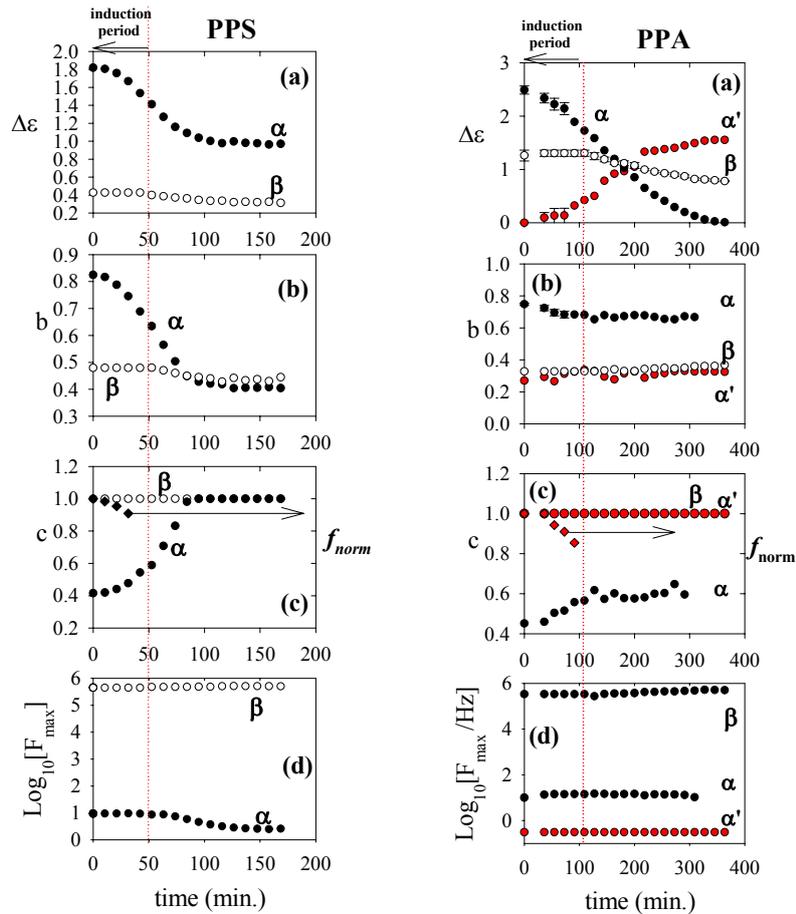


Fig. 18 e 19. Parametri dell'extrapolazione, secondo il modello di Havriliak-Negami, dei dati dielettrici delle Fig. 15 e 16, dei rilassamenti  $\alpha$  (●) e  $\beta$  (○). Sono descritti: (a)  $\Delta\varepsilon$ ; (b) parametro di ampiezza; (c) parametro di asimmetria e valori normalizzati della forza dielettrica  $f(\varepsilon_0)$  (◆) e (d) frequenza del massimo del rilassamento. Tutti i parametri sono riportati in funzione del tempo di cristallizzazione. La linea rossa tratteggiata, indica il limite del periodo d'induzione.

### 2.3.2.2.1.1. Primi stadi del processo di cristallizzazione

Uno dei più importanti risultati degli esperimenti di cristallizzazione condotti su questi due campioni è relativo all'esistenza di un primo regime in cui  $\Delta\varepsilon_\beta$  rimane essenzialmente invariato, mentre  $\Delta\varepsilon_\alpha$  diminuisce significativamente. Essendo il  $\Delta\varepsilon_\beta$  inversamente proporzionale al contenuto di fase cristallina<sup>24</sup>, il primo regime può essere considerato come periodo di induzione del processo di cristallizzazione. La diminuzione di  $\Delta\varepsilon_\alpha$  nella fase di induzione indica una variazione della dinamica nello stato fuso, rispetto alla situazione iniziale. Al fine di discutere questo cambiamento nel tempo, si considera l'equazione di Frölich-Kirwood<sup>29</sup> che descrive la cosiddetta riduzione della forza dielettrica  $f(\varepsilon_0)$ , definita dalla seguente relazione:

$$f(\varepsilon_0) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi\rho N_a}{9kTM} g\mu^2 \quad (6)$$

dove  $g$  è il fattore di correlazione,  $\rho$  è la densità,  $\mu$  è il momento dipolare dell'unità rilassante,  $M$  è il peso molecolare dell'unità ripetitiva,  $N_a$  è il numero di Avogadro, e  $k$  è la costante di Boltzmann. I valori di  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_\infty$  possono essere ottenuti dalla parte reale di  $\varepsilon^*$ . In Fig. 18c e 19c, sono mostrati i valori normalizzati di  $f(\varepsilon_0)$  rispettivamente per il PPS e il PPA, durante il periodo d'induzione. La netta diminuzione di  $f(\varepsilon_0)$ , mentre  $\Delta\varepsilon_\beta$  rimane praticamente costante, può essere interpretata come dovuta a una diminuzione del fattore di correlazione, causata da un aumento dell'interazioni molecolari durante il periodo di induzione. Un effetto qualitativamente simile è stato riscontrato in polimeri reticolati, all'aumentare dei cross-link<sup>30</sup>. Ci sono varie ipotesi per spiegare questo effetto: i) la formazione di nuclei micellari, come previsto quando è presente una separazione di fase spinodale liquido-liquido<sup>31,32</sup>, o ii) la formazione di "baby nuclei" mobili, attualmente previsti solo da simulazioni al computer<sup>33</sup>. Per "baby nuclei" si intendono porzioni di materiale non amorfo, ma neanche cristallino, che espleta vincoli fisici sulla fase amorfa portando ad un aumento delle correlazioni segmentali. Questi risultati costituiscono pertanto una chiara evidenza sperimentale dell'esistenza di precursori dei germi cristallini, che si formano durante il periodo di induzione del processo di cristallizzazione, e che precedono la formazione dei nuclei.

### 2.3.2.2.2. Cristallizzazione del polimero in tempo reale

L'aspetto più innovativo di questi esperimenti consiste nel fatto che il rilassamento  $\alpha$ , legato alla dinamica segmentale<sup>9</sup> e molto sensibile ai processi di ordinamento<sup>23-28</sup>, appare nella stessa finestra di frequenze del rilassamento  $\beta$  associato invece alla dinamica locale. Considerando che il  $\Delta\varepsilon_\beta$  è inversamente proporzionale al contenuto di fase cristallina<sup>24</sup> presente, è possibile analizzare l'evoluzione della dinamica e quindi della struttura, con un unico esperimento. La grandezza definita come  $X_c^{\text{diel}} = 1 - \Delta\varepsilon_\beta / \Delta\varepsilon_\beta^o$ , dove  $\Delta\varepsilon_\beta^o$  è il  $\Delta\varepsilon_\beta$  iniziale del processo  $\beta$  può essere considerata una stima della cristallinità presente nel campione. In Fig. 20 è rappresentato l'andamento di  $\Delta\varepsilon_\alpha$  in funzione di  $X_c^{\text{diel}}$ , per il PPS e il PPA.

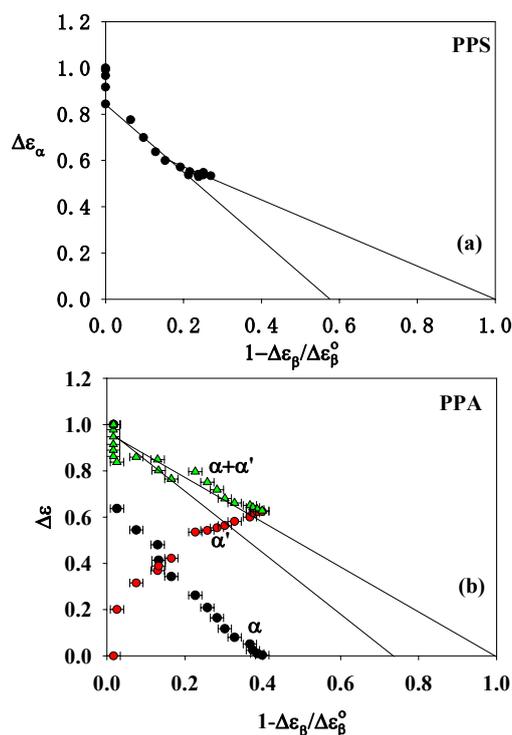


Fig. 20.  $\Delta\epsilon$  normalizzato in funzione di  $X_c^{\text{diel}} = 1 - \Delta\epsilon_\beta / \Delta\epsilon_\beta^0$ , per il PPS (a) e per il PPA (b). Le linee continue evidenziano i tre regimi di cristallizzazione.

Secondo l'equazione di Kirwood-Frölich, il  $\Delta\epsilon$  si può considerare in prima approssimazione proporzionale al contenuto di dipoli coinvolti nel processo di rilassamento<sup>29</sup>. I dati riportati in Fig. 20a mostrano chiaramente tre diversi regimi: si ha una prima fase in cui si verifica una forte diminuzione di  $\Delta\epsilon_\alpha$  senza che si abbia una significativa variazione di  $X_c^{\text{diel}}$ ; segue una seconda fase nella quale alla riduzione di  $\Delta\epsilon_\alpha$  si accompagna un aumento di  $X_c^{\text{diel}}$  secondo una costante di proporzionalità diversa da -1; infine, si individua un terzo regime nel quale la riduzione di  $\Delta\epsilon_\alpha$  diventa inversamente proporzionale all'aumento di  $X_c^{\text{diel}}$  secondo una costante di proporzionalità  $\approx -1$ . Focalizzando l'attenzione sul secondo e terzo regime, si può senz'altro affermare che esiste una similitudine con il comportamento del poli(butilene isoftalato) (PBI), analizzato per via diffrattometrica, ed attribuito rispettivamente a processi di cristallizzazione primaria e secondaria<sup>28</sup>. Si può quindi assumere che il secondo regime osservato in Fig. 20a corrisponde al processo di cristallizzazione primaria, durante il quale la formazione dei primi cristalliti determina una drastica riduzione dei dipoli coinvolti nel rilassamento  $\alpha$ . Ciò presuppone che oltre al materiale che cristallizza ci sia una fase non cristallina, la cui mobilità è comunque limitata. Questa porzione di materiale è definita fase amorfa rigida (RAP)<sup>30</sup>. Come riportato in letteratura<sup>28</sup>, è possibile che la

RAP sia localizzata nella zona interlamellare dei cristalli. E' ipotizzabile che durante il processo di cristallizzazione primaria i fasci di lamelle, prima di urtare l'uno con l'altro per formare la cella cristallina, immobilizzano tra loro sia le frazioni cristalline che quelle amorfe. Ne consegue che il rilassamento  $\alpha$ , rivelato tramite spettroscopia dielettrica, è dovuto essenzialmente alle regioni amorfe libere, cioè a quelle che non sono immobilizzate dai primi cristalliti in accrescimento. Questo spiegherebbe in effetti la forte riduzione di  $\Delta\varepsilon_\alpha$  per piccoli aumenti di  $X_c^{\text{diel}}$ . Nel terzo regime, corrispondente alla cristallizzazione secondaria, il  $\Delta\varepsilon_\alpha$  diminuisce al crescere di  $X_c^{\text{diel}}$  secondo una retta di pendenza  $\approx -1$ . Durante quest'ultima fase, l'immobilizzazione segmentale dovuta allo svilupparsi della cristallizzazione è meno consistente che nella prima fase e la quantità di materiale immobilizzato sembra corrispondere alla percentuale di polimero effettivamente incorporato all'interno dei cristalli.

I dati di fig. 20b, relativi al PPA, si riferiscono invece al  $\Delta\varepsilon$  di  $\alpha$ ,  $\alpha'$  e alla loro somma. In questo caso i risultati sono più dispersi, a causa della presenza di due rilassamenti di tipo  $\alpha$  che complicano considerevolmente la procedura di deconvoluzione. Il rilassamenti  $\alpha$  e  $\alpha'$  del PPA, presentano un valore maggiore di  $\Delta\varepsilon_{\alpha+\alpha'}$  rispetto alla perdita dielettrica del processo  $\alpha$  nel PPS. Questo è dovuto al contributo, a basse frequenze, della conduttività, che non può però essere determinato a causa della sovrapposizione con il processo  $\alpha$ . Nonostante ciò, è comunque rivelabile la presenza di due diversi regimi durante il processo di rilassamento  $\alpha$ . Un aspetto interessante per il PPA è appunto la presenza del rilassamento  $\alpha'$  già nella prima fase del processo, quando  $X_c^{\text{diel}}$  è ancora nullo. Fukao e al. hanno studiato, tramite esperimenti dielettrici e diffrattometrici, il processo di cristallizzazione isoterma del poli(etilene tereftalato), ed hanno discusso la presenza di un primo processo  $\alpha$ , associato alla transizione vetrosa, e di un secondo processo di rilassamento,  $\alpha'$ , che diventa il rilassamento segmentale caratteristico del polimero semicristallino alla fine del processo di cristallizzazione<sup>27,31</sup>. Nel caso dei due poliesteri oggetto del presente studio, è interessante il fatto che il processo secondario  $\alpha'$  sia presente nel PPA e non nel PPS. Tale risultato può essere spiegato considerando che, quando il processo di cristallizzazione è completato, il rilassamento  $\alpha$  del campione semicristallino di PPS è circa mezzo ordine di grandezza più basso rispetto a quello del campione amorfo (si veda Fig. 16), mentre il rilassamento segmentale finale,  $\alpha'$ , del PPA è un ordine e mezzo di grandezza più basso di quello iniziale (si veda Fig. 17). Di conseguenza, il processo  $\alpha'$  nel PPS, se presente, è nascosto da quello  $\alpha$  e pertanto, durante la cristallizzazione, è osservabile sperimentalmente solo un processo  $\alpha$ .

## 2.4. Analisi AFM

Durante la permanenza presso il CSIS di Madrid sono stati esaminati anche film sottili su lastre di silicio di PPS, PPA e PPG, tramite microscopia a forza atomica. Dall'analisi dei campioni sono emersi due risultati interessanti riguardanti: il fenomeno di dewetting e il processo di cristallizzazione.

Per quanto riguarda il primo aspetto, come mostrato dalle immagini relative a un film di PPS (Fig. 21), quest'ultimo, oltre ad essere caratterizzato da zone a diversa densità, presenta il fenomeno di dewetting. Il PPG e il PPA presentano un comportamento analogo.

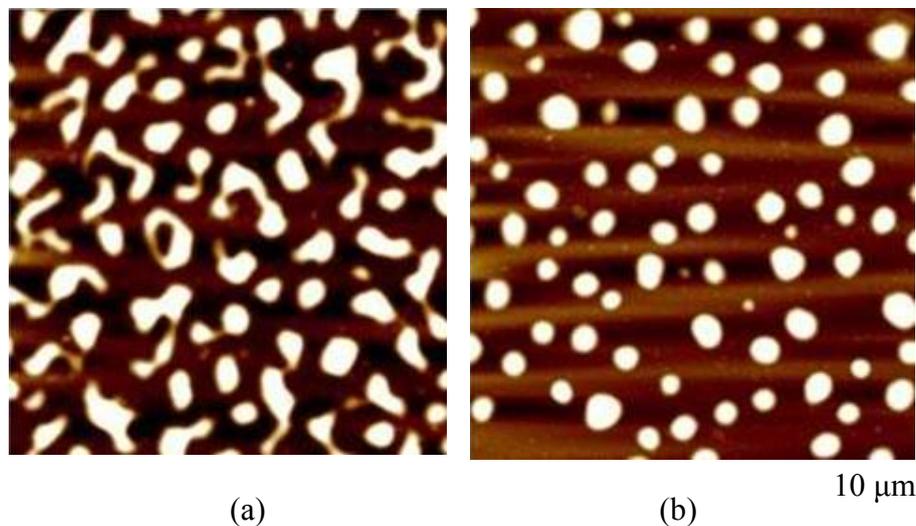


Fig. 21. Micrografia di un film sottile di PPS su silicio, ottenuta mediante AFM. (a) film appena preparato; (b) stesso film dopo una settimana.

Tale risultato è confermato anche dal calcolo delle costanti di Hamaker del sistema,  $A_{sma}$  (vedi Parte Sperimentale).

Nel caso del PPS, risulta:

$$A_{sma} = 3.62 \times 10^{-10} [3.62 \times 10^{-10} - (2.55 \times 10^{-10})] = 3.89 \times 10^{-20} \text{ J}$$

dove:

$$\gamma_n = 1/7(5\gamma_{CH_2} + 2\gamma_{COO}) = 1/7(5 \times 30.8 + 2 \times 74.8) = 43.37 \text{ mJ/m}^2$$

$$A_{mm,PPS} = 24 \times \pi \times 43.37 \times (0.2 \times 10^{-9})^2 = 13.07 \times 10^{-20} \text{ J}$$

$$\text{con } A_{ss,SiO_2} = 6.5 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Nel caso del PPG e del PPA, si ottengono rispettivamente valori di  $A_{sma}$  pari a  $9.63 \times 10^{-19}$  e  $9.45 \times 10^{-19}$  J.

Come si può notare, in effetti  $A_{sma} > 0$  per tutti e tre i poliesteri. Quindi i film di PPS, PPG e PPA su silicio sono metastabili e di conseguenza soggetti a dewetting. il quale conferisce ai film

analizzati una superficie regolare, nano-strutturata, che li rende molto interessanti per applicazioni sia nel campo della chimica analitica che della biochimica.

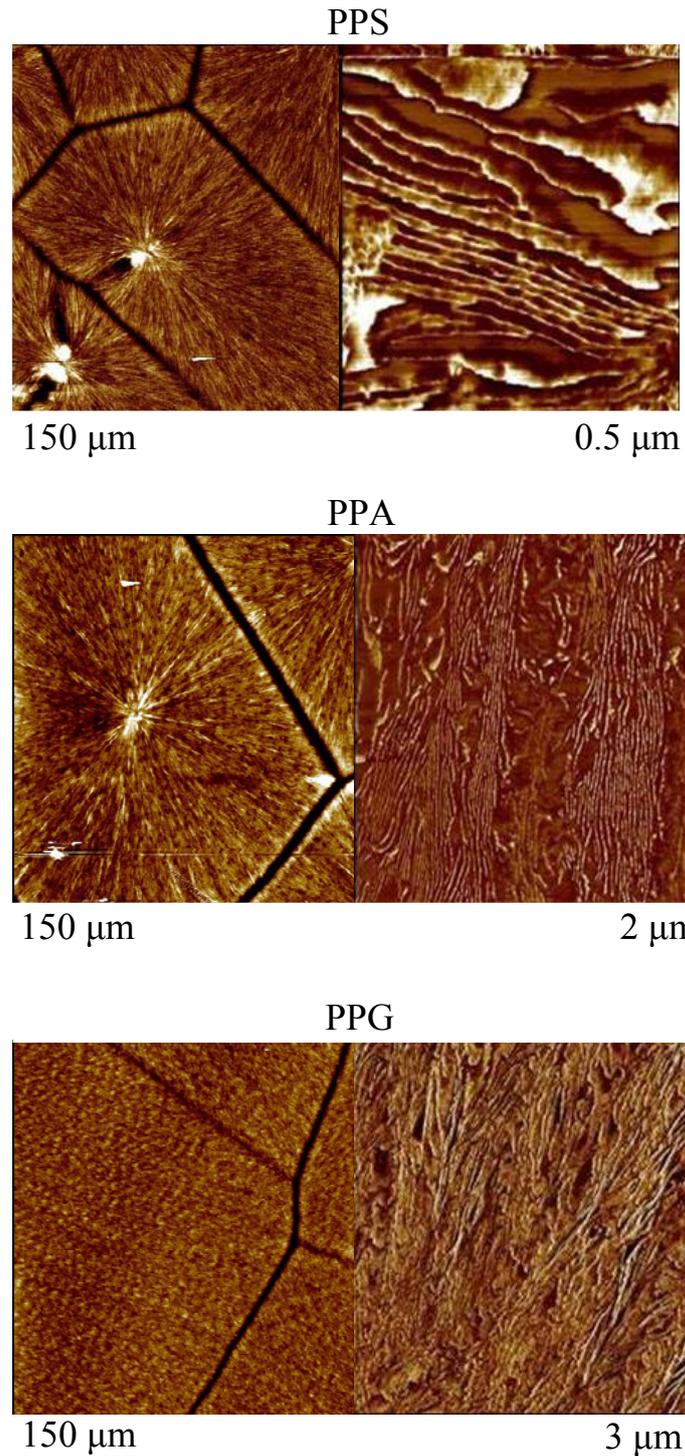


Fig. 22. Micrografie di film sottili di PPS, PPA e PPG su lastre di silicio, ottenute mediante AFM. Sferuliti (colonna di sinistra); strutture lamellari (colonna a destra).

Oltre allo studio della superficie, l'AFM ha anche permesso di analizzare la morfologia dei campioni e quindi la natura della struttura cristallina, a livello nanometrico. I tre polimeri infatti, avendo la  $T_g$  inferiore a temperatura ambiente, a tale temperatura cristallizzano e, come è emerso dalle prove, la velocità di cristallizzazione dipende direttamente dallo spessore del film. Per ogni

polimero studiato, esiste uno spessore limite al di sotto del quale non è stata rilevata la presenza di zone cristalline. In fig. 22 sono riportate le immagini dei tre poliesteri, relative a film di spessore tale da rendere possibile la cristallizzazione del materiale. È molto interessante notare come l'AFM permetta addirittura di esplorare le sferuliti a livello lamellare. Sono in corso ulteriori prove finalizzate allo studio del processo di cristallizzazione nel tempo.

### 3. Conclusioni

I dati ottenuti mostrano che il numero dei metileni nell'unità ripetitiva porta significative variazioni nelle proprietà termiche finali del PPS, PPG, PPA e PPAz. In particolare:

- La stabilità termica segue un andamento complesso, che può essere spiegato prendendo in considerazione vari fattori, tra cui il contenuto percentuale di gruppi estere e la formazione di prodotti di degradazione diversi in base alla struttura;
- La  $T_g$  diminuisce linearmente all'aumentare della lunghezza della parte acida (maggiore flessibilità di catena);
- La  $T_m$  mostra un effetto pari-dispari, dovuto a vari fattori quali struttura cristallina, flessibilità e conformazione della catena;
- La capacità di cristallizzare aumenta con il numero di  $-CH_2-$  presenti nell'unità monomerica (maggiore flessibilità di catena).

In particolare, si è rivelato molto interessante lo studio delle proprietà dielettriche del poli(propilene succinato) e del poli(propilene adipato). Per i due poliesteri infatti i picchi relativi ai rilassamenti principali,  $\alpha$  e  $\beta$  appaiono nella stessa finestra di frequenze e ben risolti. E' da sottolineare che non esistono esempi analoghi in letteratura. Tale risultato ha permesso di mettere in luce in modo univoco, la stretta relazione che c'è tra il rilassamento  $\alpha$  e il rilassamento  $\beta$  come proposto dal "coupling model". In particolare, i risultati hanno mostrato come il rilassamento  $\beta$  sia fortemente influenzato dalla transizione vetrosa. Pertanto, benché  $\beta$  sia stato per lungo tempo attribuito unicamente a moti locali, i nostri risultati, unitamente a quelli ottenuti dai altri ricercatori, mostrano come esso possa avere un importante ruolo nella transizione vetrosa, e quindi sia caratterizzato da un parziale carattere cooperativo. La coesistenza dei rilassamenti principali  $\alpha$  e  $\beta$  nello stesso intervallo di frequenze di misura ha permesso anche di convalidare la teoria dei "baby-nuclei", in base alla quale si ipotizza che preliminarmente alla formazione dei nuclei cristallini abbiano luogo processi di riordinamento delle catene polimeriche nelle zone amorfe, che pertanto risultano caratterizzate da un significativo grado di ordine. Esperimenti dielettrici di cristallizzazione

isoterma hanno infatti permesso di notare come ad una iniziale diminuzione del picco  $\alpha$ , molto sensibile ai processi di riordinamento, non corrispondesse una diminuzione di intensità del rilassamento  $\beta$ , quest'ultimo inversamente proporzionale alla quantità di fase cristallina presente nel campione. In altre parole, tramite un unico esperimento dielettrico, è stato possibile seguire l'evoluzione della fase amorfa nel periodo di induzione: la mobilità della fase amorfa diminuisce progressivamente proprio a seguito di una prima riorganizzazione delle catene polimeriche che porta, solo in un secondo momento, alla formazione dei cristalli.

Infine, è risultato molto interessante, anche lo studio del PPS, PPA e PPG tramite microscopia a forza atomica, che ha permesso di ottenere informazioni sia sulla morfologia dei campioni su scala nanometrica, che sulle proprietà di film sottili di polimero su lastre di silicio.

#### 4. Bibliografía

1. Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N., *Polymer*, **2005**, *46*, 12081.
2. Goodman I., In: *Enciclopedia of Polymer Science and Engeneering*, editor. New York: Wiley, **1988**, p. 1, 2<sup>nd</sup> ed., vol.12.
3. Plage B., Schulten H.R., *Macromolecules* **1990**, *23*, 2642.
4. Marand H., Xu J., Srinivas S., *Macromolecules*, **1998**, *31* (23), 8219.
5. Al-Hussein M., Strobl G., *Macromolecules*, **2002**, *35* (5), 1672.
6. Lee S.W., Lee B., Ree M., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 453.
7. Avrami M., *J. Chem. Phys.*, **1941**, *9*, 177.
8. Kremer F., Schönhals A., *Broad band Dielectric Spectroscopy*, (Springer Berlin, **2002**).
9. Havriliak S., Negami S., *Polymer*, **1967**, *8*, 161.
10. Kirst K.U., Kremer F., Litinov V.M., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 975.
11. Sanz A., Nogales A., Ezquerra T.A., Lotti N., Finelli L., *Phys. Rev.*, **2004**, *70*, 021502.
12. McCrum N.G., Read B.E., Williams G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, New York: Dover, **1991**.
13. Angell C. A., *Polymer*, **1997**, *38*, 6261.
14. Paluch M., Roland C.M., Pawlus S., Ziolo J., Ngai K. L., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, *91*, 115701.
15. Ngai K. L., Paluch M., *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 857.
16. Ngai K.L., Capaccioli S., *Phys. Rev. E.*, **2004**, *69*, 031501.
17. Johari G. P., *J. Chem. Phys.*, **1973**, *58*, 1766.
18. Colmenero J., Arbe A., Alegría A., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, *71*, 2603.
19. Sanz A., Nogales A., Ezquerra T.A., Lotti N., Finelli L., *Phys. Rew. E.*, **2004**, *70*, 021502.
20. Nogales A., Sanz A., Ezquerra T.A., Quintana R., Munoz-Guerra S., *Polymer*, **2006**, *47*, 7078.
21. WinFit, Novocontrol GmbH, **1996**.
22. Ngai K.L., *Phys. Rev. E.*, **1998**, *57*, 7346.
23. Williams G., *Adv. Polym. Sci.*, **1979**, *33*, 59.
24. Coburn J.C., Boyd R.H., *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2238.
25. Ezquerra T.A., Majszyk J., Baltá-Calleja F.J., López-Cabarcos E., Gardner K.H., Hsiao B.S., *Phys. Rev.*, **1994**, *B 50*, 6023.
26. Fukao K., Miyamoto Y., *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *79*, 4613.
27. Alvarez C., Sics I., Nogales A., Denchev Z., Funari S.S., Ezquerra T.A., *Polymer*, **2004**, *45*, 3953.
28. Sanz A., Nogales A., Ezquerra T.A., Lotti N., Munari A., Funari S.S., *Polymer*, **2006**, *47*, 1281.

29. Riande E., Díaz-Calleja R., *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker, **2004**.
30. Cheng S.Z.D., Wu Z. Q., Wunderlich B., *Macromolecules*, **1987**, 20, 2802.
31. Fukao K., Miyamoto Y., *Phys Rev. Letters*, **1997**, 79, 4613.

