



Università degli Studi di Ferrara

DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE CHIMICHE

CICLO XXVIII

COORDINATORE Prof. CARLO ALBERTO BIGNOZZI

***SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI BIOPOLIESTERI SATURI
E INSATURI OTTENUTI CON MONOMERI DI INTERESSE
INDUSTRIALE DERIVANTI DA RISORSE RINNOVABILI***

Settore Scientifico Disciplinare: CHIM/05

Dottoranda

Dott. DONVITO ADELAIDE

Tutore

Prof. SCOPONI MARCO

Anni 2013/2015

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	1
1.1 STORIA E SVILUPPO DI MATERIALI POLIMERICI	1
1.2 BIODEGRADABILITÀ E COMPOSTABILITÀ	4
1.2.1 DEGRADABILITÀ OSSIDATIVA	7
1.3 MONOMERI OTTENUTI DA RISORSE RINNOVABILI	8
1.3.1 ACIDI DICARBOSSILICI ALIFATICI	11
1.3.2 OLI NATURALI	14
1.3.3 GLICEROLO	18
1.3.4 DIOLI	19
1.3.5 POLIFENOLI	22
1.3.6 MONOMERI AROMATICI	23
1.3.7 ACIDI BILLIARI	24
1.4 POLIMERI DERIVANTI DA RISORSE RINNOVABILI	28
1.5 BIOPOLISTERI	29
1.5.1 POLIESTERI ALIFATICI DA RISORSE RINNOVABILI	30
1.5.2 POLIESTERI A BASE DI OLI VEGETALI	31
1.5.3 POLIESTERI A BASE DI DIOLI DERIVANTI DA ZUCCHERI	33
1.5.4 DAI POLIESTERI FOSSILI DI ORIGINE FOSSILE AI POLIESTERI INSATURI DI ORIGINE RINNOVABILE	35
1.5.5 POLIURETANI	48
1.5.6 RESINE ALCHIDICHE DA RISORSE RINNOVABILI	50

1.5.7	<i>POLIESTERI AROMATICI RINNOVABILI</i>	50
1.5.8	<i>POLIESTERI CONTENENTI ACIDI BILIARI</i>	54
1.5.9	<i>POLIMERI OTTENUTI CON LA REAZIONE DI TIOL-ENE</i>	59
2.	TECNICHE SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE AVANZATA	61
2.1	CROMATOGRAFIA DI ESCLUSIONE STERICA	61
2.1.1	<i>RIVELATORE A INDICE DI RIFRAZIONE (RI)</i>	64
2.1.2	<i>VISCOSIMETRO DIFFERENZIALE (DV)</i>	69
2.1.3	<i>RIVELATORI A DIFFUSIONE DI LUCE</i>	74
2.2	METODI PER IL CALCOLO DEL PESO MOLECOLARE	81
2.2.1	<i>METODO CONVENZIONALE</i>	81
2.2.2	<i>METODO UNIVERSALE</i>	83
2.2.3	<i>METODO ASSOLUTO</i>	84
2.3	MALDI-TOF PER L'ANALISI DI POLIMERI	85
2.4	ANALISI TERMO-GRAVIMETRICA (TGA)	89
2.5	CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)	90
3.	PARTE SPERIMENTALE	95
3.1	SINTESI DI BIOMONOMERI	95
3.1.1	<i>SINTESI DEL MONOMETIL ITACONATO (MMI) (MON 1)</i>	95
3.1.2	<i>SINTESI DEL DIMETILITACONATO (DMI) (MON 2)</i>	95
3.1.3	<i>SINTESI DEL DIBUTILITACONATO (DBI) (MON 3)</i>	96

3.1.4	<i>SINTESI DEL TRI-METIOL-PROPANO-TRIMETILITACONATO (TMP-TMMI) (MON 4)</i>	96
3.1.5	<i>SINTESI DEL TRIMETIOLPROPANOETOSSILATO-TRI-ITACONATO (TMPE-TI) (MON 5)</i>	97
3.1.6	<i>SINTESI DEL PENTAERITRITOLETOSSILATO-TETRA-ITACONATO (PEE-TI) (MON 6)</i>	97
3.1.7	<i>SINTESI DELL'ACIDO MESACONICO (AM) (MON 7)</i>	98
3.1.8	<i>SINTESI DELL'ANIDRIDE ITACONICA (ANI) (MON 8)</i>	98
3.1.9	<i>SINTESI DEL "3A-(SUCCINOYLOXY)-12A-HYDROXY-5B-CHOLAN-24-OIC ACID" (DCA-SUCCINATO) (MON 9)</i>	99
3.2	<i>SINTESI DI BIOPOLIESTERI</i>	99
3.2.1	<i>SINTESI DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-ITACONATO) (OMO 1), (OMO 2)</i>	99
3.2.2	<i>SINTESI DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-MESACONATO) (OMO 3), (OMO 4)</i>	100
3.2.3	<i>SINTESI DEL COPOLIMERO POLI(1,2-PROPILENGLICOLE-METILFUMARATO-CO-SUCCINATO) (COPO 1)</i>	101
3.2.4	<i>SINTESI DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-ITACONATO) A PARTIRE DA ANI (OMO 5)</i>	101
3.2.5	<i>SINTESI DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-CITRACONATO) (OMO 6)</i>	102
3.2.6	<i>SINTESI DEL POLI (1,2PROPILENGLICOLE-CITRACONATO-CO-SUCCINATO) SENZA CAT. (COPO 2)</i>	102
3.2.7	<i>SINTESI DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-CITRACONATO-CO-SUCCINATO) CON CAT.(COPO 3)</i>	103
3.2.8	<i>SINTESI DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-ITACONATO-CO-ISOSORBIDATO) (COPO 4, COPO 5, COPO 6)</i>	104
3.2.9	<i>SINTESI DEL (1,2PROPILENGLICOL-SUCCINATO-CO-DEOSSICOLICOSUCCINATO) (COPO 7)</i>	105

3.3	CONDIZIONI SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI BIOMONOMERI E BIOPOLIESTERI SINTETIZZATI.....	106
3.3.1	<i>CONDIZIONI SPERIMENTALI PER IL METODO SEC (TD E SEMIPREPARATIVA)</i>	<i>106</i>
3.3.2	<i>CALCOLO DEL TAV SECONDO NORMATIVA ISO 2114.....</i>	<i>108</i>
3.3.3	<i>CONDIZIONI SPERIMENTALI IN DSC.....</i>	<i>109</i>
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	116
4.1	CARATTERIZZAZIONE DI BIOMONOMERI.....	116
4.1.1	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR DEL MONOMETILITACONATO (MMI) (MON 1)</i>	<i>116</i>
4.1.2	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR DEL DIMETILITACONATO (DMI) (MON 2)</i>	<i>117</i>
4.1.3	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR DEL DIBUTILITACONATO (DBI) (MON 3)</i>	<i>118</i>
4.1.4	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR DEL TRI-METILOL-PROPANO-TRIMETILITACONATO (TMP-TMMI) (MON 4)</i>	<i>120</i>
4.1.5	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL TRIMETILOL PROPANOETOSSILATO-TRI-ITACONATO (TMPETI) (MON 5)</i>	<i>122</i>
4.1.6	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL PENTA ERITRITOLETOSSILATO-TETRA-ITACONATO (PEE-TI) (MON 6)...</i>	<i>124</i>
4.1.7	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR DELL'ACIDO MESACONICO (AM) (MON 7)</i>	<i>127</i>
4.1.8	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR DELL' ANIDRIDE ITACONICA (ANI) (MON 8)</i>	<i>129</i>
4.2	CARATTERIZZAZIONE DEL 3α-(SUCCINOYLOXY)-12α-HYDROXY-5B-CHOLAN-24-OIC ACID (MON 9)	131

4.3	CARATTERIZZAZIONE DEI BIOPOLIESTERI	133
4.3.1	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL POLI(1,2-PROPILENGLICOLE-ITACONATO)(OMO 1), (OMO 2)</i>	133
4.3.2	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL POLI(1,2-PROPILENGLICOLE-MESACONATO)(OMO 3), (OMO 4)</i>	138
4.3.3	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR, SEC-TD E SEC-SEMIPREPARATIVA DEL POLI (1,2PROPILENGLICOLE-MESACONATO-CO-SUCCINATO) (COPO 1)</i>	142
4.3.4	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-ITACONATO) UTILIZZANDO ANI COME MONOMERO (OMO 5)</i>	149
4.3.5	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-CITRACONATO) (OMO 6)</i>	150
4.3.6	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-CITRACONATO-CO-SUCCINATO) SENZA CAT. (COPO 2)</i>	153
4.3.7	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC-TD E SEMIPREPARATIVA DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-CITRACONATO-CO-SUCCINATO) CON CAT. (COPO 3)</i>	155
4.3.8	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC DEL POLI(1,2PROPILENGLICOLE-ITACONATO-CO-ISOSORBIDATO) (COPO 4, COPO 5, COPO 6)</i>	160
4.3.9	<i>CARATTERIZZAZIONE VIA ¹H-NMR E SEC-TD E SEMIPREPARATIVA POLI(1,2PROPILENSUCCINATO-CO-DEOSSICOLICOSUCCINATO) (COPO 7)</i>	171
4.4	REAZIONI TERMO E FOTO-INDOTTE	187
5.	CONCLUSIONI	197
6.	BIBLIOGRAFIA	200

1. INTRODUZIONE

1.1 STORIA E SVILUPPO DI MATERIALI BIOPOLIMERICI

I polimeri sono stati parte integrante della vita dell'uomo sin dagli albori dell'umanità. Attualmente, uno degli aspetti più importanti relativi alla scienza dei polimeri riguarda lo sviluppo di materiali biodegradabili per le applicazioni più svariate, che vanno dall'imballaggio alimentare, alle applicazioni biomedicali come i farmaci a rilascio controllato, fino all'ingegnerizzazione dei tessuti (1). I materiali biodegradabili hanno la particolare capacità di disintegrarsi in molecole più piccole grazie all'interazione con specifici micro-organismi, a condizioni controllate di pH e temperatura.

Agli inizi dell'industrializzazione, gli unici materiali polimerici prodotti erano basati su risorse rinnovabili come i derivati della cellulosa e della gomma. D'altro canto le materie prime naturali erano le uniche disponibili in quantità adeguate a quel tempo (I in Figura 1).

Tuttavia, il loro uso per applicazioni tecnologiche si è dimostrato col tempo fortemente limitato per via dei numerosi problemi legati soprattutto alla scarsa versatilità e alle difficoltà legate all'effettuare il passaggio su scala industriale. Il successo legato all'utilizzo di polimeri di sintesi, al posto di quelli naturali, fu attribuito alla rivoluzione industriale. Così, accanto al progresso tecnologico, si sono sempre più evoluti anche i bisogni dell'uomo e, di conseguenza, è andata creandosi una dipendenza sempre più massiccia dalle fonti fossili, prima fra tutte il petrolio. A partire dalla Seconda Guerra Mondiale in poi, i polimeri basati sul petrolio hanno contribuito ad una crescita economica senza precedenti. Ad esempio sono state prodotte enormi quantità di polietilene (HDPE, LDPE), polipropilene (PP), polivinilcloruro (PVC), polietilentereftalato (PET), e polistirene (PS), insieme a piccole quantità di altri materiali più sofisticati, come politetrafluoroetilene (PTFE) (II in Figura 1) (2).

Soltanto per alcune applicazioni di nicchia, furono sviluppati i primi materiali polimerici biodegradabili, come gli alcoli polivinilici o i policaprolattoni (III in Figura 1).

Tuttavia, alla luce dei numerosi svantaggi legati alla forte dipendenza dal petrolio, sempre più negli ultimi decenni si è intensificata la corsa per creare una nuova strategia alternativa alle risorse fossili. Lo smaltimento o il potenziale recupero di materiali polimerici hanno avuto negli anni passati una crescente attenzione e sono stati altresì sviluppati un consistente numero di polimeri biodegradabili derivanti da fonti rinnovabili (IV in Figura 1).

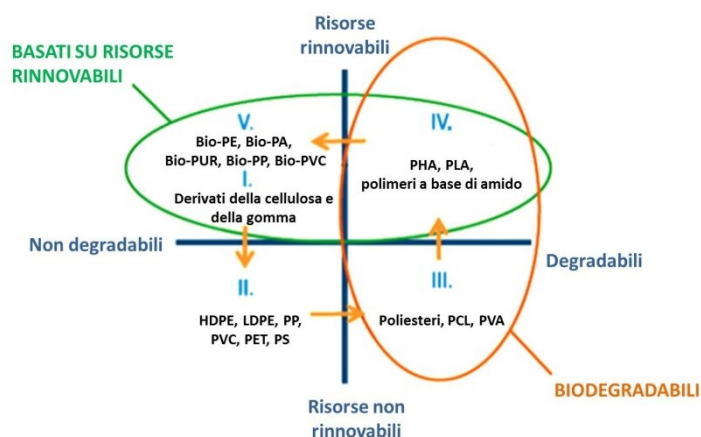


Fig.1: Sviluppo di biopolimeri nella storia.

Tante sono le motivazioni che hanno spinto i vari ricercatori a dedicare tempo ed energie per ridurre il più possibile la quantità di polimeri derivanti dal petrolio e queste sono soprattutto legate alla necessità di risolvere rapidamente i problemi legati all'aumento vertiginoso dei rifiuti e alle limitate capacità delle discariche esistenti (3). È diventato impellente parlare di sviluppo sostenibile, corrispondente all' "agire in modo responsabile per soddisfare i bisogni del presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni" (4) I biopolimeri hanno da subito rappresentato un'accattivante e promettente risposta alla sempre più crescente necessità di svincolarsi dall'uso del petrolio e ad accedere a materie prime che non siano limitate e che, al contempo, non diano problemi in fase di smaltimento.

Per biopolimeri si intendono, infatti, quei polimeri che vengono parzialmente o totalmente prodotti a partire dalle materie prime di origine vegetale e/o industriali (5). Ogni anno vengono prodotti 170 miliardi di tonnellate di biomassa, di cui solo il 3.5% (equivalente a 6 miliardi di tonnellate) viene utilizzato dalla popolazione globale. La maggior parte di questi 6 milioni di tonnellate viene adoperato nell'ambito alimentare, circa un terzo per l'energia, carta, arredamento e costruzioni in genere e solo il 5%

(corrispondenti a 300 milioni di tonnellate) sono consumate per altri scopi come prodotti chimici e loro derivati (6).

Già dagli anni '30-'40 del secolo scorso molte invenzioni furono fatte, ma la maggior parte di esse rimase confinata unicamente in un contesto laboratoriale. Successivamente, tra la fine del 1980 e l'inizio del 1990, i biopolimeri innovativi, in particolare quelli a base di amido e i poli-idrossialcanoati, ottenuti da processi di fermentazione, sono stati introdotti sul mercato per la prima volta. Nonostante una certa euforia iniziale e le previsioni incoraggianti, questi materiali di prima generazione non hanno avuto particolare successo sul mercato. A ciò contribuirono svariati fattori: la mancanza di prove sulle proprietà dei materiali, circostanze politiche ed economiche sfavorevoli, nonché una mancanza di volontà nelle decisioni di tipo industriale e politico nel promuovere questi nuovi materiali. Il vero sviluppo delle bioplastiche è avvenuto negli ultimi quindici anni ed è stato spettacolare dal punto di vista tecnologico. Infatti, una volta che il quadro normativo ha cominciato a cambiare, sono iniziati i lavori per lo sviluppo e l'ottimizzazione di un'ampia varietà di biopolimeri. Questi materiali di seconda generazione attualmente sul mercato sono in gran parte paragonabili alle convenzionali materie plastiche in termini di caratteristiche di lavorazione e il loro utilizzo è sempre più competitivo per alcune applicazioni come per esempio nel settore dell'imballaggio. Materiali polimerici innovativi come il polilattide e le miscele di amido con vari poliesteri sono già in produzione su scala industriale. Questi biopolimeri di seconda generazione sono stati sviluppati quasi esclusivamente come materiali degradabili e compostabili per l'imballaggio, l'agricoltura e il giardinaggio, anche se alcuni di questi materiali potranno interessare in futuro i campi dell'industria automobilistica e tessile. L'orientamento attuale è centrato sul non considerare solamente la compostabilità come criterio principale. L'uso di fonti rinnovabili disponibili a lungo termine per la produzione di biopolimeri hanno oggi attirato l'attenzione dei maggiori produttori di questo settore (V in Figura 1). La tendenza è quella di ampliare le applicazioni con i biopolimeri, per cui vengono anche considerati aspetti quali la resistenza al calore, alla frattura, alla colorazione, alla stabilizzazione e la loro affidabilità per applicazioni a lungo termine. Un altro aspetto importante riguarda lo sviluppo e l'uso di appropriati additivi, nonché l'ottimizzazione delle proprietà di lavorazione dei biopolimeri (Figura 2).

SVILUPPO di BIOPOLIMERI

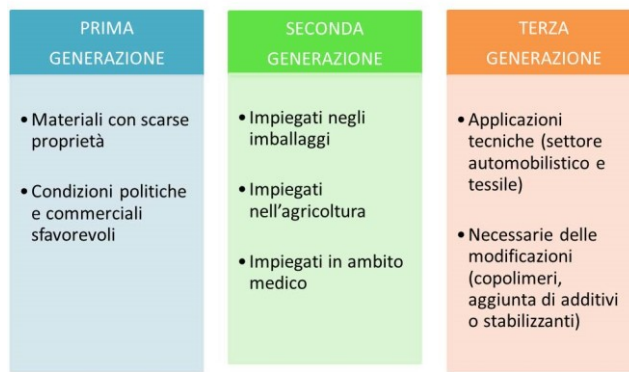


Fig.2: Generazioni di biopolimeri e relativi utilizzi.

La ricerca è attualmente focalizzata sulla crescente varietà di materie prime di origine naturale, sull'ottimizzazione delle proprietà e sul loro mantenimento rispetto alle proprietà di materie plastiche convenzionali. Nell'ultimo decennio grandi industrie chimiche, quali Bayer, BASF, Dow Chemical, Baskem (Brasile), DSM e Solvay, hanno investito in biopolimeri. Inoltre, i metodi convenzionali di sintesi delle materie plastiche sono stati utilizzati con monomeri di origine biogenica. Tali strategie sono applicate per produrre ad esempio polietilene (bio-PE), poliammide (bio-PA), poliuretano (bio-PUR) e vari poliesteri. Ulteriori sfide si presentano all'orizzonte e interesseranno il miglioramento delle performance dei biopolimeri, la riduzione del loro costo relativamente alto per la produzione e la fase di processo e, soprattutto, il bisogno di minimizzare l'utilizzo delle terre destinate all'agricoltura e alle foreste, al fine di evitare la competizione con il settore alimentare, riducendo così il più possibile l'effetto funesto sulla biodiversità e su altri fattori ambientali.

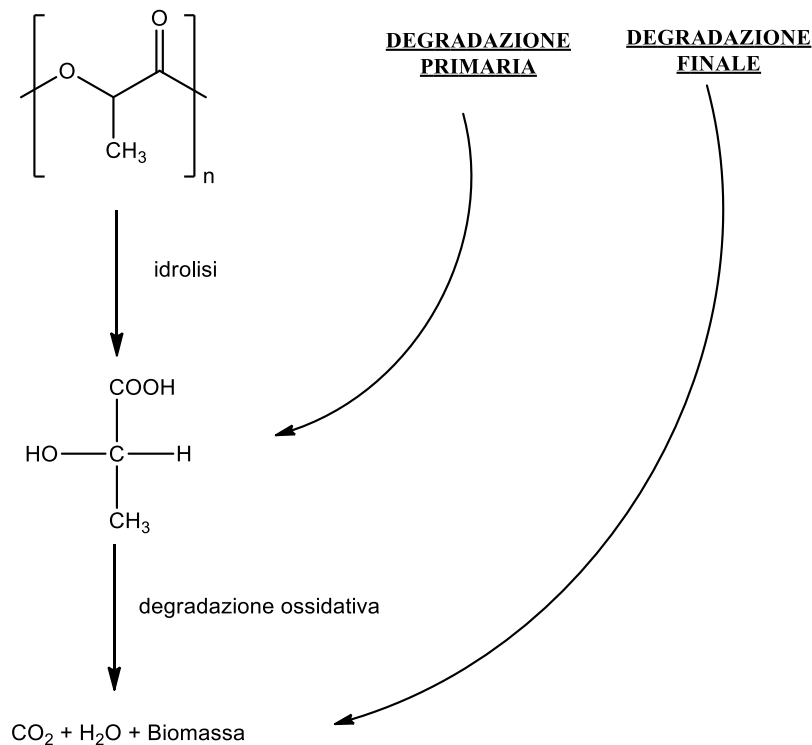
1.2 BIODEGRADABILITÀ E COMPOSTABILITÀ

Le plastiche biodegradabili possono derivare sia da risorse naturali rinnovabili che da materie prime di origine fossile. In entrambi i casi, esse si decompongono in seguito all'esposizione a microrganismi e/o ai loro enzimi. Inoltre, i processi di biodegradazione comportano variazioni delle loro proprietà, quali le proprietà meccaniche e le proprietà ottiche, nonché l'aspetto (modificazioni superficiali, colorazione, ecc.) e la variazione della permeabilità ai gas (Figura 3).



Fig.3: Degradazione macroscopica di un film di un biopolimero (BASF SE).

Inoltre, è possibile distinguere la fase di degradazione primaria del materiale dalla degradazione finale che porta a prodotti di decomposizione quali acqua, anidride carbonica, metano e biomassa (Schema 1).



Schema 1: Degradazione primaria e finale.

Nel corso della degradazione biologica totale, i microrganismi richiedono enzimi extracellulari per digerire la plastica e/o i prodotti di decomposizione molecolare. Questi enzimi utilizzano reazioni di ossidazione e processi idrolitici per scindere il materiale in molecole più piccole, che possono poi essere assorbite dalle cellule (Figura 4). Tuttavia,

gli enzimi sono troppo voluminosi per penetrare nel materiale e degradarlo efficientemente. Pertanto, questo processo può funzionare solo attraverso un'erosione superficiale, o grazie alla diffusione controllata in presenza di liquidi, soprattutto l'acqua. La biodegradazione può avvenire in una vasta gamma di condizioni ambientali (suolo, acqua, acqua di mare, compost).

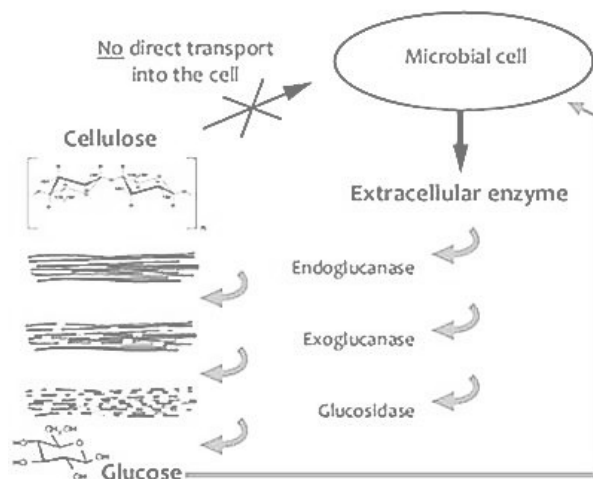


Fig.4: Degradazione della cellulosa ad opera di enzimi extracellulari.

La biodegradabilità si basa soprattutto sulla presenza di eteroatomi nelle principali catene delle macromolecole e aumenta all'aumentare del rapporto tra eteroatomi e atomi di carbonio nella catena principale (Figura 5).

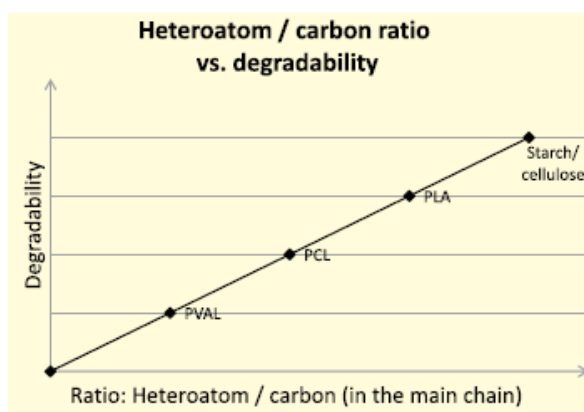


Fig.5: Biodegradabilità in funzione del rapporto eteroatomi/atomi di carbonio.

Questi eteroatomi forniscono la via di accesso ai microrganismi per scindere le catene. In tal modo si innesca un processo di depolimerizzazione (degradazione primaria). Una ulteriore degradazione finale è dovuta in gran parte a reazioni di tipo metabolico

intracellulare. Nel caso in cui non avvenga la degradazione finale, i prodotti di decomposizione potrebbero accumularsi nel compost e nelle acque freatiche.

Anche se avviene la biodegradazione totale di un biomateriale non significa automaticamente che il materiale o parti di esso siano anch'esse compostabili/biodegradabili.

Un materiale è considerato biodegradabile se tutti i suoi componenti organici, indipendentemente da qualsiasi fattore tempo, sono soggetti a degradazione primaria e ad attività biologica finale. Un materiale è considerato compostabile se, in condizioni definite in un sistema di compostaggio e secondo i parametri dettati dalle normative vigenti, è interamente trasformato in anidride carbonica, acqua, metano e biomassa all'interno di un determinato intervallo di tempo (per es. un ciclo di compostaggio che va da un paio di settimane fino a tre mesi).

In generale, biodegradabilità e compostabilità dipendono da alcune caratteristiche chimiche e strutturali che possono facilitare l'attacco dei microrganismi (Tabella 1).

Parametri strutturali	Degradabilità
Interazioni intermolecolari, cristallinità ↑	↓
Numero di insaturazioni ↑	↑
Struttura lineare, non ramificata ↑	↑
Porzione aromatica ↑	↓
Peso molecolare ↑	↓
Superficie specifica ↑	↑
Polarità ↑	↑

Tab.1 (Legenda: ↑-incremento; ↓-diminuzione)

1.2.1 Degradabilità ossidativa

La degradazione primaria è avviata non solo biologicamente (cioè indotta con reazioni di biofermentazione), ma anche da altri meccanismi. Uno di questi meccanismi è la scissione delle macromolecole a causa delle radiazioni, in particolare grazie alla radiazione UV contenuta nella radiazione naturale (luce solare). L'esposizione del polimero alla radiazione solare diretta può causare la scissione delle catene polimeriche, in particolare per quei polimeri contenenti gruppi cromofori nella loro struttura molecolare,

ad esempio poliesteri aromatici o poliammidi. Anche catalizzatori residui, perossidi, così come altri componenti possono assorbire la luce solare ed avviare la degradazione. Oltre alla fotodegradazione, la radiazione solare in combinazione con l'ossigeno provoca anche reazioni foto-ossidative. Il calore o l'effetto della radiazione naturale può avviare una successione di reazioni di degradazione ossidativa attraverso la formazione di radicali. Successivamente, i radicali alchilici possono a loro volta formare idroperossidi come fase intermedia della foto-degradazione ossidativa. La continua esposizione alla luce e alle elevate temperature causa la formazione di radicali (radicali perossidici e alchilici), che inducono reazioni di scissione delle catene polimeriche; prodotti di reazione come acidi carbossilici o alcoli sono soggetti ad ulteriore degradazione finale. La ricerca attuale si sta concentrando sulla degradabilità ossidativa delle poliolefine, in particolare del PE, incorporando ioni metallici per indurre meccanismi di termo-ossidazione. Secondo la maggior parte degli esperti, al raggiungimento di prodotti con meno di 20-25 atomi di carbonio la degradazione microbiologica può dirsi completa. La decomposizione del polimero per via termo- o foto-ossidativa fornisce invece in genere macromolecole più grandi. Per ottenere prodotti di dimensioni minori sono necessarie concentrazioni di additivi più elevate, che però, a loro volta, possono causare un'inaccettabile perdita delle proprietà termo-meccaniche dei materiali polimerici (7).

1.3 MONOMERI OTTENUTI DA RISORSE RINNOVABILI

In seguito al protocollo di Kyoto e alle sempre più carenti riserve di petrolio, la sostituzione dei monomeri derivanti da risorse fossili con quelli provenienti da fonti rinnovabili è oggi una delle sfide di primaria importanza nella produzione dei polimeri industriali. Il concetto di bio-raffineria può essere inserito in questo contesto: l'idea è quella di partire da risorse "bio-based" al fine di convertirle in prodotti finiti ad alto valore aggiunto, seguendo dei processi che siano al contempo economicamente ed ecologicamente sostenibili (8). Al contempo, l'utilizzo della biomassa diventa cruciale per la futura produzione di tecnologie, in quanto permette l'ingresso in un ciclo "virtuoso" del carbonio, in cui non viene più introdotta anidride carbonica nuova nell'atmosfera (che a lungo termine porta all'insorgere di svariati problemi tra cui il surriscaldamento del pianeta) (9) (Figura 6).



Fig.6: Ciclo virtuoso dell'anidride carbonica mediante l'utilizzo delle bioplastiche.

Le componenti di biomasse, ovvero carboidrati (10), materiale lignocellulosico, oli e proteine, possono essere sottoposti ad una serie di trasformazioni al fine di produrre piattaforme chimiche rinnovabili per la preparazione di polimeri ecosostenibili (11). Vari microorganismi sono stati usati con successo nelle industrie per la produzione di enzimi e metaboliti secondari; il mezzo di coltura veniva opportunamente ottimizzato per uno specifico prodotto target utilizzando glucosio (o saccarosio) come fonte di carbonio. Tuttavia l'utilizzo di questa tipologia di carboidrati col tempo si è rivelata una scelta non vincente a causa del loro eccessivo costo e della competizione con l'industria alimentare (12). Attualmente, si stanno attuando strategie per rimpiazzarli con materiale lignocellulosico che non presenta gli stessi svantaggi, pur essendo la sua conversione in prodotto in parte ostacolata dalla struttura complessa della pianta (13). Inoltre, in un'ottica più prettamente economica ed ambientale, gli sforzi si stanno concentrando soprattutto sulla generazione di prodotti multipli all'interno di un sistema di bio-raffineria integrata, in cui flussi di materiale sono combinati o accoppiati in maniera tale che residui di precedenti processi diventino input per il successivo (14).

Il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti (DOE) nel 2014 ha identificato 15 monomeri tra i più promettenti dal punto di vista industriale ottenuti dai carboidrati (Tabella 2) (15):

<i>riga 1</i>	Acidi Succinico, Fumarico e Malico
<i>riga 2</i>	Acido 2,5-furano dicarbossilico
<i>riga 3</i>	Acido 3-idrossipropionico
<i>riga 4</i>	Acido Aspartico
<i>riga 5</i>	Acido Glutarico
<i>riga 6</i>	Acido Glutammico
<i>riga 7</i>	Acido Itaconico
<i>riga 8</i>	Acido Levulinico
<i>riga 9</i>	3-Idrossibutirrolattone
<i>riga 10</i>	Glicerolo
<i>riga 11</i>	Sorbitolo
<i>riga 12</i>	Xilitolo/arabinitolo

Tab.2: Lista delle più importanti strutture target ottenute da carboidrati riscontrate fino ad oggi.

Per rientrare in questa lista, i monomeri devono soddisfare appieno i seguenti criteri:

- *I processi tecnologici relativi ad ognuno di essi devono essere noti in letteratura;*
- *Ad ognuno di essi può essere applicata una vasta tecnologia valida per un'ampia gamma di prodotti;*
- *È in corso la fase di scale-up del prodotto;*
- *La produzione commerciale dei prodotti che ne derivano è ben definita;*
- *La tecnologia è applicabile per alti volumi di prodotto;*
- *Ognuno di essi deve possedere un forte potenziale come piattaforma chimica;*
- *La tecnologia fornisce diretti sostituti agli esistenti derivati da risorse fossili.*

In generale, i monomeri possono essere suddivisi come:

- i) monomeri ricchi di ossigeno, cioè acidi carbossilici e furani;
- ii) monomeri con una frazione idrocarburica, come gli oli vegetali, gli acidi grassi, i terpeni e i terpenoidi;

- iii) monomeri idrocarburici, come il bio-etilene, bio-propene, bio-isoprene e bio-butene.

Nei paragrafi seguenti saranno riportati alcuni esempi dei monomeri alifatici e aromatici più importanti, che vengono utilizzati per la sintesi di poliesteri con speciali proprietà e usi.

1.3.1 Acidi dicarbossilici alifatici

Esempi importanti di acidi dicarbossilici alifatici comprendono: acido succinico (SA), acido fumarico (FA) e acido itaconico (IA) (16) (Figura 7).

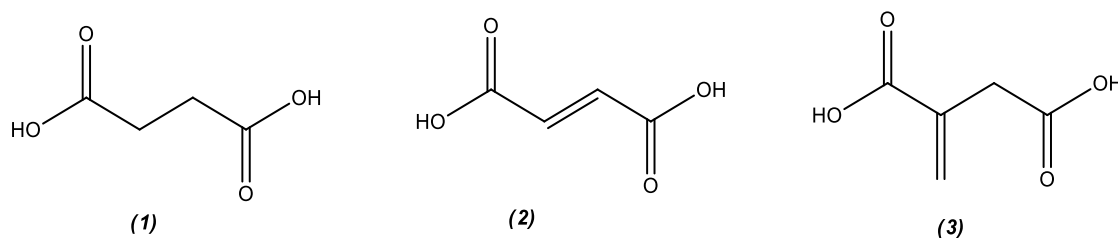


Fig.7: Acido succinico (1), acido fumarico (2), acido itaconico (3).

L'*acido succinico* (SA), o acido butandioico, è stato ottenuto per la prima volta dalla distillazione dell'ambra, nel 1546, da Georgius Agricola (17). Questo acido dicarbossilico serve come precursore per altri materiali, come 1,4-butandiolo, γ -butirrolattone, tetraidrofurano, e acido adipico (18). Oggi, l'acido succinico è ottenuto principalmente da processi che coinvolgono l'idrogenazione catalitica dell'anidride maleica, seguita da idratazione o mediante idrogenazione catalitica dell'acido maleico. Negli ultimi anni, l'attenzione si è focalizzata sulla produzione di SA tramite fermentazione (19). Nel processo di fermentazione, substrati come amido di mais, siero di latte, melassa di canna da zucchero e glicerolo si trasformano in SA attraverso l'azione di specifici ceppi batterici. *Actinobacillus succinogenes*, *Anaerobiospirillum succiniciproducens*, *Mannheimia succiniciproducens* e *Escherichia coli* sono i microorganismi che permettono la preparazione di SA con rese elevate, con minori quantità di sottoprodotti (ad esempio acetato e formiato) (20). La produzione per via fermentativa di SA è particolarmente vantaggiosa sotto il profilo ambientale, dato che utilizza CO₂ per convertire i substrati in prodotti. Anche se la fermentazione apporta benefici importanti per l'ambiente, è ancora necessaria l'ottimizzazione del processo; per ciò che riguarda

l'isolamento e la purificazione del prodotto di fermentazione. Attualmente, diverse aziende, come ad esempio BASF, Purac, Bioamber, Reverdia, Myriant stanno producendo acido bio-succinico.

L'*acido fumarico* (FA) o acido (E)-2-butendioico, è un acido dicarbossilico naturale che è stato isolato per la prima volta da *Fumaria officinalis* (21). FA è impiegato nella preparazione di resine poliestere insature e di altri polimeri sintetici. Inoltre, può essere utilizzato anche come intermedio per la produzione di prodotti chimici (ad esempio acido L-malico e acido L-aspartico).

L'acido fumarico è ottenuto dall'isomerizzazione dell'anidride maleica, ma negli ultimi anni è cresciuto l'interesse verso il suo ottenimento da processi di fermentazione. Questi processi sono stati utilizzati su scala commerciale nel corso del 1940, ma a causa delle loro bassa produttività e scarsa competitività sono stati sospesi negli anni '70 (22). Attualmente, sono stati fatti dei tentativi per riconvertire la produzione di FA a processi di fermentazione. Alcuni funghi appartenenti ai generi *Rhizopus*, *Mucor*, *Cunninghamella* e *Circinella* sono in grado di produrre acido succinico dalla fermentazione di materie prime rinnovabili, ma solo poche specie hanno dato rendimenti ragionevoli. Le specie appartenenti al genere *Rhizopus* (*R. nigricans*, *R. arrhizus*, *R. oryzae* e *R. formosa*) hanno dimostrato di essere le più promettenti, grazie alla loro capacità di produrre FA sia in condizioni aerobiche che anaerobiche (23) con substrati di fermentazione, quali l'amido e i materiali lignocellulosici.

L'*acido itaconico* (IA), noto anche come acido metilensuccinico, è un acido dicarbossilico insaturo che è stato identificato per la prima volta da Baup nel 1836 durante la decomposizione termica dell'acido citrico (24). Questo diacido può essere utilizzato nella sintesi di poliesteri insaturi, aventi applicazioni nel settore dei rivestimenti come per es. vernici, adesivi e inchiostri (25). Nel 1932, Kinoshita ha osservato che un ceppo della specie *Aspergillus* ha la capacità di produrre IA da carboidrati (26). Dal 1960 l'IA è prodotto da fermentazione degli zuccheri mediante *Aspergillus terreus* NRRL 1960, che ha dimostrato di essere il microorganismo più efficace (12). La resa di acido itaconico è fortemente dipendente dal substrato di fermentazione; il valore più alto è stato ottenuto con glucosio puro. Tuttavia, a causa del suo prezzo elevato, sono state testate altre fonti di carboidrati come l'amido, la melassa, lo sciroppo di mais e loro miscele. Oggi il principale produttore di IA è la Cina e la produzione annua di questo diacido è stimata attorno alle 30 kton (27).

La sua produzione industriale si sviluppò intorno alla metà degli anni '60 per poi vedere un netto calo di interesse nei successivi 15 anni. L'acido itaconico tornò ad essere considerato come materia prima per la produzione di poliesteri negli anni '80, grazie alle politiche di eco-sostenibilità e ambientali con l'utilizzo di sostanze rinnovabili. La produzione mondiale annua di acido itaconico supera le 80000 tonnellate e viene venduto a circa 2 dollari al chilo. La resa di produzione dell'AI per biofermentazione di zuccheri supera gli 80 grammi per litro. Negli ultimi quattro anni la richiesta di AI come materia prima per la produzione di resine, plastiche, vernici, adesivi e additivi è molto aumentata (28).

L'acido Itaconico è utilizzato come materia prima per la produzione di molti derivati che hanno diverse applicazioni. Alcuni dei prodotti principali che derivano dall'AI sono rappresentati nella figura seguente (Figura 8):

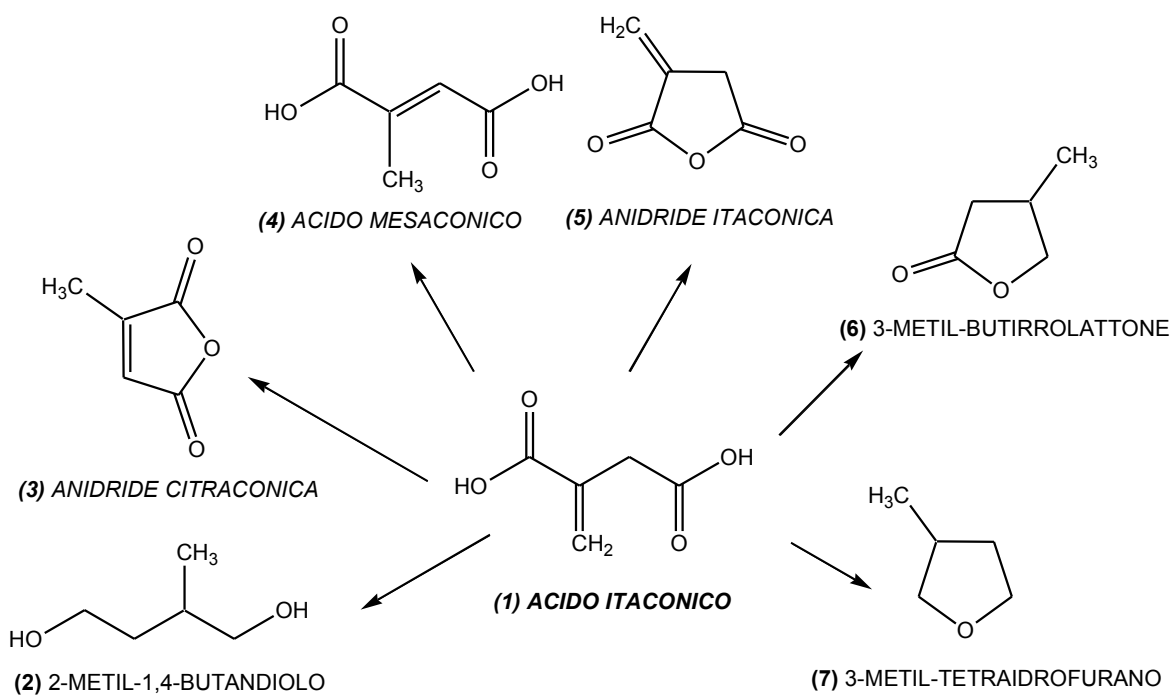


Fig.8: Derivati dell'acido itaconico (1); le molecole in corsivo rappresentano la sua corrispondente anidride (5), la sua forma trans (4) e la sua forma cis (3).

In particolare i prodotti a base di acido itaconico sono di grande interesse per la presenza di un doppio legame polimerizzabile all'interno della catena carboniosa. L'AI infatti è un diacido asimmetrico, dove una parte della molecola è molto simile ad un derivato acrilico e l'altra è più simile ad un acido alifatico. Quindi essendo un acido insaturo può sostituire l'anidride maleica nella produzione di resine utili per es. nel settore

alimentare.

1.3.2 Oli naturali

Gli oli naturali possono derivare sia da piante che da animali e sono considerati fra le risorse rinnovabili più importanti grazie all'enorme varietà di trasformazioni chimiche possibili, alla disponibilità mondiale e al costo relativamente basso (29). Tutti gli oli, quelli di origine vegetale, animale (per es. olio di pesce) o da alghe, possono essere trasformati in materie prime per la produzione di polimeri. Gli oli vegetali sono economici e offrono diversi gradi di insaturazioni, mentre gli oli di pesce sono ricchi di insaturazioni. L'olio vegetale è una miscela di vari trigliceridi: il glicerolo è esterificato da tre differenti acidi grassi, come illustrato in figura (Figura 9):

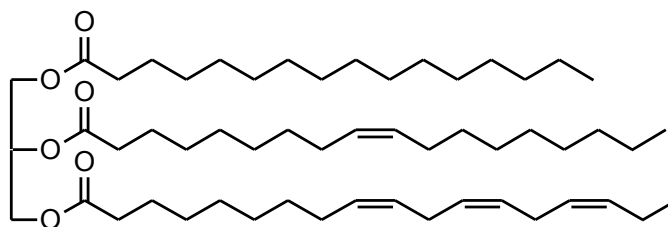


Fig.9: Trigliceride formato (dall'alto verso il basso) da: acido palmitico saturo; acido oleico insaturo; acido α -linoleico.

Gli acidi grassi compongono approssimativamente il 95% del peso totale dei trigliceridi e gli oli più comuni sono formati da acidi grassi contenenti da 14 a 22 carboni e da 0 a 3 doppi legami. Inoltre alcuni acidi grassi hanno gruppi funzionali ossidrilici, come per es. l'olio di ricino, epossidici, come per es. l'olio di vernonia, chetonici, come per es. l'olio di licania, oppure un triplo legame (30).

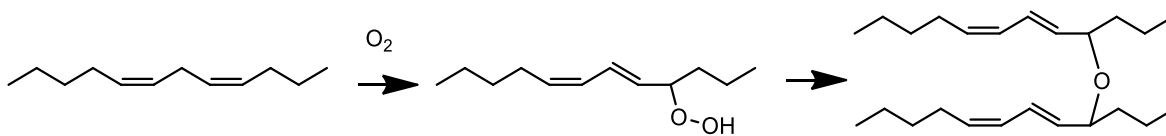
Gli oli dei trigliceridi sono stati ampiamente usati per produrre rivestimenti, inchiostri, plastificanti, lubrificanti e agenti chimici per uso agricolo. La stereochemica dei doppi legami, il grado di insaturazione e la lunghezza delle catene carboniose sono importanti fattori che possono influire sulle proprietà chimiche e fisiche di questi biomateriali. Inoltre queste molecole contengono gruppi reattivi, come doppi legami, allili, esteri e carboni in alfa a gruppi estere, che possono essere usati come siti di attacco per gruppi polimerizzabili, usando tecniche simili a quelle applicate ai polimeri di origine fossile. Lo scopo è quello di ottenere alti livelli di peso molecolare (M_w) e un'alta densità

di reticolazione, incorporando funzionalità chimiche note per attribuire rigidità un sistema polimerico, con strutture cicliche o aromatiche

Oli vegetali, costituiti principalmente da trigliceridi, sono usati come una sorgente di biomassa per la produzione di monomeri per la sintesi di poliesteri alifatici. Gli oli più comuni presentano acidi grassi la cui lunghezza di catena varia da 12 a 22 atomi di carbonio e contiene da 0 a 3 doppi legami per catena (31). Inoltre, alcuni oli possono anche avere acidi grassi e altri gruppi funzionali, come i gruppi ossidrilici o epossidici in varie posizioni lungo le catene carboniose (2). La modifica chimica degli acidi grassi amplia ulteriormente la gamma di strutture disponibili, per la sintesi di acidi α,ω acidi dicarbossilici, di α,ω dioli e ω -idrossiacidi. Attualmente, gli oli vegetali sono utilizzati principalmente per la produzione di biodiesel, ma per la loro abbondanza, biodegradabilità e bassi costi sono considerati promettenti materie prime per la sintesi di polimeri. La soia, il mais e i semi di lino sono tra le fonti più comuni di oli impiegati per la preparazione di monomeri e polimeri. Esistono tre vie principali per produrre polimeri dagli oli naturali: la prima via consiste in una diretta polimerizzazione dei doppi legami o altri gruppi funzionali presenti negli acidi grassi; la seconda via consiste nel modificare i doppi legami introducendo gruppi funzionali che facilitino la polimerizzazione; infine la terza via trasforma i trigliceridi in monomeri (mono/di gliceridi o semplici acidi grassi) da poter utilizzare per le reazioni di polimerizzazione (32).

Diretta polimerizzazione degli oli naturali

I doppi legami presenti negli acidi grassi possono essere utilizzati per una polimerizzazione diretta mediante radicali liberi oppure con un meccanismo cationico. Ad esempio nella polimerizzazione ossidativa dei doppi legami reagiscono, in presenza di ossigeno atmosferico, per portare alla formazione di un reticolo tridimensionale. Lo schema sottostante ne illustra il meccanismo (Schema 2).

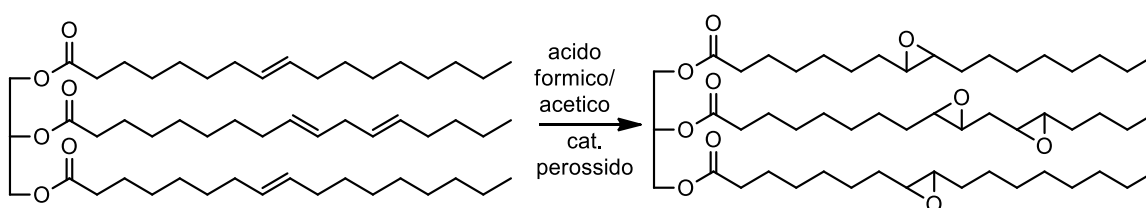


Schema 2: Reazione di polimerizzazione ossidativa dei trigliceridi.

Questi oli formano film che solidificano in aria (oli essiccanti) e per questo motivo sono usati maggiormente come vernici, rivestimenti, inchiostri e come resine. Nei trigliceridi ci sono due possibili siti attivi disponibili a modifiche chimiche: i gruppi esterei, che possono subire reazione di idrolisi o di trans-esterificazione, e i doppi legami delle catene carboniose (33). Di seguito verranno esaminate alcune di queste modifiche.

Epossidazione dei trigliceridi

Trigliceridi epossidati si possono trovare negli oli vegetali, come nel caso dell'olio di vernonia, oppure si possono ottenere mediante una reazione di epossidazione degli oli insaturi. Gli epossidi ottenuti con grassi e oli, o i loro rispettivi derivati esterei, sono solitamente usati come plastificanti, agenti per la tempra e stabilizzanti per la lavorazione delle plastiche. L'anello ossiranicico risulta utile per successive modifiche chimiche e per la sintesi di resine termoindurenti attraverso reticolazione con anidridi o ammine oppure attraverso l'omopolimerizzazione dell'anello stesso in presenza di opportuni catalizzatori (34). L'epossidazione può essere ottenuta utilizzando perossidi organici e inorganici insieme ad un catalizzatore metallico. Un altro metodo prevede l'uso sia dell'acido acetico che dell'acido formico: il perossiacido è generato dalla reazione fra l'acido carbossilico e il perossido di idrogeno, in presenza di un catalizzatore metallico (35). Lo schema sottostante riporta il meccanismo di formazione dei gruppi ossiranicici sulle insaturazioni presenti nelle catene carboniose dei trigliceridi (Schema 3):

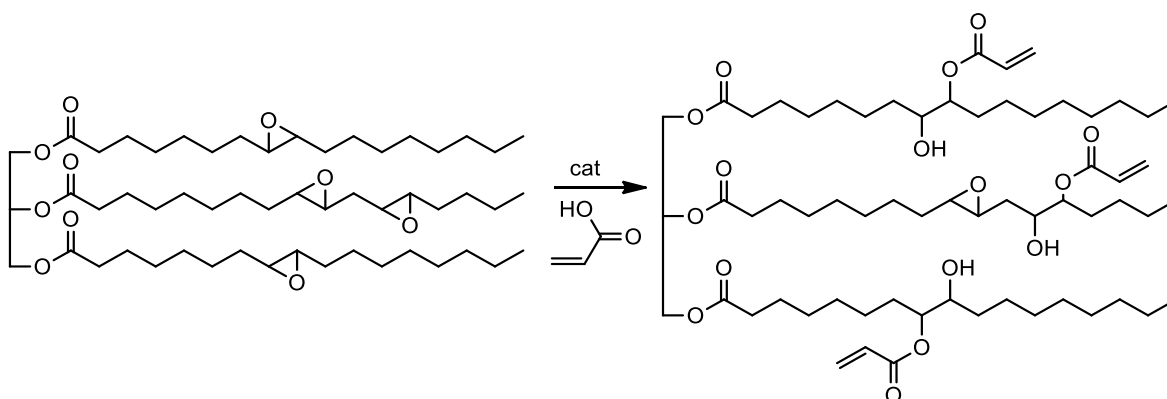


Schema 3: Reazione di epossidazione dei trigliceridi.

Un nuovo metodo è quello dell'utilizzo di enzimi per le reazioni di epossidazione, metodo che ha anche il vantaggio di sopprimere eventuali aperture dell'anello ossiranicico.

Acrilazione di oli epossidati

Questo tipo di modifica può essere ottenuto dalla reazione di sintesi dell'acido acrilico con i trigliceridi epossidati (30). Ad esempio l'olio di soia epossidato-acrilato è disponibile commercialmente per l'industria delle vernici. Per questo tipo di reazione è comune l'uso di catalizzatori come ammine terziarie o composti organometalli, nonostante la reazione sia già parzialmente catalizzata dallo stesso acido acrilico. La reazione di acrilazione dell'olio di soia epossidato è illustrato nel seguente schema (Schema 4):



Schema 4: Acrilazione dell'olio di soia epossidato.

Maleinizzazione degli acrilati di oli epossidati

Questi tipi di prodotti possono essere ottenuti facendo reagire gli acrilati di oli epossidati con l'anidride maleica: la reazione di maleinizzazione aggiunge ulteriori doppi legami ai trigliceridi, che, se non controllata, può portare ad un aumento della viscosità, fino alla gelificazione dell'oligomero. Dopo la maleizzazione l'oligomero ottenuto può essere diluito con stirene.

Conversione dei trigliceridi in mono- e di-gliceridi o acidi grassi semplici

La conversione dei trigliceridi in mono- e di-gliceridi o in acidi grassi semplici può essere usata per produrre monomeri da utilizzare nella sintesi polimerica. I monogliceridi così come i digliceridi sono ottenuti attraverso la transesterificazione con il glicerolo. Il metodo standard per questa reazione richiede l'uso di un catalizzatore inorganico e

omogeneo come l'idrossido di sodio, di potassio o di calcio. Sebbene la reazione di transesterificazione richiede temperature elevate, si raggiungono rese di conversione elevate in tempi relativamente brevi (36). Negli ultimi decenni è stata studiata la glicerolisi enzimatica di grassi e oli a pressione atmosferica con temperatura vicina a quella ambiente, che offre alcuni vantaggi rispetto ai processi chimici convenzionali (37), (38).

1.3.3 Glicerolo

Il glicerolo è un composto di grado alimentare, non tossico e biodegradabile, oltre ad essere un monomero. Per queste sue caratteristiche il glicerolo trova molteplici impieghi nelle *commodities* (prodotti farmaceutici, nei cosmetici e nelle resine alchiliche...) come illustrato nella seguente figura (Figura 10):

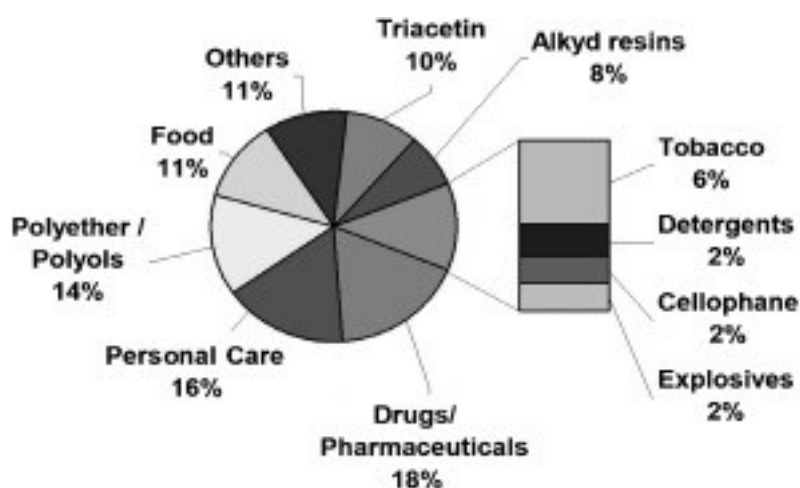


Fig.10: Il mercato del glicerolo (% ed usi industriali). Sorgente: Novaol, Maggio 2012.

Il glicerolo forma l'unità principale dei trigliceridi; inoltre può essere usato per formare oligomeri o come co-monomero nelle reazioni di copolimerizzazione, dove la crescita lineare della catena è data dai gruppi ossidrilici primari, mentre i gruppi ossidrilici secondari possono dare origine a ramificazioni. Il glicerolo è una fonte importantissima di carbonio rinnovabile, perché da esso derivano prodotti ad elevato valore aggiunto quali 1,2 propandiolo e 1,3 propandiolo (PDO) (39) che verranno discussi in dettaglio nel paragrafo successivo relativo ai dioli. L'utilizzo del glicerolo come materia prima è di grande

interesse industriale, poiché è presente oggi nel mondo un surplus enorme di glicerolo, che deriva come sottoprodotto dalla produzione del biodiesel (40). Essa consiste in una reazione chimica, noto come transesterificazione, che vede coinvolti trigliceridi con alcoli, in presenza di un catalizzatore, per produrre esteri alchilici di acidi grassi; poiché l'alcol più usato per produrre biodiesel è il metanolo, un altro nome del biodiesel è “*FAME*” (“*fatty acid methyl esters*”).

1.3.4 Dioli

I carboidrati, essendo la classe di composti organici più abbondante negli organismi viventi, sono considerati una risorsa rinnovabile importante per la produzione di monomeri da utilizzare nella sintesi di molti polimeri. Gli zuccheri sono polioli con un alto numero di gruppi ossidrilici lungo la catena. Al fine di superare il problema inerente al controllo della reattività dei differenti gruppi ossidrilici, sono state esplorate le reattività di molecole più semplici come l'isosorbide, l'isomannide e l'isoidide appartenenti alla famiglia degli 1,4:3,6-dianidroesitoli (*DAH*). L'1,4:3,6-Dianidro-D-glucitolo (isosorbide, **1**), l'1,4:3,6-Dianidro-D-mannitolo (isomannide, **2**) e l'1,4:3,6-Dianidro-L-idoso (isoidide, **3**) sono noti come i tre principali diastereoisomeri derivati, rispettivamente, dal D-glucosio, D-mannosio e L-idoso (41) (Figura 11).

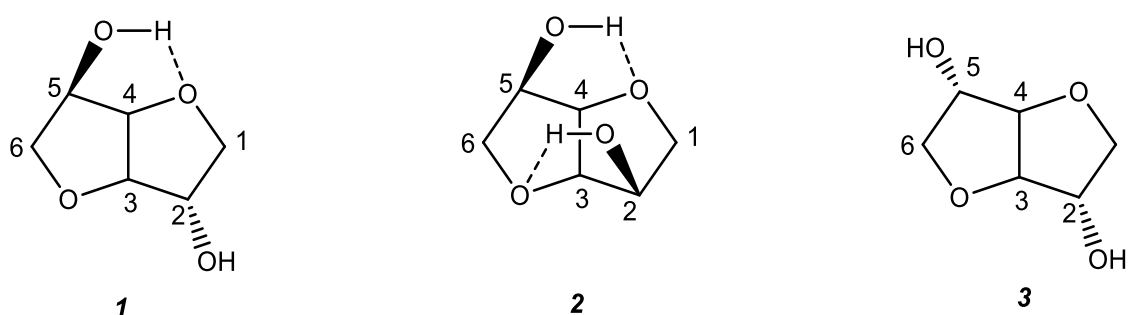
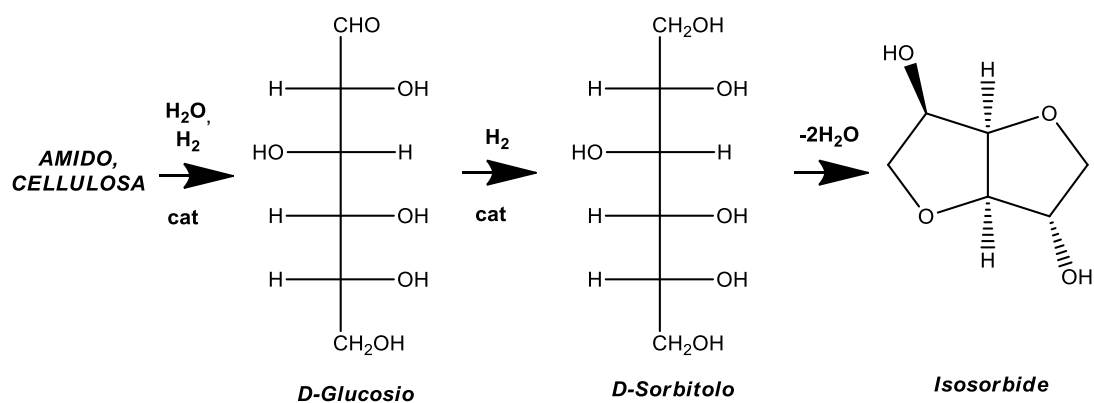


Fig.11: Strutture dell'isosorbide (1), dell'isomannide (2) e dell'isoidide (3).

L'interesse nella produzione industriale di queste molecole (specialmente l'isosorbide) deriva dalla moltitudine di applicazioni che esse possono avere; per esempio la forma nitrata dell'isosorbide è usata per malattie cardiache o vascolari. I derivati alchilici

dell'isosorbide trovano impiego come solventi in composizioni farmaceutiche o cosmetiche e come monomeri per la sintesi di polimeri. Quest'ultima applicazione sorge dalla constatazione delle svariate caratteristiche vantaggiose degli *DAH*, tra cui il fatto che si tratta di molecole rigide, chirali e, ovviamente, non tossiche. Per questi motivi, possono essere sintetizzati polimeri con alte temperature di transizione vetrosa oppure polimeri con proprietà ottiche speciali; e ancora, possono essere utili nell'ambito del packaging e medicale (42). I *DAH* sono composti da due anelli di tetraidrofurano “*cis-fused*”, quasi planari e a forma di V con angolo di 120° fra essi. Queste tre molecole presentano tutte due gruppi ossidrilici in posizione C-2 e C-5, ma differiscono per la chiralità (Figura 11): l'isoidide ha due gruppi –OH in posizione *exo*, l'isomannide ha due gruppi –OH in posizione *endo* mentre l'isosorbide ha un gruppo –OH in posizione *endo* e un gruppo –OH in posizione *exo*. La presenza dei sostituenti in *exo* aumenta la stabilità del ciclo a cui essi sono attaccati. Inoltre, i gruppi alcolici secondari in *exo/endo* mostrano differente reattività per via dell'esistenza di legami a idrogeno intramolecolari (43). In particolare nell'isosorbide, solo il gruppo *endo* forma un legame a idrogeno intramolecolare con l'atomo di ossigeno dell'anello furanico opposto, conferendogli una reattività del tutto differente rispetto al gruppo *exo*. Nonostante questa differenza nella reattività dei gruppi ossidrilici, l'isosorbide rappresenta attualmente una piattaforma chimica molto interessante per le trasformazioni e le funzionalizzazioni. Infatti comunemente l'isosorbide è utilizzato come diolo “*biobased*” nella sintesi di poliesteri alifatici che mostrano spesso un elevato grado di biodegradabilità (44). Considerando gli effetti sterici e i legami a idrogeno, l'isomannide con i suoi ossidrili in posizione *endo* risulta essere il composto meno reattivo e meno interessante per applicazioni su larga scala rispetto agli altri due. Infine, il terzo isomero, l'isoidide mostra una più elevata reattività ma il suo precursore, L-idoso, non può essere ottenuto dalla biomassa vegetale e, a tutt'oggi, risulta piuttosto costoso produrlo (42). Al contrario dell'isoidide, l'isosorbide può essere prodotto su scala industriale e rappresenta un materiale di partenza altamente competitivo per l'industria dei biopolimeri (45). La sintesi dell'isosorbide è un processo multisteps come mostrato nel seguente schema (Schema 5):



Schema 5: Schema generale per la sintesi dell'isosorbide.

L'utilizzo della cellulosa come polisaccaride di partenza per la produzione di isosorbide risulta essere una scelta vincente (rispetto a quella dell'amido). Infatti la cellulosa è uno dei principali componenti della biomassa (35-50%) ed è considerata una risorsa rinnovabile molto valida perché in questo caso, a differenza dell'amido, si evita la competizione con la produzione alimentare (42). A partire dai polisaccaridi, il D-glucosio viene ottenuto mediante biotecnologica e chemocatalica depolimerizzazione (46). Successivamente, avviene una reazione di idrogenazione per la conversione del D-glucosio in D-sorbitolo; in seguito, si procede con una doppia disidratazione intramolecolare del sorbitolo acido-catalizzata che porta alla formazione consecutiva dei due anelli furanici e, infine, al prodotto desiderato, corrispondente all' 1,4:3,6-Dianidro-D-glucitolo (47).

Esistono anche altri polialcoli, come lo xilitolo, il sorbitolo, il mannitolo e il maltitolo, che possono essere usati per le reazioni di policondensazione con gli acidi dicarbossilici (ad esempio l'acido sebacico, l'acido citrico, l'acido glutarico, etc.) (48). Il glicerolo può essere visto come una materia prima per le trasformazioni biochimiche (15). La ricerca attuale si sta focalizzando sulla conversione biochimica di questo triolo in 1,3-propandiolo (1,3-PDO). L'1,3-PDO è un diolo che, per la sua vasta gamma di applicazioni (ad esempio sintesi di polimeri, cosmetici, lubrificanti e solventi) è di grande interesse industriale. Il PDO può essere sintetizzato a partire dall'acroleina o dall'ossido di propilene. I metodi chimici dipendono da risorse non rinnovabili e rilasciano prodotti tossici (49). Per superare gli inconvenienti dovuti alla sintesi chimica, sono stati proposti metodi di biofermentazione di risorse rinnovabili per la sua sintesi. L'1,3-PDO venne isolato per la prima volta nel 1881, da August Freund, dalla fermentazione del glicerolo usando i microrganismi tra cui il *Clostridium pasteurianum* che fu quello più attivo (50). Successivamente si preferì al glucosio il glicerolo poiché quest'ultimo presenta diversi

vantaggi: costi più bassi e soprattutto rese più alte del 30% rispetto a quelle ottenute a partire dal glucosio. Diversi batteri sono utilizzati nella biotrasformazione del glicerolo in 1,3-PDO: *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii* e *Clostridia acetobutylicum* sono i più usati (51).

Anche l'1,2-propandiolo (o 1,2 propilenglicole - 1,2 PG) può essere prodotto a partire dal glicerolo tramite l'ingegnerizzazione dell' *Escherichia Coli* (52), ma indubbiamente il metodo più diffuso è l'idrogenolisi che prevede una reazione a due step: prima la disidratazione e successivamente l'idrogenazione catalizzata da CuCr_2O_4 a 200° e ad una pressione pari a 200bar. Con questa reazione si ottengono rese del 73% con un costo significativamente inferiore rispetto a quello derivato dal petrolio (39).

L'1-4 butandiolo (1,4-BDO) è prodotto principalmente da anidride maleica con un processo di proprietà della compagnia Davy Process Technology. Questo diolo può essere utilizzato nella preparazione di polimeri, ma serve anche come precursore per altri composti chimici, in particolare per il tetraidrofurano (15). Diverse società e consorzi, ovvero BioAmber, Myriant/Davy Process Technology e Genomatica/Tate & Lyle/Beta Renewables, stanno studiando la sintesi di BDO da fonti rinnovabili. Una delle metodiche prevede la fermentazione degli zuccheri in SA, seguita da riduzione in BDO. Recentemente è stata sperimentata la preparazione di BDO direttamente dalla fermentazione degli zuccheri mediante *E. coli* geneticamente modificati (53).

1.3.5 Polifenoli

I polifenoli che si trovano in natura sono molecole costituite da strutture multiple di fenoli. I tannini sono una categoria molto diffusa di questi polifenoli, essendo presenti negli alberi. Si trovano in natura come tannini condensati, detti anche poliflavonoidi, oppure come tannini idrolizzabili (2). La differenza tra questi due tipi di tannini sta nel fatto che i primi sono degli oligomeri, mentre i secondi sono molecole non-polimeriche ma comunque ad alto peso molecolare. Inoltre i tannini idrolizzabili hanno una reattività relativamente bassa e sono stati utilizzati per anni nella concia delle pelli. I tannini condensati sono molto reattivi alle aldeidi. Questa reattività è stata usata per preparare adesivi per il legno (54). La lignina è, dopo la cellulosa, il biopolimero più abbondante in natura. Si tratta di un polimero a base di polifenoli complessi, reticolati e amorfi. La lignina è, inoltre, prodotta dallo scarto delle bio-raffinerie e delle industrie della carta.

Le lignine polimeriche possono essere usate nelle resine termoindurenti e come additivi nei polimeri termoplastici per migliorare la compatibilità tra polimero e lignina e per introdurre ulteriori siti reattivi. Ad esempio il gruppo metossi sostituito in posizione orto influenza la reattività e la solubilità della lignina. L'eterificazione e l'acetilazione di questo polifenolo fornisce solubilità in molti solventi organici, come acetone, tetraidrofurano e cloroformio. Altre reazioni possibili sono con il metil metacrilato, il vinil acetato, l'acrilamide, l'anidride maleica, etc.. La lignina e i suoi derivati possono essere utilizzati per produrre un grande varietà di polimeri, come la formaldeide, le poliammidi, i poliuretani, i poliesteri e altri. È infine utilizzabile come co-monomero nei polimeri fenolici termoindurenti negli adesivi per legno (55).

Il cardanolo (Figura 12) è il maggior costituente del guscio della noce dell'anacardio ed è un derivato fenolico con in posizione meta una catena insatura carboniosa. Negli ultimi anni sono stati sviluppati molti metodi per la produzione di polimeri usando il cardanolo (56), che può essere potenzialmente usato nei rivestimenti polimerici e nelle resine. È industrialmente usato per produrre resine fenoliche con formaldeide, generando rivestimenti lucidi per interni (57). È stato anche sviluppato un nuovo poliuretano a base di cardanolo, condensando questo con formaldeide usando acido sebacico come catalizzatore (58).

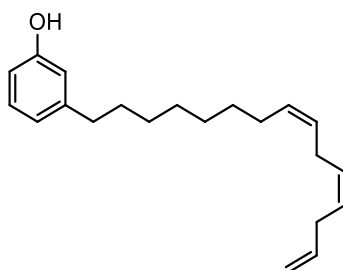


Fig.12: Struttura del cardanolo.

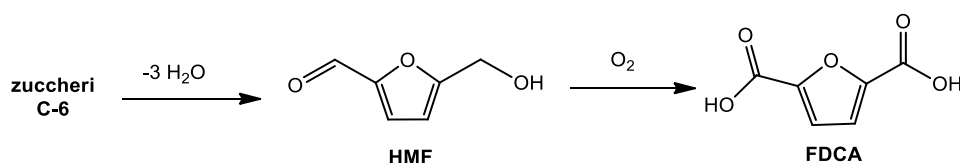
1.3.6 Monomeri aromatici

Per quanto riguarda i monomeri aromatici, l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è quello più importante tra i monomeri aromatici ottenuti da risorse rinnovabili.

L'FDCA può essere utilizzato come sostituto dell'acido tereftalico e dell'acido isoftalico nella sintesi di poliesteri (59). Questi acidi dicarbossilici si ottengono dall'ossidazione catalitica del 5-idrossimetilfurfurale (HMF), che è ottenuto dalla

disidratazione con catalizzatori acidi di zuccheri a sei atomi di carbonio (in particolare il fruttosio).

La conversione di esosi in HMF è il passaggio più complesso nella sintesi dell'HMF, perché si ottengono basse rese di conversione e principalmente per la sua instabilità chimica. Recentemente, alcuni studi hanno riportato che si possono massimizzare le rese di conversione aumentando la stabilità chimica. La conversione di HMF in FDCA comprende due fasi: la conversione di HMF nel derivato di-aldeidico e successiva ossidazione dei due gruppi aldeidici con formazione di due gruppi carbossilici (Schema 6) (60).



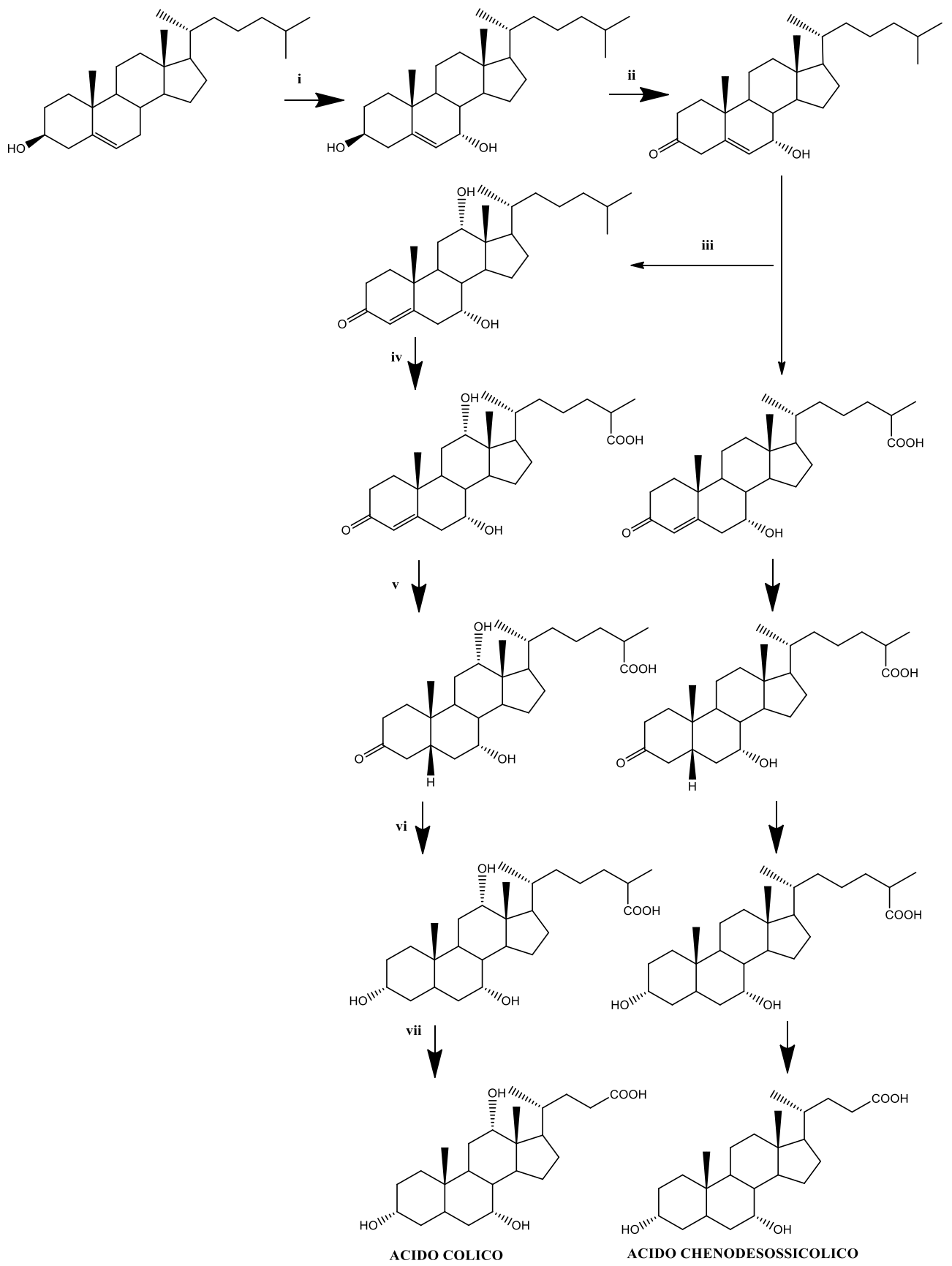
Schema 6: Conversione di zuccheri a sei atomi di carbonio in FDCA.

Alcuni decenni fa, l'ossidazione di HMF a FDCA era effettuata usando acido nitrico, permanganato di potassio o ossido di argento in solventi organici, come per esempio DMSO (61). Negli ultimi anni, le reazioni di ossidazione vengono svolte con ossidanti e solventi più ecosostenibili, utilizzando catalizzatori eterogenei di tipo metallico. Il platino supportato su allumina (Pt/Al) o il carbone palladiato (Pt/C) hanno mostrato di essere molto efficaci nella conversione di HMF in FDCA in acqua con pressione elevata di ossigeno atmosferico. Tuttavia, per queste reazioni sono ancora necessari alti rapporti catalizzatore/substrato per ottenere rese elevate. Inoltre, nanoparticelle d'oro supportate su ossido di cerio o ossido di titanio hanno mostrato di essere eccellenti catalizzatori per queste reazioni di ossidazione, in condizioni blande in acqua o in soluzioni acquose leggermente basiche. Altre recenti strategie di sintesi dell'FDCA suggeriscono l'uso di enzimi per la bioconversione di HMF in FDCA (62). Attualmente, FDCA è prodotto industrialmente dalla Avantium.

1.3.7 Acidi biliari

Pur avendo una storia che risale a più di un secolo fa, gli acidi biliari continuano a destare curiosità e a rivestire ruoli importanti nella biologia e nella medicina (63). In forma di sali, essi svolgono il ruolo di detergenti steroidei in quanto formano micelle con i lipidi,

i grassi e il colesterolo altrimenti insolubili. Gli acidi biliari vengono biosintetizzati nel fegato a partire dal colesterolo e immagazzinati nella *cistifellea*. La bile è secreta attraverso il dotto biliare nell'intestino nel momento del passaggio del cibo dallo stomaco al duodeno. L'enzima 7- α -idrossilasi è il responsabile di quella serie di trasformazioni biochimiche che, partendo dal colesterolo, portano alla sintesi dei cosiddetti acidi biliari primari: l'*acido colico* e l'*acido chenodesossicolico* (Schema 7).



