



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI GENOVA

**Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali**

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Tesi di Laurea Magistrale

Preparazione, caratterizzazione e applicazioni  
di formulazioni a base di derivati del cardanolo

**Relatore**

Prof.ssa Orietta Monticelli

**Correlatore**

Prof. Antonio Comite

**Secondo Correlatore**

Prof.ssa Paola Costamagna

**Candidato**

Federico Ferretti

**Anno Accademico 2021/2022**



## Sommario

1. Scopo del lavoro .....	4
2. Introduzione .....	5
2.1. Cardanolo: generalità .....	5
2.2. Cardanolo: derivati .....	8
2.2.1. Sintesi di derivati epossidici da cardanolo .....	8
2.2.2. Sintesi di derivati alcolici da cardanolo .....	10
2.3. Applicazioni di derivati del cardanolo .....	12
2.3.1. Plastificanti .....	12
2.3.2. Resine epossidiche .....	16
2.4. Vetrimeri: generalità .....	18
2.4.1. Vetrimeri epossidici .....	21
2.4.2. Vetrimeri epossidici <i>bio-based</i> .....	24
3. Materiali e metodi .....	27
3.1. Materiali .....	27
3.2. Sintesi di poliesteri mediante policondensazione enzimatica tra un diolo derivante da cardanolo e differenti diesteri .....	27
3.3. Policondensazione tra cardanolo-diolo e DMS catalizzata da butossido di titanio .....	29
3.4. Preparazione di <i>blends</i> a base di PLA/poliestere .....	31
3.5. Preparazione di <i>films per casting</i> da <i>blends</i> PLA/poliestere .....	32
3.6. Sintesi di un vetrimero epossidico <i>bio-based</i> mediante reazione <i>click</i> tra un derivato epossidato del cardanolo e DBEDT .....	32
3.7. Sintesi di un materiale reticolato mediante reazione tra un derivato epossidato del cardanolo e pripol 1006 .....	35
3.8. Tecniche di caratterizzazione .....	36
3.8.1. Analisi termogravimetrica (TGA) .....	36
3.8.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC) .....	37
3.8.3. Spettroscopia vibrazionale (IR) .....	38
3.8.4. Spettroscopia <sup>1</sup> H-NMR .....	38
3.8.5. Prove meccaniche .....	39
3.8.6. Cromatografia di permeazione su gel (GPC) .....	39
3.8.7. Analisi morfologica (SEM) .....	39
3.8.8. Prove di degradazione enzimatica .....	39
3.8.9. <i>Gel fraction</i> e <i>Swelling ratio</i> .....	40
3.8.10. Prove di riciclabilità e di <i>self-healing</i> .....	40
3.8.11. Prova di resistenza alla fiamma (UL) .....	41
3.8.12. Prove di rilassamento .....	41

3.8.13. Prova di memoria di forma .....	41
4. Risultati e discussione .....	42
4.1. Sintesi e caratterizzazione di poliesteri ottenuti da un diolo derivante da cardanolo .	42
4.2. Preparazione e caratterizzazione di <i>blends</i> PLA/poliestere .....	53
4.3. Preparazione e caratterizzazione di <i>films</i> per <i>casting</i> da <i>blends</i> PLA/poliestere .....	57
4.4. Sintesi e caratterizzazione di un vetrimero epossidico <i>bio-based</i> mediante reazione <i>click</i> tra un derivato epossidato del cardanolo e DBEDT .....	59
5. Conclusioni.....	74
6. Bibliografia.....	76

# 1. Scopo del lavoro

L'obiettivo del lavoro di tesi è stato quello di preparare e caratterizzare nuove formulazioni a base di derivati del cardanolo, un importante costituente del *cashew nutshell liquid*, ovvero l'olio estraibile dal guscio degli anacardi. Complessivamente, l'intera attività può essere divisa in due parti:

Nella prima parte, è stata messa a punto la sintesi di poliesteri 100% *bio-based*, mediante polimerizzazione a stadi tra un diolo derivante da cardanolo e alcuni diesteri, quali dimetilsuccinato, dimetiladipato e dimetilsebacato. Per realizzare un processo che non includa alcun componente di origine fossile, è stata impiegata una catalisi enzimatica *solvent-free* e un solvente di recupero derivante da biomassa. La fattibilità del metodo è stata valutata per confronto con la sintesi tradizionale a base di catalizzatore metallico. I diversi sistemi così preparati sono poi stati studiati come potenziali plastificanti per acido polilattico, analizzando l'effetto della diversa lunghezza dell'unità di ripetizione e l'influenza dell'additivo sulla biodegradabilità del polimero.