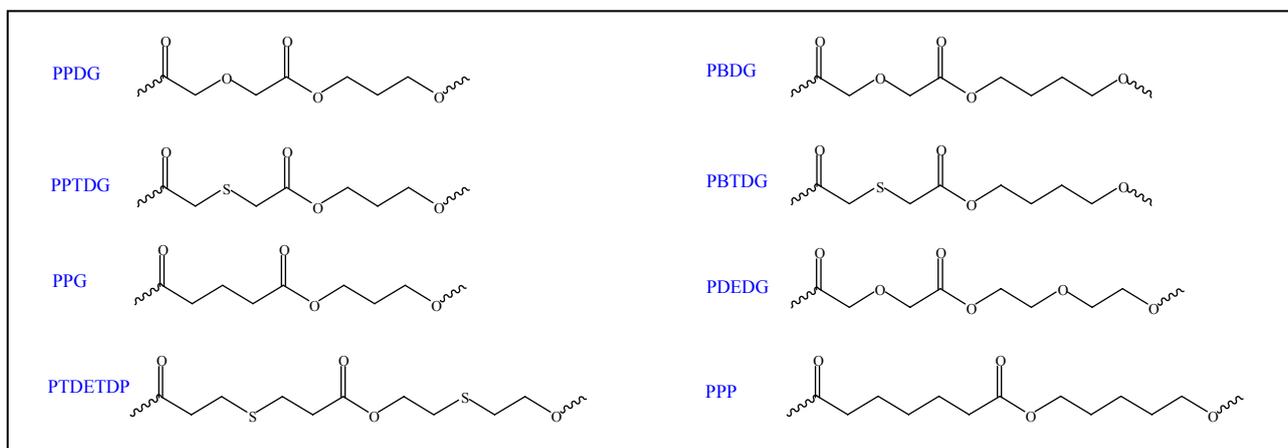
## **POLIESTERI ALIFATICI A DIVERSA LUNGHEZZA, CONTENENTI ETEROATOMI (O, S):SINTESI E CARATTERIZZAZIONE TERMICA**

Considerata la grande importanza che negli ultimi anni stanno acquistando i poliesteri alifatici, sia per le loro caratteristiche di biodegradabilità che per le loro potenziali applicazioni in campo biomedicale, si è ritenuto interessante procedere alla sintesi e alla caratterizzazione molecolare e termica, di una nuova classe di poliesteri alifatici a diversa lunghezza di catena. Per aumentare la biocompatibilità di tali materiali, sono stati introdotti in catena eteroatomi, in particolare ossigeno e zolfo<sup>1,2</sup> che, grazie alla loro polarità, dovrebbero aumentare il carattere idrofilo dei polimeri in esame, favorendone l'affinità con le cellule.

### **1. Sintesi e caratterizzazione molecolare**

Sono stati sintetizzati, mediante l'usuale procedura di policondensazione in massa a due stadi, alcuni poliesteri alifatici contenenti sia un diverso numero di gruppi metilenici nella parte acida e in quella glicolica, sia eteroatomi, in particolare ossigeno e zolfo: il poli(propilene diglicolato) (PPDG), il poli(butilene diglicolato) (PBDG), il poli(propilene tiodiglicolato) (PPTDG), il poli(butilene tiodiglicolato) (PBTDG), il poli(dietilene diglicolato) (PDEDG), il poli(tiodietilene tiodipropionato) (PTDETDP). Per confronto, è stato preparato anche un poliestere privo di eteroatomi, il poli(pentilene pimelato) (PPP). Come catalizzatore è stato sempre impiegato il  $Ti(OBu)_4$ , (circa 0.2 g/kg di polimero). In tutti i casi è stato utilizzato un rapporto 2:1 tra il glicole e il corrispondente diacido (o diestere). Il primo stadio è stato condotto a pressione atmosferica e a 180°C ed è durato il tempo necessario affinché il 90% di  $CH_3OH$  (o  $H_2O$ ) teorico fosse distillato; la seconda fase è stata effettuata sotto vuoto dinamico di circa 0.1 mbar, alla temperatura di 200°C. Le sintesi sono state interrotte quando il valore del torque risultava costante.

Di seguito sono riportate le strutture chimiche dei polimeri sintetizzati unitamente a quella del poli(propilene glutarato) (PPG) utilizzato in alcuni confronti:



A temperatura ambiente i poliesteri PPDG, PBDG, PBTDG, PTDETDP si presentano come solidi cristallini, mentre PPTDG e PDEDG risultano essere completamente amorfi. Dal confronto con i poliesteri alifatici privi di eteroatomo emerge che l'introduzione in catena di ossigeno etero conferisce al polimero un colore giallo più scuro rispetto ai primi e una buona elasticità, mentre l'introduzione di zolfo impartisce al polimero un colore grigio-verde, fatta eccezione per il PTDETDP, che è l'unico poliesterone contenente zolfo di colore giallo chiaro, una buona elasticità e un odore particolarmente sgradevole. I campioni sintetizzati sono stati sottoposti a prove di solubilità ed i risultati ottenuti hanno indicato che sono solubili nella maggior parte dei solventi organici, tra cui  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF. Preliminarmente alla caratterizzazione molecolare e termica, i polimeri sono stati accuratamente purificati per dissoluzione in cloroformio e precipitazione in metanolo freddo. Dopo purificazione i campioni si presentano come polveri di colore chiaro.

I campioni sintetizzati sono riportati in Tabella 1, dove sono indicati anche il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ ) ottenuto tramite GPC e le temperature delle transizioni termiche caratteristiche misurate tramite DSC.

Tabella 1: Dati di caratterizzazione molecolare e calorimetrica

<i>Polimero</i>	<i>M<sub>n</sub></i>	<u>1° SCAN</u>				<u>2° SCAN</u>			
		<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>ΔC<sub>p</sub></i> (J/g°C)	<i>T<sub>m</sub></i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>ΔC<sub>p</sub></i> (J/g°C)	<i>T<sub>m</sub></i> (°C)	<i>ΔH<sub>m</sub></i> (J/g)
<b>PPDG</b>	15500	-13	0,306	46	36	-12	0,632	-	-
<b>PBDG</b>	35700	-22	0,220	64	49	-21	0,520	-	-
<b>PPTDG</b>	19300	-39	0,670	-	-	-37	0,600	-	-
<b>PBTDG</b>	31700	-45	0,550	36	3	-45	0,520	-	-
<b>PDEDG</b>	20900	-15	0,790	-	-	-11	0,750	-	-
<b>PTDETDG</b>	15400	-47	0,600	34	2	-45	0,650	-	-
<b>PPP</b>	49900	-63	0,054	47	90	-63	0,093	41	74
<b>PPG</b>	43500	-48	0,230	54	60	-49	0,600	-	-

Come si può notare, i polimeri sintetizzati sono caratterizzati da pesi molecolari relativamente alti e ciò indica un buon controllo del processo di polimerizzazione. I pesi molecolari di tutti i campioni esaminati risultano confrontabili tra loro e questo permetterà di effettuare dei confronti delle proprietà termiche che, come noto, dipendono dal peso molecolare.

Per tutti i campioni la struttura chimica è stata verificata tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. A titolo di esempio, nella Figura 1 di seguito riportata, è mostrato lo spettro NMR del PPTDG.

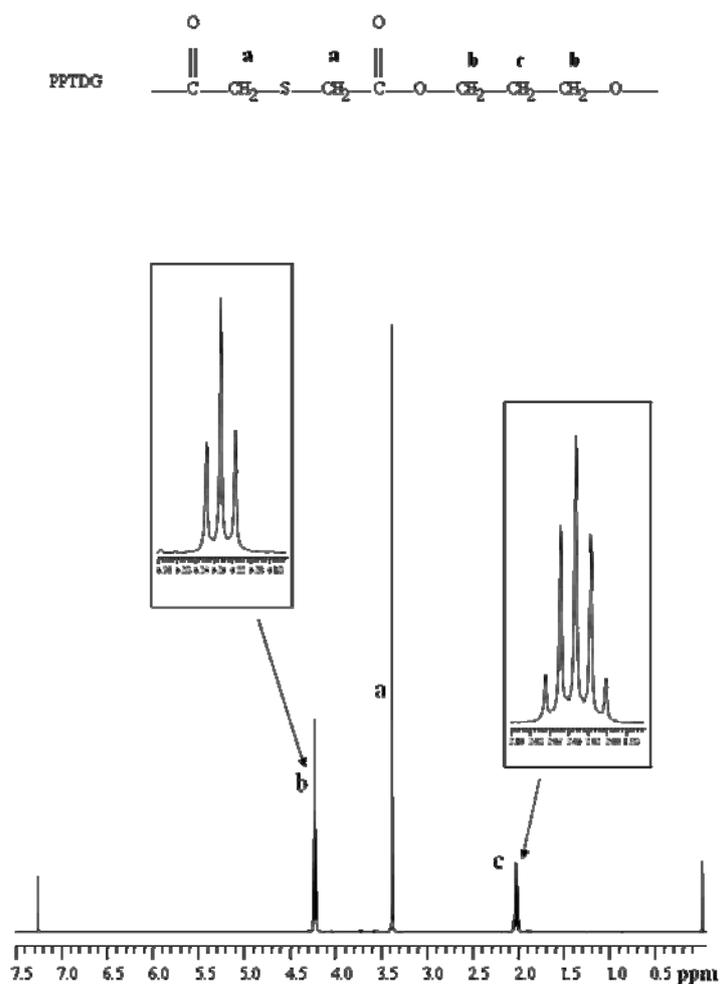


Figura 1. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del PPTDG.

Tutti i campioni hanno evidenziato una struttura chimica in accordo con quella prevista, e ciò può essere considerata una prova che durante il processo di polimerizzazione non hanno avuto luogo reazioni collaterali e indesiderate.

## 2. Proprietà termiche

### 2.1. Analisi TGA

Successivamente alla caratterizzazione molecolare, i campioni sono stati sottoposti a misure termogravimetriche, allo scopo di valutarne la stabilità termica. Dalle curve termogravimetriche sono state determinate la temperatura di inizio decomposizione ( $T_{id}$ ) e la temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso ( $T_{max}$ ). I valori corrispondenti, calcolati dalle curve ottenute in aria, sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2: Dati di caratterizzazione termogravimetrica in aria (10°C/min)

<i>Polimero</i>	<i>T<sub>id</sub></i> (°C)	<i>T<sub>max</sub></i> (°C)
<b>PPDG</b>	343	385
<b>PBDG</b>	354	391
<b>PPTDG</b>	330	369
<b>PBTDG</b>	346	373
<b>PDEDG</b>	356	391
<b>PTDETDG</b>	334	359
<b>PPP</b>	378	429
<b>PPG</b>	377	398

Dall'analisi delle curve termogravimetriche è emerso che in tutti i casi la perdita di peso avviene praticamente in un unico stadio ed è del 100%. A titolo di esempio, in Figura 2a sono riportate le curve termogravimetriche in aria di PPDG e PBDG: i due campioni differiscono per la presenza nel PBDG di un metilene in più nella sub-unità glicolica (si vedano le formule chimiche di sopra riportate).

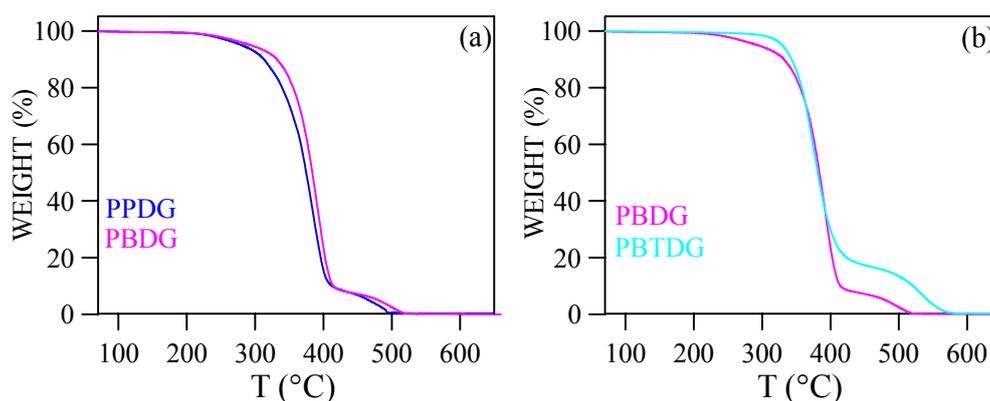
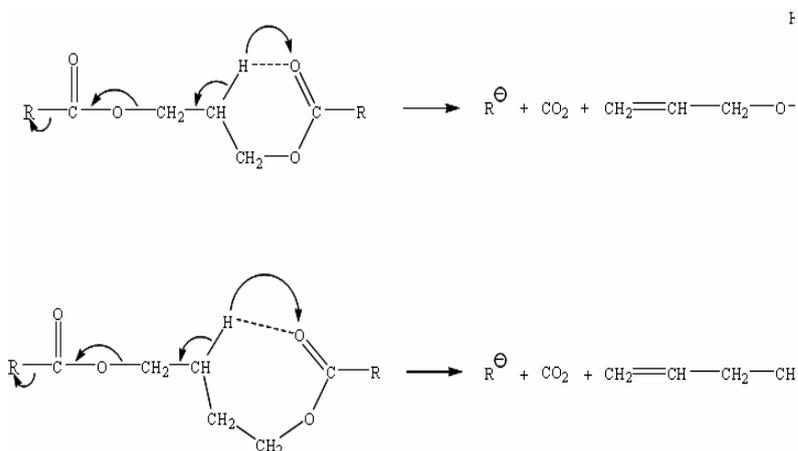


Figura 2. Curve termogravimetriche in aria (10°C/min).

Come si può notare dalla Figura 2a e dai dati riportati in Tabella 2, il PBDG risulta termicamente più stabile del PPDG. Per spiegare tale andamento, occorre innanzitutto tenere in considerazione che, come noto da letteratura, l'introduzione di gruppi esterei lungo la catena polimerica del polietilene causa una diminuzione della stabilità termica del poliestere risultante. È stato, infatti, appurato che il processo di degradazione termica avviene tanto più facilmente quanto maggiore è la concentrazione di gruppi esterei lungo la catena polimerica. In effetti il PBDG, caratterizzato da un numero di gruppi metilenici pari a 6, risulta essere termicamente più stabile del PPDG, che ha un numero di gruppi metilenici pari a 5. Come noto, tuttavia, la principale reazione coinvolta nel processo di degradazione termica dei poliesteri è la  $\beta$ -scissione, che coinvolge la sub-unità glicolica, e che consiste nell'estrazione di un idrogeno legato all'unità metilenica in posizione  $\beta$

rispetto all'ossigeno carbossilico, con conseguente rottura del legame O-CH<sub>2</sub>. In quest'ottica, per spiegare la maggiore stabilità termica del PBDG rispetto al PPDG sono stati ipotizzati i due meccanismi di degradazione di seguito riportati.



Tali meccanismi sono stati ipotizzati in base ad un lavoro riportato recentemente in letteratura dove poliesteri alifatici di diverso tipo sono stati sottoposti a misure con lo spettrometro di massa Maldi<sup>4</sup>. Come si può notare la reazione di degradazione proposta per il PPDG presuppone la formazione di uno stato di transizione ciclico a 6 membri che risulta particolarmente stabile. Si può dunque supporre che tale reazione sia caratterizzata da una bassa energia di attivazione e quindi avvenga velocemente. Il meccanismo indicato per il PBDG presuppone, invece, la formazione di un complesso attivato molto meno stabile (composto ciclico a 7 membri) e quindi è presumibile che avvenga a velocità molto più bassa. Non è perciò sorprendente che i risultati termogravimetrici indichino una maggiore stabilità termica del PBDG rispetto al PPDG. Più in generale, si è riscontrato che tutti i poliesteri alifatici a base di 1,3-propandiolo risultano meno stabili termicamente degli analoghi ottenuti a partire da 1,4-butandiolo.

In Figura 2b sono riportate le curve termogravimetriche del PBDG e del PBDTG: i due poliesteri sono caratterizzati dalla stessa unità sub-glicolica, mentre le due sub-unità acide differiscono esclusivamente nella natura dell'eteroatomo presente (si vedano le formule chimiche di sopra riportate).

Come mostrato dai dati raccolti in Tabella 2, il PBDTG inizia a degradare ad una temperatura più bassa del PBDG e ciò può essere spiegato sulla base della maggiore energia di legame del legame C-O rispetto a quella del legame C-S. A più alta temperatura, dove si attivano altre reazioni di

degradazione termica, la stabilità termica dei due poliesteri diventa pressochè confrontabile, benché, comunque, la  $T_{max}$  del PBDG risulti più alta di quella del PBTDG.

In Figura 3a sono riportate le curve termogravimetriche del PTDETDG e del PPP. Come si può notare dalle formule chimiche di sopra riportate, tali polimeri si differenziano per la presenza nella catena polimerica del PTDETDG di atomi di zolfo al posto di gruppi metilenici (-CH<sub>2</sub>). Le curve termogravimetriche mostrano che il PPP è significativamente più stabile termicamente del PTDETDG e ciò indica che l'introduzione di eteroatomi di zolfo in catena riduce la stabilità termica del polimero risultante.

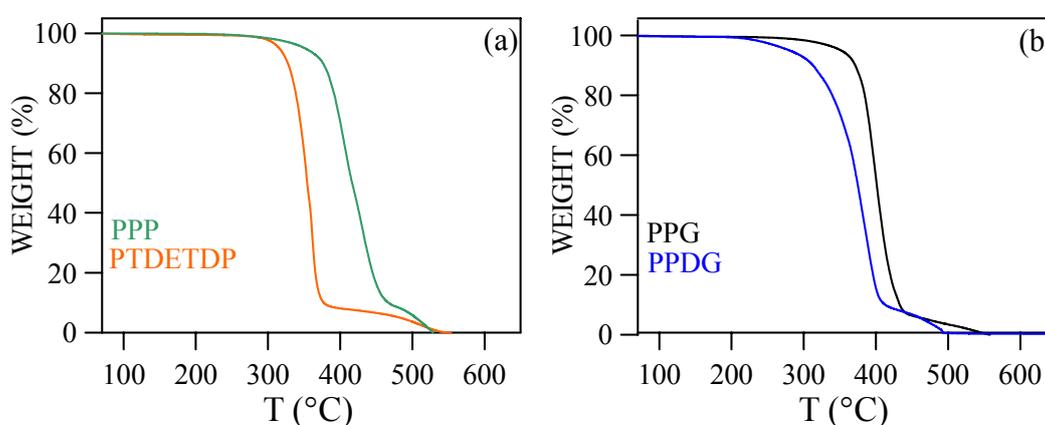


Figura 3. Curve termogravimetriche in aria (10°C/min).

Tale risultato non è del tutto sorprendente tenuto conto del fatto che i legami C-C sono caratterizzati da un'energia di legame più alta di quella dei legami C-S, che pertanto risultano punti particolarmente deboli della catena.

In Figura 3b sono riportate le curve termogravimetriche del PPG e del PPDG. Come si può notare dalle strutture chimiche di sopra mostrate, tali polimeri si differenziano per la sostituzione di un gruppo metilenico nella sub-unità acida del PPG con un atomo di ossigeno etero. Dalle curve termogravimetriche si evince che il PPDG risulta essere significativamente meno stabile termicamente del PPG e ciò non può che essere ricondotto alla presenza degli atomi di ossigeno etero. È inoltre da sottolineare il fatto che nonostante il PPDG sia meno stabile termicamente del PPG, la differenza tra le due curve termogravimetriche è minore rispetto a quella tra le curve termogravimetriche del PTDETDG e del PPP di Figura 3a. Si può dunque affermare che la presenza di ossigeno etero in catena pregiudica in misura decisamente inferiore la stabilità termica del materiale risultante, rispetto a ciò che si ha per un poliesteri contenente zolfo.

## 2.2. Analisi DSC

La caratterizzazione dei polimeri è proseguita sottoponendo i campioni ad analisi calorimetrica. Le prove sono state ripetute su ciascun campione ed è stata riscontrata una buona riproducibilità delle misure. Il peso molecolare elevato e comparabile di tutti i campioni in esame permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche. Dato che il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla sua precedente storia termica, si sottolinea che i risultati delle prove calorimetriche riportati di seguito si riferiscono a prime scansioni dopo permanenza a temperatura ambiente per due mesi ed anche a seconde scansioni dopo raffreddamento veloce dallo stato fuso.

Innanzitutto i dati calorimetrici hanno evidenziato una significativa influenza della struttura chimica sulla temperatura delle transizioni termiche caratteristiche (si veda Tabella 1): in particolare, l'introduzione in catena di un eteroatomo, nonché la sua natura, causano variazioni sia nei valori di  $T_g$  che in quelli di  $T_m$ , rispetto agli analoghi poli(alchileni dicarbossilati). Da un esame dei dati calorimetrici riportati in Tabella 1, emerge che tutti i poliesteri sintetizzati sono semicristallini in prima scansione, eccetto il PPTDG e il PDEDG, che risultano completamente amorfi. Per comprendere meglio l'effetto della struttura chimica sul comportamento a fusione, sono stati effettuati dei confronti "ad hoc". In Figura 4a sono riportate le curve calorimetriche relative alla prima scansione del PPG, PPDG e PPTDG. Come evidenziato dalle strutture chimiche di sopra riportate, si nota come i tre polimeri differiscano nella sub-unità acida, in particolare PPDG e PPTDG differiscono dal PPG per sostituzione del gruppo metilenico centrale rispettivamente con un atomo di ossigeno etero e un atomo di zolfo.

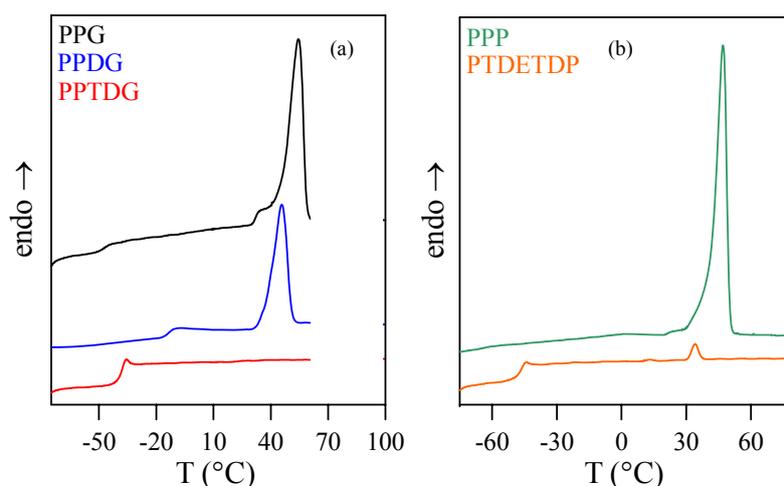


Figura 4. Curve calorimetriche di prima scansione del PPG, PPDG, PPTDG, PPP e PTDETDG (velocità di scansione 20°C/min).

Dalle curve di prima scansione si osserva che il PPG è il polimero più cristallino, avendo il calore di fusione ( $\Delta H_m$ ) più elevato; il PPTDG risulta essere addirittura completamente amorfo. Ciò indica che l'introduzione di eteroatomi in catena ostacola il processo di cristallizzazione del polimero: la porzione cristallina viene notevolmente ridotta, nel caso dell'introduzione di ossigeno, e azzerata nel caso dell'introduzione di zolfo. Inoltre, la temperatura di fusione ( $T_m$ ) del PPDG risulta essere inferiore a quella del PPG: ciò indica che l'introduzione di ossigeno, oltre a ridurre il grado di cristallinità del polimero, porta alla formazione di cristalli meno perfetti, i quali quindi fondono a temperature più basse. Per quanto concerne il fenomeno della transizione vetrosa, è ben noto che per studiare l'influenza della struttura chimica sul fenomeno, questo dovrebbe essere esaminato in assenza di cristallinità<sup>5</sup>. Infatti, un materiale parzialmente cristallino presenta una temperatura di transizione vetrosa diversa da quella che mostrerebbe se fosse completamente amorfo: la cristallinità in genere limita i movimenti della catena polimerica amorfa e questo comporta un aumento del valore di  $T_g$ . Il metodo comunemente utilizzato per evitare la cristallizzazione ed ottenere polimeri in condizioni amorfe è il rapido raffreddamento (quenching) del fuso. Come mostrato dai dati relativi alla seconda scansione calorimetrica dopo rapido raffreddamento dallo stato fuso, riportati in Tabella 1, tutti e tre i polimeri sono risultati completamente amorfi, essendo le corrispondenti curve calorimetriche caratterizzate esclusivamente da una variazione endoterma della linea di base associata alla transizione vetrosa. Come noto, la temperatura di transizione vetrosa è legata alla flessibilità delle catene polimeriche<sup>5</sup>: quanto più queste sono flessibili tanto più basso è il valore di  $T_g$ . I poliesteri alifatici, contenenti in catena gruppi metilenici flessibili, sono infatti caratterizzati da bassi valori di  $T_g$ . I risultati ottenuti per PPG, PPDG e PPTDG sono

sorprendentemente in contrasto con l'aumento di flessibilità di catena conseguente all'introduzione degli eteroatomi in catena: infatti, la temperatura di transizione vetrosa più bassa si ottiene nel caso del PPG. Tale andamento anomalo può essere spiegato sulla base di interazioni intercatena dovute alla presenza degli eteroatomi polari<sup>5</sup>. La maggiore polarità dell'ossigeno rispetto allo zolfo in effetti giustifica il più alto valore di  $T_g$  del PPDG rispetto al PPTDG.

In Figura 4b sono riportate le curve calorimetriche di prima scansione del PPP e del PTDETDP. Come evidenziato dalle strutture chimiche riportate sopra, nel PTDETDP sono stati inseriti due atomi di zolfo al posto di due gruppi metilenici che si trovano rispettivamente nella sub-unità glicolica e in quella acida. Dai calori di fusione riportati in Tabella 1, si evince che il PPP è significativamente più cristallino del PTDETDP. Come riscontrato precedentemente, l'introduzione di zolfo riduce la capacità di un polimero a cristallizzare, poiché va ad inficiare la regolarità di catena, requisito fondamentale per la cristallizzabilità di un polimero. Inoltre, anche la temperatura di fusione ( $T_m$ ) si abbassa: ciò presuppone la formazione di cristalli meno perfetti. La ridotta capacità a cristallizzare causata dalla presenza in catena di atomi di zolfo è confermata dalle curve di seconda scansione, le quali mostrano come, dopo "quenching", il PTDETDP sia completamente amorfo, mentre il PPP semicristallino. Per quanto concerne il fenomeno della transizione vetrosa, il valore di  $T_g$  risulta più basso nel caso del PPP: anche in questo caso l'andamento osservato può essere spiegato sulla base di interazioni intercatena favorite nel poliestere contenente zolfo. Altre interessanti correlazioni proprietà-struttura possono essere dedotte confrontando i dati calorimetrici relativi a PPDG, del PBDG e del PDEDG (si veda Figura 5).

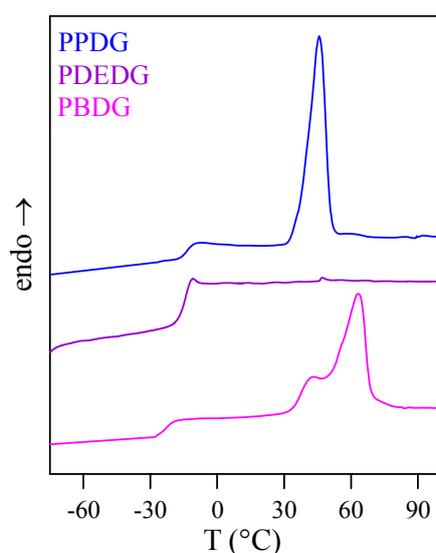


Figura 5. Curve calorimetriche di prima scansione (velocità di scansione 20°C/min).