Schema 7: Biosintesi di acidi biliari dal colesterolo.

Gli acidi biliari vengono sintetizzati con un meccanismo multi-step: nel primo step, il colesterolo è ossidato a 7 α -idrossicolesterolo dall'enzima 7- α -idrossilasi: questo enzima rappresenta l'enzima limitante nella sintesi degli acidi biliari (i, Schema 7). Successivamente, avviene la conversione all'intermedio chiave denominato colest-7 α -idrossi- Δ^4 -3-one attraverso l'azione di un' isomerasi e di una reduttasi (ii, Schema 7). L'idrossilazione del C-12 porta alla formazione dello scheletro dell'acido colico (iii, Schema 7). In seguito all'ossidazione della catena laterale si forma l'acido carbossilico C-27; questo step chiave prende luogo nei mitocondri mediato dall'idrossilasi P-450 (iv, Schema 7). Dopo avviene la saturazione degli anelli A/B *cis* (v, Schema 7) seguita dalla riduzione ad alcol 7 α -OH del gruppo 3-oxo (vi, Schema 7). L'ultimo step è la rottura della catena laterale con conseguente passaggio da acido C-27 a C-24 (vii, Schema 7).

A livello intestinale gli acidi biliari vengono in parte deconiugati e deidrossilati ad opera dell'enzima 7- α -deidrossilasi prodotto dalla flora batterica dell'intestino. I prodotti di queste reazioni sono chiamati acidi biliari secondari e sono rappresentati principalmente dall'*acido desossicolico* e dall'*acido litocolico*, rispettivamente derivati dall'acido colico e da quello chenodesossicolico (64). Tutti gli acidi biliari sono costituiti da due unità interconnesse: un nucleo steroideo rigido e una catena corta alifatica laterale (Figura 13) (65).

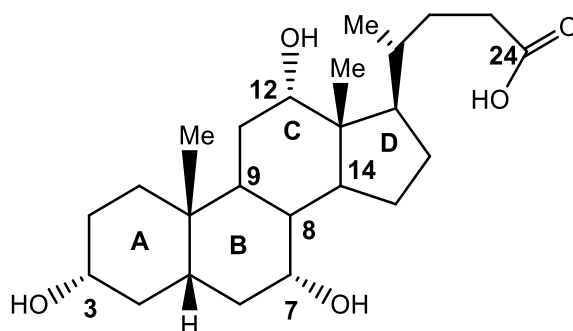


Fig.13: Struttura dell'acido colico.

Il nucleo steroideo degli acidi biliari possiede 4 cicli saturi, di cui tre anelli a 6 atomi (A, B e C) e un anello a 5 atomi (D); la giunzione tra A e B è in *cis*. In aggiunta, ci sono gruppi metilici in posizione C-18 e C-19. I più abbondanti Sali biliari negli umani sono i colati, chenodesossicolati e desossicolati, solitamente coniugati con glicina (75%) e taurina (25%) per aumentare la solubilità nell'acqua dei sali biliari in condizioni

fisiologiche. Gli acidi biliari primari hanno tre caratteristiche in comune: sono i prodotti finali che si trovano in quantità maggiore nel metabolismo del colesterolo; sono secreti nella bile soprattutto nella forma coniugata, e i loro coniugati sono molecole anfifiliche perché devono necessariamente possedere una parte polare ed una apolare al fine di solubilizzare i lipidi (Figura 14) (66) (67).

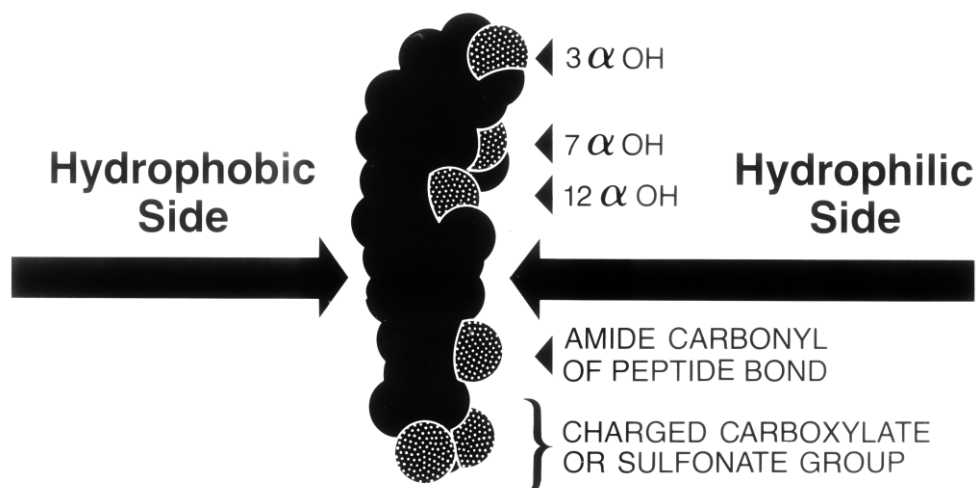


Fig.14: Disegno dell'acido biliare C-24 con in evidenza la doppia faccia, idrofilica e idrofobica.

Durante gli ultimi decenni, sono stati ottenuti molti sviluppi nella sintesi degli acidi biliari che rimane a tutt'oggi molto complessa, dato che richiede la partecipazione di 17 enzimi. L'espressione degli enzimi selezionati è strettamente regolata da recettori ormonali; mutazioni nella biosintesi possono provocare diverse malattie come per esempio disordini a livello intestinale (68).

1.4 POLIMERI DERIVANTI DA RISORSE RINNOVABILI

I biopolimeri sono ottenuti da fonti rinnovabili e sono composti da carbonio proveniente dalla CO₂ recentemente fissata per via foto sintetica nelle piante (69). I biopolimeri possono essere comunque sia naturali che sintetici: i biopolimeri naturali sono sintetizzati da organismi viventi, come piante, animali, alghe e microorganismi. I biopolimeri naturali più abbondanti sono ad esempio i polisaccaridi (cellulosa e amido) (70). I biopolimeri non sono considerati sostenibili a priori: questa caratteristica dipende

infatti da molti fattori, come le materie prime, il processo di produzione e il trattamento del materiale a fine vita.

Per essere tali devono provenire da organismi non geneticamente modificati, non devono essere stati utilizzati pesticidi pericolosi per la loro produzione e devono essere sostenibili per il terreno e l'ecosistema perché compostabili. Inoltre non è meno importante anche la riduzione dell'impatto sulla salute sia pubblica che dei lavoratori, oltre che sull'ambiente, lungo l'intero ciclo di vita del materiale (71).

Il metodo più diffuso e largamente accettato è l' "analisi del ciclo di vita" (LCA), descritto nella ISO 14040 (72) Per determinare quantitativamente l'impatto ambientale di un dato materiale durante il suo ciclo di vita, i fattori che sono normalmente considerati in questo metodo riguardano le emissioni di gas serra che portano al riscaldamento globale, la presenza di piogge acide, l'assottigliamento dello strato di ozono, l'eutrofizzazione delle acque, l'energia non rinnovabile, l'ecotossicità delle acque e l'esaurimento delle risorse per l'uomo (73) (74). L'impatto sul riscaldamento globale è misurato calcolando la quantità di CO₂ liberata dai materiali durante il loro ciclo di vita. Questo è infatti il principale gas antropogenico considerato responsabile dell'effetto serra, quindi del cambiamento delle temperature (75). L'impronta ecologica di un materiale (foot print) è misurata dunque valutando le emissioni di anidride carbonica derivanti dalla produzione del materiale stesso, includendo il trasporto, l'energia elettrica consumata dall'impianto produttivo e infine dalla produzione delle materie prime e dall'uso dei carburanti. L'impronta ecologica è misurata in unità di kg di CO₂/kg di materiale prodotto. I polimeri derivanti da risorse rinnovabili sono considerati avere un basso valore sull'impatto ambientale, poiché derivano da piante che crescendo hanno assorbito la CO₂ atmosferica, sequestrando così carbonio presente nell'atmosfera (76).

1.5 BIOPOLIESTERI

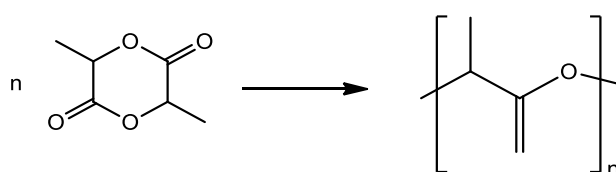
I poliesteri si collocano tra le famiglie di polimeri a base di risorse rinnovabili più promettenti, grazie alla loro versatilità dovuta alla vasta gamma di proprietà, per esempio capacità di formazione di fibre, potenziale di biodegradabilità e in alcuni casi, biocompatibilità. Inoltre, i monomeri derivanti da risorse rinnovabili per la sintesi dei poliesteri sono facilmente accessibili (al contrario degli isocianati, delle diammine e delle

altre classi di polimeri di condensazione). I poliesteri hanno differenti strutture, proprietà e una vasta gamma di applicazioni, come per es. bottiglie, fibre, film (77). Si comprende facilmente l'elevata versatilità e l'importanza di una tale classe di materiali. Esiste già un ampio numero di studi riguardanti l'uso di risorse rinnovabili nella sintesi dei biopolimeri e i poliesteri parzialmente o totalmente ottenuti da origine naturale che potrebbero sostituire le plastiche di origine petrolchimica è in costante crescita (78).

In questo lavoro di tesi verranno presentati le recenti evoluzioni nella sintesi di biopolioesteri con proprietà innovative e nuove applicazioni, ottenuti da risorse rinnovabili di origine vegetale come alternativa ai polimeri derivanti da petrolio.

1.5.1 Poliesteri alifatici da risorse rinnovabili

I poliesteri alifatici rappresentano una delle famiglie più importanti dei biopolioesteri. Sono di solito ottenuti per reazione di policondensazione tra un diolo alifatico e un diacido carbossilico e sono facilmente reperibili da fonti rinnovabili a basso costo. La biodegradabilità è una caratteristica peculiare per questa classe di polimeri. Tra la famiglia dei poliesteri alifatici, il PLA è uno dei biopolimeri industriali più promettenti, potenzialmente in grado di sostituire le materie plastiche convenzionali quali PET, PS e PC. Il PLA può essere prodotto tramite polimerizzazione per apertura d'anello (ring-opening polymerization, ROP) del lattide corrispondente (Schema 8).



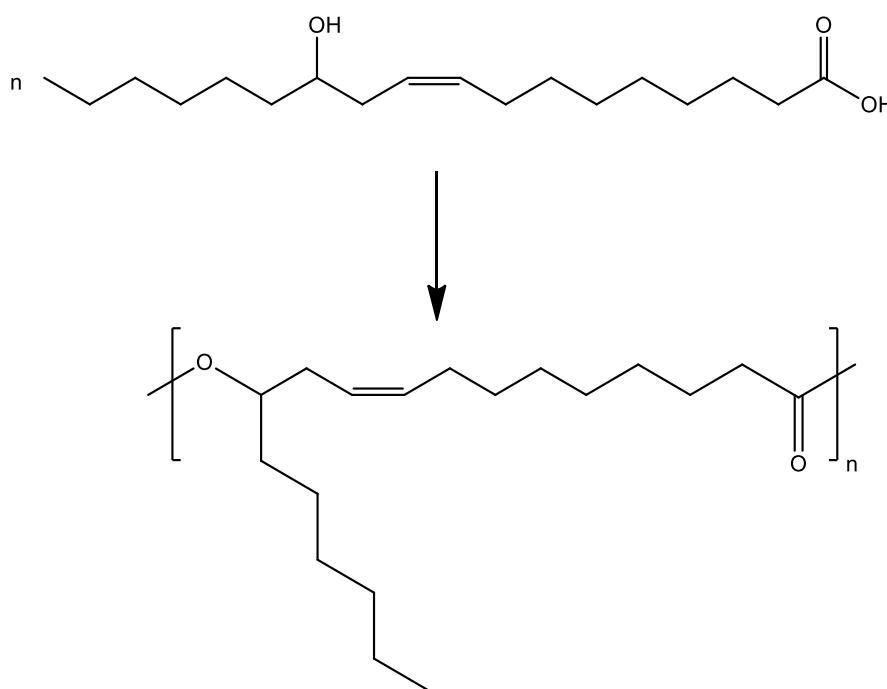
Schema 8: Polimerizzazione per aperture d'anello (ROP) del lattide.

Il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa compresa 50°C e 70°C, mentre la temperatura di fusione è compresa tra 130°C e 180°C a seconda del grado di cristallinità e del peso molecolare. L'acido polilattico (PLA) è utilizzato prevalentemente per imballaggi, per la sua elevata biodegradabilità e per uso biomedico per impianti per la sua biocompatibilità, come per esempio i fili per suture e i contenitori per farmaci.

I poli-idrossialcanoati (PHAs) sono una classe di polimeri prodotti da alcune varietà di microrganismi. I PHAs sono un'altra importante classe di poliesteri alifatici, che costituiscono una promettente alternativa ai polimeri convenzionali derivati da fonte fossile. Attualmente, l'azienda Bio-On (Bologna) è il principale fornitore di vari tipi di PHA con il marchio Minerv-PHA™ (79). Le applicazioni dei poli-idrossialcanoati trovano impiego come materie plastiche, materiali per stampa e fotografia, per impianti medici e per farmaci (80). Altri esempi di poliesteri alifatici da risorse rinnovabili includono quelli ottenuti ad esempio, da oli vegetali, suberina, cutina, zuccheri e acidi policarbossilici. Altri poliesteri meno comuni sono quelli ottenuti da amminoacidi (81), che possono servire come potenziali materiali biocompatibili per applicazioni mediche.

1.5.2 Poliesteri a base di oli vegetali

Il monomero più interessante derivante da oli vegetali, grazie alla sua bifunzionalità, è l'acido ricinoleico (acido 12-idrossi-9-*cis*-ottadecenoico), che è ottenuto dall'olio di ricino. L'uso di acido ricinoleico per produrre omopolimeri è abbastanza raro. Ad esempio, fu sintetizzato il poli(acido ricinoleico) per reazione di condensazione (Schema 9) (82). Il condensato ottenuto è utilizzato per la produzione di materiali polimerici termoindurenti.



Schema 9: Sintesi del poli(acido ricinoleico) catalizzata dalle lipasi.

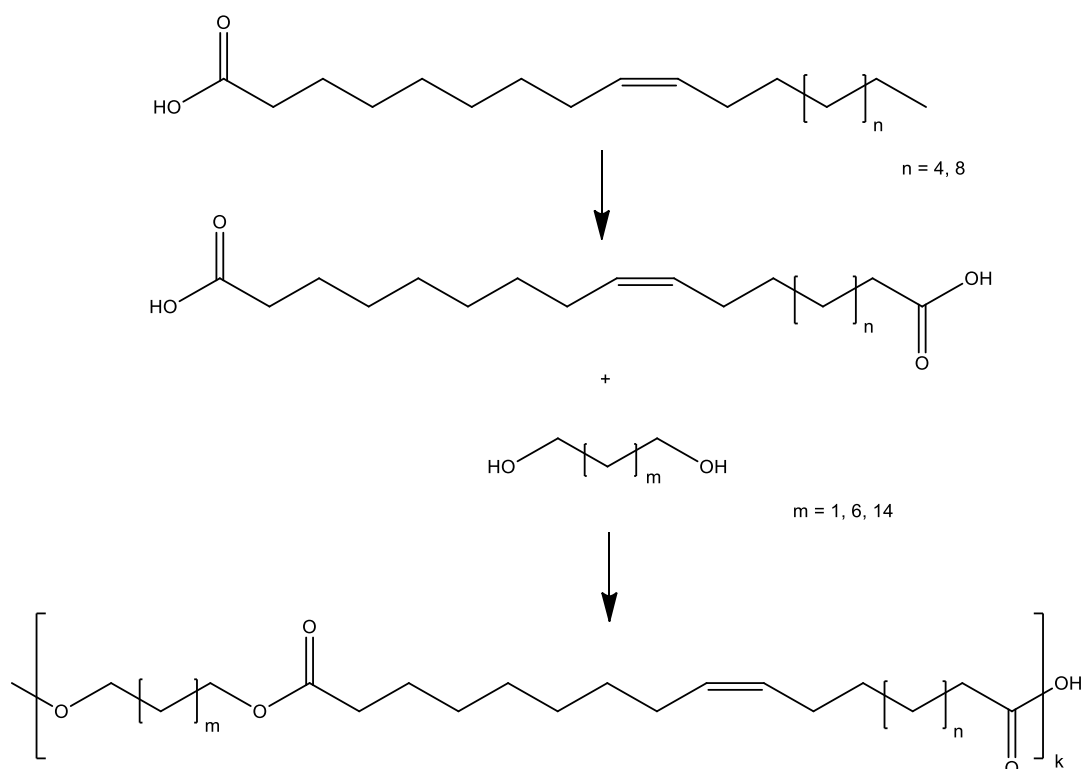
Grazie all'utilizzo di diversi enzimi lipasi, usati come catalizzatori, sono stati ottenuti per biofermentazione alcuni poliesteri con peso molecolare medio ponderale variabile tra 2 e 100 kDa. I poliesteri più interessanti sono stati ottenuti con la lipasi *Pseudomonas cepacia*; quelli a più alto peso molecolare mostrano temperature di transizione vetrosa intorno a -75°C . Dopo la reticolazione, il poliestere mostrava una frazione di gel di circa il 98% e una temperatura di transizione vetrosa di circa -65°C .

Un altro monomero alifatico bifunzionale è l'acido 9-idrossinonanoico, ottenuto dall'olio di ricino tramite ozonolisi e successive reazioni di riduzione e transesterificazione. Con questo monomero sono stati sintetizzati poliesteri lineari ad alto peso molecolare con elevato punto di fusione aventi buona stabilità termica e bassa solubilità in solventi clorurati rispetto all'analogo omopolimero che è il poli(3-caprolattone) (PCL).

Un numero elevato di studi sono stati condotti sulla sintesi di copoliesteri dell'acido ricinoleico con lattidi e acido sebacico come sistemi biodegradabili per varie applicazioni biomediche. Ad esempio, Slivniak e Domb (83) hanno riportato la sintesi di un copolimero tra l'acido ricinoleico e l'acido lattico, utilizzando sia reazioni di policondensazione che di transesterificazione. I copoliesteri ottenuti hanno pesi molecolari variabili intorno 2-11 kDa a seconda dell'approccio di sintesi utilizzato e possono essere utilizzati come sigillanti e matrici per farmaci per uso endovenoso.

Altri recenti articoli descrivono la preparazione di poliesteri di acidi grassi semicristallini a lunga catena alifatica. Mecking et al. (84) hanno ampiamente studiato la preparazione di poliesteri lineari saturi semicristallini con segmenti idrocarburici a lunga catena. Per esempio, hanno sintetizzato monomeri a lunga catena alifatica con C19, C20, C23 e C26 generati dall'acido oleico o acido 10-undecenoico.

Yang et al. (85) hanno invece ottenuto poliesteri insaturi preparati dall'ossidazione biochimica dei gruppi metilici terminali di acidi grassi insaturi in gruppi carbossilici, seguita da policondensazione con catalisi enzimatica (Schema 10).



Schema 10: Conversione biochimica di acidi grassi insaturi in α,ω -diacidi e successiva policondensazione con α,ω -dioli.

I poliesteri insaturi ottenuti, possono essere funzionalizzati, o reticolati per la presenza dell'insaturazione. Zhang et al. (86) hanno sviluppato poliesteri insaturi reticolabili, attraverso un'ossidazione catalitica con lipasi e successiva copolimerizzazione dell'acido linoleico grezzo, glicerolo e acido 1,18-*cis*-9-ottanedecendioico.

Seguendo un approccio simile, Roumanet et al. (87) hanno sintetizzato poliesteri insaturi alifatici utilizzando acidi grassi derivanti dall'olio di girasole. Nel settore dell'oleochimica, il glicerolo è attualmente disponibile in grandi quantità e soprattutto per la produzione di biodiesel da oli vegetali. Pertanto, il glicerolo rappresenta un'importante biomassa per la produzione di composti organici da origine vegetale in alternativa ai derivati del petrolio.

1.5.3 Poliesteri a base di dioli derivanti da zuccheri

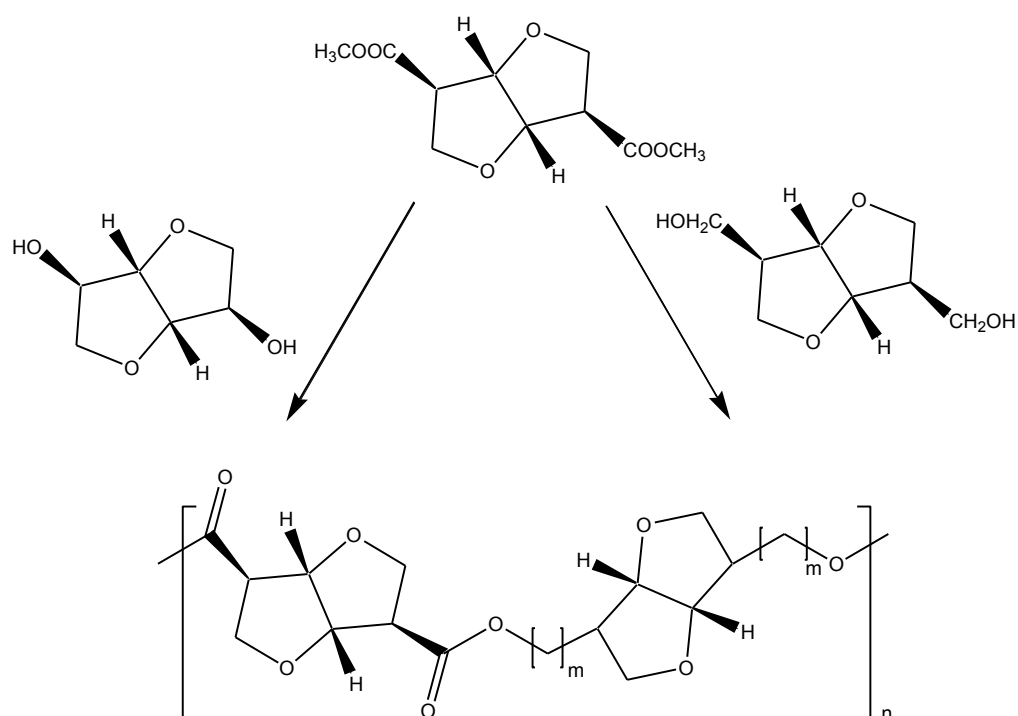
I dioli appartenenti alla famiglia degli 1,4:3,6-dianidroesitoli (DAHs), come per es. l'isosorbide, l'isomannide e l'isoidide, meritano una particolare considerazione come monomeri per la sintesi di poliesteri. È possibile infatti ottenere dei materiali polimerici con buone caratteristiche di rigidità, tatticità, atossicità e biodegradabilità. Tuttavia, la

bassa reattività dei gruppi ossidrilici (secondari e relativamente ingombrati) consente generalmente di ottenere poliesteri con pesi molecolari bassi.

L'isosorbide e suoi isomeri possono essere utilizzati direttamente per preparare poliesteri con temperature di transizione vetrosa elevate e/o speciali proprietà ottiche.

I DAHs sono stati ampiamente copolimerizzati con diversi diacidi, come ad esempio l'acido suberico, l'acido 1,4-cicloesano-dicarbossilico, l'acido succinico e l'acido itaconico.

Uno degli articoli più importanti pubblicati sui poliesteri alifatici è quello di Wu et al. (88) sulla sintesi di una serie di poliesteri rigidi con proprietà meccaniche elevate ottenuti con monomeri derivati da risorse rinnovabili, come l'isoidide. (Schema 11).



Schema 11: Sintesi di poliesteri a base di isoidide.

Goerz e Ritter (89) prepararono anche oligoesteri insaturi da isosorbide, acido itaconico e acido succinico, che mostravano effetto “memory shape”, dopo reazione di reticolazione con dimetil itaconato.

1.5.4 Dai poliesteri insaturi di origine fossile ai poliesteri insaturi di origine rinnovabile

Poliesteri insaturi di origine fossile

La produzione delle resine di poliestere insature (UPR) è iniziata fin dal 1930, ma di recente la produzione di questi materiali polimerici ha avuto un considerevole aumento. Esse infatti rappresentano, assieme ai poliuretani, i più importanti polimeri termoindurenti. La loro importanza e l'ampia distribuzione nel mercato dei materiali polimerici termoindurenti si deve alla varietà di applicazioni per cui possono essere impiegati e alla semplicità delle tecniche di lavorazione (90). Le UPR sono polimeri ottenuti con reazioni di policondensazione fra acidi e/o anidridi insaturi e saturi con dioli. Queste resine sono generalmente oligomeri ramificati, con un basso grado di polimerizzazione e un peso molecolare di solito compreso tra 1200 e 3000 g/mol. In base alla loro composizione chimica e peso molecolare, sono di solito liquidi viscosi o solidi fragili a temperatura ambiente. L'insaturazione all'interno del poliestere può portare a reazioni di copolimerizzazione (reticolazione) con un monomero vinilico, formando così un reticolo tridimensionale (91). La versatilità delle UPR risiede nel fatto che la reticolazione può essere fatta a pressione e temperatura ambiente. Inoltre le UPRs possono anche essere rinforzate con la fibra di vetro e quindi essere utilizzate per la costruzione di oggetti con proprietà strutturali, come gli scafi delle barche o parti di automobili. Una caratterizzazione approfondita è necessaria per il controllo di qualità di questi materiali polimerici e per definire una struttura, alla quale associare le loro proprietà termo-meccaniche. Le UPR sono classificate tramite il numero acido, ossia la determinazione della concentrazione dei gruppi acidi nel polimero attraverso una titolazione con KOH per poter definire il peso molecolare (92). Però questa classificazione non fornisce alcuna informazione sulla struttura della resina e sui valori delle medie statistiche dei pesi molecolari. La distribuzione dei pesi molecolari e le medie statistiche sono invece determinati con Gel Permeation Chromatography (GPC), utilizzando degli standard di PS o utilizzando un metodo assoluto che sfrutta tre detector combinati, come il viscosimetro, a luce diffusa (light scattering) e indice di rifrazione. Per conoscere invece la distribuzione delle sequenze dei monomeri in catena del poliestere si utilizza la spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$. Queste tecniche di indagine e caratterizzazione saranno approfondite nel prossimo capitolo.

Lo svantaggio nell'uso delle resine UPR sono invece dovuti ai problemi connessi ai ritiri durante il processo di reticolazione. In questo caso, se si utilizza il rinforzo di fibra di vetro, esso potrebbe tendere a emergere in superficie. Una soluzione a questo problema può essere quella di aggiungere alle resine un additivo che compensi il ritiro volumetrico.

Le UPR sono classificate in base alla loro struttura come (91):

1) Resine ORTO

Le resine Orto sono formate dall'anidride ftalica (PhA), anidride maleica (MA) (o acido fumarico) e glicoli (Figura 15). La presenza di anidride ftalica in catena riduce la resistenza chimica alle alte temperature e rende le catene meno flessibili. Una limitazione di questa classe di resine è la scarsa lavorabilità e resistenza chimica. L'1,2 propilenglicole (1,2 PG) è il diolo più utilizzato, poiché rende le resine poco cristalline e più compatibili con il solvente reattivo più comunemente usato, che è lo stirene. Per ottenere un'elevata resistenza chimica e termica di solito si utilizza il glicole neopentilico.

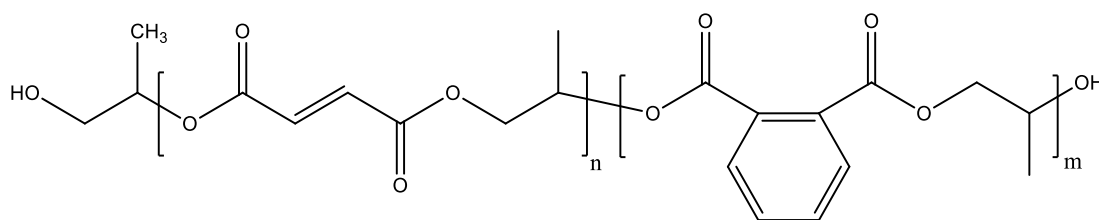


Fig.15: Struttura delle catene polimeriche di una resina UPR di tipo Orto formata da acido fumarico, anidride ftalica e 1,2 PG.

2) Resine ISO

Le resine Iso sono preparate utilizzando l'acido isoftalico, Anidride Maleica (e/o acido fumarico) e glicoli (Figura 16). Sono più costose delle resine Orto ed hanno di solito una maggiore viscosità. Per questa ragione hanno bisogno di un contenuto maggiore di diluente reattivo, cioè lo stirene. La presenza di un contenuto elevato di stirene aumenta la resistenza all'acqua e la reattività nelle reazioni di reticolazione. Le resine ISO mostrano di solito una maggiore resistenza chimica, termica e meccanica rispetto alle ORTO.

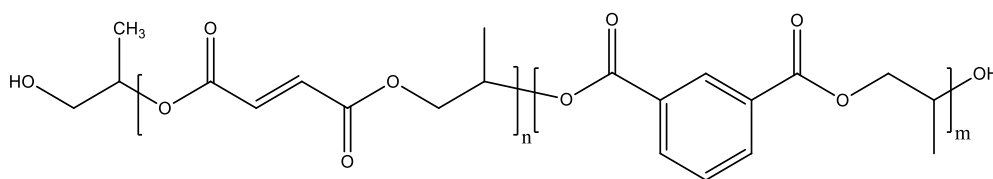


Fig.16: Struttura delle catene polimeriche di una resina UPR di tipo ISO formata da Acido fumarico, Acido isoftalico e 1,2 PG.

3) Resine con Bisfenolo-A (BP-A)

Le resine BP-A ottenute per reazione di policondensazione tra il BisFenolo-A e l'acido fumarico hanno temperature di transizione vetrosa elevate e mostrano una migliore stabilità termica rispetto a quelle ORTO e ISO (Figura 17).

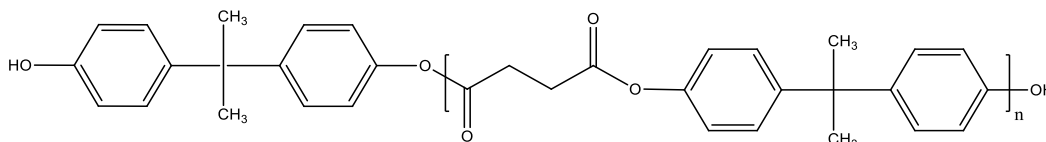


Fig.17: Struttura delle catene polimeriche di una resina UPR formata da Acido fumarico e BisFenolo-A

4) Clorendiche

Le resine UPR Clorendiche sono di solito usate come ritardanti di fiamma, grazie alle loro elevate proprietà auto-estinguenti. Sono ottenute per policondensazione tra l'anidride clorendica (CA), l'anidride maleica (o acido fumarico) e glicoli. Su queste UPR di solito sono usati come monomeri anche l'anidride tetra-cloro (Figura 18) o tetra-bromo ftalica.

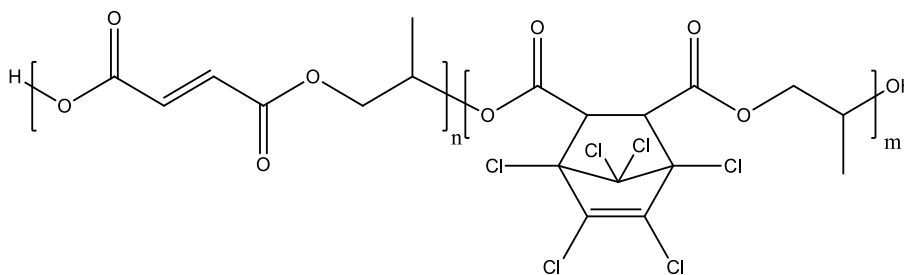


Fig.18: Struttura delle catene polimeriche di una UPR contenente alogeni formata da Acido fumarico e Anidride Clorendica.

5) Resine VinilEstere (VER)

Le VER sono ottenute facendo reagire l'acido acrilico o metacrilico con una resina epossidica a base di Diglicil-etero del BP-A. Queste resine contengono gruppi polimerizzabili sui terminali di catena e mostrano a temperatura ambiente un'elevata viscosità, che può essere diminuita per aggiunta di stirene come diluente reattivo. Le VER

sono state commercializzate per la prima volta nel 1965 dalla Shell con il nome di EPOCRYL.

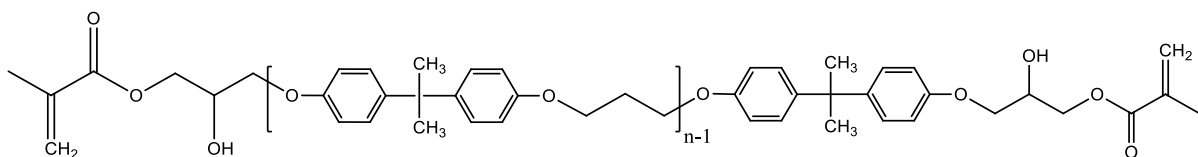


Fig.19: Struttura catene di Resine di VinilEtere formate da acido metacrilico e l'epossido del Bisfenolo-A.

Reazioni di Reticolazione

Le reazioni di reticolazione dei poliesteri insaturi avvengono con un meccanismo di poliaddizione, termo-iniziata o foto-iniziata sul doppio legame in catena, con un diluente reattivo (di solito stirene) (Figura 20) (93).

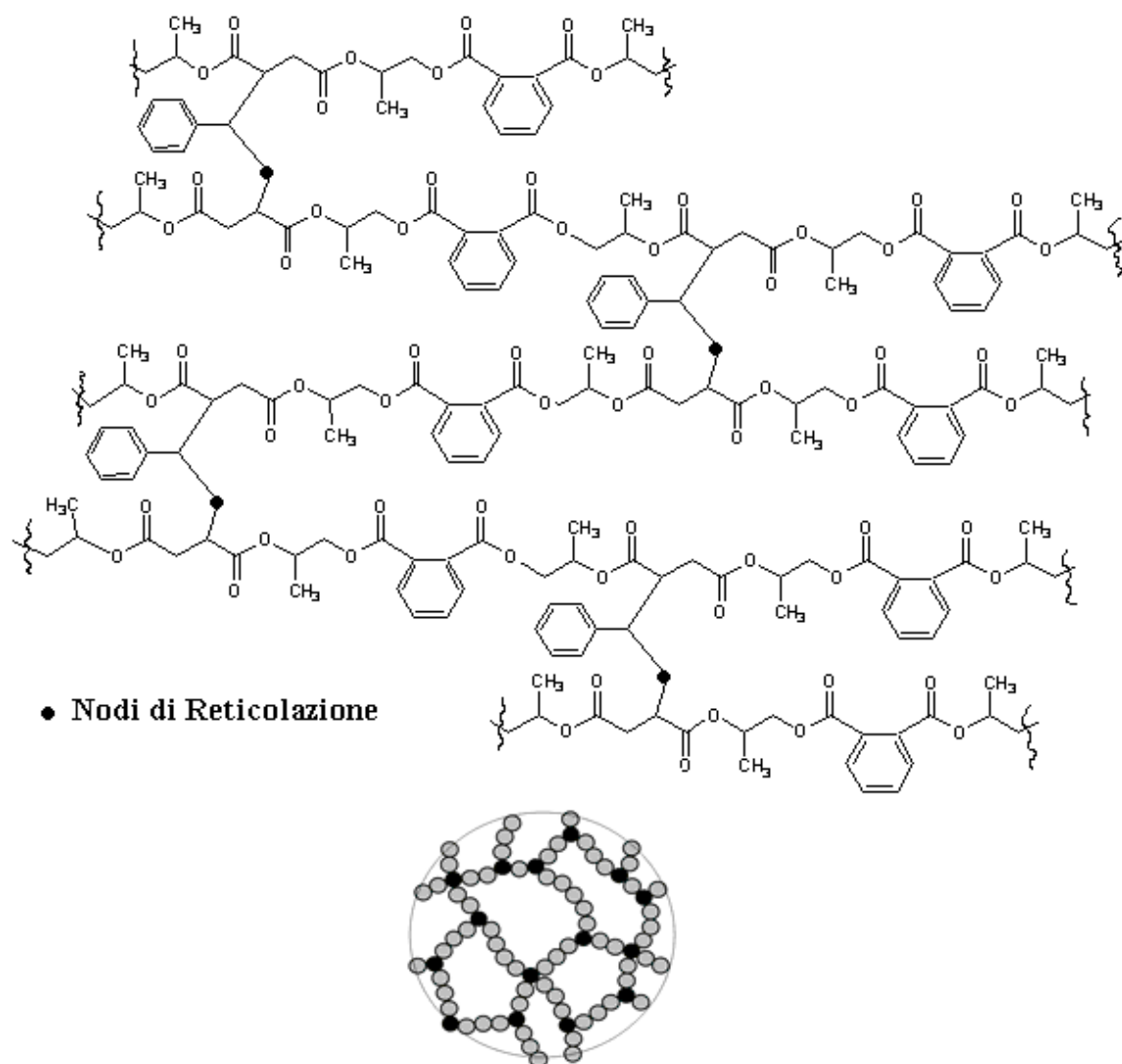


Fig.20: Struttura reticolata di una miscela UPR/Stirene.

Gli iniziatori per le reazioni di reticolazione di miscele UPR/stirene a temperature comprese tra 20°C e 60°C sono i perossidi come per es. il MEK, mentre per temperature tra 60°C e 100°C e superiori a 130°C si usano rispettivamente il benzoin perossido e t-butil perossido.

É conveniente usare come acceleranti (Catalizzatori) del processo di decomposizione dei perossidi alcuni organo-metallici come, ad esempio, il Cobalto ottanoato in una percentuale variabile tra 0.01-0.1%, che iniziano la reazione di reticolazione a temperatura ambiente. La reazione di reticolazione può essere suddivisa in tre fasi: inizio, propagazione e macrogelificazione (94): nella fase di inizio i radicali liberi formano i primi legami intercatena con strutture sferiche reticolate (Microgel) (Figura 21).



Fig.21: Fase di inizio della reazione di reticolazione di miscele UPR/stirene.

La successiva reazione di propagazione porta ad un aumento del Microgel (Figura 22) attraverso reazioni tra i microgeli.



Fig.22: Reazione di propagazione di microgeli formatisi per reazione di reticolazione di miscele UPR/stirene.

Infine nell'ultima fase si raggiunge una densità elevata di nodi di reticolazione, che porta al consumo quasi completo dei doppi legami presenti nella matrice polimerica, con formazione di Macrogele che comporta un grado di vetrificazione elevato del materiale (Figura 23).



Fig.23: Struttura di Macrogele formatisi per reazione di reticolazione di miscele UPR/stirene.

Applicazioni

Le resine poliestere insature trovano numerosi impieghi, sia come resine pure o come resine modificate in diversi campi applicativi, quali il settore delle costruzioni, in cui le resine vengono rinforzate con la fibra di vetro per la produzione di barche, di parti della carrozzeria delle automobili e di contenitori di grandi dimensioni per liquidi (Cisterne, Serbatoi, etc.). Nel settore delle costruzioni le UPR sono utilizzate per rivestimenti, pavimentazioni etc..

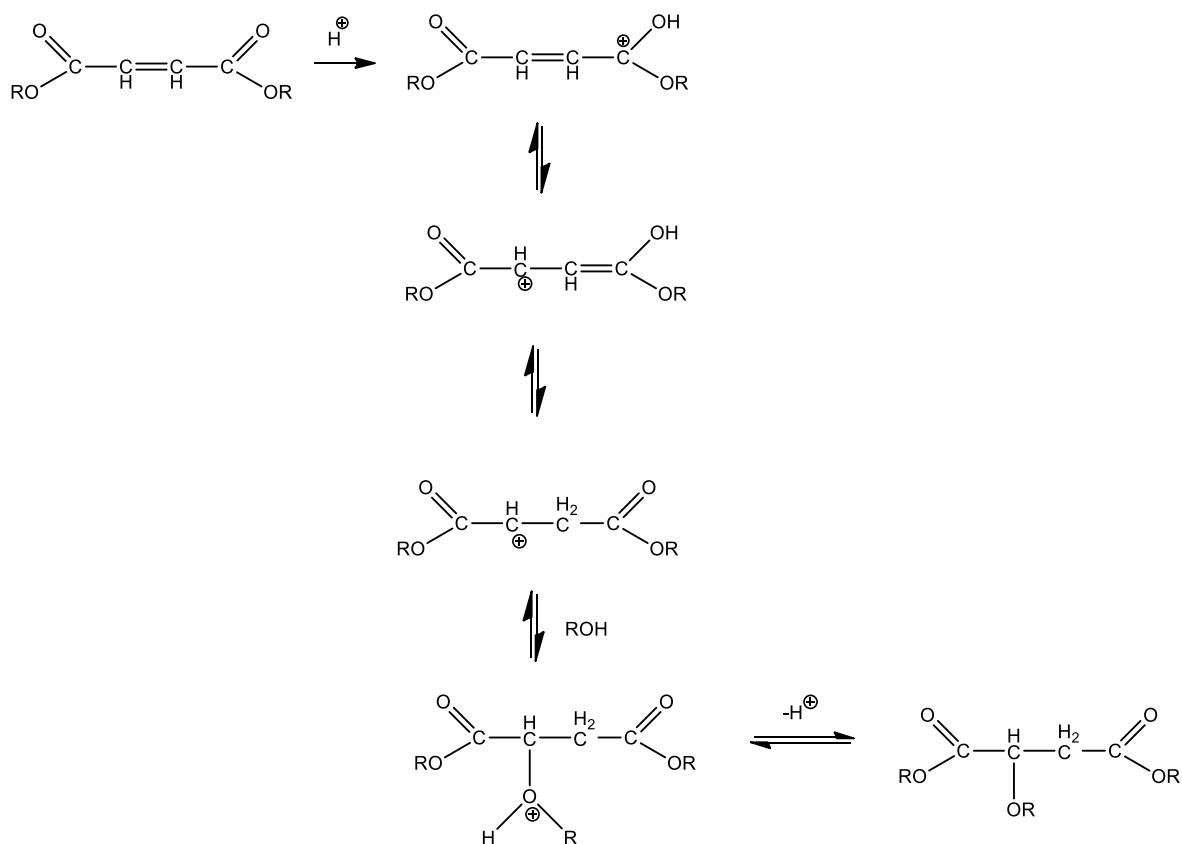
Metodi per la sintesi dei Poliesteri Insaturi di origine fossile

Generalmente le resine poliestere insature sono prodotte con una reazione di policondensazione tra una miscela di Anidridi Maleica (MA) e Ftalica (PhA) con l'1,2 propilenglicole (1,2 PG). La procedura di sintesi industriale comunemente utilizzata avviene in reattori di acciaio cilindrici riscaldati, equipaggiati con un condensatore che raccoglie l'acqua prodotta dalla reazione di policondensazione ed in presenza di azoto in modo da evitare reazioni di termo-ossidazione (ingiallimento). La reazione di policondensazione avviene in massa, usando come solvente il glicole (basso bollente) per sciogliere l'acido o l'anidride. La velocità della reazione è influenzata dalla struttura del glicole utilizzato e dal rapporto stechiometrico con l'acido o anidride (95). Generalmente viene utilizzato un eccesso del 5% del diolo, per prevenire eventuali perdite durante il processo e per il controllo del peso molecolare. La temperatura del reattore è mantenuta a 100°C nel momento dell'introduzione dei monomeri per avviare la reazione di poliestificazione (esotermica). In queste condizioni le reazioni predominanti sono: la formazione del monoestere e la policondensazione. La formazione del monoestere ha luogo tra i 60°C e i 130°C, mentre la policondensazione (ossia il diestere) avviene sopra 160°C. L'acqua formata dalla reazione deve essere continuamente rimossa, in modo tale da spostare l'equilibrio della reazione verso i prodotti. Il peso molecolare finale che si raggiunge di solito è di circa 3000 g/mol. Per reazioni di policondensazione con $M_n > 5000$ g/mol si noterebbe la formazione di un gel. L'avanzamento della reazione è costantemente seguito monitorando il numero acido della soluzione, espresso come i milligrammi di KOH per grammo di resina, usato per titolare i gruppi acidi residui nell'ambiente di reazione (96). Con valori di n° acido inferiori a 200, a volte si aggiunge lo xilene (3%-6% in peso) il quale forma con l'acqua un azeotropo che ne favorisce l'eliminazione. Nel distillato a temperatura ambiente, l'acqua si separa dallo xilene, il quale è nuovamente immesso nel reattore. Con temperature comprese tra 175°C e 185°C il n° acido diminuisce

a 135. Quando la temperatura raggiunge 200°C-210°C si arriva ad un n° acido di 60/70, che diminuisce fino a 30/40 per l'applicazione del vuoto per 1-2 ore. Alla fine della reazione il poliestere insaturo è raffreddato fino a 100°C e si aggiunge lo stirene come diluente reattivo e un inibitore di polimerizzazione (metilidrochinone -MEHQ).

Reazioni competitive durante la polimerizzazione di poliesteri insaturi

Una delle reazioni competitive con la reazione di policondensazione è l'addizione sul doppio legame (addizione di Ordelt) dei gruppi OH dei glicoli (97) o dei prepolimeri terminati con gruppi -OH. Infatti, essendo il doppio legame del maleato povero di elettroni, a causa della risonanza con i gruppi carbonilici presenti, esso è suscettibile di attacco nucleofilo da parte dei gruppi ossidrilici presenti nell'ambiente di reazione a temperature elevate ed in presenza di catalizzatori acidi (vedi Schema 12). L'addizione del glicole sul doppio legame porta alla diminuzione delle insaturazioni presenti in catena e alla formazione di catene laterali (ramificazioni). In media il 15-20% dei doppi legami del maleato presenti reagiscono con i gruppi ossidrilici del glicole, mentre il fumarato (isomero trans più stabile) resiste meglio all'attacco nucleofilo (98).



Schema 12: Meccanismo di reazione dell'addizione di Ordelt.

Ad alte temperature la reazione di poliesterificazione è spesso accompagnata anche dalla trans-esterificazione che avviene per alcolisi o acidolisi delle catene di poliestere da parte del gruppo idrossilico o carbossilico di un monomero libero o di un gruppo terminale alle catene. La trans-esterificazione modifica la distribuzione dei pesi molecolari e le concentrazioni dei terminali di catena. Durante la reazione di polimerizzazione in massa dei poliesteri insaturi sono presenti reazioni competitive con la formazione di macromolecole lineari. Inoltre per $T > 160^{\circ}\text{C}$ il diestere dell'acido maleico, a causa dell'ingombro sterico, isomerizza completamente nell'isomero trans più stabile (fumarato) (99). L'isomerizzazione ha una resa unitaria ed è favorita con glicoli secondari ramificati, lineari e con acidi aromatici ingombranti. Il glicole gioca un ruolo importante nelle reazioni di isomerizzazione, poiché è stato dimostrato che glicoli lineari con un numero pari di atomi di carbonio causano una maggiore isomerizzazione rispetto a quelli lineari con numero dispari di atomi di carbonio (100).

Effetto dell'aggiunta dei reagenti sulle sequenze dei monomeri nelle catene di poliestere

Nella sintesi dei poliesteri insaturi le sequenze nell'aggiunta dei monomeri, come anidride maleica/ftalica e 1,2 PG, possono essere le seguenti (101):

1) *Singola aggiunta*

Entrambe le anidridi e il glicole sono aggiunti contemporaneamente all'inizio della reazione di polimerizzazione

2) *Doppia Aggiunta (tipo - A)*

Prima si aggiunge l'anidride insatura (maleica) insieme al glicole, poi l'altro diacido o l'anidride aromatica (anidride ftalica).

3) *Doppia Aggiunta (tipo - B)*

Prima si aggiunge l'anidride aromatica (ftalica) insieme al glicole e successivamente quella insatura.

La procedura che prevede un'unica aggiunta dei reagenti porta ad un copolimero con sequenze contenenti il doppio legame, dell'anidride insatura, in modo casuale nelle catene del poliestere (Figura 24).

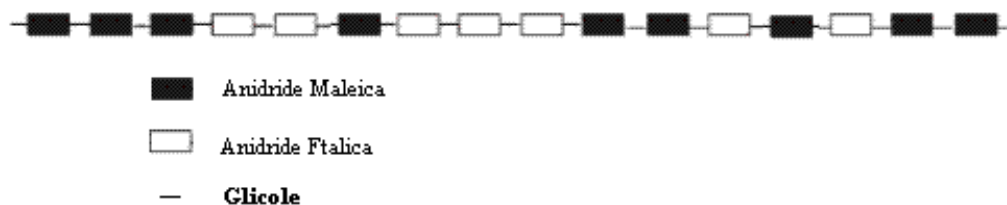


Fig.24: Struttura del copolimero con il metodo a singola aggiunta.

Con il metodo della doppia aggiunta di tipo (A) si formano inizialmente dei blocchi di maleato che successivamente sono uniti con l'aggiunta dell'anidride ftalica. I risultati della caratterizzazione termo-meccanica indicano che le proprietà di questo polimero non mostrano miglioramenti rispetto a quello ottenuto con il metodo della singola aggiunta (Figura 25).

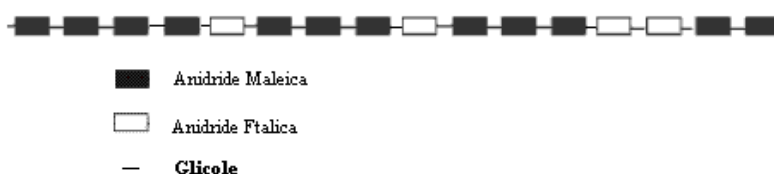


Fig.25: Struttura del copolimero con il metodo a doppia aggiunta tipo (A)].

Con il metodo della doppia aggiunta di tipo (B) si ottiene invece un poliestere con una resistenza alla trazione lievemente superiore rispetto a quelli degli altri due metodi, che è dovuta ad un aumento del peso molecolare. Inoltre la reazione è più veloce e si raggiunge un numero acido inferiore a 40 in meno di quattordici ore. La sequenza di monomeri in catena è formata da corti blocchi di ftalato uniti tra loro da unità di fumarato. Questa resina è più flessibile rispetto ai poliesteri ottenuti con gli altri metodi poiché le unità fumarato forniscono una buona spaziatura tra i gruppi ftalato (Figura 26) (101).



Fig.26: Struttura del copolimero con il metodo a doppia aggiunta tipo (B)].

Poliesteri insaturi derivanti da risorse rinnovabili

a) I poliitaconati

I monomeri usati nella sintesi dei poliesteri possono essere sostituiti da composti analoghi derivanti in modo parziale o totale da fonti rinnovabili. Ad esempio l'1,2-propandiolo e l'1,3-propandiolo sono attualmente prodotti a partire dal glicerolo in presenza di catalizzatori metallici e idrogeno, il glicerolo può essere convertito a 1,2-propandiolo e 1,3-propandiolo o etilenglicole (102). Il costo di produzione del propilenglicole, ottenuto dal glicerolo derivante dal bio-diesel è comparabile con il metodo tradizionale di produzione (103). I glicoli possono però essere sintetizzati con processi di fermentazione di mais con determinati ceppi batterici, come per es. nel caso dell'1,3-propandiolo (Susterra™, DuPont).

Sono stati sintetizzati anche poliesteri insaturi a bassa viscosità, utilizzando sempre 1,3-propandiolo da fonti rinnovabili, ma andando a sostituire parzialmente l'anidride maleica con l'acido/anidride itaconica, come acido dicarbossilico insaturo (104). Il poliestere ottenuto ha mostrato proprietà meccaniche comparabili a quelle del poliestere totalmente di origine fossile.

L'acido citrico può essere convertito in un polialcol, e anche la lignina, dopo il processo Kraft opportunamente esterificata con anidridi, può essere usata come additivo nei poliesteri insaturi per aumentare la rigidità e la reticolazione (105). Gli oli vegetali epossidati e/o funzionalizzati possono essere usati in sostituzione delle resine poliestere, come è ben documentato in letteratura (106) con olio di soia epossidato (107), olio di soia epossidato e acrilato (108).

Il poliitaconato è l'unico tra i poliesteri insaturi biodegradabili che deriva da risorse naturali rinnovabili. La sua reattività è considerata simile a quella di un acido acrilico o

metacrilico alfa sostituito, è stabile in ambiente acido, neutro e leggermente basico. Un esempio di resina UPR è quella composta da acido itaconico e 1,2 PG (Figura 27).

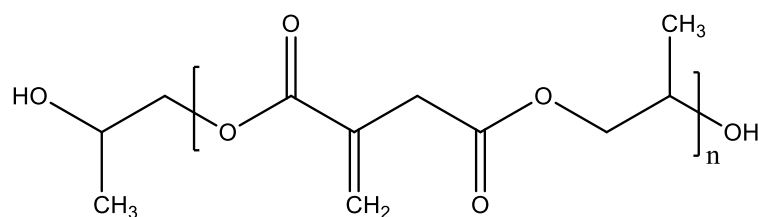


Fig. 27: Struttura delle catene polimeriche di una UPR formata da acido itaconico e 1,2 PG.

Negli ultimi anni, molte altre applicazioni per l'AI sono state sviluppate, ad esempio per la produzione di rivestimenti idrosolubili per farmaci, o per la produzione di polimeri ultra-assorbenti da utilizzare nel settore agricolo. In Europa la produzione di acido itaconico per biofermentazione è soltanto finalizzata a scopi di ricerca, deve ancora svilupparsi la produzione a livello industriale. Recenti studi sui sistemi foto-reticolabili basati sui derivati dell'AI hanno dimostrato che i mono e diesteri derivati dall'AI sono degli ottimi diluenti reattivi nella polimerizzazione termo e foto-iniziata. I risultati ottenuti sono infatti paragonabili con i dati ottenuti usando miscele foto reticolabili convenzionali, a base di monomeri alchilici. I polimeri formati dall'acido itaconico trovano impiego come adesivi e vernici. I copolimeri invece forniscono delle resine simili alla gomma, le quali hanno un'ottima resistenza e flessibilità, inoltre agiscono anche da isolanti elettrici (109).

La sostituzione di monomeri derivanti da risorse non rinnovabili come l'acido fumarico, con monomeri derivati da risorse rinnovabili biodegradabili e compostabili è oggi di grande interesse industriale. Per questi motivi il mercato internazionale della produzione e l'applicazione dell'acido itaconico è in forte crescita. Inoltre si stanno aprendo nuove strade di produzione che tendono ad abbassare il costo finale dell'IA in modo da riuscire ad avere un mercato più ampio. Nuove applicazioni in diversi campi come la chimica farmaceutica e l'agricoltura ne favoriscono lo sviluppo e l'interesse del mondo industriale.

Le reazioni dell'acido itaconico e dei polimeri che ne derivano devono essere ancora esplorate. Sono necessarie ulteriori ricerche in modo da riuscire ad ottenere una conoscenza più ampia sulle possibilità e le potenzialità di questo monomero

completamente rinnovabile e biodegradabile. Il settore di mercato di maggior interesse per questi prodotti è quello della produzione industriale di adesivi e vernici.

b) Poliesteri insaturi derivati da PET riciclato

Il polietilene tereftalato (PET) è un polimero termoplastico che viene prodotto in grandi quantità perché trova applicazione nella produzione di contenitori per bevande addizionate con anidride carbonica (Figura 28) (110).

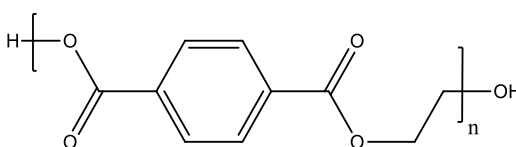


Fig. 28: PET.

Il consumo mondiale di PET si aggira intorno ai 13 milioni di tonnellate/anno, per questo è molto importante trovare un sistema per lo smaltimento e il riutilizzo di questo materiale. Il PET viene riciclato producendo le materie prime da cui deriva, ossia l'acido tereftalico (TPA), glicole etilenico (EG) e il bis-(2 idrossi-etil) tereftalato. I primi due composti si ottengono con una semplice idrolisi in ambiente neutro, acido o basico, mentre l'ultimo si ottiene per glicolisi del PET. Con i monomeri che si ottengono dal riciclo sono state sviluppate sintesi per produrre poliesteri insaturi. L'acido tereftalico e l'etilenglicole vengono fatti reagire con l'anidride maleica. La poliesterificazione viene effettuata in reattori di acciaio equipaggiati con sistema di riflusso. La temperatura viene mantenuta a 190°C e la reazione viene seguita tramite la determinazione del numero acido. Quando il n° acido scende sotto 50 inizia la cinetica di reticolazione con lo stirene (111).

Le altre caratteristiche termo-meccaniche sono state paragonate con quelle di poliesteri insaturi derivanti da materie prime non riciclate. Come riferimento sono state sintetizzate resine composte da anidride maleica/ftalica e vari glicoli (PG, DEG, TEG). Le proprietà meccaniche e la reazione di reticolazione delle resine derivanti dal PET riciclato sono comparabili con quelle delle UPR convenzionali. Le resine formate con il DEG o il TEG sono più flessibili rispetto a quelle composte dal PG. Tuttavia le resine a base di PG dimostrano una maggiore durezza e una maggiore resistenza alla trazione.

Quindi tramite questi studi, è stato dimostrato che è possibile ricavare poliesteri insaturi dal PET riciclato, infatti le loro proprietà termo-meccaniche sono paragonabili a UP convenzionali sintetizzate con anidride, maleica e 1,2 PG.

1.5.5 Poliuretani

I poliuretani (PU) sono polimeri estremamente versatili, con una grande varietà di applicazioni, che si possono usare per produrre schiume flessibili o rigide, elastomeri, rivestimenti, adesivi e sigillanti. I PU sono ottenuti dalla reazione fra un polialcol e un diisocianato, dove è la natura del polialcol ad influire maggiormente sulle proprietà del poliuretano finale. Infatti i dioli portano ad ottenere un poliuretano termoplastico, mentre i polioli con tre o più gruppi ossidrilici sono usati per avere poliuretani termoindurenti (112). I poliuretani a basso impatto ambientale sono ottenuti con polialcoli derivanti da risorse rinnovabili (113), invece gli isocianati da fonti rinnovabili sono stati introdotti solo recentemente e gli studi sono ancora agli inizi. I polialcoli da fonti rinnovabili usati per produrre poliuretani di grado commerciale sono suddivisibili in tre gruppi:

- i polialcoli con polieteri, che includono il saccarosio e il sorbitolo, polialcoli polieteri a corta catena per produrre schiume rigide (114) e anche gli eteri derivanti dalla condensazione dell'1,3-propandiolo ottenuto da glicerolo naturale (115);
- i polialcoli con poliesteri, ottenuti mediante policondensazione fra acidi dicarbossilici da fonti rinnovabili come l'acido adipico o l'acido succinico e polialcoli derivanti da zuccheri. Questi tipi di poliuretani, rispetto a quelli del primo gruppo, presentano migliori proprietà meccaniche e una maggiore resistenza agli oli, ai grassi, ai solventi e all'ossidazione, ma sono comunque più sensibili all'idrolisi e all'attacco di microorganismi (116);
- i polialcoli derivanti dagli oli vegetali, preparati, ad esempio, mediante epossidazione dei doppi legami seguita dall'apertura dell'anello ossiranico con alcoli o altri nucleofili (112). Gli acidi grassi sono facilmente isolabili dai trigliceridi e usati per generare polialcoli.

La maggior parte dei poliuretani derivanti da fonti rinnovabili sono prodotti a partire dagli oli vegetali. Data la grande varietà nella composizione degli acidi grassi, come la lunghezza delle catene carboniose, il grado di insaturazione e la posizione dei doppi

legami, si possono ottenere diverse proprietà, dovute al numero dei doppi legami contenute nelle catene carboniose (117). Un'importante differenza fra i polialcoli di origine fossile e i oli vegetali sta nel fatto che nei primi i gruppi ossidrilici sono alcoli primari, mentre negli oli vegetali i gruppi funzionali sono in maggioranza secondari. Questo influenza di conseguenza la velocità di reazione e le risultanti proprietà del poliuretano finale, poiché gli alcoli primari reagiscono 2.6 volte più velocemente degli alcoli secondari (118).

I poliuretani prodotti con i polialcoli derivati dagli oli vegetali avranno caratteristiche diverse dagli elastomeri (di solito ottenute con oli a basso contenuto di gruppi ossidrilici), ma più simili a quelle delle schiume rigide e ai termoplastici, ottenute usando oli ad elevato contenuto di gruppi -OH. Il grado di reticolazione dipende anche dal rapporto tra NCO/OH. Nel caso in cui questo rapporto sia elevato, aumenterà il grado di reticolazione e si otterrà un poliuretano più rigido (119). La maggior parte dei polialcoli derivati dagli oli vegetali sono a basso peso (intorno a 1000 Da) con un contenuto di gruppi ossidrilici variabile da 1 a 8 per molecola. I poliuretani con polialcoli dunque sono più adatti ad applicazioni come schiume rigide o semi-rigide, rivestimenti e adesivi (120). In conclusione, se si vuole ottenere una schiuma rigida poliuretanicca si possono usare polialcoli derivati da oli vegetali, mentre per ottenere schiume poliuretanicche più flessibili è necessario mescolare questi a polialcoli di origine fossile.

Come polialcoli sono stati utilizzati anche i polifenoli naturali, tra cui i tannini, la lignina e il cardanolo. Variando il contenuto di lignina, modificata con il processo Kraft, nei poliuretani si riescono a regolare le loro proprietà meccaniche, cioè con un alto contenuto di lignina (30-35%) si otterrà un poliuretano rigido e fragile, mentre con un contenuto più basso si ottiene un materiale più plastificato e meno fragile (119). Il cardanolo è considerato un'interessante materia prima per i poliuretani. Infatti è stato fatto reagire con glicole, in presenza di acido fosforico come catalizzatore, per ottenere un monomero modificato in grado di reagire con un diisocianato aromatico per la sintesi di poliuretani (121).

La frazione derivante da fonti rinnovabili nei poliuretani è dunque dovuta soltanto ai polialcoli, mentre i diisocianati sono tossici per l'ambiente e la salute dell'uomo. A tal proposito sono stati sintetizzati poliuretani da isocianati, ottenuti dagli oli vegetali, facendo reagire un carbonato ciclico alifatico sintetizzato da olio di lino modificato e poliammina fenolica alchilata derivante dall'anacardio (122).

1.5.6 Resine alchidiche da risorse rinnovabili

Le resine alchidiche sono poliesteri ottenuti dalla policondensazione di tre monomeri differenti: polialcoli, acidi dicarbossilici o le rispettive anidridi, acidi grassi o trigliceridi. Quindi, fin dalla loro nascita negli anni '20 del XX secolo, hanno sempre avuto nella maggior parte dei casi un'origine da fonti rinnovabili (114). I doppi legami presenti negli acidi grassi subiscono una addizione ossidativa in presenza di aria (ossigeno), che portano ad una vetrificazione creando così film o rivestimenti (123). Le resine alchidiche sono molto versatili per la produzione di pitture, vernici e lacche, sia trasparenti che semi-trasparenti (124).

Gli acidi grassi sono prodotti a partire dagli oli vegetali, invece i polialcoli dal glicerolo da fonti rinnovabili del processo di produzione del biodiesel (114). Infine gli acidi/anidridi più usate per la sintesi di resine alchidiche sono ftalico e il maleico, entrambi di origine fossile, ma entrambi sostituibili con anidridi da fonti rinnovabili come l'anidride glutarica o l'anidride succinica (125).

La maggior parte dei rivestimenti a base di resine alchidiche sono usati per veicoli e gli articoli fatti in legno e per la segnaletica stradale. L'aggiunta di resine fenoliche ed epossidiche nelle resine alchidiche ne aumenta la durezza e la resistenza agli agenti chimici e all'acqua, mentre lo stirene può essere usato come agente reticolante in presenza di iniziatori perossidici. Le resine alchidiche termoplastiche sono usate per produrre apparecchi per la casa, interruttori e dispositivi elettronici (126). Negli anni '80 e '90 sono stati sintetizzate resine alchidiche acquose a zero VOC (Volatile Organic Contents), come per es. una resina alchidica acrilata modificando resine alchidiche solfonate con acidi grassi acrilati (127).

1.5.7 Poliesteri aromatici rinnovabili

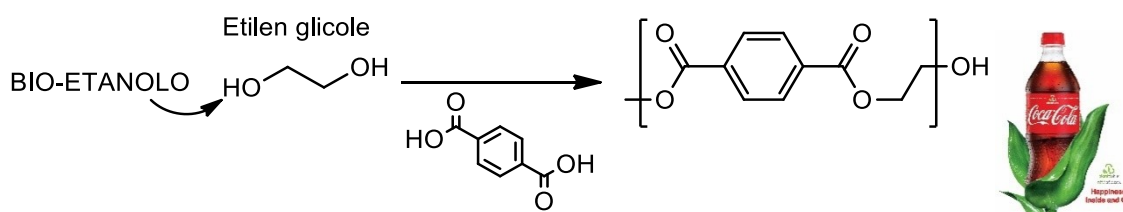
I poliesteri aromatici ad alti pesi molecolari sono i più studiati e utilizzati per le loro proprietà, quali l'alta temperatura di fusione e di transizione vetrosa e per il loro comportamento meccanico. Esempi commerciali importanti di poliesteri aromatici includono il poli(etilenetereftalato) (PET) e il poli(butilenetereftalato) (PBT). Tuttavia, i loro monomeri sono di origine fossile e sono resistenti agli attacchi microbici, quindi non

biodegradabili nelle normali condizioni ambientali. Così, uno sforzo significativo nel campo dei poliesteri aromatici è dedicato a imitare le proprietà interessanti dei materiali esistenti utilizzando monomeri di origine rinnovabile al posto di quelli di origine fossile.

Diverse aziende stanno già commercializzando materiali biodegradabili derivati totalmente o parzialmente da fonti rinnovabili per la sintesi di poliesteri aromatici. BASF produce il poli(butileneadipato-co-tereftalato) (PBAT) con il marchio Ecoflex® da più di un decennio. Questo poliestere compostabile è ottenuto sia con monomeri di origine fossile che rinnovabile, ha una temperatura di fusione di 110°/120 °C, buone proprietà meccaniche, ottima stabilità termica ed è adatto per la produzione dei film per la pacciamatura, per l'imballaggio e per il settore cosmetico (128). Alcuni studi sulla biodegradazione di PBAT confermano la sua biodegradabilità.

La DuPont™ commercializza poliesteri parzialmente derivati da risorse rinnovabili a base di tereftalato, con i nomi commerciali di Sorona® EP (PTT) e di Hytrel® RS (PBT-b-PTMG), che contengono, rispettivamente, PDO, derivante da biodegradazione del mais e polietere terminati con gruppi ossidrilici ottenuti da fermentazione di biomasse per usi non alimentari (129). Il Sorona® EP è impiegato principalmente per la produzione di dispositivi elettrici ed elettronici, di componenti per autoveicoli, di parti per elettrodomestici, mobili e per materiali a contatto con alimenti.

Un altro poliestere aromatico molto importante è quello prodotto dalla The Coca-Cola Company, che prevede l'utilizzo della prima generazione di PlantBottle™, cioè di una bottiglia in PET interamente riciclabile composta dal 30% di materie prime (monomeri) di origine vegetale (Schema 13) (130).



Schema 13: Via sintetica per la produzione della prima generazione di PET PlantBottle.

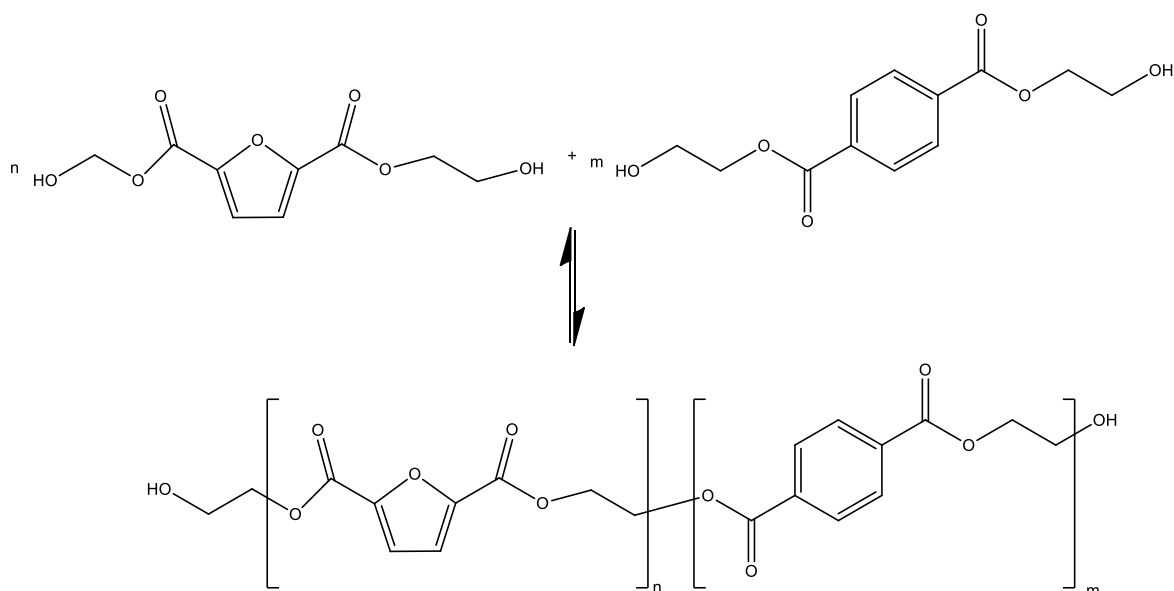
Nonostante l'uso di bioetanolo come precursore del glicole etilenico, il PET di PlantBottle™ non è biodegradabile (131). È interessante notare che l'azienda ha ancora un enorme interesse nel produrre il PET PlantBottle 2.0, 100% rinnovabile che inevitabilmente comporterà la produzione di acido tereftalico a base di precursori

rinnovabili (132). Inoltre, la Coca-Cola Company in collaborazione con le Società Danone e ALPLA, sta sviluppando congiuntamente un poliestere a base di PEF (133), cioè un polimero interamente derivato da risorse rinnovabili e biodegradabile come alternativa al PET (“Avantium’s Joint Development Platform”).

Poliesteri con monomeri derivati dal furano di origine vegetale

I poliesteri derivanti dal furano oggi hanno un grande interesse industriale. Dopo il lavoro pionieristico di Moore e Kelly sulla sintesi di una serie di poliesteri lineari con FDCA (acido 2,5-furandicarbossilico) (134), Gandini et al. (135) hanno invece dimostrato che l’FDCA può essere utilizzato in reazioni di policondensazione per produrre PEF e altri copoliesteri. Il PEF è molto simile al PET sia in termini di proprietà termiche (per es. la transizione vetrosa, di fusione e di decomposizione termica a temperature rispettivamente di 80, 215 e 300°C).

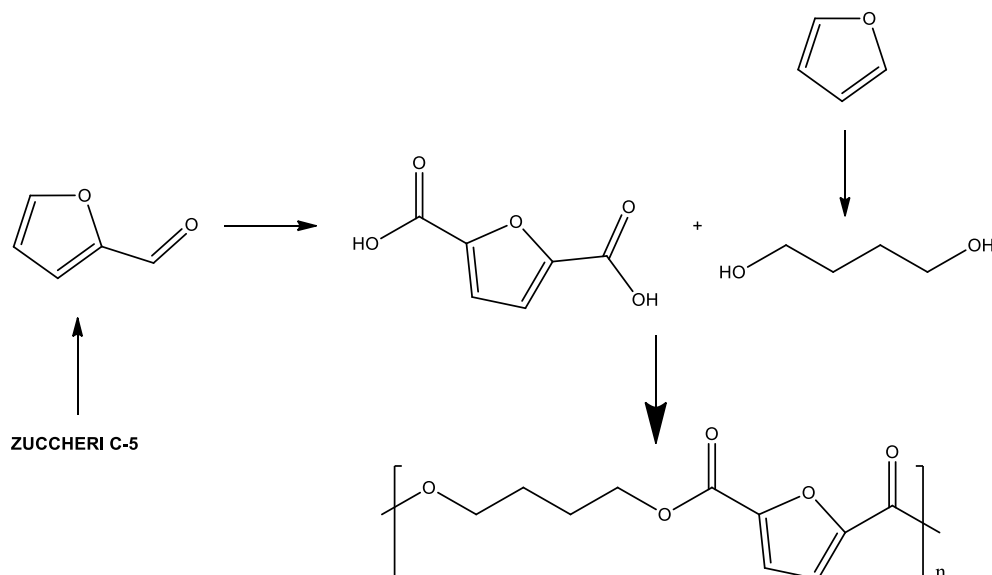
L’uso dell’FDCA può essere esteso a un vasto numero di più poliesteri oltre al PEF, come quelli preparati utilizzando FDCA e i tre isomeri di 1,4:3,6-dianidroesitolo e il PDO. Inoltre, la policondensazione può utilizzare anche diversi dioli lineari (con un numero di atomi di carbonio variabili da C2 a C8) (136). Nonostante l’enorme potenziale dei poliesteri sulla base di FDCA, recentemente si è pubblicato il copolimero ottenuto con l’acido tereftalico (TPA), che può essere prodotto da fonti rinnovabili per via fermentativa di zuccheri per la produzione di p-xylene. Infatti, Sousa et al. (137) hanno proposto la sostituzione parziale del PET con la sintesi di copolimeri per transesterificazione del bis(2-idrossietil)tereftalato e del bis(idrossietil)-2,5-furandicarbossilato (Schema 14) con eliminazione di glicole etilenico.



Schema 14: Reazione di poliesterificazione tra bis(2-idrossietil)tereftalato e bis(idrossietil)-2,5-furandicarbossilato per ottenere copolimeri PET-ran-PEF.

Questi copolimeri PET-ran-PEF hanno mostrato pesi molecolari medi e proprietà termiche e meccaniche paragonabili con quelli derivati da fonti fossili. Un recente lavoro di Zhu et al. (138) su polimeri a base di BDO e FDCA potrebbe portare ad una promettente alternativa al PBT. Inoltre, Wu et al. hanno sintetizzato sia copolimeri alifatici e/o aromatici, come il poli(butilene-furandicarbossilato-co-succinato) (PBSFs), che a seconda della composizione dei due monomeri può fornire materiali polimerici semicristallini o amorfi con caratteristiche elastomeriche. Gubbels et al. (139) hanno sintetizzato alcuni polimeri usando FDCA e 2,3-butandiolo che trovano applicazioni come rivestimenti. Infine, molto interessante è il poliestere ottenuto da Pan et al. (140) dove l'FDCA è completamente derivato da furfurolo e con l'utilizzo di carbone palladiano come catalizzatore. La sintesi dell'FDCA si compone di quattro fasi:

- ossidazione di furfurale in furanoato;
- disproporzionamento di furanoato in furano e dell'acido 2,5-furandicarbossilico;
- idrogenazione e idrolisi di furano a 1,4-butandiolo;
- polimerizzazione del 1,4-butandiolo con FDCA con la sintesi del poli(butilene-2,5-furandicarbossilato), come riportato nello Schema 15.



Schema 15: Conversione multistep del furfurale in poli(butilene 2,5-furandicarbossilato).