Nella seconda parte, è stato sintetizzato un vetrimero epossidico *bio-based* a partire da un cardanolo multi-epossidato. Il *curing* è stato realizzato per reazione con 2,2'-(1,4-fenilene)-bis(4-mercaptano-1,3,2-diossaborolano) (DBEDT), un estere boronico conosciuto per essere molto efficace nell'impartire dinamicità al *network*, senza la necessità di aggiungere un catalizzatore. Le proprietà vetrimeriche del materiale sono state studiate mediante prove di riciclabilità e di *self-healing*. Inoltre, grazie alla presenza di boro all'interno della struttura, si sono anche valutate le proprietà di resistenza alla fiamma, comparandole con quelle di un normale termoindurente.

L'intero lavoro, quindi, ha permesso di affrontare le tipiche fasi del processo di preparazione di un nuovo materiale, dalla scelta della via di sintesi preferenziale all'utilizzo di varie tecniche di caratterizzazione termica, meccanica e spettroscopica.

## 2. Introduzione

### 2.1. Cardanolo: generalità

La produzione mondiale di materie plastiche è costantemente in crescita. In particolare, le plastiche *petroleum-based* ricoprono un vasto intervallo di applicazioni, quali *packaging*, edilizia, *automotive*, elettronica e agricoltura. Tuttavia, la diminuzione di risorse di origine fossile, l'aumento del loro prezzo e la crescente preoccupazione per quanto concerne l'aspetto ambientale, ha recentemente spostato l'interesse di molti ricercatori del mondo accademico e industriale verso la chimica delle risorse rinnovabili [1].

Tra le possibili materie prime rinnovabili, un grosso interesse è stato rivolto verso il cardanolo. Esso deriva dal CNSL (*cashew nutshell liquid*), ovvero l'olio che si estrae dalla morbida struttura a nido d'ape presente nel guscio degli anacardi [1]. Questi ultimi, insieme alla mela di anacardio (Figura 1), sono il frutto della pianta *Anacardium occidentale*, nativa del Brasile.



Figura 1: Anacardo e mela di anacardio

Dal momento in cui il frutto viene commercializzato privo del suo guscio, il CNSL risulta essere un abbondante, economico, non-edibile sottoprodotto dell'industria dell'anacardo [2], largamente presente non solo in Brasile ma anche in India e soprattutto in Vietnam. Esso si presenta come un liquido viscoso scuro o giallo-verdastro ed è la più conosciuta fonte di lipidi fenolici dalle piante in quanto, oltre al cardanolo, è costituito da altri tre composti fenolici: l'acido anacardico, il cardolo e il 2-metil cardolo [2] (Figura 2). È interessante sottolineare come il CNSL possieda, tra le altre cose,

proprietà germicide e fungicide, che spiegano il suo impiego nella cura del fungo dei piedi nello stato del Kerala [3].

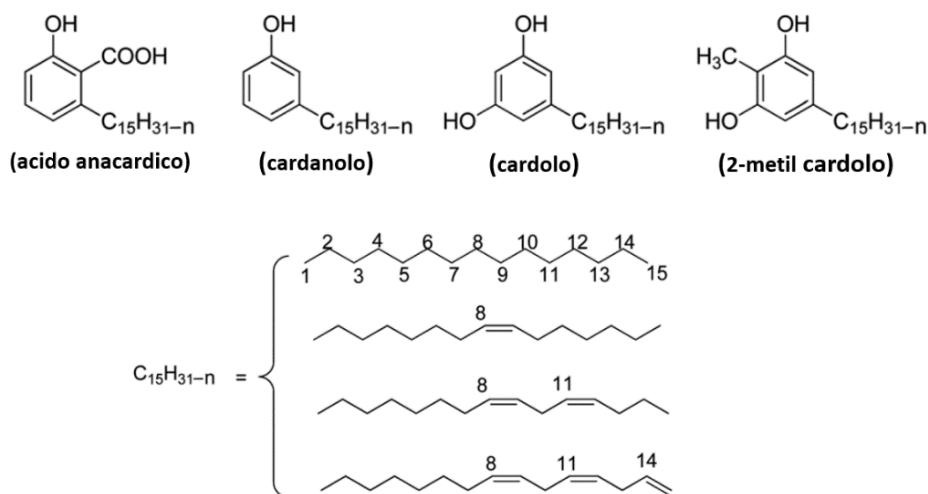


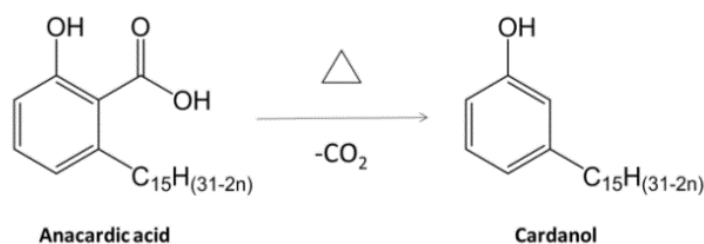
Figura 2: componenti del CNSL

Si può osservare come la struttura di questi composti consista sempre in un anello fenolico sostituito in *meta* da una catena alchilica C<sub>15</sub>. Ciascuno di essi, inoltre, esiste in quattro forme diverse, differenziate dal grado di insaturazione della catena alchilica [1], come riportato sempre in Figura 2. Complessivamente, la composizione di un CNSL dipende dalla sua origine e dalla tecnica di estrazione impiegata [4]. In Tabella 1 viene riportata la tipica differenza composizionale tra un CNSL “naturale”, estratto cioè mediante tecniche quali *cold-pressing* o estrazione con solvente, e un CNSL “tecnico”, estratto tramite *roasting*.