Innanzitutto si osserva che solo il PPDG e il PBDG sono semicristallini, mentre il PDEDG è completamente amorfo. Come noto, la temperatura di fusione dipende da molti fattori, tra i quali la flessibilità di catena: tanto più è flessibile la catena, tanto minore risulta  $T_m$ . Nel caso del PPDG e del PBDG, i quali hanno rispettivamente 5 e 6 gruppi metilenici (-CH<sub>2</sub>) per unità ripetitiva, ciò non è vero in quanto prevale l'effetto pari-dispari: come mostrato da numerosi lavori riportati in letteratura<sup>5</sup>, i polimeri contenenti un numero pari di gruppi metilenici per unità ripetitiva cristallizzano in una forma cristallina più perfetta e quindi fondono a temperatura più alta di quelli con numero dispari. Il PDEDG risulta essere completamente amorfo, probabilmente a causa della presenza nella fase amorfa di intense interazioni intercatena, che impediscono la diffusione delle catene, necessaria per la cristallizzazione del polimero. Dalle curve di seconda scansione (si veda Tabella 1) si nota come la temperatura di transizione vetrosa del PBDG sia inferiore a quella del PPDG: ciò è dovuto alla maggiore flessibilità di catena del PBDG. Inoltre, si osserva che la  $T_g$  del PBDG è inferiore a quella del PDEDG e questo può essere imputato alla presenza dell'ossigeno sia nella sub-unità glicolica che in quella acida che, con la sua significativa polarità, favorisce interazioni intercatena che riducono la mobilità della catena stessa. Si può infine notare come la  $T_g$  del PPDG sia circa uguale a quella del PDEDG: in questo caso i due fattori che concorrono a determinare il valore di  $T_g$  si compensano: il PDEDG, caratterizzato da una catena più flessibile, dovrebbe avere una  $T_g$  inferiore, ma la presenza di interazioni intercatena legate alla presenza dell'eteroatomo fa sì che tale temperatura si alzi.

### 3. Conclusioni

In conclusione si può affermare che i poliesteri alifatici privi di eteroatomi sono più stabili termicamente di quelli contenenti eteroatomi; inoltre, si nota come la presenza di ossigeno etero in catena riduca sensibilmente in misura minore la stabilità termica del materiale, a differenza dello zolfo. Tali risultati sono in accordo con quelli ottenuti in precedenza presso i nostri laboratori. Nonostante sia stato appurato che la presenza di eteroatomi in catena influenza la stabilità chimica dei poliesteri sintetizzati, tutti i campioni sono caratterizzati da una buona stabilità termica, risultando stabili fino a circa 340°C, temperatura alquanto elevata se si tiene conto che si tratta di poliesteri alifatici. Inoltre, i risultati ottenuti mostrano come la struttura chimica influenzi significativamente la temperatura delle transizioni termiche caratteristiche e la capacità a cristallizzare del polimero finale: in particolare, l'introduzione di eteroatomi in catena comporta una significativa riduzione della capacità a cristallizzare, con formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minore grado di perfezione. La natura dell'eteroatomo introdotto modifica in

misura diversa queste proprietà: infatti, la presenza di zolfo riduce maggiormente il calore di fusione e la temperatura di fusione rispetto a ciò che si osserva quando l'eteroatomo è ossigeno. I poliesteri contenenti zolfo risultano addirittura completamente amorfi. Infine, la presenza di eteroatomi in catena causa un aumento della  $T_g$  del polimero, poiché la polarità di tali atomi provoca interazioni intercatena. Anche in questo caso, la variazione osservata dipende dalla natura dell'eteroatomo introdotto: i polimeri contenenti ossigeno presentano una  $T_g$  superiore, spiegabile sulla base della maggiore polarità di questo elemento rispetto allo zolfo.

#### 4. Bibliografia

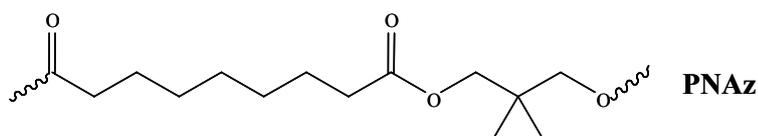
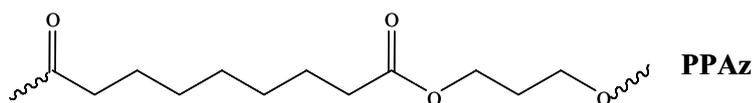
1. Lotti N., Finelli L., Messori M., Munari A., *e-Polymers*, **2006**, Paper No. 017.
2. Lotti N., Siracusa V., Finelli L., Marchese P., Munari A., *Eur. Polym. J.*, **2006**, 42, 3374.
3. Plage B., Schulten H.R., *Macromolecules*, **1990**, 23(10), 2642.
4. Cowie J.M.G., “*Polymers: Chemistry & Physics of modern materials*”, 2<sup>nd</sup> Edition, Blackie USA: Chapman & Hall, New York, **1991**.

## COPOLIMERI POLI(PROPILENE-*co*-NEOPENTIL AZELATO): SINTESI E CARATTERIZZAZIONE TERMICA

Come già anticipato, tra i poliesteri alifatici a diversa lunghezza di catena sintetizzati, il PPAz è risultato essere il più stabile. Tuttavia, è caratterizzato da una velocità di cristallizzazione molto elevata, che potrebbe rappresentare un problema durante la fase di lavorazione del polimero. Come già menzionato in precedenza, la velocità di cristallizzazione è un parametro molto importante non solo nel processo di lavorazione e stampaggio di un materiale, ma anche per le possibili applicazioni. Considerato che la copolimerizzazione di un polimero rappresenta uno strumento molto efficace e veloce per modulare le proprietà di un materiale, è parso interessante copolimerizzare il PPAz con il poli(neopentil azelato) (PNAz) che è un poliestere che differisce dall'omopolimero di riferimento per sostituzione dei due atomi di idrogeno del gruppo metilenico in posizione  $\beta$  rispetto al gruppo estereo della sub-unità glicolica con due gruppi metilici. Una prima fase della ricerca ha avuto come obiettivo la valutazione dell'effetto del cambiamento della struttura chimica sulle proprietà finali del materiale. In una seconda fase, la ricerca si è incentrata sui copolimeri allo scopo di correlare le proprietà termiche alla composizione.

### 1. Sintesi e caratterizzazione molecolare

Il poli(neopentil azelato) (PNAz) e i copolimeri poli(propilene/neopentil azelato) (PPAz-PNAz) sono stati ottenuti mediante policondensazione in massa a due stadi, partendo da dimetil azelato (DMAz), 1,3-propandiolo (PD) e neopentil glicole (NP), questi ultimi in diverso rapporto, e usando come catalizzatore  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , (circa 0.2 g/kg di polimero). In tutti i casi è stato usato un rapporto 2:1 tra la miscela glicolica e il DMAz. L'uso del  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , unitamente alle elevate temperature di polimerizzazione impiegate (180°C nel primo stadio, e 210°C nel secondo), ha permesso di ottenere copolimeri statistici. Di seguito sono riportate le strutture chimiche dei due omopolimeri:



Tutti i campioni sintetizzati, a temperatura ambiente sono opachi e di colore giallo chiaro, fatta eccezione per il PNAz che si presenta come una soffice gomma di colore giallo. La solubilità è stata testata in vari solventi: tutti i campioni mostrano una buona solubilità a temperatura ambiente nei solventi organici più comuni, come cloroformio, diclorometano, tetracloroetano, ecc. Prima della caratterizzazione, tutti i polimeri solidi sono stati purificati tramite dissoluzione in cloroformio e precipitazione in metanolo freddo, filtrati, e mantenuti a temperatura ambiente sotto vuoto per una notte in modo da eliminare i residui di solvente. I poliesteri così purificati si presentano come solidi bianchi. I dati di caratterizzazione molecolare e termica sono riportati in Tab. 1.

Tabella 1. Dati di caratterizzazione molecolare e termica.

Polimeri	NAz (mol %)		$M_w$	$T_{id}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	Secondo scan						$T_{cc}$ (°C)	$\chi_c$
	(feed)	( <sup>1</sup> H-NMR)				$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)		
PPAz	0	0	95000	380	407	-58	0.23	–	–	49	56	13	45
PPAz-PNAz5	5	5	69400	384	414	-56	0.21	–	–	46	53	1	44
PPAz-PNAz10	10	10	97400	395	423	-55	0.37	-44	15	41	48	-13	40
PPAz-PNAz15	15	16	33200	399	428	-54	0.52	-43	37	38	45	-26	40
PPAz-PNAz20	20	22	80300	401	431	-53	0.56	-41	41	35	41	-30	38
PNAz	100	100	64800	448	472	-50	0.49	–	–	–	–	–	–

Innanzitutto, notiamo come tutti i campioni siano caratterizzati da pesi molecolari alti e comparabili e questo indica un buon controllo delle condizioni di sintesi. La struttura chimica è stata determinata tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. Come esempio, in Fig. 1 è riportato lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del PPAz-PNAz20, insieme all'assegnazione dei picchi. In tutti i casi, gli spettri confermano la struttura chimica prevista. Anche la composizione è stata calcolata mediante l'analisi <sup>1</sup>H-NMR: i picchi scelti per la determinazione della composizione, riportata in Tabella 1, sono stati quelli a 4.13 ppm per l'unità propandiolica, e quello **g** a 3.87 ppm della sub-unità neopentilica. Com'è possibile vedere dalla Tab. 1, la composizione effettiva è praticamente uguale a quella di alimentazione.

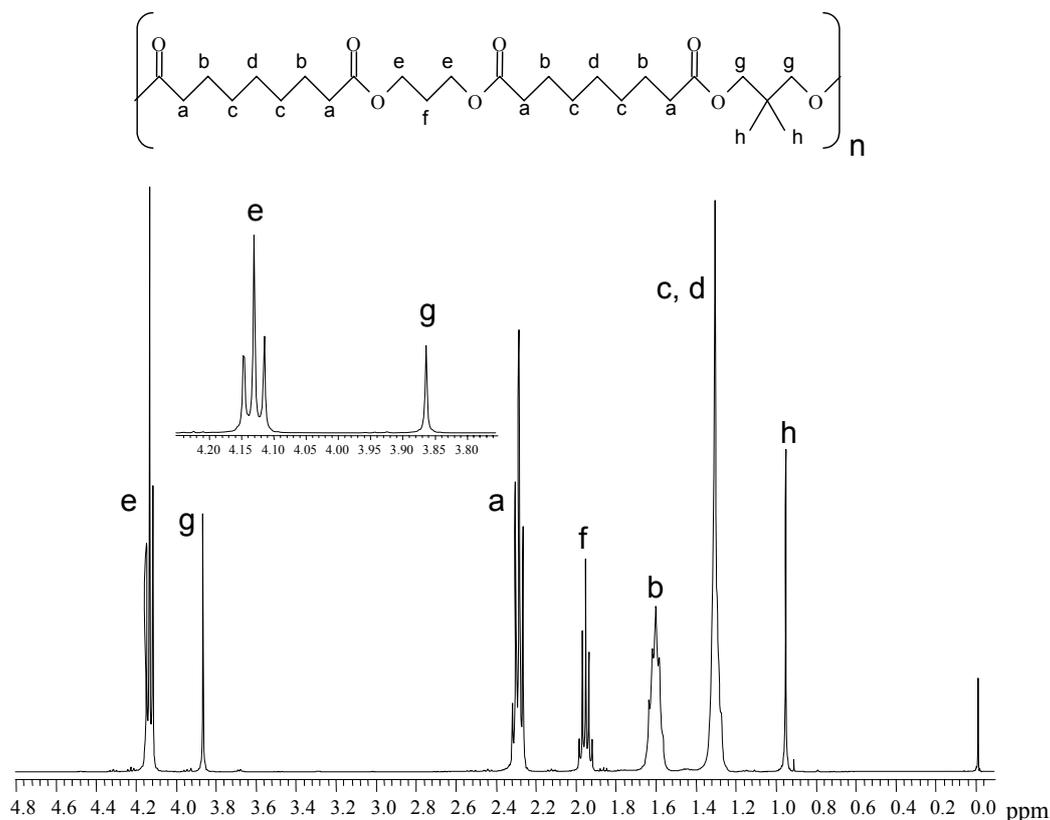


Figura 1. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz) del copolimero PPAz-PNAz20 con l'assegnazione dei picchi ed espansione della zona tra 3.80 e 4.20 ppm.

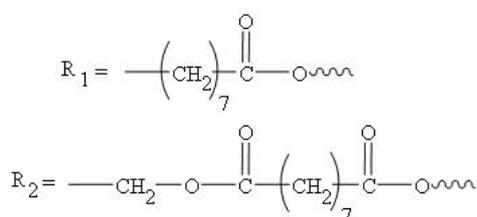
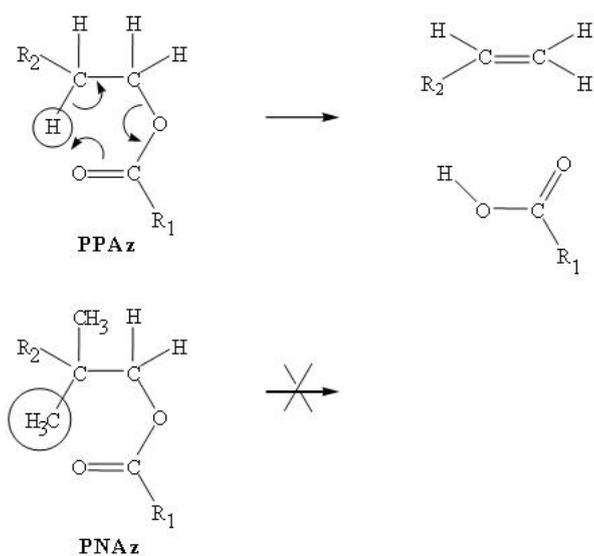
## 2. Proprietà termiche

Il comportamento termico dei poliesteri è stato studiato utilizzando l'analisi termogravimetrica (TGA) e quella calorimetrica (DSC).

### 2.1. Analisi TGA

Lo studio della stabilità termica è stato condotto sia in aria che in azoto. In Tab. 1 sono riportate le temperature di inizio decomposizione ( $T_{id}$ ) e di massima perdita di peso ( $T_{max}$ ), determinate dalle curve termogravimetrica in aria. Risultati analoghi si sono ottenuti effettuando le misure in atmosfera di azoto. Per quanto concerne i risultati relativi alle prove condotte in aria, in tutti i casi la perdita di peso avviene praticamente in un unico stadio ed è del 100%. Confrontando i due omopolimeri, PPAz e PNAz, è possibile vedere come il secondo sia molto più stabile del primo; per

quanto riguarda i copolimeri PPAz-PNAz, la stabilità termica, risulta dipendere dalla composizione, ed aumenta con il contenuto di unità NAz. E' comunque da segnalare il fatto che tutti i campioni esaminati sono caratterizzati da una buona stabilità termica, come evidenziato dalle temperature di inizio decomposizione,  $T_{id}$ , che variano tra 380 e 448°C. Per spiegare questo andamento bisogna tenere in conto che i principali meccanismi di degradazione dei poliesteri, dipendono soprattutto dalla natura della sub-unità glicolica<sup>1</sup>, che effettivamente è diversa nei due omopolimeri. Come noto, il principale meccanismo di degradazione della sub-unità diolica è la  $\beta$ -scissione, mostrato per il PPAz nello schema di seguito riportato<sup>1</sup>. Come evidenziato dallo stesso schema, l'introduzione dei gruppi metilici sul carbonio-2 dell'unità propandiolica impedisce questo tipo di meccanismo, rendendo di conseguenza il PNAz significativamente più stabile del PPAz.



## 2.1. Analisi DSC

All'analisi termogravimetrica è seguito lo studio delle proprietà termiche, allo scopo di completare la loro caratterizzazione. I risultati riportati di seguito fanno riferimento alla seconda scansione

calorimetrica ottenuta dopo rapido raffreddamento a partire dallo stato fuso. Si è deciso di fare riferimento ai dati di seconda scansione per due motivi:

- 1) è ben noto che il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla sua precedente storia termica, e pertanto, prima dell'analisi, tutti i campioni devono essere sottoposti ad un identico trattamento termico;
- 2) occorre osservare che il fenomeno della transizione vetrosa di un materiale parzialmente cristallino risulta diverso rispetto a quello del materiale analogo completamente amorfo, in quanto la cristallinità agisce come punto di reticolazione in una struttura polimerica, riducendo perciò la mobilità delle catene amorphe e quindi alzando il valore di  $T_g$ . Pertanto, nel caso dei copolimeri statistici, per studiare l'influenza della composizione sulla temperatura di transizione vetrosa, il fenomeno deve essere studiato in assenza di cristallinità. Il rapido raffreddamento dallo stato fuso è il metodo comunemente utilizzato per evitare la cristallizzazione e ottenere polimeri completamente amorfi.

Le curve calorimetriche dei campioni così trattati sono mostrate in Figura 2.

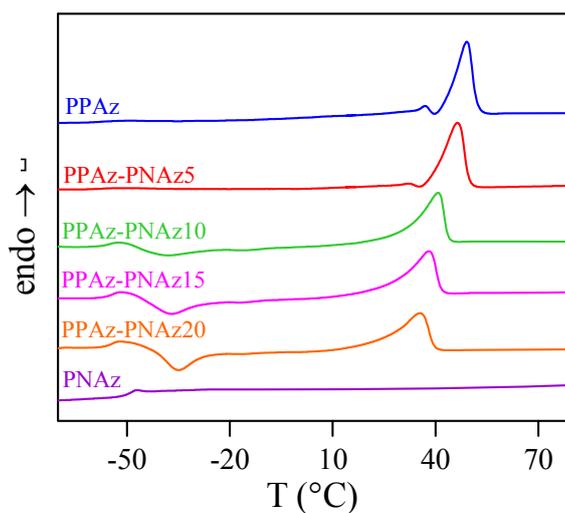


Figura 2. Curve calorimetriche del PPAz, PNAz e dei loro copolimeri statistici dopo tempra del fuso (velocità di riscaldamento 20°C/min).

Per quanto concerne il PPAz e il copolimero PPAz-PNAz5, si può osservare un incremento di calore specifico associato alla transizione vetrosa seguito da un picco di fusione a più alta temperatura. Le curve calorimetriche dei copolimeri contenenti dal 10 al 20 mol% di unità NAz presentano una variazione endoderma della linea di base associata al fenomeno di transizione vetrosa seguita da un picco esoterma di cristallizzazione e da uno di fusione a più alta temperatura. Nel caso dei copolimeri PPAz-PNAz10 e PPAz-PNAz15, la variazione di entalpia associata alla cristallizzazione esoterma risulta inferiore rispetto al calore di fusione, indicando che i due

campioni non sono stati completamente vetrificati nello stato amorfo mediante raffreddamento veloce dallo stato fuso. E' altresì vero che una certa frazione di catene polimeriche, una volta superato il valore di  $T_g$ , ha acquistato abbastanza mobilità ed energia per riarrangiarsi e cristallizzare. Nel caso del copolimero PPAz-PNAz20, invece, risulta  $\Delta H_c = \Delta H_m$  e ciò comprova la natura totalmente amorfa di questo copolimero. Al contrario la curva calorimetrica del PNAz mostra solo il fenomeno della transizione vetrosa, dimostrando la natura completamente amorfa di questo campione. Come evidenziato dai risultati calorimetrici, anche in questo caso, i due omopolimeri PPAz e PNAz risultano caratterizzati da un comportamento termico assai differente: infatti, il primo è parzialmente cristallino, mentre il secondo è completamente amorfo; inoltre, il comportamento termico dei copolimeri PPAz-PNAz può essere modulato cambiando la composizione: campioni amorfi o semicristallini possono essere infatti rispettivamente ottenuti per alti contenuti di unità NAz o Az. Come si può notare dalle curve calorimetriche riportate in Figura 2 e dai dati riportati in Tabella 1, i copolimeri sono caratterizzati da una transizione vetro-gomma la cui temperatura dipende in maniera marcata dalla composizione, in particolare  $T_g$  aumenta con il contenuto di unità NAz. Come noto, la temperatura di transizione del secondo ordine è influenzata da vari fattori, tra cui, flessibilità di catena, effetti sterici, massa molare, ramificazioni e crosslinking. La flessibilità di catena è senza dubbio il fattore più importante. Essa può essere considerata come una misura dell'abilità della catena a ruotare, e quindi, quanto più flessibili sono le catene, tanto più bassa è la  $T_g$ . In quest'ottica, l'aumento di  $T_g$  in seguito all'introduzione di due gruppi metilici laterali all'interno della catena di PPAz può essere spiegato come dovuto all'ingombro sterico di questi due gruppi che ostacolano la rotazione dei legami singoli C-C adiacenti. Di conseguenza, come prevedibile, nei copolimeri la temperatura di transizione vetrosa aumenta all'aumentare del contenuto di unità NAz introdotte lungo la catena del PPAz.

Come evidenziato dalle curve calorimetriche riportate in Figura 2, la procedura di "quenching" non si è rivelata efficace per tutti i campioni esaminati; infatti, il PPAz e i copolimeri contenenti fino al 15% in moli di co-unità NAz, non sono stati congelati in uno stato totalmente amorfo, a causa della loro elevata velocità di cristallizzazione. Ciò non permette di verificare l'applicabilità delle equazioni proposte in letteratura per descrivere l'andamento di  $T_g$  con la composizione nei copolimeri statistici. Queste ultime si applicano, infatti, solo a campioni completamente amorfi<sup>2</sup>.

Per quanto riguarda il fenomeno della fusione, i risultati ottenuti (Tabella 1) indicano che l'introduzione del comonomero NAz porta ad una riduzione sia della temperatura che del calore di fusione. Un'analisi più approfondita del comportamento a fusione è stata condotta su campioni cristallizzati isotermicamente dallo stato fuso ed è descritta di seguito.

Preliminarmente alle misure di cinetica di cristallizzazione dallo stato fuso in condizioni isoterme, si è ritenuto interessante andare ad analizzare la natura della fase cristallina presente nei copolimeri. A tal scopo, l'omopolimero di riferimento e i copolimeri PPAz-PNAz sono stati sottoposti ad analisi a raggi X ad alto angolo. Le curve di diffrazione ottenute per il PPAz e per i copolimeri PPAz-PNAz sono riportate in Figura 3.

### 2.3. Analisi WAXS

Il tipo di fase cristallina presente nei copolimeri sintetizzati è stata studiata tramite diffrattometria di raggi-X. In Fig. 3 sono riportati i profili diffrattometrici del PPAz e dei copolimeri PPAz-PNAz. Il PNAz mostra un pattern caratterizzato dalla totale assenza di riflessi, tipico di un polimero completamente amorfo.

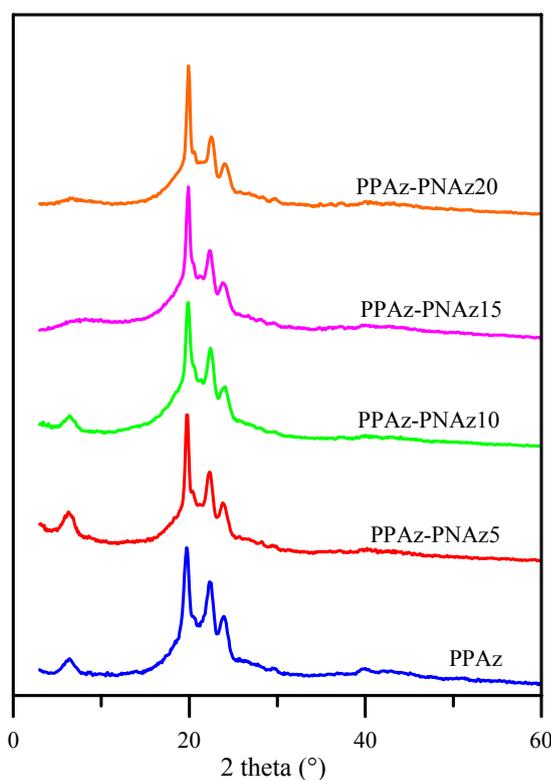


Figura 3. Spettri di diffrazione a raggi X del PPAz e dei copolimeri statistici PPAz-PNAz.

Tutti i campioni in figura mostrano il profilo tipico di un materiale semicristallino: i picchi dovuti alla diffrazione della frazione cristallina sono sovrapposti a un background a forma di campana dovuto alla diffusione della fase amorfa. La posizione e l'intensità dei riflessi non sono particolarmente influenzate dalla composizione, fatta eccezione per il picco che si trova nella regione a basso angolo, la cui intensità diminuisce all'aumentare del contenuto di unità NAz. I principali riflessi del PPAz si trovano a 6.35°, 19.7°, 22.4° e 23.9° che corrispondono

rispettivamente a distanze di 1.39, 0.45, 0.40, 0.37 nm. Il picco a  $6.35^\circ$  è dovuto probabilmente all'unità ripetitiva lungo la catena polimerica. Infatti, l'unità monomerica del propilene azelato in una conformazione completamente estesa misura 15 nm. Considerando questo riflesso, si può ipotizzare sia una cella monoclinica contenente la molecola estesa con l'asse molecolare parallelo a uno degli assi della cella, che una cella ortorombica che contiene la molecola in una forma leggermente ripiegata. Tutti gli altri riflessi possono essere associati a distanze laterali nell'impaccamento tra le catene polimeriche. Il fatto che la posizione angolare dei picchi presenti negli spettri dei copolimeri non cambi, permette di escludere la presenza di co-unità NAz all'interno dei cristalli di PPAz. Quindi, sebbene le unità NAz disturbino il regolare allineamento delle unità PAz, come confermato dalla diminuzione d'intensità del riflesso a  $6.35^\circ$  all'aumentare del contenuto di comonomero, sembrano essenzialmente confinate nella fase amorfa.

### 2.2.1. Cristallizzazione non-isoterma

Infine, come evidenziato dai valori di  $\chi_c$  riportati in Tab. 1, si osserva come la copolimerizzazione causi una diminuzione del grado di cristallinità, in accordo con i risultati calorimetrici.

Risultati preliminari riguardo l'effetto della composizione sulla velocità di cristallizzazione, sono stati ottenuti da misure di cinetica di cristallizzazione dallo stato fuso in condizione non-isoterma. I picchi esotermici dei campioni studiati sono riportati in Figura 7.

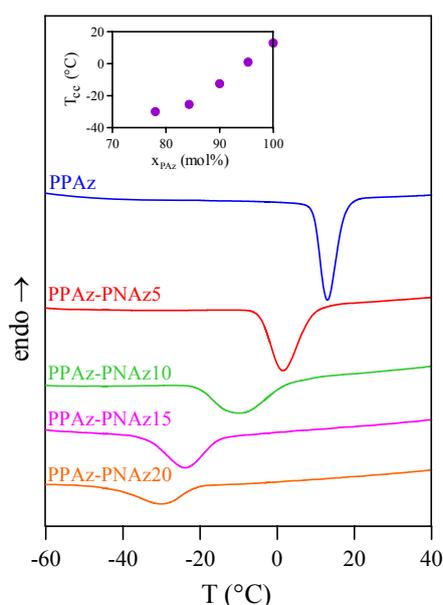


Figura 4. Esoterme di cristallizzazione del PPAz e dei copolimeri PPAz-PNAz raffreddati dal fuso a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Nell'inserto:  $T_{cc}$  del PPAz e dei copolimeri in funzione della composizione.

Come si può notare nella Figura non viene mostrato l'omopolimero PNAz. Questi campione, infatti, non cristallizza anche se viene raffreddato a partire dallo stato fuso ad una velocità bassa (1°C/min). I risultati ottenuti mostrano dunque che la sostituzione dei due atomi di idrogeno dell'unità diolica in posizione  $\beta$  rispetto all'ossigeno estereo con due gruppi metilici annulla la capacità a cristallizzare del polimero. Questo risultato può essere spiegato considerando che i due metili laterali ostacolano significativamente l'organizzazione delle molecole in un assetto cristallino. Per quanto riguarda i campioni che cristallizzano, si può osservare, come peraltro mostrato nel riquadro, dove i valori di  $T_{cc}$  sono stati riportati in funzione della composizione, che la temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione esoterma diminuisce regolarmente all'aumentare del contenuto in catena delle unità NAz. Ciò è indice di una diminuzione della velocità di cristallizzazione del PPAz. Considerando che la cristallizzazione in questi copolimeri comporta la segregazione delle co-unità non cristallizzabili, la cospicua diminuzione della velocità di cristallizzazione all'aumentare del contenuto di unità NAz è probabilmente da correlare all'azione di ostacolo esercitata da tali unità sul regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del PPAz.