1.5.8 Poliesteri contenenti acidi biliari

Accanto alla caratteristica di biodegradabilità, negli anni si è cercato di cercare nuovi bio-materiali che riuscissero a conferire al prodotto finito buone proprietà meccaniche e termiche. Per esempio, sono stati sintetizzati copoliesteri per riuscire a combinare la biodegradabilità dei poliesteri alifatici con le performance ottenute grazie all'incorporazione, all'interno dello scheletro poliesterico, di frazioni aromatiche o di catene simili al polietilene (141) (142).

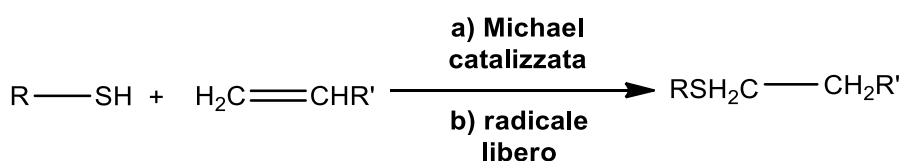
Oltre a questi, alcuni composti naturali, quali gli acidi biliari, stanno ricevendo sempre più attenzione grazie alle loro proprietà supramolecolari e all'elevato potenziale applicativo. Infatti gli acidi biliari (e i loro derivati) sono in grado di assolvere a importanti funzioni biologiche, poiché sono in grado di formare complessi di inclusione di tipo "host-guest" e possono aumentare la permeabilità di membrane se incluse in pareti di cellule batteriche (143). Recentemente parecchi studi sono stati pubblicati nei quali viene illustrata l'integrazione delle molecole di acidi biliari nello scheletro poliesterico; tuttavia, pochi lavori descrivono la sintesi di polimeri che abbiano la catena principale costituita da acidi biliari. Uno di questi prevede la sintesi di nuovi poliesteri basati sull'acido desossicolico e su oligomeri di etilenglicole di diversa lunghezza (144). Lo scopo è quello di ottenere dei polimeri con proprietà differenti, inerenti alla solubilità, alle proprietà termiche, alla

crystallinity ed alla capacità di essere idrolizzati in condizioni fisiologiche o per mezzo di enzimi. Questa nuova classe di polimeri possiede alte probabilità di essere biodegradabile e, ovviamente, biocompatibile, grazie alla presenza di legami esterei multipli, di acidi biliari e dell'etilenglicole.

1.5.9 Polimeri ottenuti con la reazione di tiol-ene

Una possibile metodologia per ottenere polimeri biodegradabili prevede una reazione di tipo tiol-ene (145). La chimica inerente alla cosiddetta "thiol-ene reaction" consiste nell'addizione di gruppi tioli su doppi legami terminali di catena (146). Questo tipo di reazione può essere applicata ad una vasta quantità di composti purché abbiano un doppio legame terminale. Le caratteristiche principali della reazione di tiol-ene sono l'elevata velocità di reazione e la mancanza di inibizione da parte dell'ossigeno (147). Inoltre, con composti facilmente reperibili, quando non è necessario fare operazioni laboriose di work-up, è possibile includere la reazione di tiol-ene all'interno di quella importantissima macroarea della sintesi organica denominata "Click-chemistry" (148).

In letteratura sono note due tipologie di reazioni di tiol-ene: a) l'addizione catalizzata di tipo Michael di tioli su doppi legame C-C poveri di elettroni; b) l'addizione su doppi legame C-C sia ricchi che poveri di elettroni (anche se la velocità di reazione è maggiore nel primo caso) ad opera di un radical-tiolo libero (149) (Schema 16):



Schema 16: Reazione di tiol-ene che può avvenire in due modi: 1) addizione di Michael catalizzata; 2) via radicalica.

Nel primo caso (a, Schema 16) si parla di addizione "click" di tio-Michael; essa rappresenta attualmente uno dei punti cardini della chimica organica. La chiave del successo di queste reazioni è insita nella capacità di poter sintetizzare una vasta gamma di prodotti "in situ" in maniera del tutto sostenibile per molteplici applicazioni che spaziano dalla sintesi di piccole molecole alle modificazioni in sistemi biologici con polimeri

altamente performanti e alla funzionalizzazione superficiale di vernici, ecc... (150) (Figura 29).

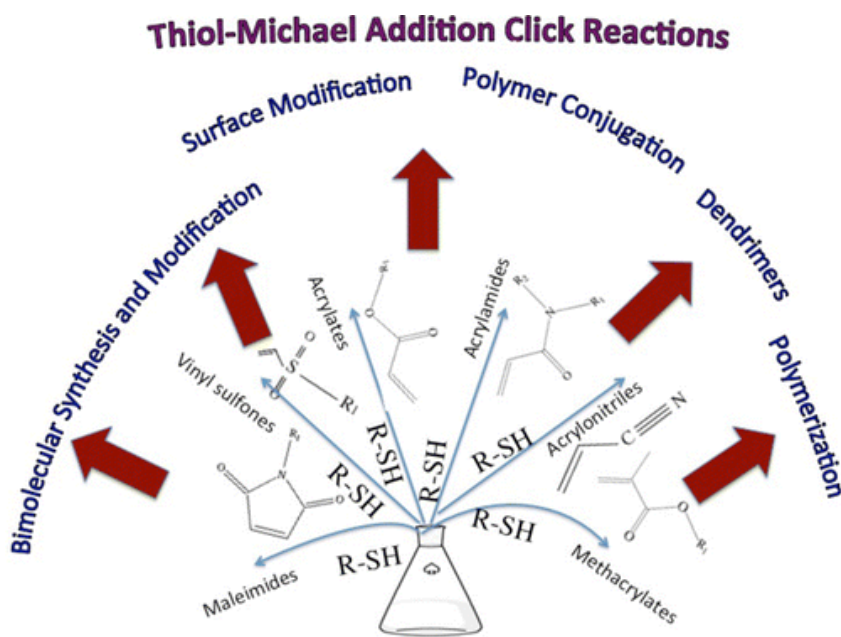
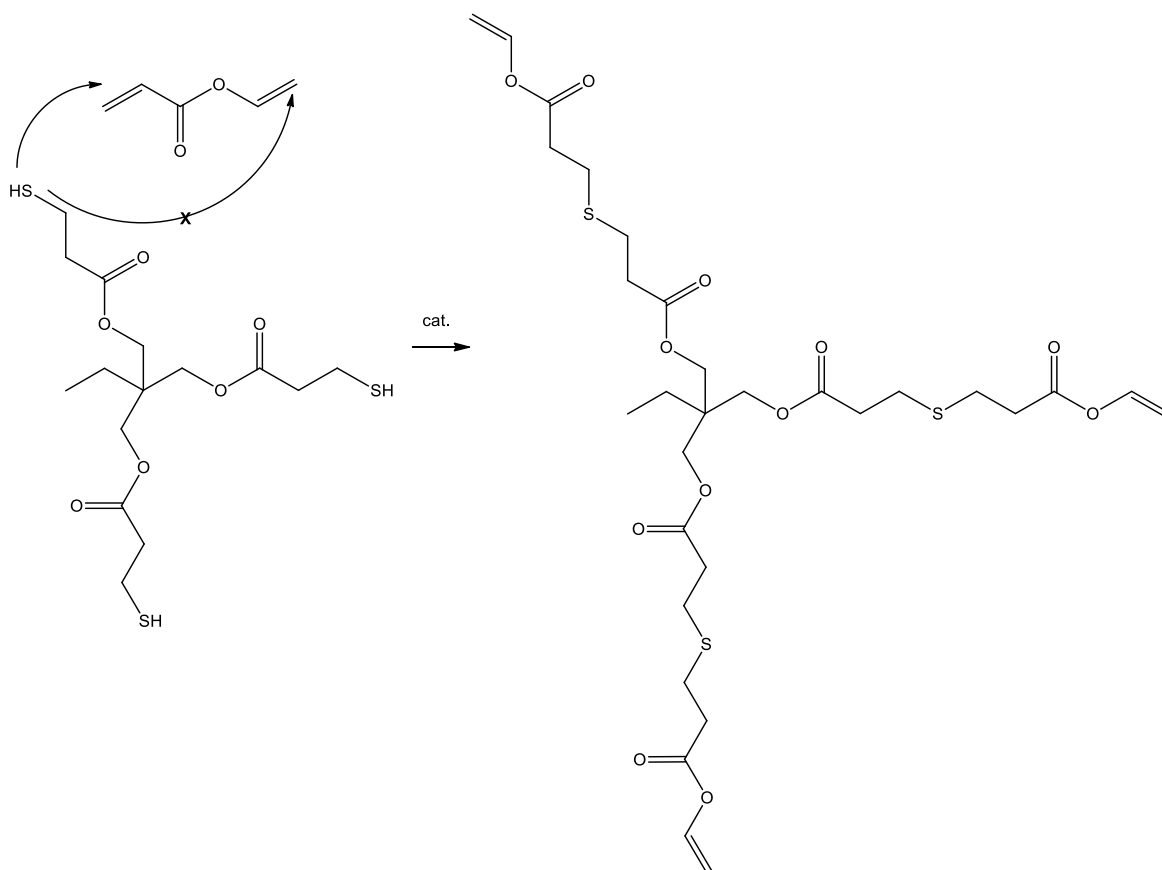


Fig.29: Varie applicazioni inerenti ai prodotti delle reazione di tipo tio-Michael.

Scoperta per la prima volta da Artur Michael nel 1880, da allora questo tipo di reazione ha catalizzato in misura crescente l'attenzione di numerosi ricercatori; valgono come dimostrazione i numerosi studi effettuati per cercare di massimizzare le rese e sfruttare appieno le potenzialità di questo approccio con diversi tentativi di reazioni condotte in condizioni blande e senza l'uso di solventi (151) (152) (153) (154). Nello specifico, la reazione di tio-Michael si basa su un meccanismo di tipo ionico: in presenza di un nucleofilo, l'addizione coniugata 1,4 sul carbonio in β di un carbonile α,β insaturo da parte di un anione tiolato porta alla formazione di un intermedio anionico tio-enolato che, in seguito a protonazione, fornirà l'addotto desiderato (155). In questo modo, grazie alla versatilità verso i substrati più disparati, sarà possibile la formazione di nuovi legami C-C, C-N, C-S e altri ancora (C-X) in modo semplice ed altamente efficiente.

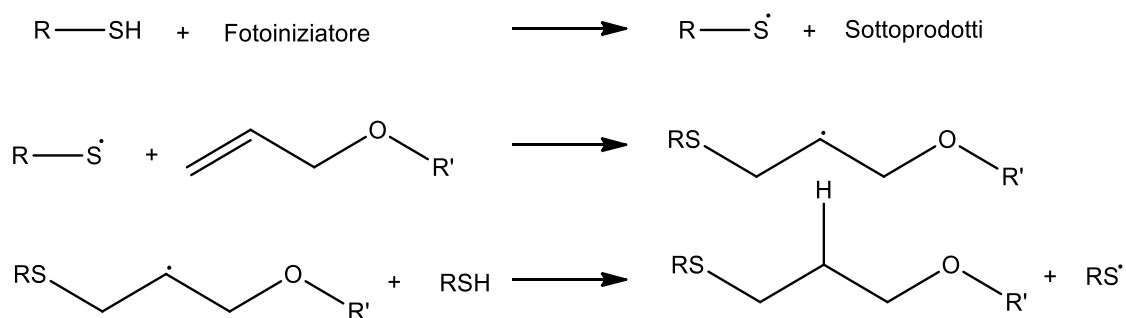
Si riporta come esempio la reazione di addizione di tio-Michael tra un tritiolo e un vinilacrilato catalizzata da un'ammina secondaria (Schema 17).



Schema 17: Addizione di tio-Michael ammino-catalizzata.

Lo Schema pone in evidenza che la reazione è altamente selettiva: l'attacco dei tre tioli avviene unicamente sul doppio legame povero di elettroni, lasciando così inalterato il doppio legame vinilico (149).

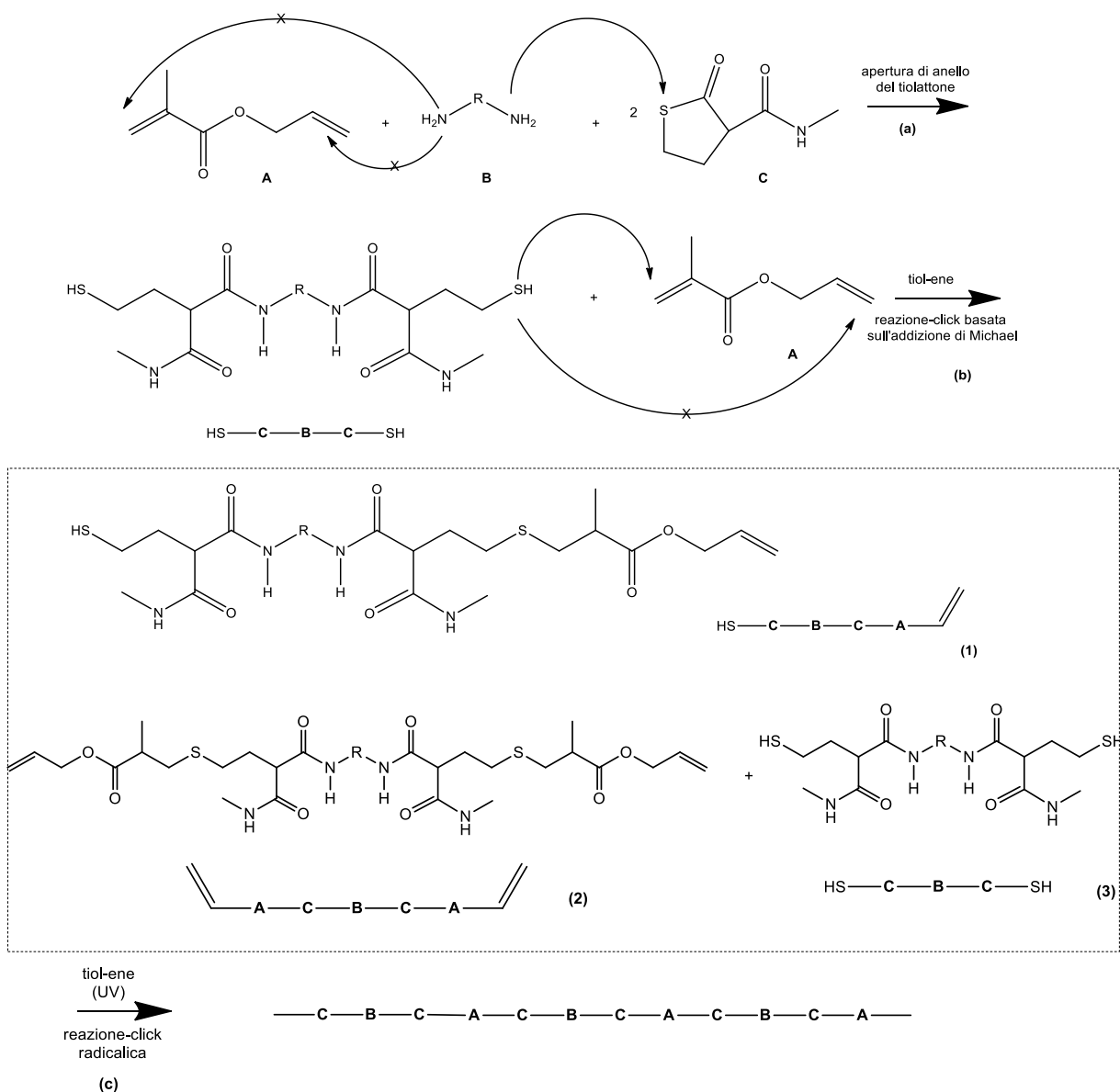
La seconda reazione (b, Schema 16) avviene invece per via foto iniziata mediante l'addizione di tioli su doppi legami *via* meccanismo radicalico; l'orientazione del prodotto obbedirà alla regola anti-Markovnikov (Schema 18) (156) (147):



Schema 18: Reazione di tiol-ene foto-indotta; il prodotto che si ottiene possiede segue la regola anti-Markovnikov.

Lo Schema 18 mostra che un protone viene strappato da un tiolo fornendo un tiol-radical. Successivamente, avviene l'addizione di questo elettrofilo sul carbonio di un gruppo α -ene creando così una nuova specie radicalica. La reazione va avanti finché non si incontrano due specie radicaliche (terminazione). Questo processo può avvenire rapidamente anche senza l'aggiunta del fotoiniziatore grazie all'efficienza della rottura del legame α -SH sotto l'esposizione dei raggi UV. Qualunque gruppo α -ene terminale, purché non stericamente impedito, può dar luogo ad una reazione foto-iniziata. I network che si formano *via* tiol-ene sono omogenei, ossia presentano stretti range di transizioni vetrose con bassi tensionamenti ("*shrinkage stress*") che trovano impiego come elastomeri, materiali fotoassorbenti e adesivi (157).

Generalmente la reazione di tiol-ene di tipo Michael è attivata da nucleofili, mentre l'altro tipo necessita solo di radiazione UV per la formazione di specie radicaliche. Uno dei primi lavori presenti in letteratura, riporta un valido esempio in cui i due tipi di reazione avvengono in maniera consequenziale (158). Nella fattispecie, la reazione che avviene prima in ordine di tempo è quella di tipo Michael, più selettiva, e, solo successivamente, si verifica quella mediata da specie radicaliche. Lo scopo è quello di ottenere polimeri aventi una sequenza in catena molto ordinata, che è una caratteristica che a tutt'oggi risulta una vera e propria sfida nel campo della sintesi di polimeri (Schema 19).



Schema 19: Sintesi di polimeri aventi sequenza ordinata usando reazione di tiol-ene.

In questo lavoro di tesi, i tioli vengono prodotti *in situ* via apertura d'anello di tiolattoni ad opera di un'ammina primaria (4,7,10-trioxa-1,13-tridecanammina). Tutti e tre i componenti si trovano contemporaneamente nello stesso sistema, ma la reazione è altamente selettiva come indicato (a, Schema 18), in quanto l'allil-metacrilato non reagisce con l'ammina senza la presenza di un opportuno catalizzatore. Simultaneamente, il tiolo così formato non reagirà con il doppio legame C-C allilico, in quanto elettron-ricco, ma preferirà attaccare il gruppo metacrilato *via* addizione di tiol-ene di tipo Michael, formando così un intermedio avente unità di tioli e il doppio legame allilico terminale (b, Schema

18). Dopo che l'apertura di anello dei tiolattoni e la conseguente reazione di addizione tiol-ene di tipo Michael sono arrivate a completezza (dimostrato con $^1\text{H-NMR}$), i tioli così ottenuti possono essere attivati tramite radiazione UV mediante fotoiniziatore per reagire con il doppio legame allilico via reazione-click tiol-ene radicalica (c, Schema 18). Poiché coesistono all'interno della miscela di reazione tre tipi di diversi intermedi, possono verificarsi due tipi di polimerizzazione: la self-polimerizzazione di 1 e la copolimerizzazione tra 2 e 3, ma in entrambi i casi si arriva alla formazione di polimeri aventi una sequenza ordinata ad alto peso molecolare (Schema 19).

2. TECNICHE SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE AVANZATA

2.1 CROMATOGRAFIA DI ESCLUSIONE STERICA (SEC)

La cromatografia di esclusione sterica (SEC) è una delle tecniche analitiche maggiormente impiegate per la determinazione della distribuzione dei pesi molecolari di polimeri sintetici, copolimeri, nanoparticelle e proteine. La tecnica è conosciuta anche come cromatografia di permeazione su gel (GPC), termine che rimane nell'uso comune ad indicare la separazione di macromolecole di sintesi con un gel poroso contenuto in colonne riempite con particelle rigide (159). La scelta di questa tecnica, rispetto ad altre (quali l'ultra-centrifugazione, la precipitazione frazionata ed altre tecniche di frazionamento), risulta vincente nella maggior parte dei casi, in quanto è piuttosto semplice ottenere un cromatogramma che si correli direttamente al peso molecolare delle macromolecole in esame.

La prima pubblicazione sulla separazione di macromolecole in base alla dimensione risale al 1959, da parte di Porath e Flodin; loro riportarono l'utilizzo di un gel di polidestrano semirigido reticolato privo di gruppi ionici per esaminare polimeri di varia natura solubili in acqua (160). Nel 1964, Moore utilizzò una fase stazionaria di polistirene reticolato per la separazione di polimeri sintetici in solventi organici (161). Dalla sua nascita ad oggi, la SEC ha vissuto un continuo sviluppo e ha visto sorgere molte applicazioni che vanno oltre la semplice determinazione della distribuzione dei pesi molecolari. Quando la SEC è accoppiata a detector avanzati, quali rivelatori viscosimetrici e con rivelatori a luce diffusa, essa permette la determinazione di parametri addizionali quali la viscosità intrinseca, il raggio idrodinamico e il grado di ramificazione (162).

Il meccanismo di separazione delle molecole adottato dalla tecnica è principalmente di tipo dimensionale. Le molecole sono separate in base alla loro dimensione (volume idrodinamico) e non in base alla loro massa molecolare. La separazione avviene in colonne riempite con particelle con una fase stazionaria formata da un copolimero stirene-divinilbenzene reticolato con pori di dimensioni controllate. Esistono colonne

caratterizzate da una fase stazionaria con una distribuzione omogenea dei pori e altre, dette “a letto misto”, che hanno una distribuzione variabile dei pori.

Un solvente organico come tetraidrofurano, diclorometano o dimetilsolfossido trasporta il campione attraverso i pori del gel. La tecnica non permette di variare la forza del solvente in quanto non prevede la competizione tra solvente e soluto sui siti della fase stazionaria. Il processo inizia mediante il flusso continuo della fase mobile attraverso il sistema ad opera di una pompa isocratica. Le analisi vengono quindi effettuate in condizioni isocratiche con velocità di flusso comprese tra 0.7 e 1.2 mL/min (nel nostro caso, esso è pari a 1 mL/min). Un opportuno degasatore on-line viene usato per eliminare ogni traccia di vapore/gas nella fluidica in maniera tale da ridurre il più possibile segnali instabili e rumore. I campioni vengono iniettati manualmente o mediante l’utilizzo di un autocampionatore. Grazie al flusso dell’eluente, le molecole del campione vengono trasportate attraverso il gel poroso. Alcune molecole, le più grandi, non saranno in grado di penetrare nei pori della fase stazionaria e rimarranno nel volume interparticellare (V_0). Queste molecole saranno quelle eluite per prime con volume di eluizione corrispondente a quello di esclusione totale. Al contrario, quelle più piccole seguiranno un percorso più lungo perché saranno in grado di permeare i pori del gel e vi rimarranno per un certo lasso di tempo (Figura 30).

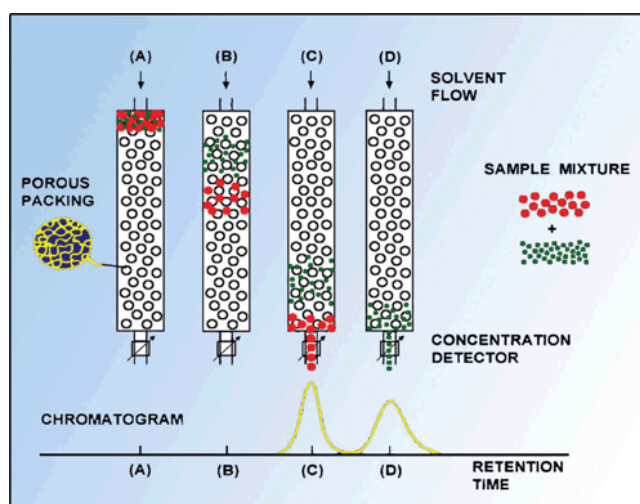


Fig.30: Meccanismo di separazione in GPC ed efficienza del processo.

Il volume di eluizione può essere definito dalla seguente equazione.

$$V_e = V_0 + V_A \quad [1]$$

dove V_A indica il volume dei pori accessibile alla macromolecola.

Analogamente alle altre tecniche cromatografiche, è possibile definire un coefficiente di ripartizione (K_{SEC}) che indica la frazione dei pori disponibile per un dato soluto:

$$K_{SEC} = \frac{V_A}{V_P} \quad [2]$$

dove V_P indica il volume dei pori.

Il volume di eluizione può essere riscritto in funzione del coefficiente di distribuzione:

$$V_e = V_0 + K_{SEC} V_P \quad [3]$$

Per $K_{SEC} = 0$, si ha la condizione di esclusione totale, in quanto il volume di eluizione corrisponde al volume interparticellare; per $K_{SEC} = 1$ si ha invece la condizione di permeazione totale. Valori del coefficiente di distribuzione maggiori di 1 indicano l'intervento di meccanismi separativi aggiuntivi rispetto a quello dimensionale, come quello di adsorbimento, di scambio ionico o di ripartizione.

Un approccio diverso al meccanismo di esclusione sterica prevede considerazioni termodinamiche, che in cromatografia governano le interazioni tra macromolecole e fase stazionaria (163). In condizioni di temperatura e pressione costanti:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad [4]$$

dove ΔH^0 e ΔS^0 sono le variazioni entalpiche ed entropiche e K è il coefficiente di ripartizione del processo di esclusione. Nell'ipotesi di un meccanismo separativo privo di interazioni specifiche, è possibile assumere che le variazioni entalpiche siano nulle. Di conseguenza è possibile scrivere:

$$K_{SEC} = \frac{e^{\Delta S^0}}{R} \quad [5]$$

L'equazione dimostra che nella cromatografia SEC la distribuzione del soluto è governata dalla variazione di entropia. Quando le molecole del soluto entrano nei pori, la mobilità diminuisce così come l'entropia. Di conseguenza, il coefficiente di distribuzione è

minore di uno e il soluto eluisce prima del fronte del solvente. In Figura 31, è stata riportata la normale disposizione adottata per i vari componenti nel caso di una cromatografia SEC.

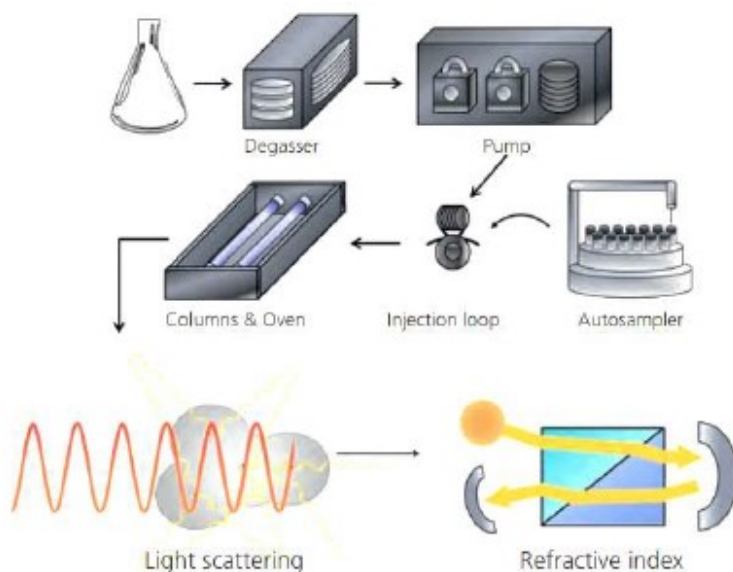


Fig.31: Configurazione strumentazione GPC/SEC.

La configurazione adottata è quella di una tradizionale cromatografia liquida. Vi sono tuttavia alcune specifiche considerazioni da fare nel momento in cui si deve mettere a punto un metodo per la caratterizzazione del peso molecolare di polimeri. Queste includono la scelta della fase mobile, la temperatura di esercizio, la distribuzione dei pori della colonna e l'intervallo di separazione della stessa, tipologie di rivelatori, metodi di calibrazione e concentrazione delle soluzioni da analizzare. In aggiunta, per assicurare una buona qualità delle analisi, bisogna considerare l'uniformità della velocità di flusso della fase mobile durante il frazionamento nonché la modalità di iniezione del campione. Di seguito verranno illustrati il funzionamento e gli aspetti teorici dei rivelatori in cromatografia di permeazione su gel.

2.1.1 Rivelatore a indice di rifrazione (RI)

Il rivelatore a indice di rifrazione (RI) è uno dei rivelatori più comuni utilizzati in ambito della cromatografia ad esclusione sterica. Si tratta di uno strumento che funziona in modalità differenziale, monitorando in continuo la differenza di indice di rifrazione tra la fase mobile (solvente puro) e l'eluato in uscita dalla colonna. La presenza di un soluto

disciolto nel solvente determina una variazione dell'indice di rifrazione che è proporzionale alla concentrazione del soluto stesso. I rivelatori a indice di rifrazione sono definiti rivelatori a concentrazione universali, in quanto la risposta strumentale dipende esclusivamente dalla concentrazione della specie in esame.

La misura è basata sulla rifrazione di un fascio di luce emesso da un diodo attraverso una cella a flusso dotata di due compartimenti. Un compartimento contiene solamente il solvente con indice di rifrazione n_0 ; l'altro contiene invece l'eluato in uscita dalla colonna con indice di rifrazione n . In Figura 32, viene riportato lo Schema di un rifrattometro differenziale.

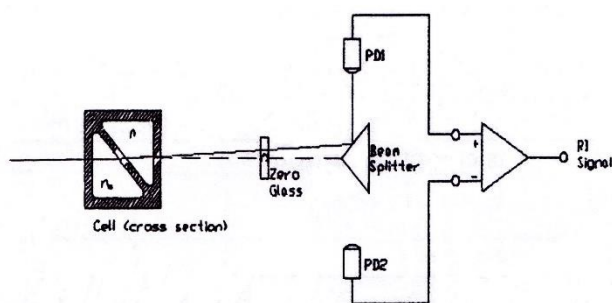


Fig.32: Schema di un rifrattometro differenziale.

Se si vuole effettuare un'analisi rigorosa bisogna tener conto del fatto che il fascio incidente è rifratto anche dalle interfacce liquido-vetro e vetro-aria. È possibile tuttavia, ricorrere ad un'analisi semplificata che consideri solamente la rifrazione data dall'interfaccia liquido-liquido (Figura 33).

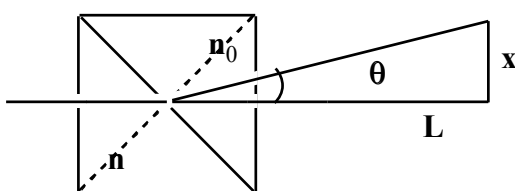


Fig.33: Visione semplificata del fenomeno di diffrazione.

Nel caso della rifrazione, è possibile applicare la legge di Snell:

$$n_0 \sin(45^\circ) = n \sin \theta = n \sin(45^\circ - \theta) \quad [6]$$

dove gli angoli sono misurati rispetto alla normale. Per piccoli angoli di deflessione è possibile introdurre la seguente approssimazione:

$$\sin(45^\circ - \theta) = \sin(45^\circ) - \tan \theta = \sin(45^\circ) - \frac{x}{L} \quad [7]$$

Combinando le due equazioni precedenti è possibile scrivere:

$$\frac{n - n_0}{n} = \frac{x}{L \sin(45^\circ)} \quad [8]$$

Si è dimostrato quindi che la variazione dell'indice di rifrazione è proporzionale alla deflessione (x) della radiazione incidente.

Nel caso del detector a indice di rifrazione è importante considerare l'incremento dell'indice di rifrazione con la concentrazione, dn/dC . Questo parametro si può ottenere costruendo un grafico che riporti in *ascissa* i valori di concentrazione del campione polimerico e in *ordinata* la relativa risposta strumentale (area del picco) in termini di variazione dell'indice di rifrazione. In Figura 34 è stato riportato un esempio nel caso del polistirene e del polibutadiene.

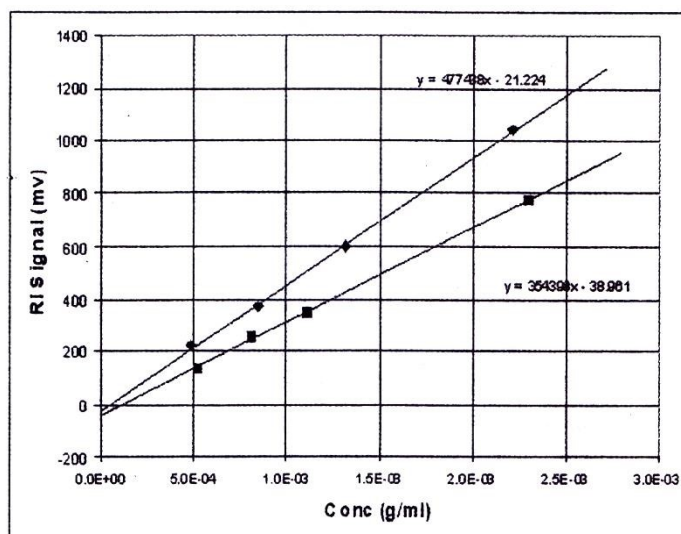


Fig.34: (●)-polibutadiene; (◆)-polistirene.

Dal grafico riportato si possono fare due importanti considerazioni. Innanzitutto si osserva che, contrariamente a quanto atteso, le rette non passano per l'origine; questo è dovuto al fatto che il solvente nel compartimento di riferimento e quello utilizzato per la preparazione dei campioni hanno una composizione leggermente diversa a causa della diversa presenza di contaminanti. In secondo luogo, risulta interessante notare che campioni diversi presentino pendenze diverse: questo significa che il segnale del detector

non è solo proporzionale alla concentrazione, ma dipende anche dalla natura chimica del campione che influenza l'indice di rifrazione. Per ottenere informazioni quantitative è necessario sempre conoscere tale parametro. Si può riscrivere l'Equazione 8 raggruppando tutte le costanti dello strumento in un unico fattore, denominato fattore di calibrazione (k) e sostituendo n con n_0 dato che i due sono comparabili per basse concentrazioni. Allora si ottiene una nuova relazione per l'intensità del segnale.

$$I = k \left(\frac{n - n_0}{n_0} \right) \quad [9]$$

La variazione dell'indice di rifrazione rispetto alla concentrazione si può esprimere come:

$$\frac{dn}{dC} = \frac{d(n - n_0)}{dC} \quad [10]$$

Combinando le due equazioni precedenti si ottiene:

$$I = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dC} \right) C \quad [11]$$

Nel caso specifico il rivelatore a indice di rifrazione è accoppiato con un sistema cromatografico, per cui il segnale è in funzione del tempo di ritenzione i -esimo:

$$I_i = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dC} \right) C_i \quad [12]$$

Il segnale prodotto dal rivelatore, per una soluzione di un polimero di concentrazione S (mg/mL) e un volume di iniezione V_j , corrisponde ad un picco (Figura 35).

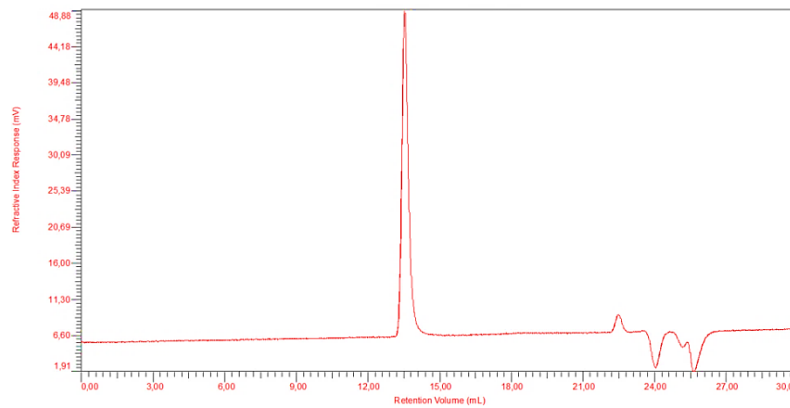


Fig.35: Segnale RI.

L'area del picco cromatografico si può esprimere come:

$$A_{RI} = \sum \Delta V I_i = \Delta V \sum I_i \quad [13]$$

dove ΔV è l'intervallo di volume di ritenzione relativo al picco cromatografico. Combinando le Equazioni 12 e 13:

$$A_{RI} = \sum \Delta V I_i = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dC} \right) \Delta V \sum C_i \quad [14]$$

Assumendo che tutta la quantità di campione iniettato dia una risposta strumentale, è possibile scrivere:

$$\Delta V \sum C_i = \sum m_i = M = SV_j \quad [15]$$

dove M è la massa totale del campione iniettato e m_i è la massa del campione relativa al tempo di ritenzione i -esimo del picco cromatografico.

Dalla pendenza della retta ottenuta riportando in grafico l'area del picco misurata per ogni concentrazione di polimero utilizzata si può ottenere il dn/dC del polimero è:

$$pendenza = \frac{A_{RI}}{S} = \frac{k}{n_0} \left(\frac{dn}{dC} \right) V_j \quad [16]$$

$$\frac{dn}{dC} = \frac{n_0 \text{ pendenza}}{k V_j} \quad [17]$$

I rivelatori a indice di rifrazione sono sistemi semplici e robusti ma sensibili a variazioni di temperatura e di flusso. Questi inconvenienti sono stati superati con l'introduzione di moderni sistemi di pompaggio.

2.1.2 Viscosimetro differenziale (DV)

Il rivelatore viscosimetrico è un rivelatore utilizzato con la cromatografia ad esclusione sterica e si trova spesso accoppiato a un detector a concentrazione. In aggiunta alla determinazione delle masse molecolari, del raggio e del volume idrodinamico e della viscosità intrinseca, il rivelatore viscosimetrico fornisce anche importanti informazioni su conformazioni e ramificazioni delle macromolecole in soluzione.

In una soluzione diluita che scorre lungo un capillare, il profilo della velocità di flusso non è lineare, bensì parabolico. Di conseguenza il campione polimerico in soluzione percepisce le diverse velocità della fase mobile a seconda della distanza dalle pareti del capillare. Questi fattori causano un aumento della resistenza all'attrito e lo scorrimento dei vari strati molecolari del soluto in soluzione, che portano ad un aumento di viscosità.

All'inizio degli anni Ottanta, il Dr. Haney inventò e commercializzò quello che oggi è diventato il comune rivelatore viscosimetrico per la cromatografia ad esclusione sterica (164). La particolare configurazione di questo rivelatore, mostrata in Figura 36, permette la misura della viscosità di una soluzione contenente il campione polimerico relativamente alla viscosità del solvente.

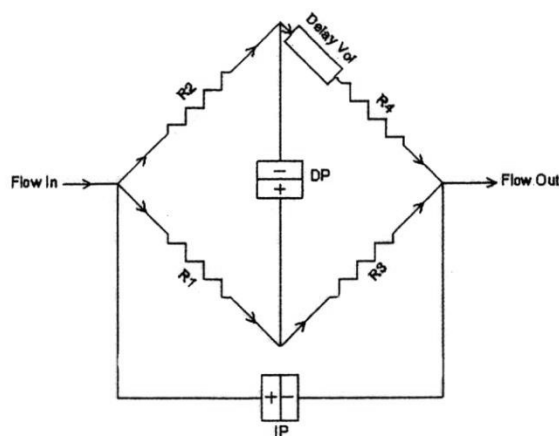


Fig.36: Schema di un viscosimetro differenziale.

La misura è possibile in quanto la soluzione e il solvente passano attraverso un sistema di quattro capillari a ponte (R1-R4) di diametro interno di circa 0,25 mm. I due percorsi di flusso sono indipendenti ma si uniscono all'ingresso e all'uscita dei due capillari. Questo assetto costituisce l'equivalente fluidico del ponte di Wheatstone, utilizzato nell'ambito di circuiti elettrici. Grazie a due trasduttori, è misurata la pressione differenziale, data dalla differenza di pressione al centro del ponte (DP) e la differenza di pressione tra l'ingresso e l'uscita del ponte (IP).

La legge di Poiseuille permette di correlare la caduta di pressione (P) attraverso il capillare alla viscosità (η) del fluido nel capillare:

$$P = \frac{8Ql\eta}{\pi r^4} \quad [18]$$

dove Q è la velocità di flusso, l e r sono rispettivamente la lunghezza e il raggio del capillare. L'equazione può essere riscritta raggruppando le costanti geometriche in un termine R , definito resistività del capillare:

$$P = RQ\eta \quad [19]$$

La particolarità del circuito risiede nella presenza di una colonna di ritardo all'inizio del capillare R4, che crea una sorta di asimmetria nel circuito. La colonna di ritardo deve avere precise caratteristiche come avere un volume interno superiore al

volume netto di eluizione della colonna e avere una resistenza al flusso trascurabile rispetto alle resistenze dei capillari.

Durante l'eluizione, il flusso derivante dalla colonna, o dagli altri detector, entra nel viscosimetro e viene diviso in parti uguali nei due rami. Il campione fluirà ugualmente nei primi capillari (R1 e R2) dei due rami, ma si comporterà diversamente nel secondo tratto. La colonna di ritardo rallenterà il flusso del campione, sicché nel capillare R4 fluirà solamente il solvente; contrariamente al capillare R3 che contiene il campione. Di conseguenza si avrà uno sbilanciamento del ponte, correlabile con la viscosità del campione come si può vedere dalle equazioni riportate di seguito.

Il segnale DP consiste nella differenza tra la caduta di pressione attraverso R₃ e la caduta di pressione attraverso R₄ con la colonna di ritardo. Questa differenza può essere espressa attraverso la legge di Poiseuille:

$$DP = Q_+R_3\eta - Q_-R_4\eta_0 \quad [20]$$

dove Q_+ è la velocità di flusso attraverso il circuito di flusso positivo e Q_- è la velocità di flusso attraverso il circuito di flusso negativo. La viscosità del campione e quella del solvente sono indicate rispettivamente da η e η_0 .

Analogamente, IP può essere espressa come:

$$\frac{IP}{2} = Q_+R_3\eta \quad [21]$$

Dividendo l'Equazione 20 con l'Equazione 21 ottiene:

$$\frac{2DP}{IP} = 1 - \frac{Q_-R_4\eta_0}{Q_+R_3\eta} \quad [22]$$

Il rapporto tra i flussi può essere calcolato in termini di resistenza per ciascun ramo del circuito:

$$\frac{Q_-}{Q_+} = \frac{R_1\eta + R_3\eta}{R_2\eta + R_4\eta_0} \quad [23]$$

È possibile assumere che le resistività dei quattro capillari siano equivalenti:

$$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 \quad [24]$$

Combinando le Equazioni 22 e 23 si ottiene:

$$\frac{2DP}{IP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} \quad [25]$$

Dato che la viscosità specifica della soluzione è definita come:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad [26]$$

dove η_{rel} è la viscosità relativa, definita come rapporto tra la viscosità della soluzione e quella del solvente. È possibile riscrivere l'Equazione 26 in modo da evidenziare la relazione tra la viscosità specifica e le differenze di pressione misurate:

$$\eta_{sp} = \frac{4 DP}{IP - 2DP} \quad [27]$$

La viscosità specifica può essere convertita in viscosità intrinseca ($[\eta]$) per soluzioni a diluizione infinita ($C \rightarrow 0$):

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad [28]$$

Verso l'inizio degli anni Quaranta Mark, Houwink e Sakurada formularono una relazione empirica che lega il peso molecolare alla viscosità intrinseca. Questa relazione è nota come equazione di Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K M^a \quad [29]$$

dove K e a sono costanti per la coppia polimero-solvente in esame ad una certa temperatura e danno informazioni a riguardo del comportamento dinamico delle molecole polimeriche in soluzione. Al fine di calcolare le due costanti, l'equazione può essere linearizzata e riscritta come segue:

$$\log[\eta] = \log K + a \log M \quad [30]$$

Il valore numerico del parametro a fornisce informazioni a riguardo della forma delle macromolecole del polimero in soluzione:

- $a < 0.5$: le catene polimeriche formano delle sfere compatte;
- $0.5 < a < 0.8$: le macromolecole si presentano in soluzione sottoforma di catene flessibili raggomitolate (flexible random coil chains);
- $a > 0.8$: le catene polimeriche sono di forma lineare rigida (rigid rod/stiff chains);
- $a = 2$: rappresenta il valore limite, le macromolecole sono paragonabili ad un'asta rigida.

La forma lineare dell'equazione di Mark-Houwink (M-H) può essere riportata in grafico ponendo in ordinata il logaritmo della viscosità intrinseca e in *ascissa* il logaritmo della massa molecolare (Figura 37).

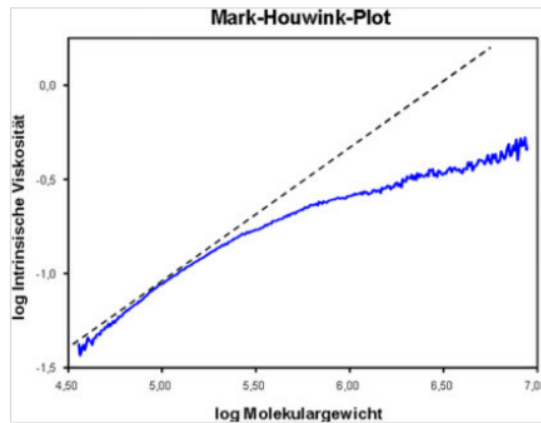


Fig.37: Grafico di Mark-Houwink.

Questo grafico permette di indagare sulla presenza di ramificazioni in un polimero. Qualitativamente, si può affermare che la deviazione dalla linearità comporta la presenza di strutture ramificate. Ponendo a confronto due molecole con uguale peso molecolare, è possibile notare che la molecola ramificata in soluzione occupa un volume più piccolo rispetto alla catena lineare. Ne consegue una diminuzione della viscosità intrinseca (IV) per un polimero ramificato (Figura 38).

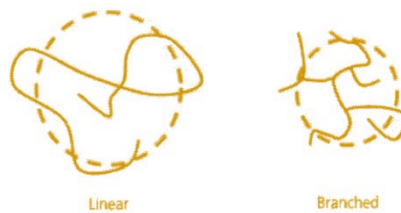


Fig.38: Confronto tra macromolecola lineare e ramificata per polimeri con lo stesso peso molecolare.

Il confronto del grafico di Mark-Houwink di un polimero con quello di uno corrispondente ma lineare permette non solo di stabilire la presenza di strutture ramificate ma anche di quantificarle. Il grado di ramificazione è calcolato con il parametro g' , dato dal rapporto tra la viscosità intrinseca del campione polimerico ramificato rispetto a quello lineare (165):

$$g' = \left(\frac{[\eta]_{M,Ramificato}}{[\eta]_{M,Lineare}} \right)^\varepsilon \quad [31]$$

dove ε è un fattore strutturale con valore medio di circa 0.75.

È possibile calcolare anche la frequenza di ramificazioni (λ) per un determinato numero di unità ripetitive (M_0):

$$\lambda = \frac{100 Br}{M_0} \quad [32]$$

dove Br rappresenta in numero di ramificazioni ogni 100 unità monomeriche.

2.1.3 Rivelatori a diffusione della luce

Il fenomeno della diffusione della luce di soluzioni diluite è uno dei metodi principali per determinare il peso assoluto di materiali polimerici e costituisce il principio di funzionamento dei rivelatori a luce diffusa. Un detector di questa categoria è costituito da una sorgente laser che produce un fascio intenso, monocromatico e ben collimato, adatto all'uso di celle di misura molto piccole. Sono presenti inoltre uno o più rivelatori a diversi angoli che misurano la luce diffusa dal campione. Quando un fascio di luce interagisce con una molecola, parte della sua energia genera un momento di dipolo temporaneo. L'energia è successivamente riemessa dalla molecola in tutte le direzioni (166). L'intensità della luce diffusa è descritta dalla seguente equazione di Rayleigh:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) \frac{1}{P_\theta} \quad [33]$$

dove C è la concentrazione del campione, θ è l'angolo di misura, M_w è il peso molecolare medio, A_2 è il secondo coefficiente del viriale, che corregge il segnale tenendo conto delle interazioni tra le macromolecole. R_θ viene chiamato fattore di Rayleigh ed è definito come l'eccesso di scattering del campione e del solvente combinati rispetto a quello del solvente soltanto. K è un gruppo di costanti dato dalla seguente relazione:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \quad [34]$$

dove λ_0 è la lunghezza d'onda del fascio monocromatico, N_A è il numero di Avogadro, n_0 è l'indice di rifrazione del solvente, dn/dC è l'incremento dell'indice di rifrazione con la concentrazione del soluto.

P_θ è il termine che definisce la dipendenza angolare della luce diffusa:

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda_0^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad [35]$$

dove R_g è il raggio di girazione della molecola in esame. Come riportato nelle precedenti equazioni (167), è possibile affermare che l'equazione di Rayleigh si correla con l'intensità della luce diffusa ad un certo angolo con una serie di fattori inclusi il peso molecolare e le dimensioni (raggio di girazione) delle molecole del campione in esame. È opportuno fare ulteriori considerazioni a riguardo della funzione di scattering P_θ , chiamata anche fattore di forma. La sua dipendenza angolare riveste un ruolo importante, che è utile per capire la relazione tra la dimensioni della particella e dell'intensità della luce diffusa. Macromolecole di piccole dimensioni, rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, si comportano come dei punti di diffusione, dando origine a una luce diffusa in modo isotropo. L'intensità della radiazione diffusa è indipendente dall'angolo di misura dell'intensità della radiazione diffusa. Invece macromolecole di grandi dimensioni danno origine a quella che viene chiamata diffusione anisotropa, cioè l'intensità della radiazione diffusa dipende quindi dall'angolo di misurazione (Figura 39).

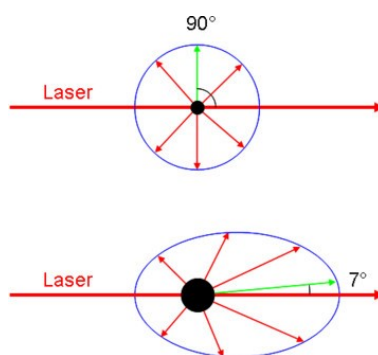


Fig.39: Fenomeno di scattering isotropo e anisotropo.

La regola generale per determinare se una molecola diffonde la luce in modo isotropico o anisotropico è la seguente: macromolecole con dimensioni (R_g) inferiori a

1/40 della lunghezza d'onda della radiazione incidente danno origine a scattering isotropo. Se si utilizza una radiazione incidente con lunghezza d'onda di 532 nm (verde), il limite massimo del raggio delle macromolecole per avere lo scattering isotropo è di 13 nm. Se si utilizzano radiazioni di lunghezza d'onda pari a 633 nm o 670 nm il limite sale rispettivamente a 15.8 e 16.8 nm (168).

È possibile rimuovere la dipendenza angolare dell'equazione di Rayleigh se si considera $\theta = 0^\circ$. Sperimentalmente risulta invece impossibile effettuare la misura della luce diffusa a 0° , perché a questi angoli è impossibile separare la luce diffusa da quella incidente e di conseguenza la misura sarebbe affetta da un grosso errore sperimentale.

I rivelatori a light scattering si differenziano proprio in base all'angolo di misura della luce diffusa. Esistono i cosiddetti rivelatori MALS (Multi Angle Light Scattering) che misurano simultaneamente l'intensità della luce diffusa a diversi angoli (Figura 40).

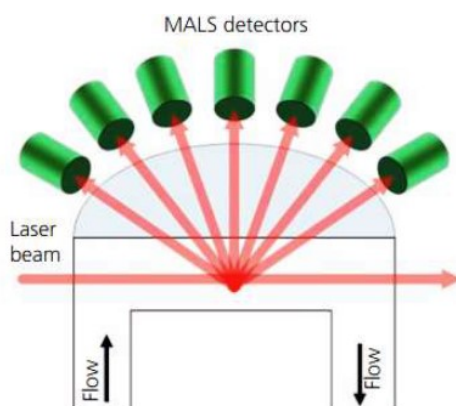


Fig.40: Rivelatori MALS.

Con questa tipologia di rivelatori, è possibile costruire un diagramma denominato Zimm's Plot (Figura 41).

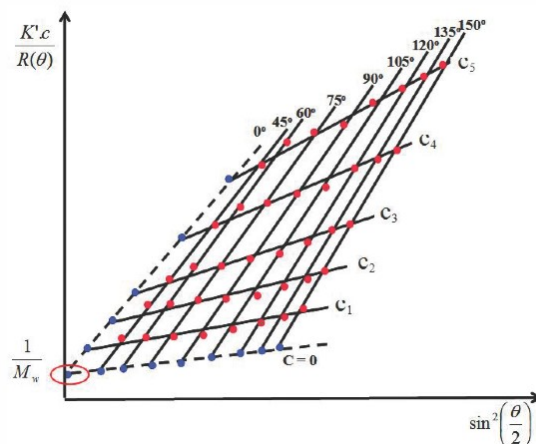


Fig.41: Zimm's Plot ottenuto tramite rivelatore MALS.

Il grafico riporta le intensità sia in funzione della concentrazione del campione, sia in funzione dell'angolo di misura della luce diffusa. Il diagramma di Zimm permette di ottenere il peso molecolare e il raggio di girazione del polimero in questione per estrapolazione a zero.

Guinier introdusse una semplificazione del diagramma di Zimm, assumendo trascurabile il valore del coefficiente del viriale (cioè $A_2=0$). L'equazione di Rayleigh si può riscrivere come:

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda_0^2} \right) \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad [36]$$

Conoscendo la concentrazione del campione ed la costante K e l'intensità ai vari angoli, si può calcolare il rapporto KC/R_θ e costruire il grafico in funzione di $\sin^2(\theta/2)$ (quello che viene chiamato Guinier Plot, Figura 42). L'intercetta della curva con l'asse delle ordinate corrisponde a $1/M_w$, mentre dalla pendenza iniziale della curva si riesce ad ottenere il raggio di girazione (R_g).

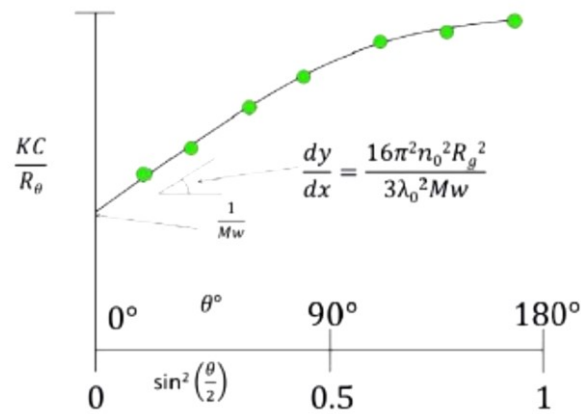


Fig.42: Guinier plot.

Il detector MALS si presenta come un detector molto versatile perché permette l'analisi anche di macromolecole di grandi dimensioni, tuttavia la cella di un detector MALS, per incorporare più angoli, deve avere un volume maggiore e ciò comporta un allargamento della banda del picco.

Esistono dei rivelatori più semplici che effettuano la misura della luce diffusa ad un solo angolo come il LALS (Low Angle Light Scattering) e il RALS (Right Angle Light Scattering). Il rivelatore LALS misura l'intensità della luce diffusa ad un angolo molto vicino allo zero. Per essere definito tale, un rivelatore LALS, deve avere un angolo di misura inferiore a 10°. Infatti i rivelatori più comuni misurano l'intensità della luce diffusa a 7° (Figura 43). Il grande vantaggio di questo rivelatore è che il valore di peso molecolare ottenuto sarà molto accurato perché si effettua la misura vicino alle condizioni ideali. Osservando lo Zimm plot, si nota infatti che la misura LALS è molto vicina all'asse delle ordinate. Con l'angolo di misura a 7°, $\sin^2(\theta/2)$ vale 0,0031 che equivale a circa 1% di errore sul peso molecolare M_w anche per molecole di grandi dimensioni (169).

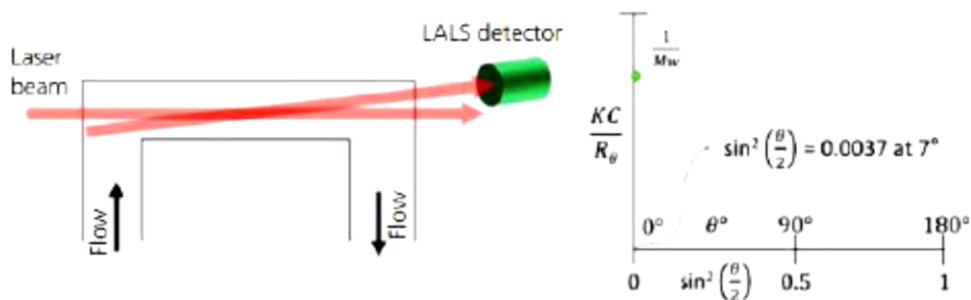


Fig.43: Detector LALS.

Sebbene la determinazione dell'intensità LALS fornisca valori più accurati per la misura di M_w , si misurano segnali rumorosi (scarsa sensibilità) che spesso non costituisce un problema per le macromolecole di grandi dimensioni, ma lo diventa per quelle di piccole dimensioni. Inoltre questo rivelatore è sensibile anche alla contaminazione, perché le particelle contaminanti sono solitamente grandi e diffondono molto bene la luce.

Il detector RALS invece misura la radiazione diffusa ad un angolo di 90° rispetto alla radiazione incidente (Figura 44). Come si può vedere dallo Zimm plot, l'intensità della luce diffusa è misurata lontano dall'asse delle ordinate e si assume che la diffusione sia isotropa. Risulta quindi essere la soluzione ideale per macromolecole piccole (cioè con raggio inferiore ai 15 nm), dove la dipendenza angolare può essere ignorata.

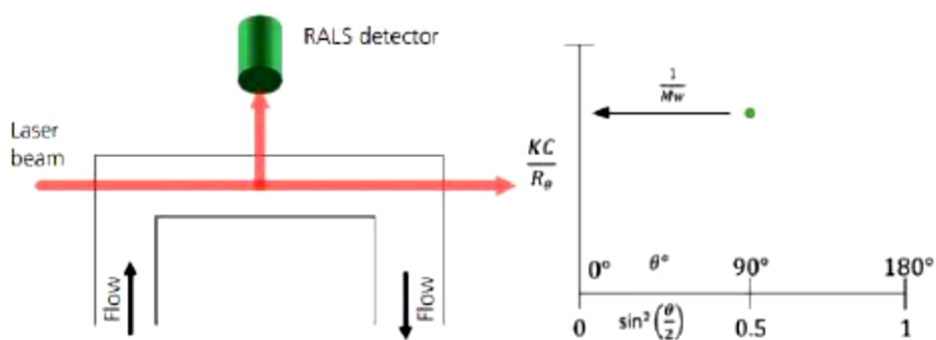


Fig.44: Detector RALS.

Questo detector risulta essere più sensibile rispetto al LALS, in quanto presenta il miglior rapporto segnale/rumore. Tuttavia esiste una limitazione data dal fatto che si assume che l'intensità della luce diffusa a 90° sia uguale a quella a 0° . È chiaro da quanto riportato finora che RALS e LALS sono detector complementari: uno ha la sensibilità per misurare la luce diffusa isotropa e l'altro permette la determinazione dei pesi molecolari di macromolecole di grandi dimensioni con un'ottima accuratezza. Per questi motivi esistono sistemi ibridi LALS/RALS (Figura 45).

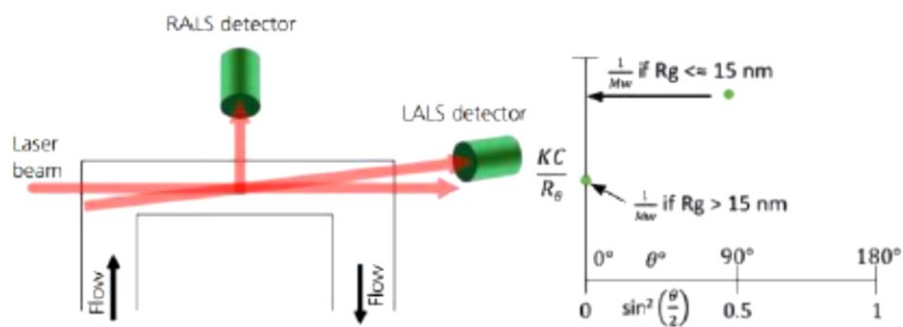


Fig.45: Detector LALS/RALS.

Per campioni con scattering anisotropo, il rapporto tra i due pesi molecolari calcolati può essere usato per stimare P_{θ} . Questo a sua volta può essere usato per stimare un valore di R_g assumendo un modello strutturale delle catene a random coil o sfera rigida.

2.2 METODI PER IL CALCOLO DEL PESO MOLECOLARE

Come riportato nella sezione precedente, il sistema cromatografico SEC può essere accoppiato a tre tipologie di rivelatori. Il metodo di analisi più avanzato viene detto a triplo detector (TD, o metodo assoluto). Questo impiega tutti e tre i rivelatori a disposizione ed è in grado di fornire una ricca quantità di dati da una singola analisi. Per capire meglio le potenzialità di questo metodo bisogna conoscere le limitazioni del metodo convenzionale e del metodo universale. Saranno quindi discusse di seguito le caratteristiche dei tre metodi impiegati in SEC definiti come: convenzionale, universale e a triplo detector (170).

2.2.1 *Metodo convenzionale*

Nella cromatografia ad esclusione sterica può essere utilizzato solamente un detector a concentrazione, come un detector a indice di rifrazione (RI) o un detector UV. Questa tecnica utilizza degli standard polimerici a bassa polidispersità disponibili commercialmente, dei quali è noto il peso molecolare. Il fine è quello di costruire una curva di calibrazione riportante in ordinata il logaritmo del peso molecolare e in *ascissa* il volume di ritenzione (Figura 46).

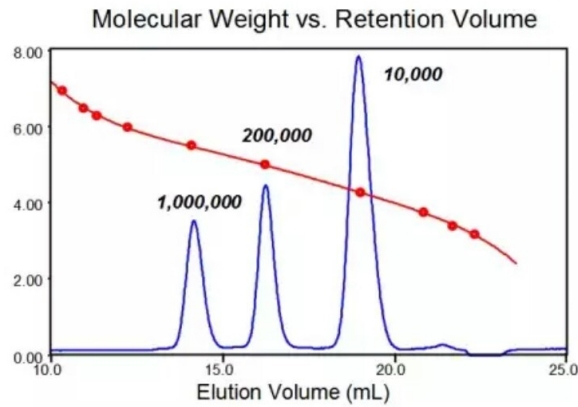


Fig.46: Curva di calibrazione convenzionale.

Il peso molecolare di un campione incognito si ottiene dividendo il picco cromatografico in settori. Il tempo di ritenzione di ciascun settore viene utilizzato per la determinazione del peso molecolare usando la curva di calibrazione. L'area di ciascun settore viene invece utilizzata per determinarne le medie statistiche dei pesi molecolari nota una certa distribuzione (Figura 47).

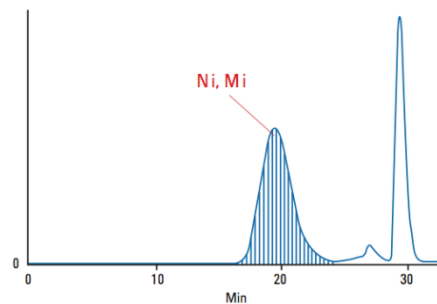


Fig.47: Picco cromatografico del campione diviso in settori per il calcolo del peso molecolare.

Avvalendosi di questo metodo si possono ottenere solamente dei valori di peso molecolare relativi al tipo di standard analizzato. È importante ricordare che la separazione cromatografica non avviene in base al peso molecolare, bensì in base alle dimensioni (volume idrodinamico). Dunque il volume idrodinamico di un polimero dipende dalla sua composizione chimica e dalla sua struttura (lineare o ramificata), per cui due polimeri differenti, aventi lo stesso peso molecolare, possono essere eluiti a tempi di ritenzione diversi con un conseguente un largo errore sulla determinazione del peso molecolare. Al contrario, se il campione non differisce chimicamente dallo standard si ottengono dei risultati accurati.

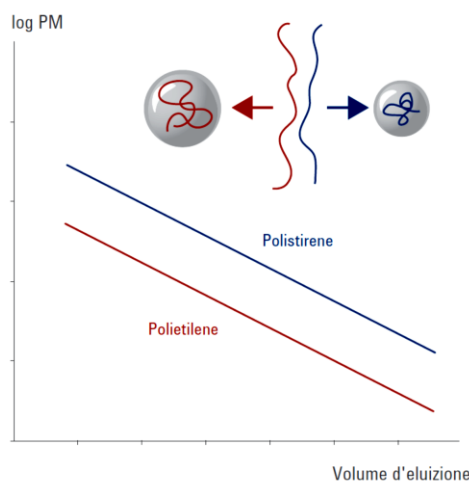


Fig.48: Polimeri con uguale peso molecolare ma diverso raggio idrodinamico.

Affinché il metodo convenzionale possa dare dei risultati accurati sono necessari molti tipi di standard a seconda della tipologia di campione da analizzare. Tuttavia questo approccio è piuttosto dispendioso in termini di tempo e di costi e nella maggior parte di casi non esistono standard monodispersi a peso molecolare noto.

2.2.2 Metodo universale

Il metodo universale prevede l'utilizzo di un secondo rivelatore oltre al detector a indice di rifrazione, che è il viscosimetro (171). Questo approccio permette di ottenere valori accurati di peso molecolare per un campione incognito, indipendentemente dalla natura chimica degli standard utilizzati per costruire la curva di calibrazione. Si assume che una certa dimensione della macromolecola in soluzione corrisponda ad un certo peso molecolare proporzionale al volume di eluizione.

Pertanto nota la viscosità intrinseca assume che è legata al peso molecolare dalla seguente relazione:

$$V_h = k M_w [\eta] \quad [36]$$

dove k è una costante mentre V_h è il volume idrodinamico della specie in soluzione (corrispondente alle dimensioni della specie stessa). La curva di calibrazione è ottenuta con una serie di standard, riportando in grafico il logaritmo del prodotto tra viscosità intrinseca e peso molecolare in funzione del volume di ritenzione (esclusione). Dato che la

separazione cromatografica è basata solamente sul volume di esclusione (e non di eluizione) della macromolecola in soluzione, la stessa curva di calibrazione può essere usata per campioni di qualunque natura chimica. Di seguito viene riportato un esempio di calibrazione con diversi standard. Si noti che l'andamento è indipendente dalla natura chimica e dalla forma delle macromolecole in soluzione rispetto a quella degli standard utilizzati (Figura 49).

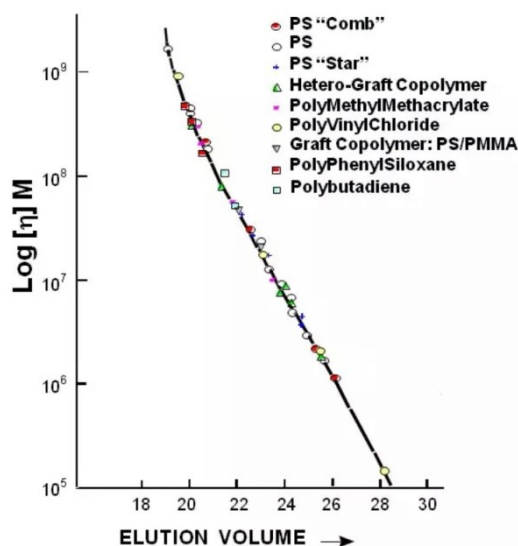


Fig.49: Curva di calibrazione universale con diversi standard.

Nel processo di separazione potrebbero essere presenti in colonna delle interazioni di tipo chimico, ma risultano comunque mediate dalla misura viscosimetrica, che tengono conto soltanto del vero volume di esclusione e non di quello di ritenzione. Questo, oltre a essere uno dei limiti della cromatografia SEC, è anche uno dei limiti del metodo universale.

2.2.3 Metodo assoluto

Questo metodo si basa su tre detector: il rivelatore a indice di rifrazione, il viscosimetro e il rivelatore a Light Scattering. Il metodo assoluto viene considerato il più avanzato nell'ambito delle analisi cromatografiche GPC. Il vantaggio consiste nell'ottenere un peso molecolare assoluto, senza ricorrere ad una curva di calibrazione della colonna. L'unico parametro che occorre conoscere è il cosiddetto dn/dC , che varia da polimero a polimero.

Quindi questo metodo non richiede un set di standard a peso molecolare noto, ma soltanto uno standard monodisperso al fine di eliminare i tempi di ritardo esistenti tra le diverse curve dei rivelatori, cioè di sincronizzare i vari segnali con lo stesso tempo di ritenzione (inter-detector delay, IDD).

2.3 MALDI-TOF PER ANALISI DI POLIMERI

Le proprietà chimico-fisiche di un polimero sono governate dalla composizione, dall'architettura molecolare e dalla distribuzione delle masse molecolari. La struttura dei materiali polimerici è direttamente correlata alle proprietà e di conseguenza agli impieghi dei materiali. La comprensione di una struttura polimerica diventa un compito non risolvibile con le tecniche di analisi comunemente utilizzate, come la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare ($^1\text{H-NMR}$), la cromatografia ad esclusione sterica (SEC) o le tecniche di analisi termica. Al fine di avere maggiori informazioni sulla struttura è possibile utilizzare la spettrometria di massa. In particolare la tecnica MALDI-TOF (matrix assisted laser desorption ionization - time of flight mass spectrometry) è di vasta applicazione per lo studio di polimeri sintetici e naturali. L'alta sensibilità (prossima alle femtomoli), la determinazione di macromolecole aventi masse molari fino a 10^6 Da, l'elevata velocità di analisi, l'accuratezza e la risoluzione dei risultati sono i vantaggi che contraddistinguono questa tecnica. La tecnica MALDI/TOF non si basa sulla rivelazione di segnali dovuti a variazioni energetiche che le sostanze subiscono durante il processo analitico (come in assorbimento o emissione) ma su segnali che derivano dai risultati di reazioni di ionizzazione e frammentazione di vario genere. Infatti il campione polimerico è prima vaporizzato e poi ionizzato. Con questi processi il campione può subire inoltre delle frammentazioni trasformandosi in ioni aventi minore massa. Gli ioni e i frammenti ionici così ottenuti, differiscono tra loro per i valori del rapporto m/z (massa/carica) e quindi diventano separabili per azione di campi elettrici e/o magnetici. Le abbondanze relative dei diversi frammenti, riportate su un diagramma in funzione dei rispettivi rapporti m/z forniscono quello che si dice uno spettro di massa (172).

Uno spettrometro di massa generalmente è costituito da una sorgente (MALDI), un analizzatore (TOF) e un rivelatore (amplificatori elettronici). In Figura 50 viene riportato lo schema dello strumento.

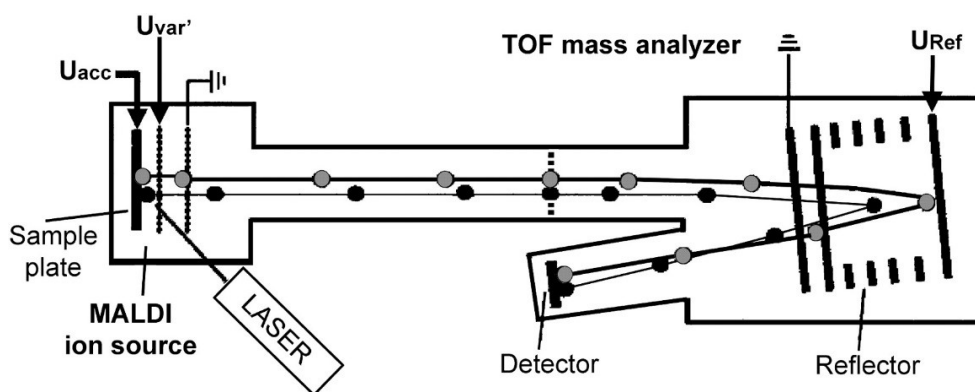


Fig.50: Schema di uno spettrometro MALDI-TOF.

Per essere analizzati i campioni devono essere portati allo stato gassoso e ionizzati. Infatti il compito della sorgente è quello di generare ioni allo stato gassoso. La sorgente di ionizzazione MALDI, sviluppata alla fine degli anni '80, si colloca tra le sorgenti di ionizzazione di tipo soft. Essa infatti permette il desorbimento del campione, minimizzando la possibilità di frammentazione.

I processi di desorbimento/ionizzazione avvengono irradiando con un laser il campione disperso in una matrice organica. Tra i laser più utilizzati troviamo quelli ad UV (ad azoto) con emissione a 337 nm e quello a Neodimio Yag (355 nm). Quando il laser colpisce in modo localizzato il sistema matrice-analita, l'energia assorbita dalla matrice causa la sublimazione del campione e la successiva formazione di molecole neutre, ioni e specie reattive. Il successivo processo di ionizzazione consiste nella cattura da parte dell'analita di ioni (H^+ , Na^+ , K^+) presenti nel campione o opportunamente aggiunti per facilitare la ionizzazione. Si formano così degli addotti carichi $[M-H]^+$ o $[M-Me]^+$ (dove Me è un catione metallico). Gli ioni macromolecolari sono allontanati dalla sorgente tramite l'applicazione di un potenziale di oltre 20 KV, che sono poi successivamente separati dall'analizzatore.

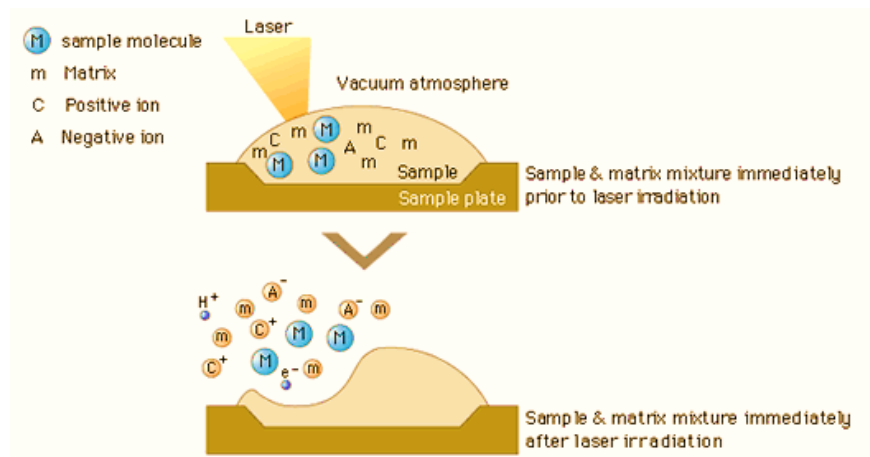


Fig.51: Schema del processo di desorbimento e ionizzazione in uso nel MALDI.

L'analizzatore accoppiato alla sorgente MALDI è il TOF, in quanto la sorgente è a impulsi, perciò non genera ioni in continuo ma una grande quantità di ioni in pochissimo tempo. Gli ioni prodotti dalla sorgente vengono accelerati da un campo elettrico (10^3 - 10^4 V) e inviati ad un tubo di volo orizzontale ad alto vuoto (10^{-7} - 10^{-8} mmHg). Gli ioni che percorrono il tubo hanno formalmente la stessa energia cinetica (Eq. 37):

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zeV \quad [37]$$

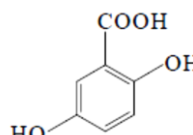
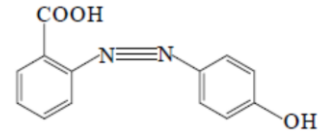
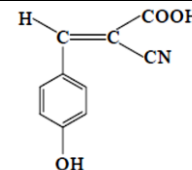
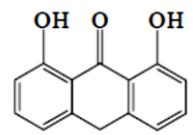
$$v = \left(\frac{2zeV}{m}\right)^{1/2} \quad [38]$$

La velocità è inversamente proporzionale alla massa; gli ioni più pesanti ossia con m/z maggiore raggiungeranno il rivelatore dopo gli ioni più leggeri.