Tabella 1: composizione media di un CNSL [1]

CNSL	Composizione [%]			
	Cardanolo	Acido anacardico	Cardolo	2-metil cardolo
naturale	1-9	74-77	15-20	2-3
tecnico	75-85	1-2	12-19	2-5

Risulta evidente che nel CNSL naturale il componente più abbondante è l'acido anacardico ma se il processo estrattivo è il *roasting*, cioè un arrostitimento dei gusci ad alta temperatura [3], la percentuale di acido anacardico diminuisce in favore del cardanolo. Ciò è associato alla decarbossilazione termica dell'acido [5] (Figura 3).



*Figura 3: decarbossilazione dell'acido anacardico [5]*

Il cardanolo può essere separato dal CNSL mediante distillazione a pressione ridotta (2-8 mmHg), a temperatura compresa tra 210°C e 280°C. Anche in questo processo può avvenire la decarbossilazione dell'acido anacardico a dare cardanolo, che risulta il componente più abbondante nel distillato [3]. Al termine del processo esso appare come un liquido giallo pallido [4].

È importante sottolineare come la sintesi chimica del cardanolo sia molto difficile da realizzare, in quanto l'anello fenolico indirizza ogni altro sostituito verso le posizioni *orto* e *para* [2], mentre la catena alchilica deve trovarsi in posizione *meta*. Di conseguenza, è preferibile la sua estrazione.

Come già accennato, ciascun componente del CNSL esiste in quattro possibili forme diverse, che si distinguono per il numero di insaturazioni presenti nella catena alchilica C<sub>15</sub>. Per quanto riguarda il cardanolo, si osserva un grado di insaturazione medio pari a 1.5 e la forma predominante è quella tri-insatura [1]. In Tabella 2 sono riportate le percentuali medie di ciascuna forma del cardanolo.

*Tabella 2: composizione media del cardanolo [1]*

Cardanolo	Composizione [%]
Saturo	1-4
Mono-insaturo	30-35
Di-insaturo	15-20
Tri-insaturo	40-50

In termini di proprietà chimico-fisiche, il cardanolo può essere comparato al nonilfenolo e in Tabella 3 sono evidenziate alcune di esse [6].

*Tabella 3: alcune proprietà chimico-fisiche del cardanolo [6]*

Densità	T congelamento	T ebollizione	Solubilità in acqua
0,930 g/ml	< 20°C	225 °C a 10 mmHg	Scarsa, è idrofobico



## 2.2. Cardanolo: derivati

Il cardanolo presenta tre diversi centri reattivi: il gruppo idrossilico, l'anello benzenico e la catena alchilica C<sub>15</sub>. La Figura 4 schematizza alcune possibili reazioni per la sintesi di derivati del cardanolo.

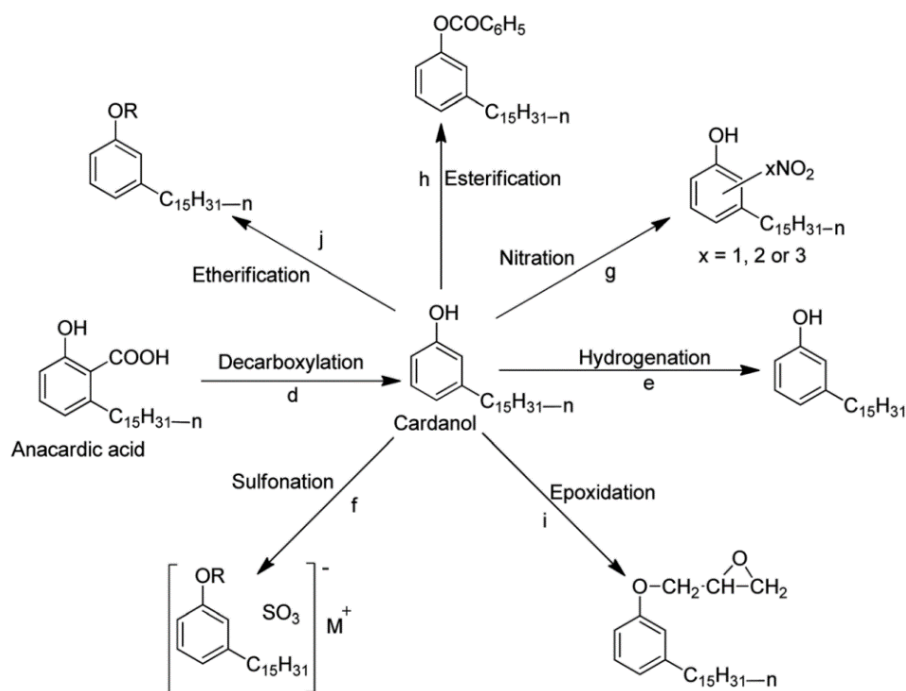


Figura 4: schema delle possibili reazioni sul cardanolo [2]

In questo contesto si vuole fornire una panoramica generale sui metodi di sintesi di alcuni dei possibili derivati, cioè i più attinenti al lavoro di tesi svolto.