## **2.2.2. Cristallizzazione isoterma**

### **2.2.2.1. Comportamento a fusione**

La Figura 5 mostra alcune curve calorimetriche relative alla fusione dopo cristallizzazione isoterma dei copolimeri PPAz-PNAz.

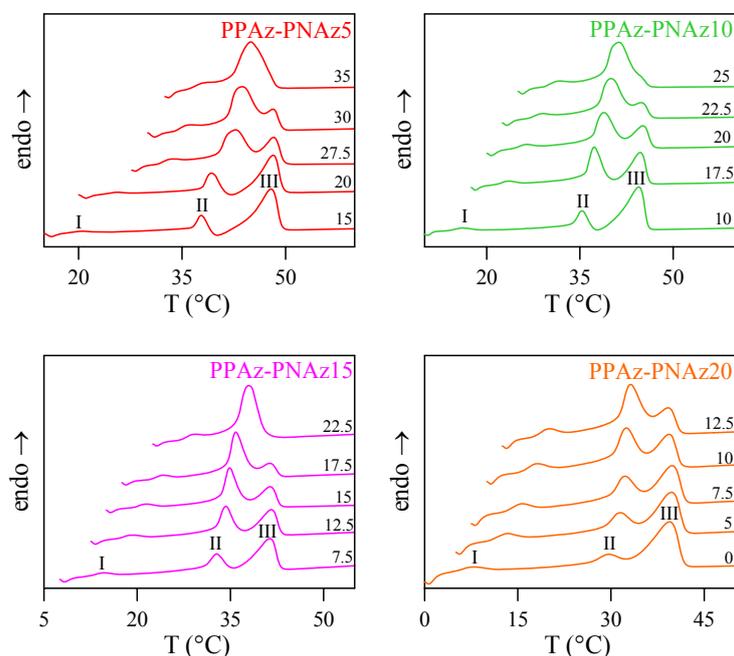


Figura 5: Curve calorimetriche (velocità di riscaldamento: 10°C/min) dopo cristallizzazione isoterma alle  $T_c$  indicate.

Ancora una volta, in analogia a quanto già riscontrato per l'omopolimero di riferimento PPAz, sono evidenti endoterme multiple, i cui picchi sono stati contrassegnati con I, II e III in ordine di temperatura crescente. Le ipotesi a cui si ricorre per spiegare tale fenomeno sono già state ampiamente descritte nella presente Tesi. Preliminarmente, si è proceduto ad un'analisi dell'andamento di tali picchi con la temperatura di cristallizzazione. Il picco a più bassa temperatura, si manifesta circa 10°C al di sopra della temperatura di cristallizzazione; il picco a temperatura intermedia si manifesta a temperatura più alta e la sua intensità aumenta regolarmente all'aumentare di  $T_c$ ; infine, il picco III si manifesta ad una temperatura che è indipendente dalla temperatura di cristallizzazione e la sua area diminuisce all'aumentare della  $T_c$ . Sulla base dell'andamento osservato, si è quindi proceduto ad una attribuzione dei picchi che è qui di seguito riportata: il picco I può essere attribuito alla fusione di cristalli poco perfetti che si formano durante il processo di cristallizzazione secondaria<sup>37</sup>; il picco II è relativo alla fusione di cristalli formati durante il fenomeno di cristallizzazione primaria; l'endoterma III può essere associata alla fusione di cristalli aventi alta stabilità e perfezione che si sono creati in seguito a processi di fusione e ricristallizzazione che avvengono durante la scansione calorimetrica. Le endoterme multiple possono perciò essere attribuite a processi di fusione e ricristallizzazione che avvengono durante la

scansione calorimetrica Un'ulteriore conferma dell'ipotesi avanzata è stata ottenuta analizzando l'effetto della velocità di scansione sul comportamento a fusione. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 6: come si può notare, il rapporto tra l'area del picco II e quella del picco III diminuisce al diminuire della velocità di scansione. Infatti, al diminuire della velocità di scansione, i cristalli che si formano a  $T_c$  hanno più tempo per perfezionarsi e fondono conseguentemente a temperature più alte ed in maggiore quantità.

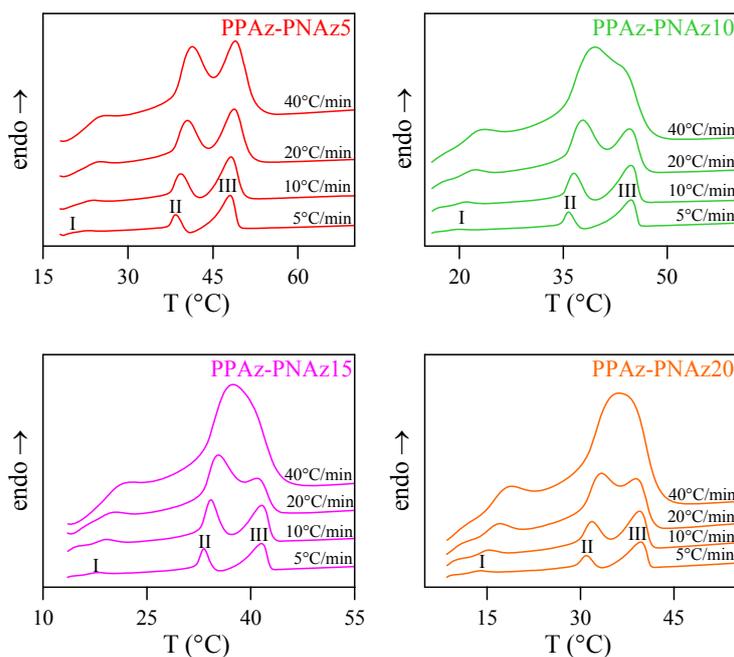


Figura 6: Endoterme di fusione DSC del PPAz-PNAz5, PPAz-PNAz10, PPAz-PNAz15 e PPAz-PNAz20 acquisite alle velocità di riscaldamento indicate, dopo cristallizzazione isoterma rispettivamente a 17.5, 15, 12.5 and 7.5°C. Le curve non sono state corrette per eventuali cambiamenti del segnale dovuti alle diverse velocità di riscaldamento.

Ciò indubbiamente comprova che la fusione multipla osservata nei copolimeri in esame è dovuta ad un meccanismo basato sulla fusione e ricristallizzazione di cristalli meno perfetti in cristalli migliori, caratterizzati da un processo finale di fusione che avviene a temperatura più alta.

Nella Figura 7 le temperature corrispondenti ai picchi di fusione II e III sono riportati in funzione della temperatura di cristallizzazione, per tutti i copolimeri in esame.

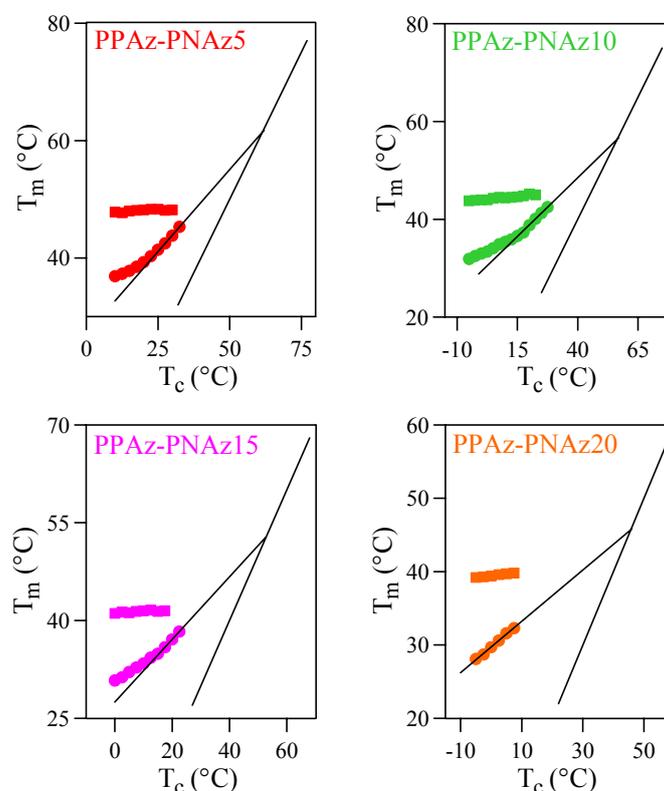


Figura 7. Temperature di picco delle endoterme II (●) e delle endoterme III (■) in funzione della  $T_c$  ed estrapolazione lineare secondo il metodo di Hoffman-Weeks.

Analogamente a quanto osservato per l'omopolimero di riferimento PPAz, il valore di temperatura corrispondente al picco endotermo II aumenta all'aumentare della temperatura di cristallizzazione, a causa della maggiore perfezione dei cristalli che si formano a temperatura più alta. La deviazione dalla linearità trovata per bassi valori di  $T_c$  è dovuta al processo di riorganizzazione che interessa i cristalli più imperfetti durante il riscaldamento DSC. La costanza del valore di temperatura a cui si manifesta l'endoterma III è caratteristica del materiale parzialmente ricristallizzato in una forma più stabile durante il riscaldamento. Di conseguenza, aumentando la  $T_c$ , i cristalli possono aumentare il loro grado di perfezione fino ad un punto in cui non può più avvenire alcuna riorganizzazione durante la scansione DSC e quindi l'endoterma III scompare. In Figura viene mostrata anche l'extrapolazione dei dati sperimentali alla retta  $T_m = T_c$  che consente di determinare il valore di  $T_m^\circ$  per i copolimeri in esame<sup>3</sup>. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 2 e graficati in funzione del contenuto di unità propilene azelato in Fig. 8(a).

Tabella 2. Parametri cinetici relativi alla cristallizzazione isoterma e temperature di fusione all'equilibrio termodinamico per i copolimeri PPAz-PNAz.

Campione	$T_c$ (°C)	$t_{1/2}$ (min)	$n$	$k_n$ (s <sup>-n</sup> )	$T_{m,co}^\circ$ (°C)
PPAz-PNAz5	10	2.0	2.9	$4.0 \cdot 10^{-7}$	62
	12.5	2.2	2.8	$3.0 \cdot 10^{-7}$	
	15	2.5	2.9	$2.0 \cdot 10^{-7}$	
	17.5	2.9	3.0	$1.3 \cdot 10^{-7}$	
	20	5.7	2.9	$1.7 \cdot 10^{-8}$	
	22.5	14.0	2.8	$1.2 \cdot 10^{-9}$	
	25	26.1	2.9	$1.8 \cdot 10^{-10}$	
	27.5	36.2	3.0	$6.8 \cdot 10^{-11}$	
PPAz-PNAz10	2.5	2.2	2.9	$3.0 \cdot 10^{-7}$	58
	5	2.7	3.0	$1.6 \cdot 10^{-7}$	
	7.5	3.1	2.9	$1.1 \cdot 10^{-7}$	
	10	3.8	2.9	$5.8 \cdot 10^{-8}$	
	12.5	6.3	3.0	$1.3 \cdot 10^{-8}$	
	15	8.4	2.8	$5.4 \cdot 10^{-9}$	
	17.5	16.5	3.0	$7.1 \cdot 10^{-10}$	
	20	30.2	2.9	$1.2 \cdot 10^{-10}$	
	22.5	42.3	2.9	$4.2 \cdot 10^{-11}$	
25	51.0	3.0	$2.4 \cdot 10^{-11}$		
PPAz-PNAz15	-2.5	3.1	2.8	$1.1 \cdot 10^{-7}$	53
	0	4.1	2.8	$4.7 \cdot 10^{-8}$	
	2.5	4.8	3.0	$2.9 \cdot 10^{-8}$	
	5	5.6	2.9	$1.8 \cdot 10^{-8}$	
	7.5	9.0	3.0	$4.4 \cdot 10^{-9}$	
	10	14.1	2.9	$1.1 \cdot 10^{-9}$	
	12.5	23.6	3.0	$2.4 \cdot 10^{-10}$	
	15	36.8	2.9	$6.4 \cdot 10^{-11}$	
	17.5	49.2	2.8	$2.7 \cdot 10^{-11}$	
	20	59.8	2.9	$1.5 \cdot 10^{-11}$	
PPAz-PNAz20	-12.5	3.5	2.8	$7.5 \cdot 10^{-8}$	47
	-10	3.8	2.9	$5.8 \cdot 10^{-8}$	
	-7.5	5.1	2.9	$2.4 \cdot 10^{-8}$	
	-5	7.2	3.0	$8.6 \cdot 10^{-9}$	
	-2.5	11.0	3.0	$2.4 \cdot 10^{-9}$	
	0	15.1	3.0	$9.3 \cdot 10^{-10}$	
	2.5	23.7	2.9	$2.4 \cdot 10^{-10}$	
	5	38.2	2.8	$5.8 \cdot 10^{-11}$	
	7.5	53.0	2.9	$2.2 \cdot 10^{-11}$	
	10	64.1	3.0	$1.2 \cdot 10^{-11}$	

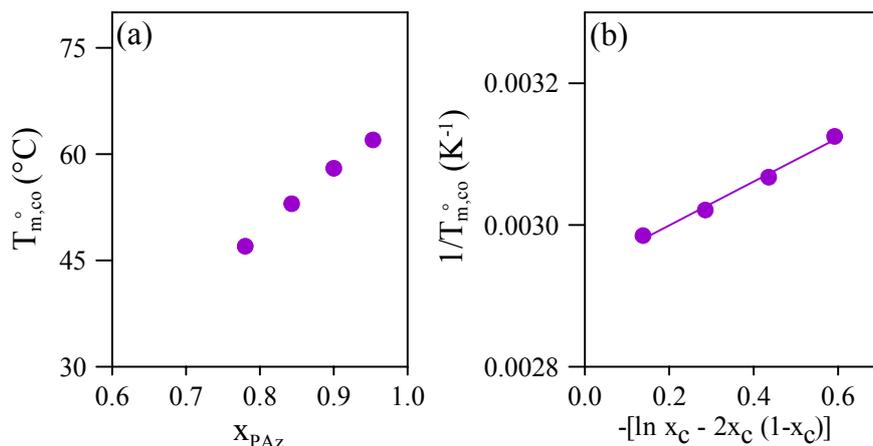


Figura 8. (a):  $T_{m,co}^{\circ}$  vs. composizione; (b):  $1/T_{m,co}^{\circ}$  - composizione in accordo all'equazione di Baur.

Come si può notare dal grafico, i valori di  $T_{m,co}^{\circ}$  mostrano una dipendenza dalla composizione del tutto analoga a quella mostrata dalle temperature di fusione degli stessi campioni sottoposti a misure non isoterme (vedi Tabella 1): in particolare, il valore della temperatura di fusione diminuisce all'aumentare del contenuto di co-unità (NAz). Si tenga presente che tale abbassamento del punto di fusione può essere dovuto alla riduzione dello spessore dei cristalli lamellari così come ad un'aumentata imperfezione dei cristalli. Come evidenziato dalla Figura 8 (b), l'andamento di  $T_{m,co}^{\circ}$  con la composizione risulta ben descritto dall'equazione di Baur<sup>4</sup>. La  $T_m^{\circ}$  estrapolata è risultata pari a 67°C, in ottimo accordo con il dato ottenuto dall'applicazione al PPAz dell'equazione di Hoffman-Week. Infine, l'applicabilità dell'equazione di Baur costituisce un'ulteriore evidenza, seppure indiretta, della natura statistica dei copolimeri esaminati.

## 2.2.2.2. Cinetica di cristallizzazione isoterma

### 2.2.2.2.1. Calorimetria a scansione differenziale DSC

Analogamente a quanto fatto per l'omopolimero di riferimento, le cinetiche di cristallizzazione isoterma sono state analizzate utilizzando l'equazione di Avrami<sup>5</sup>.

In Tab. 2 sono riassunti i valori di  $t_{1/2}$ ,  $n$ , e  $k_n$ . Come si può notare, per tutti i campioni studiati, la costante cinetica globale  $k_n$  diminuisce regolarmente al crescere della  $T_c$ , come si verifica solitamente a bassi sottoraffreddamenti, dove il processo di formazione dei cristalli è regolato dalla nucleazione.

Per valutare l'effetto della composizione sulla velocità di cristallizzazione,  $t_{1/2}$  viene riportato in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) in Figura 9, per i copolimeri studiati e per l'omopolimero di riferimento PPAz, precedentemente discusso nella presente Tesi di Dottorato.

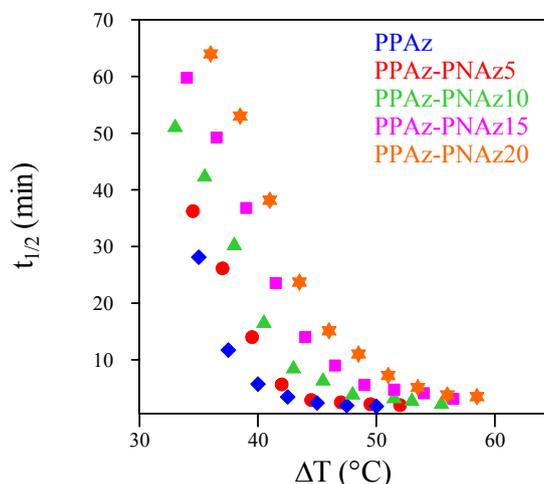


Figura 9. Tempo di semi-cristallizzazione” ( $t_{1/2}$ ) in funzione del grado di sottoraffreddamento ( $\Delta T = T_m^\circ - T_c$ ) per: il PPAz (♦); il PPAz-PNAz5 (●); il PPAz-PNAz10 (▲); il PPAz-PNAz15 (■); il PPAz-PNAz20 (★).

Si può notare come il valore di  $t_{1/2}$  aumenti all'aumentare del contenuto di unità NAz. Se si tiene conto che la cristallizzazione in questi copolimeri comporta la segregazione delle co-unità non cristallizzabili, la diminuzione della velocità di cristallizzazione all'aumentare del contenuto di unità NAz è da correlare all'azione di ostacolo espletata da tali unità sul regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del PPAz.

Per quanto concerne l'esponente di Avrami  $n$ , esso è risultato prossimo a 3 per tutti i copolimeri esaminati, indicando che anche per questi campioni, così come per il PPAz, il processo di cristallizzazione origina da nuclei preesistenti ed è caratterizzato da una crescita sferulitica tridimensionale.

### 3. Conclusioni

Il lavoro di ricerca ha portato ad ottenere risultati di notevole interesse applicativo. La sostituzione dei due atomi di idrogeno del gruppo metilenico in posizione  $\beta$  rispetto al gruppo estereo della sub-unità glicolica con due gruppi metilici cambia significativamente alcune significative proprietà termiche. In particolare:

- ✓ La stabilità termica, proprietà cruciale durante la fase di lavorazione di un polimero, migliora;
- ✓ La temperatura di transizione vetrosa aumenta;
- ✓ La capacità a cristallizzare è drasticamente ridotta.

I risultati possono essere ricondotti alle maggiori dimensioni del gruppo  $-CH_3$  rispetto all'idrogeno. Per quanto concerne i copolimeri, la composizione si è rivelata parametro chiave nella modulazione delle proprietà del materiale finale. I risultati più salienti possono essere così riassunti:

- ✓ Possibilità di ottenere materiali con un ampio spettro di valori di  $T_g$  e  $T_m$  e quindi con proprietà fisiche diverse;
- ✓ Possibilità di abbassare la velocità di cristallizzazione a piacere cambiando la composizione.

#### 4. Bibliografia

1. Plage B., Schulten H.R., *Macromolecules*, **1990**, 23, 2642.
2. Boyer R.F., *Rub. Chem. Tech.*, **1963**, 36, 1303.
3. Hoffman J.D., Weeks J.J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1962**, 66A(1), 13.
4. Baur H., Baltorowicz M., *Makromol. Chem.*, **1966**, 98, 297.
5. Avrami M., *J. Chem. Phys.*, **1940**, 9, 177.

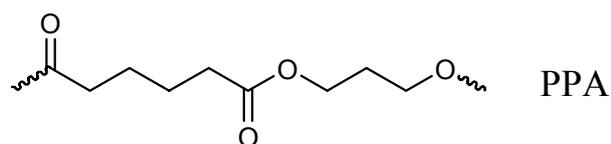
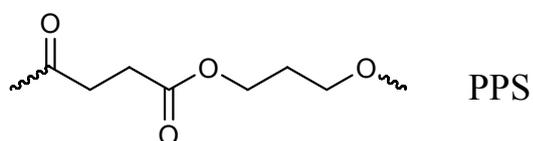
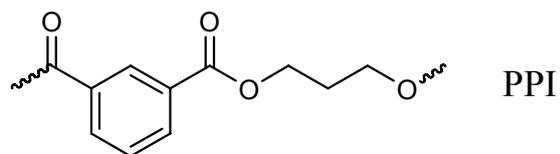
## **COPOLIMERI POLI(PROPILENE ISOFTALATO-*co*-SUCCINATO) E POLI(PROPILENE ISOFTALATO-*co*-ADIPATO): SINTESI E PROPRIETÀ TERMICHE**

Il filone di ricerca discusso nel seguito si inserisce nel recente interesse commerciale acquisito dai poliesteri ottenuti a partire dall'1,3-propandiolo: come già ricordato in un precedente capitolo di questa Tesi, sino a pochi anni fa, tale glicole era limitatamente disponibile. Infatti, è da poco tempo che sono stati realizzati processi per l'ottenimento dell' 1,3-propandiolo ad elevata purezza ed a basso costo. Tra i poliesteri prodotti industrialmente, un'importanza particolare è rivestita dal poli(propilene tereftalato) (PPT), che ha mostrato promettenti proprietà applicative. In quest'ottica, si è ritenuto interessante procedere alla sintesi, mediante l'usuale procedura di policondensazione in massa a due stadi, di un nuovo poliester aromatico (PPI), ottenuto a partire dal 1,3-propandiolo e dal dimetil isoftalato. Inoltre, dato che spesso è difficile che un omopolimero di per sé possa soddisfare un'ampia gamma di esigenze, sono stati preparati anche copolimeri poli(propilene isoftalato-*co*-succinato) (PPI-PPS) e poli(propilene isoftalato-*co*-adipato) (PPI-PPA), entrambi caratterizzati dalla presenza in catena sia di unità flessibili che rigide. E' ben noto, infatti, che le proprietà fisiche di quest'ultimi dipendono fortemente dalla composizione e dalla disposizione delle unità strutturali lungo la catena; operando un controllo su tali parametri, è possibile ottenere facilmente materiali con proprietà adatte a specifiche applicazioni.

### **1. Sintesi e caratterizzazione molecolare**

Il PPI e i copolimeri PPI-PPS e PPI-PPA sono stati sintetizzati tramite policondensazione in massa a due stadi, partendo da dimetil isoftalato (DMI) e dimetil succinato (DMS) o dimetil adipato (DMA) e 1,3-propandiolo (PD), con un rapporto 1:2 tra il glicole e la miscela di diesteri. In tutte le sintesi, è stato impiegato come catalizzatore il  $Ti(OBu)_4$  (circa 0.2 g di catalizzatore/kg di polimero), il quale, unitamente alle elevate temperature di polimerizzazione utilizzate (180/200°C nel primo stadio, e 200/220°C nel secondo), ha permesso di ottenere copolimeri statistici.

Di seguito sono riportate le strutture chimiche dei due omopolimeri:



Tutti i campioni sintetizzati, a temperatura ambiente sono trasparenti e di colore giallo chiaro e presentano una buona solubilità nei più comuni solventi organici, come cloroformio, diclorometano, tetracloroetano, etc. Prima della caratterizzazione, tutti i polimeri sono stati purificati tramite dissoluzione in cloroformio e precipitazione in metanolo freddo, filtrati, e mantenuti a temperatura ambiente sotto vuoto per una notte in modo da eliminare i residui di solvente. I poliesteri così purificati si presentano come solidi semicristallini bianchi, fatta eccezione per i copolimeri contenenti il 20 e il 30% di unità PI che si presentano come gomme trasparenti di colore giallo chiaro. In Tabella 1a e 1b sono riportati rispettivamente i dati relativi alla caratterizzazione molecolare dei sistemi PPI-PPS e PPI-PPA.

Tabella 1a. Dati di caratterizzazione molecolare dei copolimeri PPI-PPS.

<i>Polimeri</i>	<i>PI (mol %)</i> (alimentazione)      ( <sup>1</sup> H-NMR)		<i>b</i>	<i>M<sub>n</sub></i>
PPI	100	100	–	35,400
90PPI-PPS	90	90	0.985	32,800
80PPI-PPS	80	80	1.005	42,500
70PPI-PPS	70	71	0.999	53,500
60PPI-PPS	60	62	1.001	37,500
50PPI-PPS	50	55	0.999	34,100
40PPI-PPS	40	42	1.002	42,300
30PPI-PPS	30	30	1.000	38,700
20PPI-PPS	20	21	1.000	41,500
10PPI-PPS	10	10	1.002	42,500
PPS	0	0	–	36,400

Tabella 1b. Dati di caratterizzazione molecolare dei copolimeri PPI-PPA.

<i>Polimeri</i>	<i>PI (mol %)</i>		<i>b</i>	<i>M<sub>n</sub></i>
	(alimentazione)	( <sup>1</sup> H-NMR)		
PPI	100	100	–	28,600
90PPI-PPA	90	89	0.989	29,100
80PPI-PPA	80	80	0.999	31,300
70PPI-PPA	70	71	1.006	32,400
60PPI-PPA	60	62	1.004	29,600
50PPI-PPA	50	53	1.007	34,600
40PPI-PPA	40	43	1.008	37,400
30PPI-PPA	30	32	1.006	38,700
20PPI-PPA	20	23	1.001	36,000
10PPI-PPA	10	11	1.000	32,100
PPA	0	0	–	31,200

Prima di tutto, notiamo come tutti i polimeri e copolimeri siano caratterizzati da pesi molecolari alti e comparabili e questo indica un buon controllo delle condizioni di sintesi. La struttura chimica è stata determinata tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. Come esempio, in Fig. 1 è riportato lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del 50PPI-PPS, insieme all'assegnazione dei picchi. In tutti i casi, gli spettri confermano la struttura chimica prevista. Anche la composizione è stata calcolata mediante l'analisi <sup>1</sup>H-NMR, in particolare considerando l'area sottesa dal picco del protone aromatico **d** dell'anello isoftalico (8.64 ppm), e quella del picco dei protoni metilenici **c** della subunità succinica (2.64 ppm). Come è possibile vedere dalla Tabella 1a, la composizione effettiva è praticamente uguale a quella di alimentazione. Un risultato analogo è stato ottenuto per il sistema PPI-PPA (si veda Tabella 1b). Come noto la disposizione delle unità comonomeriche lungo la catena polimerica, alternata, a blocchi o random, influenza sensibilmente le proprietà finali del materiale. Informazioni su quale sia la disposizione in catena delle unità comonomeriche possono essere ottenute calcolando il grado di randomizzazione *b*, che è determinabile tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR. Il calcolo di *b* è stato effettuato facendo riferimento ai protoni **a** dell'unità propilene, che si trovano in posizione  $\alpha$  rispetto all'ossigeno estereo.

Il grado di statisticità *b* è definito come<sup>3</sup>:

$$b = P_{IS} + P_{SI} \quad (1)$$

dove:

$$P_{IS} = \frac{(I_{IS} + I_{SI})/2}{(I_{IS} + I_{SI})/2 + I_{II}} \quad (2)$$

$$P_{SI} = \frac{(I_{IS} + I_{SI})/2}{(I_{IS} + I_{SI})/2 + I_{SS}} \quad (3)$$

dove  $P_{IS}$  e  $P_{SI}$  sono rispettivamente la probabilità di trovare un'unità  $I$  vicino ad un'unità  $S$  e la probabilità di trovare un'unità  $S$  vicino ad un'unità  $I$ , e  $I_{II}$ ,  $I_{SS}$ ,  $I_{IS}$  e  $I_{SI}$  rappresentano l'integrale dell'aria sottesa ai picchi relativi rispettivamente alle varie combinazioni  $II$ ,  $SS$ ,  $IS$  and  $SI$ , ( $I_{IS} = I_{SI}$ ). 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.