I primi analizzatori TOF avevano risoluzione bassa, perché l'energia cinetica con cui gli ioni sono desorbiti dalla matrice dopo l'impulso del laser, si sommava a quella fornita dal campo elettrico. Ioni con la stessa massa ma con energia cinetica iniziale diversa arrivano al detector in momenti leggermente diversi. Questo allarga i picchi e diminuisce la risoluzione. La risoluzione degli attuali analizzatori TOF è invece molto buona grazie a due accorgimenti. Il primo è il reflectron, uno specchio elettrostatico che inverte la direzione degli ioni. Il reflectron ritarda gli ioni a energia cinetica maggiore (che percorrono una traiettoria più lunga al suo interno) e li fa arrivare al detector insieme a quelli ad energia cinetica minore. L'altro accorgimento è definito come "delayed extraction" (estrazione ritardata). Il campo elettrico che accelera gli ioni non è acceso

esattamente al momento dell'impulso laser, ma alcuni microsecondi più tardi. Gli ioni che hanno già una velocità elevata avranno percorso un cammino maggiore e quando il potenziale elettrostatico è acceso saranno accelerati per compiere un percorso minore. La tecnica più diffusa per la preparazione del campione è detta "dried droplet", che prevede la preparazione di una soluzione satura della matrice in un determinato solvente e della soluzione del campione nello stesso solvente. Matrice e analita vengono miscelati in rapporto molare da 100:1 a 10000:1. Un piccolo volume della miscela (0,3-2 µL) viene depositato sul target e lasciato cristallizzare lentamente all'aria.

La scelta della matrice è fondamentale per la buona riuscita dell'analisi MALDI. Una matrice ideale, oltre che possedere un elevato coefficiente di estinzione molare alla lunghezza d'onda della radiazione del laser, deve avere una buona stabilità al vuoto, una bassa tensione di vapore, un'appropriata solubilità nello stesso solvente in cui si scioglie l'analita e una buona miscibilità allo stato solido con le molecole dell'analita. La matrice è di natura organica e contiene gruppi cromofori. Le matrici comunemente utilizzate nell'analisi MALDI di polimeri sono riportate nella tabella seguente (Tabella 2):

Matrice	Struttura	PM (Da)
DHB <i>Acido 2,5 diidrossibenzoico</i>		154
HABA <i>Acido 2-(4-idrossifenilazo)-benzoico</i>		242
CHCA <i>Acido alfa-ciano-4-idrossicinnamico</i>		189
Ditranolo <i>1,8,9 trioloantracene</i>		226

Tab.2: Matrici usate nell'analisi di polimeri.

È importante sottolineare che, analizzando un polimero polidisperso con la tecnica MALDI/TOF, non è possibile ottenere dei buoni risultati a causa della scarsa risoluzione

dello spettro. Per questo motivo, è conveniente che il polimero da analizzare sia prima frazionato tramite cromatografia SEC semipreparativa, in modo da ottenere frazioni quasi monodisperse e solo dopo analizzato via MALDI.

2.4 ANALISI TERMO-GRAVIMETRICA (TGA)

La Termogravimetria è una tecnica che permette di valutare la stabilità termica dei polimeri durante il riscaldamento, misurando le variazioni della massa del campione all'aumentare della temperatura. Il campione può essere riscaldato a velocità controllata oppure può essere mantenuto a temperatura costante per un tempo prestabilito (condizione interna); è collocato all'interno di una fornace, dove la velocità di riscaldamento è controllata dal software utilizzato. Dal momento che dal riscaldamento del campione si possono sviluppare gas corrosivi o reattivi, è insufflato azoto per asportare dalla fornace i gas generati durante la pirolisi. Il campione viene posto all'interno di un crogiolo di allumina, materiale stabile chimicamente in un intervallo di temperatura compreso tra 35 e 900°C. Il segnale della TGA è ottenuto riportando la variazione relativa percentuale della massa del campione, rispetto al peso iniziale, in funzione della temperatura: usare la massa percentuale al posto di quella assoluta permette il confronto tra i termo grammi ottenuti per diversi campioni. Le curve DTG, ottenute derivando il termo gramma TGA, hanno lo scopo di misurare in modo preciso gli intervalli in cui avviene la variazione di peso. Inoltre le curve DTG sono utili per misurare la variazione della velocità di reazione a diverse velocità di riscaldamento. La temperatura del campione è stata ottenuta dalle temperature di fusione di metalli puri come lo stagno (156 °C) e lo zinco (356 °C).

La TGA utilizzata è una termobilancia METTLER TOLEDO TGA/SDTA mod. 851^e, dove il raffreddamento controllato della fornace avviene con acqua raffreddata con criostato esterno controllato da un PC interfacciato con la termobilancia. I crogioli utilizzati per le prove TGA sono in allumina e possono essere riutilizzati dopo ogni analisi TGA. L'analisi TGA è condotta su 6-10 mg di poliesteri e copoliesteri sintetizzati ed è stato utilizzato un metodo a velocità controllata, che varia la velocità di riscaldamento a seconda della perdita in peso rilevata dallo strumento (metodo Max Res) in un flusso di azoto mantenuto costante a 70 mL/min. A T=600°C avviene il cambio di gas all'interno della fornace ad opera di una elettrovalvola comandata da un pc interfacciato con la TGA, andando a sostituire il flusso di azoto con un flusso di aria (70 mL/min); in questo modo si permette lo sviluppo di reazioni di termo-ossidazione dei residui carboniosi, ottenuti nelle

condizioni di pirolisi, fino a 900°C. Alla fine di questo trattamento termico, l'eventuale presenza di un residuo (ceneri) è attribuibile alla presenza di composti metallici (ossidi) presenti nel campione analizzato.

2.5 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)

La tecnica DSC permette di misurare le variazioni della capacità termica del campione in esame, dovute a cambi di stato o a reazioni chimiche.

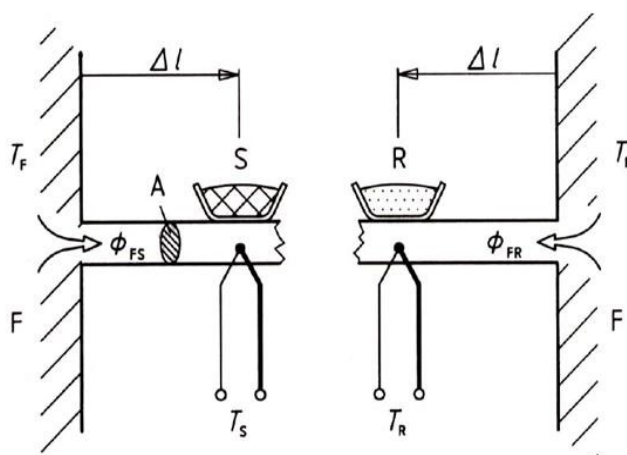


Fig.52: Schema di funzionamento di una DSC

Esistono due tipi di strumenti DSC:

1) *DSC a compensazione di potenza.*

Questo tipo di DSC lavora mantenendo uguale la temperatura del campione rispetto a quella del riferimento; due celle separate tra loro, contenenti una il campione e l'altra il riferimento, sono riscaldate mediante un circuito elettrico, e comandate da due sensori di temperatura indipendenti tra loro. Ogni variazione di temperatura nel campione o nel riferimento è compensata, immediatamente, da un aumento o da una diminuzione di flusso di calore con lo scopo di mantenere la temperatura uguale in entrambe le celle. In questo modo si misura il calore necessario per bilanciare di nuovo il sistema, equivalente all'entalpia (calore a pressione costante) fornita al campione o al riferimento applicando un trattamento termico. Integrando

perciò il flusso di calore misurato durante una transizione termica in caso di una fusione o cristallizzazione è possibile misurare l'entalpia del processo nell'intervallo di tempo in cui avviene il bilanciamento della cella del calorimetro.

2) DSC a "flusso di calore".

La determinazione delle transizioni termiche e delle relative entalpie può essere ottenuta con calorimetro differenziale a scansione (meglio noto come DTA, cioè Differential Thermal Analysis), in cui si misura la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento in presenza di una transizione termica. Il ΔT misurato è proporzionale alla capacità termica della cella del calorimetro. La determinazione della costante di proporzionalità, determinata sperimentalmente con uno standard di Indio, consente di misurare l'entalpia (ΔH) delle transizioni osservate.

Per l'analisi termica DSC sono necessari pochi mg (generalmente dai 7 ai 10 mg) dei poliesteri e copoliesteri sintetizzati per misurare le transizioni termiche presenti. Al fine di ottenere una curva DSC rappresentativa, riproducibile e confrontabile del polimero è fondamentale resettare la sua storia termica, eliminando quella precedente grazie a un preriscaldamento del campione: in questa parte dell'analisi si arriva oltre la temperatura di fusione della parte cristallina in atmosfera inerte (N_2), mantenendo questo stato per alcuni minuti e infine si raffredda lentamente, fino alla temperatura di partenza. Se il processo di cristallizzazione è lento potrebbe essere necessario attendere per un certo tempo a temperature sotto la temperatura di cristallizzazione, T_c , (ma al di sopra di quella di transizione vetrosa, T_g) per poter permettere al campione di cristallizzarsi. Solo dopo aver resettato la storia termica iniziale si può procedere con un secondo riscaldamento, in maniera tale da avere per tutti i campioni la stessa storia termica. È importante tener conto di alcuni fattori che possono influenzare il trasferimento di calore al campione:

- il posizionamento fisico del campione e del riferimento nella fornace;
- la scelta del sensore: la sua dimensione e la sua posizione;
- i materiali di costruzione della fornace.

Questi fattori influenzano, anche la forma e la dimensione dei picchi corrispondenti alle transizioni termiche. Migliore è il contatto termico del campione e del riferimento al sensore di misura (termocoppie), minore è la variazione di temperatura misurata. Un maggiore scambio di calore tra la fornace e i campioni può essere ottenuto da un flusso di gas inerte (azoto). Sigillando con un coperchio i crogioli in alluminio sia del campione e che riferimento si evitano fuoriuscite di materiale nella fornace durante la fusione; inoltre compattando il campione nel crogiolo si migliora il contatto con le pareti del contenitore,

aumentando in questo modo il contatto termico del campione con le termocoppie. Più aumenta la velocità di riscaldamento maggiore è il ritardo termico tra il campione e il sensore, con conseguente diminuzione della risoluzione. Normalmente le rampe di riscaldamento, per esperimenti di DSC, sono comprese tra 10 e 20 °C/min.

In un termogramma DSC, si osserva di solito a basse temperature la transizione vetrosa, che corrisponde ad una variazione della capacità termica del campione prima e dopo la transizione. La variazione della capacità termica ($\Delta C_p = C_{pg} - C_{ps}$), che si misura nel passaggio da uno stato vetroso (*g*) a uno stato viscoelastico (*s*) durante il riscaldamento del campione nell'intervallo della transizione vetrosa (T_g), è proporzionale alla frazione in peso della fase amorfa contenuta nel campione polimerico. La T_g inoltre dipende dal peso molecolare, dalla libertà conformazionale delle macromolecole e dalle interazioni intercatena esistenti nella fase vetrosa del solido polimerico.

I polimeri completamente amorfi (*monofasici*) non mostrano più di una transizione termica oltre la transizione vetrosa T_g , mentre miscele polimeriche, formate da due materiali polimerici amorfi, potrebbero essere presenti almeno due transizioni vetrose in caso di una non completa miscibilità. Se si analizzano invece materiali semicristallini, al di sopra della T_g è possibile osservare di solito un picco endotermico (T_m) dato dalla fusione del materiale. Poiché l'entalpia di fusione è proporzionale al contenuto della frazione cristallina presente nel polimero, l'analisi DSC si rivela utile per la sua determinazione quantitativa. La maggior parte dei polimeri semicristallini non presentano temperature di fusione oltre i 300°C; durante il raffreddamento di questi polimeri semicristallini, partendo da temperature intorno ai 300°C fino alla T_g , si osserva di solito un picco esotermico dovuta alla cristallizzazione (T_c) del materiale.

Nell'analisi di polimeri temprati, durante un successivo riscaldamento, si può osservare a 30-40°C sopra la T_g una cristallizzazione chiamata 'a freddo', la quale poi dà luogo ad una fusione a temperature superiori. Quando invece si trattano polimeri termo-indurenti il loro comportamento termico risulta essere molto diverso da quello dei polimeri semicristallini. Difatti questi polimeri termo-indurenti mostrano a bassa temperatura la transizione vetrosa dovuta ai prepolimeri (oligomeri) o ai monomeri (induritori) e a $T > T_g + 80-100^\circ\text{C}$ si può osservare un picco esotermico (entalpia di reticolazione), riconducibile alla formazione di un reticolo tridimensionale. In un secondo riscaldamento i polimeri termo-indurenti mostrano solo la transizione vetrosa, che normalmente aumenta di circa 70°-80°C rispetto a quella misurata con il riscaldamento precedente. Questa nuova transizione vetrosa misurata è definita come T_g a reticolazione completa, mentre l'entalpia

di reticolazione è utilizzata per calcolare l'effettivo grado di reticolazione, se è nota l'entalpia calcolata dalla termochimica della reazione di reticolazione, noti i pesi molecolari e le concentrazioni dei reagenti (monomeri/oligomeri). Un comportamento simile si osserva anche per la reticolazione di elastomeri indotta da reazioni radicaliche termo/foto-iniziate.

In generale si può dire che tutti i polimeri diventano rigidi e fragili al di sotto della T_g e che questa è caratterizzata da una variazione della capacità termica (C_p) in un esteso intervallo di temperature (20-300°C) per polimeri puri o non reticolati), mentre l'intervallo aumenta per miscele e per polimeri reticolati o caricati.

È possibile misurare la T_g vista in un termo gramma in diversi modi:

- T_{g_i} è la temperatura in cui si ha l'inizio della variazione della capacità termica. La T_{g_i} è molto difficile da individuare ed è poco riproducibile.
- T_{g_o} è la temperatura di 'onset' estrapolata dall'intersezione della retta tangente a $T < T_{g_i}$ e quella tangente al punto di pendenza massima del segnale DSC. Questa è una temperatura generalmente ben riproducibile.
- T_{g_m} è la temperatura corrispondente all'intersezione tra il segnale DSC e il punto di mezzo della variazione della capacità termica ($\Delta C_p/2$), determinato nell'intervallo di temperatura in cui si osserva la T_g .
- Un altro metodo per localizzare la T_g , consiste nel prendere la derivata della curva DSC. La derivata avrà un picco in corrispondenza della massima pendenza della variazione di capacità termica che accompagna la transizione vetrosa. La T_g misurata con questo metodo è sempre molto simile a T_{g_m} .

Per i polimeri termoplastici amorfi, la T_{g_o} è quella maggiormente riproducibile, in quanto definisce la temperatura in cui si osservano importanti variazioni delle proprietà strutturali del materiale, con il conseguente cambiamento delle sue prestazioni meccaniche. Molti polimeri termoplastici di largo consumo, come il PP, il PE e il PET, sono semicristallini, ossia costituiti da due fasi, una cristallina ed una amorfa. La temperatura di fusione è osservata in un ampio intervallo di temperatura, e in modo empirico la temperatura del picco attribuito al processo di fusione (T_{m_p}), è considerata come la temperatura di fusione. Dal segnale DSC è possibile calcolare l'entalpia di fusione (ΔH_f) del campione polimerico semicristallino e, qualora fosse noto il valore del ΔH_u (entalpia di fusione per lo stesso materiale completamente cristallino) si potrebbe calcolare il grado di cristallinità:

$$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100 = \text{grado di cristallinità}$$

Il grado di cristallinità di un polimero semicristallino è correlabile alle prestazioni meccaniche del materiale, come il modulo elastico, la resistenza a trazione, l'allungamento a rottura, la stabilità con la temperatura e la resistenza all'impatto. La DSC rappresenta per questo il metodo di analisi più semplice e accurato per la determinazione del grado di cristallinità.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 SINTESI DI BIOMONOMERI

3.1.1 Sintesi del monometil itaconato (MMI) (MON 1)

La reazione è stata condotta in metanolo (MeOH) in presenza di $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aggiunto in quantità pari all'1% in moli rispetto all'acido itaconico (AI). In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 2 gr di AI ($1.54 \cdot 10^{-2}$ moli), 4.4 mL di MeOH ($10.8 \cdot 10^{-2}$ moli) (rapporto molare $[\text{AI}]/[\text{MeOH}] = 1/7$) e $1.54 \cdot 10^{-4}$ moli di catalizzatore ($\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La reazione è stata posta a riflusso a 60°C per circa 7h mediante un mantello riscaldante con agitazione meccanica. Al termine della reazione, il solvente è stato eliminato a pressione ridotta a 50°C . E' stato ottenuto un solido bianco (m.p. = $58-60^\circ\text{C}$), che è stato caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ a 400 MHz in CDCl_3 .

3.1.2 Sintesi del dimetilitaconato (DMI) (MON 2)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 2 gr di AI ($1.54 \cdot 10^{-2}$ moli) in 15.5 mL di MeOH ($38.4 \cdot 10^{-2}$ moli) (rapporto molare $[\text{AI}]/[\text{MeOH}] = 1/25$). Successivamente, sono state aggiunte, goccia dopo goccia, mediante utilizzo di una buretta, $4.3 \cdot 10^{-2}$ moli di cloruro di tionile (rapporto molare $[\text{AI}]/[\text{SOCl}_2] = 1/2.8$), mantenendo il pallone chiuso e immerso in un bagno di acqua/ghiaccio. La reazione è mantenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 20h. Al termine, l'eccesso di MeOH è stato eliminato a pressione ridotta a 40°C . Il prodotto ottenuto era un liquido a temperatura ambiente (m.p. = $37-40^\circ\text{C}$), che è stato caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ a 400 MHz in CDCl_3 .

3.1.3 Sintesi del dibutilitaconato (DBI) (MON 3)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 10 gr di AI ($7.69 \cdot 10^{-2}$ moli) e 28.1 mL di 1-ButOH ($30.8 \cdot 10^{-2}$ moli) (rapporto molare [AI]/[1-ButOH] = 1/4). L'acido p-toluensolfonico è stato aggiunto in quantità pari allo 0.5% molare rispetto ad AI. La miscela è stata riscaldata a 115°C e lasciata a riflusso per 48h (per favorire l'allontanamento dell'acqua dall'ambiente di reazione e spostare così la reazione verso la formazione dei prodotti) mediante mantello riscaldante sotto agitazione. Poiché in queste condizioni è possibile separare l'acqua dall'1-ButOH a temperatura ambiente, la reazione è stata seguita misurando la quantità di acqua eliminata durante la distillazione. La miscela di reazione veniva poi lasciata raffreddare fino a 50°C per eliminare, successivamente, a pressione ridotta, l'eccesso di alcol. Il prodotto di reazione era un liquido trasparente, che è stato caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ a 400 MHz in CDCl_3 .

3.1.4 Sintesi del tri-metilol-propano-trimetilitaconato (TMP-TMMI) (MON 4)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 1 gr di MMI (MON 1) ($6.9 \cdot 10^{-3}$ moli), 310 mg di tri-metilol-propano (TMP) ($2.3 \cdot 10^{-3}$ moli), (con rapporto molare [TMP]/[MMI] = 1/3), acido p-toluen solfonico pari al 3% molare rispetto a AI. La reazione è stata mantenuta a 130°C per 5h30', temperatura alla quale sia il TMP che MMI diventano liquidi, (avendo m.p. rispettivamente di 67°C e compresa tra 58-60°C). Il prodotto ottenuto era un liquido viscoso a temperatura ambiente, che è stato caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 .

3.1.5 Sintesi del trimetilolpropanoetossilato-tri-itaconato (TMPE-TI) (MON 5)

In un pallone a tre colli, sono stati aggiunti 5.2 gr di TMP-etossilato (TMPE) ($3.04 \cdot 10^{-2}$ moli), $2.3 \cdot 10^{-3}$ moli $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (catalizzatore chemoselettivo pari al 3% rispetto alle moli di AI) e 10 gr di AI ($7.61 \cdot 10^{-2}$ moli) (in piccole aggiunte per facilitare la solubilità). Il rapporto tra $[\text{TMPE}]/[\text{AI}]$ teorico era pari a 1/3, ma sperimentalmente la quantità di AI fu diminuita fino ad avere un rapporto $[\text{TMPE}]/[\text{AI}] = 1/2.5$ per via della sua scarsa solubilità in TMPE in assenza di solvente. Mantenendo una temperatura costante pari a 130°C , mediante mantello elettrico e agitazione meccanica, dopo 4h fu ottenuto un prodotto molto viscoso e trasparente, che è stato caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 . Adottando questa procedura di sintesi, è stato possibile evitare l'uso di solventi alto-bollenti (come per es. la DMF) poi difficili da eliminare, così la reazione può essere condotta in massa. Inoltre, la reazione di esterificazione, grazie anche alla presenza del cloruro di samario come catalizzatore, è risultata chemoselettiva nei confronti del gruppo carbossilico dell'AI non coniugato (173).

3.1.6 Sintesi del pentaeritritoletossilato-tetra-itaconato (PEE-TI) (MON 6)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 6.5 gr di pentaeritritoletossilato (PEE) ($2.33 \cdot 10^{-2}$ moli), $2.3 \cdot 10^{-3}$ moli $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (catalizzatore chemoselettivo pari al 3% rispetto alle moli di AI) e 10 gr di AI ($7.69 \cdot 10^{-2}$ moli) (in piccole aggiunte) con rapporto molare $[\text{PEE}]/[\text{AI}] = 1/3.3$ a causa della sua scarsa solubilità nel pentaeritritoletossilato nelle reazioni in massa. La temperatura è stata mantenuta a 130°C mediante mantello elettrico e agitatore meccanico. Dopo 3h30' è stata ottenuto un prodotto molto viscoso e trasparente a temperatura ambiente, che è stato caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 .

3.1.7 Sintesi dell'acido mesaconico (AM) (MON 7)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 5 gr di AI ($3.843 \cdot 10^{-2}$ moli), $46.7 \cdot 10^{-2}$ moli di idrossido di potassio KOH in una soluzione acquosa al 25% (p/v) e lasciati a riflusso a una temperatura di 105°C per almeno 5h con mantello riscaldante sotto agitazione. Il prodotto di reazione è stato isolato per estrazione, aggiungendo tre volumi di etilacetato da 50 mL alla soluzione acquosa acidificata con H₂SO₄ concentrato (fino a pH=2). Gli estratti sono stati riuniti in un pallone e anidrificati con sodio solfato anidro. Dopo evaporazione a pressione ridotta del solvente, è stato ottenuto un prodotto solido polveroso e di colore bianco che è stato caratterizzato con spettroscopia ¹H-NMR in D₂O.

3.1.8 Sintesi dell'anidride itaconica (AnI) (MON 8)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una termocoppia per il controllo della temperatura e la connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati posti 1 gr di AI ($7.69 \cdot 10^{-3}$ moli), recristallizzato in acetato di etile, usando un rapporto pari a 1g in 20 mL a 80°C e seccato a pressione ridotta a 90°C per circa 8h), 1.77 mL di Boc₂O ([Boc₂O] = [AI]), 48.7 mg di MgCl₂ ($5.12 \cdot 10^{-4}$ moli) (rapporto molare MgCl₂/[Boc₂O] = 1/25) e 7.5 mL di THF 'superdry' ottenuto per distillazione in presenza di sodio metallico. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione a 40°C per circa 20h e successivamente il solvente è stato eliminato a pressione ridotta. Il work-up è consistito nell'estrazione di AnI con CHCl₃ (in cui AI è insolubile), che poi è stato successivamente eliminato a pressione ridotta a circa 70°C, ottenendo infine un solido bianco (m.p.= 68°C), caratterizzato mediante spettroscopia ¹H-NMR in CDCl₃.

3.1.9 Sintesi del "3 α -(succinoyloxy)-12 α -hydroxy-5 β -cholan-24-oic acid" (DCA-succinato) (MON 9)

In un distillatore a bolle, 10 gr di acido desossicolico (DCA) ($2.53 \cdot 10^{-2}$ moli) e 2.7 gr di anidride succinica (AnS) ($2.7 \cdot 10^{-2}$ moli) sono stati rapidamente riscaldati fino alla fusione (ca. 220°C) per evitare la sublimazione di AnS. Successivamente la miscela di reazione è stata raffreddata fino a 170°C e la reazione è continuata per 2h. Una volta raffreddato, il grezzo di reazione è stato fatto cristallizzare con 100 mL di MeOH. Il prodotto è stato recuperato mediante filtrazione ed è stato pesato; 9.9 gr (resa pari all'83%) di puro acido 3 α -(succinoyloxy)-12 α -hydroxy-5 β -cholan-24-oico è stato ottenuto, con punto di fusione di 230-232°C.

3.2 SINTESI DEI BIOPOLIESTERI

3.2.1 Sintesi del poli(1,2propilenglicole-itaconato) (OMO 1), (OMO 2)

La sintesi del poli(1,2propilenglicole-itaconato) è stata condotta in massa seguendo due differenti vie sintetiche: a) una diretta (OMO 1) tra AI e 1,2 PG; b) una per transesterificazione (OMO 2) tra DMI (MON 2) e 1,2 PG.

a) SINTESI OMO 1: in un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 4 gr di AI ($3.08 \cdot 10^{-2}$ mol) e 2.9 mL di 1,2 PG ($4 \cdot 10^{-2}$ mol) (rapporto molare [AI]/[1,2 PG] = 1/1.3). La miscela di reazione fu riscaldata fino a 140°C con mantello riscaldante sotto agitazione per favorire la dissoluzione dei due monomeri. Successivamente, la miscela di reazione fu riscaldata fino a 160°C per un tempo necessario fino a raggiungere un TAV di 100. Le modalità operative adottate per la determinazione del TAV sono quelle riportate nella norma ISO 2114 (92). Per aumentare il grado di conversione la temperatura di reazione fu aumentata fino a 190°C e la miscela di reazione fu mantenuta in queste condizioni fino a quando il numero acido raggiunse un valore inferiore a 50, corrispondente un grado di conversione p maggiore del 90%.

SINTESI *OMO 2* (b): in un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e ingresso per l'introduzione di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati aggiunti 4 gr di DMI ($2.5 \cdot 10^{-2}$ mol) e 2.4 mL di 1,2 PG ($3.3 \cdot 10^{-2}$ mol) (rapporto molare $[DMI]/[1,2 PG] = 1/1.3$). Nel caso dell' *OMO 2* è stato aggiunto alla miscela il catalizzatore zinco acetato (0.1% molare rispetto al DMI).

Il tempo di reazione fu pari a 7h per entrambe le policondensazioni.

3.2.2 Sintesi del poli(1,2propilenglicole-metilfumarato) (*OMO 3*), (*OMO 4*)

La sintesi del poli(1,2propilenglicole-metilfumarato) è stata condotta in massa usando due differenti rapporti molari tra acido mesaconico (AM) o acido metil-fumarico e 1,2 PG.

a) SINTESI *OMO 3*: in un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 3.4 mL di 1,2 PG ($4.62 \cdot 10^{-2}$ moli) e 3.76 gr di AM ($2.88 \cdot 10^{-2}$ moli) precedentemente posto a seccare a 120°C per 10' (rapporto molare $[AM]/[1,2 PG] = 1/1.6$).

b) SINTESI *OMO 4*: in un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e ingresso per l'introduzione di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati aggiunti 3.4 mL di 1,2 PG ($4.62 \cdot 10^{-2}$ moli) e 4 gr di AM ($3.07 \cdot 10^{-2}$ moli) precedentemente posto a seccare a 120°C per 10' (rapporto molare $[AM]/[1,2 PG] = 1/1.5$, ossia inferiore all'*OMO 3*).

Le condizioni di reazione per la sintesi dei due omopolimeri *OMO 3* e *OMO 4* furono le seguenti: entrambe le miscele di reazione furono lasciate sotto agitazione a 120°C per 30' per favorire la perfetta solubilizzazione dell'acido nel glicole e riscaldate fino a 150°C e così mantenute per 2h. Le reazioni di policondensazione furono entrambe seguite misurando il numero acido (TAV), con titolazione dei gruppi acidi residui presenti nella miscela di reazione (92). Dopo ca. 2h in queste condizioni fu possibile aumentare la temperatura oltre i 150°C soltanto dopo aver raggiunto valori di TAV corrispondenti ad un consumo di ca il 50% dei gruppi acidi iniziali. Per entrambe le reazioni di polimerizzazione in 3h la temperatura fu aumentata fino a 205°C per aumentare il grado di

conversione dei gruppi acidi. Dopo ca. 7 h di reazione per entrambe le reazioni di policondensazione fu raggiunto un grado di conversione maggiore del 95%. Gli omopolimeri a temperatura ambiente erano liquidi viscosi e di colore ambrato aventi buona solubilità in tetraidrofurano (THF) e CDCl_3 .

3.2.3 Sintesi del copolimero poli(1,2-propilenglicole-metilfumarato-co-succinato) (COPO 1)

In massa è stato sintetizzato un copolimero utilizzando come monomeri l'acido mesaconico (AM), l'acido succinico (AS) e l'1,2-propandiolo (1,2 PG). In un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e connessione per l'azoto per mantenere l'ambiente di reazione in atmosfera inerte, sono stati aggiunti 3.4 mL di 1,2 PG ($4.68 \cdot 10^{-2}$ moli), 1.84 gr di AS ($1.56 \cdot 10^{-2}$ moli) e 2 gr di AM ($1.56 \cdot 10^{-2}$ moli), precedentemente seccato sotto vuoto a 120°C per 10'. Il rapporto molare tra gli acidi carbossilici era equimolare, mentre il rapporto molare tra gli acidi e il glicole era pari a $([\text{AM}] + [\text{AS}])/[1,2 \text{ PG}] = 1/1.5$. La miscela di reazione fu riscaldata sotto agitazione fino a 120°C e successivamente, a 150°C . La reazione è stata seguita ogni ora con la titolazione del numero acido (TAV) dei gruppi acidi residui presenti nella miscela di reazione (92). Le condizioni sperimentali furono uguali a quelle adottate per la sintesi del corrispondente omopolimero. Il copolimero ottenuto (COPO 1) a temperatura ambiente era un liquido molto viscoso, di colore giallo e solubile in THF e in CDCl_3 . Al termine della reazione, è stato ottenuto un copoliestere con un numero acido (TAV) minore di 100 e un grado di conversione (p) pari al 93%. Il tempo totale della reazione fu di 5h30'.

3.2.4 Sintesi del poli(1,2propilenglicole-itaconato) a partire da AnI (OMO 5)

L'omopolimero OMO 5 fu ottenuto utilizzando come monomeri l'anidride itaconica (AnI), la cui sintesi è stata riportata in precedenza per il MON 8, e l'1,2 PG. In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati aggiunti 3 gr di AnI ($2.68 \cdot 10^{-2}$ moli) e 2.3 mL di 1,2 PG ($3.08 \cdot 10^{-2}$ moli) (precedentemente seccato mediante setacci molecolari 3 Å) (rapporto molare $[\text{AnI}]/[1,2$

PG] = 1/1.15). La miscela di reazione è stata riscaldata prima a 80°C per 1h sotto agitazione e poi in 4h fu raggiunta la temperatura di 160°C. Successivamente la miscela di reazione fu riscaldata fino a 190°C e ma poi mantenuta per circa 2h. L'omopolimero *OMO 5* era liquido limpido, di colore giallo e molto viscoso. La cinetica di questa reazione fu seguita con ¹H-NMR in CDCl₃ per monitorare il consumo dei doppi legami nelle catene dell' *OMO 5*. Il tempo totale di reazione fu di 7h.

3.2.5 Sintesi del poli(1,2propilenglicole-citraconato) (*OMO 6*)

In un pallone a tre colli, equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati aggiunti 3.21 mL di anidride citraconica (AnC) ($3.57 \cdot 10^{-2}$ moli) - liquida a T_{amb} (m.p.=10°C) - e 2.67 mL di 1,2 PG ($3.64 \cdot 10^{-2}$ moli) con rapporto molare [AnC]/[1,2 PG] = 1/1.02. La miscela di reazione fu riscaldata fino a 140°C e successivamente dopo 4h fino a 205 °C. La temperatura fu mantenuta a 205°C per raggiungere un alto grado di conversione (tempo totale della reazione pari a 7h). Il polimero *OMO 6* di colore giallo, limpido e molto viscoso fu caratterizzato con tecniche 1H-NMR e GPC-TD. Fu aggiunto uno stabilizzante commerciale (LOWINOX 22M46) per aumentare la stabilità termica e per evitare reazioni reticolazione.

3.2.6 Sintesi del poli (1,2propilenglicole-citraconato-co-succinato) senza cat. (*COPO 2*)

In un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione, è stato prima aggiunto AS (3.16 gr, $2.68 \cdot 10^{-2}$ moli), poi sono stati introdotti i due reattivi liquidi: 2.4 mL di An.C ($2.68 \cdot 10^{-2}$ moli) e 4 mL di 1,2 PG ($5.47 \cdot 10^{-2}$ moli) con un rapporto equimolare tra An.C e AS; con un rapporto molare [An.C + AS]/[1,2 PG] = 1/1.02. La miscela di reazione fu riscaldata inizialmente a 120°C e poi a 190°C dopo 3h30'. Con successivo riscaldamento a 205°C la miscela di reazione fu mantenuta in queste condizioni il tempo necessario per raggiungere un grado di conversione elevato dei

gruppi acidi (tempo totale di reazione 7h). Il copolimero *COPO 2* era viscoso, di colore giallo, limpido fu caratterizzato con tecniche $^1\text{H-NMR}$ e GPC-TD. Fu aggiunto al *COPO 2* uno stabilizzante commerciale (LOWINOX 22M46) per aumentare la stabilità termica e per evitare reazioni reticolazione.

3.2.7 Sintesi del poli(1,2propilenglicole-citraconato-co-succinato) con cat. (*COPO 3*)

A differenza del *COPO 2*, la sintesi del *COPO 3* è avvenuta in presenza di un catalizzatore, *N,N*-Dimetilbenzilammina (*N,N*-DMBA), necessario per ottenere la reazione di apertura dell'anello dell' AnC, con il *metodo della doppia aggiunta*.

1° aggiunta: in un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati aggiunti 3 mL di AnCitr ($3.34 \cdot 10^{-2}$ moli), 5.4 mL di 1,2 PG ($7.35 \cdot 10^{-2}$ moli) (rapporto molare $[\text{An.Citra}]/[1,2 \text{ PG}] = 1/2.22$) e il 3% molare rispetto all'anidride del catalizzatore *N,N*-DMBA. La miscela fu riscaldata fino a 100°C mediante mantello elettrico e agitatore meccanico; in circa 3h30' la temperatura fu aumentata fino a 140°C , per la durata totale di 4h30'; in seguito la temperatura fu aumentata nell'arco di 2h fino a 190°C e mantenuta tale per 1h30' (durata totale del primo stadio pari a 8 h);

2° aggiunta: la temperatura della miscela fu diminuita fino a 130°C ; in seguito, 3.94 gr di AS ($3.34 \cdot 10^{-2}$ moli) sono stati aggiunti all'ambiente di reazione (rapporto molare $[\text{AnC}]/[\text{AS}]=1/1$). Poi si è proceduto con il riscaldamento in 3h a 190°C , dopo aver inserito nel collo centrale del pallone chiuso una colonna riempita con anelli di Rashig per favorire l'allontanamento dell'acqua dall'ambiente di reazione e spostare così la reazione verso la formazione dei prodotti; per successivo riscaldamento è stata raggiunta la temperatura di 205°C e mantenuta per il tempo necessario per eliminare l'1,2 PG in eccesso (tempo di reazione del secondo stadio pari a 5h30').

Il prodotto finale *COPO 3* era un liquido viscoso color bruno che è stato caratterizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 e SEC-TD. Inoltre, questo copolimero è stato frazionato mediante SEC semipreparativa al fine di ottenere informazioni più specifiche circa l'architettura molecolare del polimero in esame e le ramificazioni al suo interno (vedi Cap.4).

3.2.8 Sintesi del poli(1,2propilenglicole-itaconato-co-isosorbidato) (COPO 4, COPO 5, COPO 6)

La sintesi di questi tre copolimeri contenenti isosorbide (Isb - m.p. = 62-63°C) è stata condotta seguendo differenti condizioni sperimentali: con le sintesi **(a)** e **(b)**, rispettivamente per i copolimeri *COPO 4* e *COPO 5*, è stato adottato il metodo della doppia aggiunta, invece con la sintesi **(c)** per il *COPO 6* è stato seguito il metodo convenzionale o della singola aggiunta.

Metodo della doppia aggiunta (sintesi (a) e (b))

(a) COPO 4 - 1° aggiunta: La reazione del prepolimero è stata condotta in un pallone a tre colli, munito di una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione, qui sono stati aggiunti 8.86 gr di AI ($6.8 \cdot 10^{-2}$ moli) e 2.5 mL di 1,2 PG ($3.4 \cdot 10^{-2}$ moli) (rapporto molare [1,2 PG]/[AI] = 1/2). La temperatura iniziale è stata impostata a 120°C mediante mantello elettrico e agitazione meccanica; dopo 30' la temperatura è stata aumentata di 20°C e dopo un'altra ora ancora di altri 20°C. Solo a questo punto si è osservato una dissoluzione completa dell'AI nel glicole. Quindi, dopo 2h, la miscela è stata portata a 180°C; dopo 4h, si è arrivati a 190°C per spingere la reazione verso la formazione dei prodotti mediante eliminazione dell'acqua attraverso la colonna di distillazione. Questa temperatura è stata mantenuta per un'altra ora (tempo di reazione del primo stadio pari a 5h) fino a quando il TAV misurato secondo *NORMATIVA ISO 2114 (92)* è risultato corrispondente ad un grado di conversione $p \geq 50\%$.

(a) COPO 4 - 2° aggiunta: la temperatura della miscela è stata diminuita fino a 120°C; in seguito, 4.97 gr di Isb ($3.4 \cdot 10^{-2}$ moli) sono stati aggiunti all'ambiente di reazione, con un rapporto equimolare tra Isb e 1,2 PG. È stato aggiunto il catalizzatore $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in quantità molare pari a 0.3% rispetto a quest'ultimo glicole. Poi si è proceduto con il riscaldamento, seguendo gli stessi step visti precedentemente. L'unica differenza è che in questo caso è stata raggiunta la temperatura di 205°C e mantenuta per il tempo necessario per eliminare i glicoli in eccesso (tempo di reazione del secondo stadio pari a 5h45'). Il prodotto finale *COPO 4* era un liquido viscoso color bruno che poi è stato caratterizzato mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ e SEC-TD.

(b) COPO 5 - 1° aggiunta: La reazione del prepolimero è stata condotta in un pallone a tre colli, munito di una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione; qui sono stati aggiunti 6 gr di AI ($4.61 \cdot 10^{-2}$ moli) e 3.37 gr di Isb ($2.3 \cdot 10^{-2}$ moli) (rapporto molare $[Isb]/[AI] = 1/2$). È stato aggiunto il catalizzatore $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ in quantità molare pari a 0.3% rispetto al glicole. La reazione fu condotta in ca. 5h con le stesse modalità adottate per la prima aggiunta nella sintesi del *COPO 4* (dunque, fino a raggiungere un grado di conversione $\geq 50\%$).

(b) COPO 5 - 2° aggiunta: la temperatura della miscela è stata diminuita fino a $120^\circ C$; in seguito, 1.7 mL di 1,2 PG ($2.3 \cdot 10^{-2}$ moli) sono stati aggiunti all'ambiente di reazione, con un rapporto equimolare tra Isb e 1,2 PG. Successivamente la reazione è stata condotta utilizzando le stesse condizioni di quelle descritte per la seconda aggiunta del *COPO4* (tempo di reazione del secondo stadio pari a 6h). Il *COPO 5* era un liquido viscoso di color bruno che fu caratterizzato mediante spettroscopia ^1H-NMR e GPC-TD.

(c) COPO 6 - unico stadio (COPO 6): in un pallone a tre colli, munito di una colonna di distillazione riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e flusso di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati aggiunti prima i due glicoli, ossia 2 mL di 1,2 PG ($2.72 \cdot 10^{-2}$ moli) e 3.98 gr di Isosorbide ($2.72 \cdot 10^{-2}$ moli), in rapporto equimolare. Dopo che l'Isb è risultato completamente disciolto nell'1,2 PG, alla miscela sono stati aggiunti 7.08 gr di AI ($5.44 \cdot 10^{-2}$ moli) assieme al catalizzatore $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ in quantità molare pari a 0.3% rispetto al glicole meno reattivo, ossia Isb. Le condizioni sperimentali adottate erano simili a quelle viste in precedenza (tempo di reazione totale pari a 6h). Il prodotto finale *COPO 6* era un liquido viscoso color bruno che poi è stato caratterizzato mediante spettroscopia ^1H-NMR e SEC-TD.

3.2.9 Sintesi del (1,2propilenglicol-succinato-co-deossicolicosuccinato) (COPO 7)

In un pallone a tre colli equipaggiato con una colonna riempita con anelli di Rashig, termocoppia per il controllo della temperatura e ingresso per l'introduzione di azoto nell'ambiente di reazione, sono stati introdotti a pressione atmosferica 775 mg di AS ($6.56 \cdot 10^{-3}$ moli) e 2.41 mL di 1,2 PG ($3.28 \cdot 10^{-2}$ moli). Inizialmente il sistema fu scaldato a $130^\circ C$ tramite un mantello elettrico dotato di agitazione meccanica per ottenere la completa

dissoluzione di AS nel glicole. Successivamente, è stata aggiunta alla miscela una quantità equimolare di acido 3 α -(succinoyloxy)-12 α -hydroxy-5 β -cholan-24-oico – DCA Succ (3.22 gr, $6.56 \cdot 10^{-3}$ moli) (rapporto molare [DCA Succ + AS]/[1,2 PG] = 1/2.5). La temperatura è stata aumentata progressivamente da 140°C a 190°C. La reazione è stata seguita tramite TAV (92): quando il grado di conversione $p = 79\%$ fu raggiunto, il processo fu stoppato (tempo di reazione totale pari a 5h). Questo copolimero è stato frazionato mediante SEC-semipreparativa in 9 frazioni, le quali sono state analizzate sia per via spettroscopica ($^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$) che via MALDI-TOF (le più significative).

3.3 CONDIZIONI SPERIMENTALI PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI BIOMONOMERI E BIOPOLIESTERI SINTETIZZATI

3.3.1 *Condizioni sperimentali per il metodo SEC (TD e Semipreparativa)*

I polimeri e alcuni dei monomeri sintetizzati in questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati con cromatografia ad esclusione sterica (SEC, Size Exclusion Chromatography).

Il sistema di separazione consiste in due colonne cromatografiche poste in serie. Le colonne sono alloggiare in un fornetto (Mod. Waters Column Heater Module) che permette di mantenere una temperatura costante di 35°C. Le colonne sono riempite di una fase stazionaria di stirene-divinilbenzene e presentano le seguenti caratteristiche tecniche:

- PL gel Analytical Resipore (Agilent Technologies): lunghezza di 300 mm, ID colonna di 7.5 mm, dimensione delle particelle di 3 μm , range operativo fino a $5 \cdot 10^5$ Da;
- TOSOHO G 2500 HHR: lunghezza di 300 mm, ID colonna di 7.5 mm, dimensione delle particelle di 5 μm , limite di esclusione di $2 \cdot 10^4$ Da.

L'eluente scelto è stato il THF di grado HPLC ($\geq 99.9\%$), che viene fatto fluire da una pompa Mod. KNAUER HPLC PUMP K-501. Il flusso utilizzato per le analisi era di 1 mL/min e la pressione di 80 bar. In uscita dalla colonna, il flusso dell'eluente veniva separato in due rami, dove uno di essi raggiungeva il rivelatore a indice di rifrazione (RI,

Mod. KNAUER RI Detector 2300), mentre l'altro raggiungeva il viscosimetro differenziale (DP), il LALS e il RALS (Mod. Viscotek 270 DUAL DETECTOR, Malvern Company) posti in serie.

I campioni venivano iniettati manualmente tramite l'utilizzo di una siringa Hamilton munita di filtro in PTFE con pori da 0.45 μm . L'iniettore era costituito da una valvola Rheodyne a sei vie munita con loop da 50 μL . I monomeri, i poliesteri e copoliesteri sono stati analizzati con SEC-TD con metodo assoluto che utilizza i detector a indice di rifrazione, viscosimetro differenziale e a luce di diffusa (90° e 7°). Le curve di distribuzione dei pesi molecolari sono stati ottenuti per elaborazione dei picchi cromatografici dei diversi rivelatori con il software Omniseq v 4.6.

Per alcuni polimeri è stata applicata la cromatografia semipreparativa con lo scopo di ottenere n frazioni monodisperse. La SEC semipreparativa consisteva in un cromatografo SEC con una fase mobile eluita con una pompa (Mod. Waters 1525 Binary HPLC Pump) ad una velocità di flusso di 8 mL/min, diclorometano di grado HPLC ($\geq 99.8\%$) come eluente, una colonna (Mod. Agilent semiprep) con lunghezza di 300 mm e un diametro di 25 mm avente una fase stazionaria di stirene-divinilbenzene con particelle di diametro di 500 Å (tali caratteristiche permettono di separare resine con pesi molecolari compresi tra 500 Da e $2.5 \cdot 10^4$ Da). All'uscita della colonna è stato posto un rivelatore a indice di rifrazione (Mod. KNAUER RI Detector 2300). Il frazionamento è avvenuto partendo da soluzioni di circa 20 mg/mL in diclorometano iniettata in colonna con una valvola Rheodyne a sei vie con loop da 1 mL tramite l'utilizzo di una siringa di vetro da 2.5 mL munita di filtro in PTFE con pori da 0.45 μm . Le condizioni operative per il frazionamento sono state ottenute con una prima iniezione al fine di osservare il picco cromatografico e l'intervallo dei tempi di ritenzione. In base alla larghezza del picco cromatografico l'operatore è stato in grado di stabilire il numero totale di frazioni in cui sarebbe stato necessario suddividere il picco, frazioni che venivano raccolte in apposite provette - numerate da 1 a n - dal raccogliatore di frazioni (Mod. Waters Fraction Collector III) opportunamente programmato (l'operatore sceglieva il tempo di attesa, il numero totale di frazioni e la durata in secondi di ogni singola raccolta). Al fine di ottenere frazioni il più possibile monodisperse, è stato stabilito che era utile raccogliere una frazione ogni 20 sec. È importante, inoltre, sottolineare che per la buona riuscita del frazionamento era molto importante che la pressione, di ca 518 psi in ingresso della colonna, rimanesse costante durante tutto il periodo del frazionamento.

Le frazioni raccolte nelle provette sono state poi riversate in corrispondenti palloni numerati, il cui solvente è stato rimosso a pressione ridotta. Successivamente, ogni frazione è stata caratterizzata con SEC-TD (con metodo assoluto e/o universale - nel caso di bassi pesi molecolari) e con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$.

3.3.2 Calcolo del TAV secondo NORMATIVA ISO 2114

Le reazioni di policondensazione sono state seguite mediante il calcolo del numero acido residuo, corrispondente al numero di mg di KOH necessari a neutralizzare 1 gr di polimero (o meglio tutti i gruppi carbossilici terminali formatesi nel polimero e liberi non ancora reagiti), seguendo il metodo B della normativa (92), utilizzata nel caso delle resine poliesteri insature. Il metodo richiede una miscela di solventi in precise proporzioni: 400 mL di piridina anidra (contenente meno dello 0.05% in massa di acqua), 750 mL di metil-etil-chetone (MEK) anidro (contenente meno dello 0.01% di acqua) e 50 mL di acqua. Come soluzione titolante è stata preparata, come richiesto dalla Normativa, una soluzione 0.1 M di KOH in metanolo e come indicatore, invece, una soluzione all'1% di fenolftaleina in etanolo.

La procedura generale è stata la seguente: in un becker venivano aggiunti circa 350 mg di poliesteri (prelevati dalla miscela di reazione ad un certo tempo t) e 20 mL della miscela dei solventi (piridina-MEK-acqua). Dopo l'avvenuta dissoluzione del poliesteri mediante agitazione, si aggiungevano tre gocce della soluzione di fenolftaleina. In seguito, si procedeva con la titolazione mediante la soluzione di KOH 0.1 M. Per calcolare il numero acido residuo (*total acid value*, TAV) si è applicata la seguente formula:

$$TAV_t = \frac{56.1(V_1 - V_2)C}{m_1}$$

dove 56.1 è il peso molecolare in g/mol del KOH, V_1 è il volume di soluzione titolante usato per neutralizzare la soluzione contenente di resina, V_2 è il volume di soluzione titolante precedente determinato nella miscela dei solventi usati come riferimento (bianco), C è la concentrazione molare della soluzione titolante di KOH (nel

caso specifico 0.1 M) e m_I è la massa espressa in grammi della resina pesata (è consigliato attenersi il più possibile al valore espresso dalla normativa). Dal valore del TAV è stato possibile dedurre il grado di conversione p mediante l'utilizzo di questa formula:

$$p = \frac{TAV_0 - TAV_t}{TAV_0}$$

Questo metodo diventa difficilmente applicabile con le anidridi, poiché erano necessari almeno 20' di agitazione nel solvente piridina-MEK-acqua per ottenere l'apertura dell'anello prima di procedere con la titolazione (a volte anche insufficienti, come nel caso dell' AnC (la forma più stabile delle anidridi utilizzate durante il lavoro di tesi).

3.3.3 Condizioni sperimentali in DSC

Reazioni termo-indotte

Alcuni polimeri sintetizzati in questo lavoro di tesi (*OMO 1*, *COPO 5 - I stadio*) sono stati testati in reazioni di reticolazione sfruttando i metodi attualmente conosciuti per la "thiol-ene reactions" (149). Si sono eseguite reazioni sia termo-iniziate che foto-iniziate.

Le reazioni termo-iniziate sono state eseguite utilizzando un calorimetro differenziale a scansione (DSC) della TA (DSC Q 2000), precedentemente calibrato con standard di Indio puri. I termogrammi sono stati elaborati utilizzando il software Universal Analysis. Le analisi sono state effettuate sia mediante scansioni in temperatura sia in isoterma (metodo preferito in ambito industriale); il trattamento termico in scansione di temperatura a cui è stato sottoposto il campione era il seguente:

- I Riscaldamento: da -70 a 200°C a 10°C min⁻¹
- Raffreddamento: da 200 a -70°C a 10°C min⁻¹
- II Riscaldamento: da -70 a 200°C a 10°C min⁻¹

La temperatura limite di riscaldamento è stata ottimizzata caso per caso; a volte è stato necessario aumentarla nel momento in cui era evidente che l'evento termico di

reticolazione non fosse arrivato a completezza in quell'intervallo prestabilito. L'atmosfera è stata mantenuta inerte da un flusso di N_2 costante di 50 ml min^{-1} . Per quanto riguarda le scansioni in isoterma, è stata prima eseguita una scansione in temperatura del campione per annotare la temperatura alla quale iniziava il processo di reticolazione, e in seguito si è prestabilito un programma di temperatura come quello riportato di seguito:

- Isoterma di temperatura: 95°C per 120 min
- Raffreddamento: da 95°C a -70°C a $10^\circ\text{C min}^{-1}$
- Il Riscaldamento: da -70 a 250°C a $10^\circ\text{C min}^{-1}$

Anche in questo caso gli intervalli di temperatura e tempo sono stati ottimizzati in tempo reale, per ottenere dati il più possibile accurati. Il raffreddamento e successivo riscaldamento in temperatura erano necessari per verificare che la reticolazione fosse completata; in tal caso, non sarebbero comparsi picchi esotermici nella curva del II riscaldamento.

Le miscele sono state preparate utilizzando diversi rapporti tra il polimero avente l'insaturazione (*OMO 1*, *COPO 5 – 1° aggiunta*) e l'agente reticolante. A tal proposito, la scelta è ricaduta su un monomero tetrafunzionale, il pentaeritritolo-tetrakis(3-mercaptopropionato) (PTKMP), avente quattro funzionalità di tipo $-SH$ (Figura 53).

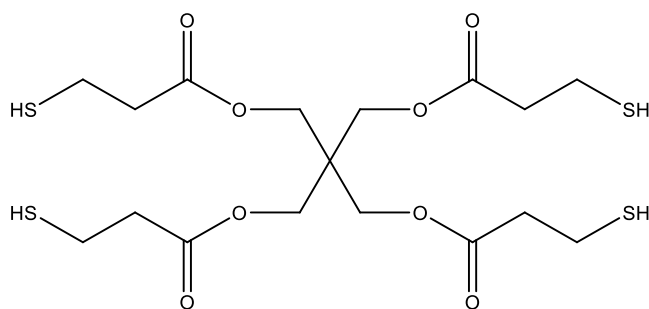
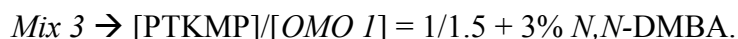
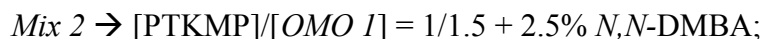
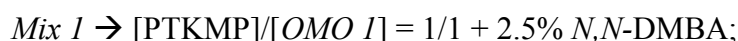


Fig.53: Agente reticolante pentaeritritolo-tetrakis-3-mercaptopropionato (PTKMP).

Inoltre, poiché le reticolazioni terminizzate sono basate su addizioni di tipo Michael (149), è risultato necessario aggiungere una base in grado di strappare i quattro protoni dei gruppi $-SH$ del PTKMP; a questo scopo è stata scelta un'ammina terziaria, la *N,N*-dimetilbenzilammina (*N,N*-DMBA).

Sono state preparate tre miscele per studiare le reazioni di reticolazione termoiniziate ottimizzando i rapporti stechiometrici nella miscela dei poliesteri insaturi rispetto al PTKMP con catalizzatore *N,N*-DMBA in % in peso variabile rispetto al PTKMP:



Nei Mix 2 e 3 vi è un eccesso di *OMO 1*, poiché in questo polimero è stato stimato da precedenti studi un consumo del doppio legame intorno al 30%. Dalla reazione di reticolazione l'entalpia teorica di reticolazione era di 131J/g (vedi dopo, Cap. 4).

Per alcune prove è stato necessario aggiungere un opportuno diluente reattivo, il 2-idrossietil-acrilato per diminuire la viscosità della miscela (HEA) (Figura 54)

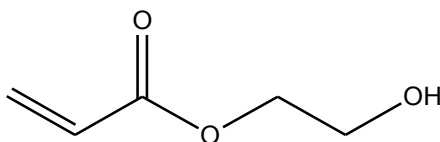


Fig.54: Diluente reattivo HEA.



Si può notare come, pur mantenendo un rapporto pari a 1/1.5 tra il reagente reticolante PTKMP e la frazione nella miscela contenente l'insaturazione, la concentrazione in soluzione di *OMO 1* è stata diminuita rispetto alle prove precedenti; ciò è stato possibile mediante l'aggiunta di HEA che ha lo scopo di diminuire la viscosità all'interno della miscela e di facilitare la formazione del network.

Successive prove di reticolazione sono state effettuate utilizzando al posto dell'*OMO 1*, il *COPO 5 - 1° aggiunta*. Le reticolazioni sono avvenute in scansione di temperatura secondo le stesse modalità riportate in precedenza. La scarsa solubilità dei polimeri in miscela ha reso necessario l'aggiunta di un eccesso di diluente reattivo HEA affinché la miscela risultasse omogenea. Di seguito si riportano le composizioni delle 3 miscele preparate:

Mix 5 → [PTKMP]/([30% COPO 5- I stadio]+[70% HEA]) = 1/1.5 + 6% N,N-DMBA.

Mix 6 → [PTKMP]/([50% COPO 5- I stadio]+[50% HEA]) = 1/1.5 + 6% N,N-DMBA.

Qui di seguito è indicata una tabella riassuntiva con le miscele preparate e le condizioni sperimentali adoperate (Tabella 3):

Miscele preparate	COMPOSIZIONE % ¹					CONDIZIONI ⁷
	PTKMP ²	OMO I ³	HEA ⁴	COPO 5 1°AGGIUNTA ⁵	N,N-DMBA(%) ⁶	
MIX 1	58.2	41.8	-	-	2.5	A ⁸
MIX 2	67.6	32.4	-	-	2.5	A ⁸
MIX 3	67.6	32.4	-	-	3	A ⁸ , B ⁹ , C ¹⁰ , D ¹¹
MIX 4	46	32.4	21.6	-	6	A ⁸ , D ¹¹
MIX 5	1	-	1.5 (30% COPO 5 + 70% HEA)		6	A ⁸
MIX 6	1	-	1.5 (50% COPO 5 + 50% HEA)		6	A ⁸

¹Rapporti in peso; ²Agente reticolante costituito da 4 -SH; ³Omolimero AI+1,2 PG; ⁴Diluyente reattivo (2-idrossietil-acrilato); ⁵Monomero AI+Isosorbide; ⁶% in peso dell'ammina terziaria rispetto al PTKMP (tio-Michael); ⁷Condizioni sperimentali con cui è stato programmato lo strumento DSC;

⁸A: I Riscaldamento, Raffreddamento, II Riscaldamento: da -70 a 200°C a 10°C min⁻¹ e viceversa;

⁹B: Isoterma a 80°C + Raffreddamento da 80 a -70°C + Riscaldamento da -70 a 200°C;

¹⁰C: Isoterma a 95°C + Raffreddamento da 95 a -70°C + Riscaldamento da -70 a 200°C;

¹¹D: Isoterma a 120°C + Raffreddamento da 95 a -70°C + Riscaldamento da -70 a 200°C.

Tab.3: Tabella riassuntiva delle miscele preparate con le relative composizioni e condizioni sperimentali.

Reazioni foto-indotte

Le reticolazioni fotoiniziate sono state eseguite utilizzando un forno industriale della Elmag come riportato in figura 55.



Fig. 55: Strumentazione per fotopolimerizzazione.

Il forno era equipaggiato con due lampade a Hg, la miscela era applicata per spalmatura su una lastra in vetro utilizzando un apposito applicatore in modo da avere uno spessore del film (liquido) di ca 3 mils (1 mils = 25.4 μm). La reazione di fotopolimerizzazione avveniva ponendo la lastra di vetro su un nastro trasportatore che avanzava con una velocità di 6m/min. La potenza delle lampade a Hg era pari a 200W/cm. Nella Tabella 4 sono stati riportati i valori delle dosi e dell'irradianza nei vari intervalli di emissione delle lampade usate durante le prove di fotopolimerizzazione.

	UV A*	UV B*	UV C*	UV V*
Dose (mJ/cm^2)	467	578	116	310
Irradianza (mW/cm^2)	347	429	82	182
*Dati ottenuti con misura diretta mediante radiometro.				

Tab.4: Specifiche di dose e irradianza.

L'intervallo di emissione in lunghezze d'onda delle lampade a Hg è compreso tra 250 e 440 nm, dove assorbe il fotoiniziatore scelto.

Miscela UV-1: Questa miscela è stata preparata sostituendo l'ammina *N,N*-DMBA con il 5% in peso di un fotoiniziatore. Come fotoiniziatore è stato utilizzato il 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA) con nome commerciale IRGACURE 651 (BASF) avente un massimo di assorbimento a 360 nm (vedi Figura 56).

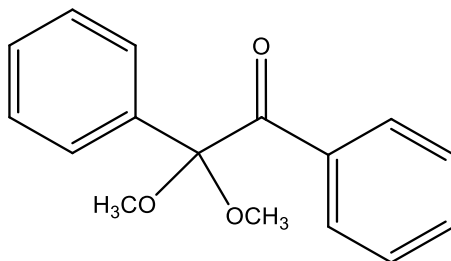


Fig.56: IRGACURE 651.

La composizione della miscela *mix UV-1* era la seguente: 0.5 gr di Irgacure 651 (**I**), 4.70 gr di Poli(1,2propilenglicole-itaconato) (**OMO 1**), 3.44 gr di PTKMP (**P**) e 1.687 gr di HEA (**H**). Nella miscela UV-1 sono stati mantenuti gli stessi rapporti del Mix 4. utilizzata nelle prove termoiniziate, cioè $1:1.5 = \text{PTKMP} / (65\% \text{ OMO } 1 + 35\% \text{ HEA})$.

Miscela UV-2 (ref): La composizione di questa miscela, usata come riferimento, era la seguente: 0.5 gr di Irgacure 651 (**I**), 6.5 gr di Poli(1,2propilenglicole-itaconato) (**OMO 1**) e 2.46 gr di HEA (**H**).

Miscela UV-3: La composizione di questa miscela aggiungendo il 5% di fotoiniziatore era: 0.25g di Irgacure 651 (**I**), 2,93 gr Poli(isosorbidolitaconato) (**COPO 5- 1°AGGIUNTA**), 0.85 gr HEA (**H**) e 1.72 gr di PTKMP (**P**). I rapporti erano $1:1,5 = \text{PTKMP}/(65\% \text{ Poli(isosorbidolitaconato)} + 35\% \text{ HEA})$ come nel Mix 4 in termo-reticolazione.

L'andamento delle reazioni di fotopolimerizzazione fu seguito mediante misure di durezza del film applicato sul vetro.

La cinetica delle reazioni di reticolazione può essere infatti ottenuta monitorando il processo di vetrificazione del film applicato sul vetro, che aumenta la sua durezza (misura eseguita con il pendolo di König (Byk-Gardner) come da metodo ASTM D 4366), in funzione della composizione e della dose di radiazione UV utilizzata.

Il metodo König misura il nr delle oscillazioni con ampiezza superiore a 6° di un pendolo il cui fulcro è appoggiato sul film esposto alla radiazione UV. Il numero delle oscillazioni con ampiezza maggiore di 6° decresce rapidamente su una superficie poco

vetrificata, mentre al contrario aumenta qualora sia raggiunta una vetrificazione e quindi una reazione di fotopolimerizzazione molto efficiente all'aumentare della dose di radiazione UV utilizzata. In figura 57 si riporta una figura del pendolo di König utilizzato.

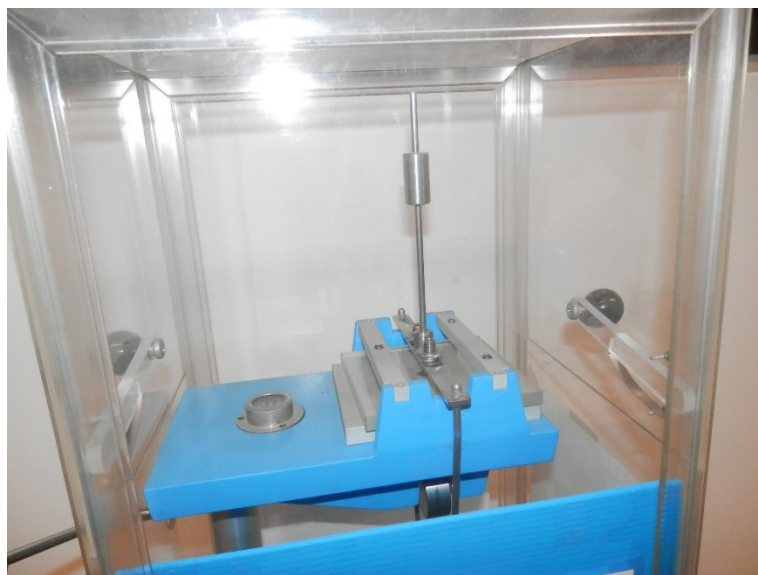


Fig.57: Pendolo di König

La tabella 5 riassume le composizioni delle miscele preparate con il numero di dosi di luce impartite in ciascuna reticolazione.

	Composizione (%) in peso						nr dosi
	OMO 1	PTKMP (P)	HEA (H)	Irgacure 651 (I)	COPO 5	Irgacure 369 (h)	
Mix UV-1	45	34	16	5	-	-	3
Mix UV-2_ref	68.7	-	26.3	5	-	-	3
Mix UV-3	-	30	14	5	51	-	>3
Mix UV-4	45	34	16	-	-	5	>3

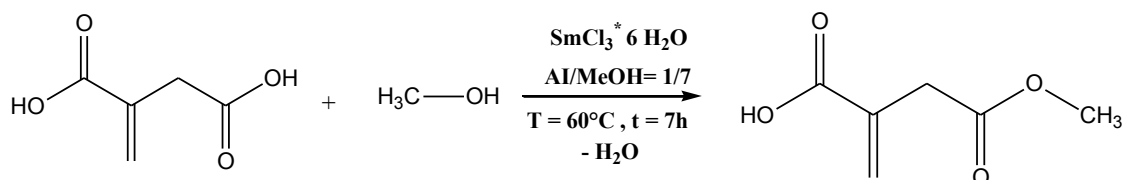
Tab.5: Composizione delle miscele preparate per le reticolazioni fotoiniziate.

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 CARATTERIZZAZIONE DI BIOMONOMERI

4.1.1 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ del monometilitaconato (MMI) (MON 1)

È noto in letteratura che, per via della mancanza di simmetria che caratterizza la molecola dell'acido itaconico, le sue due funzionalità carbossiliche non abbiano la stessa reattività in fase di esterificazione (174) (175). Pertanto sono state studiate le condizioni sperimentali al fine di ottenere un monoestere in corrispondenza della parte non coniugata della molecola, lasciando invariato il secondo acido carbossilico, il quale risulta sfavorito dall'attacco nucleofilo dell'alcol per via della presenza del doppio legame (α , β insaturazione). La reazione è stata condotta con un eccesso di metanolo in presenza di una terra rara come catalizzatore, il cloruro di samario esaidrato, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Schema 20) (175).



Schema 20: Reazione per ottenere MMI (MON 1).

Il prodotto ottenuto è un solido bassofondente (m.p.: $58\text{-}60^\circ\text{C}$) che fu caratterizzato con spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 (e qualche goccia di 1,1,1,3,3,3-esafluoro isopropan-2-olo (HFIP) al fine di migliorare la solubilità del prodotto).

In Figura 58 è stato riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *MON 1*, registrato a 400 MHz a 20°C utilizzando come solvente CDCl_3 . L'assegnazione delle risonanze è riportata di seguito.

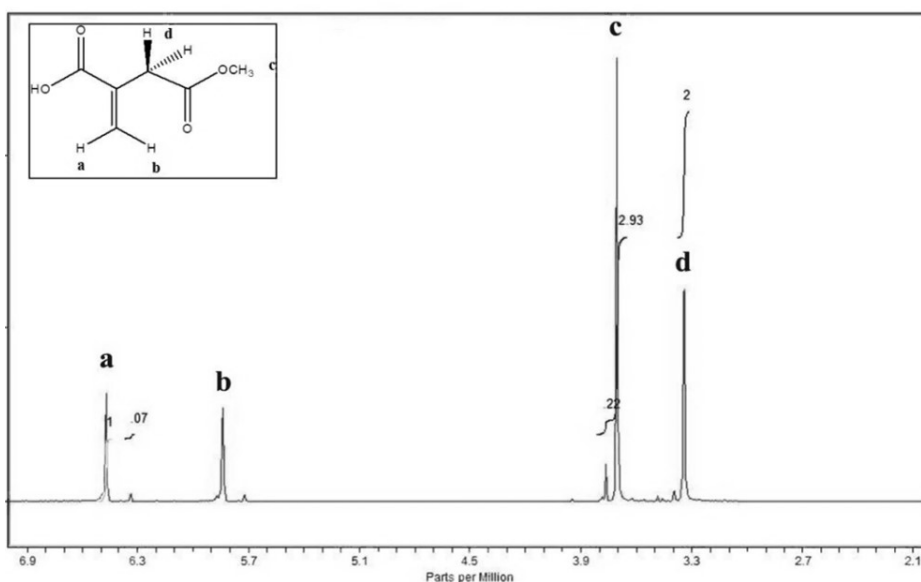
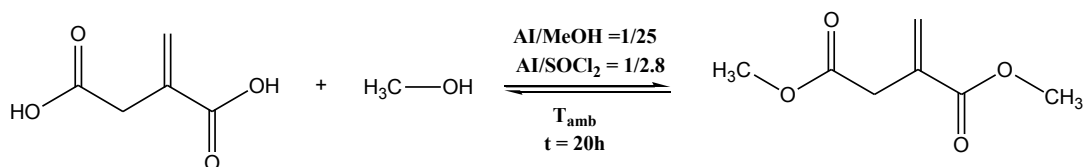


Fig.58: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del MMI (*MON 1*).

I picchi caratteristici del *MON 1* sono i seguenti: 3.37 ppm (s, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}=\text{CH}_2$), 2H), 3.70 ppm (m, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}(\text{CO})\text{-}$, 3H), 5.83 ppm ($=\underline{\text{C}}\text{H}$, 1H) e 6.46 ppm ($=\underline{\text{C}}\text{H}$, 1H). Dallo spettro si possono osservare altri picchi, attribuibili all'estere dimetilico (vedi spettro $^1\text{H-NMR}$ del *MON 2*). La resa (calcolata via $^1\text{H-NMR}$) del monometilitaconato (MMI) era del 93.2%; il restante 6.8% è stato attribuito al DMI.

4.1.2 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ del dimetilitaconato (DMI) (*MON 2*)

Il diestere metilico dell'acido itaconico fu ottenuto utilizzando cloruro di tionile, (SOCl_2) e un forte eccesso di metanolo (Schema 21).



Schema 21: Reazione per ottenere il DMI (*MON 2*).

In Figura 59 è stato riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *MON 2*, registrato a 400 MHz a 20°C utilizzando come solvente CDCl_3 . L'assegnazione delle risonanze è riportata di seguito.

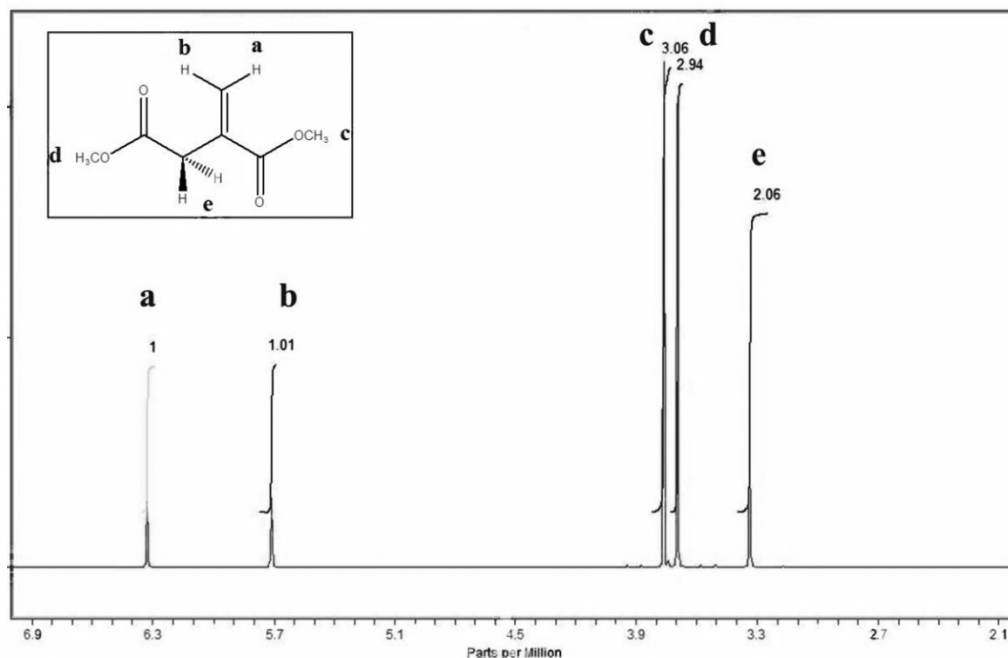
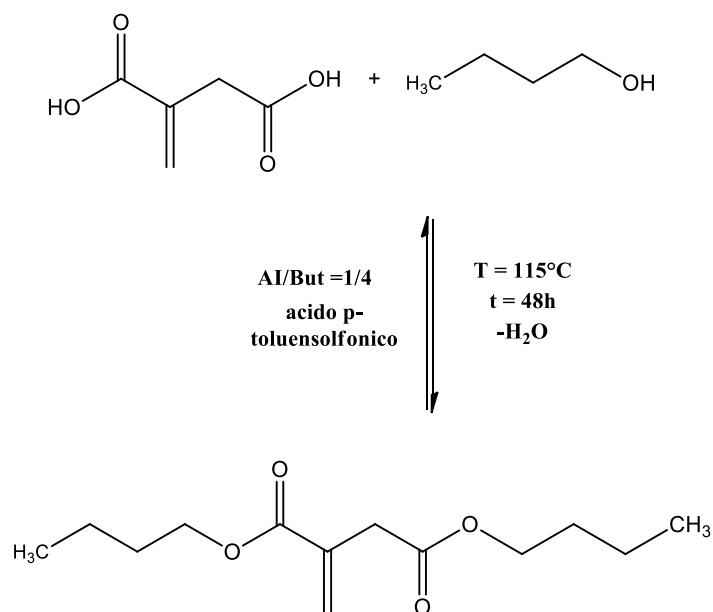


Fig.59: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del DMI (*MON 2*).

I segnali caratteristici del *MON 2*, in CDCl_3 , sono: 3.37 ppm (s, $\text{CH}_3\text{O}(\text{CO})\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}=\text{CH}_2$), 3.70 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}(\text{CO})\text{-C}=\text{CH}_2$), 3.77 ppm (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}(\text{CO})\text{-CH}_2\text{-CO-OCH}_3$) e 5.77 ppm ($=\underline{\text{C}}\text{H}$, 1H) e 6.36 ppm ($=\underline{\text{C}}\text{H}$, 1H). La resa (calcolata via $^1\text{H-NMR}$) della reazione è stata pari al 100%.

4.1.3 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ del dibutilitaconato (DBI) (*MON 3*)

Il diestere butilico dell'acido itaconico fu ottenuto tramite esterificazione di Fischer con un eccesso di 1-butanololo in presenza di catalizzatore (Schema 22).



Schema 22: Reazione per ottenere DBI (*MON 3*).

In Figura 60 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *MON 3*, registrato a 400 MHz a 20°C utilizzando come solvente CDCl_3 . L'assegnazione delle risonanze è riportata di seguito.

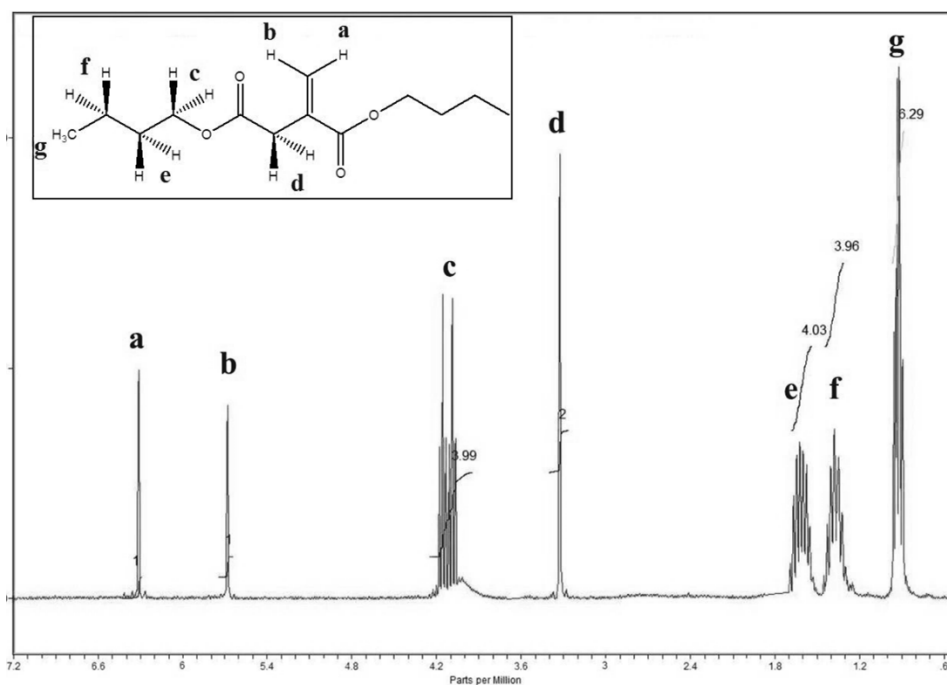
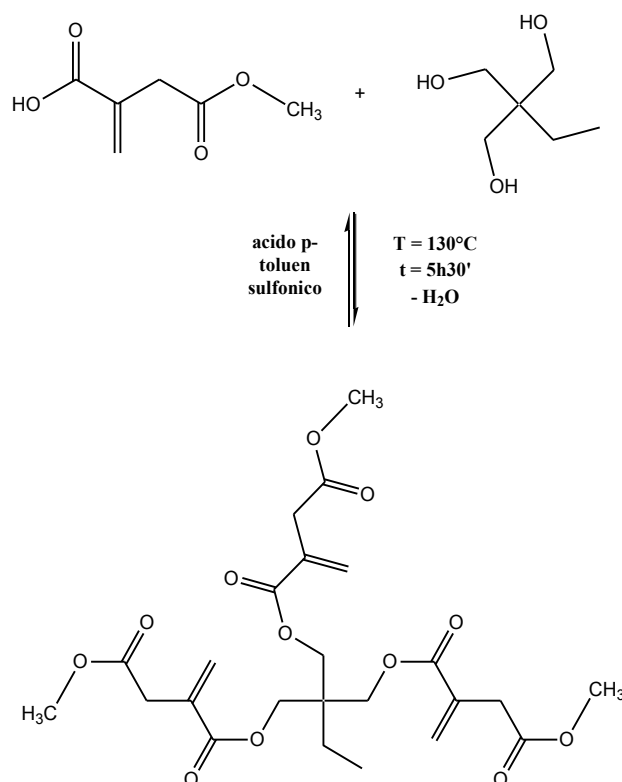


Fig.60: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del DBI (*MON 3*).