### 2.2.1. Sintesi di derivati epossidici da cardanolo

La funzionalizzazione via epossidazione è sicuramente un buon esempio di preparazione di derivati del cardanolo. Data la struttura di quest'ultimo, si può pensare di realizzare un'epossidazione agendo sia sul gruppo idrossilico che sulle insaturazioni della catena alchilica. Se si sceglie di agire sul gruppo idrossilico, la via più classica è quella comunemente usata nella prima fase della produzione di resine epossidiche. In tal caso, infatti, il processo parte con la reazione tra il bisfenolo A e l'epicloridrina, in presenza di idrossido di sodio, per formare il precursore DGEBA (*bisphenol A diglycidyl ether*) o un suo oligomero. Per il cardanolo è possibile seguire lo stesso metodo [7], come schematizzato in Figura 5.

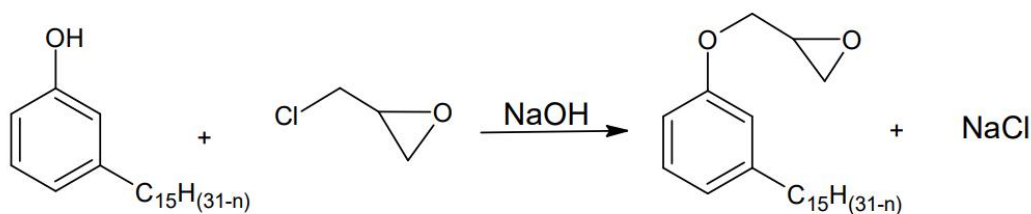


Figura 5: epossidazione del cardanolo con epicloridrina in ambiente basico

Come accennato, però, l'epossidazione può avvenire anche sulle insaturazioni della catena alchilica. A tal proposito, è stato riportato un metodo basato sulla catalisi enzimatica [8]. Nello specifico, l'utilizzo della lipasi *Candida Antarctica*, in presenza di acido acetico e di perossido di idrogeno come agente ossidante, ha permesso di realizzare la reazione in sei ore, a temperatura ambiente. In questo caso, dunque, la catalisi enzimatica si è rivelata un'alternativa semplice ed efficiente per la formazione di epossidi. Uno schema generale del processo è raffigurato in Figura 6.

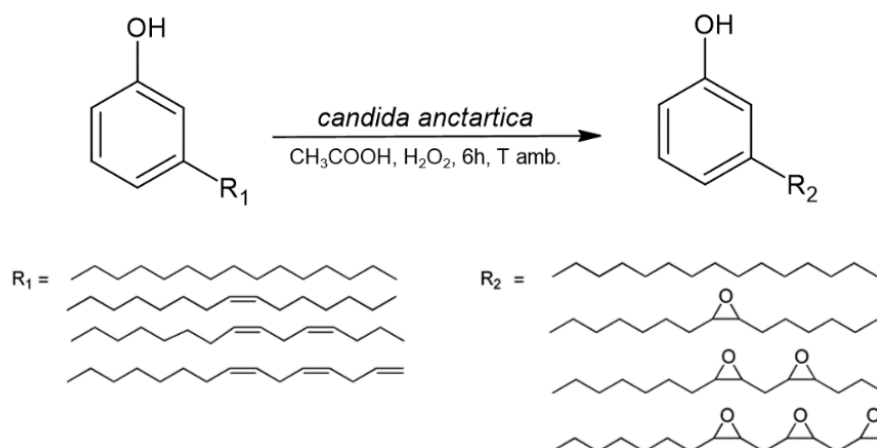


Figura 6: epossidazione enzimatica del cardanolo

Alternativamente, l'introduzione di gruppi epossidici sulla catena alchilica è realizzabile mediante la reazione di Prilezhaev, cioè per trattamento con acido 3-cloroperbenzoico come fonte di ossigeno. Questo metodo è riportato essere efficace ma bisogna tenere conto delle questioni di sicurezza relative all'utilizzo di un reagente potenzialmente esplosivo, specialmente nello *scale-up* [9].