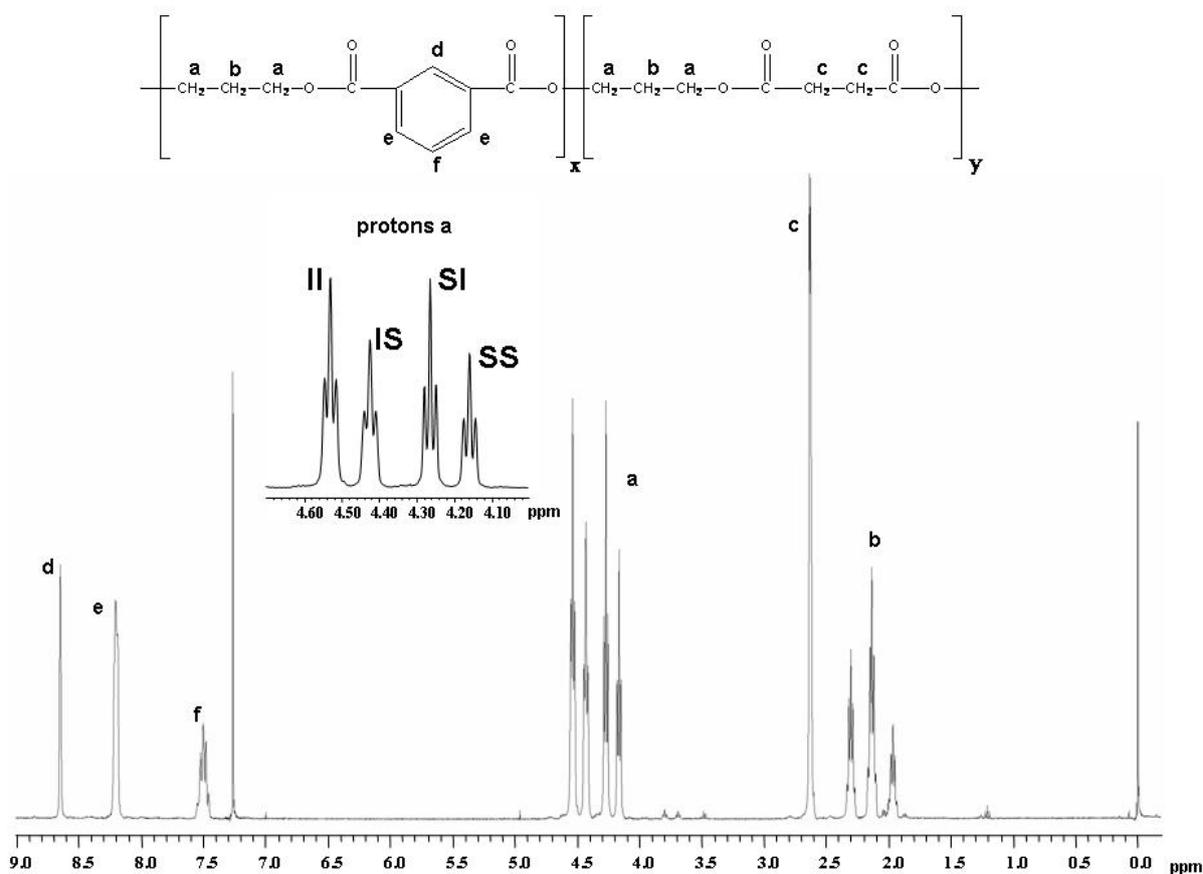


Figura 1. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz) del copolimero 50PPI-PPS con assegnazione dei picchi ed espansione della zona tra 4.70 e 4.00 ppm.

La Tabella 1 riporta i valori di  $b$  ottenuti per tutti i campioni in esame. In tutti i casi, esso risulta uguale ad 1, indicando la natura statistica dei copolimeri in esame.

## 2. Proprietà termiche

### 2.1. Analisi TGA e DSC

I poliesteri sono stati ulteriormente caratterizzati tramite analisi termogravimetrica e calorimetrica. Lo studio della stabilità termica è stato condotto sia in aria che in azoto. In Tab. 2 sono riportate le temperature di inizio decomposizione ( $T_{id}$ ) e di massima velocità di perdita di peso ( $T_{max}$ ), calcolate dalle curve termogravimetriche in aria. Risultati simili si sono ottenuti effettuando le misure in atmosfera di azoto.

Tabella 2. Dati di caratterizzazione termica degli omopolimeri e dei copolimeri

<i>Polimeri</i>	1 <sup>st</sup> scan						2 <sup>nd</sup> scan		
	$T_{id}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/g°C)	$\chi_c^*$
PPI	408	435	45	0.25	133	38	43	0.38	24(2)
90PPI-PPS	408	433	34	0.23	118	33	33	0.41	22(2)
80PPI-PPS	408	435	25	0.29	114	30	24	0.43	19(2)
70PPI-PPS	408	435	19	0.25	102	27	17	0.45	18(2)
60PPI-PPS	405	435	9	0.27	95	24	8	0.48	17(2)
50PPI-PPS	405	432	4	0.36	82	21	3	0.50	15(1)
40PPI-PPS	394	428	-6	0.47	62	14	-6	0.53	10(1)
30PPI-PPS	394	427	-14	0.57	-	-	-14	0.57	-
20PPI-PPS	393	425	-19	0.59	-	-	-19	0.59	-
10PPI-PPS	393	426	-23	0.61	40	30	-25	0.63	20(2)
PPS	393	427	-27	0.43	44	40	-29	0.66	25(2)
90PPI-PPA	407	433	32	0.21	123	34	30	0.405	23(2)
80PPI-PPA	405	434	21	0.207	110	31	18	0.423	21(2)
70PPI-PPA	408	435	9	0.241	96	28	6	0.439	18(2)
60PPI-PPA	406	434	0	0.308	90	24	-4	0.455	17(2)
50PPI-PPA	405	432	-9	0.353	78	20	-11	0.478	14(1)
40PPI-PPA	404	431	-20	0.470	56	11	-23	0.504	7(1)
30PPI-PPA	405	432	-32	0.523	-	-	-32	0.523	-
20PPI-PPA	360	394	-38	0.550	-	-	-38	0.550	-
10PPI-PPA	361	395	-46	0.478	33	30	-48	0.572	18(2)
PPA	359	392	-52	0.366	40	38	-54	0.610	26(2)

\* grado di cristallinità determinato dai raggi-X; tra parentesi la deviazione standard stimata.

In tutti i casi la perdita di peso avviene praticamente in un unico stadio ed è del 100%. Da un confronto dei dati relativi al PPI, al PPS e al PPA, emerge come il polimero aromatico sia termicamente più stabile di quelli alifatici, come previsto sulla base del meccanismo di decomposizione generale proposto per i poliesteri. Infatti, la formazione di gruppi vinilici e

carbossilici per scissione dei gruppi estere, avviene più facilmente nei sistemi più flessibili, quali appunto i poliesteri alifatici<sup>4</sup>. Per quanto riguarda i copolimeri, i campioni presentano una stabilità termica intermedia a quella degli omopolimeri, variabile con la composizione: in particolare, i campioni risultano tanto più stabili quanto maggiore è il contenuto di unità PI. Comunque, tutti i campioni sono caratterizzati da una buona stabilità termica, infatti la temperatura di inizio decomposizione,  $T_{id}$ , varia da 393 a 408°C per il sistema PPI-PPS, e da 359 a 408°C per quello PPI-PPA (vedi Tabella 2).

Il peso molecolare elevato e comparabile di tutti i campioni in esame permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche. Dato che il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla sua precedente storia termica, si sottolinea che i risultati delle prove calorimetriche riportati di seguito si riferiscono a prime scansioni dopo permanenza a temperatura ambiente per sei mesi. Dai dati calorimetrici dei campioni così trattati, riassunti in Tab. 2, risulta evidente come i polimeri in esame mostrino un diverso comportamento di fase, in base alla composizione. Per semplicità, al momento facciamo riferimento esclusivamente ai risultati relativi al sistema PPI-PPS. In particolare, entrambi gli omopolimeri, il copolimero 10PPI-PPS, e quelli contenenti dal 40 al 90% in moli di unità propilene isoftalato risultano materiali semicristallini, mentre i campioni con il 20 e il 30% di unità PI sono completamente amorfi. Nei copolimeri semicristallini, si osserva una diminuzione della temperatura di fusione,  $T_m$ , all'aumentare del contenuto della co-unità presente in catena. Occorre ricordare che tale andamento è caratteristico dei copolimeri statistici nei quali entrambi i comonomeri sono in grado di cristallizzare, e le unità comonomeriche presenti in minore quantità possono essere completamente escluse dalla fase cristallina o parzialmente incorporate in essa<sup>5,6</sup>. Inoltre, si può notare come l'introduzione di comonomero nella catena del PPI o del PPS porti ad una riduzione del calore di fusione. Per quanto riguarda i copolimeri ricchi in PI, comunque, è importante sottolineare che le co-unità introdotte non influenzano la quantità di materiale che è in grado di cristallizzare: l'entalpia di fusione (dopo normalizzazione per il contenuto di unità cristallizzabili propilene isoftalato), è infatti approssimativamente di 38 J/g, e se si considera che il calore di fusione del cristallo perfetto di PPI è pari a 120 J/g, corrisponde al 30% di cristallinità. L'unica eccezione è rappresentata dal 40PPI-PPS, che è caratterizzato da un grado di cristallinità più basso, pari al 24%. Un andamento del tutto analogo è stato riscontrato per il sistema PPI-PPA.

## 2.2. Analisi WAXS

Per analizzare la natura della fase cristallina presente nei campioni studiati, sono stati acquisiti gli spettri raggi-X a temperatura ambiente. In Fig. 2 sono riportate le curve diffrattometriche per gli omopolimeri e i copolimeri PPI-PPS.

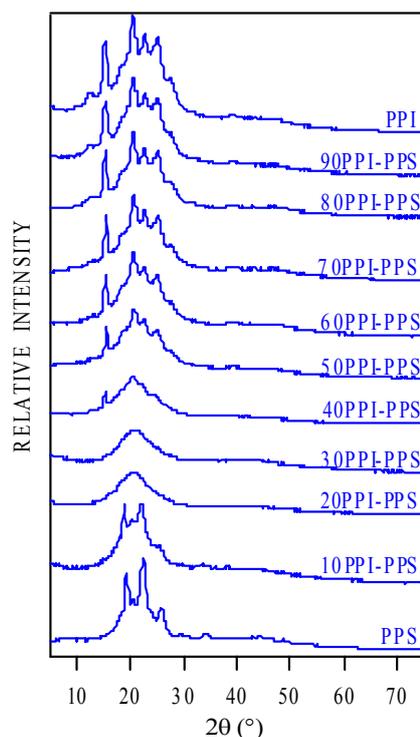


Figura 2. Spettri di diffrazione a raggi X per il PPI, PPS e dei loro copolimeri statistici.

Il pattern del PPS, è molto simile a quello riportato da Papageorgou<sup>7</sup>, mentre non ci sono riferimenti in letteratura relativi alla struttura cristallina del PPI. Riguardo ai copolimeri, i corrispondenti profili WAXD sono caratterizzati da riflessi ben definiti in tutto il campo di composizione, fatta eccezione per i campioni contenenti il 20 e 30% in moli di unità PI, i cui profili diffrattometrici sono tipici di materiali completamente amorfi. Considerando la forma degli spettri, si può affermare che in ogni copolimero semicristallino è presente una sola fase cristallina. Più precisamente, si possono distinguere due gruppi, in base al contenuto di unità propilene isoftalato: i campioni contenenti dal 40 al 90% di unità PI presentano un profilo simile a quello del PPI e tale risultato indica che la fase cristallina che si sviluppa in questi copolimeri è quella del PPI. Al contrario nel copolimero 10PPI-PPS è presente una fase cristallina di PPS. Dai valori del grado di cristallinità ( $\chi_c$ ), determinati secondo la procedura descritta nella Parte Sperimentale e riportati in Tabella 2, si può notare come la copolimerizzazione causi un decremento nel valore di  $\chi_c$ , in accordo con i risultati calorimetrici. Inoltre, la posizione dei riflessi non risulta influenzata dalla composizione,

ciò porta a ipotizzare la completa esclusione della co-unità dal reticolo cristallino che si sviluppa. Tale risultato non sorprende se si considera che le due unità comonomeriche hanno strutture chimiche significativamente diverse e i due omopolimeri sono caratterizzati da reticoli cristallini diversi. Ancora una volta, è stato riscontrato un andamento del tutto analogo per il sistema PPI-PPA.

### 2.1.1. Analisi DSC (seconda scansione)

Analogamente a quanto fatto per i sistemi precedentemente discussi, sono state considerate le curve calorimetriche dei campioni sottoposti ad un rapido processo di raffreddamento (tempra) dallo stato fuso. In tutti i casi, le curve DSC dei campioni così trattati sono caratterizzate solo da un'intensa variazione endotermica della linea di base associata alla transizione vetrosa. I valori di  $T_g$ , così come la variazione di calore specifico associata alla transizione, sono riportati in Tabella 2 e mostrati, in Fig. 3 (si fa sempre riferimento a titolo di esempio al sistema PPI-PPS) in funzione della percentuale di unità propilene isoftalato.

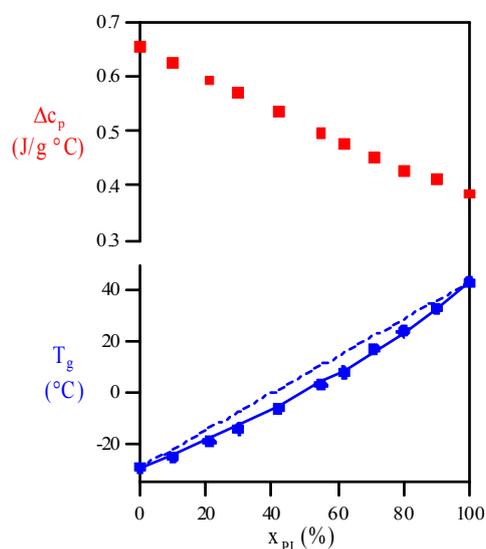


Figura 3. Dipendenza dalla composizione di  $T_g$  (●) e  $\Delta c_p$  (■) per i copoliesteri statistici PPI-PPS; curve teoriche di  $T_g$  vs. composizione, calcolata sulla base della: equazione di Fox (linea tratteggiata) ed equazione di Wood (linea continua).

Come evidente dalla Figura, la temperatura di transizione vetrosa è influenzata dalla percentuale di unità aromatiche all'interno della catena: la  $T_g$  aumenta con il contenuto di unità PI. Come ben noto, il valore di  $T_g$  è legato direttamente alla flessibilità della catena polimerica: quanto più flessibili

sono le catene, tanto più bassa è la  $T_g$ . Di conseguenza, l'introduzione di gruppi rigidi, quali anelli aromatici, all'interno di una catena alifatica molto flessibile, determina un aumento della  $T_g$ . Per quanto riguarda la variazione di calore specifico, i valori di  $\Delta c_p$  cambiano seguendo la regola dell'additività delle variazioni di calore specifico.

Si è quindi proceduto a verificare l'applicabilità delle varie equazioni proposte in letteratura per descrivere l'andamento di  $T_g$  con la composizione. Per quanto riguarda l'applicabilità dell'equazione di Fox, si è osservato che i dati sperimentali dei copolimeri oggetto del presente studio risultano più bassi dei valori teorici, anche se seguono lo stesso andamento, ovvero la  $T_g$  aumenta all'aumentare del contenuto di unità PI. 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. Come mostrato in Figura 3, l'equazione di Wood descrive molto bene i dati sperimentali, se per il PPI ed il PPS si utilizzano i valori di temperatura di transizione vetrosa misurati sperimentalmente. Anche per quanto riguarda il fenomeno della transizione vetrosa, non è stata osservata nessuna differenza significativa nel sistema PPI-PPA.

### 2.1.2. Fase amorfa rigida

Come già menzionato nei capitoli precedenti, in alcuni polimeri è ipotizzabile l'esistenza di tre fasi<sup>1-5</sup>: (i) una fase cristallina, (ii) una fase amorfa "normale", (iii) un'interfase (o fase amorfa rigida) localizzata in prossimità dei cristalliti. Per verificare l'esistenza di una fase amorfa rigida nell'omopolimero PPI e nei copolimeri PPI-PPS, abbiamo esaminato la relazione tra l'incremento di calore specifico in corrispondenza a  $T_g$  e il calore di fusione di campioni con diverso rapporto cristallino/amorfo, dopo aver normalizzato l'entalpia di fusione sperimentale rispetto alla frazione in peso di propilene isoftalato. In Fig. 4 sono riportati i valori di  $\Delta H_m$  ottenuti, in funzione del corrispondente  $\Delta c_p$ : in tutti i casi, la variazione di calore specifico diminuisce linearmente all'aumentare dell'entalpia di fusione.

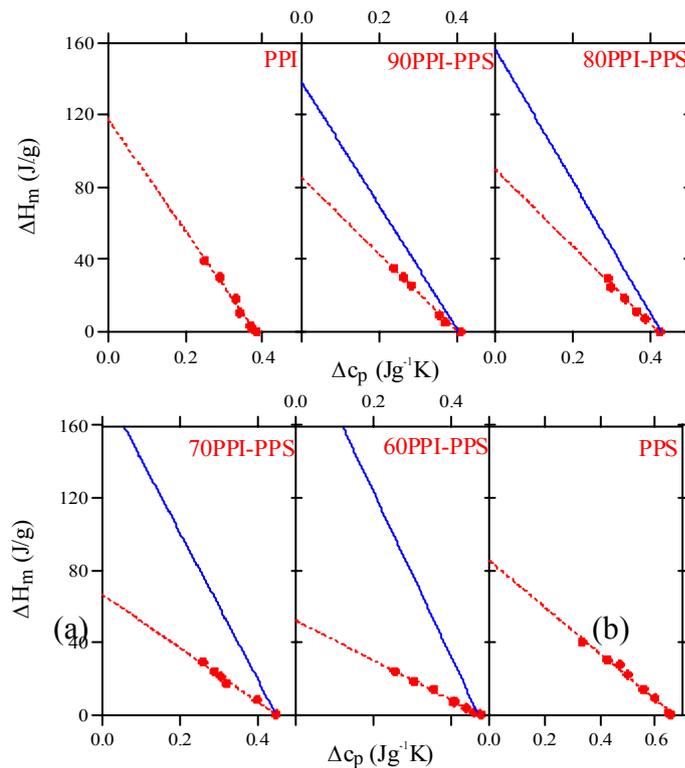


Figura 4: Calore di fusione normalizzato ( $\Delta H_m$ ), in funzione dell'incremento di calore specifico ( $\Delta c_p$ ) a  $T_g$ . Le linee tratteggiate rappresentano il miglior fitting dei punti sperimentali. Nel caso dei copolimeri, le linee continue sono state calcolate in base al modello a due fasi.

Per l'omopolimero PPI, l'estrapolazione a  $\Delta c_p=0$  dei punti sperimentali, fornisce un valore di  $\Delta H_m^\circ$  pari a 117 J/g. Il  $\Delta H_m^\circ$  per questo polimero è stato calcolato anche per via diffrattometrica: sono stati preparati campioni caratterizzati da un diverso rapporto amorfo/cristallino, mediante ricottura per tempi diversi, a 110°C, sotto vuoto. In Figura 5 sono riportati i corrispondenti spettri WAXD, insieme a quello di un campione di PPI completamente amorfo.

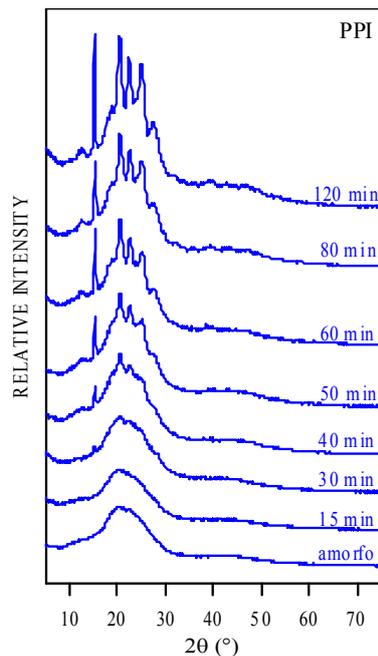


Figura 5. Spettro XRD dei campioni di PPI ricotti a 110°C per tempi diversi, e profilo del campione ottenuto mediante quenching dal fuso.

Dalla Figura si nota chiaramente una significativa e progressiva variazione del grado di cristallinità; ciononostante, anche se il valore dell'angolo associato ai picchi è lo stesso nei differenti campioni, indicando quindi che la fase cristallina è sempre la stessa. Il grado di cristallinità è stato determinato come rapporto tra le aree dei picchi associati alla struttura cristallina e quella totale delimitata dalle curve di scattering. Un PPI completamente amorfo ottenuto mediante raffreddamento rapido dopo fusione, è stato utilizzato per ricavare i parametri relativi alla fase amorfa. La natura completamente amorfa del campione è stata comprovata dalla totale assenza nel corrispondente spettro di picchi di diffrazione, così come dalla mancanza di fenomeni di fusione nella relativa curva calorimetrica. Sugli stessi campioni sono state effettuate misure calorimetriche per calcolare il calore di fusione. Il  $\Delta H_m$  è stato graficato in funzione del grado di cristallinità, come mostrato in Figura 6. Si può notare come l'entalpia di fusione cresca regolarmente all'aumentare del grado di cristallinità, secondo un andamento perfettamente lineare. Il calore di fusione del cristallo perfetto è stato determinato mediante estrapolazione al 100% di cristallinità. Il valore ottenuto è risultato pari a 120 J/g, in ottimo accordo con quello determinato dal grafico  $\Delta H_m - \Delta c_p$ . Tale risultato permette di escludere la presenza di un'interfase nell'omopolimero PPI.

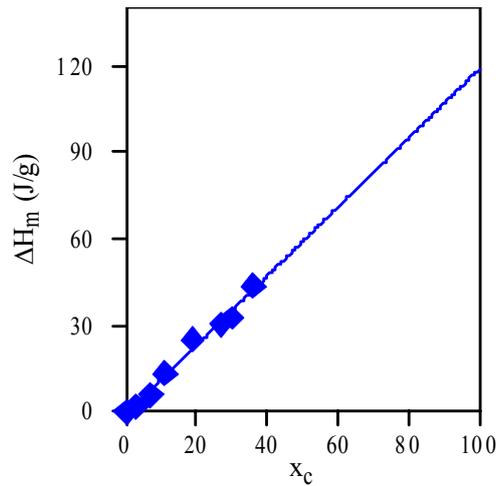


Figura 6.  $\Delta H_m$  vs.  $\chi_c$  per i campioni di PPI a diverso rapporto amorfo/cristallino.

Per quanto concerne i copolimeri oggetto del presente studio, come si può notare dalla Figura 4, il modello a due fasi non è soddisfacente, poiché i dati sperimentali di incrementi di calore specifico dei campioni semicristallini sono considerevolmente inferiori a quelli che ci si attenderebbe con la completa mobilizzazione della frazione non cristallina. Inoltre dalla Figura si evince come la deviazione rispetto al modello a due fasi aumenti all'aumentare della cristallinità. La discrepanza può essere superata ipotizzando l'esistenza di un'interfase che si genera per i vincoli che la fase cristallina impone alla fase amorfa.

### 2.1.2. Fase amorfa rigida

Per valutare come il contenuto di interfase vari al variare della composizione del copolimero, sono state calcolate le frazioni ponderali della fase cristallina ( $w_c$ ), della fase amorfa ( $w_a$ ) e dell'interfase ( $w_i$ ), in accordo alle seguenti relazioni:

$$w_c = (\Delta H_m w_{PI}) / \Delta H_m^\circ \quad (4)$$

$$w_a = \Delta c_p / \Delta c_p^a \quad (5)$$

$$w_i = 1 - w_c - w_a \quad (6)$$

dove  $\Delta c_p$  e  $\Delta c_p^a$  corrispondono, rispettivamente, agli incrementi di calore specifico del copolimero cristallino e completamente amorfo mentre  $w_{PI}$  è la frazione ponderale di unità propilene isoftalato. La dipendenza della frazione ponderale di interfase dalla composizione del copolimero viene analizzata per un dato grado di cristallinità del componente cristallizzabile: i valori scelti in questo caso sono 0.10 e 0.20. I risultati ottenuti sono mostrati in Figura 7. Come prevedibile, la cristallinità diminuisce all'aumentare della percentuale di componente non cristallizzabile; ciò che invece

sorprende è che anche il contenuto di fase amorfa mostri una diminuzione. Se si esamina l'andamento relativo alla frazione ponderale di interfase, si osserva però che essa aumenta all'aumentare della frazione ponderale di unità PS. Come già detto più volte, il comonomero non cristallizzabile ostacola il processo di cristallizzazione, favorendo la formazione di cristalliti piccoli e imperfetti. Ne consegue che la fase cristallina risulta essere altamente dispersa e in grado di esercitare estesi vincoli sulla fase amorfa.

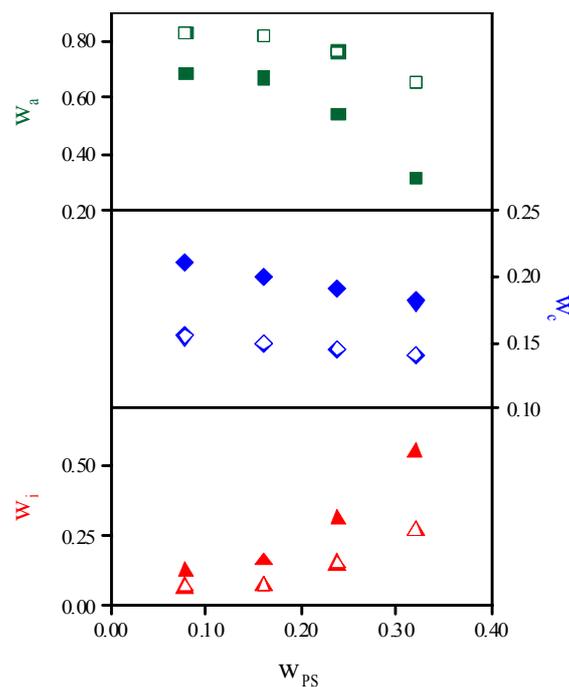


Figura 7: Frazioni in peso: della fase amorfa ( $w_a$ ), della fase cristallina ( $w_c$ ), e dell'interfase ( $w_i$ ), in funzione della frazione in peso di unità PS; (simboli vuoti:  $x_c = 0.10$ , simboli pieni:  $x_c = 0.20$ ).

Un andamento del tutto analogo è stato riscontrato per il sistema PPI-PPA.

### 3. Conclusioni

Il lavoro di ricerca illustrato nel presente capitolo ha portato all'ottenimento di risultati di notevole interesse applicativo. In particolare, la composizione si è rivelata il parametro chiave nella modulazione delle proprietà termiche del materiale finale. I risultati più salienti ottenuti in seguito alla copolimerizzazione possono essere così riassunti:

- ✓ si è osservato un miglioramento nella stabilità termica dei campioni, fattore cruciale durante il processo di lavorazione di un materiale;

- ✓ si è constatata la possibilità di ottenere materiali con un ampio spettro di valori di  $T_m$  e  $T_g$  e quindi con proprietà fisiche ben diverse;
- ✓ è stata riconosciuta la possibilità di ottenere materiali caratterizzati da un diverso comportamento di fase;
- ✓ si è osservato un abbassamento della velocità di cristallizzazione;
- ✓ è stata riscontrata la presenza in tutti i copolimeri di un'interfase, la cui formazione è facilitata dalla presenza del componente non-cristallizzabile.

Per concludere è necessario sottolineare che, in un periodo di accresciute richieste connesse con esigenze sempre più peculiari imposte dal particolare tipo di impiego, è stata individuata nel corso di queste ricerche una famiglia di nuovi materiali con un ampio spettro di proprietà fisiche, modulabili facilmente attraverso variazioni di composizione.