I segnali caratteristici del *MON 3* in CDCl_3 , sono: 0.95 ppm (m, $\text{CH}_3\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCO-}$, 6H), 1.30 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CO-C=CH}_2$, 4H), 1.6 (m, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O-CO-C=CH}_2$, 4H), 3.37 ppm (s, $\text{CH}_3\text{O(CO)CH}_2\text{-C=(CH}_2\text{)}$, 2H), 4.05 (t, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{O(CO)-CH}_2\text{-CO-OCH}_3$, 3H), 4.15 ppm (t, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CH}_2\text{O(CO)-C=CH}_2$, 3H), 5.77 ppm (s, $=\text{CH}$, 1H), 6.36 ppm (s, $=\text{CH}$, 1H). La resa della reazione (calcolata via $^1\text{H-NMR}$) è risultata pari al 100%.

4.1.4 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ del tri-metilol-propano-trimetilitaconato (TMP-TMMI) (*MON 4*)

Lo scopo della reazione è quello di ottenere un monomero per reazione di esterificazione dei gruppi alcolici del 1,1,1-trimetilol-propano (TMP) con il gruppo carbossilico del MMI (Schema 23).



Schema 23: Reazione per ottenere un monomero derivato dell'AI usando un alcol trifunzionale, il TMP.

In Figura 61 è stato riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *MON 4*, registrato a 400 MHz a 20°C utilizzando come solvente CDCl_3 . L'assegnazione dei picchi delle risonanze dimostrano l'avvenuta reazione di esterificazione.

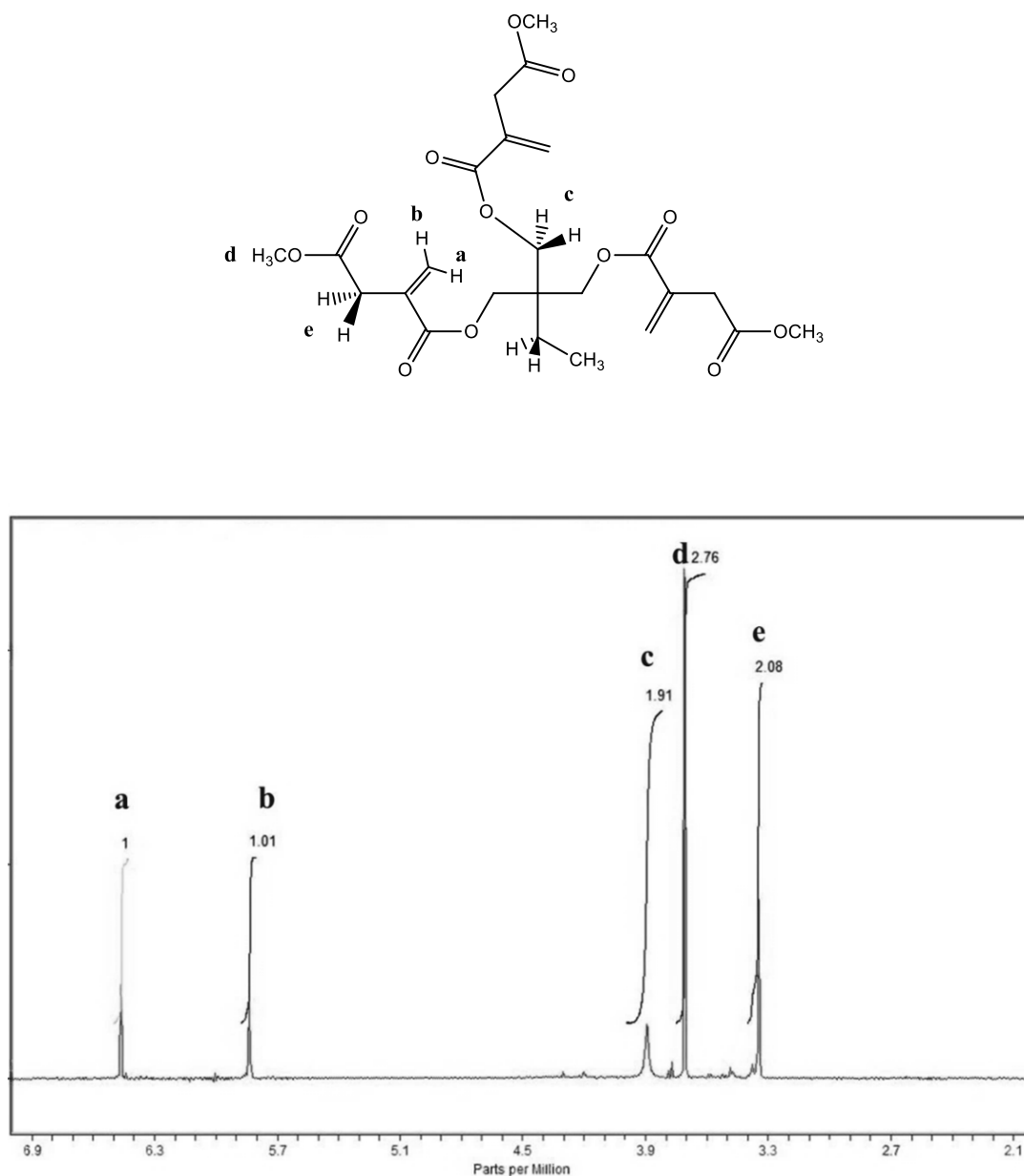


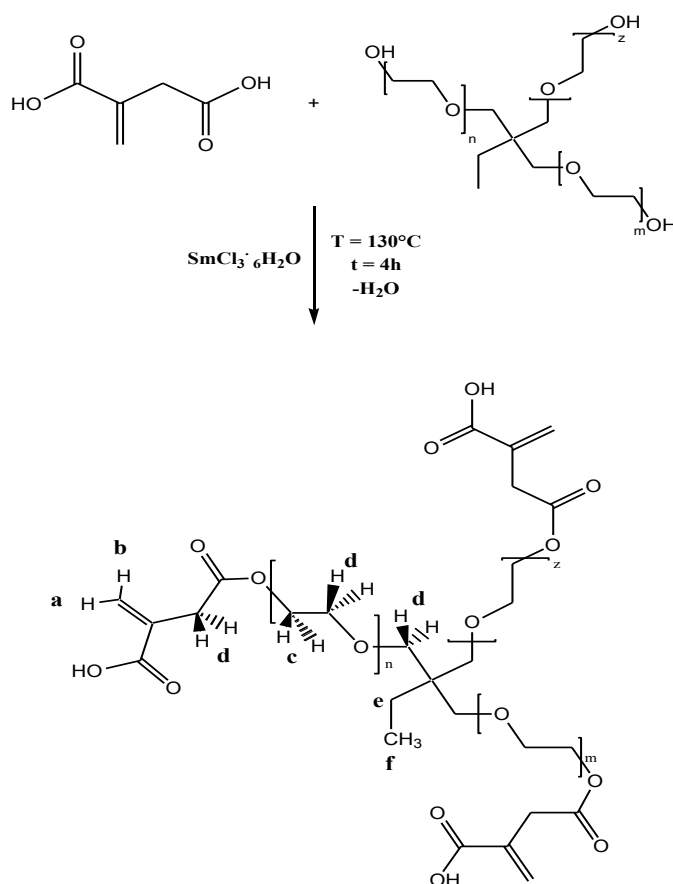
Fig.61: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del TMP-MMI (*MON 4*).

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 le risonanze sono state così assegnate: 3.33 ppm (s, $\text{CH}_3\text{OCO-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-}$), 2H), 3.67 ppm (s, $\text{CH}_3\text{OCO-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-C-}$), 2H), 3.9 ppm (s, $\text{CH}_3\text{OCO-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-C-}$), 2H), 5.83 ppm (s, $\text{CH}_3\text{OCO-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-}$), 1H), 6.45 ppm (s, $\text{CH}_3\text{OCO-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-}$), 1H). Lo spostamento dei

metileni della struttura del TMP indica che è avvenuta la formazione del prodotto desiderato. Nello spettro non sono stati riportati i picchi relativi del CH₂ e del CH₃ del TMP che comunque cadono circa rispettivamente a 1.3 e 0.85 ppm. In queste condizioni sperimentali, si è riusciti ad evitare la formazione del polimero.

4.1.5 Caratterizzazione via ¹H-NMR e SEC del trimetilolpropanoetossilato-triitaconato (TMPETI) (MON 5)

Alla luce dei dati ottenuti dalla sintesi del *MON 4*, è stata condotta la sintesi dell'AI con un derivato etossilato del TMP, il TMPE, perché liquido a T ambiente e solubile in acqua (Schema 24).



Schema 24: Reazione per ottenere un monoestere avente tre funzionalità carbossiliche libere con buona solubilità in acqua.

In Figura 62 è riportato lo spettro ¹H-NMR del *MON 5*, registrato a 400 MHz a 20°C utilizzando come solvente DMSO-d₆.

Le assegnazioni dei picchi sono riportate di seguito.

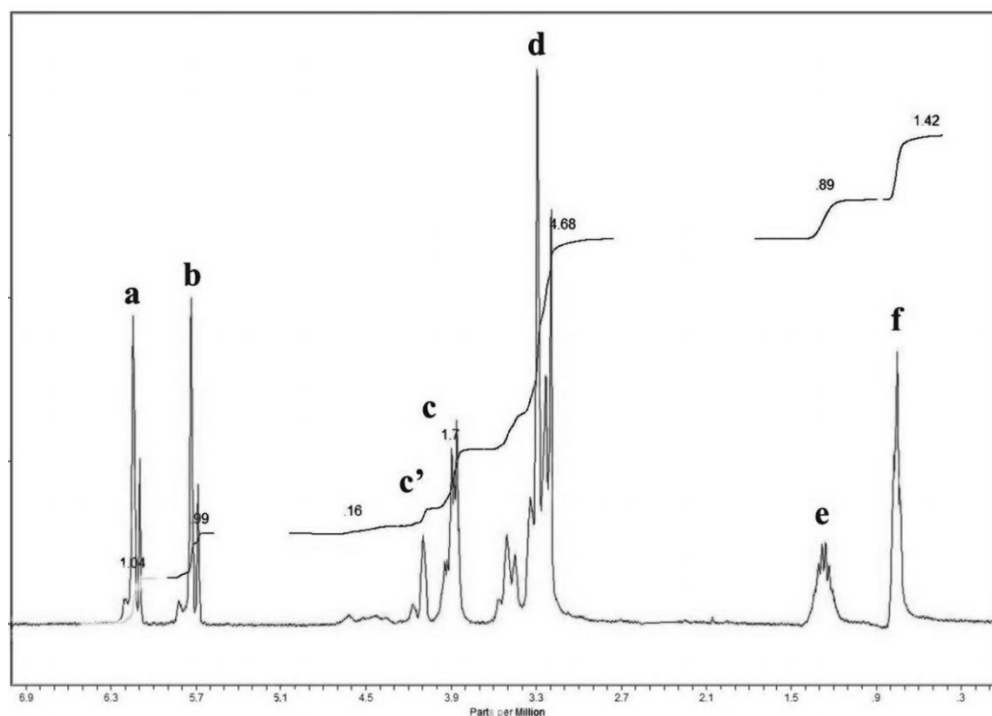


Fig.62: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del TMPETI (MON 5).

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ è possibile notare, oltre ai picchi del monoestere, anche quelli del diestere e dell'acido itaconico. Infatti, i picchi relativi ai protoni del doppio legame dell'AI cadono a 5.677 ppm e 6.140 ppm; quelli relativi ai protoni del doppio legame del diestere cadono a 5.829 ppm e 6.189 ppm; quelli del monoestere si trovano a 5.750 e 6.175 ppm [**a**, **b**]. I picchi a 4.1 ppm [**c'**] sono stati assegnati a gruppi dell'estere sul gruppo carbossilico non coniugato, invece quelli a 3.9 ppm [**c**] (analogamente al TMP-TMMI) sono stati assegnati ai CH_2 relativi alla formazione del gruppo estereo sui gruppi carbossilici coniugati dell'AI. La presenza di entrambi i picchi esterei è indice della scarsa efficacia del catalizzatore samario nel promuovere la reazione chemoselettiva desiderata. Probabilmente la causa è da attribuire alla temperatura elevata e ai lunghi tempi di reazione, rispetto a quanto di solito suggerito da precedenti studi riportati in letteratura (175). Il multipletto tra 3.6 ppm e 2.8 ppm [**d**] è stato assegnato ai gruppi $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ del TMPE e del metilene dell'AI. Infine, i due picchi a 1.30 ppm e 0.85 ppm sono stati rispettivamente assegnati al CH_2 e al CH_3 del TMPE. Dagli integrali è stato possibile risalire alla conversione totale, che è pari al 70.7%; di cui il 66.3% al monoestere. Infine il restante 29.3% in moli è stata attribuito all'AI non reagito.

Data la solubilità del prodotto in THF fu possibile effettuare l'analisi SEC adottando le condizioni sperimentali riportate nel capitolo precedente. Con una soluzione con una concentrazione di 17.75 mg/mL in THF è stata ottenuta la distribuzione dei pesi molecolari (Figura 63).

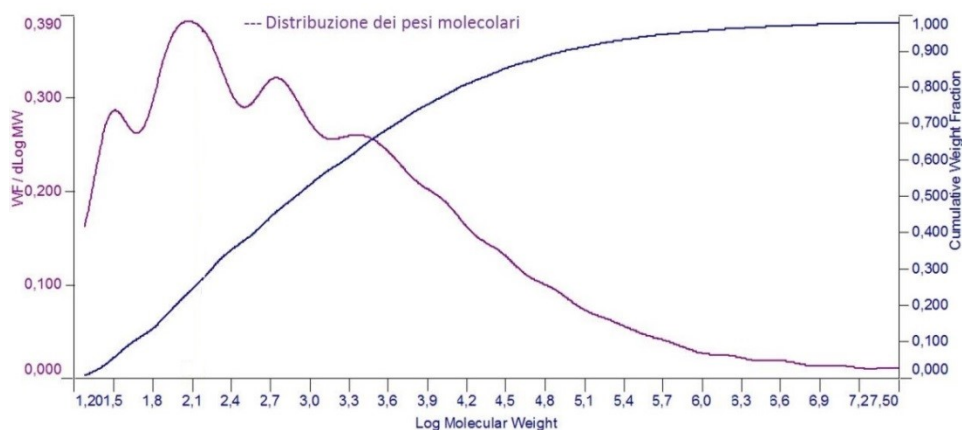
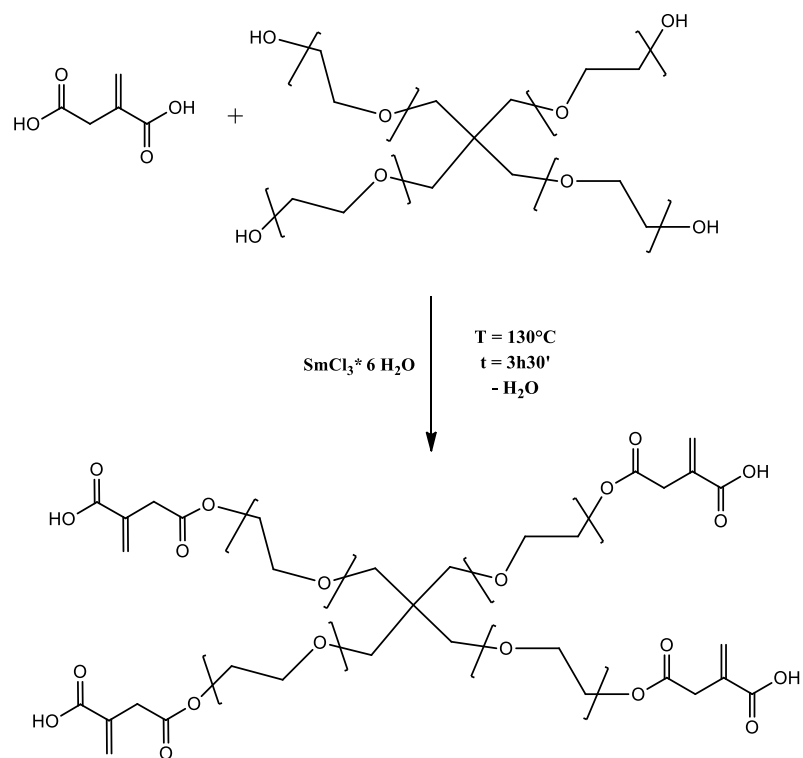


Fig.63: Diagramma della distribuzione dei pesi molecolari di MON 5.

Con il metodo assoluto, il valore di picco era pari a 501.2 Da, che corrisponde al prodotto che presenta la completa esterificazione dei gruppi ossidrilici del TMPE. L'andamento della distribuzione dei pesi molecolari conferma la presenza di frazioni polimeriche a più alto peso molecolare.

4.1.6 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ e SEC del pentaeritroletossilato-tetraitaconato (PEE-TI) (MON 6)

Sia il PEE che il TMP sono monomeri di interesse industriali di solito usati per la sintesi di monomeri multi(met)acrilici usati per le reazioni di polimerizzazione termo-e foto-iniziate (176). Pertanto, in maniera simile alla reazione precedente, si è proceduto con un'ulteriore sintesi al fine di ottenere un nuovo monoestere, stavolta avente quattro funzionalità carbossiliche libere (Schema 25).



Schema 25: Reazione per ottenere un monoestere avente quattro funzionalità carbossiliche solubile in acqua.

In Figura 64 è riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *MON 6*, registrato a 400 MHz a 20°C utilizzando come solvente CDCl_3 . Le assegnazioni sono riportate di seguito.

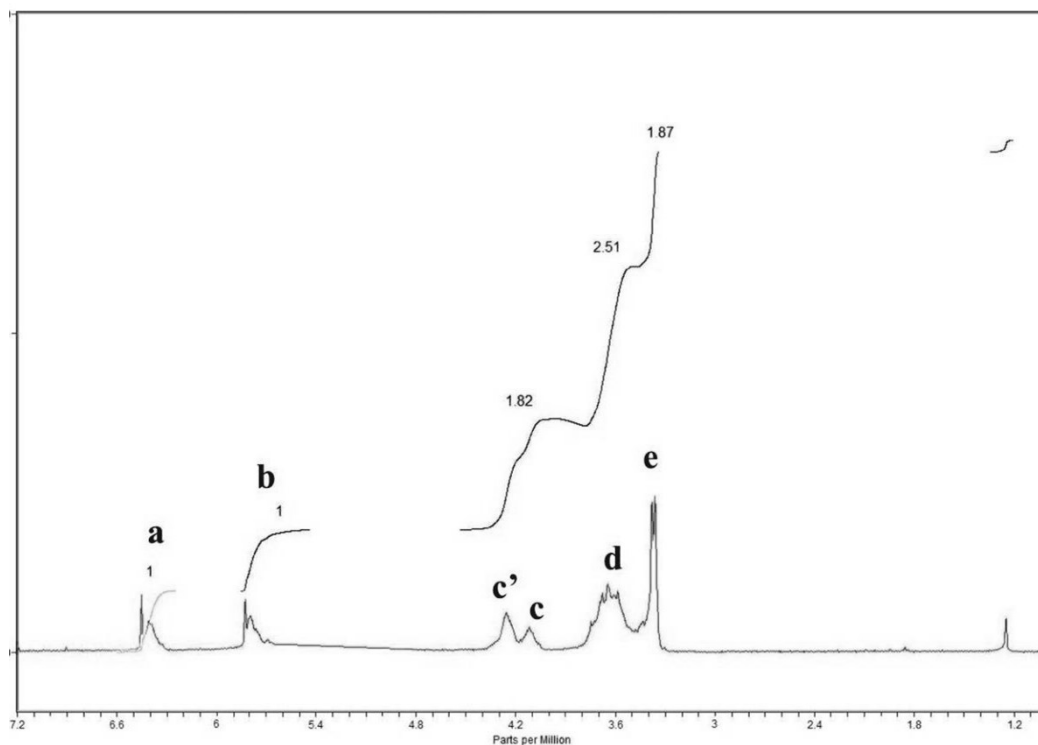
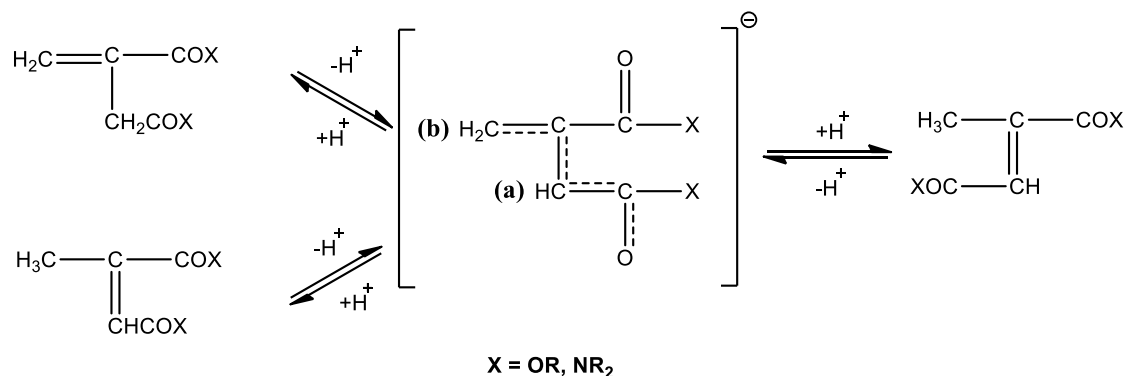


Fig.64: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del PEE-TI (*MON 6*).

L'evidenza sperimentale della formazione del prodotto consiste nella formazione dei picchi a 4.3 ppm e 4.1 ppm ($[\text{c}']$ e $[\text{c}]$) relativi alla formazione dell'estere sull'estremità carbossilica dell'acido itaconico rispettivamente non coniugata e coniugata. La presenza di entrambi i picchi esterei è indice della scarsa efficacia del catalizzatore samario nel far avvenire la reazione chemoselettiva desiderata; probabilmente la causa è da attribuire alle condizioni di temperatura e tempo adottate, entrambe più spinte rispetto a quelle riportate in letteratura (177). Altri picchi osservabili dallo spettro sono i seguenti: 3.33 ppm (s, $\text{CH}_3\text{OCO-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-}$), 2H), 5.77 ppm ($=\text{CH}$, 1H), 6.36 ppm ($=\text{CH}$, 1H). Il multipletto centrato a 3.6 ppm è attribuibile ai diversi CH_2 del PEE adiacenti all'ossigeno, indicati con $[\text{d}]$. Data la solubilità del prodotto in THF fu possibile effettuare l'analisi in SEC adottando le condizioni sperimentali riportate nel capitolo precedente. Con una concentrazione di 17,5 mg/mL del monomero in THF si è ottenuto un valore di M_p pari a 602 Da che ha confermato la struttura attesa.

4.1.7 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ dell'acido mesaconico (AM) (MON 7)

Lo scopo della reazione era quello di ottenere l'isomero di AI, ossia l'acido mesaconico AM (o acido metilfumarico), per trasposizione del doppio legame. Questa reazione è nota in letteratura ed è valida per diversi derivati insaturi (Schema 26) (174).

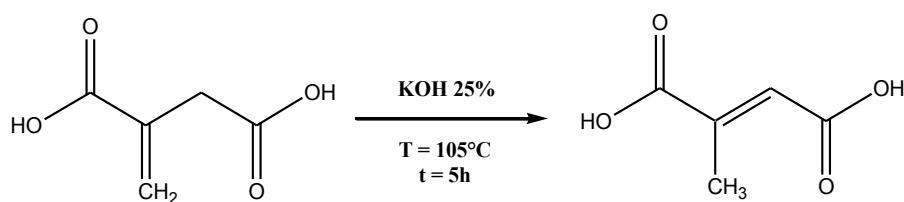


Schema 26: Isomerizzazione base-catalizzata di derivati insaturi.

Il catalizzatore basico estrae un protone allylico, attivato dalla presenza del gruppo carbossilico. La specie intermedia, con carattere anionico, potrà essere riprotonata per dare la forma mesaconica (trans) o citraconica (cis). Si può ipotizzare che il doppio legame dell'acido mesaconico per effetto mesomerico risulti essere meno suscettibile di attacco nucleofilo da parte del glicole (reazione collaterale di Ordelt) in fase di polimerizzazione (178).

L'utilizzo di AM in sostituzione di AI in reazioni di policondensazione presenta quindi un potenziale interesse per la sintesi di polimeri lineari, o, comunque, aventi un basso grado di ramificazione.

La sintesi è indicata qui di seguito (Schema 27):



Schema 27: Reazione di trasposizione dell'acido itaconico (AI) nel corrispondente mesaconico (AM).

In Figura 65 è stato riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del prodotto, registrato a 20°C in DMSO-d_6 . L'assegnazione delle risonanze è riportata di seguito.

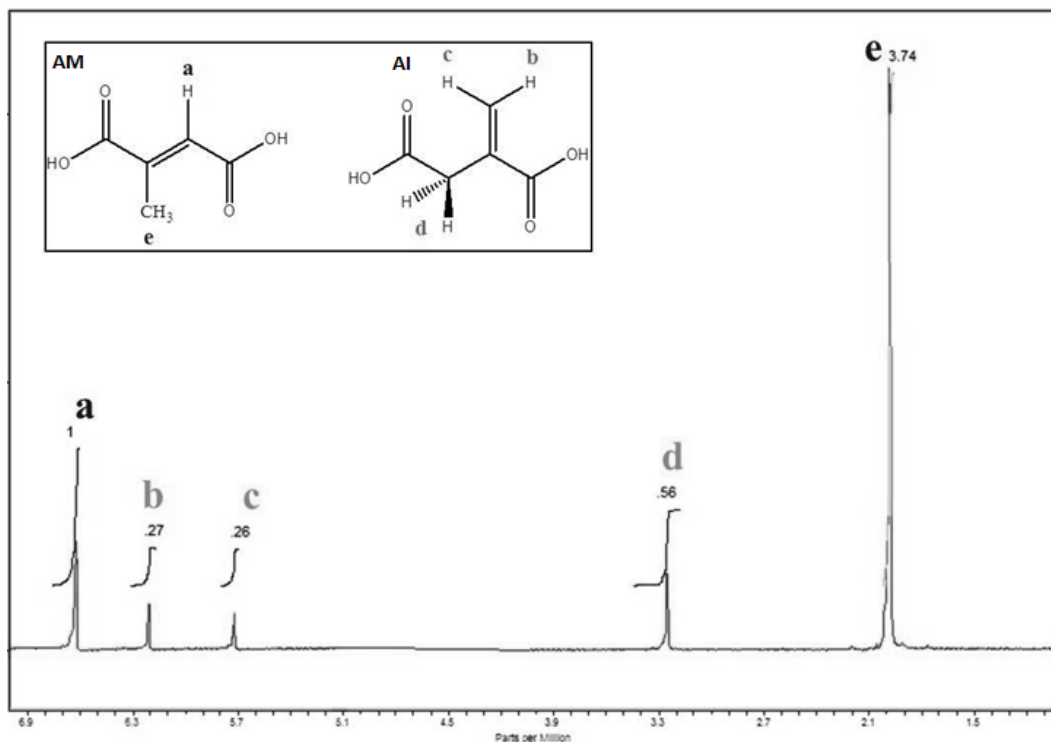


Fig. 65: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di AM (*MON 7*).

I picchi caratteristici dello spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'acido mesaconico (*MON 7*) in DMSO-d_6 sono due: 2.05 ppm (d, $-\text{CH}_3$, 3H) e 6.6 ppm (m, $=\text{CH}-$, 1H). L'isomero cis dell'acido mesaconico (noto anche come acido citraconico, AC) presenta invece il picco caratteristico del protone a 5.8 ppm; talvolta può formarsi anche questo isomero nelle condizioni sopra riportate (Figura 66).

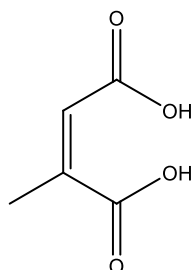
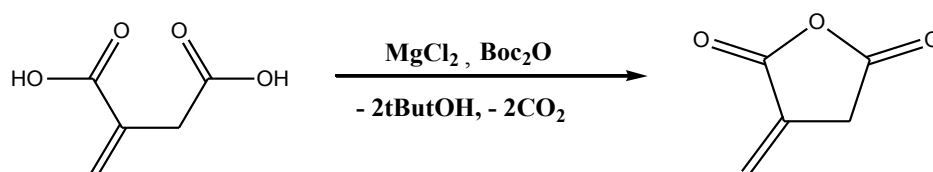


Fig. 66: Acido citraconico (AC).

Nello spettro è possibile osservare anche i picchi di AI tal quale: 3.2 ppm (s, $-\underline{CH}_2$, 2H), 5.75 ppm (s, $=\underline{CH}$, 1H) e 6.2 ppm (s, $=\underline{CH}$, 1H). La resa (calcolata via $^1\text{H-NMR}$) dell'AM è stata ca. dell'80%; il restante ca. 20% è stato assegnato a AI non reagito.

4.1.8 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ dell'anidride itaconica (AnI) (MON 8)

Dalla letteratura è stato trovato un modo semplice e veloce per ottenere l'anidride itaconica (AnI) a partire dal corrispondente acido (AI) (179). Questo metodo prevede l'utilizzo di un sistema catalitico robusto, solido e in grado di portare al prodotto con elevate rese ed alta selettività. Il sistema catalitico è stato preparato *in situ* dal di-terz-butildicarbonato (Boc_2O) assieme al cloruro di magnesio MgCl_2 , economico e atossico. Il ruolo dell'acido di Lewis è quello di attivare i gruppi carbonili del Boc_2O rendendoli selettivamente elettrofili nei confronti dell'addizione nucleofila da parte di AI. Si formerà un intermedio misto anidride-carbonato con un equivalente di diossido di carbonio e un equivalente di alcol ter-butilico come sottoprodotti. Questa anidride mista reagirà rapidamente per dare la conversione in alte rese alla corrispondente anidride ciclica AnI (Schema 28) (179).



Schema 28: Sintesi di AnI a partire dal corrispondente AI, in presenza di Boc_2O e MgCl_2 come cat.

La scelta del Boc_2O (in sostituzione del Moc_2O) è stata fatta *ad hoc*, per evitare che, una volta formata AnI, essa potesse subire l'attacco dell'alcol MeOH (sottoprodotto della reazione), dando così il corrispondente estere. Poiché si forma come sottoprodotto un alcol terziario (nucleofilo poco reattivo rispetto ad un alcol primario) è possibile controllare la reazione che si arresterà, dunque, alla formazione dell'anidride ciclica senza portare all'indesiderata formazione dell'estere.

In Figura 67 è stato riportato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del prodotto, registrato a 20°C in DMSO-d_6 . L'assegnazione delle risonanze è riportata di seguito.

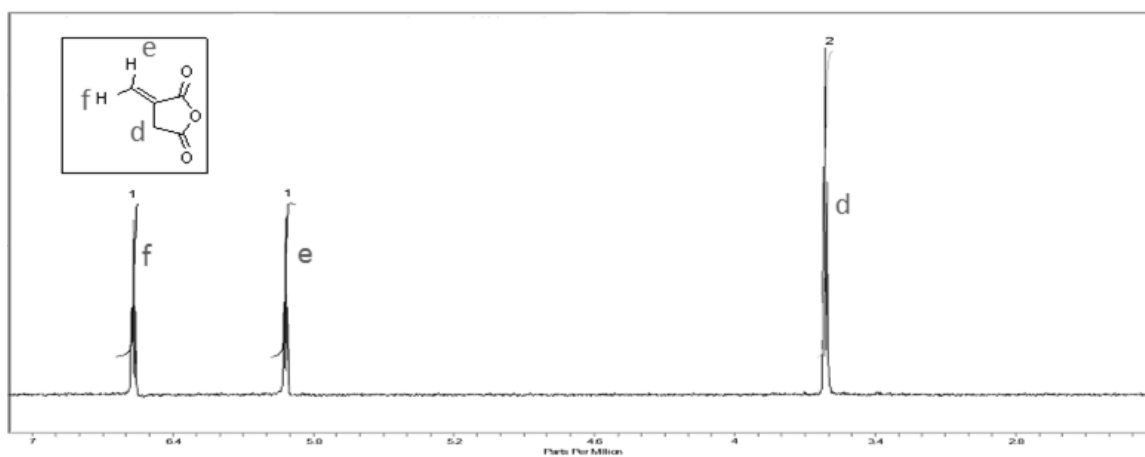


Fig.67: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di AnI dopo work-up (*MON 8*).

I picchi caratteristici sono tre: 3.60 ppm (m, $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$, 2H), 5.90 ppm (m, $=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$, 1H) e 6.55 ppm (m, $=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$, 1H). La resa di AnI (calcolata via $^1\text{H-NMR}$ prima del work-up) era dell'85%, l'11% era AI non reagito; il restante 4% corrispondeva alla formazione dell'isomero più stabile, l'Anidride Citraconica (AnC) (m.p. = 10°C).

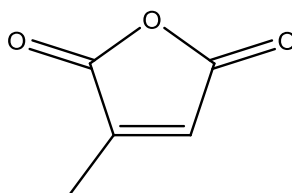
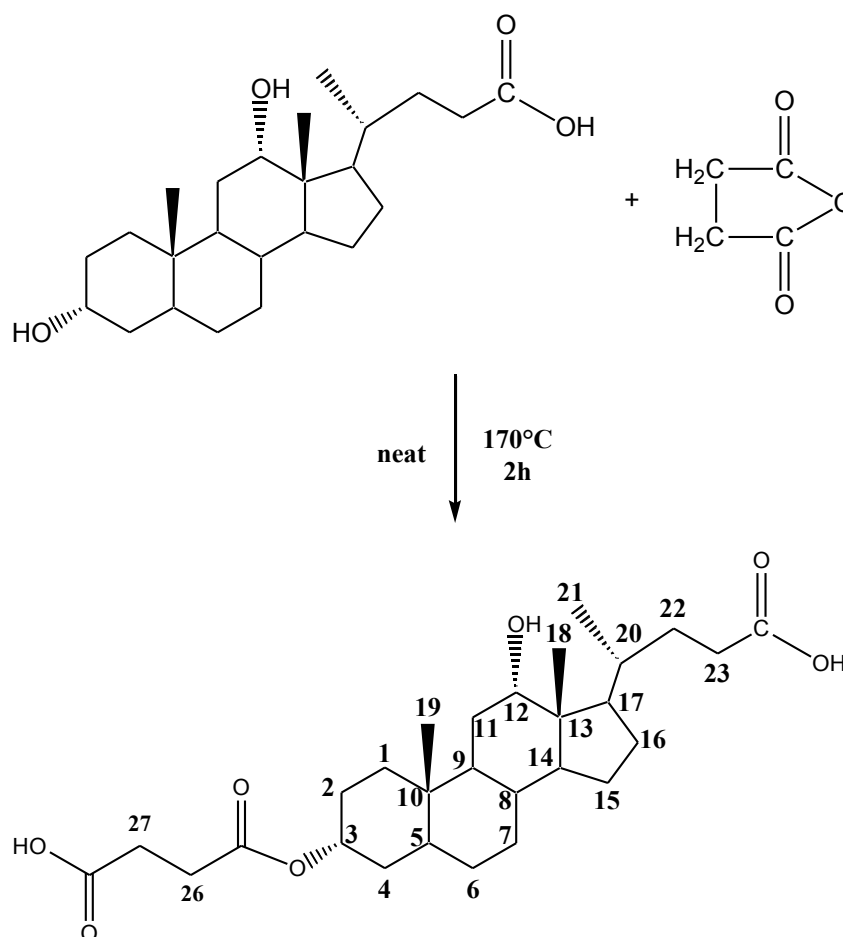


Fig.68: Anidride Citraconica (AnC).

4.2 CARATTERIZZAZIONE DEL 3 α -(SUCCINOILOXY)-12 α -HYDROXY-5 β -CHOLAN-24-OICACID (MON 9)

Oltre all'acido itaconico e ai suoi derivati, nell'ambito dei monomeri derivanti da risorse rinnovabili, è stato utilizzato come risorsa rinnovabile per la sintesi di monomeri anche l'acido desossicolico (DCA) derivanti dagli acidi biliari, per ottenere biopolimeri (180).

La sintesi è stata condotta su DCA per ottenere il corrispondente derivato succinato del DCA (nome completo: "3 α -(succinoyloxy)-12 α -hydroxy-5 β -colan-24-oic acid") che ha potenziali reattività per essere utilizzato nella sintesi di biopoliesteri.



Schema 29: Reazione per ottenere "3 α -(succinoyloxy)-12 α -hydroxy-5 β -colan-24-oic acid" (DCA-succinato).

In letteratura è noto che il gruppo ossidrilico in posizione 3 sia più reattivo rispetto al gruppo ossidrilico in posizione 12 (181). Ciò è dovuto al fatto che i gruppi ossidrilici equatoriali subiscono esterificazione più facilmente (e, quindi, più velocemente) rispetto ai

gruppi ossidrilici assiali (181). Pertanto è stato possibile ottenere una sintesi che fosse completamente regioselettiva come mostrato nello Schema 29. Inoltre, in letteratura viene riportata la sintesi del derivato succinico del DCA tramite utilizzo di CHCl_3 e trietilammina (180). In questo lavoro di tesi, invece, la sintesi è stata condotta in condizioni “neat” e senza l’ausilio della base per favorire l’apertura dell’anidride; lo scopo è stato quello di lavorare in un contesto il più possibile scevro dall’utilizzo di composti chimici dannosi per l’uomo e per l’ambiente (“Green Chemistry”).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ e le assegnazioni vengono riportate qui di seguito (Figura 69):

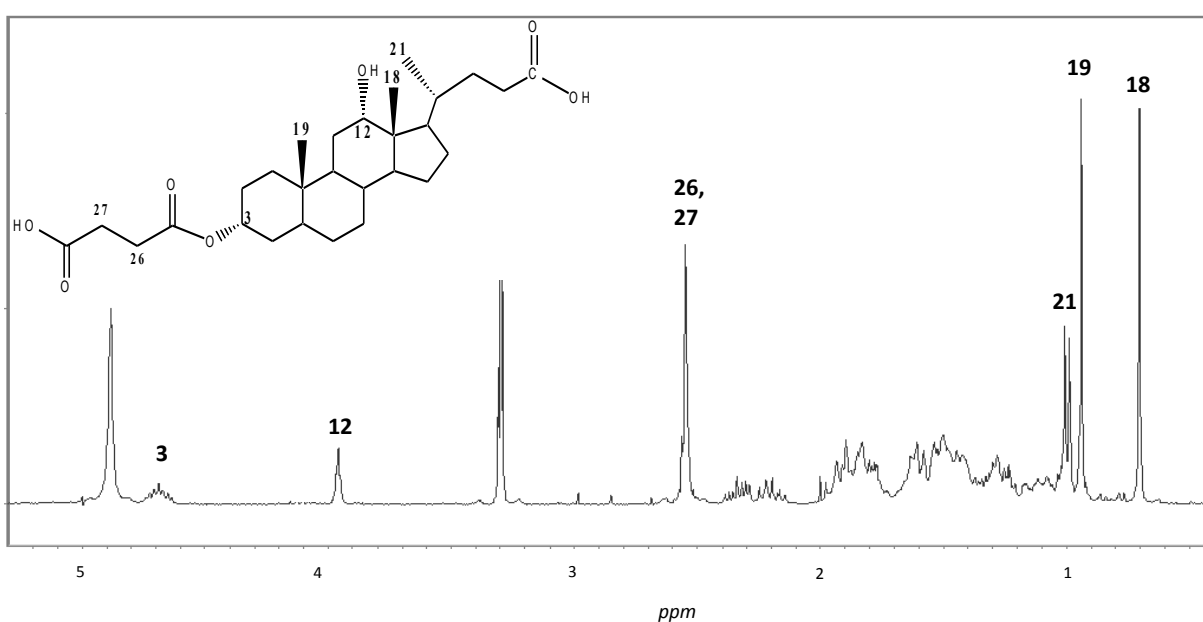


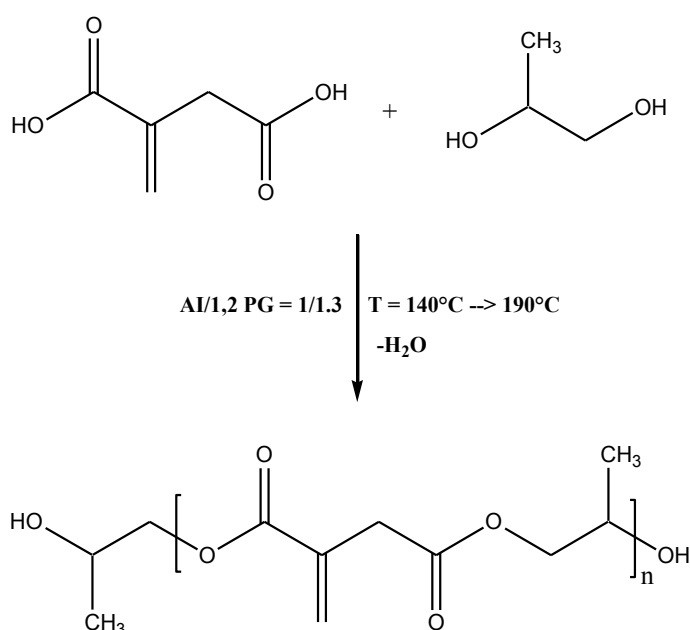
Fig.69: $^1\text{H-NMR}$ del 3 α -(succinoyloxy)-12 α -hydroxy-5 β -colan-24-oic acid” (DCA-succinato).

Qui di seguito vengono riportati i picchi diagnostici relativi all’analisi del prodotto via $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , ppm): 0.72 (s, C^{18}H_3 , 3H), 0.93 (s, C^{19}H_3 , 3H), 1.00 (d, C^{21}H_3 , 3H), 2.56 (m, $\text{OC-C}^{27}\text{H}_2\text{-C}^{26}\text{H}_2\text{-CO}$, 4H), 3.97 (s, C^{12}H , 1H); 4.69 (m, $\text{H}^3\text{C-O-CO}$, 1H).

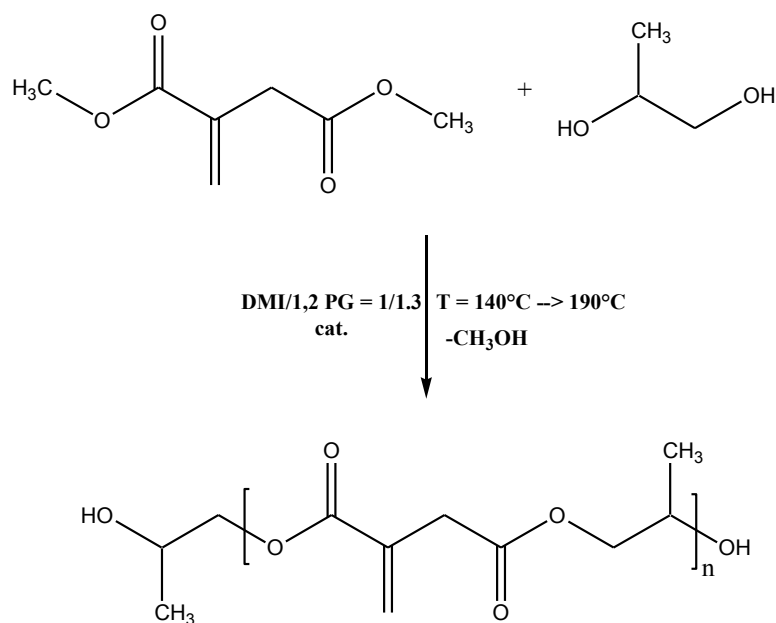
4.3 CARATTERIZZAZIONE DEI BIOPOLIESTERI

4.3.1 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ e SEC del poli(1,2-propilenglicole-itaconato)(*OMO 1*), (*OMO 2*)

Le prime due sintesi polimeriche hanno interessato due tipi di reazione di policondensazione: una diretta tra l'acido itaconico e l' 1,2 PG (*OMO 1*, Schema 30) e una per transesterificazione acido-catalizzata tra il corrispondente estere metilico DMI (*MON 2*) e l'1,2 PG (*OMO 2*, Schema 31).



Schema 30: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-itaconato) (*OMO 1*).



Schema 31: Sintesi del poli(1,2-propilenglicole-itaconato) (*OMO 2*).

Lo spettro ottenuto e le relative assegnazioni sono riportate di seguito in un unico spettro per entrambe le reazioni (Figura 70).

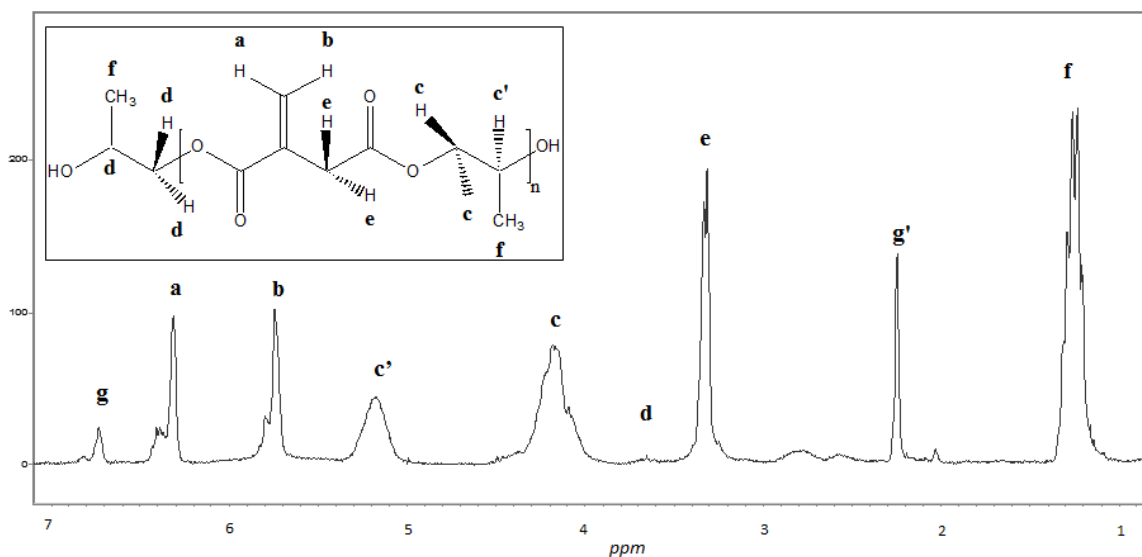


Fig.70: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del poli(1,2propilenglicole-itaconato) (*OMO 1*, *OMO 2*).

Come si può vedere dallo spettro, a circa 1.3 ppm cadono le risonanze dei protoni del gruppo metilico dell'1,2 PG indicate con la lettera **f**. Non c'è la possibilità di distinguere i segnali metilici delle unità ripetitive rispetto a quelli dei terminali di catena.

Il metilene $-CH_2$ cade intorno a 3.3 ppm (**e**); i due protoni del doppio legame $=CH_2$ cadono, rispettivamente, a 5.75 ppm (**b**) e a 6.25 ppm (**a**). La formazione dell'estere è confermata dai picchi (di forma allargata) centrati a 4.20 ppm (**c**) e 5.25 ppm (**c'**) relativi, rispettivamente, ai protoni del CH_2 e del CH dell'1,2 PG, che risultano più deschermati rispetto a quelli dell'1,2 PG puro. In aggiunta, con la lettera **d** vengono indicati i segnali dei protoni dei terminali di catena, che sono stati assegnati all'1,2 PG in quanto esso è presente in eccesso nella miscela di reazione. Poiché il glicole presenta i due gruppi funzionali ossidrilici con diversa reattività, sarebbe necessario per una descrizione completa ed esaustiva dell'omopolimero scrivere più formule di struttura. Tuttavia, dallo spettro non è possibile distinguerle; ciò nonostante la loro presenza è evidenziata soltanto dall'allargamento dei picchi relativi ai gruppi estere. La struttura riportata nello Schema 31 è giustificata dalla maggiore reattività (circa 2.6 volte) del gruppo alcolico primario rispetto a quello secondario (182).

Oltre ai picchi associabili direttamente al poli(1,2propilenglicole-itaconato), se ne osservano due (indicati nella Figura 71 con le lettere **g**, **g'**) che invece corrispondono, rispettivamente, al protone del $-CH$ (**g**) e al gruppo metilico $-CH_3$ (**g'**) dell' 1,2-propilenglicole-mesaconato (Figura 71).

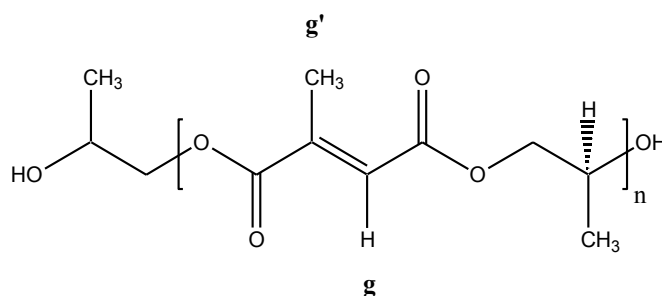


Fig. 71: Sequenze in catena del poli(1,2propilenglicole-mesaconato) per assegnazione dei picchi **g** e **g'** nello spettro 1H -NMR.

Questo prodotto si forma in fase polimerizzazione per via della trasposizione dell'acido itaconico in mesaconico, forma chimica più stabile nelle condizioni della reazione di polimerizzazione ad alte temperature.

Inoltre, dallo studio degli spettri 1H -NMR degli *OMO 1* e *OMO 2* è emerso che in fase di polimerizzazione, oltre alla trasposizione di AI in AM, è avvenuta anche la reazione collaterale di Ordelt che ha portato alla formazione di indesiderate ramificazioni a catena corta (Figura 72 e 73) (178).

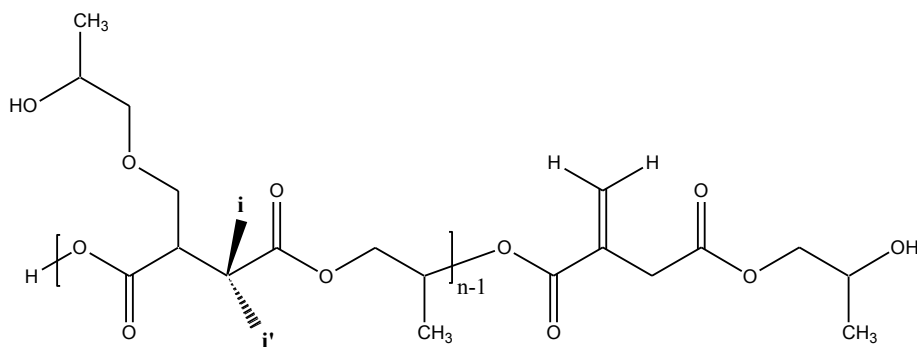


Fig. 72: Possibili strutture delle catene ramificate dell'omopolimero *OMO 1* e *OMO 2* per le reazioni di Ordelt durante la polimerizzazione.

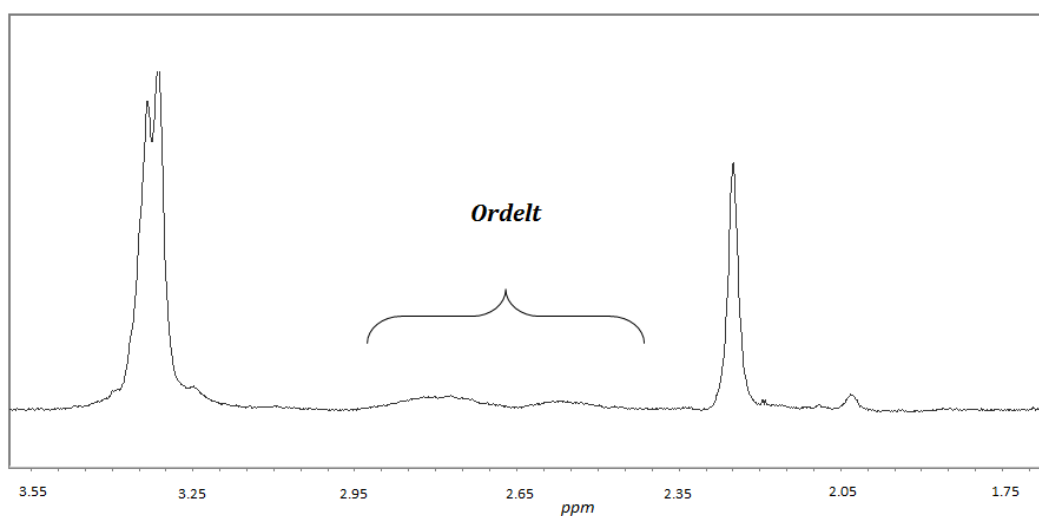


Fig. 73: Intervallo dello spettro $^1\text{H-NMR}$ dell' *OMO 2*, dove sono state osservate le risonanze dei picchi dovuti alla reazione di Ordelt.

Nel caso degli omopolimeri è stata utilizzata l'analisi via SEC sia per determinare il peso molecolare del polimero in esame che per riuscire a quantificare la perdita di doppio legame in fase di polimerizzazione. A tal fine sono state preparate due soluzioni in THF (*OMO 1*: 18 mg/mL; *OMO 2*: 17.75 mg/mL). In Tabella 6 sono stati riportati i dati ottenuti dalle analisi cromatografiche con le medie statistiche della distribuzione dei pesi molecolari calcolate dal software OMNISEC per un cromatografo SEC-TD, con il quale sono stati calcolati i valori dei pesi molecolari assoluti utilizzando un dn/dc (pari a 0.074).

CAMPIONE	M_w (g/mol)	IPD ¹	IV (dL/g)	a^2	$\log K^2$
<i>OMO 1</i>	4754	4.2	0.08	0.28	-2.2
<i>OMO 2</i>	4718	3.6	0.06	0.27	-2.2

¹ IPD = M_w/M_n ; ² a e $\log K$ sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta del plot di M-H.

Tab.6: Confronto dati ottenuti via SEC-TD per i due omopolimeri sintetizzati (*OMO 1*, *OMO 2*).

Nella Tabella 6 sono stati riportati, oltre ai dati relativi al peso molecolare (M_w) e alla polidispersità ($IPD = M_w/M_n$), anche i due parametri fondamentali relativi al plot di M-H: a , corrispondente alla pendenza; $\log K$, corrispondente all'intercetta con l'asse delle y. Il valore di a , di gran lunga inferiore a 0.5 in entrambi i casi (vedi Tab.6), è indice di un comportamento in soluzione simile ad una sfera compatta; ciò è tipico di un polimero ramificato, il quale, grazie alla presenza delle catene laterali, è in grado infatti di occupare un volume inferiore a quello di una macromolecola lineare .

Per riuscire a valutare nel dettaglio il consumo di doppio legame avvenuto in *OMO 1* e in *OMO 2*, è stato calcolato mediante il programma OMNISEC un parametro semi-quantitativo, ossia il g' medio ($\langle g' \rangle$). Come riportato nella formula [31], per ottenerlo è stato necessario che il programma *OMNISEC* calcolasse la media, all'interno della distribuzione dei pesi molecolari, del rapporto tra la viscosità intrinseca (η o IV) dell'omopolimero in esame (in questo caso *OMO 1* e *OMO 2*) e la viscosità intrinseca di un omopolimero simile, ma senza ramificazioni, scelto come riferimento (*OMO RIF. LINEARE*).

Come riferimento lineare è stato scelto il polimero ottenuto dalla condensazione tra l'acido biosuccinico e l'1,2 PG seguendo la stessa procedura vista per gli altri omopolimeri. Successivamente, l'*OMO RIF. LINEARE* è stato iniettato nella SEC-TD. Il confronto dei due grafici di Mark Houwink (M-H), ottenuti dal grafico del log della viscosità intrinseca (IV) in funzione del log M_w per *OMO 1* e *OMO 2* rispetto a quello di *OMO RIF. LINEARE*, sono stati riportati nelle (Figura 74 e 75):

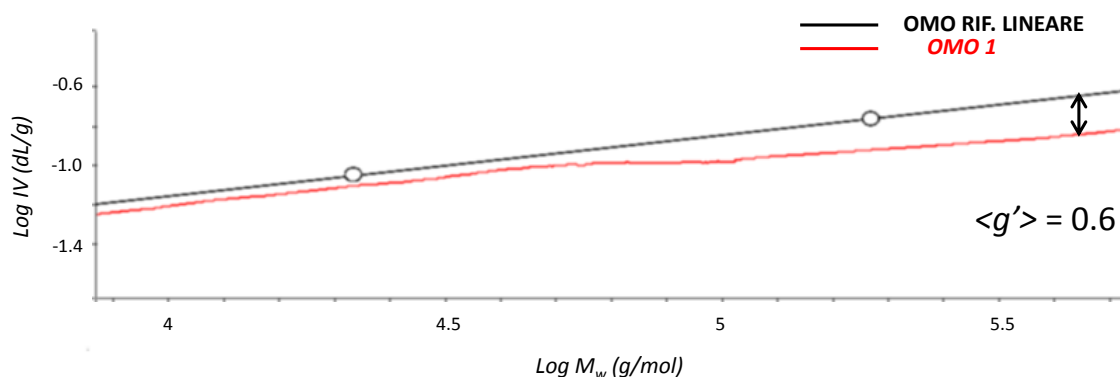


Fig.74: Confronto fra i diagrammi di M-H di *OMO rif. Lineare* e di *OMO 1*; il valore $\langle g' \rangle$ corrisponde a 0.6.

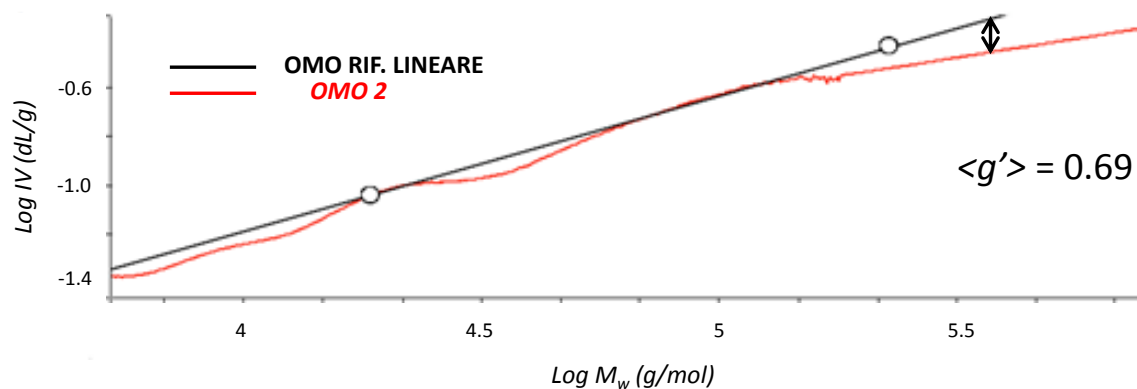


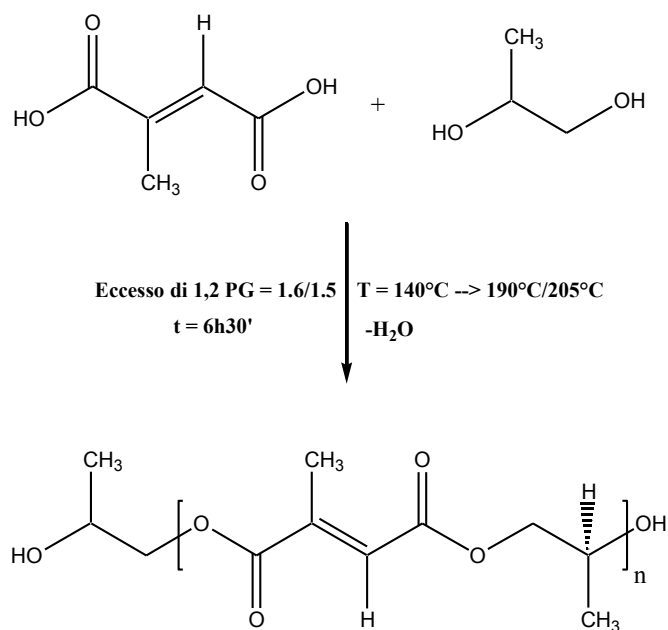
Fig.75: Confronto fra i diagrammi di M-H di *OMO rif. Lineare* e di *OMO 2*; il valore $\langle g' \rangle$ corrisponde a 0.69.

Nel caso di polimero perfettamente lineare all'interno dell'intera distribuzione di pesi molecolari, il $\langle g' \rangle$ corrisponde a 1. Come si può vedere dalle Figure 74 e 75, è evidente che in entrambi i casi ci si è trovati di fronte ad una situazione fortemente lontana dall'idealità; infatti $\langle g' \rangle$ corrispondeva a 0.6 nel caso dell' *OMO 1* e a 0.69 nel caso dell' *OMO 2*. Inoltre, si può notare che il valore di $\langle g' \rangle$ risulti leggermente maggiore nel caso dell' *OMO 2* rispetto all' *OMO 1*; ciò è da attribuire al differente metodo di sintesi. Infatti, nel caso dell' *OMO 2* si è proceduti via transesterificazione e ciò ha permesso di evitare di ottenere come sottoprodotto l'acqua, la cui presenza è causa di aumento di Ordelt (178). Tuttavia, il valore di $\langle g' \rangle$ così distante dal valore unitario in entrambi i casi, è indice di una cospicua presenza di ramificazioni nelle catene dei due polimeri sintetizzati.

4.3.2 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ e SEC del poli(1,2-propilenglicole-mesaconato)(*OMO 3*), (*OMO 4*)

Per ovviare al problema del consumo del doppio legame in fase di polimerizzazione, è stato dapprima sostituito l'acido itaconico (AI) con il corrispondente trasposto in trans, l'acido mesaconico (AM), più stabile. Infatti l'effetto mesomerico dovuto al doppio legame non più in posizione terminale (come in AI), rende sfavorito l'attacco nucleofilo sul carbonio in β da parte del glicole favorendo così una minor quantità di ramificazioni nelle catene del polimero.

Per verificare questa ipotesi, si è proceduto con la polimerizzazione in massa di AM con 1,2 PG (Schema 32):



Schema 32: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-mesaconato) con $r = 1.6$ e $T_{MAX} = 190^{\circ}C$ (OMO 3); con $r = 1.5$ e $T_{MAX} = 205^{\circ}C$ (OMO 4).

Sono stati usati due diversi rapporti molari r :

- i. nel primo caso era pari a 1.6 (OMO 3);
- ii. nel secondo caso era pari a 1.5 (OMO 4).

Si noti, inoltre, che r è, in entrambi i casi, di gran lunga maggiore rispetto ai precedenti due omopolimeri (OMO 1 e OMO 2), in quanto AM ha un punto di fusione più alto rispetto ad AI (m.p. (AI) 165-168°C; m.p. (AM) = 200-202°C) e, di conseguenza, richiede una quantità maggiore di glicole (il quale ha svolto sia la funzione di reattivo che di solvente) per dar luogo ad una miscela omogenea.

Lo spettro ¹H-NMR dell' OMO 3 è stato riportato qui di seguito (Figura 76):

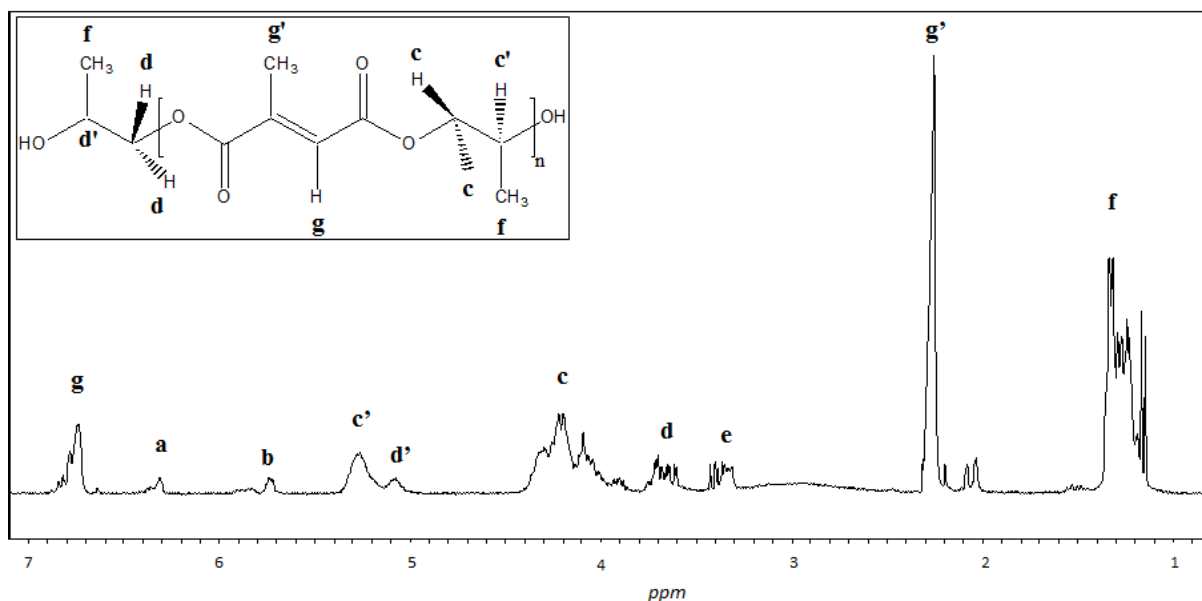


Fig.76: Spettro ¹H-NMR del poli(1,2propilenglicole-mesaconato) (OMO 3).

Come si può vedere dallo spettro, a circa 1.3 ppm cadono le risonanze dei protoni del gruppo metilico dell'1,2 PG indicate con la lettera **f**. A circa 2.26 ppm cadono le risonanze dei protoni del gruppo metilico dell'acido mesaconico (**g'**). Il protone del gruppo =CH dell'acido mesaconico cade invece a 6.75 ppm (**g**). A verifica di ciò, è stato calcolato il rapporto tra gli integrali dei picchi relativi all'AM, ossia il rapporto **g/g'**, ottenendo proprio un valore di 1/3, che è in accordo con l'assegnazione sopra discussa. La formazione dell'estere è confermata dai picchi (di forma allargata) centrati a 4.20 ppm (**c**) e 5.25 ppm (**c'**) assegnati rispettivamente ai protoni del CH₂ e del CH dell'1,2 PG, che risultano più deschermati rispetto a quelli dell'1,2 PG puro.

Nello spettro sono presenti anche i picchi **a**, **b** ed **e** relativi alla formazione del poli(1,2propilenglicole-itaconato). Infine, con le lettere **d** e **d'** sono stati indicati, rispettivamente il CH₂ e il CH dell'1,2 PG assegnati ai terminali di catena. Il fatto che ambedue i picchi siano ben visibili è indice di un relativamente basso grado di polimerizzazione *n* dell'OMO 3 nonostante sia stato raggiunto un elevato grado di conversione *p*, pari al 91% (TAV finale = 48). Questo è dovuto probabilmente al forte eccesso *r* di glicole (pari a 1.6) che riduce fortemente il grado di polimerizzazione. Per questo motivo, fu sintetizzato un secondo omopolimero, stavolta usando un *r* pari a 1.5 e utilizzando una temperatura massima di 205°C nell'ultima mezz'ora della reazione.

Lo spettro ¹H-NMR dell'OMO 4 è riportato qui di seguito (Figura 77):

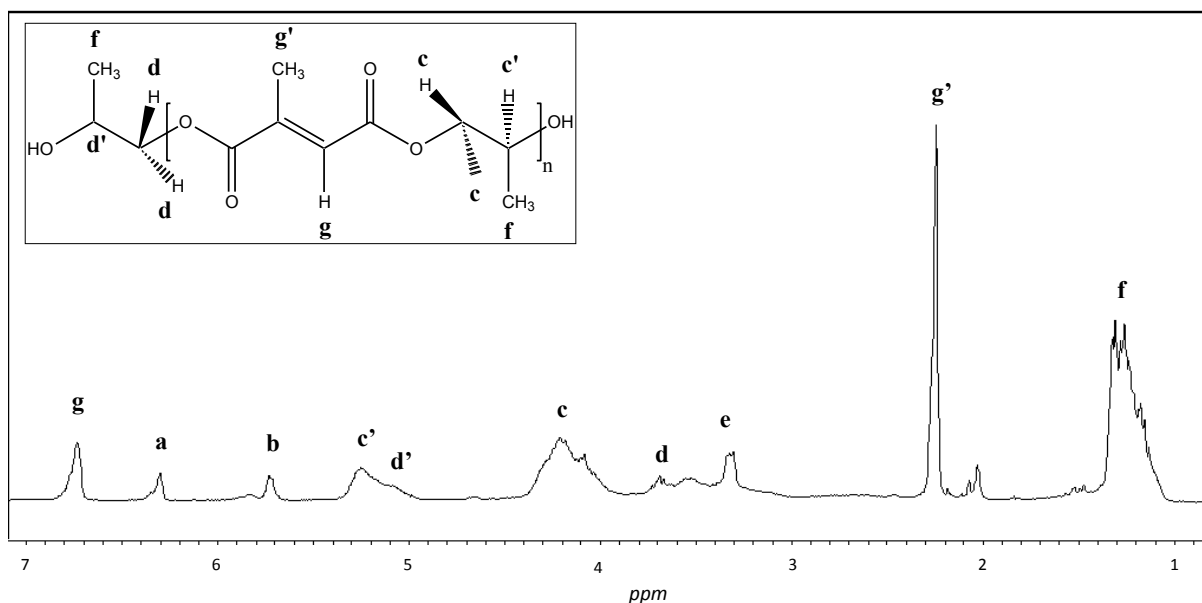


Fig.77: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del poli(1,2propilenglicole-mesaconato) (*OMO 4*).

In questo caso, diversamente dall' *OMO 3*, i segnali relativi ai CH_2 e al CH dell'1,2 PG terminali di catena (**d** e **d'**) risultano essere più piccoli, indice di un maggior grado di polimerizzazione n . Questa valutazione fatta via $^1\text{H-NMR}$ è in accordo con quanto trovato con l'analisi SEC-TD. A tal fine sono state preparate due soluzioni in THF (*OMO 3*: 15.5 mg/mL; *OMO 4*: 12.3 mg/mL). In Tabella 7 sono stati riportati i dati ottenuti dalle analisi cromatografiche usando lo stesso dn/dc degli *OMO 1* e *OMO 2* (pari a 0.074).

CAMPIONE	M_w (g/mol)	IPD ¹	IV (dL/g)	a^2	$\log K^2$
<i>OMO 3</i>	6307	4.1	0.0456	0.4	-2.2
<i>OMO 4</i>	7030	4.3	0.0424	0.42	-2.2

¹ M_w/M_n ; ² a e $\log K$ sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta del plot di M-H.

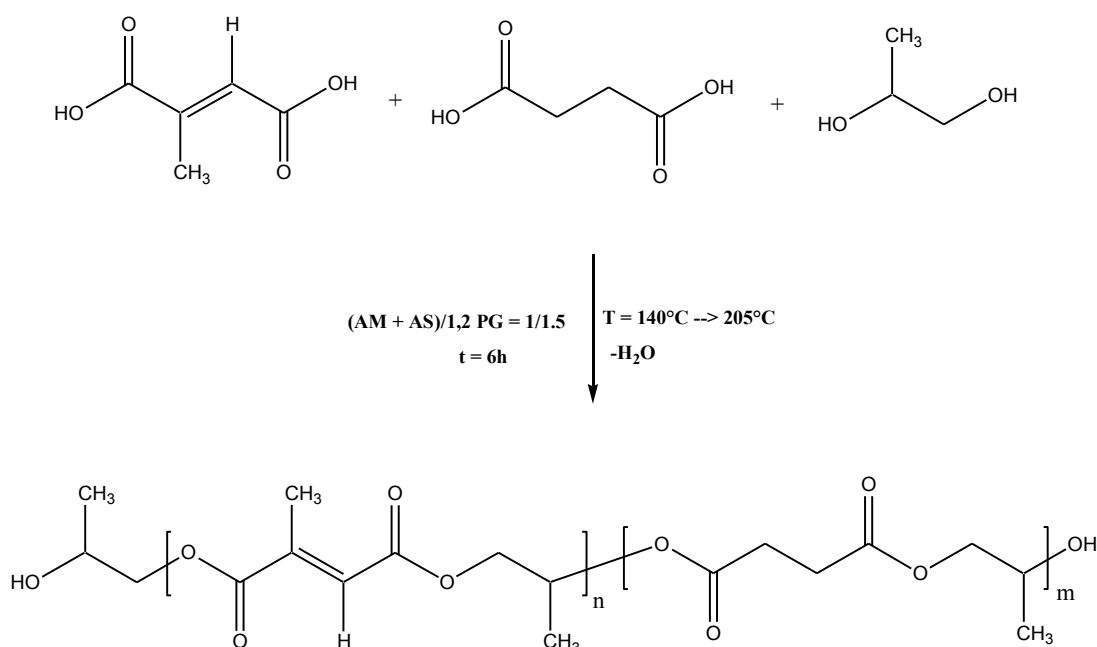
Tab.7: Confronto dati ottenuti via SEC-TD per i due omopolimeri sintetizzati (*OMO 3*, *OMO 4*).

Dalla Tabella 7 è possibile notare che un minor eccesso di glicole r nell' *OMO 4*, e l'aumento di temperatura nell'ultimo step di reazione nello stesso omopolimero, abbiano contribuito ad aumentarne il peso molecolare, come già anticipato con l'analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$. Inoltre, pur restando il valore di a inferiore a 0.5 in entrambi i casi (vedi Tab.7), esso è tuttavia aumentato rispetto a quello trovato per *OMO 1* e *OMO 2*. Pertanto è possibile affermare che, grazie all'utilizzo di AM rispetto ad AI, di sicuro è

possibile contenere le reazioni di Ordelt; tuttavia, essa si continua a verificare in quanto con le alte temperature la seppur minima % di AI presente ha dato luogo alle indesiderate ramificazioni.