## 2.2.2. Sintesi di derivati alcolici da cardanolo

Tra il 1960 e il 1970, l'ozonolisi è diventata un'importante metodologia di sintesi della chimica organica per la produzione di derivati di alcheni, quali aldeidi e chetoni, acidi carbossilici e alcoli [10]. In letteratura è riportato come questa tecnica possa essere impiegata, di conseguenza, anche per la funzionalizzazione dei componenti fenolici del *cashew nutshell liquid* [11]. In generale, l'ozonolisi viene condotta a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  impiegando, normalmente, un bagno di acetone raffreddato con ghiaccio secco. La reazione prevede l'ossidazione dell'alchene con ozono, inserito nell'ambiente di reazione in miscela con aria. Un meccanismo dettagliato del processo è rappresentato in Figura 7, dove si prende in considerazione, per semplicità, il cardanolo mono-insaturo. Lo stesso processo risulta alquanto valido anche per la forma di-insatura e tri-insatura di ciascun componente del CNSL. Si può osservare come la reazione con ozono porti ad ottenere, per prima cosa, un molozonuro. Quest'ultimo, poi, si scinde in due frammenti che si ricombinano a dare l'ozonuro, o triossolano [11].

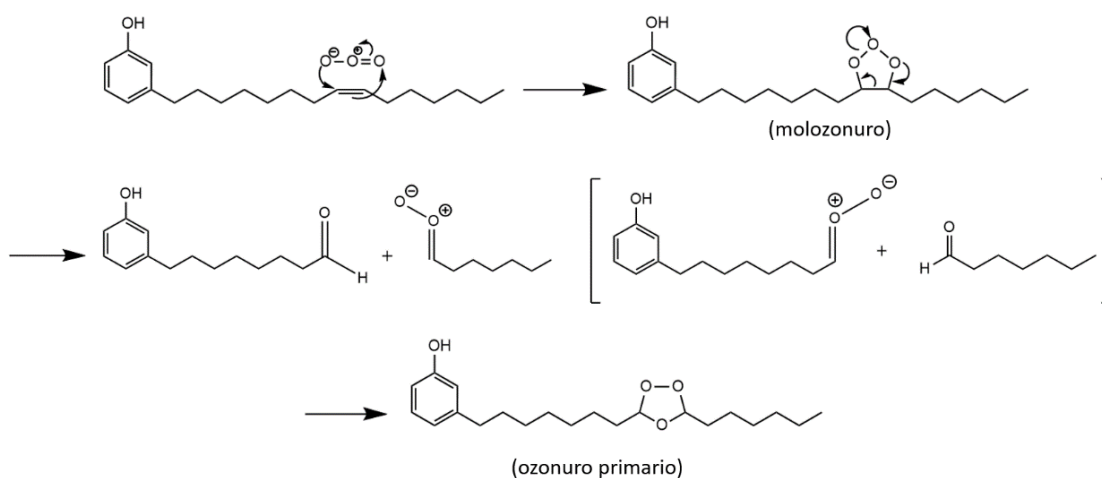


Figura 7: ozonolisi del cardanolo mono-insaturo

Gli ozonuri sono generalmente instabili e possono decomporsi esplodendo, perciò non vengono isolati ma trasformati direttamente a seconda del prodotto di reazione finale desiderato. Quando si vuole ottenere un alcol, ad esempio, è possibile ridurre l'ozonuro in due aldeidi mediante idrogenazione catalitica, o con un agente riducente come lo zinco. Per trattamento con  $\text{NaBH}_4$  (sodiboroidruro) si realizza poi un'ulteriore riduzione che porta all'alcol finale [11]. Questo stadio del processo è illustrato in Figura 8.

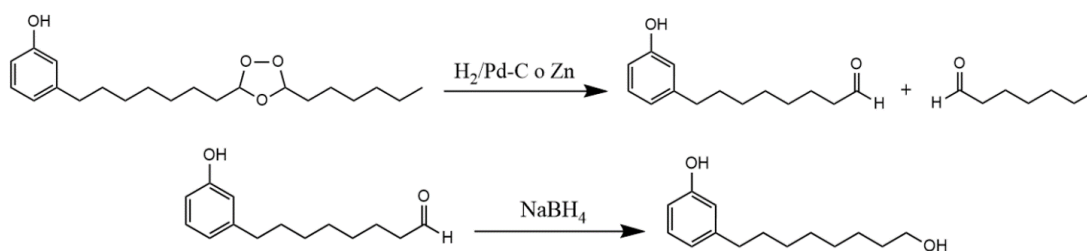


Figura 8: riduzione dell'ozonuro ad alcol

Nello stesso studio, condotto da Tyman *et al.*, sono stati evidenziati altri metodi adottabili per la preparazione di derivati alcolici da cardanolo. In questo caso, si tratta di reazioni di idrossilazione che possono essere realizzate facendo reagire il cardanolo con acido performico o con permanganato di potassio. Quando viene impiegato l'acido performico, un forte ossidante ottenibile per reazione tra acido formico e perossido di idrogeno, il processo porta all'ottenimento di dioli vicinali in configurazione *trans*. Un possibile prodotto di reazione è esemplificato in Figura 9, che prende sempre in riferimento il cardanolo mono-insaturo.