#### 4. Bibliografia

1. Schick C., Wigger J., Mischoc W., *Acta polym.*, **1990**, *41*, 137.
2. Cheng S.Z.D., Wu Z.Q., Wunderlich B., *Makromol. Chem.*, **1988**, *189*, 2443.
3. Sisti L., Finelli L., Lotti N., Berti C., Munari A., *e-Polymers* **2003**, *n° 054*.
4. Toshihiko J., Shigeo A., Masao S., *J. Macromol. Sci. Phys. B.*, **1997**, *36*, 381.
5. Huo P., Cebe P., *Macromolecules*, **1992**, *25*, 902.

## **COPOLIMERI BIODEGRADABILI A BLOCCHI POLI(BUTILENE/DIETILENE SUCCINATO): CORRELAZIONI TRA STRUTTURA MOLECOLARE E COMPORTAMENTO DI FASE, MISCIBILITÀ E CAPACITÀ A CRISTALLIZZARE**

Gli enormi progressi ottenuti nell'ultimo decennio nel campo dei Biomateriali e della Biologia Cellulare hanno consentito di passare dalla medicina riparativa a quella rigenerativa ed alle terapie cellulari. In questo contesto lo sviluppo di materiali sintetici è diretto verso la progettazione di sistemi di trasporto, di sistemi di supporto e verso la realizzazione di materiali "intelligenti" sensibili a stimoli fisiologici. Appartengono a questa categoria i poliesteri alifatici, notoriamente biodegradabili e ed in gran parte biorassorbibili, ottenuti a partire da glicoli ed acidi bicarbossilici alifatici, quali il poli(butilene succinato) (PBS) che, insieme ad alcuni suoi copolimeri, si è rivelato un materiale promettente per svariati impieghi, tra cui quello come materiale termoplastico biodegradabile e quello in campo biomedico. Il notevole interesse mostrato verso questo polimero, che è commercializzato da diverse ditte, è imputabile al fatto che il PBS presenta proprietà simili al polietilene. Recentemente, alcuni Autori hanno proceduto alla sintesi e caratterizzazione di copolimeri statistici poli(butilene/dietilene succinato)<sup>1</sup>. L'omopolimero poli(dietilene succinato) (PDGS) differisce dal PBS per la presenza di un atomo di ossigeno etero nell'unità ripetitiva del polimero. La presenza di tale eteroatomo lungo la catena polimerica potrebbe aumentare l'idrofilicità del materiale finale rendendolo, ad esempio, più adatto per applicazioni nel campo dell'ingegneria tissutale. Come noto, la miscelazione reattiva di due polimeri riscuote, a tutt'oggi, un notevole interesse applicativo, in quanto consente di ottenere nuovi materiali, potenzialmente in numero illimitato ed a costi decisamente più contenuti, aventi proprietà mirate al tipo di utilizzo, partendo generalmente da polimeri già disponibili in commercio. In quest'ottica si è ritenuto interessante procedere alla miscelazione in fuso di PBS e PDGS, sintetizzati nei nostri laboratori, allo scopo di preparare copolimeri a blocchi con diversa lunghezza di catena dei due omopolimeri di riferimento.

### **1. Sintesi**

Il poli(butilene succinato) (PBS) e il poli(dietilene succinato) (PDGS), sono stati sintetizzati seguendo la classica procedura di policondensazione in massa a due stadi, a partire dal dimetilsuccinato e 1,4-butandiolo o dietilene glicole in un rapporto molare di 1:2, usando come

catalizzatore il  $\text{Ti}(\text{OBU})_4$  (circa 0.2 g/kg di polimero). La sintesi è stata condotta in un reattore da 250 mL immerso in un bagno di olio siliconico termostato e tenuto in agitazione mediante un agitatore meccanico. Sia la temperatura che il torque sono stati continuamente monitorati. La prima fase è stata condotta sotto flusso di argon e ad una temperatura di 180°C per circa due ore: tale stadio viene interrotto quando circa il 90% della quantità teorica di metanolo è stata distillata; durante la seconda fase, condotta sotto vuoto dinamico di circa 0.1 mbar, la temperatura è stata portata a 210°C e mantenuta fino al raggiungimento di un valore costante del torque.

Nella Parte Sperimentale sono riportate le condizioni di sintesi dei copolimeri PBS-PDGS.

## 2. Caratterizzazione molecolare

I campioni sono stati analizzati per verificare il loro peso molecolare (GPC) e la distribuzione delle sequenze delle unità ripetitive ( $^1\text{H-NMR}$ ).

Nella tabella 1 sono riportati i dati di caratterizzazione molecolare relativi ai due omopolimeri PBS e PDGS e ai copolimeri. Quest'ultimi sono stati indicati PBSPDGSX, dove X indica il tempo di mescolamento, espresso in minuti.

Tabella 1. Dati di caratterizzazione molecolare.

<i>Polimeri</i>	$M_n$	<i>DGS (mol %)</i> <i>(<math>^1\text{H-NMR}</math>)</i>	$L_{BS}$	$L_{DGS}$	$b$
<b>PBS</b>	38300	0	-	-	-
<b>PDGS</b>	28200	100	-	-	-
<b>PBSPDGS5</b>	22800	50	-	-	-
<b>PBSPDGS15</b>	21500	50	25	25.6	0.079
<b>PBSPDGS30</b>	20200	50	11	11	0.181
<b>PBSPDG45</b>	21500	50	4.2	4.6	0.46
<b>PBSPDG60</b>	23600	50	3.7	3.8	0.534
<b>PBSPDG90</b>	26200	50	2.5	2.5	0.803
<b>PBSPDGS12</b>	25200	50	2	2	0.985

Come evidenziato dai dati di  $M_n$  riportati in Tabella 1, i copolimeri sono caratterizzati da pesi molecolari alti, comparabili tra loro e con quelli dei due omopolimeri di riferimento. La struttura chimica di tutti i campioni è stata determinata tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$ . Tutti i copolimeri hanno evidenziato una struttura in accordo con quella prevista e la loro composizione effettiva, calcolata considerando le aree dei picchi del gruppo metilenico dell'unità "diethylene glicole" in

posizione  $\alpha$  rispetto all'ossigeno estereo (protoni  $d$ ) nell'intervallo 4.2-4.3 ppm e dei protoni del gruppo metilenico dell'unità "butilene" in posizione  $\alpha$  rispetto all'ossigeno estereo (protoni  $b$ ) nell'intervallo 4.1-4.2 (vedi Figura 1), è risultata analoga a quella di alimentazione. La spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  è stata utilizzata anche per ottenere informazioni sulle variazioni nella distribuzione delle sequenze "butilene" e "dietilen-glicole" lungo la catena polimerica in funzione del tempo di mescolamento (vedi Figura 2).

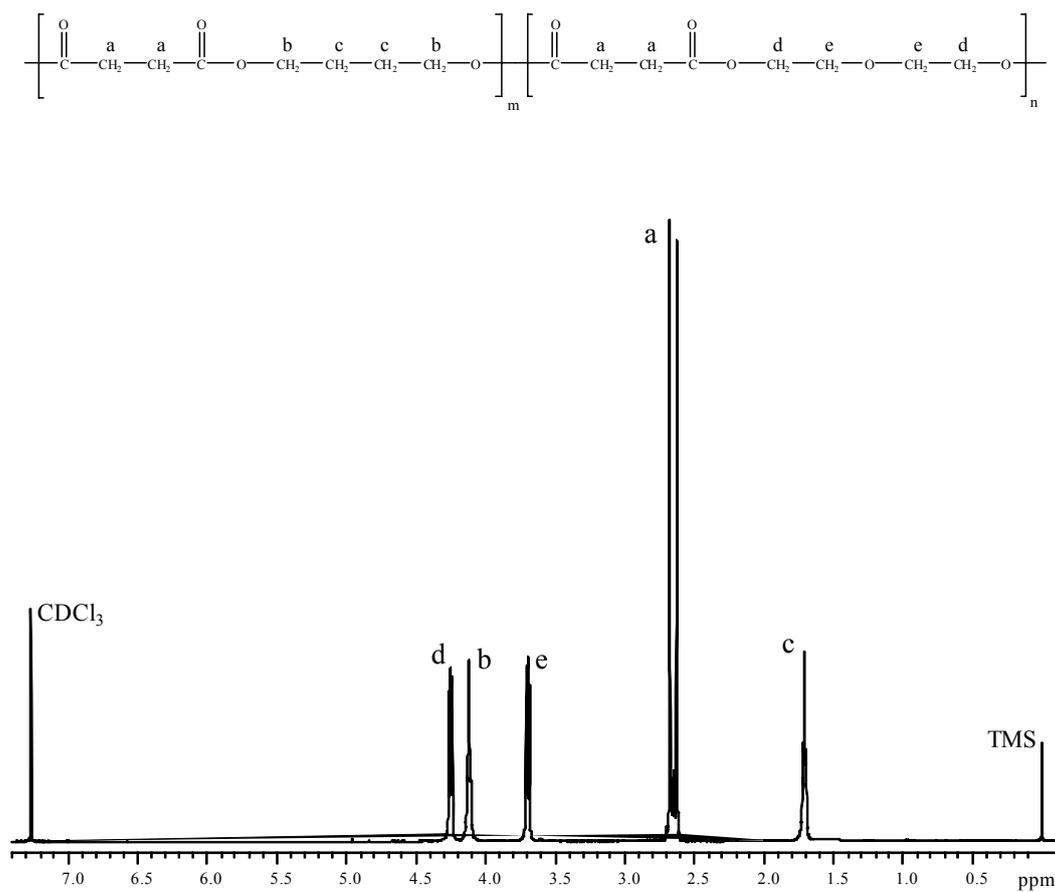


Figura 1. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del copolimero PBSPDGS60

Informazioni sulla disposizione delle unità comonomeriche in catena possono essere dedotte dal grado di statisticità  $b$ . In particolare  $b$  assume valore uguale ad 1 per i copolimeri statistici, 2 per quelli alternati ed è compreso tra 0 e 1 per quelli a blocchi in funzione della loro lunghezza.

Il parametro  $b$  è definito come:

$$b = P_{\text{B-DG}} + P_{\text{DG-B}} \quad (1)$$

dove  $P_{B-DG}$  e  $P_{DG-B}$  corrispondono rispettivamente alla probabilità di trovare un'unità "butilene" accanto ad una "dietilene glicole" e alla probabilità di trovare un'unità "dietilene glicole" accanto ad una di "butilene". In particolare, per i copolimeri in esame, il calcolo di  $b$  è stato effettuato facendo riferimento ai segnali caratteristici dei protoni del gruppo metilenico dell'unità succinica, considerando le diadi e triadi (si veda Figura 2).

$P_{B-DG}$  è definito quindi come:

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

dove  $I_{B-DG}$ ,  $I_{DG-B}$  e  $I_{B-B}$  sono le intensità integrate dei picchi di risonanza relativi rispettivamente alle sequenze B-DG, DG-B e B-B.

Analogamente:

$$P_{DG-B} = \frac{(I_{DG-B} + I_{B-DG})/2}{(I_{DG-B} + I_{B-DG})/2 + I_{DG-DG}} \quad (3)$$

dove  $I_{B-DG}$ ,  $I_{DG-B}$  e  $I_{DG-DG}$  sono le intensità integrate dei picchi di risonanza relativi rispettivamente alle sequenze B-DG, DG-B e DG-DG.

La lunghezza dei blocchi è definita come:

$$L_{BS} = 1/P_{B-DG} \quad (4)$$

$$L_{DGS} = 1/P_{DG-B} \quad (5)$$

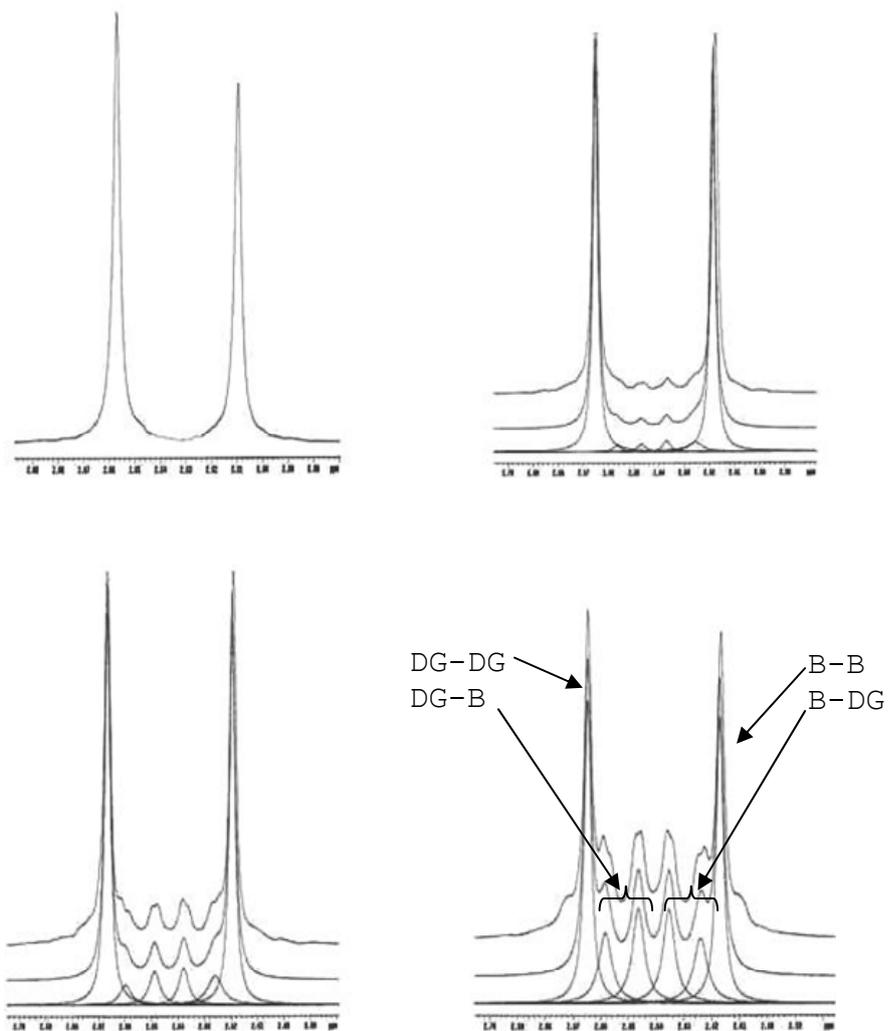
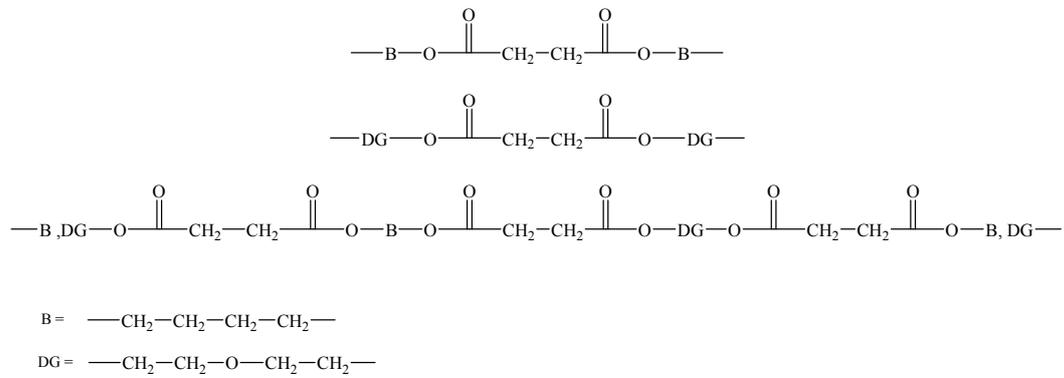


Figura 2. Espansioni della regione di risonanza caratteristica dei CH<sub>2</sub> dell'unità succinica per i copolimeri sintetizzati. Evoluzione dei picchi in funzione del tempo di mescolamento.

Come si può notare dalla Figura 2, i picchi di risonanza relativi ai CH<sub>2</sub> dell'unità succinica risultano parzialmente sovrapposti. Per un calcolo più accurato delle due probabilità, allo spettro <sup>1</sup>H-NMR è stato applicato un programma di deconvoluzione che ha portato ad una ottima separazione dei picchi.

La Tabella 1 riporta i valori di *b* ottenuti per tutti i campioni in esame. Esso risulta compreso tra 0 e 1, indicando la natura a blocchi dei copolimeri in esame. Per quanto concerne la lunghezza dei blocchi, dai valori riportati in Tabella 1 si evince, come prevedibile, che al prolungamento del tempo di mescolamento corrisponde una diminuzione della loro lunghezza ascrivibile al procedere delle reazioni di scambio, con una progressiva evoluzione della distribuzione delle sequenze da struttura a blocchi a quella statistica (PBSPDGS120), in accordo con l'andamento del coefficiente di randomizzazione *b*.

### 3. Proprietà termiche

#### 3.1. Analisi TGA

Le prove termogravimetriche sono state condotte sia in aria che in azoto. Dalle curve termogravimetriche in aria sono state determinate la temperatura di inizio decomposizione ( $T_{id}$ ) e la temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso ( $T_{max}$ ), riportate in Tabella 2. In tutti i campioni la perdita di peso è del 100% ed avviene praticamente in un unico stadio. Il PDGS risulta meno stabile termicamente del PBS: per spiegare tale andamento è stato ipotizzato il processo di degradazione di seguito riportato, possibile solo per il PDGS. Il comportamento dei copolimeri è sostanzialmente simile a quello del PDGS (la stabilità termica è buona fino a circa 352°C). Risultati simili sono stati ottenuti quando le scansioni termogravimetriche sono state condotte in atmosfera di azoto.

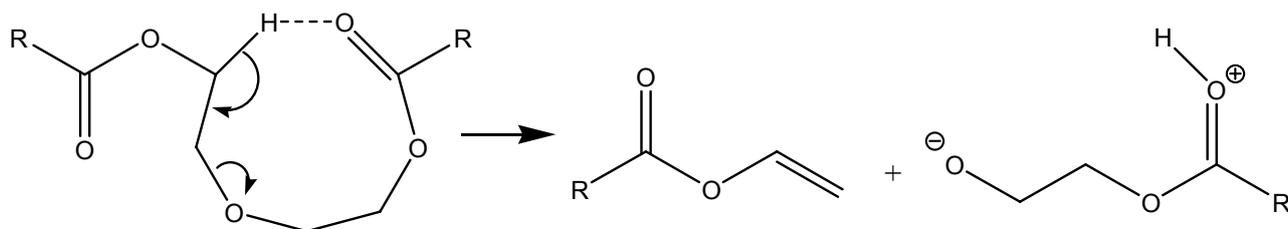


Tabella 2. Dati di caratterizzazione termica.

<i>Polimeri</i>	$T_{id}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	1 <sup>st</sup> scan				2 <sup>nd</sup> scan					
			$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/°C·g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)	$\Delta c_p$ (J/°C·g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
<b>PBS</b>	362	402	-32	0.023	113	70	-34	0.104	–	–	113	63
<b>PDGS</b>	356	390	-23	0.867	–	–	-23	0.804	–	–	–	–
<b>PBSPDGS5</b>	356	392	-25	0.450	110	32.4	-24	0.405	–	–	110	30.4
<b>PBSPDGS15</b>	353	392	-25	0.494	110	33.4	-24	0.533	-	-	111	30.1
<b>PBSPDGS30</b>	356	397	-27	0.505	105	31.7	-25	0.481	5.0	3.3	105	30.5
<b>PBSPDGS45</b>	352	390	-26	0.461	96	33	-28	0.666	15	33.1	95	36.5
<b>PBSPDGS60</b>	353	390	-29	0.531	82	32	-30	0.683	24	31.2	82	31.2
<b>PBSPDGS90</b>	352	390	-28	0.453	65	32.2	-29	0.698	–	–	–	–
<b>PBSPDGS120</b>	356	393	-28	0.497	47	23.3	-29	0.622	–	–	–	–

### 3.2. Analisi DSC

#### 3.2.1. DSC (prima scansione)

Il peso molecolare elevato e comparabile di tutti i campioni in esame permette di escludere una sua influenza sulle proprietà termiche. Dato che il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla sua precedente storia termica, prima dell'analisi i campioni sono stati mantenuti per tre mesi a temperatura ambiente. Le curve calorimetriche ottenute sono riportate nella Figura 3 mentre i dati sono raccolti nella Tabella 2. In tutti i casi, eccetto che per il PDGS, sono evidenti il fenomeno della transizione vetrosa seguito a più alta temperatura da un fenomeno endotermico di fusione; la curva calorimetrica del PDGS mostra, invece, solo una variazione endoterma della linea di base associata alla transizione vetrosa.

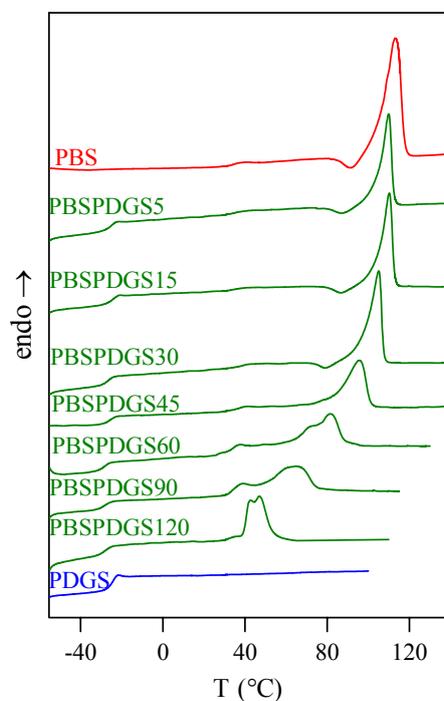


Figura 3. Curve calorimetriche di PBS, PDGS e copolimeri PBSPDGS (prima scansione).

Come evidenziato dai risultati calorimetrici, i due omopolimeri risultano caratterizzati da un comportamento di fase assai differente: infatti, il PDGS è completamente amorfo mentre il PBS è parzialmente cristallino. Si può dunque concludere che l'introduzione in catena di atomi di ossigeno etero riduca significativamente la capacità a cristallizzare. Tale comportamento può essere spiegato considerando che la catena PGDS risulta meno simmetrica di quella del PBS: il raggio di van der Waals degli atomi di ossigeno etero è infatti più basso di quello dei gruppi metilenici. I copolimeri oggetto del presente studio appaiono tutti semicristallini. Per quanto concerne il fenomeno della fusione, la posizione del picco risulta dipendere dal tempo di mescolamento e quindi dalla lunghezza dei blocchi. In particolare, la temperatura di fusione diminuisce regolarmente all'aumentare del tempo di mescolamento, ovvero al diminuire della lunghezza dei blocchi, in accordo con la formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione. Inoltre, i copolimeri mostrano un'endoterma di fusione più larga rispetto all'omopolimero PBS, e questo suggerisce la presenza di cristalliti con un'ampia distribuzione di gradi di perfezione. Si può notare infine come la diminuzione della lunghezza dei blocchi porti ad

una riduzione del calore di fusione, e ciò indica che i copolimeri sono caratterizzati da una minore cristallinità rispetto all'omopolimero di riferimento.

### 3.3. Analisi WAXS

Data la presenza nei copolimeri studiati di una fase cristallina, appare interessante andare ad analizzarne la natura. Ciò è possibile sottoponendo i copolimeri PBSPDGS ad analisi ai raggi X. Le curve di diffrazione ottenute per i due omopolimeri di riferimento PBS e PDGS e per i copolimeri a blocchi PBSPDGS sono riportate in Figura 4.

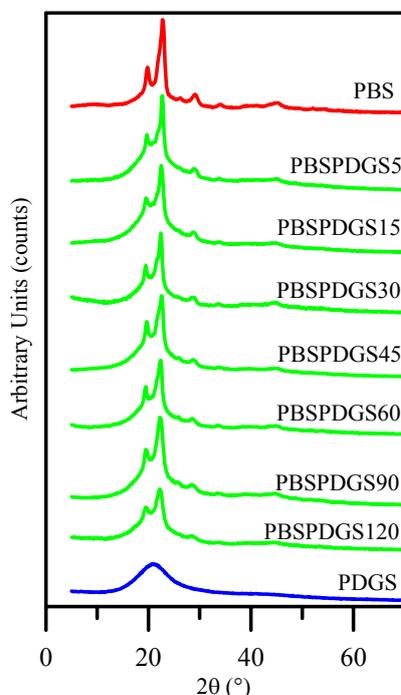


Figura 4. Diagrammi di diffrazione degli omopolimeri PBS e PDGS e dei copolimeri PBSPDGS.

I diagrammi di diffrazione, con l'esclusione di quello del PDGS, presentano il profilo tipico della fase alfa del poli(butilene succinato)<sup>2</sup>. Quest'ultimo è caratterizzato da due riflessi molto intensi a 19.6° (0 2 0) e a 22.5° (1 1 0, con una spalla a circa 21.7° dovuta ai piani 0 2 1) e da alcuni riflessi di debole intensità tra 25° e 45°. Le parti ordinate dei copolimeri risultano pertanto avere la stessa struttura cristallina dell'omopolimero. In tutti i campioni la linea di base mostra un innalzamento nella parte centrale confermando la presenza di un'apprezzabile quantità di materiale amorfo. Ipotizzando il contributo di quest'ultimo alla diffrazione come di una banda a forma di campana

sottesa alla base dei riflessi più intensi (vedi figura 5), si può stimare in maniera semiquantitativa la cristallinità.

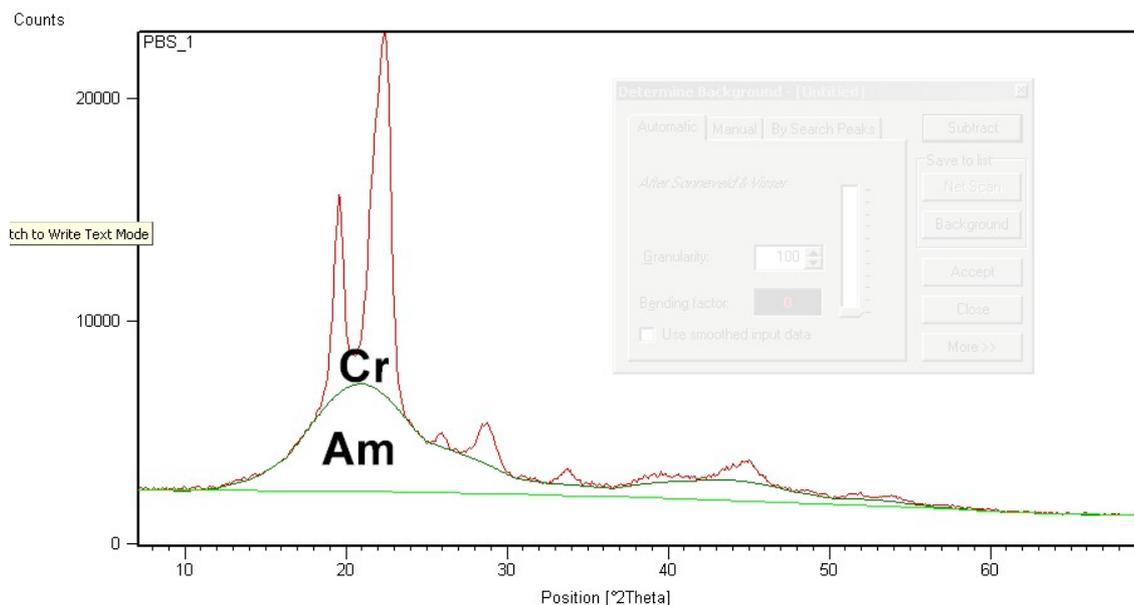


Figura 5. Esempio del calcolo del grado di cristallinità.

Infatti, l'area tra la curva sperimentale e la banda dell'amorfo è dovuta alla diffrazione coerente del materiale ordinato (Cr) e proporzionale alla sua quantità, mentre l'integrale tra il profilo a doppia campana e la linea pressoché retta che definisce la diffusione incoerente è proporzionale alla quantità di materiale amorfo (Am). In Tabella 3 sono riportati i valori di cristallinità calcolati come:

$$\chi_c = \text{Area}_{Cr} / (\text{Area}_{Cr} + \text{Area}_{Am})$$

Mediamente si apprezza una diminuzione di cristallinità di circa il 30% tra l'omopolimero e i campioni ottenuti per tempi di mescolamento fino a 90 minuti; questa diminuzione diventa ancora più significativa per il più lungo tempo di mescolamento.