4.3.3 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$, SEC-TD e SEC-semipreparativa del poli(1,2propilenglicole-mesaconato-co-succinato) (COPO 1)

Sulla base dei risultati ottenuti per *OMO 4* è stato utilizzato AM in reazioni di copolimerizzazione con AS e 1,2 PG nelle stesse condizioni descritte prima per il *COPO 1* (Schema 33):



Schema 33: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-mesaconato-co-succinato) (COPO 1).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *COPO 1* è stato riportato qui di seguito con le relative assegnazioni (Figura 78):

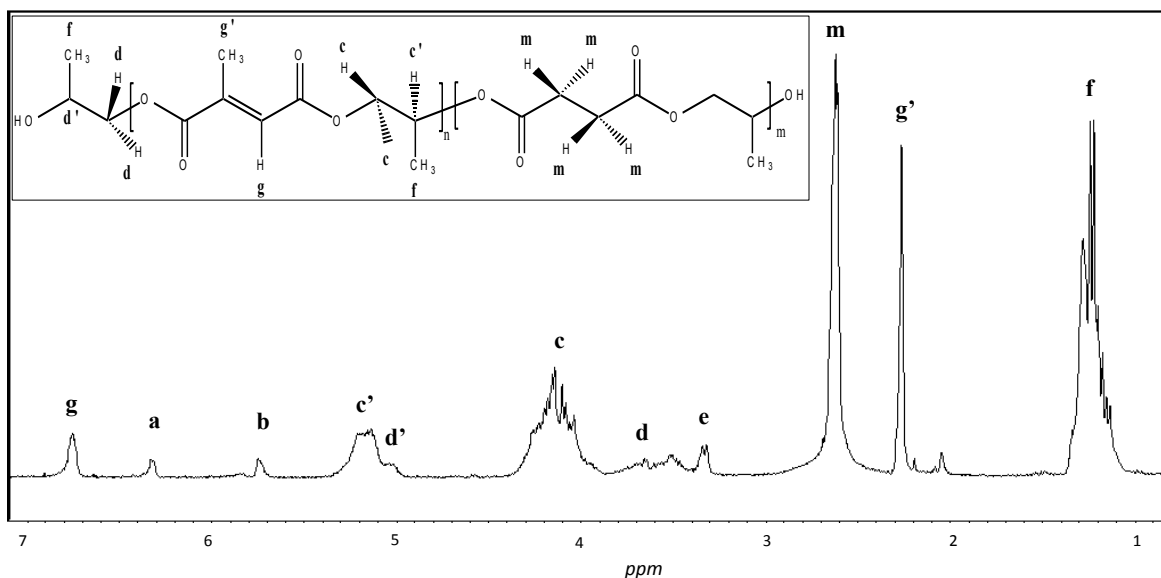


Fig.78: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del poli(1,2propilenglicole-mesaconato-co-succinato) (*COPO I*).

Oltre ai picchi già assegnati per l' *OMO 3* e l' *OMO 4*, il *COPO I* mostra un nuovo picco, che cade a 2.6 ppm, assegnato ai 4 protoni metilenici di AS.

Il vantaggio nell'aver aggiunto nella miscela di reazione un monomero, quale l'acido biosuccinico, completamente saturo, e quindi non suscettibile di attacco Ordelt, è quello di poterlo utilizzare come riferimento e poter calcolare anche via $^1\text{H-NMR}$ il consumo di doppio legame. Infatti, sapendo che all'inizio della reazione i due acidi erano in rapporto equimolare ($[\text{AM}]/[\text{AS}] = 50/50$), dal rapporto tra gli integrali dei due monomeri a fine reazione è possibile determinare il consumo dei doppi legami. Per questo calcolo sono stati scelti le risonanze **g** + **b** come segnali diagnostici del monomero contenente il doppio legame (rispettivamente, AM + AI); **m** come segnale diagnostico del monomero saturo (AS). Dal calcolo dei corrispondenti integrali (normalizzati per il numero dei protoni) è stato calcolato che a fine reazione il rapporto molare $[\text{AM}]/[\text{AS}] = 41/59$. Pertanto per il *COPO I* la perdita del doppio legame è stata stimata pari al 18%.

La curva di distribuzione del *COPO I* ottenuta via SEC-TD è qui di seguito illustrata (Figura 79):

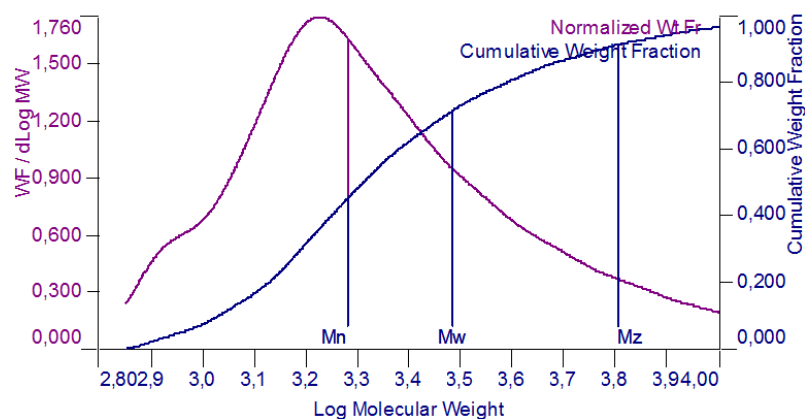


Fig.79: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu).

In Tabella 8 sono stati riportati i dati ottenuti dalle medie statistiche; poiché si trattava dello stesso polimero (solo in forma di copolimero) è stato utilizzato lo stesso dn/dc usato in precedenza (pari a 0.074).

CAMPIONE	M_w (g/mol)	IPD ¹	IV (dL/g)	a^2	$\log K^2$
COPO 1	4750	3.4	0.0426	0.43	-2.3

¹ IPD = M_w/M_n ; ² a e $\log K$ sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta del plot di M-H.

Tab.8: Dati ottenuti via SEC-TD per il COPO 1.

Anche in questo caso, è stato costruito il plot di M-H per verificarne l'andamento all'interno della distribuzione dei pesi molecolari. Stavolta è stato necessario sintetizzare un copolimero di riferimento usando acido biosuccinico, acido adipico e 1,2 PG (seguendo la stessa procedura vista per gli altri omopolimeri). Successivamente, il COPO RIF. LINEARE è stato iniettato nella SEC-TD. In seguito, è stato effettuato il confronto fra gli andamenti dei due diagrammi di M-H (Figura 80):

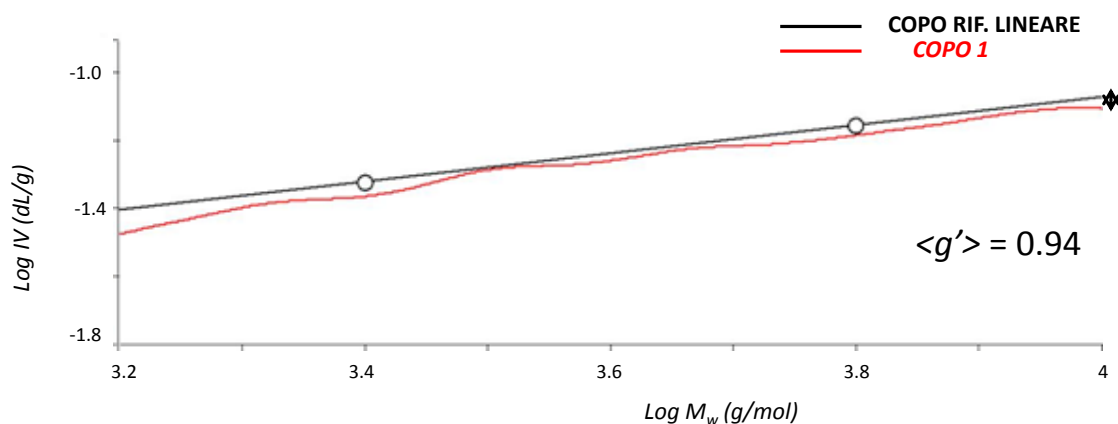


Fig.80: Confronto fra il diagramma di M-H del *COPO rif. Lineare* e il *COPO 1*; il valore $\langle g' \rangle$ corrisponde a 0.94.

Il valore di $\langle g' \rangle$ in questo caso è prossimo all'unità; anche graficamente si può notare come i due plot di M-H siano quasi perfettamente sovrapponibili in tutto l'intervallo dei pesi molecolari.

Quindi l'analisi SEC-TD è in buon accordo con i dati $^1\text{H-NMR}$. Dunque, come presagito dallo studio teorico precedentemente illustrato, il passaggio da AI alla sua forma trasposta AM ha permesso di ridurre la perdita di doppio legame causata dalla reazione di collaterale Ordelt, aprendo così la strada ad una nuova possibilità sintetica nel caso in cui si desideri ottenere un poliestere/copoliestere contenente unità pressoché lineari.

Alla luce dei risultati positivi ottenuti, si è proceduto con un'analisi più approfondita del *COPO 1*; esso fu dapprima iniettato in SEC-semipreparativa nelle condizioni illustrate nel CAP.3. In Figura 81 è possibile vedere i segnali del detector a indice di rifrazione per ogni iniezione effettuata. Sono necessarie 20/30 iniezioni da ca. 20mg/ml per ottenere durante il frazionamento una quantità di polimero necessaria per ulteriori analisi e indagini per ogni frazione isolata. Inoltre, si può notare che i segnali sono perfettamente sovrapponibili, indice del fatto che la pressione della colonna si è mantenuta costante. Ciò ha permesso di ottenere un buon frazionamento.

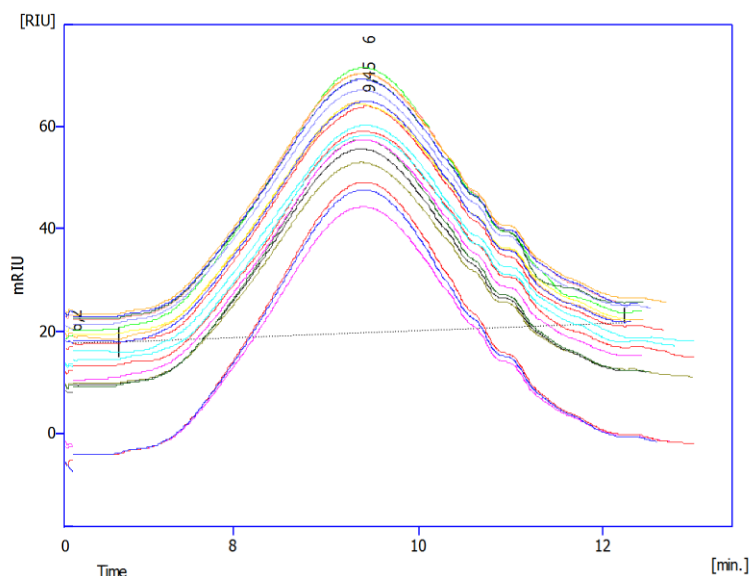


Fig.81: Cromatogrammi (segnale RI) ottenuti con successive iniezioni per il frazionamento del *COPO 1*.

Al termine del processo sono state raccolte 13 frazioni, opportunamente seccate e pesate. Per ciascuna è stato poi registrato lo spettro $^1\text{H-NMR}$ ed è stata effettuata l'analisi SEC utilizzando la modalità triple detector. I dati ottenuti sono stati riportati in Tabella 9.

FRAZIONE	M_w (Da)	IPD ¹	IV (dL/g)	$\Delta(\text{C}=\text{C})$ % ²	PESO % ³
1	15077	1.074	0.0804	16.8	2.83
2	12718	1.073	0.074	20.9	4.33
3	10354	1.08	0.0701	16	5.1
4	5418	1.07	0.0563	17.2	6.47
5	3984	1.05	0.0532	17.4	10.58
6	2901	1.09	0.0483	18.3	11.64
7	1928	1.06	0.0414	22.3	13.10
8	1535	1.07	0.0378	18.51	12.35
9	1222	1.08	0.0335	15.5	10.14
10	831	1.09	0.0302	20.72	8.68
11	635 ⁴	- ⁴	0.0277	15.29	6.58
12	427 ⁴	- ⁴	0.0236	8.13	4.93
13	336 ⁴	- ⁴	0.0213	9.4	3.27

¹ M_w/M_n ; ²Consumo del doppio legame mol %, calcolato via $^1\text{H-NMR}$ per ogni frazione; ³% in peso di ciascuna frazione rispetto al totale (100%); ⁴Con pesi molecolari bassi è stato utilizzato il metodo universale.

Tab.9: Analisi via SEC-TD e $^1\text{H-NMR}$ per ciascuna frazione isolata, ottenuta via SEC-semiprep, del *COPO 1*.

Poiché la colonna semipreparativa è in grado di separare particelle comprese tra 500 g/mol e 2500 g/mol, le ultime frazioni 11-13 hanno un IPD più alto delle precedenti frazioni a più alto peso molecolare. Grazie agli spettri $^1\text{H-NMR}$ relativi ad ogni singola frazione isolata, è stata calcolata la percentuale di perdita del doppio legame per ciascuna frazione. Dai valori riportati in Tabella 9 si può notare che la ramificazione non dipende dai pesi molecolari ma ha un andamento completamente random. Inoltre, con i dati in Tabella 9 si può calcolare un consumo medio del doppio legame pari a 16.7%, perfettamente in accordo con il valore, pari al 18%, calcolato dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *COPO 1* prima del frazionamento.

Con i dati del frazionamento è stato costruito il grafico di Mark-Houwink (Figura 82) mettendo in correlazione i valori, convertiti in scala logaritmica, di M_w e IV per ciascuna frazione isolata ottenuta via SEC-semipreparativa (Tabella 4).

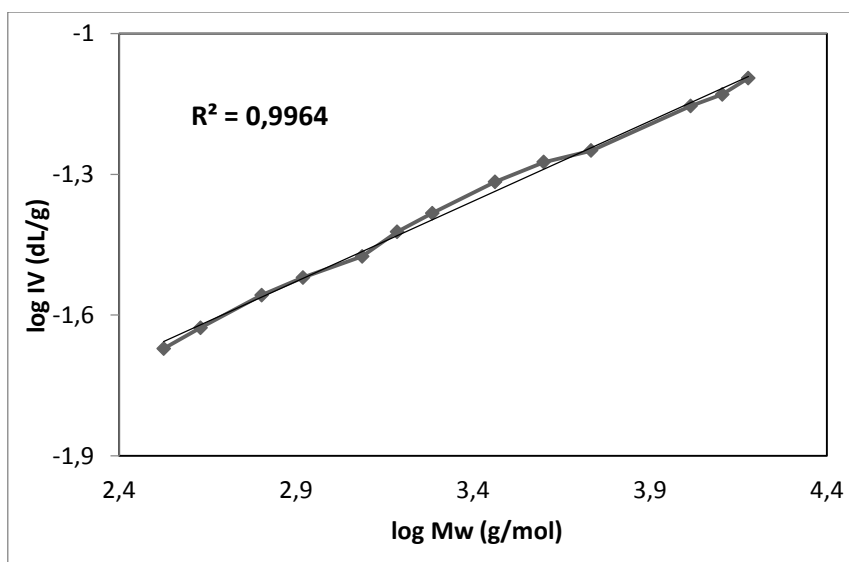


Fig.82: Diagramma di M-H ottenuto con le 13 frazioni isolate del *COPO 1*.

L'andamento lineare ($R^2 = 0.9964$) del grafico di M-H conferma la struttura lineare ipotizzata per il copolimero.

Considerando i valori riportati in Tabella 9 di M_p e IV forniti dalla GPC-TD è stato possibile costruire la curva di calibrazione convenzionale ed universale. L'andamento delle curve di calibrazione è stato riportato nelle figure 83 e 84 con le relative equazioni polinomiali per i due metodi.

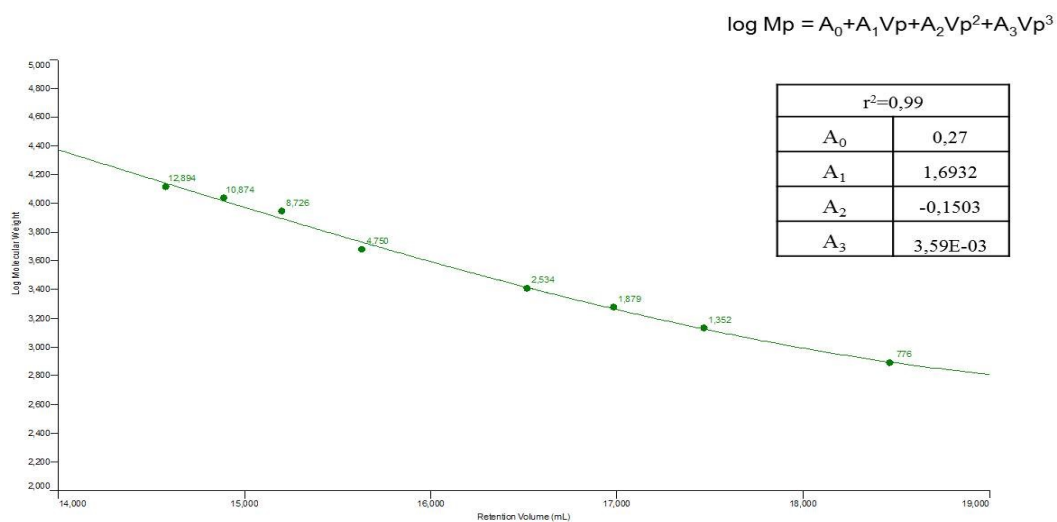


Fig. 83: Curva di calibrazione convenzionale costruita con le frazioni di *COPO 1*.

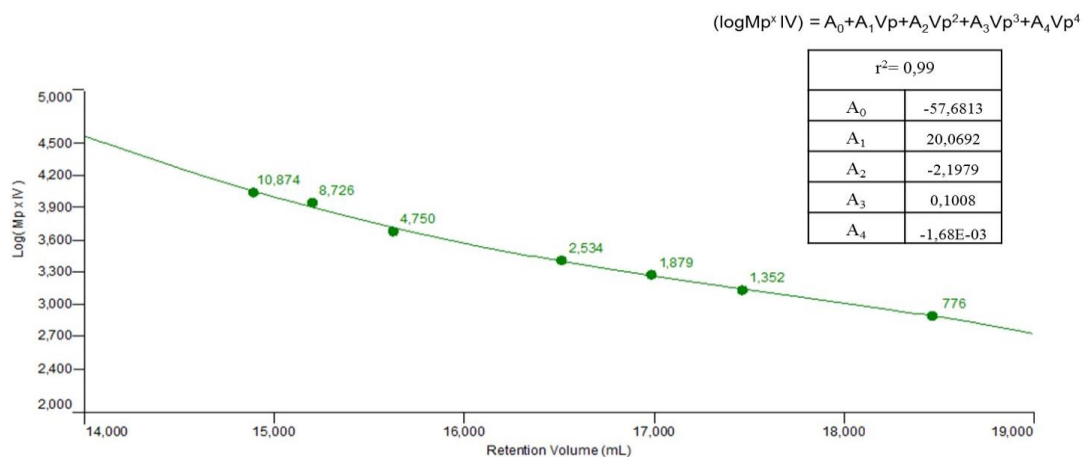
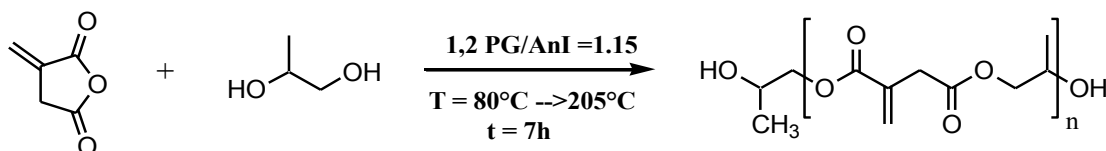


Fig. 84: Curva di calibrazione universale costruita con le frazioni di *COPO 1*.

Le frazioni ottenute sono state quindi utilizzate come standard polidispersi a peso molecolare noto. Queste curve consentono di determinare il peso molecolare di campioni polimerici con struttura analoga a *COPO 1* senza la necessità di utilizzare la modalità triplo detector.

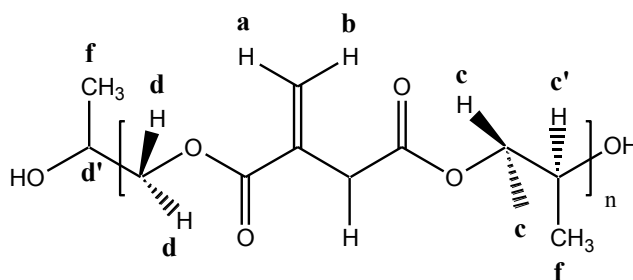
4.3.4 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ e SEC del poli(1,2propilenglicole-itaconato) utilizzando AnI come monomero (OMO 5)

Per ovviare al problema del consumo del doppio legame in fase di polimerizzazione, oltre all'utilizzo dell'acido mesaconico (AM) visto nei paragrafi precedenti, si è pensato di passare alle corrispondenti anidridi itaconica (AnI) e citraconica (AnCitra) in sostituzione dell'AI. Questo studio si basa sul fatto che entrambe le anidridi possiedono temperature di fusione (m.p. (AnI) = 68°C; m.p. (AnCitra) = 10°C) di gran lunga inferiori rispetto ad AI (m.p. (AI) = 165-168°C). Ciò comporta che il loro utilizzo in polimerizzazione aiuti a ridurre la quantità di glicole da adoperare per ottenere una miscela omogenea e, al contempo, che la cinetica di reazione risulti più veloce rispetto all'AI perché sono più reattive alle basse temperature; quindi le reazioni di Ordelt sono meno probabili in queste condizioni (178). Pertanto si è provato a condurre una reazione per ottenere nuovamente il poli(1,2propilenglicole-itaconato), ma stavolta riducendo l'eccesso molare di 1,2 PG rispetto ad AnI a 1.05 contro 1.3 usato precedentemente quando si è partiti dall'AI (vedi *OMO 1*, *OMO 2*). Per questa sintesi è stata utilizzata AnI da me precedentemente sintetizzata (*MON 8*). Lo schema della reazione per ottenere *OMO 5* è qui di seguito mostrato (Schema 34).



Schema 34: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-itaconato) usando AnI come monomero (*OMO 5*).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ di *OMO 5* è stato riportato qui di seguito con le relative assegnazioni (Figura 85):



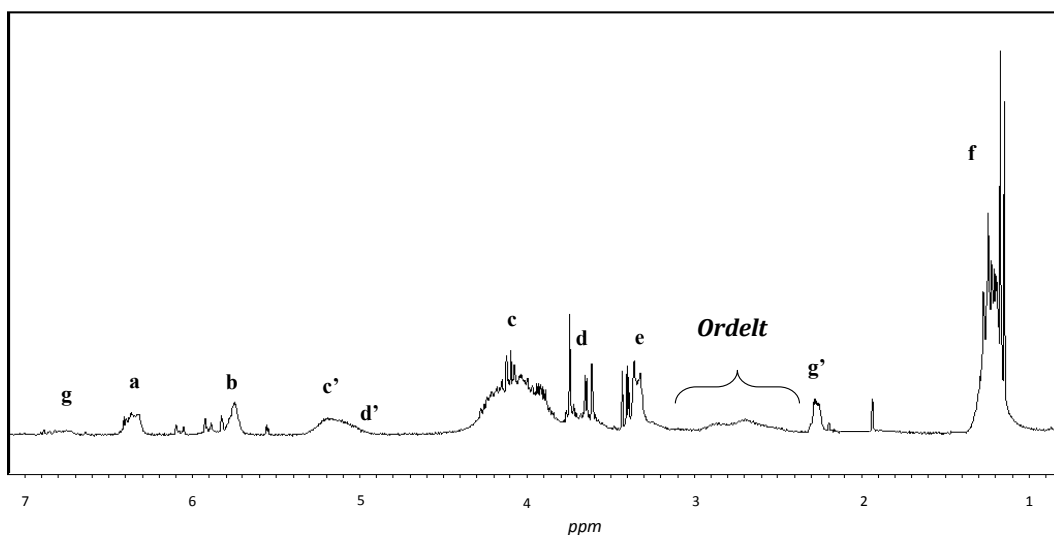
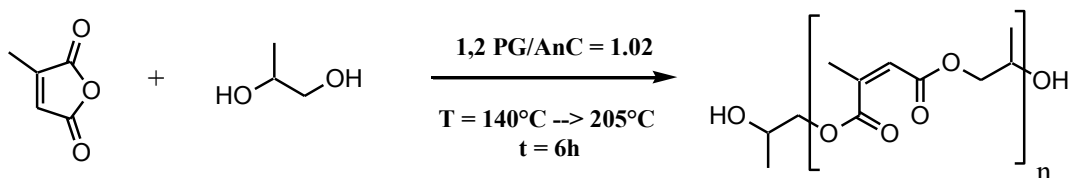


Fig.85: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di *OMO 5* con le relative assegnazioni.

Le assegnazioni dei picchi sono identiche a quelle già viste per gli *OMO 1* e *2*. Inoltre lo spettro rivela nell'intervallo tra 2.4-3 ppm (Figura 85) che una gran quantità di Ordelt si è formata nonostante la riduzione di eccesso di glicole. Probabilmente ciò è dovuto alla forte instabilità con la temperatura che caratterizza la molecola AnI, la quale in policondensazione fino a 205°C si trasforma in tutte le forme corrispondenti, dall'acido citraconico, all'acido mesaconico all'acido itaconico stesso. Il polimero *OMO 5* fu iniettato in SEC-TD; i risultati ottenuti sono stati riportati nel paragrafo successivo, per confrontarli con quelli ottenuti con l' *OMO 6* il quale, a differenza del primo, fu sintetizzato a partire da AnCitra.

4.3.5 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ e SEC del poli(1,2propilenglicole-citraconato) (*OMO 6*)

Successivamente, la strategia è stata quella di non utilizzare più l'AnI, fortemente instabile, ma di passare al suo trasposto più stabile, l'anidride citraconica (AnC). La reazione è stata condotta nelle stesse modalità viste in precedenza; l'unica, sostanziale, differenza è stata la seguente: l'AnC è liquida a T_{amb} (m.p. = 10°C). Da un punto di vista sperimentale questo è molto importante, poiché è stato possibile ridurre ulteriormente l'eccesso r di glicole fino a 1.02 per ottenere una miscela di reazione omogenea fin dalle basse temperature (Schema 35).



Schema 35: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-citraconato) usando AnC come monomero (*OMO 6*).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ dell'omopolimero così ottenuto (*OMO 6*) è stato riportato di seguito con le relative assegnazioni (Figura 86):

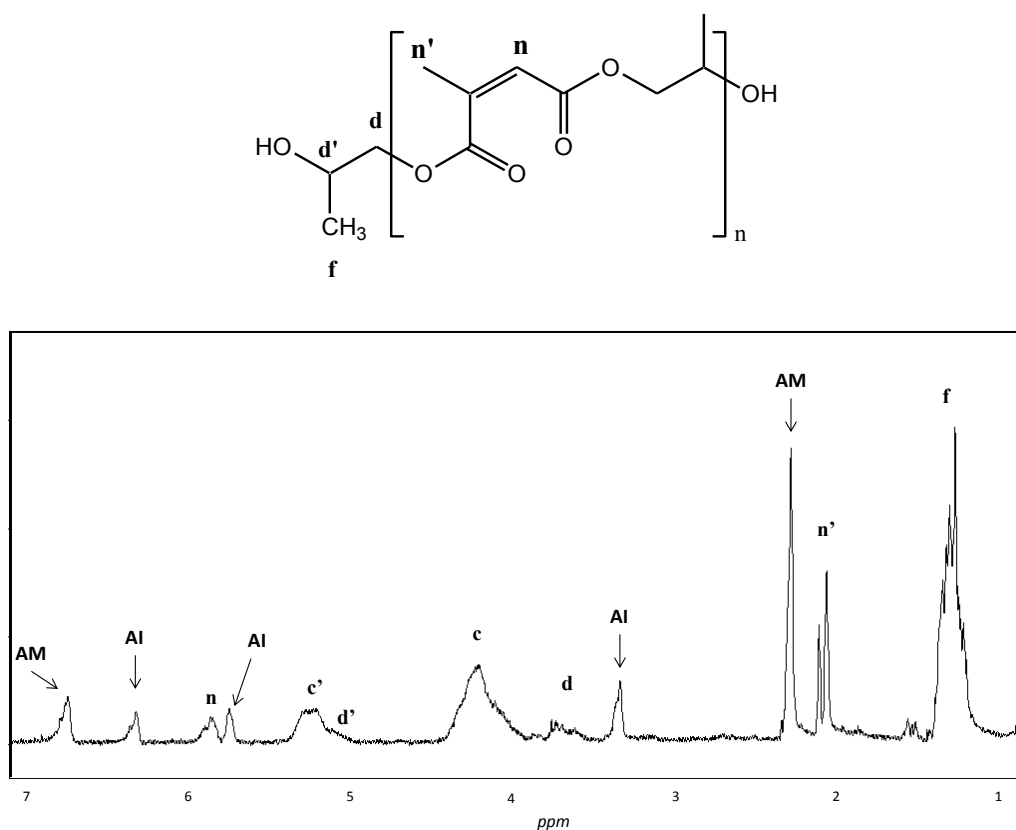


Fig.86: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di *OMO 6* con le relative assegnazioni; con le lettere AM e AI sono indicati i segnali relativi alle unità ripetitive *n* contenenti questi due monomeri, oltre all'unità ripetitiva *n* attesa (contenente AC).

Nello spettro $^1\text{H-NMR}$ (Figura 86) i picchi relativi al polimero avente l'unità ripetitiva *n* con AC + 1,2 PG sono stati assegnati con le lettere **n** (-CH, a 6.4 ppm) e **n'** (-CH₃, a 2 ppm). Oltre a questi, molti altri picchi affollano lo spettro; essi sono stati assegnati ai polimeri che, nell'unità ripetitiva *n*, al posto di AC presentano le forme trasposte AM e AI. Pertanto è possibile scrivere diverse formule di struttura per questo omopolimero. Dal rapporto fra gli integrali corrispondenti (si è preso in considerazione la

zona diagnostica dei doppi legami, da 5.6 ppm a 7 ppm), è stato calcolato che il polimero derivante da AnC è costituito da unità ripetitive n con il 33.7% di AC, con il 43.3% di AM e, infine, con il 23% di AI. Nonostante la formazione dei derivati, non ci sono segnali relativi alla reazione di Ordelt nell'intervallo tra 2.4 ppm e 3 ppm (Figura 87). Questo risultato fa presupporre che utilizzando AnC come monomero si è riusciti a contenere con ottimi esiti l'attacco nucleofilo del glicole sul doppio legame; ciò è stato possibile grazie alla quantità ridotta di glicole e all'utilizzo di un'anidride più stabile di AnI. Questo risultato è stato confermato mediante l'utilizzo della tecnica SEC-TD per entrambi gli omopolimeri; le distribuzioni dei pesi molecolari sono stati riportati qui di seguito (Figura 87 e 88):

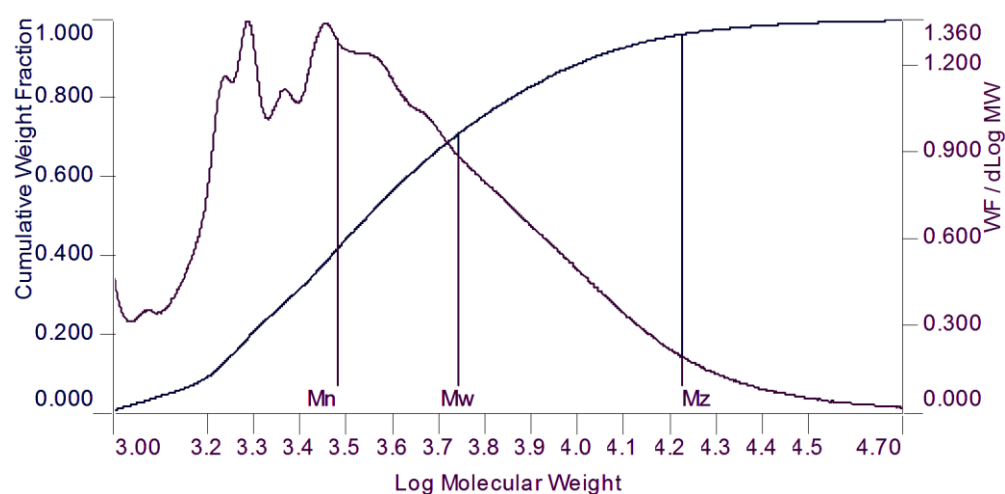


Fig.87: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (OMO 5).

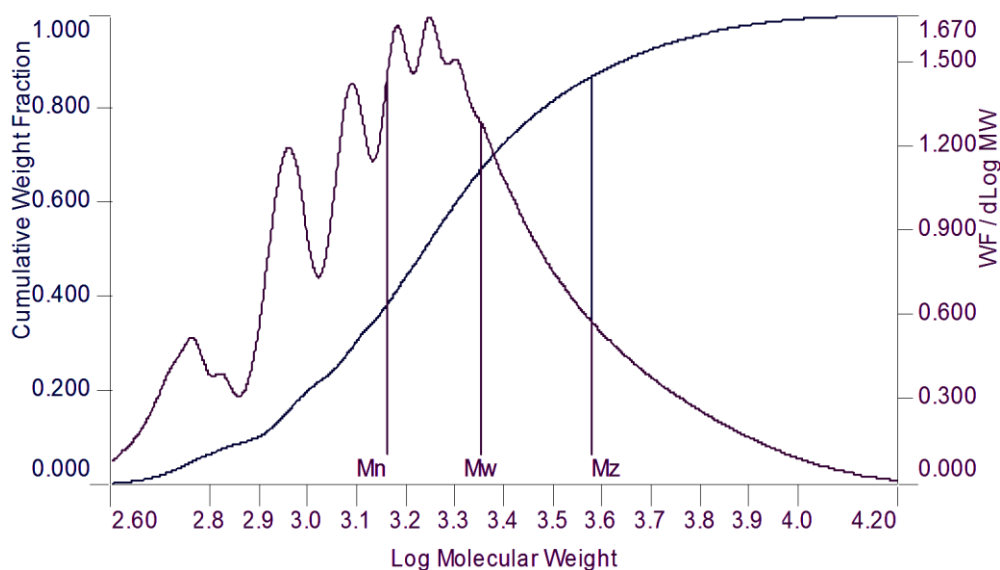


Fig.88: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (OMO 6).

Dalle curve di distribuzione dei pesi molecolari sono state ottenute le medie statistiche riportate in Tabella 10 per gli omopolimeri *OMO 5* e *OMO 6* (Tab.10):

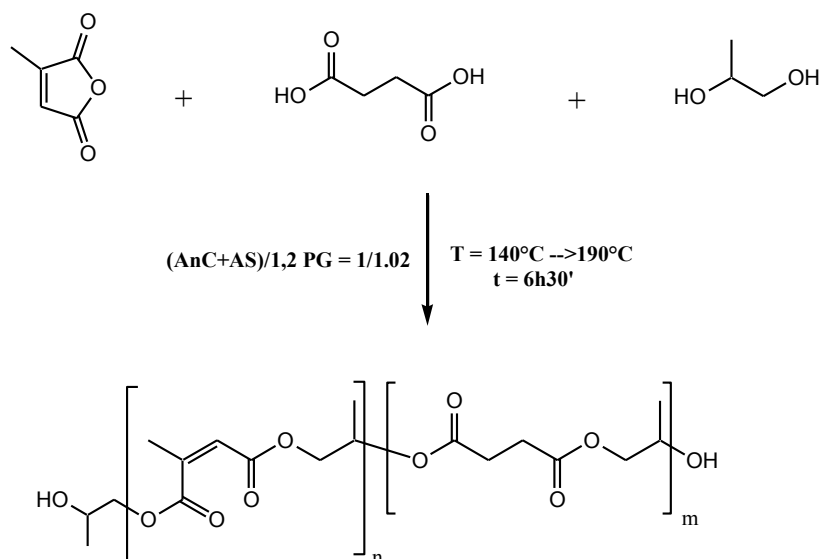
CAMPIONE	Mw (Da)	IPD ¹	IV (dl/g)	a^2	Log K^2
<i>OMO 5</i>	5529	1.817	0.0202	0.357	-3.002
<i>OMO 6</i>	4650	1.871	0.0323	0.424	-3.116
¹ IPD = M_w/M_n ; ² a e $\log K$ sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta del plot di M-H.					

Tab.10: Confronto dei dati ottenuti via SEC-TD per *OMO 5* e *OMO 6*.

Dalla Tabella 10 si può vedere come il peso molecolare medio ponderale di *OMO 6* sia leggermente inferiore rispetto a *OMO 5*; ciò è osservabile anche dal diverso range di distribuzione dei pesi molecolari nei due polimeri (vedi Figure 87 e 88). Questo è dovuto probabilmente al minor tempo di reazione di *OMO 6* rispetto a *OMO 5*. L'osservazione più importante è senza dubbio quella che si può fare confrontando il parametro a : nel caso dell' *OMO 6* infatti il valore di a è molto più vicino a 0.5 rispetto all' *OMO 5*; inoltre questo valore è confrontabile con quello ottenuto nel caso del *COPO 1*, pari a 0.43. Quindi, si può concludere dicendo che i due polimeri *OMO 6* e *COPO 1* sono caratterizzati entrambi da un basso grado di ramificazione, al contrario dell'*OMO 5* che invece presenta un elevato grado di ramificazione (confermando così le valutazioni fatte via ¹H-NMR).

4.3.6 Caratterizzazione via ¹H-NMR e SEC del poli(1,2propilenglicole-citraconato-co-succinato) senza cat. (*COPO 2*)

Sulla base degli incoraggianti risultati ottenuti con l' *OMO 6* a base di AnC, si è proceduto utilizzando lo stesso monomero per effettuare una copolimerizzazione con l'acido biosuccinico AS e l'1,2 PG (*COPO 2*, Schema 36).



Schema 36: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-citraconato-co-succinato) (*COPO 2*).

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *COPO 2* è stato riportato di seguito con le relative assegnazioni (Figura 89)

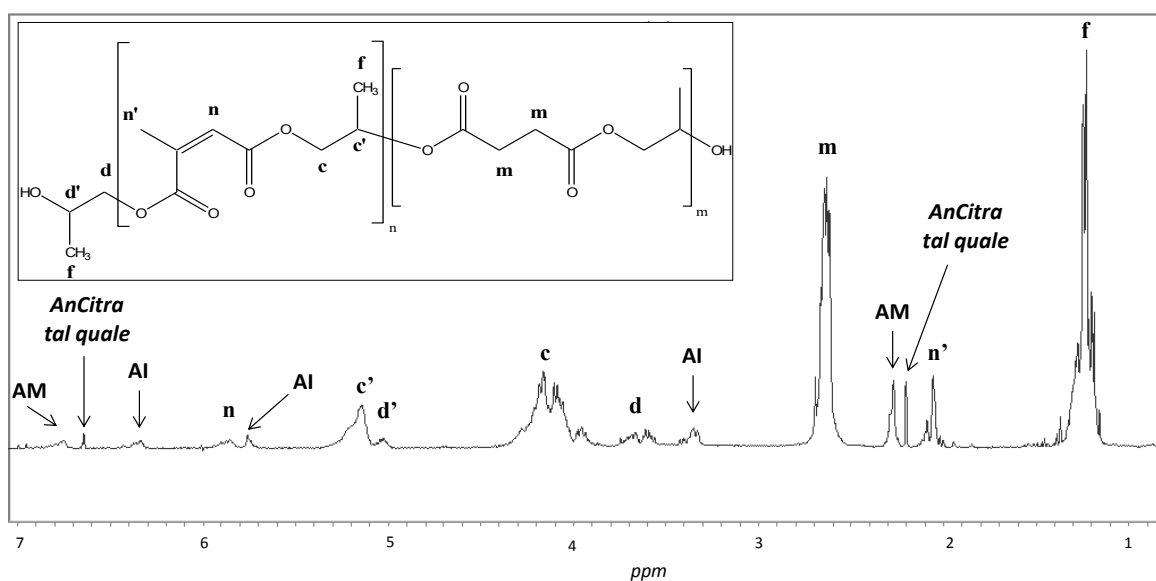


Fig. 89: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di *COPO 2* con le relative assegnazioni; con le lettere AM e AI sono indicati i segnali relativi alle unità ripetitive n contenenti questi due monomeri, oltre all'unità ripetitiva n attesa (contenente AC).

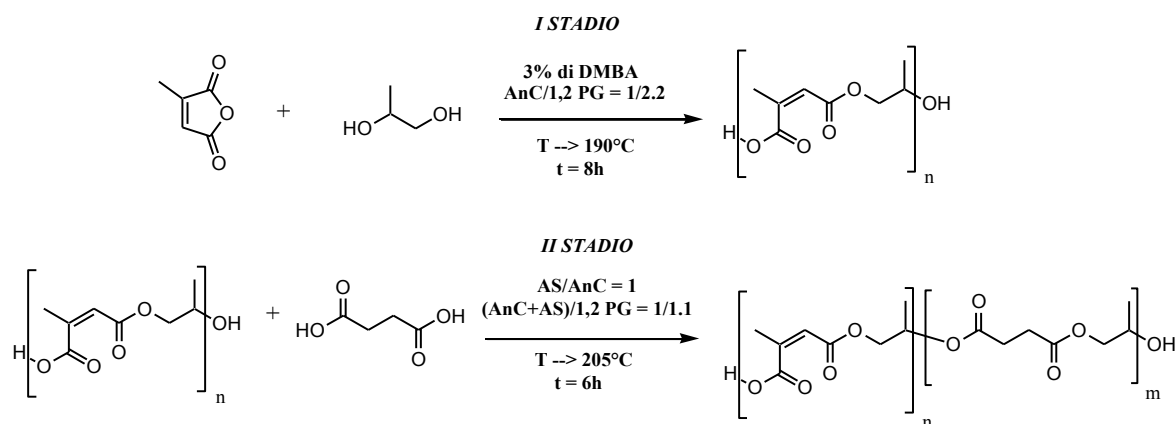
Nello spettro $^1\text{H-NMR}$, oltre ai picchi caratteristici corrispondenti alla formazione del copolimero desiderato avente l'unità ripetitiva n costituita da AC + 1,2 PG, sono stati individuati anche quei copolimeri che, nella stessa unità ripetitiva al posto di AC presentano le forme trasposte AM e AI (come già precedentemente osservato nel caso di

OMO 6). Pertanto è possibile scrivere diverse formule di struttura per questo copolimero. Dal rapporto fra gli integrali corrispondenti (si è preso in considerazione la zona diagnostica dei doppi legami, da 5.6 ppm a 7 ppm), è stato calcolato che il polimero derivante da AnC è costituito da unità ripetitive n con il 29% di AC, con il 33% di AM e, infine, con il 30% di AI; il restante 8% è stato assegnato all'AnC tal quale. Infatti, sono stati notati anche altri due picchi inattesi: uno a 6.6 ppm e l'altro a 2.2 ppm. Dal rapporto fra i loro integrali è stato trovato un valore pari a 3; il sospetto è ricaduto sulla molecola di AnC tal quale (cioè rimasta ancora in forma di anidride ciclica), e la conferma di questa ipotesi è arrivata dal suo spettro di riferimento in $CDCl_3$ nel quale è stato osservato lo stesso partner di picchi.

Si è giunti così all'importante conclusione che l'AnC è di gran lunga più stabile dell'AnI; infatti, mentre quest'ultima già a basse T tende ad aprirsi nel corrispondente acido AI e dar luogo, oltre alla polimerizzazione desiderata, anche all'indesiderata reazione di Ordelt, di contro la forma trasposta in cis è molto meno reattiva e anche con le alte temperature non solo non subisce l'attacco nucleofilo del glicole sul doppio legame ma rimangono ancora dei residui di monomero nella forma chiusa. Pertanto in uno studio successivo sull'uso dell' AnC come monomero è stato aggiunto un catalizzatore nucleofilo, l' *N,N*-DMBA, in maniera tale da avere la completa apertura dell'anello.

4.3.7 Caratterizzazione via 1H -NMR e SEC-TD e semipreparativa del poli(1,2propilenglicole-citraconato-co-succinato) con cat. (COPO 3)

A differenza del COPO 2, la sintesi del COPO 3 è avvenuta in presenza di un catalizzatore, *N,N*-Dimetilbenzilammina (*N,N*-DMBA), necessario per aprire l'anidride citraconica. Inoltre la reazione è stata condotta con il metodo delle due aggiunte: nella prima aggiunta avviene l'apertura dell'anidride citraconica con la formazione del prepolimero AC + 1,2 PG ad opera del catalizzatore amminico; nella seconda aggiunta avviene la copolimerizzazione con l'acido biosuccinico inserito nella miscela di reazione dopo raffreddamento alla T iniziale (Schema 37).



Schema 37: Sintesi del poli(1,2propilenglicole-citraconato-co-succinato) (*COPO 3*) con il metodo della doppia aggiunta.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *COPO 3* con le relative assegnazioni è stato riportato di seguito (Figura 90):

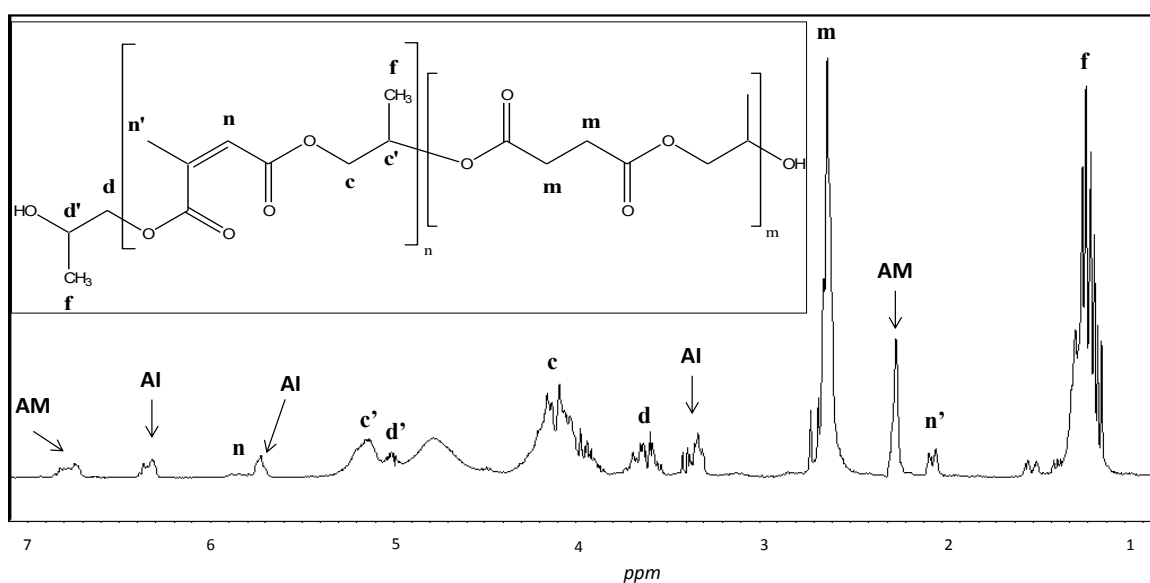


Fig.90: Spettro $^1\text{H-NMR}$ di *COPO 3* con le relative assegnazioni; con le lettere AM e AI sono indicati i segnali relativi alle unità ripetitive *n* contenenti questi due monomeri, oltre all'unità ripetitiva *n* attesa (contenente AC).

Dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ si evince che la reazione avviene con la completa conversione di AnC in presenza di quantità catalitiche di *N,N*-DMBA. Anche in questo caso, come già segnalato per *OMO 6* e *COPO 1*, si è ottenuto, nell'unità ripetitiva *n*, oltre al copolimero contenente AnCitra, anche altri due corrispondenti agli acidi AM e AI (vedi Figura 90). Dal rapporto fra gli integrali corrispondenti (si è preso in considerazione la

zona diagnostica dei doppi legami, da 5.6 ppm a 7 ppm), è stato calcolato che il polimero derivante da AnC è costituito da unità ripetitive n con il 14.16% di AC, con il 44% di AM e, infine, con il 39% di AI. Grazie alla presenza dell'acido biosuccinico (il quale, essendo saturo non avrà subito alterazioni nel corso della reazione) è stato possibile quantificare la perdita del doppio legame per causa della reazione collaterale di Ordelt. Infatti, sapendo che all'inizio della reazione i due acidi erano in rapporto equimolare ($[AnCitra]/[AS] = 50/50$), è bastato calcolare il rapporto tra gli integrali dei due monomeri a fine reazione. Per questo calcolo sono stati scelti $g + b + n$ come segnali diagnostici del monomero contenente il doppio legame (rispettivamente relativi a AM + AI + AnCitra); m (diviso 4) come segnale diagnostico del monomero saturo (AS). E' stato ottenuto che il rapporto molare a fine reazione era: $[AnCitra]/[AS] = 40.5/59.5$; pertanto per il *COPO 3* il consumo del doppio legame è stato stimato pari al 19%. Questo risultato è confrontabile con quello calcolato per il *COPO 1* in cui la perdita di doppio legame era stata stimata via ^1H-NMR pari al 18%. Dunque l'esito è indubbiamente positivo, in quanto in entrambi i casi si è riusciti a limitare la perdita dell'insaturazione di una percentuale inferiore al 20%.

Sia per *COPO 2* che per *COPO 3* sono state determinate le distribuzioni dei pesi molecolari via SEC-TD (Figure 91 e 92):

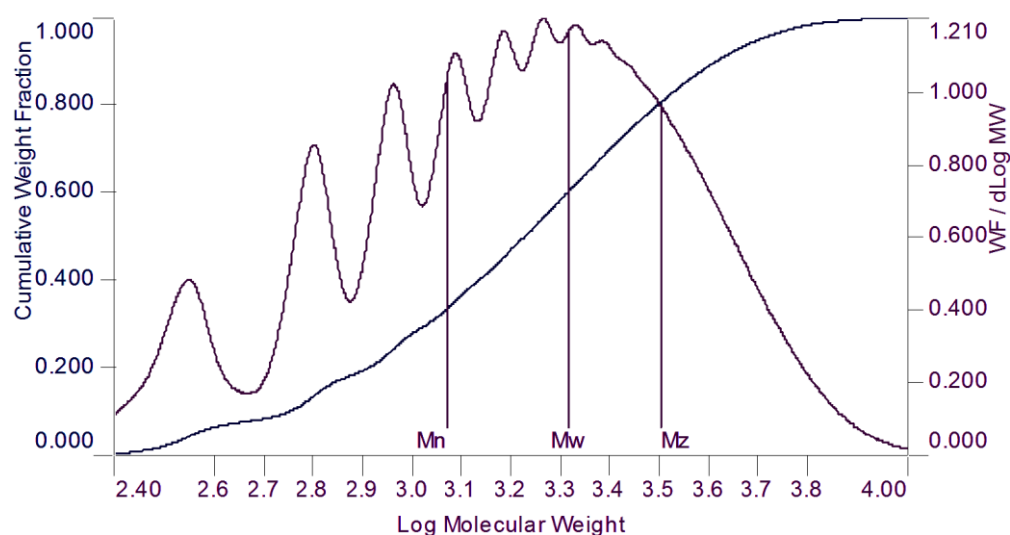


Fig.91: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (*COPO 2*).

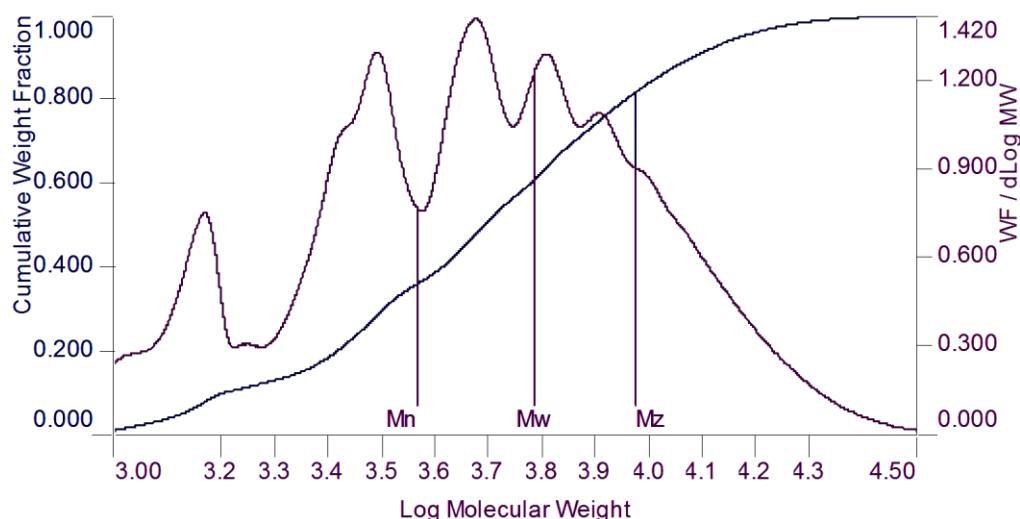


Fig.92: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (COPO 3).

Nella Tabella 11 sono stati riportati i valori delle medie statistiche e dei parametri di M-H (a e $\log K$) per ogni copolimero.

CAMPIONI	Mw (Da)	IPD ¹	IV (dL/g)	a^2	Log K^2
COPO 2	5292	2.087	0.0351	0.42	-2.531
COPO 3	6140	2.113	0.0382	0.426	-3.070
¹ IPD = M_w/M_n ; ² a e $\log K$ sono rispettivamente la pendenza e l'intercetta del plot di M-H.					

Tab.11: Confronto dati ottenuti via SEC-TD tra il COPO 2 e il COPO 3.

Dalla Tabella 11 si può notare che in entrambi i casi il valore di a è inferiore a 0.5; per cui si tratta di polimeri che in soluzione si comportano come una sfera compatta. Tuttavia, come già visto per COPO 1 e OMO 6, il valore di a è prossimo a 0.5; pertanto si può affermare che esiste un'evidente tendenza per entrambi a comportarsi come dei polimero lineari a differenza dell' OMO 5 il quale invece presentava quantità massive di ramificazioni. Tra i due copolimeri è stato scelto di analizzare in maniera più approfondita il COPO 3, in quanto è quello che presenta lo spettro ¹H-NMR più pulito e del tutto privo di AnC tal quale (grazie alla presenza del catalizzatore ammina terziaria).

Il *COPO 3* è stato frazionato mediante SEC semipreparativa, con lo scopo di ottenere frazioni monodisperse sia ad alto che a basso peso molecolare allo stesso modo visto in precedenza per il *COPO 1*.

Ciascuna delle frazioni raccolte è stata poi caratterizzata sia mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ sia mediante SEC-TD. I dati ottenuti per le singole frazioni isolate sono stati riportati in Tabella 12.

FRAZIONE	M_w (g/mol)	IPD ¹	IV (dL/g)	$\Delta(\text{C}=\text{C})$ % ²	PESO % ³
1	25600	1.2	0.0488	27,28	1.2
2	19145	1.26	0.0446	18,5	2.7
3	8039	1.18	0.0347	24,7	4.4
4	5158	1.05	0.0307	27,4	8.6
5	3164	1.07	0.0262	23,9	12.7
6	2484	1.18	0.0240	28,3	15.1
7	1955	1.07	0.0219	25,3	16.49
8	1353	1.13	0.0190	25,2	11.64
9	854	1.25	0.0162	19,0	14.29
10	764 ⁴	- ⁴	0.0155	19,8	7.20
11	320 ⁴	- ⁴	- ⁵	15.8	4.22
12	270 ⁴	- ⁴	- ⁵	5.6	2.09

¹ M_w/M_n ; ²Consumo del doppio legame mol %, calcolato via $^1\text{H-NMR}$ per ogni frazione; ³% in peso di ciascuna frazione rispetto al totale (100%); ⁴Con pesi molecolari bassi è stato utilizzato il metodo universale; ⁵IV troppo basso per essere calcolato.

Tab.12: Dati calcolati via SEC-TD e $^1\text{H-NMR}$ per ciascuna frazione, ottenuta via SEC-semiprep, del *COPO 3*.

Grazie agli spettri $^1\text{H-NMR}$ è stata calcolata la percentuale di perdita del doppio legame per ciascuna frazione. Anche in questo caso gli spettri $^1\text{H-NMR}$ mostrano anche in questo caso che le ramificazioni sono distribuite in modo random su catene sia ad alto che a basso peso molecolare. Inoltre, si può calcolare una perdita media molare del doppio legame pari a 21.7%, in accordo con il valore 19% calcolato dallo spettro $^1\text{H-NMR}$ del *COPO 3* prima del frazionamento.

Successivamente, è stato costruito il grafico di Mark-Houwink (Figura 93) sulla base dei valori, convertiti in scala logaritmica, di M_w e IV delle frazioni (escluse le n° 1, 11, 12) (Tabella 12).

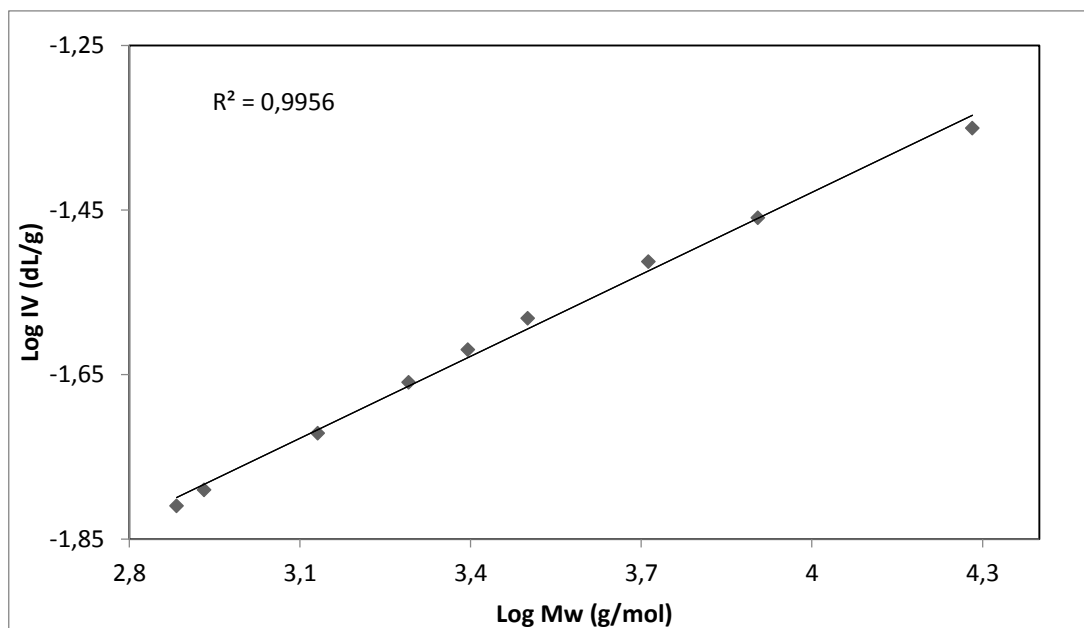


Fig.93: Grafico di Mark-Houwink ottenuto con le frazioni del *COPO 3*.

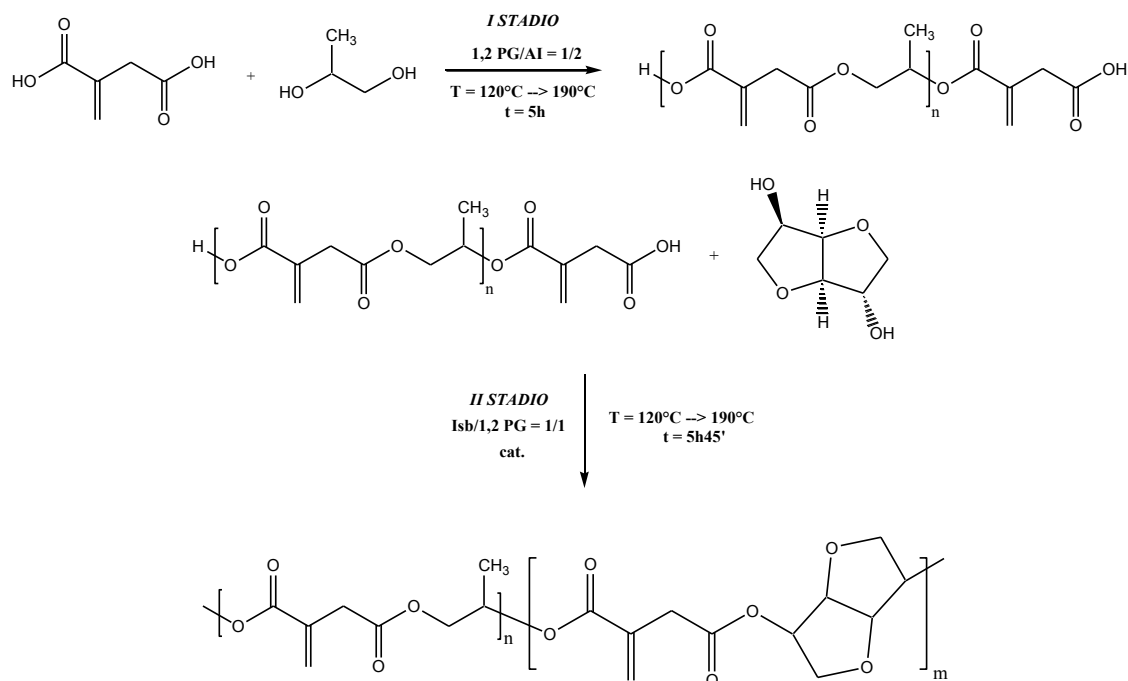
L'andamento lineare ($R^2 = 0.9956$) del plot di M-H conferma la struttura lineare ipotizzata per il copolimero.

4.3.8 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$ e SEC del poli(1,2propilenglicole-itaconato-co-isosorbidato) (*COPO 4*, *COPO 5*, *COPO 6*)

Finora sono stati trattati copolimeri derivanti dalla reazione di due diacidi con un diolo. Invece in questo paragrafo verranno illustrate tre sintesi di copolimeri ottenuti con due dioli e un diacido, *COPO 4*, *COPO 5*, *COPO 6*. Come acido fu scelto l'AI; come dioli furono scelti, l'1,2 PG e l'isosorbide (tutti e tre i monomeri sono derivanti da fonti rinnovabili). Poiché è noto che le due funzionalità ossidriliche dell'isosorbide (avente due alcoli secondari con diversa reattività) sono caratterizzate da una reattività più bassa rispetto all'1,2 PG (avente un alcol primario e uno secondario), in fase di policondensazione è stato scelto di usare un catalizzatore, il $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Sintesi e caratterizzazione del COPO 4

La prima delle tre reazioni è stata condotta con il metodo delle due aggiunte (vedi sintesi (a), Cap.3) qui di seguito illustrata (Schema 38):



Schema 38: Sintesi con metodo della doppia aggiunta per ottenere un copolimero contenente isosorbide, acido itaconico e 1,2 PG (COPO 4).

Nella prima aggiunta è avvenuta la formazione di un prepolimero a fronte del forte eccesso molare di AI rispetto 1,2 PG; per lo stesso motivo il prodotto ottenuto, come riportato nello Schema 38 sarà riportato avente terminazione acida. Questo primo stadio della reazione fu interrotto non appena il grado di conversione p ebbe raggiunto un valore pari al 50%, indice della completa scomparsa di molecole di AI libere in soluzione; in altre parole, a questo punto della reazione, almeno una funzionalità acida ebbe di certo reagito col glicole presente nella miscela. La stechiometria della reazione suggerisce che l'oligomero terminato con AI sia costituito da catene con un grado di polimerizzazione medio di ca. 2 (questa ipotesi è stata confermata successivamente grazie ai risultati ottenuti via SEC mediante metodo universale (vedi dopo)).

Con la seconda aggiunta è stato introdotto nell'ambiente di reazione, riportato a $T = 120^{\circ}\text{C}$, una quantità equimolare (rispetto all'1,2 PG) di Isosorbide e una quantità catalitica (0.3% rispetto all'isosorbide) di $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La reazione è stata condotta a T crescente

fino a 190°C. La reazione è stata bloccata dopo 5h45' (TAV < 100). Lo spettro del copolimero ottenuto è qui di seguito mostrato con le relative assegnazioni (Figura 94):

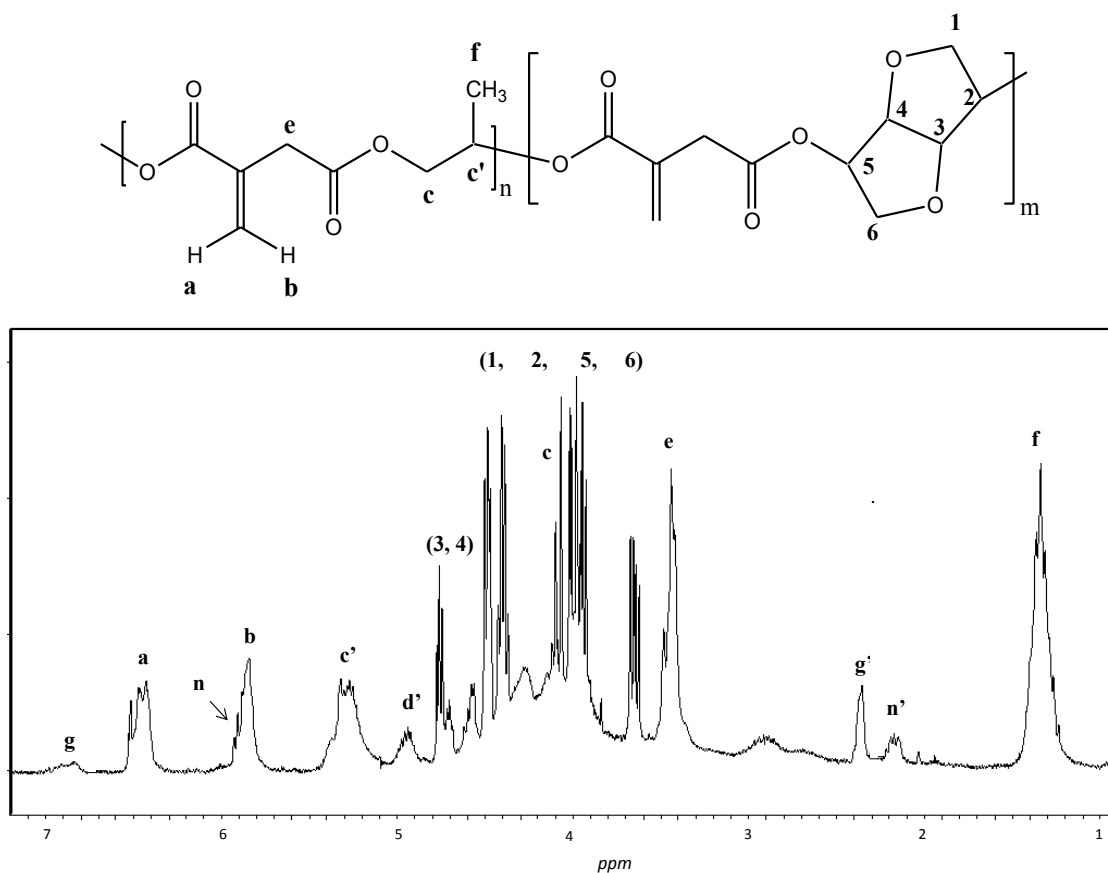


Fig.94: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del poli(1,2propilenglicole-itaconato-co-isosorbidato) ottenuto col metodo della doppia aggiunta (COPO 4).

Come si può vedere dalla Figura 96, la regione compresa tra 3.5 - 4.8 ppm è risultata densamente affollata di picchi appartenenti sia all'isosorbide che all'1,2 PG; per cui è stato difficile assegnare con precisione i picchi di ciascun glicole. Vista la complessità dei segnali sovrapposti tra loro, le risonanze dell'isosorbide sono state riportate in numeri come da precedenti studi (41) mentre quelle dell'AI e del 1,2PG in lettere.

Qui di seguito è stato riportato il cromatogramma SEC relativo al prodotto ottenuto alla prima aggiunta (Figura 95)

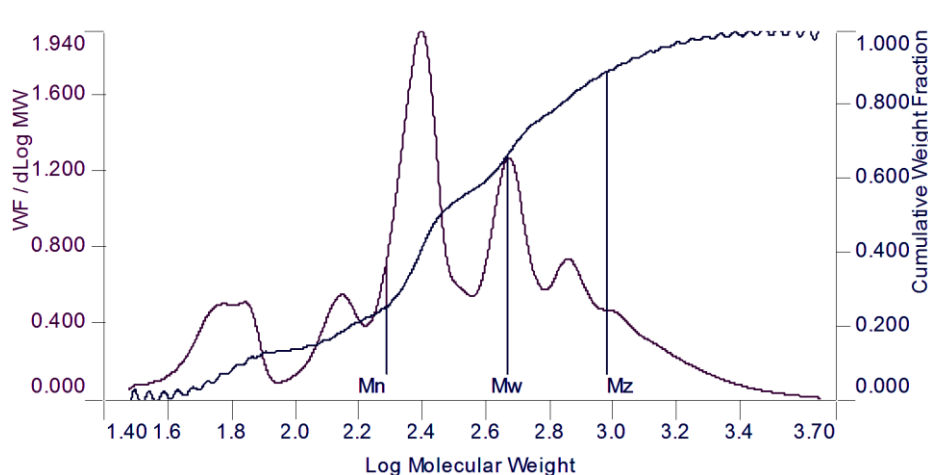


Fig.95: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (1° AGGIUNTA - COPO 4).

In questo caso è stato necessario applicare il metodo universale; infatti il prodotto ottenuto aveva un peso molecolare troppo basso per essere determinato dai rivelatori a luce diffusa LALS e RALS (SEC-TD), i cui segnali sono direttamente proporzionale a M_w (rapporto $S/N \ll$). Tuttavia mediante l'utilizzo di una retta di calibrazione universale (ottenuta con standard di PS monodisperso (vedi Cap.2)) è stato possibile ricavare il peso molecolare di questo monomero e associarlo a 419 Da.

Qui di seguito è stato riportato il cromatogramma SEC relativo al prodotto ottenuto alla fine della 2° aggiunta (Figura 96):

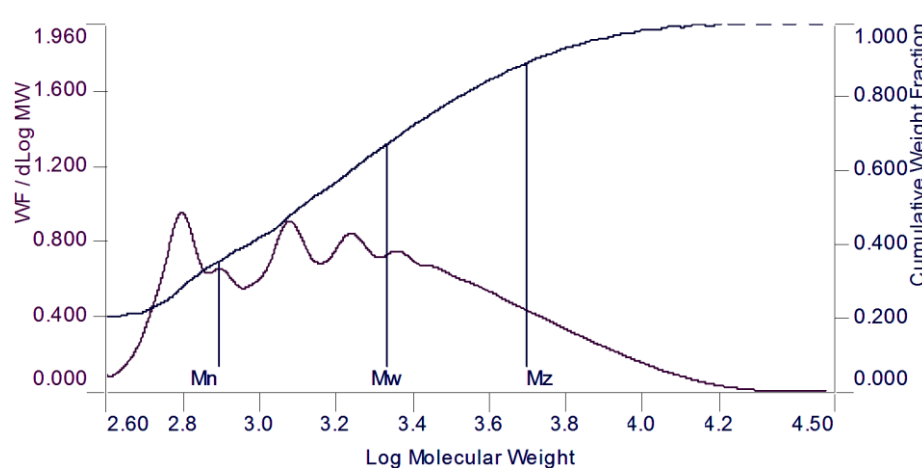


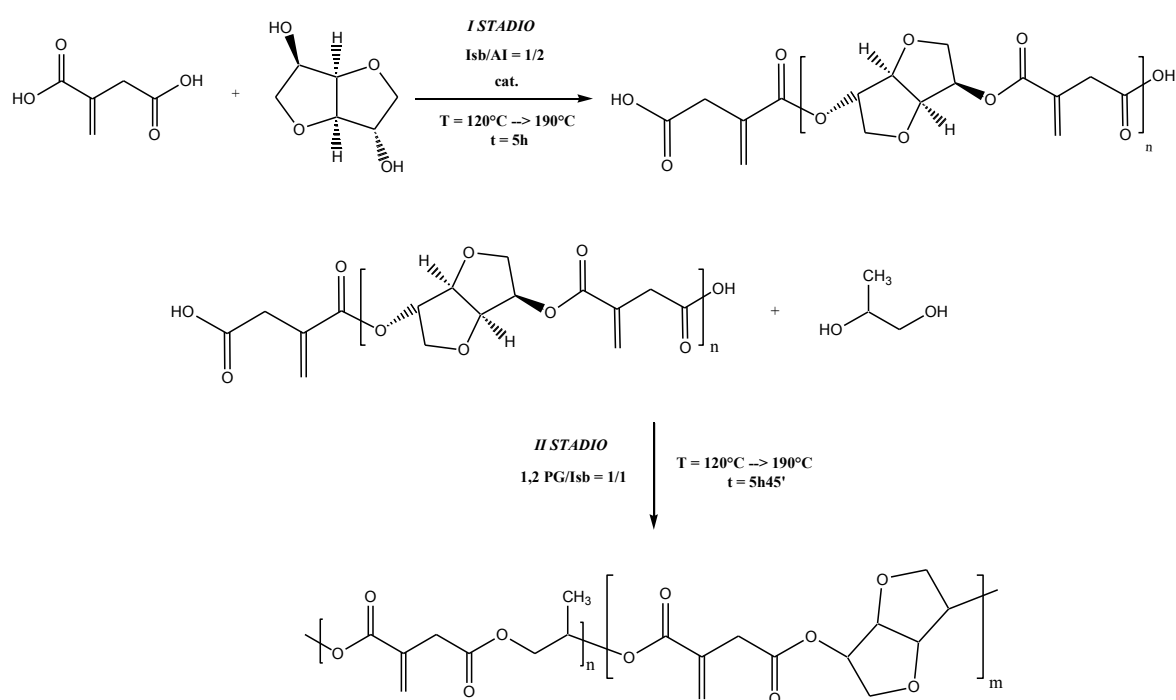
Fig.96: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (2° aggiunta- COPO 4).

Confrontando la Figura 95 con la Figura 96, si vede chiaramente che la distribuzione dei pesi molecolari è evidentemente spostata più a destra, ossia verso pesi

molecolari maggiori, nella seconda figura, corrispondente alla 2° aggiunta, ossia alla fine della reazione. Infatti, in questo caso, è stato possibile utilizzare il metodo assoluto per valutare M_w che è risultato essere pari a 4124 Da (vedi Tab.13)

Sintesi e caratterizzazione del COPO 5

La seconda delle tre reazioni è stata condotta anch'essa secondo un processo con doppia aggiunta (vedi sintesi (b), Cap.3) qui di seguito illustrata (Schema 39):



Schema 39: Sintesi a due stadi per ottenere un copolimero contenente isosorbide, acido itaconico e 1,2 PG (COPO 5).

Con la 1° aggiunta è stato ottenuto un prepolimero con l'isosorbide e AI in presenza di catalizzatore. La reazione fu condotta per il tempo necessario ad ottenere il grado di conversione pari al 50%, per avere la completa scomparsa di molecole di AI libere. La seconda aggiunta è avvenuta a T = 120°C, inserendo nella miscela di reazione una quantità equimolare di 1,2 PG (rispetto all'isosorbide). La temperatura della miscela di reazione è stata aumentata fino a 205°C per decidere di bloccare la reazione dopo 6h

(TAV = 70). Lo spettro del copolimero *COPO 5* è stato riportato nella fig. 99, mentre le relative assegnazioni sono uguali a quelle discusse per il *COPO 4*.