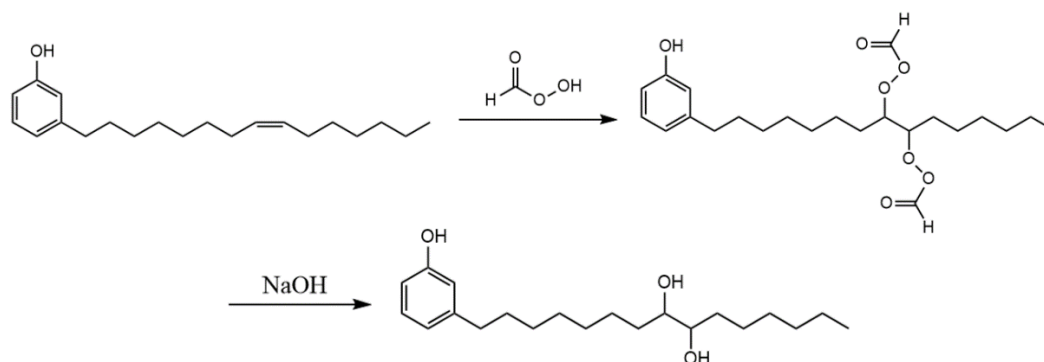


Figura 9: reazione con acido performico per ottenere dioli vicinali *trans*

Si può osservare che la reazione diretta con acido performico porta, in realtà, all'ottenimento dell'estere. È necessario, perciò, un successivo stadio di idrolisi.

L'utilizzo di permanganato di potassio in ambiente basico, invece, conduce direttamente alla formazione del diolo vicinale in configurazione *cis*. Il processo è mostrato in Figura 10.

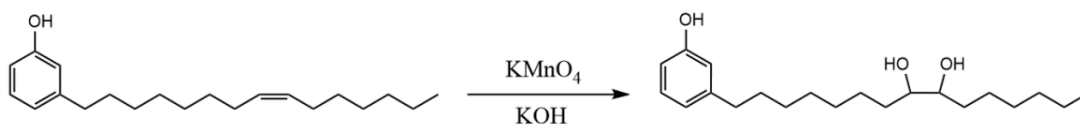


Figura 10: reazione con permanganato di potassio per ottenere dioli vicinali cis

Comparando queste diverse tecniche, l'ozonolisi è riportata essere la più efficiente in termini di resa [11].

Come riportato in precedenza in Figura 4, il cardanolo può essere soggetto a molte altre reazioni, quali idrogenazione, esterificazione, nitratura, solfonazione ed eterificazione. Oltre a ciò, occorre sottolineare che sono state studiate anche tecniche per la sua polimerizzazione. Tra queste, la polimerizzazione termica è il metodo più semplice ma è stato osservato che, in assenza di catalizzatore, i prodotti ottenibili sono specie oligomeriche, prevalentemente dimeri [12]. Mediante una catalisi acida, invece, si possono sintetizzare tetrameri od oligomeri superiori [13]. In entrambi i casi, il processo avviene sulle insaturazioni della catena alchilica.

## 2.3. Applicazioni di derivati del cardanolo

La possibilità di realizzare svariate funzionalizzazioni permette di considerare il cardanolo, o più in generale il CNSL, come sistema di partenza per la preparazione di numerosi prodotti di interesse applicativo. A tal proposito, è possibile fornire una panoramica delle più significative applicazioni.

### 2.3.1. Plastificanti

Un plastificante è, normalmente, una molecola a bassa massa molecolare, non volatile, che viene aggiunta ad una matrice polimerica con lo scopo di abbassarne la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e favorire, di conseguenza, la processabilità del materiale. La diminuzione della  $T_g$  è associata alla maggiore mobilità che acquisiscono le catene polimeriche in presenza del plastificante. In generale, molecole del tutto polari o non-polari non sono adatte ad essere impiegate come plastificanti, in quanto tendono ad aggregarsi tra loro e a migrare dal *bulk* verso la superficie. La presenza contemporanea di entità polari e non-polari nella struttura della molecola è perciò un'importante

requisito ai fini della plastificazione [14]. Tale necessità è rispettata proprio dal cardanolo, dove la catena alchilica C<sub>15</sub> corrisponde alla parte idrofobica della molecola mentre il gruppo ossidrilico può essere funzionalizzato a dare la componente idrofilica. Di conseguenza, esso è considerato un promettente plastificante *bio-based* [1].

Un esempio caratteristico dell'utilizzo di derivati del cardanolo come plastificanti è il caso del poli(vinilcloruro). Negli anni passati, i plastificanti sicuramente più usati per il PVC appartenevano alla classe degli ftalati, in particolare il di-2-etilesilftalato (DEHP) (Figura 11). Dal momento che quest'ultimo, nel corso del tempo, può migrare al di fuori del materiale, è emersa la preoccupazione associata alla sua potenziale tossicità. Secondo studi più recenti, questa può essere particolarmente significativa per neonati e donne in gravidanza [15]. Ciò spiega il divieto imposto da molti paesi dell'Unione Europea sull'utilizzo di ftalati nella produzione di giocattoli per bambini di età inferiore ai tre anni.