Tabella 3. valori di cristallinità e di larghezza a metà altezza per il riflesso (0 2 0).

Polimeri	$L_{020}$ (Å)	$X_c$ (%)
PBS	142(5)	41(4)
PBSPDGS5	142(5)	26(3)
PBSPDGS15	124(5)	27(3)
PBSPDGS30	162(5)	35(4)

PBSPDGS45	142(5)	28(3)
PBSPDGS60	166(5)	30(3)
PBSPDGS90	130 (5)	30(3)
PBSPDGS120	95(4)	18(3)

Infine, i campioni corrispondenti ai più lunghi tempi di mescolamento mostrano riflessi più allargati che indicano una cospicua diminuzione della grandezza media dei domini cristallini. In tabella è riportata la larghezza a metà altezza per il riflesso (0 2 0).

### 3.2.2. DSC (seconda scansione)

Per quanto riguarda il fenomeno della transizione vetrosa, in tutti i casi si individua un'unica variazione endoterma della linea di base e ciò indica che il sistema copolimero PBSPDGS è omogeneo nella fase amorfa, anche se non completamente miscibile, essendo caratterizzato da una separazione di fase, con formazione di domini cristallini. Per poter fare delle considerazioni più certe sullo stato di omogeneità del sistema nello stato amorfo, occorre disporre di materiali con una cospicua fase amorfa. Il raffreddamento lento dei campioni dallo stato fuso permette ai blocchi cristallizzabili di cristallizzare completamente prima della scansione, ottenendo così materiali caratterizzati da un elevato grado di cristallinità e quindi da un fenomeno di transizione vetrosa poco intenso, difficile da rilevare e soggetto ad errori sperimentali. Tale inconveniente può essere superato andando ad esaminare la scansione calorimetrica successiva ad un raffreddamento veloce (“quenching”) dallo stato fuso. Tali curve sono mostrate in Figura 6 e i corrispondenti dati sono riportati in Tabella 2.

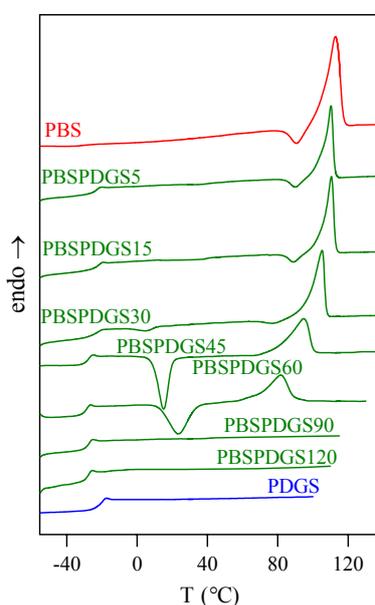


Figura 6. Curve calorimetriche (velocità di scansione 20°C/min, dopo raffreddamento veloce dallo stato fuso) del PBS, PDGS e dei copolimeri a blocchi PBSPDGS.

Le curve calorimetriche del PBS e dei copolimeri PBSPDGS ottenuti per tempi di mescolamento inferiori o pari a 15 presentano una variazione endoterma della linea di base associata al fenomeno di transizione vetrosa seguita da un picco endotermo di fusione a più alta temperatura. La presenza di una endoterma di fusione dopo rapido raffreddamento dallo stato fuso indica che la velocità di cristallizzazione del polimero è alta e superiore alla massima velocità di raffreddamento dello strumento: il polimero non può dunque essere vetrificato in uno stato completamente amorfo per “quenching”. Le curve DSC del PBSPDGS30, PBSPDGS45 e PBSPDGS60 mostrano una transizione vetrosa seguita da un picco esotermo di cristallizzazione e da uno di fusione a più alta temperatura. Nel caso dei copolimeri PBSPDGS30 e PBSPDGS45, la variazione di entalpia associata alla cristallizzazione esoterma risulta inferiore rispetto al calore di fusione, indicando che il polimero non è stato completamente vetrificato nello stato amorfo mediante raffreddamento veloce dallo stato fuso. E' altresì vero che una certa frazione di catene polimeriche amorfe, una volta superato il valore di  $T_g$ , ha acquistato abbastanza mobilità ed energia per riarrangiarsi e cristallizzare. Nel caso del copolimero PBSPDGS60, invece, risulta  $\Delta H_c = \Delta H_m$  e ciò comprova la natura totalmente amorfa di questo copolimeri dopo quenching dal fuso. Nelle curve calorimetriche associate ai copolimeri PBSPDGS90 e PBSPDGS120, si osserva solo un'intensa deviazione endoderma della linea di base, associata alla transizione vetrosa, analogamente a quanto osservato per l'omopolimero PDGS. Di nuovo, come già notato nella prima scansione, i due omopolimeri risultano caratterizzati da un comportamento termico assai differente: infatti, il PDGS è completamente amorfo mentre il PBS è parzialmente cristallino. Per quanto concerne i copolimeri, i campioni ottenuti a tempi di mescolamento più lungo ( $t_{\text{mescol}} \geq 60$  min) mostrano un comportamento termico del tutto analogo a quello del PDGS.

Per quanto riguarda il fenomeno della transizione vetrosa, innanzitutto si può notare come la  $T_g$  del PBS risulti inferiore a quella del PGDS. La differenza tra i due valori è da considerare inoltre maggiore di quella osservata dato che il PDGS è completamente amorfo, mentre il PBS è semicristallino. E' ben noto, infatti, che il valore di temperatura di transizione vetrosa di un polimero semicristallino risulta più alto di quello del corrispondente campione completamente amorfo, dato che la presenza di una fase cristallina limita i movimenti della catena. L'andamento è in perfetto accordo con quello trovato precedentemente da Cao et al.<sup>1</sup>, e si può considerare abbastanza peculiare se si tiene conto del fatto che generalmente l'introduzione lungo la catena polimerica di atomi di ossigeno etero comporta un aumento della flessibilità di catena e quindi

una diminuzione di  $T_g$ . Tale insolito risultato può essere spiegato ipotizzando la formazione di interazioni intercatena favorite dalla polarità dell'ossigeno. Per quanto concerne i copolimeri, in tutti i casi è stata evidenziata una sola  $T_g$  a riprova della totale miscibilità nello stato amorfo del sistema PBSPDGS. Come si può notare dai valori riportati in Tabella 2, i copolimeri semicristallini sono caratterizzati da una  $T_g$  più alta di quella dei copolimeri completamente amorfi: tale risultato non sorprende se si tiene conto che i cristalliti agiscono da vincoli fisici limitando i movimenti della catena polimerica e che la fase amorfa si arricchisce in PDGS a seguito della segregazione per cristallizzazione del PBS. Come precisato sopra, le curve calorimetriche dei copolimeri PBSPDGS30, PBSPDGS45 e PBSPDGS60 presentano oltre al fenomeno della transizione vetrosa anche un picco esotermico di cristallizzazione in scansione seguito da un picco endotermico di fusione a più alta temperatura. Come evidenziato dai dati riportati in Tabella 2, il procedere della miscelazione reattiva provoca un aumento della temperatura di cristallizzazione in riscaldamento ed una diminuzione della temperatura di fusione. Infatti, con la progressiva diminuzione della lunghezza dei blocchi, i cristalli di PBS si formano a temperature sempre più elevate durante la scansione e ciò indica che la velocità di cristallizzazione non isoterma dei blocchi di PBS diminuisce. Questo andamento può essere spiegato sulla base di due effetti: da un lato un innalzamento della  $T_g$  e un abbassamento della  $T_m$  del copolimero rispetto all'omopolimero di riferimento fanno sì che la finestra  $T_g-T_m$  si restringa, ostacolando così la cristallizzazione dei segmenti di PBS; dall'altro la diminuzione della lunghezza dei blocchi implica che i segmenti di PBS sono più bloccati dalla presenza dei blocchi di PDGS e quindi hanno maggiore difficoltà a riarrangiarsi in un assetto ordinato. Nei copolimeri PBSPDGS90 e PBSPDGS120 i blocchi diventano così corti che nelle condizioni sperimentali adottate i segmenti di PBS non hanno la capacità di formare cristalli.

### 3.2.3. Cristallizzazione non-isoterma

E' ben noto da letteratura che la cristallinità e la velocità di cristallizzazione sono fattori che influiscono fortemente sulle proprietà fisiche di un materiale polimerico e possono essere facilmente modulate tramite copolimerizzazione. Per questo motivo è stato condotto anche uno studio sulla cinetica di cristallizzazione a partire dallo stato fuso in condizioni non-isoterme dei copolimeri PBSPDGS. Scopo dell'indagine è valutare l'effetto della lunghezza dei blocchi BS sulla velocità di cristallizzazione del PBS. A tal fine, i campioni di interesse vengono portati  $30^\circ\text{C}$  al di sopra della loro temperatura di fusione, mantenuti a questa temperatura per 3 minuti e quindi raffreddati a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Come riportato in letteratura, il tempo di semicristallizzazione ottenibile da

misure di cinetica di cristallizzazione in condizioni isoterme è correlabile alla temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione ( $T_{cc}$ )<sup>3</sup>. I picchi esotermici dei campioni studiati sono riportati in Figura 7.

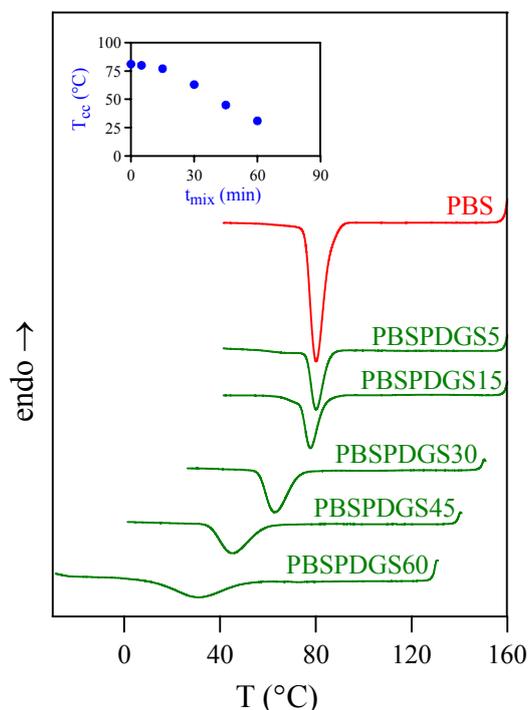


Figura 7. Curve di cristallizzazione esoterma DSC del PBS e dei copolimeri PBSPDGS raffreddati dal fuso a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Nel riquadro:  $T_{cc}$  del PBS e dei copolimeri in funzione del tempo di mescolamento.

Come si può notare nella Figura non vengono mostrati né il PDGS né i copolimeri PBSPDGS90 e PBSPDGS120. Tali campioni, infatti, non cristallizzano anche se vengono raffreddati a partire dallo stato fuso ad una velocità molto bassa ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Per quanto riguarda i campioni che cristallizzano, si può osservare, come peraltro mostrato nel riquadro dove i valori di  $T_{cc}$  sono stati riportati in funzione della composizione, che la temperatura corrispondente al massimo del picco di cristallizzazione esoterma diminuisce regolarmente all'aumentare del tempo di mescolamento e quindi al diminuire della lunghezza dei blocchi cristallizzabili BS. Ciò è indice di una diminuzione della velocità di cristallizzazione del PBS. Considerando che la cristallizzazione in questi copolimeri comporta la segregazione delle co-unità non cristallizzabili, la cospicua diminuzione della velocità di cristallizzazione all'aumentare del tempo di mescolamento è probabilmente da correlare all'azione di ostacolo espletata dai blocchi DGS sul regolare processo di impaccamento delle catene polimeriche del PBS.

#### 4. Conclusioni

Il lavoro di ricerca illustrato nella presente Tesi ha portato all'ottenimento di risultati di notevole interesse applicativo. I risultati più salienti della ricerca possono essere così riassunti:

- ✓ Ottimizzazione del processo di produzione del materiale con la possibilità di “pilotare” la sintesi e ottenere copolimeri con struttura a blocchi o statistica.
- ✓ La stabilità termica, proprietà cruciale durante la fase di lavorazione di un polimero, si mantiene buona per tutti i campioni preparati.
- ✓ Il sistema è omogeneo nella fase amorfa, anche se non completamente miscibile, essendo caratterizzato da una separazione di fase, con formazione di domini cristallini di PBS.
- ✓ La capacità a cristallizzare in riscaldamento a partire dalla fase amorfa dei segmenti di PBS è strettamente correlata alla lunghezza dei blocchi e quindi al tempo di mescolamento; al di sotto di un certo valore critico i blocchi di PBS non riescono a riarrangiarsi in un assetto ordinato.

In conclusione, la possibilità di controllare la velocità di cristallizzazione del PBS, ottimizzando quindi le proprietà meccaniche, e di incrementarne l'idrofilicità attraverso la miscelazione reattiva con PDGS rendono questo poliestere alifatico un candidato davvero promettente per la realizzazione di supporti per la crescita di cellule o di dispositivi per il rilascio controllato di farmaci.

## 5. Bibliografia

1. Cao A., Okamura T., Nakayama K., Inoue Y., Masuda T., *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, 78, 107.
2. Legras R., Dekoninck J.M., Vanzieleghem A., Mercier J.P., Nield E., *Polymer*, **1986**, 27(1), 109.
3. Ichikawa Y., Kondo H., Igarashi Y., Noguchi K., Okuyama K., Washiyama J., *Polymer*, **2000**, 41, 4719; corrigendum *Polymer* **2001**, 42, 847.

## **UN NUOVO POLIESTERE IPERRAMIFICATO A BASE DI ACIDO 2,2-BIS(IDROSSIMETIL) BUTIRRICO: SINTESI E CARATTERIZZAZIONE**

Negli ultimi anni una particolare classe di polimeri, quella dei dendrimeri, ha suscitato un notevole interesse per la singolare struttura e le conseguenti proprietà. L'utilizzo dei dendrimeri a livello industriale è tuttavia limitato dalla difficoltà di produrre rilevanti quantità di polimero a bassi costi. Come ampiamente riportato in letteratura<sup>1</sup>, tale limite può essere superato utilizzando i polimeri iperramificati: in tal caso è possibile infatti ottenere quantità significative di materiale che, pur non avendo una struttura perfettamente ordinata come quella dei dendrimeri, mostra proprietà chimico-fisiche simili, quali bassa viscosità sia in soluzione che allo stato fuso, alta reattività chimica, buona solubilità nei comuni solventi organici. Inoltre, è da segnalare che tali proprietà possono essere modulate, modificando la natura chimica dei gruppi funzionali terminali. Le caratteristiche sopra elencate rendono i polimeri iperramificati particolarmente attraenti in molte applicazioni, ad es. come agenti tenacizzanti per resine termoindurenti, come modificanti di superfici, come additivi in miscele, ecc. È importante sottolineare che tra i polimeri iperramificati sintetizzati, quelli basati sull'acido 2,2-bis(idrossimetil) propionico, (bis-MPA), sono stati ampiamente studiati, principalmente per il fatto che sono usati per importanti applicazioni e prodotti industrialmente dalla Perstorp, con il nome commerciale di Boltorn. Tra i monomeri di tipo AB<sub>2</sub> disponibili commercialmente, l'acido 2,2-bis(idrossimetil) butirrico, (bis-MBA), ha richiamato la nostra attenzione. La sua struttura chimica differisce da quella del bis-MPA solo per la presenza di un gruppo -CH<sub>2</sub>- in più. Ciononostante, non ci sono dati in letteratura su poliesteri iperramificati basati su questo monomero, che è usato principalmente per polimeri biodegradabili con i polilattici e i polilattoni<sup>2,3</sup>. In quest'ottica si è ritenuto interessante procedere alla sintesi e alla caratterizzazione di un nuovo poliestere iperramificato, ottenuto a partire dall'acido 2,2-bis(idrossimetil)butirrico.

### **1. Sintesi e caratterizzazione molecolare**

La sintesi in massa di poliesteri iperramificati a partire da monomeri di tipo AB<sub>2</sub> è una procedura ben nota che può fornire campioni ad alto peso molecolare, così come si verifica per i policondensati lineari e statisticamente ramificati. Ciononostante, quando il monomero è una molecola di tipo AB<sub>2</sub>, la complessità dell'architettura del polimero che si forma, rende difficile

l'ottenimento di molecole ad alto peso, a causa principalmente della sostituzione e della minore accessibilità dei gruppi reattivi. Questi effetti sfavoriscono la reazione di una certa percentuale di gruppi terminali della molecola in accrescimento, portando così a ramificazioni "pseudo-lineari" delle catene. Inoltre, non è stato ancora chiarito il ruolo del catalizzatore, anche se in molti casi, quando si parte da monomeri aventi gruppi terminali di tipo idrossilico o carbossilico, vengono utilizzati soprattutto acidi, che sono in grado di catalizzare la reazione di esterificazione diretta.

Preliminarmente, è stata condotta una serie di sintesi in piccola scala, secondo l'usuale procedura di policondensazione in massa a due stadi, partendo dall'acido 2,2-bis(idrossimetil)butirrico e variando alcuni parametri, cioè: il catalizzatore utilizzato (dibutil stagno ossido, tetrabutossido di titanio, acido p-toluensolfonico (ATS), triflato di scandio (TFSc)), il core (acido 1,3,5-tris(2-idrossietil)cianurico (THEIC), trimetilolpropano (TMP), circa il 2 % rispetto al monomero), la temperatura e il tempo di reazione. E' stato inoltre studiato l'effetto dell'aggiunta del monomero in più step. In Fig. 1 è riportata la formula di struttura del poli(bis-MBA)

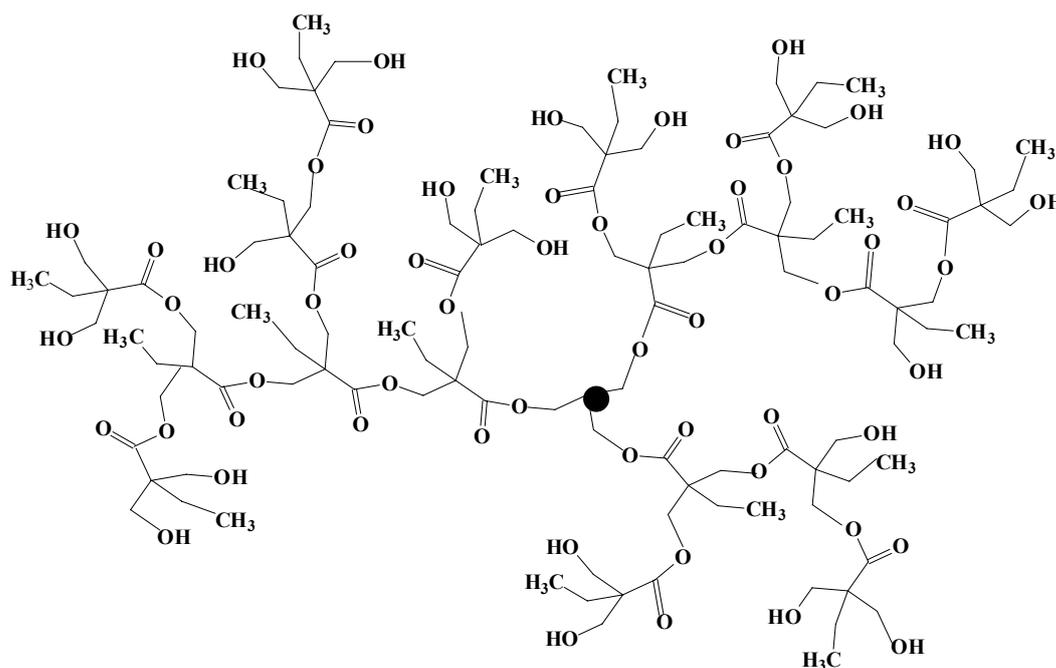


Figura 1. Struttura chimica del poli(bis-MBA). Il punto rappresenta il core.

Dai risultati ottenuti il TFSc e l'ATS, risultarono i catalizzatori più promettenti per la sintesi del poli(bis-MBA).

Per quanto riguarda la concentrazione del catalizzatore, è stata condotta una serie di prove usando le stesse condizioni di reazione, ma con diverse concentrazioni dei due catalizzatori scelti. Dai risultati di Tabella 1, sembra che quantità superiori allo 0.1% in moli di TFSc portino abbastanza

rapidamente a gelificazione, mentre nel caso del ATS un quantitativo pari allo 0.35% in moli accelera sufficientemente la reazione di polimerizzazione. Quindi nelle sintesi successive sono state usate queste concentrazioni per i due catalizzatori, rispettivamente.

Tabella 1. Effetto della concentrazione di catalizzatore nella sintesi del poli(bis-MBA).

R	Cat	mol <sub>CAT</sub> /mol <sub>POL</sub> (%)	Core	T (°C)	t <sub>1</sub> <sup>a</sup> (h)	t <sub>2</sub> <sup>b</sup> (h)	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>
A	TFSc	0.10 %	TMP	160	2.5	1.0	1780
A1	TFSc	0.35 %	TMP	160	2.5	0.4	n.d.*
A2	TFSc	0.50 %	TMP	160	2.5	0.02	n.d.*
B	ATS	0.10 %	TMP	160	2.5	1.0	440
B1	ATS	0.35 %	TMP	160	2.5	1.0	590
B2	ATS	0.50 %	TMP	160	2.5	1.0	650

<sup>a</sup> Primo stadio, sotto flusso di Argon.

<sup>c</sup> dal DP<sub>n</sub> calcolato dall' eq. (1)

<sup>b</sup> Secondo stadio, sotto vuoto.

\* Polimero gelificato

La scelta del tempo di reazione è stata, per alcune sintesi (in particolare quelle effettuate utilizzando il triflato di scandio), dettata dalla viscosità del sistema, nel senso che si è bloccata la reazione quando un aumento repentino di viscosità è stato considerato come l'inizio di un processo di gelificazione.

Come noto da letteratura, l'introduzione di una molecola core favorisce la regolarità di struttura del polimero iperramificato, e quindi molte sintesi sono state condotte utilizzando TMP, una molecola di tipo B<sub>3</sub> con tre funzionalità ossidriliche, in un rapporto di 1/45 rispetto al bis-MBA (quantitativo corrispondente a un polimero iperramificato di quarta generazione). In alcuni casi è stato usato un altro core di tipo B<sub>3</sub>: il THEIC. Le sintesi sono state condotte in diverse condizioni di tempo e temperatura, come riassunto in Tabella 2, dove sono riportati i valori di M<sub>n</sub> and DB, ottenuti rispettivamente tramite spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR.

Tabella 2. Sintesi in un unico step.

R	Cat	Core	T (°C)	t <sub>1</sub> <sup>a</sup> (h)	t <sub>2</sub> <sup>b</sup> (h)	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	DB	-COOH (mmol/g pol.)	-OH (mmol/g pol.)	T <sub>i.d.</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
1	TFSc	TMP	160	2.0	0.6	760	0.35	0.56	7.0	294	49
2	TFSc	TMP	160	3.5	1.0	1790	0.32	0.26	6.7	293	55
3	TFSc	TMP	170	2.7	0.6	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	307	61
4	TFSc	TMP	170	3.8	0.0	1580	0.40	0.70	7.2	302	55
5	ATS	TMP	190	2.5	3.5	830	0.43	1.3	6.4	305	41
6	ATS	TMP	190	3.0	1.5	780	0.42	1.4	6.8	309	37
7	ATS	TMP	190	5.5	2.0	1000	0.38	1.0	5.2	308	43
8	TFSc	THEIC	160	2.0	0.6	1130	0.35	0.7	6.7	294	55

9	TFSc	THEIC	160	3.5	1.0	n.d.*	n.d.*	n.d.*	n.d.*	300	59
10	ATS	THEIC	190	2.7	3.8	750	0.44	1.1	5.6	305	39
11	ATS	THEIC	190	5.5	2.0	1200	0.40	1.0	4.8	304	42

<sup>a</sup> Primo stadio, sotto flusso di Argon.

<sup>c</sup> dal  $DP_n$  calcolato dall' eq. (1)

<sup>b</sup> Secondo stadio, sotto vuoto.

\* Polimero gelificato

Dai dati ottenuti risulta evidente che la gelefizzazione, che dovrebbe essere evitata usando un sistema di tipo  $AB_2 + B_3$ , in realtà può verificarsi (vedi reazione 3); questo comunque avviene solo quando viene utilizzato il TFSc. Tale effetto non sorprende se si considera che il TFSc è noto essere un buon catalizzatore per le reazioni di transesterificazione e può quindi favorire la formazione di legami estere tra le molecole, che portano in alcuni casi alla reticolazione e quindi alla gelificazione<sup>4,5</sup>. Un altro aspetto da sottolineare è che il TFSc è attivo a temperature più basse, ed infatti i polimeri sintetizzati con questo catalizzatore raggiungono alti valori di  $M_n$  in tempi brevi. Bisogna altresì considerare che i campioni ottenuti tramite ATS mostrano un DB maggiore e quindi una struttura più regolare (vedi le reazioni 1 e 6 o 8 e 11); bisogna comunque tenere in considerazione che il confronto deve essere fatto per poliesteri con lo stesso peso molecolare, dato che nei polimeri iperramificati il DB diminuisce al crescere del  $M_n$ <sup>6</sup>.

Infine, relativamente al tipo di core, l'uso del THEIC invece del TMP non influenza significativamente la crescita del polimero.

Le sintesi finora descritte sono state eseguite in un unico step: il monomero e il core, insieme al catalizzatore, sono stati introdotti contemporaneamente nel reattore, nelle quantità richieste per ottenere un polimero di quarta generazione. Allo scopo di favorire una regolare crescita delle molecole polimeriche, è stato applicato un metodo multi-step, procedura già usata per altri sistemi iperramificati<sup>7-9</sup>. Secondo tale metodo, piccole quantità di bis-MBA, solido nelle condizioni adottate, è stato aggiunto al TMP, che invece risultava fuso. In questo modo, la probabilità che una molecola di bis-MBA reagisca con il core dovrebbe aumentare in modo da favorire una struttura regolarmente ramificata; la restante quantità di bis-MBA necessaria è stata introdotta in altre due aggiunte successive. In quest'ottica, è stata scelta una temperatura iniziale di 100 – 110 °C (temperature alla quale solo il TMP è allo stato fuso), che poi è stata progressivamente aumentata. Tale metodo è stato adottato per diverse sintesi, le cui condizioni sono riportate in Tab. 3.

Tabella 3. Sintesi multi-step del poli(bis-MBA).

Run	Cat	Core	T (°C)	t <sub>1</sub> <sup>a</sup> (h)	t <sub>2</sub> <sup>b</sup> (h)	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	DB	T <sub>id</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
12	ATS	TMP	100	3.5	1.0	470	0.52	296	24
			100	3.5	0.5				
			130	5.0	0.0				
13	ATS	TMP	100	3.0	1.5	500	0.53	299	24
			130	3.0	0.5				
			130	2.0	0.0				
14	ATS	TMP	100	3.5	0.5	1420	0.41	314	42
			150	3.5	0.5				
			190	2.5	4.5				
15	ATS	TMP	100	3.5	0.5	1960	0.35	309	44
			150	3.5	0.5				
			190	2.5	8.0				
16	ATS	TMP	190	1.0	0.5	730	0.47	306	34
			190	1.0	0.5				
			190	1.0	0.5				

<sup>a</sup> Primo stadio, sotto flusso di Argon.

<sup>c</sup> dal DP<sub>n</sub> calcolato dall' eq. (1)

<sup>b</sup> Secondo stadio, sotto vuoto.

Questo metodo non è però applicabile utilizzando il THEIC, in quanto quest'ultimo ha una temperatura di fusione simile a quella del bis-MBA. Dai dati ottenuti (Tab. 3) si vede come siano stati raggiunti pesi molecolari abbastanza alti (vedi le reazioni 14 e 15) e i polimeri ottenuti abbiano valori di DB leggermente più alti (per campioni con lo stesso M<sub>n</sub>) rispetto a quelli ottenuti mediante le sintesi in un unico step. Infine, nella reazione 16, la temperatura è stata mantenuta a 190° C in tutti e tre gli step: non sono state evidenziate particolari differenze nel polimero ottenuto.