Lo spettro del copolimero ottenuto è mostrato qui di seguito (per le assegnazioni vedi Figura 94) (Figura 97):

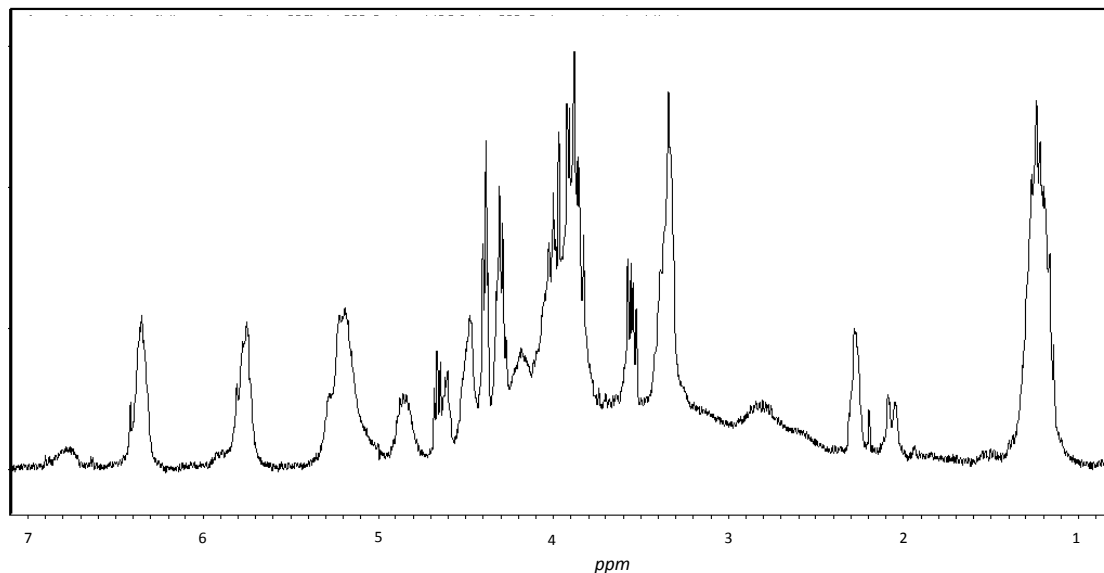


Fig. 97: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del poli(1,2propilenglicole-itaconato-co-isosorbidato) (*COPO 5*).

Qui di seguito è stato riportato il cromatogramma SEC relativo al prodotto ottenuto alla fine della 1° aggiunta (Figura 98)

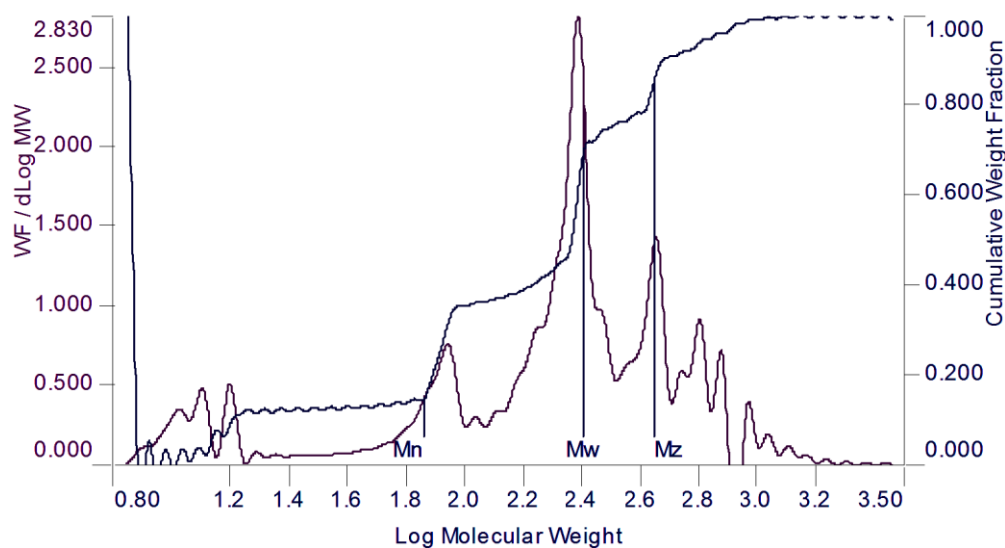


Fig.98: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (1° aggiunta - *COPO 5*).

Anche in questo caso è stato necessario applicare il metodo universale; infatti il prodotto ottenuto aveva un peso molecolare troppo basso per essere calcolato mediante i laser LALS e RALS (SEC-TD). Mediante l'utilizzo di una retta di calibrazione universale (ottenuta con standard di PS monodisperso (vedi Cap.2)) è stato possibile ricavare il peso molecolare di questo monomero e associarlo a 256 Da.

Qui di seguito è stato riportato il cromatogramma SEC relativo al prodotto ottenuto alla fine della 2° aggiunta (Figura 99):

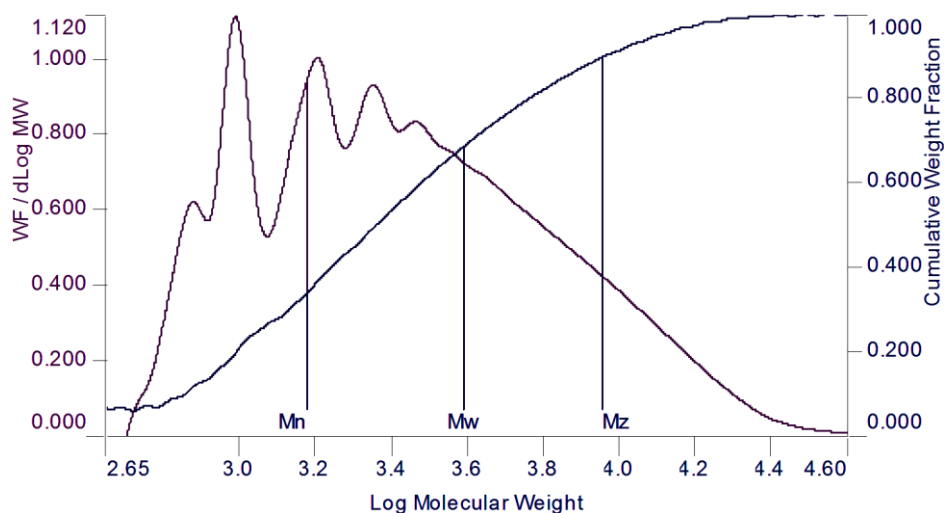
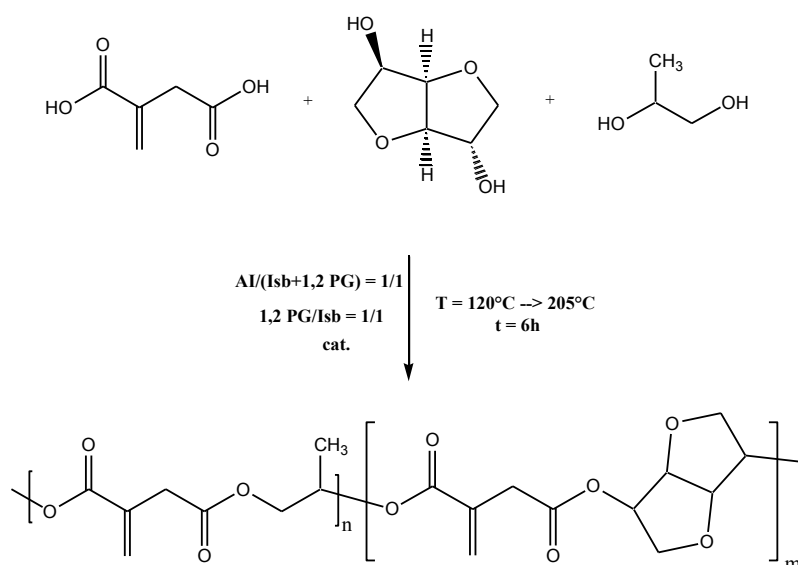


Fig.99: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea blu) (2° AGGIUNTA - COPO 5).

Anche in questo caso, confrontando le due distribuzioni (Figura 100 vs Figura 101), si vede chiaramente che la distribuzione dei pesi molecolari è evidentemente spostata più a destra, ossia verso pesi molecolari più alti nella seconda figura, corrispondente alla 2° aggiunta. Infatti, in questo caso, è stato possibile utilizzare il metodo assoluto per valutare M_w che è risultato essere pari a 6770Da (vedi Tab.13). Questo polimero è stato frazionato mediante SEC-semipreparativa (vedi dopo).

Sintesi e caratterizzazione del COPO 6

L'ultima delle tre è stata condotta secondo un processo a singola aggiunta (vedi sintesi (c), Cap.3) qui di seguito illustrata (Schema 40):



Schema 40: Sintesi a singola aggiunta per ottenere un copolimero contenente Isb, AI e 1,2 PG (COPO 6).

Tutti e tre i monomeri furono introdotti contemporaneamente nella miscela di reazione; anche in questo caso la reazione fu seguita col TAV. Inoltre, potendo in questo conoscere il TAV al tempo zero, è stato possibile calcolare il grado di conversione p e fu trovato, dopo 6h, pari al 78%.

Lo spettro del copolimero ottenuto è mostrati qui di seguito (per le assegnazioni vedi Figura 94) (Figura 100):

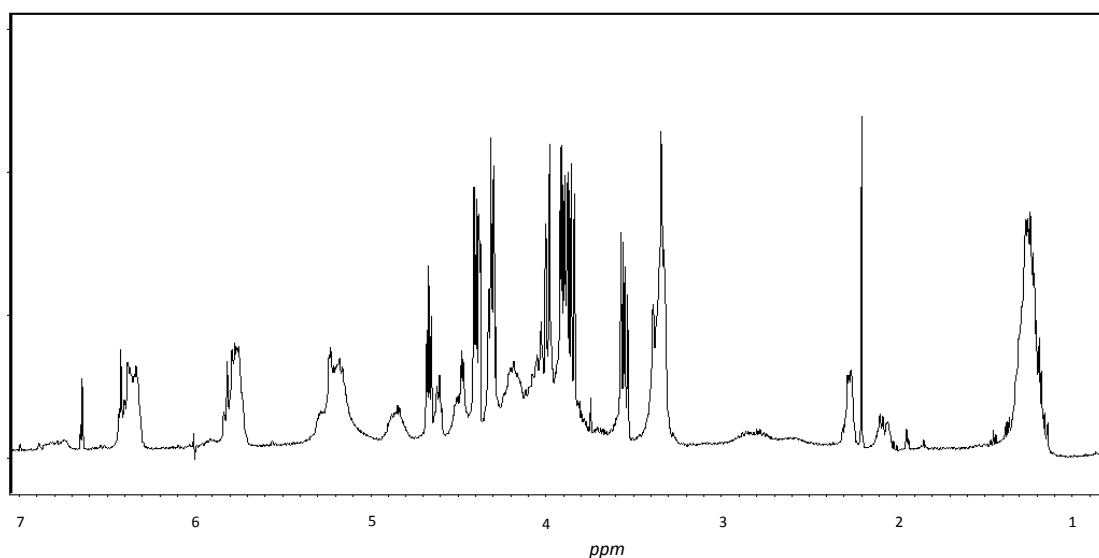


Fig.100: ^1H -NMR del poli(1,2propilenglicole-itaconato-co-isosorbidato) (COPO 6).

Qui di seguito è stato riportato il cromatogramma SEC relativo al prodotto ottenuto alla fine del processo di sintesi (Figura 101)

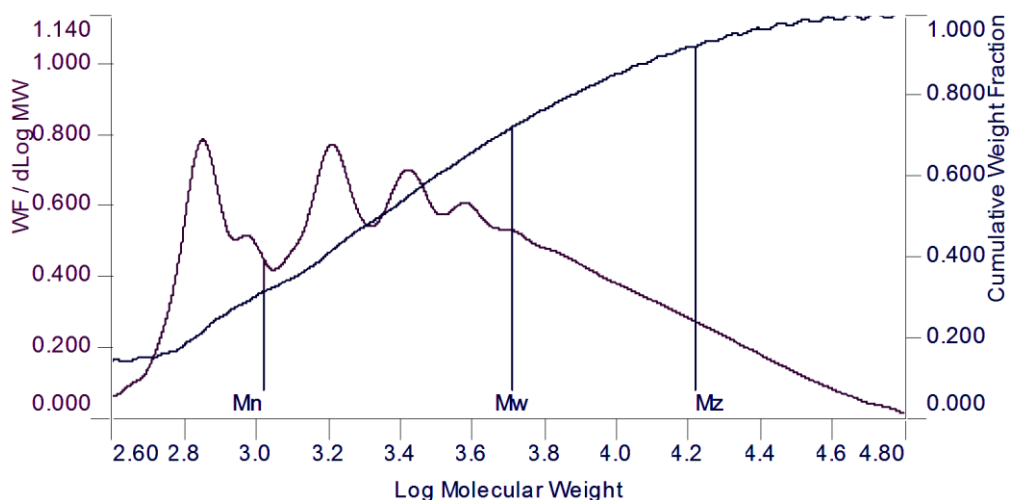


Fig.101: Distribuzione dei pesi molecolari (Linea viola) e di quella cumulativa in funzione del peso molecolare (Linea Blu) (COPO 6).

Per il calcolo di M_w è stato utilizzato il metodo assoluto; è stato trovato un valore pari a 6302 Da, confrontabile con quello già trovato per il COPO 5.

Nella seguente tabella sono stati riassunti i risultati SEC ottenuti per i 3 copolimeri:

COPOLIMERO	M_w^1	IPD ²	IV	a^3	Log K^3
COPO 4 ⁴	4124	2.36	0.0692	0.71	-3.039
COPO 5 ⁵	6770	3.10	0.0625	0.69	-3.62
COPO 6 ⁶	6302	3.19	0.0566	0.624	-2.833

¹calcolato con metodo assoluto con $dn/dc = 0.0344$; ² M_w/M_n ; ³ a e log K corrispondono, rispettivamente, alla pendenza e all'intercetta del plot di M-H; ⁴sintetizzato mediante metodo con 2 aggiunte (1° aggiunta: AI+1,2 PG; 2° aggiunta: Isb); ⁵sintetizzato mediante metodo con 2 aggiunte (1° aggiunta: AI+ Isb; 2° aggiunta: 1,2 PG); ⁶sintetizzato mediante metodo a singola aggiunta.

Tab.13: Confronto dei dati SEC-TD ottenuti per COPO 4, COPO 5 e COPO 6.

Tutti e tre i copolimeri presentano un andamento lineare del diagramma di M-H. Questo è indice del fatto che si è riusciti a limitare nel migliore dei modi la formazione di ramificazioni nei copolimeri a base di isosorbide. Inoltre, il valore del parametro a indica che i copolimeri hanno forma e dimensioni diverse da quelle con il solo glicole 1,2PG.

Frazionamento del COPO 5 con SEC-SEMIPREPARATIVA

Il COPO 5 fu frazionato mediante SEC semipreparativa, con lo scopo di ottenere frazioni monodisperse sia ad alto che a basso peso molecolare. In Figura 107 è possibile vedere i segnali del rivelatore a indice di rifrazione (RI) per ogni iniezione effettuata: dalla perfetta sovrapposizione degli stessi si ha la conferma che i dati ottenuti siano attendibili, in quanto le condizioni di lavoro (pressione della colonna, temperatura, ecc...) sono rimaste costanti per tutta la durata del frazionamento.

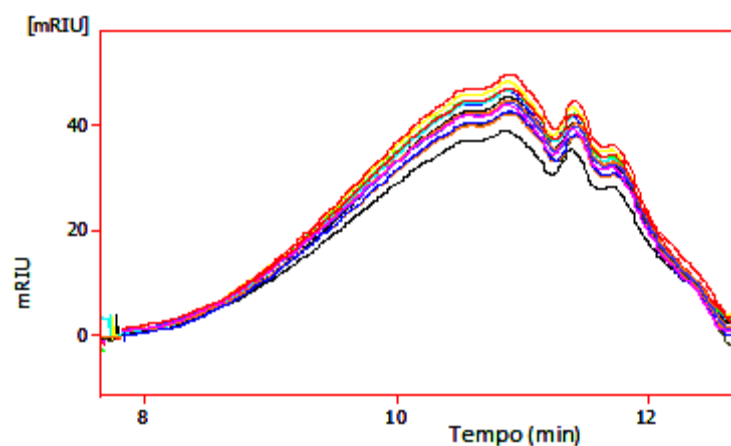


Fig. 102: Insieme di iniezioni (segnale RI) effettuate per il frazionamento del COPO 5.

Ciascuna delle frazioni raccolte è stata poi caratterizzata sia mediante spettroscopia $^1\text{H-NMR}$ sia mediante SEC-TD. I dati ottenuti per le singole frazioni sono stati riportati in tabella 14.

FRAZIONE	M _w (g/mol)	IPD ¹	IV (dL/g)	PESO % ²
1	- ³	- ³	- ³	1.04
2	18300	1.060	0.0316	1.58
3	16156	1.099	0.0311	2.7
4	10757	1.164	0.0297	4.438
5	7218	1.290	0.0279	6.175
6	4559	1.248	0.0251	8.22
7	1948	1.296	0.022	10.922
8	1773	1.140	0.0213	11.46
9	1429	1.195	0.0202	13.66
10	905	1.32	0.0188	12.35
11	311 ⁴	1.5	0.0175	11.733
12	- ⁶	- ⁶	- ⁵	10.536
13	- ⁶	- ⁶	- ⁵	5.186

¹M_w/M_n; ²Quantità in peso di ciascuna frazione in % rispetto al totale (100%); ³Quantità recuperata troppo esigua per essere iniettata; ⁴Con pesi molecolari bassi è stato utilizzato il metodo universale; ⁵IV troppo basso per essere calcolato; ⁶Peso molecolare inferiore al limite di rilevabilità delle colonne adoperate.

Tab.14: Dati calcolati via SEC-TD per ciascuna frazione isolata, ottenuta via SEC-semipreparativa, del *COPO 5*.

Con i dati riportati in tabella 14 è stato costruito il grafico di Mark-Houwink (Figura 103) sulla base dei valori, convertiti in scala logaritmica, di M_w e IV delle frazioni (escluse le n° 1, 12, 13).

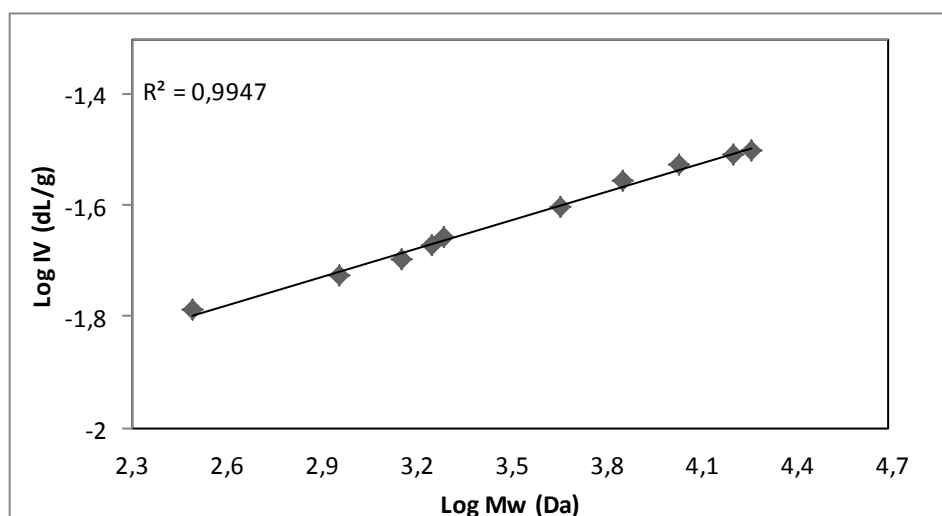
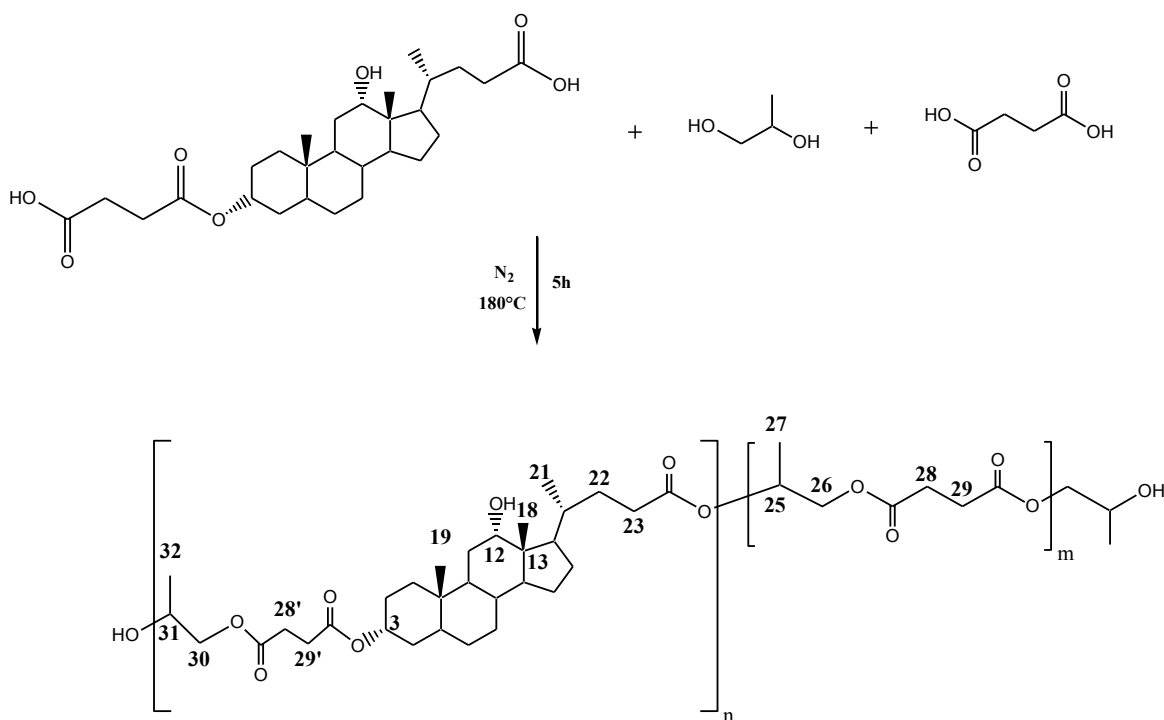


Fig.103: Grafico di Mark-Houwink ottenuto con le frazioni isolate tramite SEC-semipreparativa del *COPO 5*.

L'andamento lineare ($R^2 = 0.9947$) del plot di M-H conferma la struttura lineare ipotizzata per il copolimero.

4.3.9 Caratterizzazione via $^1\text{H-NMR}$, SEC-TD e semipreparativa del poli(1,2propilensuccinato-co-deossicolicosuccinato) (COPO 7)

La copolimerizzazione è stata condotta in massa usando quantità equimolari tra AS e DCA-succinato con un eccesso di 1,2 PG pari a 2.5 per favorire la solubilizzazione dei due reagenti solidi. La reazione è durata circa 5h ed è stata condotta in atmosfera di N_2 (Schema 41).



Schema 41: Sintesi del DCA-succinato, AS e 1,2 PG per ottenere il poli(1,2propilensuccinato-co-deossicolicosuccinato); i protoni sono stati numerati per facilitare l'assegnazione.

Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ è mostrato in Figura 104.

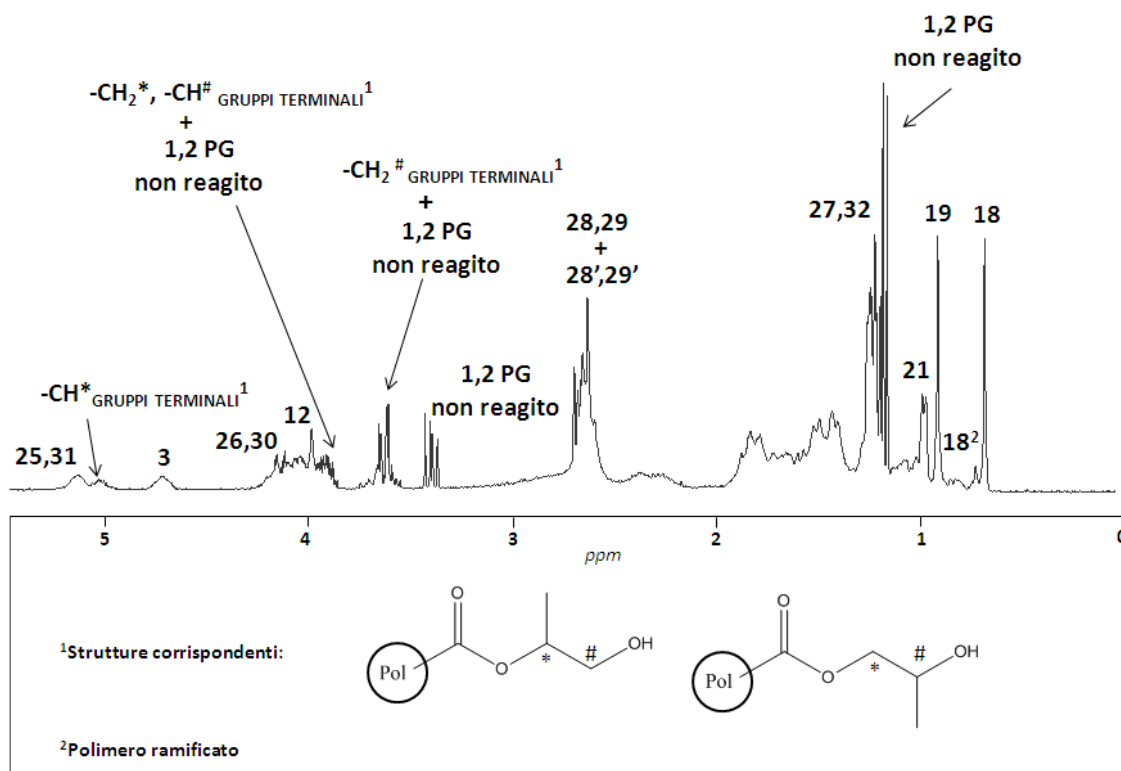


Fig.104: Spettro $^1\text{H-NMR}$ del copolimero AS + 1,2 PG + DCA-succinato (COPO 7).

Poiché si è lavorato usando un eccesso di glicole (rapporto molare $([\text{DCA-succinato}] + [\text{AS}]) / [1,2 \text{ PG}] = 1/2.5$), è conveniente rappresentare il copolimero con i terminali ossidrilici come terminali di catena (come mostrato nello Schema 41). Alla luce di questa osservazione, dallo studio degli integrali dello spettro $^1\text{H-NMR}$ (Figura 104) è stato possibile calcolare il peso molecolare M_n secondo la seguente formula:

$$M_n(\text{Da}) = (n * 532.34 \text{ Da}) + (m * 158.06 \text{ Da})$$

dove 532.34 Da e 158.06 Da corrispondono al peso molecolare dell'unità ripetitiva contenente, rispettivamente, DCA-succinato (n) e AS (m). Per trovare M_n è stato, dunque, necessario dapprima calcolare i valori numerici di n ed m . Nel caso di n è stato preso come riferimento l'integrale del picco isolato del DCA-succinato (H-3 a 4.75 ppm); mentre nel caso di m è stato preso come riferimento l'integrale dei 4 protoni H-28,29 dell' AS (2.5-2.8 ppm) e, da questo valore, è stato prima sottratto l'integrale relativo ai 4 protoni H-28',29' del DCA-succinato e poi il risultato è stato diviso per quattro. Ciascuno dei due valori così ottenuti è stato diviso per il gruppo terminale -CH

(5.05 ppm). Questo calcolo è stato possibile unicamente perché si ha a che fare con un copolimero con un grado di conversione medio-basso ($p < 80\%$), pertanto il segnale relativo ai terminali di catena -CH è risultato ben integrabile; infatti, se i pesi molecolari fossero stati elevati ($p > 90\%$) come per gli omopolimeri e copolimeri discussi precedentemente, il segnale relativo ai terminali di catena sarebbe risultato difficile da integrare perché poco intenso (poiché esso si trova al denominatore, ciò avrebbe comportato un grande errore nella valutazione di M_n).

In aggiunta alle tecniche spettroscopiche, per caratterizzare in maniera avanzata il *COPO 7* sono state utilizzate altre tecniche in modalità combinata: SEC-TD, SEC-Semipreparativa e MALDI-TOF. Innanzitutto, il copolimero tal quale (non frazionato) è stato iniettato nella SEC-TD; al fine di conoscere il parametro dn/dc , fondamentale per poter misurare il peso molecolare col metodo assoluto sono state preparate varie soluzioni dello stesso campione a diverse concentrazioni. Il valore di dn/dc ottenuto era pari a 0.0339. I risultati ottenuti via SEC-TD sono stati confrontati con quelli ottenuti via $^1\text{H-NMR}$ (Tabella 15):

POLIMERO	Analisi via $^1\text{H-NMR}$						Analisi via SEC-TD		
	DCA-I ¹	SA ¹	1,2 PG ¹	$n\%$ ²	$m\%$ ³	M_n (g/mol)	M_n^4 (g/mol)	IPD ⁵	IV ⁶ (dL/g)
<i>COPO 7</i>	1	1.37	2.33	40	60	1603	1912	3.06	0.0325

¹ Moli finali normalizzate rispetto al DCA-succinato; ² n : unità ripetitiva contenente DCA-succinato e 1,2 PG; ³ m : unità ripetitiva contenente AS e 1,2 PG; ⁴determinato con metodo assoluto sapendo che $dn/dc = 0.0339$; ⁵ $M_w/M_n =$ polidispersità; ⁶ Viscosità intrinseca.

Tab.15: Confronto dati via $^1\text{H-NMR}$ e via SEC-TD per il *COPO 7*.

Come si può vedere dalla Tabella 15, i risultati ottenuti con le due diverse tecniche sono in buon accordo fra loro, anche se il valore più attendibile è quello determinato con SEC-TD. Successivamente il campione del *COPO 7* è stato frazionato con tecnica SEC-semipreparativa per ottenere 11 frazioni monodisperse ($IPD \leq 1.5$, vedi nona colonna, Tab.15) secondo le modalità illustrate nel Cap. 3. Questi campioni, prima accuratamente seccati e poi pesati (vedi ultima colonna nella Tab.15), sono stati re-iniettati nella SEC-TD per determinare il peso molecolare (M_w , g/mol) e la viscosità intrinseca (IV, dL/g) di

ognuno di essi (vedi, rispettivamente, V e VII colonna, Tab.15). I risultati sono stati riportati qui di seguito (Tab.16)

COPO 7	ANALISI VIA ¹ H-NMR			ANALISI VIA SEC-TD			Peso ² (%)
	FRAZIONE ¹	n %	m %	M _n (Da)	M _w (Da)	IPD	
1	57	43	13176	17306	1.231	0.038	2.53
2	56	44	6514	9825	1.095	0.0352	3.9
3	54	46	6104	6148	1.056	0.0333	7.9
4	53	47	3160	3547	1.34	0.03	12.99
5	47	53	2630	2338	1.009	0.0278	14.85
6	45.8	54.2	1711	1812	1.439	0.026	16.47
7	45.7	54.3	1131	1117	1.011	0.0215	14.33
8	39.6	60.4	977	877	1.183	0.0199	7.19
9	12.4	87.6	355	344	1.5	0.0114	9.52
10	/ ³	/ ³	/ ³	/ ⁴	/ ⁴	/ ⁴	6.04
11	/ ³	/ ³	/ ³	/ ⁴	/ ⁴	/ ⁴	4.28

¹Frazioni ottenute con la SEC-semiprep.; ²% in peso relativa a ciascuna frazione seccata e pesata; ³impossibile da calcolare via ¹H-NMR per via dei segnali non rilevabili; ⁴impossibile da calcolare via SEC-TD per via dei segnali relativi ai laser con un basso rapporto S/N (dovuto al peso molecolare troppo basso).

Tab.16: Confronto dati ¹H-NMR e SEC-TD delle 11 frazioni isolate, ottenute via SEC-semiprep., del COPO 7.

Usando i dati ottenuti è stato possibile costruire il plot di M-H, riportando sull'asse delle x il logaritmo dei pesi molecolari, M_w, (V colonna, Tab.16) e sull'asse delle y il logaritmo delle viscosità intrinseche, IV (VII colonna, Tab.16); entrambi questi set di dati sono stati trovati mediante SEC-TD.

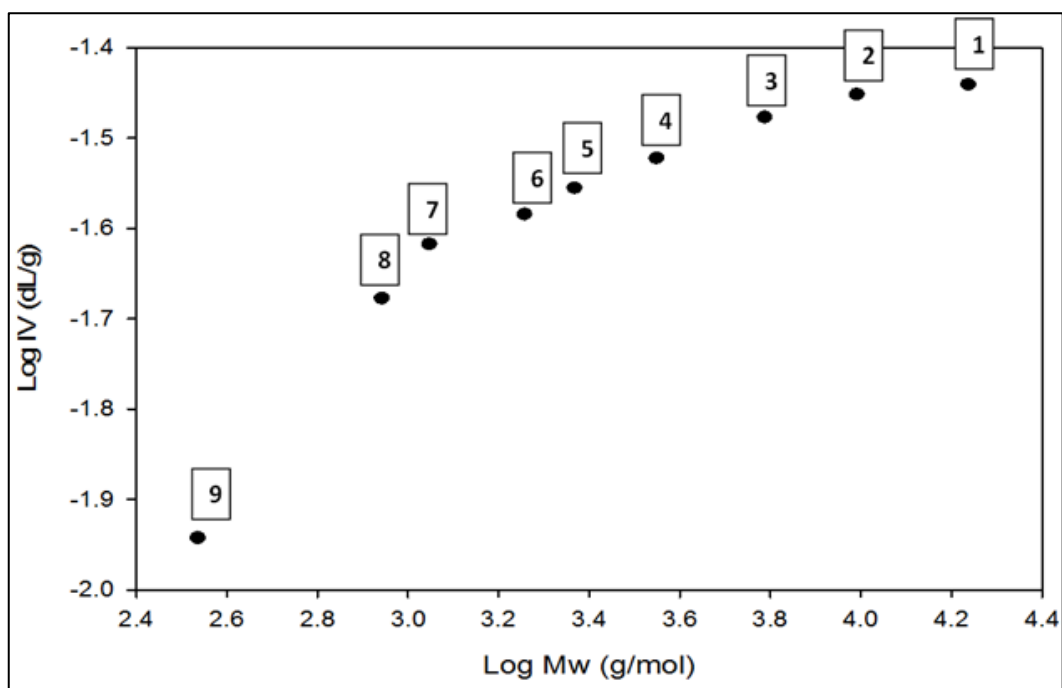


Fig.105: Diagramma di M-H ottenuto con le singole frazioni isolate del *COPO 7*.

Come è possibile notare dalla Figura 105, il diagramma di M-H non è lineare. Infatti si può notare che per le frazioni 9-6 si ha una retta con maggiore pendenza di quella costruita con le frazioni 5-1. Questo comportamento è osservato in caso di ramificazioni sulle catene ad alto peso molecolare dove si osserva il cambio della pendenza della retta di M-H. La presenza di ramificazioni nel *COPO 7* può essere dovuta alla reazione di esterificazione di AS sul gruppo ossidrilico in posizione 12 che ha causato la formazione di ramificazioni lunghe di tipo random. Un'analisi dettagliata dello spettro $^1\text{H-NMR}$ mostra, che la risonanza del gruppo metilico nel DCA-succinato sulla posizione 18, mostra uno spostamento 0.72 ppm rispetto allo spettro del monomero puro. Per confermare questa assegnazione si è proceduto con il sintetizzare un composto modello, il "3 α ,12 α (disuccinoyloxy)-5 β -cholan-24-oic acid" che presenta l'acido biosuccinico addizionato ai due gruppi ossidrilici, in posizione 3 e in posizione 12 (Figura 106).

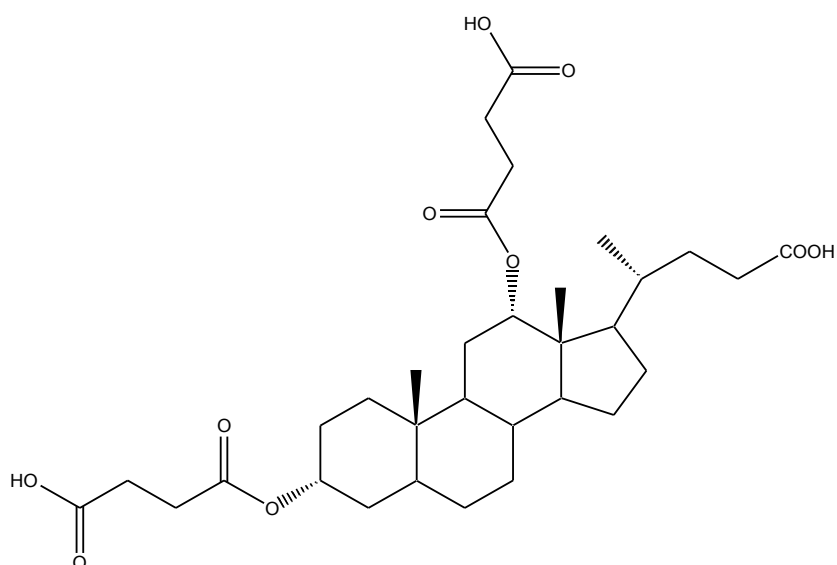


Fig.106: 3 α ,12 α (disuccinoyloxy)-5 β -cholan-24-oic acid.

In seguito, sono stati registrati gli spettri ^{13}C -NMR dei due derivati del DCA-succinato, sia il mono che il di-succinato e sono stati confrontati con gli spettri ^{13}C -NMR delle frazioni 1, 4, 8 (Fig.107).

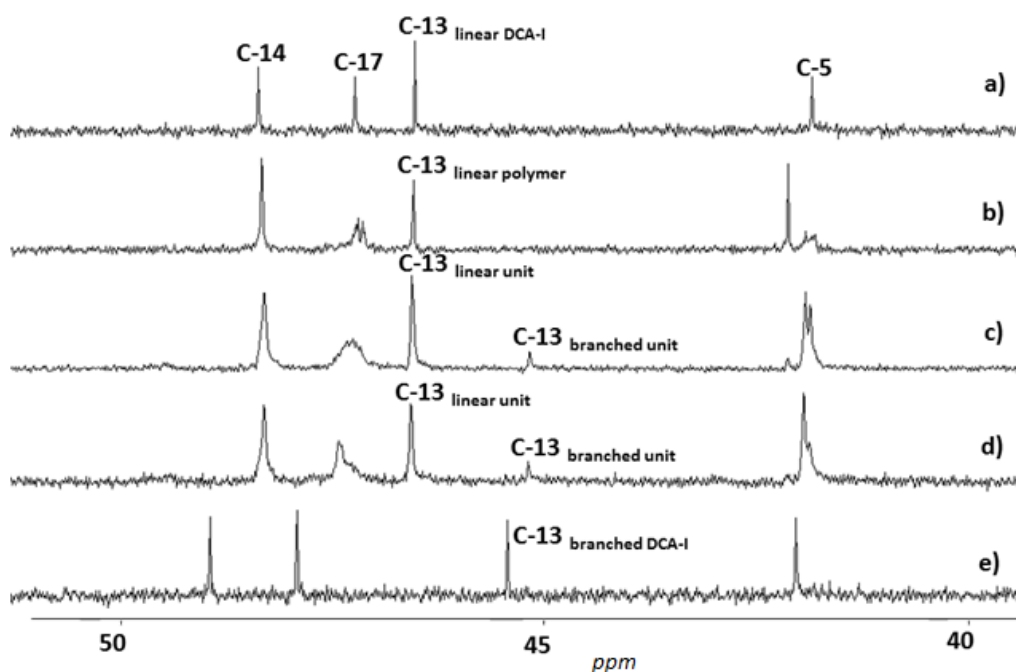


Fig.107: Confronto spettri ^{13}C -NMR tra il monomero DCA-succinato (a), fr.8 (b), fr.4 (c), fr.1 (d), composto di-succinato (fig.106).

La regione tra 40-50 ppm è diagnostica al fine di valutare la ramificazione in posizione 12; infatti, l'acilazione del gruppo ossidrilico causa uno spostamento del C-13

(46.5 ppm) rispetto al derivato corrispondente avente il gruppo ossidrilico C-12 tal quale; infatti a 46.5 ppm nel DCA-succinato non è presente alcun picco, ben visibile invece nel composto di-succinato (vedi Figura 107 e vs a). Quindi la presenza di questo altro picco nelle frazioni è indice della presenza di ramificazioni nelle loro catene. Infatti dalla Fig.112 si può vedere chiaramente che la frazione 8 non presenta alcun segnale intorno a 46 ppm (Fig.107, b); mentre le frazioni 1 e 4 presentano un apprezzabile picco in quella zona (Fig. 107, c e d). Questo è in accordo con il diagramma di M-H in cui era presente una curvatura nella pendenza della retta. Pertanto il contenuto delle ramificazioni all'interno delle frazioni 8, 4, 1 è, rispettivamente, nullo, medio ed elevato.

La determinazione della struttura è stata ottenuta per registrazione degli spettri MALDI-TOF delle frazioni 1, 4, e 8, rispettivamente aventi un alto, medio e basso grado di ramificazione.

Lo spettro relativo alla fr. 8 ($M_w = 877$ g/mol) è stato riportato nella Fig.108:

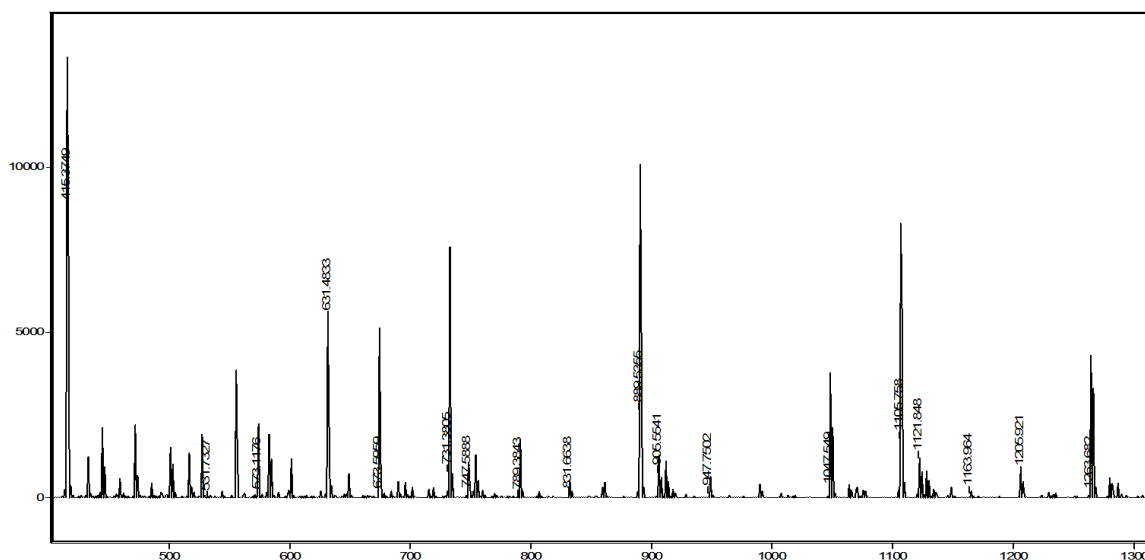


Fig.108: Spettro MALDI-TOF della frazione 8.

L'analisi MALDI conferma la presenza delle sole strutture lineari (i terminali di catena non sono stati specificati in quanto potrebbero sussistere diversi gruppi):

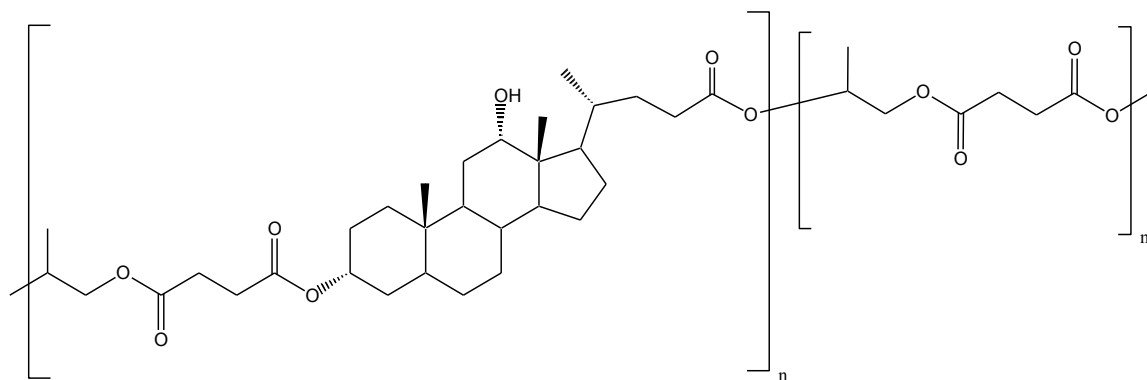


Fig.109: Struttura con catene lineari per la frazione 8 a basso peso molecolare.

Lo spettro relativo alla fr. 4 ($M_w = 3547$ g/mol) è stato riportato nella Fig.110:

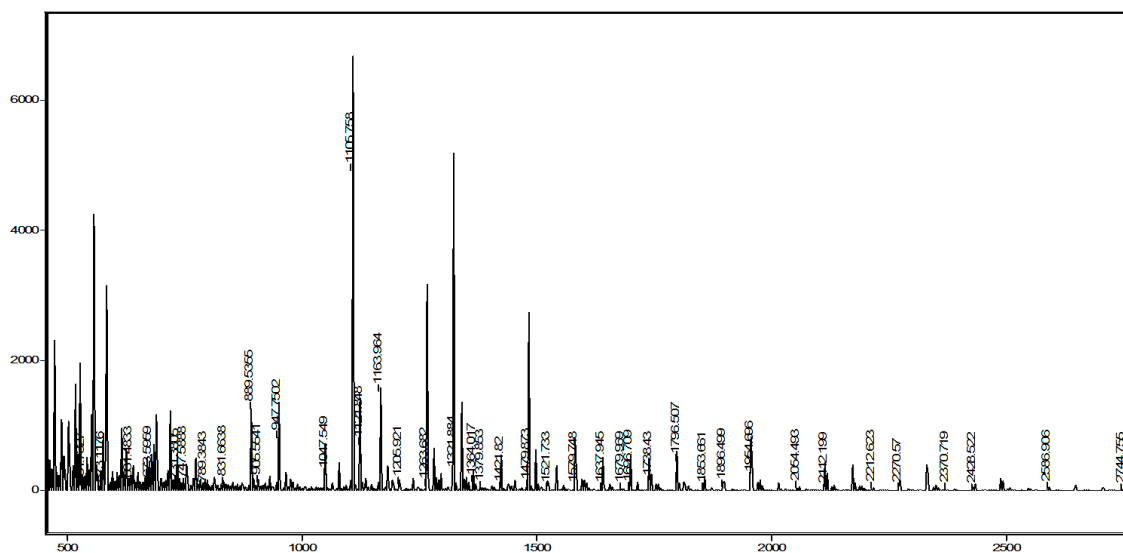


Fig.110: Spettro MALDI-TOF della frazione 4.

Dallo spettro MALDI-TOF in figura 110 è stata identificata una struttura aggiuntiva, un terpolimero (α) in cui l'unità ripetitiva contenente la ramificazione corta è stata indicata con r mentre le altre due unità ripetitive lineari con le lettere n e m (Fig.111).

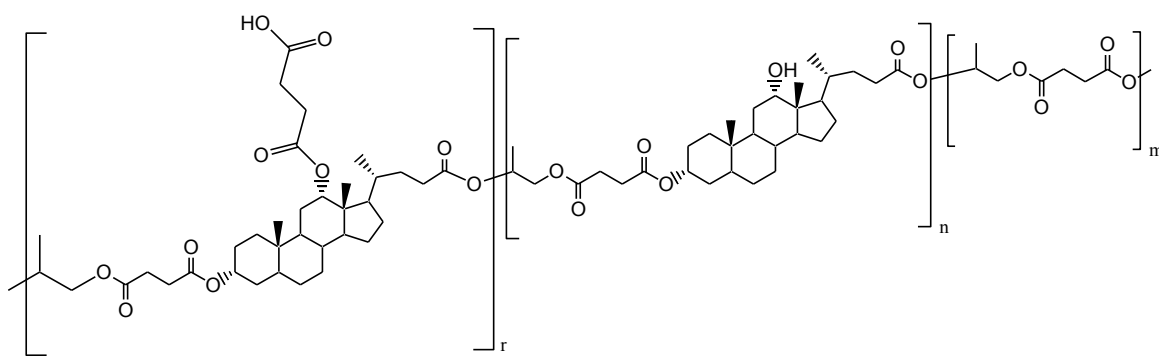


Fig.111: Terpolimero (α) presente nella frazione 4; l'unità ripetitiva r contiene la ramificazione a catena corta.

Infine, è stata analizzata la frazione 1 a più alto peso ($M_w = 17306$ g/mol) e il suo spettro è stato riportato nella Fig.112:

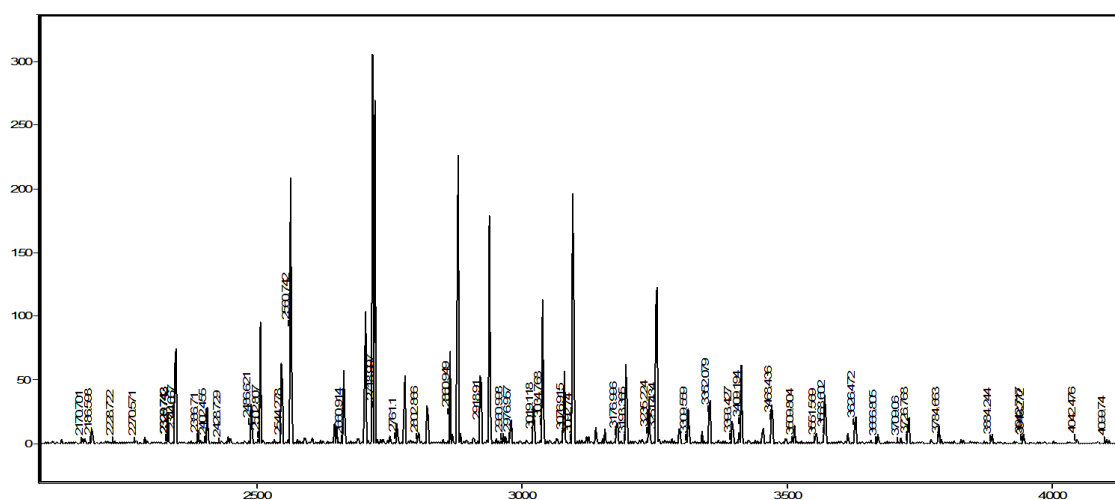


Fig.112: Spettro MALDI-TOF relativo alla frazione 1; i numeri in corrispondenza dei picchi corrispondono alle strutture identificate.

L'analisi MALDI in questa frazione ad alto peso molecolare ha evidenziato la struttura delle ramificazioni. Infatti, oltre alle strutture lineari e alla struttura caratterizzata da ramificazioni corte (α , Fig.111) sono state identificate anche altre strutture in cui si ha una ramificazione lunga; in tutto ne sono state individuate 5 indicate con le lettere greche α , β , $\alpha + \beta$, δ , φ :

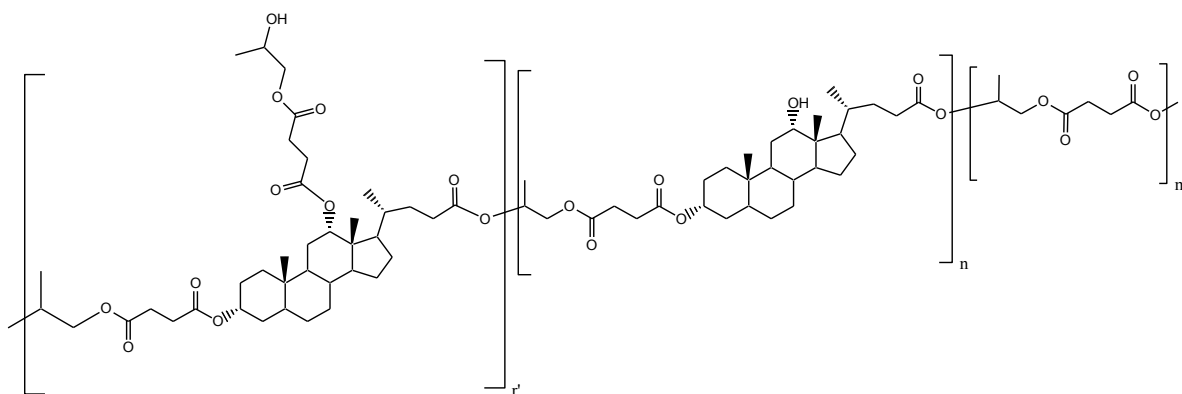


Fig.113: Terpolimero (β) presente nella frazione 1; l'unità ripetitiva r' contiene la ramificazione a catena corta.

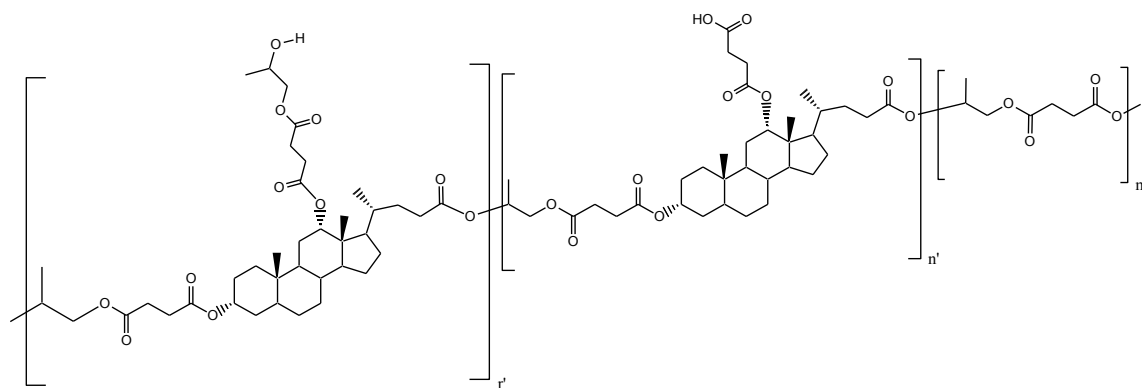


Fig.114: Terpolimero ($\alpha+\beta$) presente nella frazione 1; le unità ripetitiva r' e n' contengono le ramificazioni a catena corta.

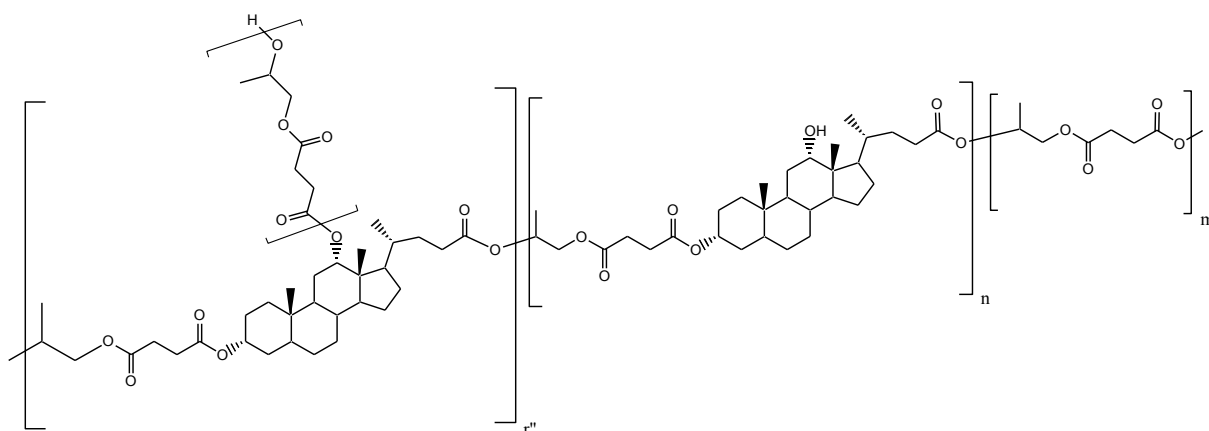


Fig.115: Terpolimero (δ) presente nella frazione 1; l'unità ripetitiva r'' contiene ramificazioni a catena lunga.

Una parte del lavoro di dottorato è stato dedicato allo studio delle ramificazioni all'interno di quattro campioni industriali provenienti dall'azienda POLYNT. Questi polimeri erano a base di anidride ftalica, anidride maleica e acido fumarico e 1,2 PG. Essi sono stati inoltre sintetizzati secondo due tipologie differenti di sintesi: metodo a una fase; metodo a due fasi (Tab.17).

CAMPIONE	METODO DI SINTESI	CHIMICA	FRAZIONI	Mw	IPD
B	DUE FASI	ACIDO FUMARICO	4	3692	1,092
			5 ¹	2091	1,04
			6	1498	1,044
C	UNA FASE	ANIDRIDE MALEICA	3	3847	1,066
			4	2295	1,111
			5 ¹	1908	1,217
D	DUE FASI	ANIDRIDE MALEICA	4	3450	1,062
			5	2623	1,178
			6 ¹	1715	1,184
E	UNA FASE	ACIDO FUMARICO	3	3513	1,254
			4	2451	1,076
			5 ¹	1440	1,119
			6	1142	1,183

¹Frazione scelta per essere analizzata via MALDI-TOF

Tab.17: Campioni industriali separati via SEC-semipreparativa e poi via MALDI-TOF.

Metodo di sintesi delle resine

METODO DELLA SINGOLA AGGIUNTA

Si carica nel pallone il glicole monopropilenico e si riscalda a 80 °C quindi si caricano l'anidride ftalica e in seguito l'anidride maleica o l'acido fumarico (in base alla formulazione). Si riscalda velocemente fino ad inizio distillazione (160 – 170 ° C circa) quindi si modula il riscaldamento e in 2 ore circa si incrementa progressivamente la temperatura fino a 200° C. Si mantiene la temperatura controllando il TAV e la viscosità fino al raggiungimento dei valori finali richiesti. Si raffredda e si scarica in stirene.

METODO DELLA DOPPIA AGGIUNTA:

Prima aggiunta: si carica nel pallone il glicole monopropilenico e si riscalda fino a 80° C quindi si aggiunge l'anidride ftalica e si riscalda velocemente fino ad inizio distillazione (180-190 °C). Si mantiene in distillazione controllando il TAV, quando si arriva a valori più bassi di 85 si raffredda fino a 130 ° C.

Seconda aggiunta: si carica nel pallone l'anidride maleica o l'acido fumarico) in base alla formulazione). Si riscalda velocemente fino ad inizio distillazione (160-170° C) quindi si modula il riscaldamento e in 2 ore circa si incrementa progressivamente la temperatura fino a 200° C. Si mantiene la temperatura controllando il TAV e la viscosità fino al raggiungimento dei valori finali richiesti. Si raffredda e si scarica in stirene.

Di questi quattro copolimeri è stata effettuata un'analisi e una caratterizzazione molto approfondite: SEC-semipreparativa, SEC-TD, ¹H-NMR e MALDI-TOF, usate in maniera combinata.

La SEC-semiprep. è servita per ottenere frazioni monodisperse a partire dai copolimeri polidispersi; alcune delle frazioni così ottenute sono state re-iniettate in SEC-TD per ottenere informazioni circa il peso molecolare assoluto e la polidispersità (Tab18). Inoltre, conoscendo i valori di M_w e IV (viscosità intrinseca) di ciascuna frazione di ogni campione, è stato possibile costruire i corrispondenti 4 plot di Mark-Houwink e sovrapporli in maniera tale da confrontarne l'andamento (Figura 116):

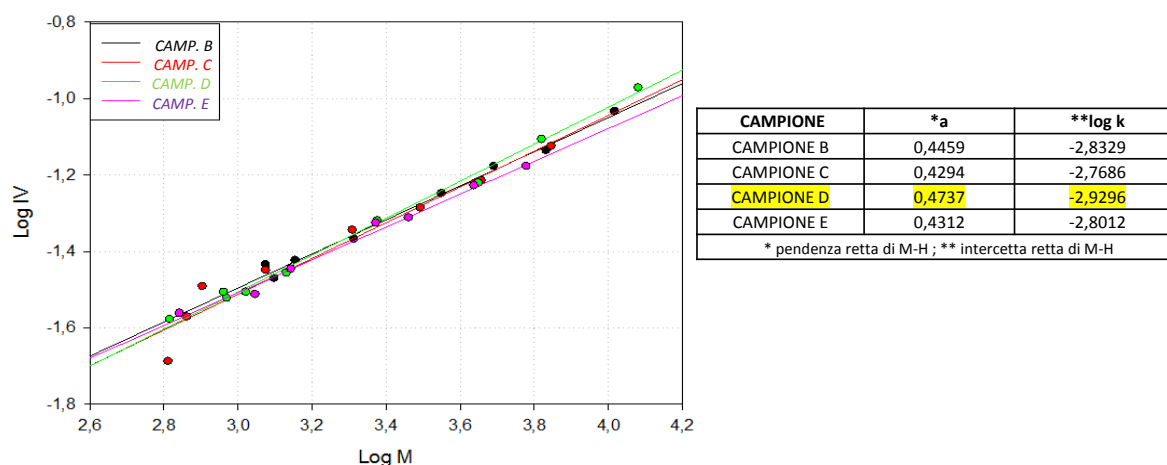


Fig.116: Confronto dei plot di M-H ottenuti per i 4 campioni (B, C, D, E) dopo il frazionamento via SEC-semipreparativa.

Dalla Figura 116 si può notare che tutte e 4 i plot presentano un andamento lineare; pertanto in ogni caso si può parlare di ramificazioni a catena corta. Inoltre, dal valore del coefficiente “a” (pendenza del plot M-H) il campione D (2 fasi, an. maleica) risulta anche da questa analisi il meno ramificato di tutti e 4 i campioni.

Le stesse frazioni sono state analizzate via ¹H-NMR per calcolare il consumo del doppio legame, mediante gli integrali, presente in ciascun copolimero, così da poter effettuare un confronto fra essi.

I risultati sono stati riportati qui di seguito (Figura 117):

CAMPIONE B

$\Delta(C=C)$ TAL QUALE: 9,2%

Tab. 1 – Variazione del rapporto molare delle moli di acidi/anidridi in catena per il copo1		
nr frazione	¹ R	$\Delta(C=C)$ / %
2	0,86	3,4
4	0,82	5,8
6	0,82	6,0
9	0,66	16,0
media		9,3
¹ rapporto molare = (moli maleato+moli fumarato)/moli ftalato con $R_{mix}=0,925$		

CAMPIONE C

$\Delta(C=C)$ TAL QUALE: 9,0%

Tab. 2 – Variazione del rapporto molare delle moli di acidi/anidridi in catena per il copo2		
nr frazione	¹ R	$\Delta(C=C)$ / %
2	0,770	8,8
4	0,765	9,2
7	0,670	15,6
10	0,770	8,8
media		10,6
¹ rapporto molare = (moli maleato+moli fumarato)/moli ftalato con $R_{mix}=0,925$		

CAMPIONE D

$\Delta(C=C)$ TAL QUALE: 8,8%

Tab. 3 – Variazione del rapporto molare delle moli di acidi/anidridi in catena per il copo3		
nr frazione	¹ R	$\Delta(C=C)$ / %
2	0,818	6,0
4	0,818	6,0
6	0,786	8,0
8	0,695	14,0
10	0,725	12
media		9,2
¹ rapporto molare = (moli maleato+moli fumarato)/moli ftalato con $R_{mix}=0,925$		

CAMPIONE E

$\Delta(C=C)$ TAL QUALE: 13,2%

Tab. 4 – Variazione del rapporto molare delle moli di acidi/anidridi in catena per il copo4		
nr frazione	¹ R	$\Delta(C=C)$ / %
2	0,754	10,0
4	0,754	10
6	0,724	12,0
9	0,695	14,0
media		11,5
¹ rapporto molare = (moli maleato+moli fumarato)/moli ftalato con $R_{mix}=0,925$		

Fig.117: Confronto tra dati relativi al consumo di doppio legame ($\Delta(C=C)$) sia del campione prima del frazionamento che delle varie frazioni ottenute dopo il frazionamento in SEC-semipreparativa.

In base alle informazioni ottenute per via spettroscopica, quello che si è evinto è che il campione D (2 fasi, An. Maleica) è quello che presenta meno ramificazioni di tutti e 4 i copolimeri ($\Delta(C=C) = 8.8\%$).

Delle frazioni, quelle centrali sono state scelte per effettuare l'analisi MALDI, in quanto rappresentative dell'intero campione. Qui di seguito vengono mostrati esempi di porzione di spettri MALDI analizzati per il CAMPIONE E , suddivisi in base agli intervalli dei pesi molecolari (Figura 118, 119, 120)

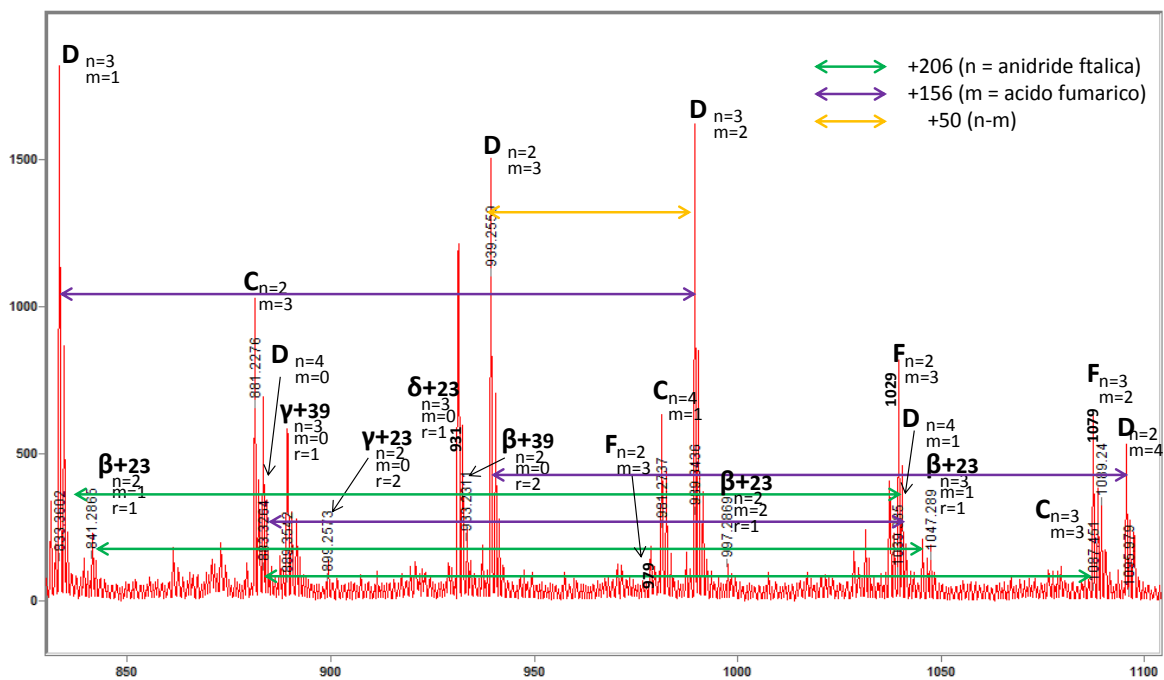


Fig.118: Porzione di spettro MALDI-TOF (da 800 a 1100 m/z) del CAMPIONE E.

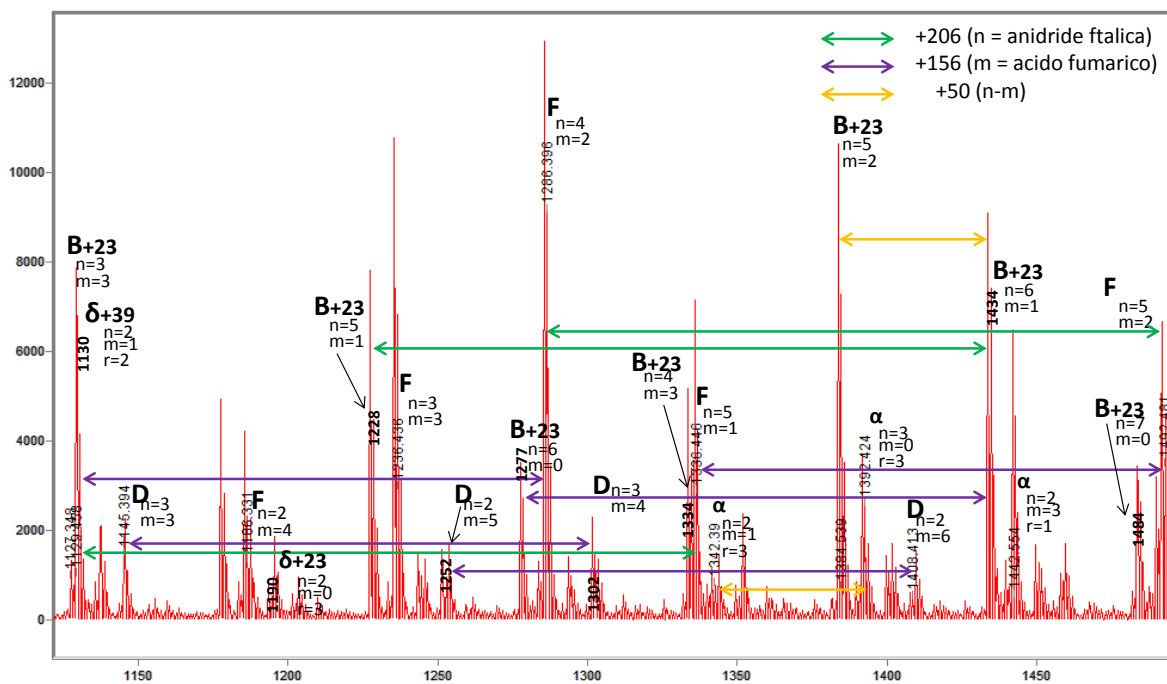


Fig.119: Porzione di spettro MALDI-TOF (da 1100 a 1500 m/z) del CAMPIONE E.

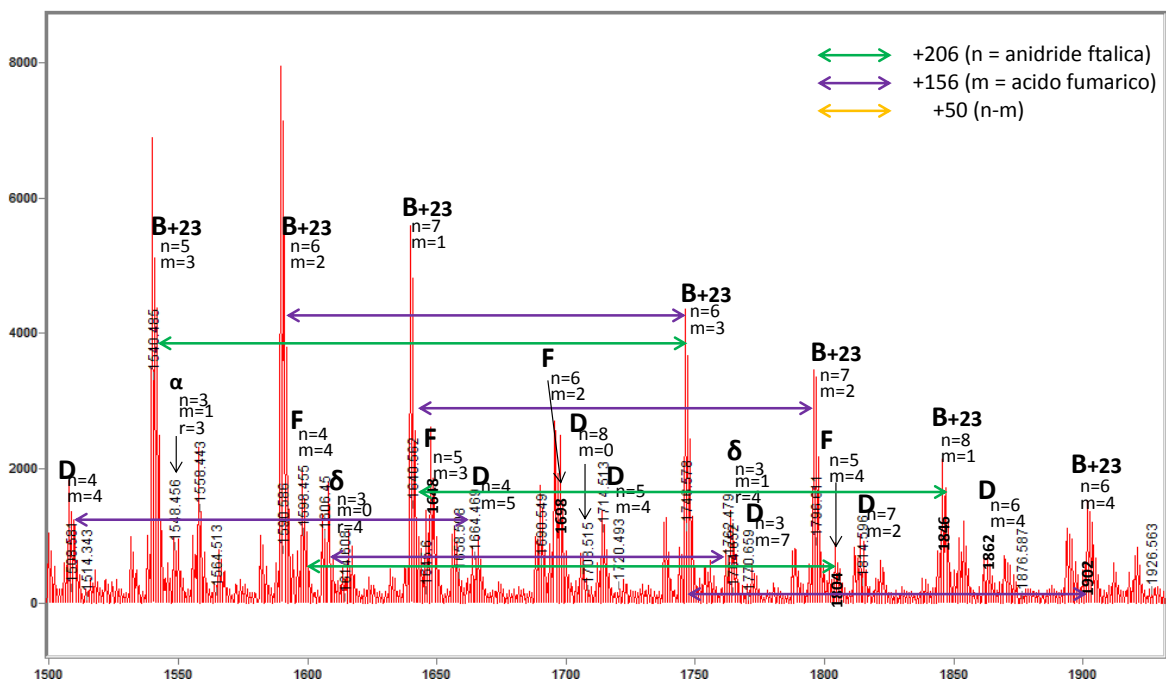


Fig.120: Porzione di spettro MALDI-TOF (da 1500 a 2000 m/z) del CAMPIONE E.

Negli spettri MALDI-TOF, ciascuna delle lettere scritte in maiuscolo (vedi Figura 118, 119, 120) corrisponde ad una precisa struttura: lineare, ramificata, ciclica (con o senza ramificazioni).

Qui di seguito viene riportato qualche esempio di struttura identificata (Figura 121, 122, 123, 124, 125):

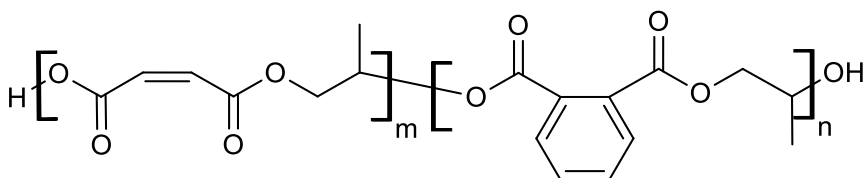


Fig.121: Copolimero lineare an.maleica + an.ftalica + 1,2 PG - terminato H₂O (STRUTTURA B).

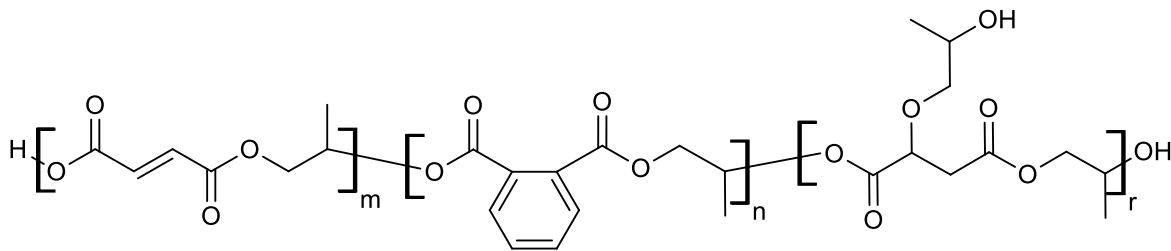


Fig.122: Terpolimero ac. fumarico + an.ftalica + 1,2 PG - terminato H₂O - costituito da due unità lineari (n, m) e un'unità ramificata (r) (STRUTTURA beta).

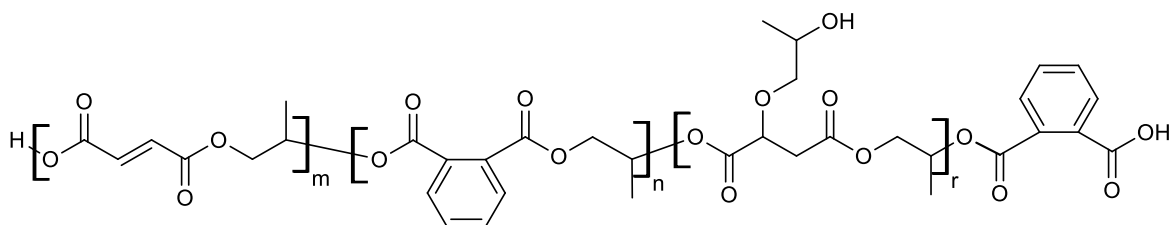


Fig.123: Terpolimero ac. fumarico + an.ftalica + 1,2 PG - terminato an.ftalica - costituito da due unità lineari (n, m) e un'unità ramificata (r) (STRUTTURA ϕ).