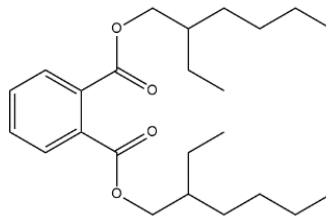


Figura 11: struttura del DEHP

Come ci si può aspettare, si è perciò aperta la strada verso la ricerca di nuovi plastificanti. Tra questi, hanno attratto particolare interesse plastificanti polimerici, grazie alla loro ridotta tossicità e alla bassa tendenza alla migrazione. Tuttavia, il rimpiazzo di ftalati con plastificanti polimerici presenta degli aspetti negativi, come l'aumento di viscosità del materiale e i maggiori costi [15]. Una possibile alternativa, come accennato, è rappresentata proprio dai derivati del cardanolo. Un esempio è il cardanolo acetato (Figura 12), ottenuto per esterificazione *solvent-free* del gruppo idrossilico dell'anello fenolico. L'esterificazione è necessaria per diminuire l'entità dei legami a idrogeno che si instaurerebbero tra i gruppi idrossilici e renderebbero molto scarsa la miscibilità nel polimero. Quest'ultima, risulta comunque parziale per una concentrazione in peso di additivo superiore al 40% [15]. Il cardanolo acetato è quindi stato testato come plastificante secondario, mantenendo cioè una certa percentuale di DEHP. La T<sub>g</sub> è

risultata diminuire all'aumentare della frazione in peso di cardanolo acetato rispetto a quella di ftalato. Allo stesso tempo, le proprietà termiche e meccaniche si sono mantenute molto simili a quelle ottenibili con l'aggiunta del solo DEHP [15]. Tuttavia, studi successivi su questo sistema hanno dimostrato una maggiore tendenza del cardanolo acetato, rispetto al DEHP, di diffondere verso la superficie del materiale ed evaporare, causando l'instabilità delle proprietà del manufatto [16].

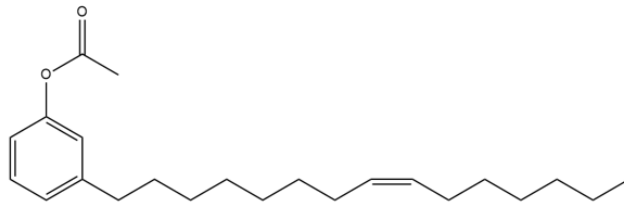


Figura 12: cardanolo acetato

Una completa miscibilità con il polimero potrebbe essere ottenuta se il cardanolo acetato venisse epossidato [15]. Partendo da questa considerazione, Chen *et al.* [9], hanno realizzato l'eossidazione agendo sia sul gruppo ossidrilico dell'anello aromatico che sulle insaturazioni, seguendo i metodi descritti nel paragrafo dedicato alla preparazione di derivati epossidici da cardanolo. Il composto ottenuto è il cardanolo epossidato glicidil etere, o ECGE (Figura 13).

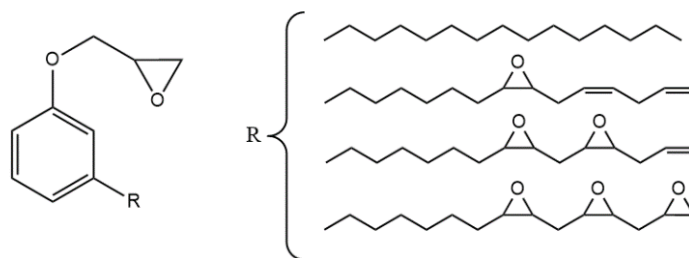


Figura 13: cardanolo epossidato glicidil etere

Nel loro studio hanno dimostrato come, all'aumentare del rapporto ECGE/DEHP all'interno di un film di PVC, cresce la deformazione a rottura e la resistenza a trazione, mentre il modulo di Young diminuisce. L'effetto plastificante è stato spiegato grazie all'instaurarsi di interazioni tra gruppi polari dell'ECGE e del PVC e al maggiore volume libero dovuto alla presenza della catena alchilica C<sub>15</sub> del cardanolo. Inoltre, la resistenza alla volatilizzazione e alla migrazione è risultata uguale o maggiore rispetto allo ftalato

[9]. Occorre però sottolineare come l'eossidazione comporti maggiori costi, rendendola spesso poco conveniente per questa applicazione [15].

Alternativamente, Ghatge *et al.* hanno evidenziato come l'esterificazione del cardanolo con acidi grassi possa portare ad altri potenziali plastificanti secondari per PVC. Nello specifico, l'estere del cardanolo con il cloruro acilico dell'acido linoleico (Figura 14) si è rivelato migliore rispetto ad altri. La sua aggiunta al polimero, in rapporto 1:2 rispetto al DEHP, non ha compromesso le proprietà tipiche del PVC in presenza del solo ftalato [17].