In letteratura non sono riportati esempi di polimeri iperramificati sintetizzati a partire dal bis-MBA, quindi l'unico tipo di confronto può essere fatto con i poliesteri a base di bis-MPA, considerando comunque le possibili differenze nella struttura chimica, nel core, nel numero di generazioni. Ulteriori difficoltà derivano dal fatto che per i poliesteri a base di bis-MPA sono state utilizzate tecniche diverse per determinare il peso molecolare. Molti dati riportati infatti, sono stati ottenuti tramite SEC e, come noto, questa tecnica fornisce spesso pesi molecolari molto più alti di quelli reali<sup>10</sup>. Nonostante questi limiti, i pesi molecolari più alti ottenuti presso i nostri laboratori per il poli(bis-MBA) sono simili a quelli riportati per il poli(bis-MPA): essi variano da alcune centinaia a 3000<sup>10,11</sup>. Per quanto riguarda i valori di DB, essi risultano simili a quelli riportati per altri poliesteri alifatici iperramificati<sup>4,11,12,13</sup>.

Come già anticipato, difficoltà di vario genere spesso impediscono di determinare il peso molecolare dei polimeri dendritici tramite cromatografia a permeazione su gel<sup>14</sup>. Il problema principale riguarda l'uso di polimeri lineari (tipicamente polistirene) come standard, che forniscono valori errati del peso molecolare dei polimeri ramificati. Inoltre, campioni altamente ramificati possono stabilire forti interazioni con la fase stazionaria della colonna<sup>14</sup>. In quest'ottica, la spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR rappresenta una tecnica importante nella determinazione del peso molecolare medio numerico di questa classe di campioni. I polimeri sintetizzati sono quindi stati sottoposti ad analisi <sup>1</sup>H-NMR, per determinarne il peso molecolare medio numerico ( $M_n$ )<sup>10</sup>, e <sup>13</sup>C-NMR, per calcolarne il grado di ramificazione ( $DB$ )<sup>1</sup>.

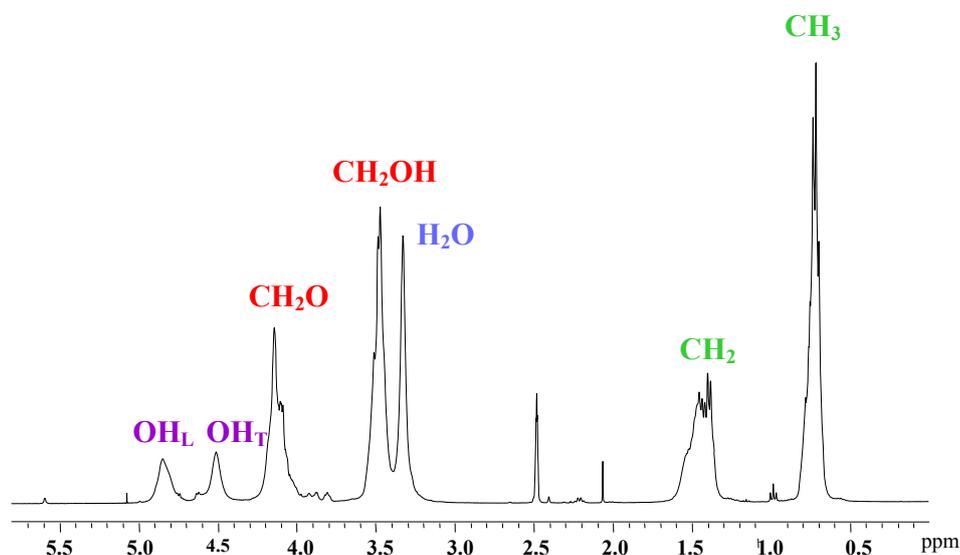


Figura 2. Spettro <sup>1</sup>H-NMR del poli(bis-MBA) in DMSO-*d*<sub>6</sub> (concentrazione della soluzione: 3.0% in peso) a temperatura ambiente. Lo spettro è relativo al campione ottenuto dalla sintesi n. 10 (vedi Tab. 2).

### 1.1. Grado di polimerizzazione

Il grado di polimerizzazione medio numerico ( $DP_n$ ) dei polimeri iperramificati può essere espresso dalla seguente formula<sup>10</sup>:

$$DP_n = \frac{N(B) + N(AB) - (f - 2)N_{core}}{N(B) - N(AB) - (f - 2)N_{core}} \quad (1)$$

dove  $N(B)$  e  $N(AB)$  sono il numero di moli di gruppi  $-CH_2O$ , non reagiti e reagiti rispettivamente,  $f$  è la funzionalità del core e  $N_{core}$  è il numero di moli di molecole di core.  $N(B)$  e  $N(AB)$  possono essere determinati dagli integrali dei segnali <sup>1</sup>H-NMR corrispondenti ai gruppi B ( $-CH_2OH$ ), e ai gruppi AB ( $-CH_2OR$ ) rispettivamente, mentre  $N_{core}$  può essere calcolato dal rapporto monomero/core, di alimentazione. In Fig. 2 è mostrato lo spettro <sup>1</sup>H-NMR del poli(bis-MBA) con

l'attribuzione dei vari segnali. Tutti gli spettri ottenuti confermano la struttura del poli(bis-MBA). Come si può notare, è possibile distinguere i protoni metilici a 0.77 ppm, i protoni metilenici adiacenti al metile a 1.49 ppm, mentre i metileni in  $\alpha$  ai gruppi ossidrilici reagiti ( $-\text{CH}_2\text{OR}$ ) e quelli legati ai gruppi ossidrilici non-reagiti ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ), cadono rispettivamente a 4.17 e 3.50 ppm. È evidente come il segnale dei  $\text{CH}_2\text{OH}$  non risulta ben risolto da quello dell'acqua, che, nelle condizioni sperimentali adottate, risuona a 3.32 ppm. Questo effetto non permette una corretta determinazione dell'integrale dell'area sottesa al picco, che viene utilizzata nel calcolo del grado di polimerizzazione,  $\text{DP}_n$ . Allo scopo di eliminare l'interferenza dell'acqua presente nel dimetilsolfossido deuterato, usato come solvente, è stato condotto uno studio che ha permesso l'ottimizzazione delle condizioni di misura<sup>4,15</sup>. Infatti, la posizione del picco dell'acqua in uno spettro  $^1\text{H-NMR}$  dipende da vari parametri, quali la polarità del solvente, la temperatura di analisi e la concentrazione del campione. Si è quindi cercato di ottimizzare le condizioni in cui sono state condotte le analisi, aumentando la polarità del solvente, variando la temperatura o, infine, diminuendo la concentrazione del campione.

Come mostrato in Fig. 3, lo spettro acquisito a temperatura più alta,  $75^\circ\text{C}$ , presenta uno shift del segnale relativo ai protoni dell'acqua verso campi magnetici più alti, ma allo stesso tempo, la temperatura provoca un allargamento del picco, che continua ad interferire con il segnale dei protoni metilenici  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

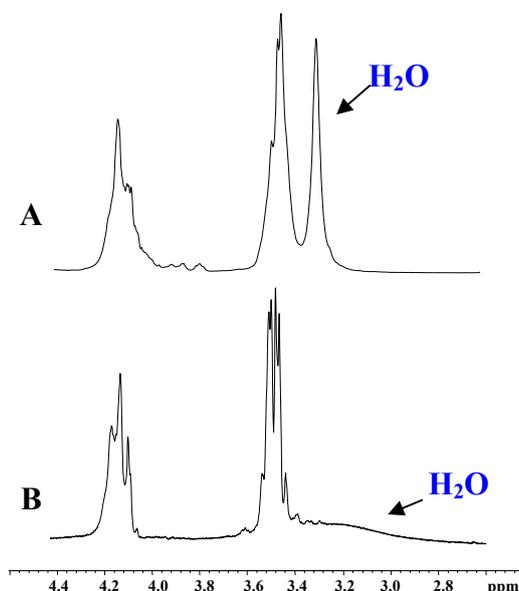


Figura 3. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del poli(bis-MBA) in  $\text{DMSO-}d_6$  (concentrazione della soluzione: 3.0% in peso): (A) a temperatura ambiente; (B) a  $75^\circ\text{C}$ . Lo spettro è relativo al campione ottenuto dalla sintesi n. 10 (vedi Tab. 2).

Per quanto riguarda la polarità del solvente, sono state effettuate varie prove con quantità diverse di LiCl aggiunte al DMSO- $d_6$ , dal 1.7 al 5.0% in peso, ma i risultati non sono stati soddisfacenti. Infatti, questo tipo di analisi non ha mostrato una buona riproducibilità e inoltre il segnale dell'acqua è risultato spesso sovrapposto a quello di altri gruppi importanti per il calcolo del  $DP_n$ , in particolare a quello dei protoni del gruppo CH<sub>2</sub>OR (vedi Fig. 4).

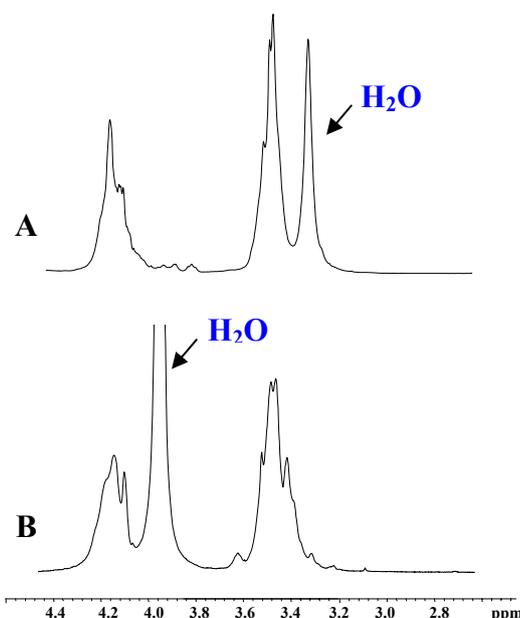


Figura 4. Spettro <sup>1</sup>H-NMR del poli(bis-MBA) in DMSO- $d_6$  (concentrazione della soluzione: 3.0% in peso): (A) DMSO- $d_6$ ; (B) 5.0% LiCl / DMSO- $d_6$ . Lo spettro è relativo al campione ottenuto dalla sintesi n. 10 (vedi Tab. 2).

Al contrario, si sono ottenuti dei buoni risultati cambiando la concentrazione del campione: infatti, a basse concentrazioni, i segnali dei CH<sub>2</sub>OH e dell'acqua, che cadono rispettivamente a 3.50 e a 3.26 ppm, risultano ben risolti (vedi Fig. 5). Di conseguenza, i valori di  $DP_n$  sono stati calcolati dagli spettri ottenuti usando soluzioni di DMSO- $d_6$  contenenti 0.5% in peso di polimero.

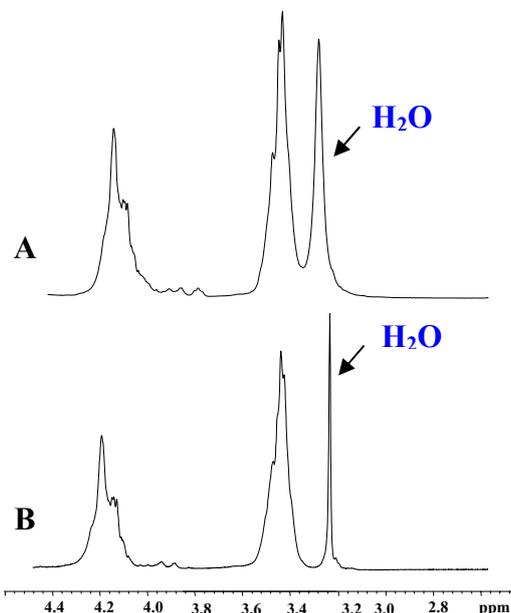


Figura 5. Spettro  $^1\text{H-NMR}$  a temperatura ambiente del poli(bis-MBA) in  $\text{DMSO-}d_6$  a diverse concentrazioni: (A) 3.0% in peso; (B) 0.5% in peso. Lo spettro è relativo al campione ottenuto dalla sintesi n. 10 (vedi Tab. 2).

## 1.2. Grado di ramificazione

Come noto, la struttura di un polimero iperramificato contiene tre tipi diversi di unità strutturali: dendritica (D), lineare (L), e terminale (T)<sup>16</sup>. Per descrivere questa classe di polimeri, Fréchet e al. hanno introdotto il grado medio di ramificazione (DB)<sup>16</sup>, definito come la somma del numero di terminali e delle unità dendritiche diviso la somma di tutte le unità:

$$\text{DB} = \frac{\text{N(D)} + \text{N(T)}}{\text{N(D)} + \text{N(L)} + \text{N(T)}} \quad (2)$$

Per un dendrimero perfetto ( $\text{N(L)} = 0$ ) il grado di ramificazione è uguale a 1, mentre per polimeri iperramificati è inferiore all'unità. Nello spettro  $^{13}\text{C-NMR}$ , si possono distinguere i segnali dei carboni quaternari delle diverse unità. Essi sono caratterizzati da diversi valori di chemical shift, che dipendono dal grado di sostituzione dell'unità ripetitiva. Quindi, le quantità relative di unità T, L and D possono essere determinate confrontando gli integrali dei diversi picchi. In particolare, per il poli(bis-MBA), i segnali delle unità terminali, lineari e dendritiche cadono a 53.62, 52.00 e 50.03, rispettivamente, come mostrati in Fig. 6.

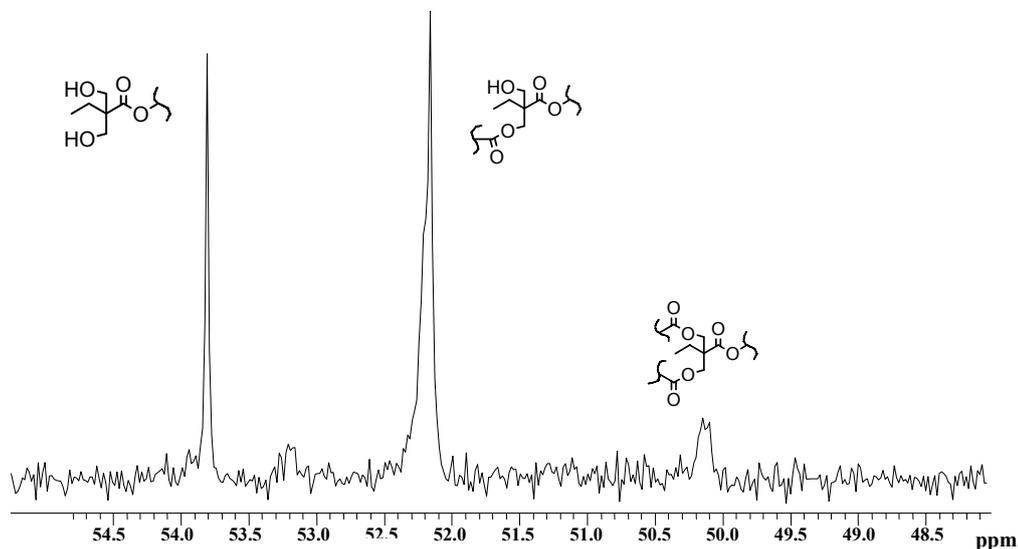


Figura 6. Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR del poli(bis-MBA). Zona in cui risuonano i carboni quaternari. Lo spettro è relativo al campione ottenuto dalla sintesi n. 4 (vedi Tab. 2).

I valori di DB, calcolati secondo l'eq. 2, sono riportati nelle tabelle 1-3 per molti dei campioni sintetizzati, insieme al peso molecolare medio numerale ( $M_n$ ), calcolato dai valori di  $DP_n$ .

## 2. Proprietà termiche

Successivamente i campioni sono stati sottoposti ad analisi termogravimetrica, per avere informazioni riguardo alla stabilità termica, e ad analisi calorimetrica, per ricavare il valore della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). Mediante titolazione acido-base<sup>17</sup>, è stata inoltre determinata la quantità di gruppi terminali ossidrilici e carbossilici. Dalle prove termogravimetriche, condotte sia in aria che in azoto, si è potuto osservare che il comportamento dei campioni sintetizzati è abbastanza simile a quello dei polimeri commerciali Boltorn H30 e H40 (Perstorp)<sup>18</sup>, con una buona stabilità termica fino a 290°C. Le analisi DSC hanno evidenziato che i campioni sono completamente amorfi, essendo le relative curve calorimetriche caratterizzate solo dal fenomeno della transizione vetrosa, la cui temperatura risulta compresa tra 24 e 61°C. I valori di  $T_g$  sono riassunti in Tab. 2 e 3 e rappresentati in Fig. 7 in funzione del peso molecolare.

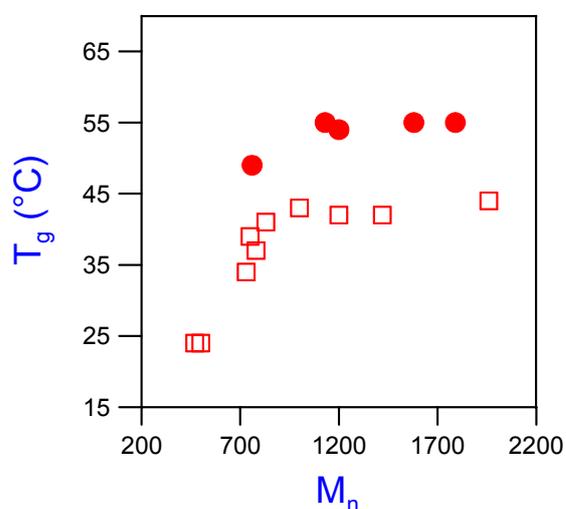


Figura 7. Dipendenza di  $T_g$  da  $M_n$  per i campioni ottenuti utilizzando ScTF (●) e pATS (□).

Dai risultati ottenuti (vedi Figura 7) si nota innanzitutto che la  $T_g$  raggiunge un valore limite già per valori di  $M_n$  intorno a 1000, come osservato per altri polimeri iperramificati<sup>19</sup>, ma con due andamenti distinti, a seconda del catalizzatore utilizzato: a parità di peso molecolare, i campioni ottenuti con il TFSc mostrano un valore di  $T_g$  più alto di quelli ottenuti con il ATS. Tale risultato non è attribuibile a differenze nei gruppi funzionali terminali, dato che, confrontando campioni aventi peso molecolare simile, ma ottenuti con i due catalizzatori, si nota che la quantità di gruppi –OH presenti è paragonabile, mentre quella dei gruppi –COOH è maggiore per i campioni ottenuti con l'acido p-toluensolfonico rispetto a quelli preparati utilizzando il triflato di scandio (vedi Tab 2 e 3). Ciò porterebbe a prevedere una  $T_g$  maggiore per i campioni preparati con ATS, dato che, a causa dei legami idrogeno, la presenza di maggiori quantità di gruppi carbossilici tenderebbe a far aumentare la  $T_g$ <sup>20</sup>. D'altra parte, occorre considerare che i campioni sintetizzati utilizzando come catalizzatore il TFSc hanno presumibilmente una struttura meno regolare, più vicina a quella di polimeri ramificati statistici (in due casi si è infatti osservata la gelificazione, teoricamente non raggiungibile utilizzando un monomero di tipo AB<sub>2</sub>), e questo potrebbe influenzare la transizione vetrosa. Inoltre, come noto dalla letteratura, nel caso dei polimeri iperramificati sono sempre presenti rilevanti quantità di molecole cicliche, il cui effetto plastificante influenza il fenomeno della transizione vetrosa portando a valori più bassi di  $T_g$ . In quest'ottica sono in corso ulteriori prove per determinare il contenuto di unità cicliche nei campioni di poli(bis-MBA) da noi sintetizzati, tramite tecniche analitiche più sofisticate<sup>10,21</sup>. Infine, bisogna sottolineare che i valori di

$T_g$  ottenuti per il poli(bis-MPA) risultano significativamente più alti di quelli riportati per il poli(bis-MPA) commerciale<sup>11,18</sup>. Tale differenza può essere attribuita a vari fattori, come il peso molecolare più alto, un più alto contenuto di gruppi terminali carbossilici, il diverso core dei campioni di poli(bis-MBA).

### **3. Conclusioni**

E' stato sintetizzato un nuovo poliestere iperramificato a partire dall'acido 2,2-bis(idrossimetil)butirrico. Lo studio delle condizioni di reazione ha permesso di correlare le caratteristiche chimico-fisiche del polimero con il tipo di catalizzatore e core impiegati e con i parametri operativi della sintesi. Lo studio sarà proseguito, allo scopo di ottenere maggiori informazioni sulla struttura dei polimeri ed ottenere campioni a più alto peso molecolare.

#### 4. Bibliografia

1. Gao C., Yan D., *Prog. Polym. Sc.*, **2004**, 29, 183.
2. Gottschalk C., Frey H., *Macromolecules*, **2006**, 39(5), 1719.
3. Smet M., Gottschalk C., Skaria S., Frey H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206(24), 2421.
4. Žagar E., Žigon M., *Macromolecules*, **2002**, 35, 9913.
5. Komber H., Ziemer A., Voit B., *Macromolecules*, **2002**, 35, 3514.
6. Abdelrehim M., Komber H., Langenwalter J., Voit B., Bruchmann B., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 3062.
7. Hanselmann R., Hölder D., Frey H., *Macromolecules*, **1998**, 31, 3790.
8. Magnusson H., Malmström E., Hult A., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3099.
9. Cheng K. C., *Polymer*, **2003**, 44, 1259.
10. Burgath A., Sunder A., Frey H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 782.
11. Žagar E., Žigon M., Podzimek S., *Polymer*, **2006**, 47, 166.
12. Magnusson H., Malmström, E. Hult A., *Macromolecules*, **2000**, 33, 3099.
13. Jang J., Hak Oh J., *Polymer*, **1999**, 40, 5985.
14. Kricheldorf H. R., Stöber O., Lubbers D., *Macromolecules*, **1995**, 28, 2118.
15. Žagar E., Žigon M., *J. Chroma.*, **2004**, 1034, 77.
16. Hawker C. J., Lee R., Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4583.
17. Gao F., Schrick S. R., Tong Y., Culbertson B. M., *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*, **2002**, A39(4), 267.
18. Malmström E., Johansson M., Hult A., *Macromolecules*, **1995**, 28, 1698.
19. Wooley K. L., Hawker C. J., Pochan J. M., Fréchet J. M. J., *Macromolecules*, **1993**, 26, 1514.
20. Liu H., Wilén C. E., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2004**, 42, 1235.
21. Sahota H. S., Lloyd P. M., Yeates S. G., Derrick P. J., Taylor P. C., Haddleton D. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 21, 2445.

## Publicazioni

1. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, M. Gazzano, A. Munari "Novel random poly(propylene isophthalate/adipate) copolyesters: synthesis and characterization" *Eur. Polym. J.* **42**, 2949-2958, (2006).
2. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, M. Gazzano, A. Munari "Poly(propylene isophthalate), poly(propylene succinate) and their random copolymers: synthesis and thermal properties" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.*, **45**, 310-321 (2007).
3. Soccio, M.; Nogales, A.; Lotti, N.; Ezquerra, T. A. Using the beta-relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters. *PMSE Preprints* (2007), 97 831.
4. M. Soccio, A. Nogales, N. Lotti, A. Munari, T.A. Ezquerra "Evidence of early stage precursors of polymer crystals by dielectric spectroscopy" *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 037801 (2007).
5. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, P. Marchese, V. Siracusa, A. Munari "A novel hyperbranched polyester based on 2,2-bis(hydroxymethyl)butyric acid: synthesis and characterization" *e-Polymers*, 049 (2007).
6. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, M. Gazzano, A. Munari "Aliphatic poly(propylene dicarboxylate)s: effect of chain length on thermal properties and crystallization kinetics" *Polymer*, **48**, 3125-3136 (2007).
7. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, V. Siracusa, T.A. Ezquerra, A. Munari "Novel ethero atoms containing polyesters based on 2,6-naphthalendicarboxylic acid: A comparative study with poly(butylene naphthalate)" *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics.*, **45(13)**, 1694-1703 (2007).
8. M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari "Neopentyl glycol containing poly(propylene azelate)s: synthesis and thermal properties" *Eur. Polym. J.* **43**, 3301-3313 (2007).
9. M. Soccio, A. Nogales, N. Lotti, A. Munari, T.A. Ezquerra "The  $\beta$ -relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters" *Polymer*, **48**, 4742-4750 (2007).
10. M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari "Neopentyl glycol containing poly(propylene terephthalate)s: structure-properties relationships." *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **46(2)**, 170-181 (2008).

11. M. Soccio, N. Lotti, A. Nogales, A. Munari, T.A. Ezquerra "Origin of the subglass dynamics in aromatic polyesters by labelling the dielectric relaxation with ethero atoms." *Macromolecules*, inviato.
12. M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, A. Munari, "Crystallization behavior and morphology of Poly(propylene terephthalate) copolymers containing neopentyl glycol moieties", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, in stampa.
13. M. Soccio, N. Lotti, L. Finelli, M. Gazzano, A. Munari, "Biodegradable poly(butylene/diethylene succinate) block copolymers: relationships between molecular architecture and phase behavior, miscibility and crystallization capacity", inviato a *European Polymer Journal*.

#### **Comunicazioni a Convegni**

1. A. Munari, M. Soccio, V. Siracusa, N. Lotti, L. Finelli, P. Marchese, P. Manaresi, "Sintesi e caratterizzazione di un nuovo poliesteri iperramificato" *XVII Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole*, Napoli, 11-15 settembre 2005.
2. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, M. Gazzano, A. Munari, "Poli(propilene isoftalato), poli(propilene succinato) e loro copolimeri statistici: sintesi e proprietà termiche", V Congresso dell'Associazione Italiana di Chimica per l'Ingegneria, Torino, 3-5 Settembre 2006.
3. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, V. Siracusa, A. Munari, "Poli(butilene naftalenato) contenente eteroatomi in catena: correlazioni proprietà-struttura ", V Congresso dell'Associazione Italiana di Chimica per l'Ingegneria, Torino, 3-5 Settembre 2006.
4. Soccio, M.; Nogales, A.; Lotti, N.; Ezquerra, T. A. Using the beta-relaxation as a probe to follow real-time polymer crystallization in model aliphatic polyesters. Abstracts of Papers, 234th ACS National Meeting, Boston, MA, United States, August 19-23, 2007.
5. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, A. Munari, " Copolimeri statistici Poli(propilene/neopentil tereftalato): effetto della presenza del neopentil glicole sulla cinetica di cristallizzazione e morfologia del Poli(propilene tereftalato) ", XVIII Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, Catania, 16-20 Settembre 2007.

6. M. Soccio, L. Finelli, N. Lotti, A. Munari, “Copolimeri a blocchi poli(butilene/dietilene succinato): effetto della lunghezza dei blocchi sulla miscibilità, sul comportamento di fase e sulla capacità a cristallizzare” XVIII Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole, Catania, 16-20 Settembre 2007.

#### **Partecipazione a Scuole e Convegni**

1. Giornate didattiche AIM “Caratterizzazione termica e dinamico-meccanica di materiali polimerici” Gargnano (BS), 23-27 maggio 2005.
2. XVII Convegno Italiano di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole Napoli, 11-15 settembre 2005.
3. Giornata Tecnologica AIM-Ecomondo “Riciclo e valorizzazione delle plastiche post-consumo” Rimini 8 novembre 2006.
4. La normativa REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals), C.N.R. Bologna, 5 novembre 2007.

#### **Esperienze all'estero**

1. CSIC - Consejo Superior De Investigaciones Cientificas di Madrid, Spagna. (Febbraio-Luglio 2006).
2. CSIC - Consejo Superior De Investigaciones Cientificas di Madrid, Spagna. (Maggio-Luglio 2007).

#### **Strutture estere**

ESRF - European Synchrotron Radiation Facility di Grenoble, Francia. (28/11/2007-3/12/2007)