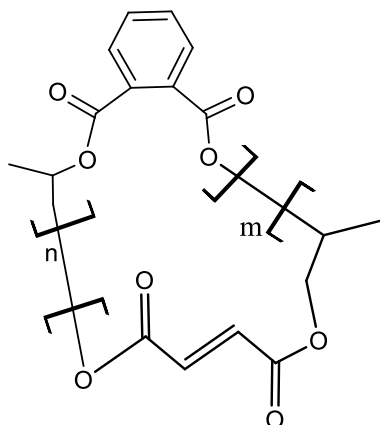


Fig.124: Copolimero ac. fumarico + an.ftalica + 1,2 PG - ciclico (STRUTTURA C).

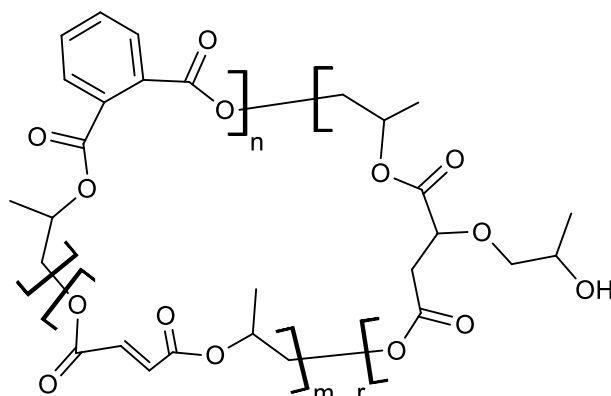


Fig.125: Copolimero ac. fumarico + an.ftalica + 1,2 PG - ciclico - costituito da due unità lineari (n, m) e un'unità ramificata (r) (γ).

I dati ottenuti per via spettrometria di massa MALDI-TOF confermano quelli già visti per via spettroscopica: il campione D (2 fasi) è quello che presenta meno ramificazioni in assoluto. Questo pare sia dovuto sia al metodo di sintesi sia alla chimica del campione D. Infatti, il metodo a 2 fasi porta alla formazione, nella prima fase, di blocchi di prepolimeri (anidr.ftalica+1,2PG) a cui si aggiungono, nella seconda fase, blocchi (anidr.maleica+1,2PG); operando in questo modo, diminuisce drasticamente la quantità di glicole libero disponibile per effettuare la reazione di Ordelt sul doppio legame

(rispetto al metodo ad 1 fase). In più, per quanto riguarda la chimica, pare che la presenza dell'anidride maleica (al posto dell'acido fumarico) renda privilegiata la formazione di cicli (strutture C e D) e sfavorisca la reazione collaterale di Ordelt, poiché non si forma H₂O come sottoprodotto della reazione di esterificazione e, di conseguenza, viene a mancare l'H⁺ nell'ambiente di reazione che funge da catalizzatore acido nell'attacco dell'1,2PG sul doppio legame. *Mentre per i campioni ad 1 fase (E e C) la situazione è opposta:* poiché nell'ambiente di reazione sono presenti tutti i reagenti contemporaneamente, l'acido fumarico (E)/anidride maleica (C) ha a disposizione tutto l'1,2PG libero sin dall'inizio della reazione; pertanto, in questo modo, essi hanno maggiore probabilità di subire fortemente l'attacco del glicole sul doppio legame. Inoltre, risulta evidente che l'anidride ftalica è il monomero meno reattivo di tutti, di conseguenza solo quando si lavora ad 1 fase si forma il copolimero avente l'anidride ftalica come terminale di catena (struttura F); pertanto accanto alle strutture ramificate già note per i campioni a 2 fasi (α , β , γ , δ) si va ad aggiungere la struttura ϕ presente solo nei campioni a 1 fase. La conseguenza di ciò è una maggiore ramificazione di C ed E, che trova conferma sia nei dati trovati via SEC che ¹H-NMR. Infine, *in assoluto il campione E (1 fase, acido fumarico)* è quello che presenta più ramificazioni sia ad alto m/z che a basso m/z (sempre tenendo conto del fatto che stiamo considerando un range limitato di m/z relativo alla fraz. 5) perché l'acido fumarico perde H₂O in fase di esterificazione che va a catalizzare la reazione indesiderata di Ordelt (97).

4.4 REAZIONI TERMO E FOTO-INDOTTE

L'OMO 1 e il COPO 5 – 1° aggiunta sono stati utilizzati per la preparazione di miscele reattive con metodi di reticolazione termo-iniziati e foto-iniziati. Le reazioni di reticolazione studiate sono basati su meccanismi di reticolazione attualmente conosciuti per la “thiol-ene reactions” (149). In questo paragrafo saranno descritte le reazioni di reticolazione con meccanismo ‘thiol-ene’ di miscele ottenute con i biopolimeri, le cui metodologie di sintesi e caratterizzazione è stata discussa nei precedenti paragrafi. Le composizione delle miscele per lo studio delle reazioni di reticolazione termoiniziate sono state riportate in tabella 18 per sei differenti miscele (MIX 1, 2, 3, 4, 5, 6):

<i>Miscela preparate</i>	<i>COMPOSIZIONE %¹</i>					<i>CONDIZIONI⁷</i>
	<i>PTKMP²</i>	<i>OMO 1³</i>	<i>HEA⁴</i>	<i>COPO 5 1°AGGIUNTA⁵</i>	<i>N,N- DMBA(%)⁶</i>	
<i>MIX 1</i>	58.2	41.8	-	-	2.5	<i>A⁸</i>
<i>MIX 2</i>	67.6	32.4	-	-	2.5	<i>A⁸</i>
<i>MIX 3</i>	67.6	32.4	-	-	3	<i>A⁸, B⁹, C¹⁰, D¹¹</i>
<i>MIX 4</i>	46	32.4	21.6	-	6	<i>A⁸, D¹¹</i>
<i>MIX 5</i>	1	-	<i>1.5 (30% COPO 5 + 70% HEA)</i>		6	<i>A⁸</i>
<i>MIX 6</i>	1	-	<i>1.5 (50% COPO 5 + 50% HEA)</i>		6	<i>A⁸</i>

¹Rapporti in peso; ²Agente reticolante costituito da 4 -SH; ³Omopolimero AI+1,2 PG; ⁴Diluente reattivo (2-idrossietil-acrilato); ⁵Monomero AI+Isosorbide; ⁶% in peso dell'ammina terziaria rispetto al PTKMP (tio-Michael); ⁷Condizioni sperimentali con cui è stato programmato lo strumento DSC;

⁸A: I Riscaldamento, Raffreddamento, II Riscaldamento: da -70 a 200°C a 10°C min⁻¹ e viceversa;

⁹B: Isoterma a 80°C + Raffreddamento da 80 a -70°C + Riscaldamento da -70 a 200°C;

¹⁰C: Isoterma a 95°C + Raffreddamento da 95 a -70°C + Riscaldamento da -70 a 200°C;

¹¹D: Isoterma a 120°C + Raffreddamento da 95 a -70°C + Riscaldamento da -70 a 200°C.

Tab.18: Schema riassuntivo delle miscele preparate per reazione di termo-curing.

Il comportamento durante il primo riscaldamento delle miscele *MIX 1*, *MIX 2* e *MIX 3* è riportato in Fig.126.

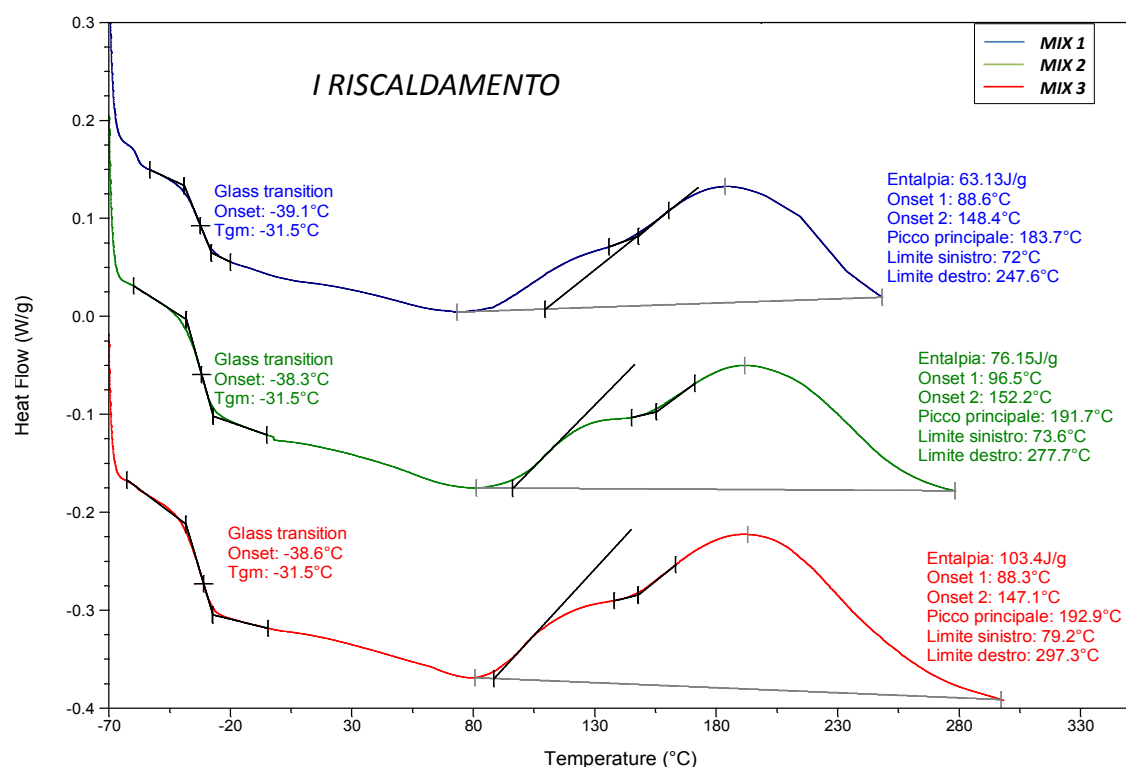


Fig.126: Confronto dei termogrammi DSC in scansione di temperatura ottenuti con le miscele MIX 1, MIX 2, MIX 3 durante il primo riscaldamento.

La Figura 126 mostra che il MIX 1 ha un valore di entalpia di reticolazione ΔH pari a 63.13 J/g e una temperatura di onset (di inizio reazione di reticolazione) di 88.6°C. Nella composizione della miscela MIX 2, formata dal omopolimero OMO 1 è stato tenuto in conto che la quantità di doppi legami dell'omopolimero in realtà è minore per la presenza delle reazioni di Ordelt. Per questo motivo, in MIX 2 è stato aumentato il contenuto dell'OMO 1 rispetto all'agente reticolante PTKMP ($[OMO 1]/[PTKMP] = 1.5/1$) (MIX 2). Lo studio delle reazioni di reticolazione con DSC mostra un aumento dell'entalpia di reticolazione, pari a 76.15 J/g, e una temperatura di onset a 96.5°C. Infine con la MIX 3 è stato studiato l'effetto di una maggiore concentrazione del catalizzatore fino al 3% in peso mantenendo però lo stesso rapporto molare tra i reagenti con $[OMO 1]/[PTKMP] = 1.5/1$. L'aumento della concentrazione del catalizzatore comporta un aumento dell'entalpia fino a 103.4 J/g con una temperatura di onset del picco esotermico a ca. 88°C.

Dopo il trattamento termico applicato con il primo riscaldamento è stato applicato un secondo riscaldamento alle miscele reticolate con composizione MIX 1, MIX 2, MIX 3. nelle stesse condizioni (Figura 127).

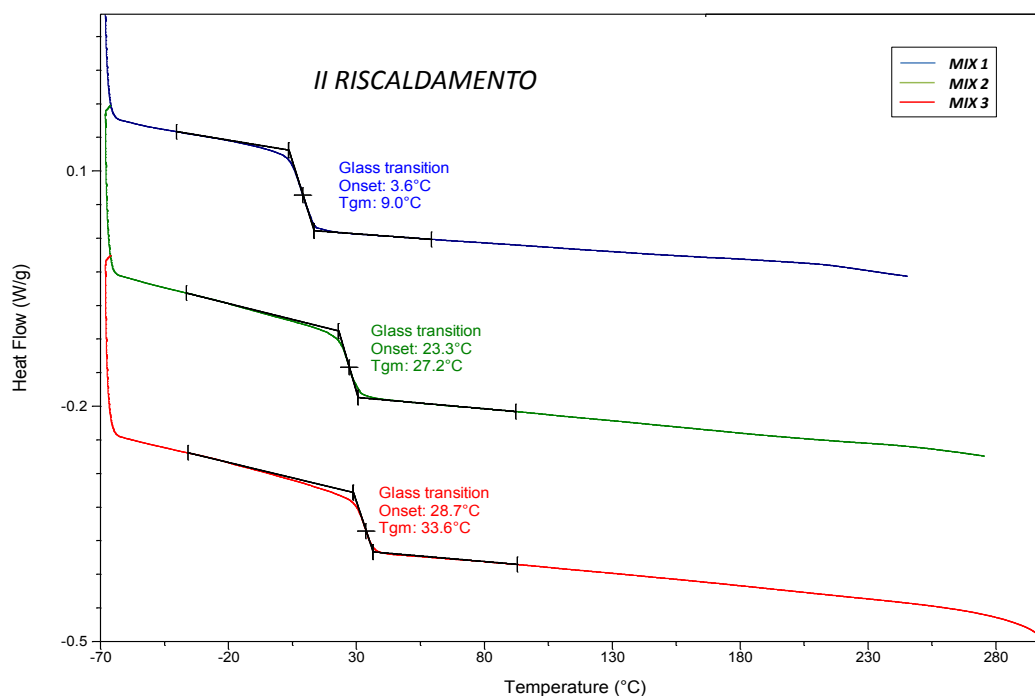


Fig.127: Confronto dei termogrammi DSC in scansione di temperatura ottenuti con le miscele *MIX 1*, *MIX 2*, *MIX 3* durante il secondo riscaldamento.

La fig.127 mostra che tutte le miscele reticolate presentano un aumento della Tg come atteso, poiché viene aumentata la rigidità delle matrici polimeriche con le reazioni di reticolazione. I risultati ottenuti nel I e nel II riscaldamento sono stati riassunti nella tabella seguente (Tab.19):

Miscela preparate	PTKMP/ <i>OMO 1</i> ¹	<i>N,N</i> - DMBA (%) ²	1° T onset ³ (°C)	2° T onset ³ (°C)	ΔH^3 (J/g)	T _p ³ (°C)	Tg onset ³ II riscald. (°C)
<i>MIX 1</i>	1:1	2.5	88.6	148.4	63.13	183.7	3.6
<i>MIX 2</i>	1:1.5	2.5	96.5	152.2	76.15	191.7	23.3
<i>MIX 3</i>	1:1.5	3	88.3	147.1	103.4	192.9	28.7

¹Rapporti molari tra i reagenti; ²%in peso rispetto a PTKMP; ³Temperature T_p, T_g, T_o e le entalpie sono stati calcolati con il Software Universal Analysis

Tab.19: Polimerizzazione termoiniziata seguita con DSC dell'*OMO 1* in presenza di PTKMP.

I risultati ottenuti mostrano che l'agente reticolante PTKMP con 4 funzioni -SH è molto efficiente in queste condizioni, sebbene le reazioni thiol-ene avvengono in un intervallo di temperatura molto ampio con formazione di un doppio picco esotermico di reticolazione. Da un punto di vista applicativo, in realtà le reazioni di reticolazione

avvengono in condizioni isoterme, per cui è stata selezionata la *MIX 3* per uno studio DSC a T a 80°, 95° e 120°C in funzione del tempo di reazione. I termogrammi ottenuti sono stati riportati nelle Figure 128, 129, 130.

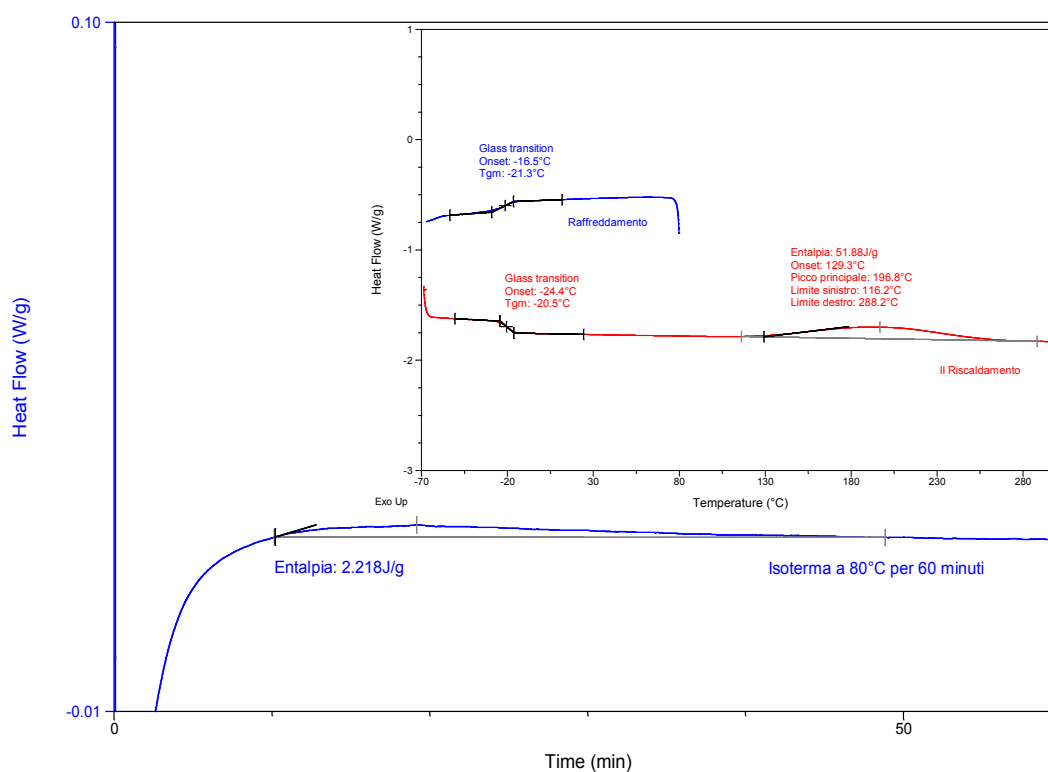


Fig.128: Termogramma DSC del comportamento della *MIX 3* con trattamento isoterma a 80°C; nel riquadro è riportato il successivo riscaldamento fino a 250°C.

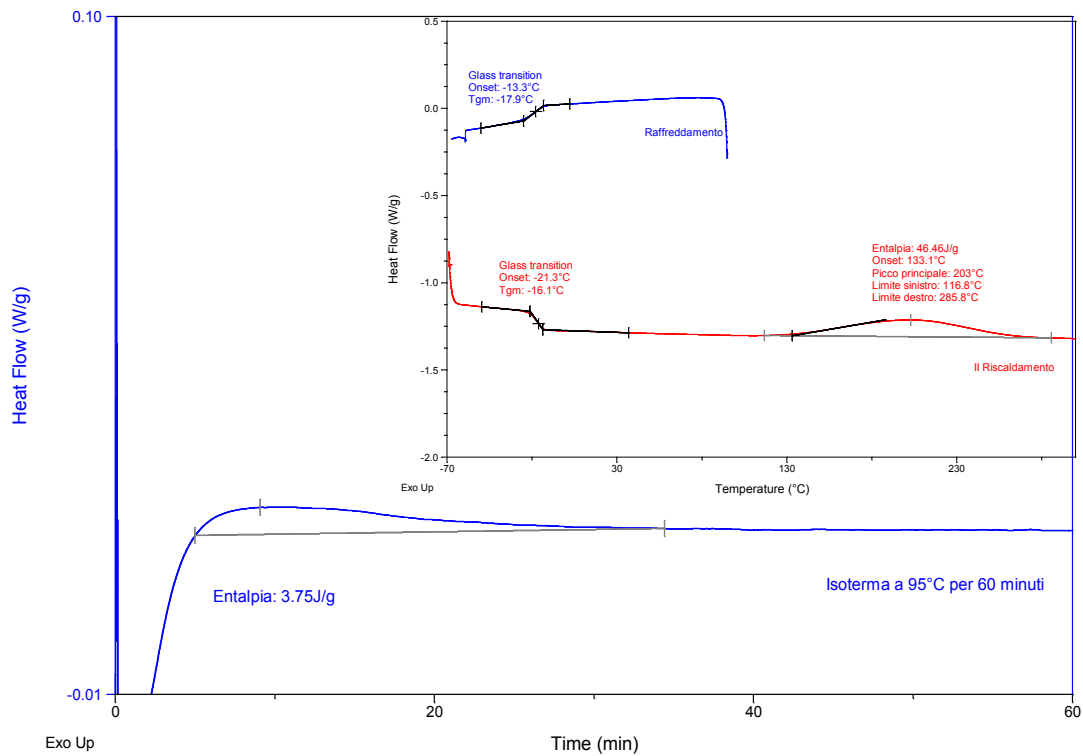


Fig.129: Termogramma DSC del comportamento della MIX 3 con trattamento isoterma a 95°C; nel riquadro è riportato il successivo riscaldamento fino a 250°C.

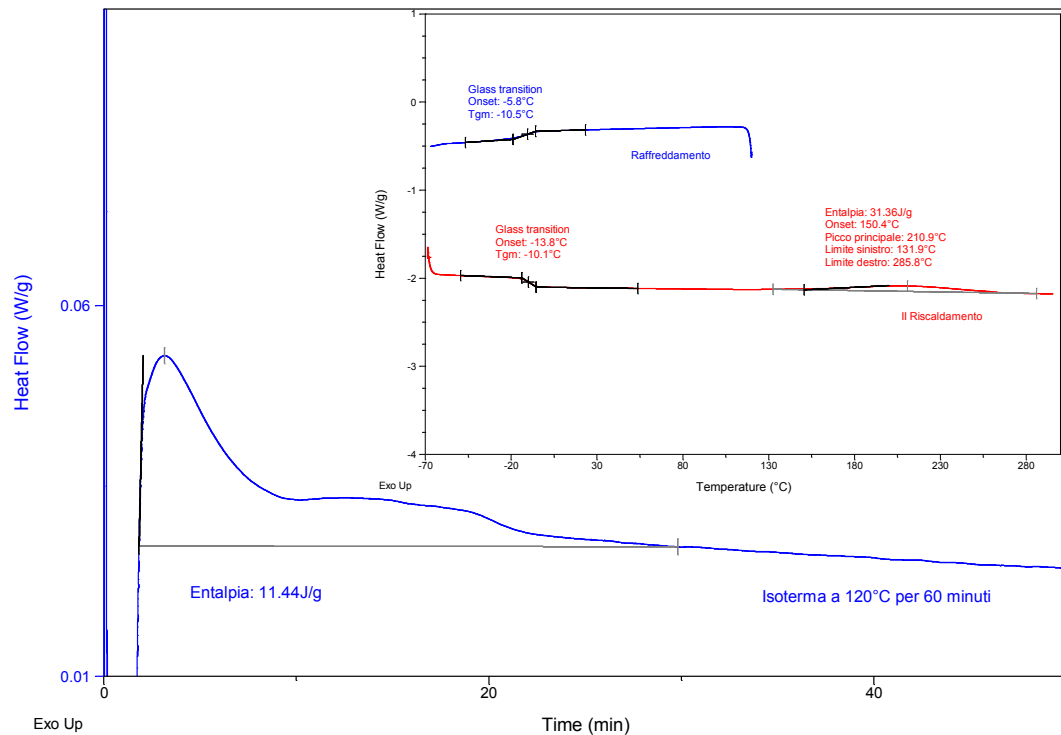


Fig.130: Termogramma DSC del comportamento della MIX 3 con trattamento isoterma a 120°C; nel riquadro è riportato il successivo riscaldamento fino a 250°C.

I risultati ottenuti applicando il trattamento isoterma sulla miscela *MIX 3* sono stati riassunti nella Tab.20:

T (°C) ¹	ΔH (J/g) ²	t (min) ³	Tg onset II riscald. (°C)	ΔH (J/g) ⁴
80°C	2.22	50	-8.4	51.88
95°C	3.75	35	-9.3	46.46
120°C	11.44	30	-12.4	31.36

¹Temperatura della prova in isoterma; ²Entalpie di reticolazione ottenute per elaborazione dei termogrammi con il Software Universal Analysis; ³Durata della prova; ⁴Entalpia residua

Tab.20: Confronto fra i dati ottenuti lavorando con tre isoterme a diverse temperature.

Per aumentare la reattività delle miscele e favorire la mobilità dei vari reagenti durante la reazione di reticolazione, è stato aggiunto nella miscela *MIX 3* un diluente reattivo, in grado di ridurre la viscosità delle miscele e di aumentare la velocità di reazione aumentando la concentrazione dei doppi legami. Infatti, è ragionevole pensare che la reazione di reticolazione sia controllata dalla diffusione, poiché la miscela di reazione diventa sempre più viscosa all'aumentare del grado di reticolazione ad opera del PTKMP. Quindi un diluente reattivo ha buone probabilità di modificare il comportamento della miscela. Per queste ragioni è stata preparata la *MIX 4* usando l'HEA (2-idrossietilacrilato) come diluente reattivo.

Il termogramma in scansione di temperatura ottenuto per il *MIX 4* è qui di seguito riportato (Figura 131).

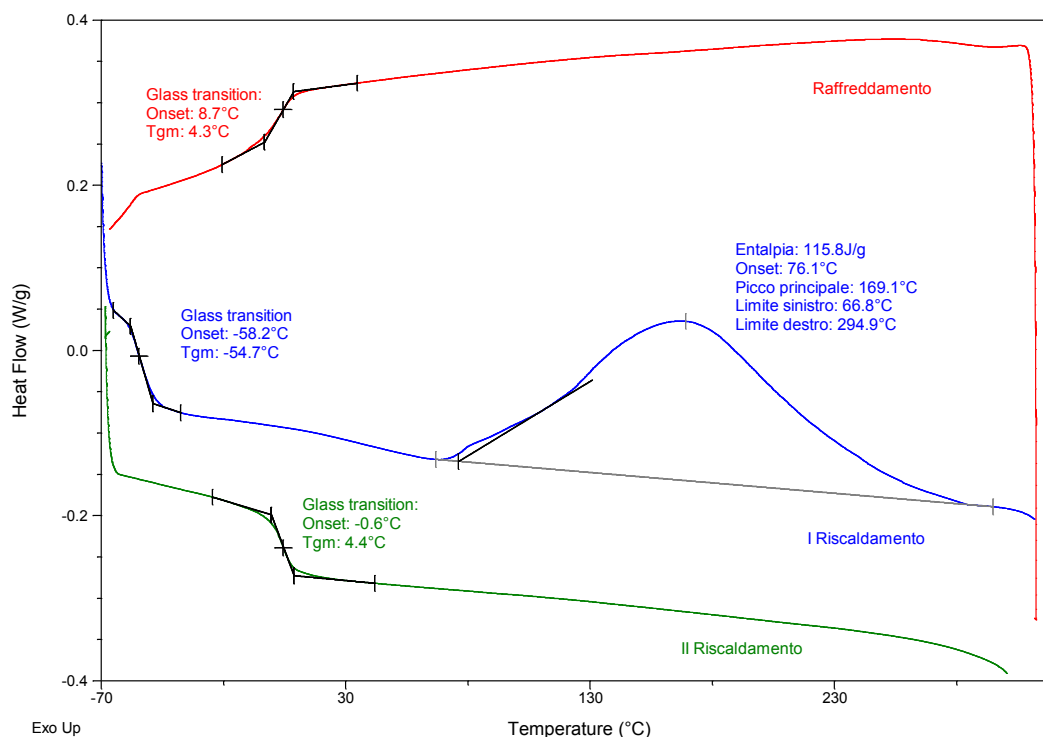


Fig.131: Termogramma DSC della miscela *MIX 4* durante il primo riscaldamento.

Il risultato ottenuto con l'aggiunta del diluente reattivo nella miscela *MIX 4* è in accordo con quanto atteso, poiché porta ad un aumento dell'entalpia di reticolazione a 115 J/g e ad un abbassamento della temperatura di onset, a dimostrazione del fatto che la reticolazione è avvenuta a partire da una temperatura più bassa delle precedenti. Inoltre, l'aumento della Tg dimostra un aumento della rigidità della matrice polimerica ad opera del monomero acrilico.

Sulla base dei risultati ottenuti, è stata studiata la reazione di reticolazione della miscela *MIX 4* in condizioni isoterme a 120°C. In fig.127 è stato riportato il diagramma DSC in condizioni isoterme a 120°C per 120 min e del successivo riscaldamento fino a 250°C (fig. 65). La figura mostra che la velocità di reazione della *MIX4* a 120°C è elevata e che in ca 60 min si raggiunge ca il 55/60% del grado di reticolazione. Infine il successivo riscaldamento mostra che il calore residuo è basso, mentre il la Tg si abbassa fino a -20°C. Questo suggerisce che una parte del diluente reattivo non reagisce a 120°C per il cui monomero libero ha un' azione di plastificante della miscela inducendo un conseguente abbassamento della Tg (Figura 132).

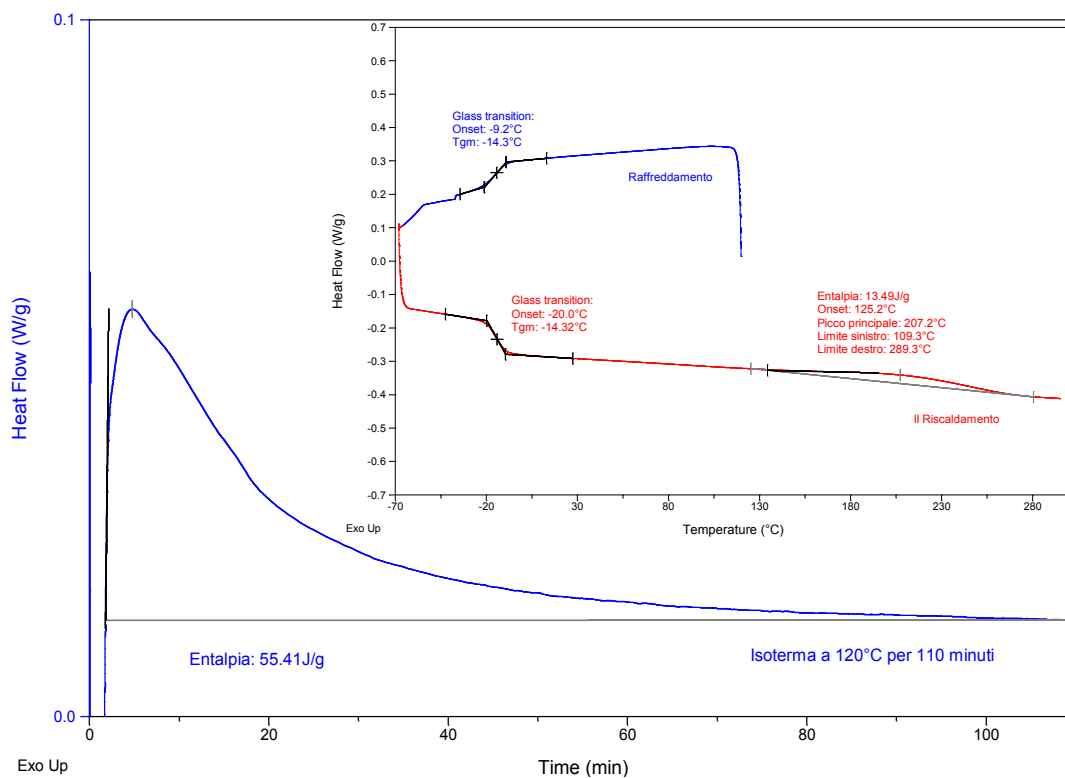


Fig.132: Termogramma DSC del comportamento della *MIX 4* con trattamento isoterma a 120°C; nel riquadro è riportato il successivo riscaldamento fino a 250°C.

Le reazioni di reticolazione sono state studiate anche con miscele contenenti il monomero, ottenuto dal *COPO 5* – 1° aggiunta in sostituzione dell'*OMO 1*. A questo scopo è stata preparata la miscela *MIX 5* a cui è stato aggiunto il diluente reattivo HEA, per le ragioni descritte in precedenza, sebbene la quantità di diluente reattivo era maggiore rispetto a quella usata nel *MIX 4* (vedi Tab.18).

Il primo riscaldamento del termogramma DSC per la miscela *MIX 5* è stato riportato in Figura 133. La figura mostra una entalpia elevata dovuta probabilmente al contenuto elevato di diluente reattivo, ma una Tg sempre al di sotto dello zero.

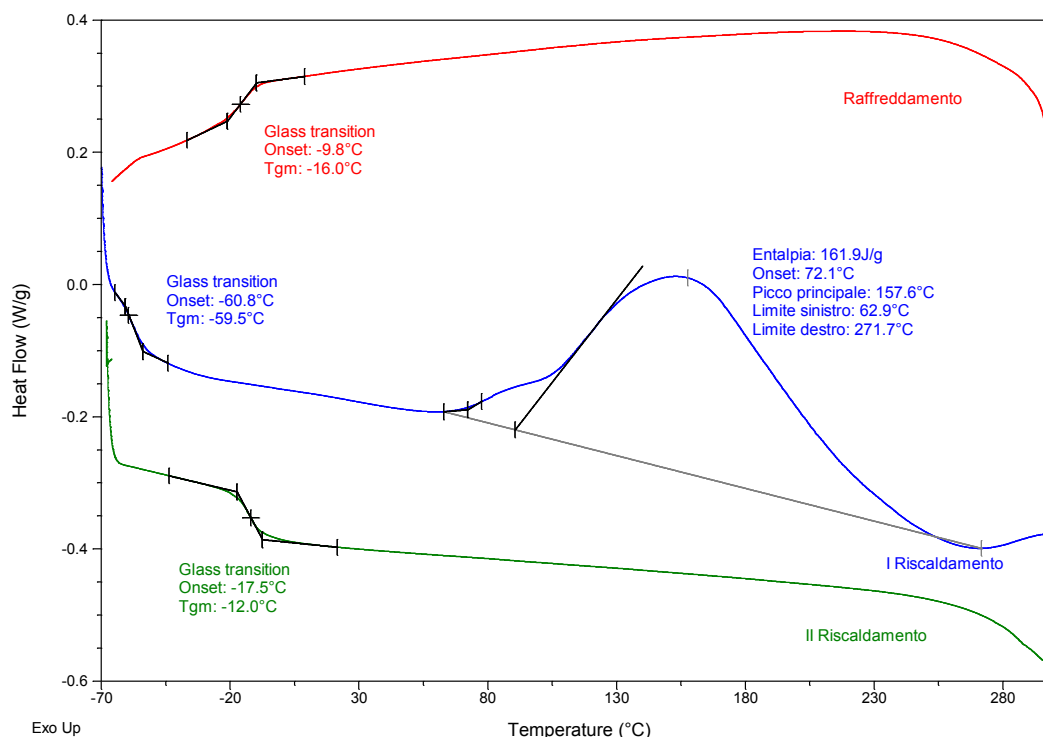


Fig.133: Termogramma in scansione di temperatura (MIX 5).

Per queste ragioni è stata preparata la miscela *MIX 6* con un contenuto inferiore di HEA. Anche per questa miscela il monomero ottenuto dal *COPO 5 -1°* aggiunta non porta ad un aumento della Tg che rimane a -8°C dopo riscaldamento fino a 250°C. Questo comportamento è da attribuire al monomero *COPO 5 -1°* aggiunta che molto probabilmente è poco solubile nella miscela reattiva.

Invece per le fotopolimerizzazioni, il risultato più interessante è stato ottenuto per il *MIX 1* (vedi Tab.5). La durezza di König, misurata mediante un apposito pendolo (vedi Cap. precedente), è stata riportata per 3 cicli di fotopolimerizzazione consecutivi:

- i. K = 25
- ii. K = 27
- iii. K = 25

5. CONCLUSIONI

Durante il periodo di dottorato, mi sono occupata della sintesi di monomeri e polimeri derivanti da risorse rinnovabili. In particolare il lavoro è stato focalizzato sulla reattività di una molecola, l'acido itaconico. Questo acido è stato molto studiato per le sue possibili applicazioni industriali, grazie alla presenza di due funzioni carbossiliche chimicamente non equivalenti e alla presenza di un'insaturazione. Per questo motivo svariate sintesi sono state condotte a partire da questa molecola, per ottenere sia monomeri che polimeri con diverso grado di ramificazione. Nel primo caso, all'acido itaconico è stato aggiunto TMP/TMP-etossilato/PET-etossilato in diverse proporzioni per ottenere monomeri con terminazioni carbossilici sfruttando la diversa reattività dei due gruppi. Essi possono trovare impiego come induritori per resine epossidiche commerciali come alternativa alle ammine oggi normalmente utilizzate per i polimeri termoindurenti, che però sono dannose per la salute dell'uomo e dell'ambiente. Nonostante il TMP, il TMP-etossilato e il PET-etossilato non siano ottenuti da fonti rinnovabili ma da fonti fossili, è ragionevole ipotizzare dalla loro struttura alifatica che potenzialmente possano anche essere biodegradabili e compostabili.

Gli studi intrapresi mostrano, durante la sintesi di omopolimeri e copolimeri utilizzando come monomero acido itaconico e 1,2 la tendenza dell'acido PG (osservata per via spettroscopica con $^1\text{H-NMR}$) a subire le reazioni di Ordelt da parte del glicole durante la policondensazione. Siccome le applicazioni industriali dei poliesteri insaturi prevedono le successive reazioni di reticolazione, è importante preservare al meglio le insaturazioni. Pertanto, è stato esplorato anche l'uso come monomeri di altri derivati dell'acido itaconico, come ad esempio gli isomeri derivanti dalla trasposizione del doppio legame, ovvero l'acido mesaconico (forma trans) e l'anidride citraconica (forma cis). Per quanto riguarda invece l'uso dell'anidride itaconica, è stato notato un aumento della reattività del doppio legame rispetto all'acido itaconico, con conseguente formazione di ramificazioni durante la reazione di policondensazione con meccanismo di Ordelt come ben dimostrato con la spettroscopia $^1\text{H-NMR}$.

Particolare attenzione è stata rivolta alla caratterizzazione del copolimero poli(1,2-propilenglicole-mesaconato-co-succinato). Infatti, oltre alle analisi SEC-TD e $^1\text{H-NMR}$, che hanno confermato la struttura prevalentemente lineare delle catene, per questo

copoliestere è stato effettuato anche il frazionamento con SEC-semipreparativa. In tutti i casi studiati, il diagramma di Mark-Houwink (M-H), ottenuto isolando le singole frazioni monodisperse ricavate dal frazionamento di campioni polidispersi, ha evidenziato un andamento lineare nell'intero range di pesi molecolari. Questo studio approfondito ha infatti dimostrato che, nelle stesse condizioni di tempo e temperatura, il consumo del doppio legame è stato ridotto al di sotto del 20%.

Inoltre, l'uso dell'anidride citraconica nella sintesi dei biopoliesteri insaturi mette in evidenza che durante la reazione di polimerizzazione questa anidride è molto stabile, per cui ha una scarsa tendenza ad aprirsi (rispetto all'anidride itaconica). È stato perciò necessario ricorrere all'utilizzo di un catalizzatore, come l' *N,N*-dimetilbenzilammina (*N,N*-DMBA), per facilitare l'apertura dell'anidride citraconica. Infine, è stata adottata una metodologia di sintesi, meglio nota come metodo della doppia aggiunta, dove nella prima fase avveniva l'apertura dell'anello e una parziale polimerizzazione con l'1,2 PG; nella seconda fase invece avveniva la reazione di copolimerizzazione mediante aggiunta del secondo acido, l'acido succinico. In questo caso particolare è stata rivolta l'attenzione ad una caratterizzazione avanzata del copolimero poli(1,2-propilenglicole-citraconato-co-succinato). Infatti, oltre alle analisi SEC-TD e ¹H-NMR, che hanno confermato la struttura prevalentemente lineare delle catene, per questo copoliestere è stato effettuato anche il frazionamento con tecnica SEC-semipreparativa. Dal diagramma di Mark-Houwink, ottenuto per le singole frazioni, è stato evidenziato l'andamento lineare della retta nell'intero intervallo di pesi molecolari. Anche in questo caso, come per il poli(1,2-propilenglicole-mesaconato-co-succinato) è stato ottenuto un buon accordo con quanto trovato con spettroscopia ¹H-NMR, che stima un consumo del 9%.

Sono tuttora in corso prove di biodegradabilità e compostabilità di poliesteri a base di acido itaconico, seguendo la normativa ISO 14855.

Infine, sono stati studiati altri monomeri derivanti da risorse rinnovabili: gli acidi biliari, in particolare l'acido desossicolico (DCA) in copolimerizzazione con l'acido succinico e 1,2 PG. In questo caso è stata effettuata un'analisi ancora più approfondita in quanto, oltre alle analisi ¹H-NMR, SEC-TD e SEC-semipreparativa, è stata condotta anche un'analisi MALDI-TOF che ha evidenziato che, accanto a strutture lineari, si ha anche la presenza di strutture ramificate a catena lunga all'interno del copoliestere, in accordo con l'andamento non lineare ad alti pesi molecolari del diagramma di M-H.

Questa tipologia di sintesi basata su derivati dell'acido itaconico e su acidi biliari, può essere considerata come una valida strada per ottenere una nuova classe di copolimeri con svariate caratteristiche, tra cui quella di essere composta da monomeri al 100% derivanti da risorse rinnovabili.

6. BIBLIOGRAFIA

1. **Mohanty, A. K., Misra, M. and Hinrichsen, G.** *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites. An overview.* s.l. : Macromolecular Materials and Engineering. Vol. 276/277, pp. 1-24.
2. **Gandini, A.** *Monomers and macromonomers from renewable resources.* s.l. : Biocatalysis in polymer chemistry, 2011. Vol. Conference, pp. 1-33.
3. **Mohanty, A. K., Misra, M. and Hinrichsen, G.** *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites. An overview.* s.l. : Macromol. Mater. Eng, 2000. Vol. 276, pp. 1-24.
4. **Development, From A/42/427. Our Common Future: Report of the World Commission on Environment and.** <http://www.un-documents.net/ocf-02.htm>. *Our Common Future, Chapter 2: Towards Sustainable Development* . [Online] 1986.
5. **Shen L., Haufe J., Patel M. K.** http://en.european-bioplastics.org/wp-content/uploads/2011/03/publications/PROBIP2009_Final_June_2009.pdf. *European Bioplastics. PRO-BIP.* [Online] 2009.
6. **Thoen, J. and Busch, R.** *Industrial chemicals from biomass.* s.l. : Biorefineries--Industrial Processes and Products, 2006. Vol. 2, pp. 347-365.
7. **H.J., Endres and A., Siebert-Raths.** *Modification of biopolymers, especially polylactides, for technical applications.* s.l. : Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, 2011. Vol. 69, pp. 283-290.
8. **Menon, V. and Rao, M.** *Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorafinery concept.* s.l. : Progress in Energy and Combustion Science, 2012. Vol. 38, pp. 522-550.
9. **Rose, M.** *Isosorbide as a renewable platform chemical for versatile applications - Quo vadis?* s.l. : Chem. Sus. Chem., 2012. Vol. 5, pp. 167-176.
10. **X., Feng, et al., et al.** *Overview of advances in sugar-based polymers.* s.l. : Polym. Adv. Tech., 2011. Vol. 22, pp. 139-150.

11. **Mittal, V.** *Polymers from renewable resources*. s.l. : Renewable Polymers, 2012. Vol. Conference, pp. 1-22.
12. **Aytac K., Zumrut B.O., Ufuk B.** *Xylanase and itaconic acid production by *Aspergillus terreus* NRRL 1960 within a biorefinery concept*. s.l. : Ann. Microbiol., 2014. Vol. 64, pp. 75-84.
13. **Prevot V., Lopez M., Copinet E., Duchiron F.** *Comparative performance of commercial and laboratory enzymatic complexes from submerged or solid-state fermentation in lignocellulosic biomass hydrolysis*. s.l. : Bioresour. technol., 2012. Vol. 10.1016/j.biortech.2012.11.135.
14. **Kamat , S., Khot, M. and Zinjarde, S.** *Coupled production of single cell oil as biodiesel feedstock, xylitol and xylanase from sugarcane bagasse in a biorefinery concept*. 2012. Vol. 10.1016/j.biortech.2012.11.059.
15. **Bozell J.J., Petersen G.R.** *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates*. s.l. : Royal Society of Chemistry, 2010. Vol. 12, pp. 539-554.
16. **Rao, V. Menon and M.** *Prog. Energy Combust. Sci.* s.l. : 38, 2012.
17. **Hasenpusch, W.** *Amber - succinic acid - dicarboxylic acids. From East Prussian's gold to modern chemical fibers*. s.l. : CLB Chemie in Labor und Biotechnik, 2006. Vol. 58, pp. 88-93.
18. **Cheng K.K., Zhao X.B., Zeng J.** *Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives*. s.l. : Biofuels, Bioproducts & Biorefining, 2012. Vol. 6, pp. 302-318.
19. **Kurzrock, T. and Weuster-Botz, D.** *Recovery of succinic acid from fermentation broth*. s.l. : Biotechnol. Lett., 2010. Vol. 32, pp. 331-339.
20. **Xu J. Guo, B.-H.** *Poly(butylene succinate) and its copolymers: research, development and industrialization*. s.l. : Biotechnol. J., 2010. Vol. 5, pp. 1149-1163.
21. **Goldberg, I., Rokem, J.S. and Pines, O.** *Organic acids: old metabolites, new themes*. s.l. : J. Chem. Technol. Biotechnol., 2006. Vol. 81, pp. 1601-1611.
22. **Engel C., Straathof A., Zijlmans T.,** *Fumaric acid production by fermentation*. s.l. : Applied Microbiology and Biotechnology, 2008. Vol. 78, pp. 379-389.

23. **Xu Q., Li S., Huang H., Wen J.** *Key technologies for the industrial production of fumaric acid by fermentation.* s.l. : Biotechnol. Adv., 2012. Vol. 30, pp. 1685-1696.
24. **Baup, S.** s.l. : Ann. Chem., 1836. Vol. 19, p. 29.
25. **Barrett D., Merkel T., Luft J.C., Yousaf M.** *One-Step Syntheses of Photocurable Polyesters Based on a Renewable Resource.* s.l. : Macromolecules, 2010. Vol. 43, pp. 9660-9667.
26. **Sauer, M. and Blumhoff, M.L.** *Biochemistry of microbial itaconic acid production.* s.l. : Front. Microbiol., 2013. Vol. 4, p. 23.
27. **Okabe, M., et al., et al.** *Biotechnological production of itaconic acid and its biosynthesis in Aspergillus terreus.* s.l. : Applied Microbiology and Biotechnology, 2009. Vol. 84, pp. 597-606.
28. **Smith, J. E., Nowakowska-Waszczyk, A. and Anderson, J. G.** *Organic acid production by mycelial fungi.* s.l. : Proceedings of the FEBS Meeting, 1974. Vol. 30, pp. 297-317.
29. **Ronda JC, Lligadas G, Galia M, Cadiz V.** Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. s.l. : Eur J Lipid Sci Technol, 2011. Vols. 113 (1): 46-58.
30. **Wool R.P., Sun X.S.** *Bio-based polymers and composites.* s.l. : Elsevier Science and Technology Books, 2005.
31. **Sharma, V. and Kundu, P.P.** *Addition polymers from natural oils-A review.* s.l. : Prog. Polym. Sci., 2006. Vol. 31, pp. 983-1008.
32. **Ronda J.C., Lligadas G., Galia M., Cadiz V.** *Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis.* s.l. : Eur. J. Lipid Sci. Technol., 2011. Vol. 113, pp. 46-58.
33. **Gandini, A.** *Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials.* s.l. : Macromolecules, 2008. Vol. 41, pp. 9491-9504.
34. **Goud V.V., Patwardhan A.V., Dinda S., Pradhan N.C.** *Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin.* s.l. : Chem. Eng. Sci., 2007. Vol. 62, pp. 4065-76.
35. **Piazza G.J., Foglia T.A.** *Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxygenase.* s.l. : J. Am. Oil Chem. Soc., 2005. Vol. 82, pp. 481-485.

36. **Noureddini H., Harmeier S.E.** *Enzymatic glycerolysis of soybean oil*. s.l. : J. Am. Oil Chem. Soc., 1998. Vol. 75, pp. 1359-1365.
37. **Lazlo J.A., Compton D.L.** *Enzymatic glycerolysis and transesterification of vegetable oil for enhanced production of feruloylated glycerols*. s.l. : J. Am. Oil Chem. Soc., 2006. Vol. 83, pp. 765-770.
38. **Nag, A.** *Alcoholysis of vegetable oil catalyzed by an isozyme of *Candida rugosa* lipase for production of fatty acid esters*. s.l. : Indian J. Biotechnol., 2006. Vol. 5, pp. 175-178.
39. **Pagliari M., Ciriminna R., Kimura H., Rossi M.** *From Glycerol to Value-Added Products*. s.l. : Angewandte Chemie, 2012. Vol. 46, pp. 4434-4440.
40. **Hoekman, S. K., et al., et al.** *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. s.l. : Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012. Vol. 16, pp. 143-169.
41. **Feng X., East A.J., Hammond W., Jaffe M.** *Overview of advances in sugar-based polymers*. s.l. : Polym. Adv. Technol., 2011. Vol. 22, pp. 139-150.
42. **Rousseau A., Colomines G., Fenouillot F.,** *Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review*. s.l. : Progress in Polym. Sc., 2010. Vol. 35, pp. 578-622.
43. **Buck K.W., Duxbury J.M., Foster A.B., Perry A.R., Webber J.M.** *Esterification reactions*. s.l. : Carbohydr. Res., 1966. Vol. 2, pp. 122–31.
44. **Goerz O., Ritter H.** *Polymers with shape memory effect from renewable resources: crosslinking of polyesters based on isosorbide, itaconic acid and succinic acid*. s.l. : Polym. Int., 2013. Vol. 62, pp. 709-712.
45. **al., Feldmann J. at.** *CPC International Inc. 4* 1986. US Patent .
46. **Climent M.J., Corma A., Iborra S.** *Converting carbohydrates to bulk chemicals and fine chemicals over heterogeneous catalysts*. s.l. : Green Chem., 2011. Vol. 13, pp. 520 – 540.
47. **Fleche G., Huchette M.** *Isosorbide*. s.l. : Starch/Starke, 1986. Vol. 38, pp. 26-30.
48. **Briggemann J.P., Nijst C., Kohane D.S., Langer R.S.** *Polyol based polymers*. 2011.

49. **Kaur G., Srivastava A.K., Chand S.** *Advances in biotechnological production of 1,3-propanediol.* s.l. : Biochem. Eng. J., 2012. Vol. 64, pp. 106-118.
50. **Szymanowska-Powalowska, D., Drozdzyńska, A. and Remszel, N.** *Isolation of new strains of bacteria able to synthesize 1,3-propanediol from glycerol.* s.l. : Advanced in Microbiology, 2013. Vol. 3, pp. 171-180.
51. **Gonzalez-Pajuelo, M., et al., et al.** *Microbial conversion of glycerol to 1,3-propanediol: Physiological comparison of a natural producer, Clostridium butyricum VPI 3266, and an engineered strain, Clostridium acetobutylicum DG1(pSPD5).* s.l. : Applied and Environmental Microbiology, 2006. Vol. 72, pp. 96-101.
52. **Altaras N.E., Cameron D.C.** *Metabolic engineering of a 1,2-propanediol pathway in Escherichia coli.* s.l. : Appl. Environ. Microbiol., 1999. Vol. 65, pp. 1180-1185.
53. **Yim, H., et al., et al.** *Metabolic engineering of Escherichia coli for direct production of 1,4-butanediol.* s.l. : Nat. Chem. Biol., 2011. Vol. 7, pp. 445-452.
54. **Pizzi, A.** *Tannins: major sources, properties and applications.* s.l. : Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, 2008. Vol. Conference, pp. 179-199.
55. **Lindberg J.J., Levon K., Kuusela T.** *Modification of Lignin.* s.l. : Acta Polym., 1988. Vol. 39, pp. 47-51.
56. **Mittal, V.** *Renewable polymers-synthesis, processing and technology.* s.l. : John Wiley and Sons, 2012. Vol. Scrivener Publishing LLC.
57. **Ikeda R., Tanaka H., Uyama H., Kobayashi S.** *A new cross-linkable polyphenol from a renewable resource.* s.l. : Macromol. Rapid Commun., 2000. Vol. 21, pp. 496-499.
58. **Gopalakrishnan S., Fernando T.L.** *Processability and characteristics of novel polyurethanes from cardanol.* s.l. : Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci., 2010. Vol. 1, pp. 252-261.
59. **Tong X., Ma Y., Li Y.** *Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes.* s.l. : Appl. Catal., 2010. Vol. 385, pp. 1-13.
60. **Triebel, C., Nikolakis, V. and Ierapetritou, M.** *Simulation and economic analysis of 5-hydroxymethylfurfural conversion to 2,5-furandicarboxylic acid.* s.l. : Comput. Chem. Eng., 2013. Vol. 52, pp. 26-34.

61. **Rosatella, Andreia A., et al., et al.** *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications.* s.l. : Green Chem., 2011. Vol. 13, pp. 754-793.
62. **Koopman, F., et al., et al.** *Efficient whole-cell biotransformation of 5-(hydroxymethyl) furfural into FDCA, 2,5-furandicarboxylic acid.* s.l. : Bioresour. Technol., 2010. Vol. 101, pp. 6291-6296.
63. **Kuhajda, K., Kevresan, S. and Kandrak, J.** *Chemical and metabolic transformations of selected bile acids.* 2006. Vol. 31, pp. 179-235.
64. **Mukhopadhyay, S. and Maitra, U.** *Chemistry and biology of bile acids.* s.l. : Current Science, 2004. Vol. 87, pp. 1666-1683.
65. **Hofmann, A. F.** *Bile acids: the good, the bad, and the ugly.* s.l. : News in Physiological Sciences, 1999. Vol. 14, pp. 24-29.
66. **Danielsson, H.** *In The Bile Acids: Chemistry, Physiology and Metabolism.* s.l. : Plenum Press, 1973. Vol. 2, pp. 1-32.
67. **Roda, A. and F., Hofmann A.** *The influence of bile salt structure on self.* s.l. : J. Biol. Chem. Vol. 258, pp. 6362-6370.
68. **Russell, D. W.** *The enzymes, regulation, and genetics of bile acid synthesis.* s.l. : Annu. Rev. Biochem., 2003. Vol. 72, pp. 137-174.
69. **Geiser, K. and Moure-Eraso, R.** *Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement.* s.l. : J. Cleaner Prod., 2012. Vol. 23, pp. 47-56.
70. CEN/TS 16137. <http://www.betalabservices.com/italiano/biobased/cen-16137.html>. [Online] 2011.
71. **Moure-Eraso R., Geiser K.** *Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement.* s.l. : J. Cleaner Prod., 2012. Vol. 23, pp. 47-56.
72. **14040, ISO.** *Environmental management-Life cycle assessment-Principles and framework.* 2006.

73. **Madival, S., Auras, R. and Narayan, R.** *Assessment of the environmental profile of PLA, PET and PS clamshell containers using LCA methodology.* s.l. : J. Cleaner Prod., 2009. Vol. 17, pp. 1183-94.
74. **Patel M., Narayan R.** *How sustainable are biopolymers and biobased products? The Hope, the doubts, and the reality.* Boca Raton, FL, USA : Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, 2005. pp. 833-853.
75. **Florides G., Christodoulides P.** *Global warming and carbon dioxide trough sciences.* s.l. : Environ Int, 2009. Vol. 35, pp. 390-401.
76. **Salas, B. V. and Wiener, M. S.** *Materials and environment eco-informed material choice.* s.l. : Corrosion Engineering, Science and Technology, 2009. Vol. 44, p. 402.
77. **Scheirs, J.** *Additives for the modification of poly(ethylene terephthalate) to produce engineering-grade polymers.* s.l. : Modern Polyesters, 2003. pp. 495-540.
78. **Shen L., Haufe J., Patel M.K.** PRO-BIP. <http://www.plastice.org/fileadmin/files/PROBIP2009.pdf>. [Online] 2009.
79. **Bio-on, MINERV-PHA™.** <http://bio-on.it/what.php>. [Online]
80. **Chen, G.-Q.** *A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry.* s.l. : Chem. Soc. Rev., 2009. Vol. 38, pp. 2434-2446.
81. **Cohen-Arazi, N., Domb, A.J. and Katzhendler, J.** *New biocompatible polyesters derived from α -amino acids: Hydrolytic degradation behavior.* s.l. : Polymers, 2009. Vol. 2, pp. 418-439.
82. **Ebata, H., Toshima, K. and Matsumura, S.** *Lipase-catalyzed synthesis and curing of high-molecular-weight polyricinoleate.* s.l. : Macromol. Biosci., 2007. Vol. 7, pp. 798-803.
83. **Slivniak, R. and Domb, A.J.** *Lactic Acid and Ricinoleic Acid Based Copolyesters.* s.l. : Macromolecules, 2005. Vol. 38, pp. 5545-5553.
84. **Stempfle, F., Ortmann, P. and Mecking, S.** *Which Polyesters Can Mimic Polyethylene?* s.l. : Macromol. Rapid Commun., 2013. Vol. 34, pp. 47-50.
85. **Yang, Y.-X., et al., et al.** *Two-Step Biocatalytic Route to Biobased Functional Polyesters from ω -Carboxy Fatty Acids and Diols.* s.l. : Biomacromolecules, 2010. Vol. 11, pp. 259-268.

86. **Zhang, Y.-R., et al., et al.** *Polymeric triglyceride analogs prepared by enzyme-catalyzed condensation polymerization.* s.l. : Eur. Polym. J., 2013. Vol. 49, pp. 793-803.
87. **Roumanet, P.-J., et al., et al.** *Novel aliphatic polyesters from an oleic acid based monomer. Synthesis, epoxidation, cross-linking and biodegradation.* s.l. : Eur. Polym. J., 2013. Vol. 49, pp. 813-822.
88. **Wu, J., et al., et al.** *Fully Isohexide-Based Polyesters: Synthesis, Characterization, and Structure-Properties Relations.* s.l. : Macromolecules, 2013. Vol. 46, pp. 384-394.
89. **Goerz, O. and Ritter, H.** *Polymers with shape memory effect from renewable resources: crosslinking of polyesters based on isosorbide, itaconic acid and succinic acid.* s.l. : Polym. Int., 2013. Vol. 62, pp. 709-712.
90. **Malik, Mona, Choudhary, Veena and Varma, I. K.** *Current Status of Unsaturated Polyester Resins.* s.l. : Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 2000. Vol. 40.
91. **Penczek, P., Czub, P. and Pielichowski, J.** *Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology.* s.l. : Advances in Polymer Science, 2005. Vol. 184, pp. 1-95.
92. **2114, NORMATIVA ISO.** *Plastics (polyester resins) and paints and varnishes (binders)-Determination of partial acid value and total value.* 2000.
93. **Yang, Y. S. and Lee, L. James.** *Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins.* s.l. : Polymer, 1988. Vol. 29, pp. 1793-1800.
94. **Hsu, C. P. and Lee, L. J.** *Free-radical crosslinking copolymerization of styrene /unsaturated polyester resins. 3. Kinetics-gelation mechanism.* s.l. : Polymer, 1993. Vol. 34, pp. 4516-4523.
95. **Gott, S. L., Suggs, J. L. and Blount, W. W.** *Unsaturated polyester based on TMPD [2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol] glycol for RP [reinforced plastics].* s.l. : Mod. Plast., 1973. Vol. 50, pp. 98-100,104.
96. **Marengo, E. and Bobba, M.** *Hydroxyl and acid number prediction in polyester resins.* s.l. : Analytica Chimica Acta, 2004. Vol. 511, pp. 313-322.
97. **Ordelt, Z.** *The reaction of glycols with olefinic double bonds during the preparation of unsaturated polyesters by melt condensation.* s.l. : Makromolekulare Chemie, 1963. Vol. 63, pp. 153-161.

98. **Fradet, A.** *Study on models of double bond saturation during the synthesis of unsaturated polyesters.* s.l. : Makr. Chem., 1982. Vol. 183, pp. 319-329.
99. **Batzer, H. and Mohr, B.** *Polyesters. VII. Polyesters with sterically equivalent double bonds.* s.l. : Makromolekulare Chemie, 1952. Vol. 8, pp. 217-233.
100. **Larez V., C., M., Perdomo and A., Gilberto.** *Unsaturated polyesters. 1. Polyester from maleic anhydride and ethylene glycol.* s.l. : Polym. Bull., 1989. Vol. 22, pp. 513-519.
101. **Cherian, B. and Thachil, E. T.** *Synthesis of unsaturated polyester resin-effect of sequence of addition of reactants.* s.l. : Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2005. Vol. 44, pp. 931-938.
102. **Van Haveren, J.** *Bulk chemicals from biomass.* s.l. : Biofuels, Bioprod, Bioref, 2008. Vol. 2, pp. 41-57.
103. **program, PERP.**
 <http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200607S4_Glycerin.cfm>.
 [Online] 2012.
104. **M.H., Szkudlarek, J., Franz and G.A., Jansen.** *Unsaturated polyester resin composition.* s.l. : U.S. Patent WO2010108962A1, 2010.
105. **Raquez, J.-M, Lacrampe, M.-F. and Deleglise, M.** *Thermosettings (bio)materials derived from renewable resources: a critical review.* s.l. : Prog. Polym. Sci., 2010. Vol. 35, pp. 487-509.
106. **Rosh, J. and Moihaupt, R.** *Polymers from renewable resources: polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil.* s.l. : Polym. Bull., 1993. Vol. 686, pp. 679-685.
107. **Haq, M. and Burgueno, R.** *Bio-based unsaturated polyester/layered silicate nanocomposites: characterization and thermo-physical properties.* s.l. : Composites Part A: Appl. Sci. Manuf., 2009. Vol. 40, pp. 540-547.
108. **Grishchuk, S.** *Hybrid thermosets fro vinyl ester resin and acrylated epoxidized soybean oil (AESO).* s.l. : Express Polym. Lett., 2010. Vol. 5, pp. 2-11.
109. **Pitzl, G.** *US 2570478. US 2570478 1951.*

110. **Oeztuerk, Y. and Gueclue, G.** *Unsaturated Polyester Resins Obtained from Glycolysis Products of Waste PET*. s.l. : Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2004. Vol. 43, pp. 1539-1552.
111. **Mansour, S. H. and Ikladios, N. E.** *Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) wastes using 1,4-butanediol and triethylene glycol*. s.l. : Polymer Testing, 2002. Vol. 21, pp. 497-505.
112. **Lligadas, G., et al., et al.** *Oleic and undecylenic acids as renewable feedstocks in the synthesis of polyols and polyurethanes*. s.l. : Polymers (Basel, Switzerland), 2010. Vol. 2, pp. 440-453.
113. **Mohanty AK, Misra M, Drzal LT.** *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, Florida : CRC Press Taylor and Francis Group, 2005.
114. **Shen, L. and Haufe, J.** *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics*. s.l. : PRO-BIP 2009, 2009.
115. **Desroches, M., et al., et al.** *From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products*. s.l. : Polym. Rev., 2012. Vol. 52, pp. 38-79.
116. **Vilar, M.** *Quimica e Tecnologia de Poliuretanos*. Sao Paulo, Brazil : Vilar Consultoria Tecnica, 2002.
117. **Zlatanic, A., et al., et al.** *Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils*. s.l. : Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2004. Vol. 42, pp. 809-819.
118. **Tu, Y.** *Polyurethane foams from novel soy-based polyols*. s.l. : University of Missouri, 2008.
119. **Semsarzadeh, M.** *Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and cross-link density of poly(urethane-isocyanurate)*. s.l. : J. Appl. Polym. Sci., 2003. Vol. 90, pp. 963-72.
120. **Z.S., Petrovic.** *Polymers from biological oils*. s.l. : Contemp. Mater., 2010. Vol. 1, pp. 39-50.
121. **J.-P.L., Dwan'Isa, et al., et al.** *Biobased polyurethanes and their composites: present status and future perspective*. Boca Raton, FL, USA : Natural fibers, biopolymers and biocomposites, 2005. Vol. 1st ed, pp. 775-805.

122. **Mahendran, A. R., et al., et al.** *Bio-based non-isocyanate urethane derived from plant oil*. s.l. : Journal of Polymers and the Environment, 2012. Vol. 20, pp. 926-931.
123. **R.P., Wool and X.S., Sun.** *Bio-based polymers and composites*. s.l. : Elsevier Science and Technology Books, 2005.
124. **Hofland, A.** *Alkyd resins: from down and out to alive and kicking*. s.l. : Prog. Org. Coat., 2012. Vol. 73, pp. 274-282.
125. **Seniha Guener, F., Yagci, Yusuf and Tuncer Erciyes, A.** *Polymers from triglyceride oils*. s.l. : Prog Polym Sci, 2006. Vol. 31, pp. 633-670.
126. **Woodward, P. and Rannard, S.** *Applications of water-soluble dendrimers*. s.l. : Handbook of industrial water soluble polymers, 2007.
127. **B., Kuhneweg.** *Waterborne acrylic modified alkyd resins*. s.l. : U.S. Patent US7129286B2, 2006.
128. **Ecoflex® Biodegradable Plastic Overview**, <http://www.bioplastics.basf.com/ecoflex.html>. *BASF*. [Online]
129. **Polymers, DuPont Performance**. http://www2.dupont.com/Plastics/en_US/assets/downloads/uses_apps/DPM_Renewably_Sourced_5pBrochure_RSE_A10904_00_A1010_PDF.pdf. *DuPont*. [Online]
130. **Company, The Coca-Cola.** *PlantBottle Packaging*, http://www.coca-cola.com/content-store/en_US/SC/PlantBottle. *COCA-COLA*. [Online]
131. **Miller, S. A.** *ACS Macro Lett.* 2013. 2, 550.
132. **Patel, G.-Q. Chen and M. K.** *Chem. Rev.* 2012. 112, 2082.
133. **FDCA, Avantium.** <http://avantium.com/yxy/productsapplications/fdca.html>. [Online]
134. **Kelly, J. A. Moore and J. E.** *Macromolecules.* 1978. 11, 568.
135. **Gomes, M., et al., et al.** *Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols*. s.l. : J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2011. Vol. 49, pp. 3759-3768.
136. **Jiang, M., et al., et al.** *A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources*. s.l. : J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2012. Vol. 50, pp. 1026-1036.

137. **Sousa, A. F., et al., et al.** *New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids: A step forward in the development of biobased polyesters.* s.l. : Polymer, 2013. Vol. 54, pp. 513-519.
138. **Zhu, J., et al., et al.** *Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a Biobased Alternative to PBT: Synthesis, Physical Properties, and Crystal Structure.* s.l. : Macromolecules, 2013. Vol. 46, pp. 796-804.
139. **Gubbels, E., Jasinska-Walc, L. and Koning, C. E. J.** *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Synthesis and characterization of novel renewable polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and 2,3-butanediol.* 2013. Vol. 51, pp. 890-898.
140. **Lv, T., et al., et al.** *Controlled Synthesis of Nanosized Palladium icosahedra and Their Catalytic Activity towards Formic-Acid Oxidation.* s.l. : ChemSusChem, 2013. Vol. 6, pp. 1923-1930.
141. **Nakayama, A., et al., et al.** *Synthesis and evaluation of biodegradable copolyesters of octadecane-1,18-dicarboxylic acid and poly(ϵ -caprolactone) diol.* s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2012. Vol. 97, pp. 14-20.
142. **Marten, E., Mueller, R.-J. and Deckwer, W.-D.** *Studies on enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic-aromatic copolyesters.* s.l. : Polymer Degradation and Stability, 2005. Vol. 88, pp. 371-381.
143. **Zhang, S. and Zhao, Y.** *Oligocholate Foldamers as Carriers for Hydrophilic Molecules across Lipid Bilayers.* s.l. : Chemistry - A European Journal, 2011. Vol. 17, pp. 12444-12451.
144. **Stanciu, M. C. and M., Nichifor.** *New degradable polyesters from deoxycholic acid and oligo(ethylene glycol)s.* s.l. : Polym. Int., 2012. Vol. 62, pp. 1236-1242.
145. **Vandenbergh, J, G., Ramakers and L.V., Lokeren.** *Synthesis of Degradable Multi-Segmented polymers via Michael-addition thiol-ene step-growth polymerization.* s.l. : RSC Advances, 2015. Vol. 5, pp. 81920-81932.
146. **Allen, C. F. H., Fournier, J. O. and Humphlett, W. J.** *Thermal reversibility of the Michael reaction. IV. Thiol adducts.* s.l. : Canadian Journal of Chemistry. Vol. 42, pp. 2616-20.

147. **Kim, Y. B., et al., et al.** *Photocuring of a thiol-ene system based on an unsaturated polyester.* s.l. : Journal of Applied Polymer Science. Vol. 95, pp. 342-350.
148. **Kolb, H. C., Finn, M. G. and Sharpless, K. B.** *Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions.* s.l. : Angewandte Chemie, International Edition, 2001. Vol. 40, pp. 2004-2021.
149. **Hoyle, C. E.** *Click thiol-ene reactions: rapid and efficient chemistry for materials synthesis.* s.l. : Polymer Preprints, 2008. Vol. 49, pp. 155-156.
150. **Nair, D. P., et al., et al.** *The thiol-Michael addition click reaction. A powerful and widely used tool in materials chemistry.* s.l. : Chemistry of Materials. Vol. 26, pp. 724-744.
151. **Tokoroyama, T.** *Discovery of the Michael Reaction.* s.l. : European Journal of Organic Chemistry, 2010. Vol. 10, pp. 2009-2016.
152. **Sundararajan, G. and Prabakaran, N.** *A New Polymer-Anchored Chiral Catalyst for Asymmetric Michael Addition Reactions.* s.l. : Organic Letters. Vol. 3, pp. 389-392.
153. **Stewart, I. C., Bergman, R. G. and Toste, F. D.** *Phosphine-Catalyzed Hydration and Hydroalkoxylation of Activated Olefins: Use of a Strong Nucleophile to Generate a Strong Base.* s.l. : Journal of the American Chemical Society. Vol. 125, p. 8696–8697.
154. **Jiang, R., et al., et al.** *Green, efficient and practical Michael addition of arylamines to α,β -unsaturated ketones.* s.l. : Tetrahedron. Vol. 67, pp. 3631-3637.
155. **Knuth, C., Bavley, A. and Lazier, W. A.** *Reactions of thiols with unsaturated compounds.* s.l. : Journal of Organic Chemistry, 1954. Vol. 19, pp. 845-850.
156. **Hoyle, C. E., Lee, T. Y. and Roper, T.** *Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future.* s.l. : Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. Vol. 42, pp. 5301-5338.
157. **Good, B. T., et al., et al.** *Tailorable low modulus, reversibly deformable elastomeric thiol-ene materials for microfluidic applications.* s.l. : Sensors and Actuators, B: Chemical, 2007. Vol. 120, pp. 473-480.
158. **Yu, L., et al., et al.** *Sequential Michael Addition Thiol-Ene and radical-mediated thiol-ene reactions in one-pot produce sequence-ordered polymers.* s.l. : Polymer Chemistry. Vol. 6, pp. 1527-1532.

159. **Kostanski, L. K., Keller, D. M. and Hamielec, A. E.** *Size-exclusion chromatography - a review of calibration methodologies*. s.l.: Size-exclusion chromatography - a review of calibration methodologies, 2004. Vol. 58, pp. 159-186.
160. **J., Porath and P., Flodin.** *Gel filtration: a method for desalting and group separation*. s.l. : Nature, 1959. Vol. 183, pp. 1657-1659.
161. **Moore, J.C.** *Gel permeation cromatography: A new method for molecular weight distribution of high polymers*. s.l. : J. Polym. Sci. A., 1964. Vol. 2, pp. 835-843.
162. **Scalarone, D.** *Cromatografia di esclusione: principi e strumentazione*. s.l. : Caratterizzazione di materiali polimerici. Tecniche per polimeri in soluzione, 2014.
163. **Wu, Chi-s.** *Hanbook of Size Exclusion Crpmatography and Related Techniques*. 1995.
164. **Haney, M.** *On-Line Viscosity Detector for Size-Exclusion Chromatography*. s.l. : J. Appl. Polym. Sci. , 1985. Vol. 30.
165. **JV, Dawkins.** *Characterization of Long-Chain Branching in Polymers, Chapter 1 in Developments in Polymer Characterization*. s.l. : Applied Science, 1983.
166. *Complete guide for GPC/SEC/GFC. Instrumentation and Detection Technologies*. s.l. : Viscotek.
167. *Una guida per la scelta delle tecnologie di "static light scattering" per la GPC/SEC*. s.l. : Malvern Instruments Wordwide, White paper, 2013.
168. *A guide to multi-detector gel permeation chromatography*. s.l. : Agilent Technologies.
169. **Haney, M.** *Low-angle light scattering (LALS) detector. Basis of GPC/SEC with triple detection. Part 2*. s.l. : GIT Spezial Separation, 2006. Vol. 24, pp. 14-16.
170. **L.K., Kostanski and D.M., Keller.** *Size-exclusion chromatography - a review of calibration methodologies*. s.l. : J. Biochem. Biophys. Methods, 2004. Vol. 58, pp. 159-186.
171. **Chiantore, O.** *GPC/SEC: calibration with universal calibration techniques*. s.l. : Encyclopedia of Chromatography (3rd Edition). Vol. 2, pp. 1006-1007.

172. **Liang, Li.** *MALDI Mass Spectrometry for synthetic polymer analysis.* s.l. : J. D. Winefordner, 2010. Vols. 175, Chemical Analysis: A series of Monographs on Analytical Chemistry and its applications.
173. **F. Koopman, N. Wierckx, J. H. de Winde and H.J. Ruijsenaars.** *Bioresour. Technol.* s.l. : 101, 6291, 2010.
174. **Tate, B. E.** *Itaconic acid, itaconic esters, and related compounds.* s.l. : Wiley-Interscience, 1970. Vol. 24, pp. 205-261.
175. **Pushparathinam , G., Surapaneni , N. and Kannoth , M. M.** *Highly chemoselective esterification reactions and Boc/THP/TBDMS discriminating deprotections under samarium (III) catalysis.* s.l. : Organic Letters, 2011. Vol. 13, pp. 1932-1935.
176. **Fouassier, J. P.** *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications.* s.l. : Hanser, 1995. Vol. 3.
177. **Surapaneni , N., Kannoth , M. M. and Pushparathinam, G.** *Highly chemoselective esterification reactions and Boc/THP/TBDMS discriminating deprotections under samarium (III) catalysis.* s.l. : Organic Letters, 2011. Vol. 13, pp. 1932-1935.
178. **Fradet, A. and Marechal, C.** *Study on Models of Double Bond Saturation During the Synthesis of Unsaturated Polyesters.* s.l. : Makromol. Chem., 1982. Vol. 183, pp. 319-329.
179. **Carine, R.** *Facile and Efficient Synthesis of Cyclic Anhydrides from Dicarboxylic Acids.* s.l. : American Chemical Society, 2014.
180. **Stanciu, M. C. and Nichifor, M.** *New degradable polyesters from deoxycholic acid and oligo(ethylene glycol)s.* s.l. : Polym. Int., 2012. Vol. 62, pp. 1236-1242.
181. **Kuhajda, K., Kevresan, S. and Mikov, M.** [ed.] *Eur. J. Drug Metabol. Pharmacokinet. Chemical and metabolic transformations of selected bile acids.* 2006. Vol. 31, pp. 179-235.
182. **Jedlovnick, R., Sebenik, A. and Golob, J.** *Step-Growth Polymerization of Maleic Anhydride and 1,2-Propylene Glycol.* s.l. : Polymer engineering and science , 1995. Vol. 35.