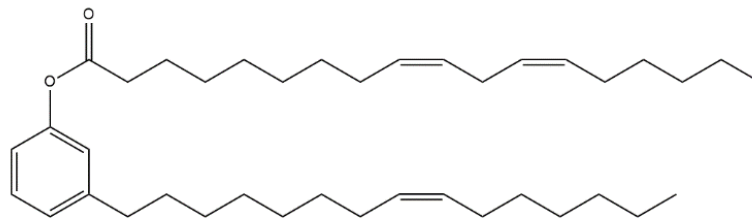


Figura 14: Cardanolo esterificato con acido linoleico

Il PVC non è l'unico importante polimero ad essere stato plastificato con derivati del cardanolo. In letteratura è riportato come il cardanolo puro possa essere efficacemente impiegato come plastificante del PMMA (polimetilmetacrilato) [18]. Questo studio prende in considerazione l'utilizzo di PMMA come agente legante nella produzione di nastri in allumina. Cardanolo e PMMA sono risultati miscibili in tutte le proporzioni e l'effetto plastificante è stato dimostrato dalla significativa diminuzione della  $T_g$ . Tale effetto può essere spiegato dalla buona interazione tra il gruppo fenolico del cardanolo e il gruppo estereo polare del PMMA e, contemporaneamente, dall'ingombro della catena alchilica  $C_{15}$  che tiene separate le catene di polimero. Questo ha portato anche ad una modifica delle proprietà meccaniche, cioè una diminuzione della resistenza a trazione ma un aumento della deformazione a rottura del nastro in allumina. È interessante sottolineare che, in questo contesto, il cardanolo ha svolto anche la funzione di agente disperdente per la polvere di allumina in toluene [18].

Le potenzialità del cardanolo e dei suoi derivati nel campo della plastificazione dei materiali polimerici sono testimoniate da ulteriori studi, in aggiunta a quelli appena discussi. Il loro utilizzo, infatti, è riportato anche per la gomma naturale [19] e per *blends* a base di LLDPE/EVA (polietilene lineare a bassa densità/etilene vinil acetato) [20]. In



questi ultimi due casi è stato utilizzato un cardanolo fosforilato, la cui struttura è rappresentata in Figura 15.

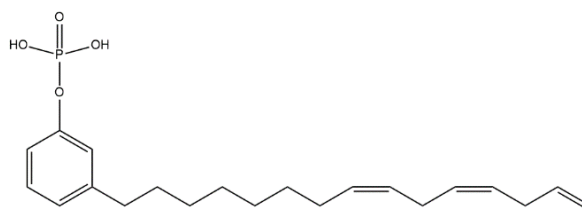


Figura 15: cardanolo fosforilato

### 2.3.2. Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono materiali termoindurenti usati in numerose applicazioni quali *coating*, adesivi e materiali compositi [1]. In generale, esse consistono in un pre-polimero recante gruppi epossidici che viene reticolato a freddo grazie all'aggiunta di un *cross-linker*. L'esempio forse più caratteristico di resina epossidica è quella ottenuta dal bisfenolo-A per reazione con epicloridrina e idrossido di sodio. Il pre-polimero ottenuto viene generalmente reticolato con diammine.

In letteratura, tuttavia, non mancano esempi relativi all'utilizzo di cardanolo per la produzione di resine *bio-based*. A tal proposito, è riportata la sintesi di un pre-polimero a partire da cardanolo epossidato [21]. L'eossidazione del cardanolo è stata realizzata per reazione con epicloridrina in ambiente basico e la successiva polimerizzazione è avvenuta per via termica, mediante meccanismo autoossidativo sulle insaturazioni della catena alchilica. Il pre-polimero così ottenuto (Figura 16) è stato reticolato con diverse ammine per produrre la resina.

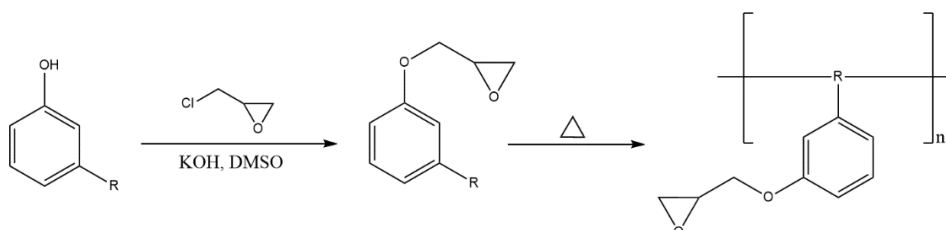


Figura 16: sintesi del pre-polimero per resine epossidiche a partire da cardanolo

Nel paragrafo dedicato alla preparazione di derivati epossidici, si era accennato alla catalisi enzimatica come possibile approccio all'eossidazione del cardanolo. Nello

stesso studio, si riporta come l'utilizzo di un secondo enzima, questa volta una perossidasi, permetta la polimerizzazione del cardanolo epossidato [8]. Il pre-polimero così ottenibile (Figura 17) può poi essere reticolato.

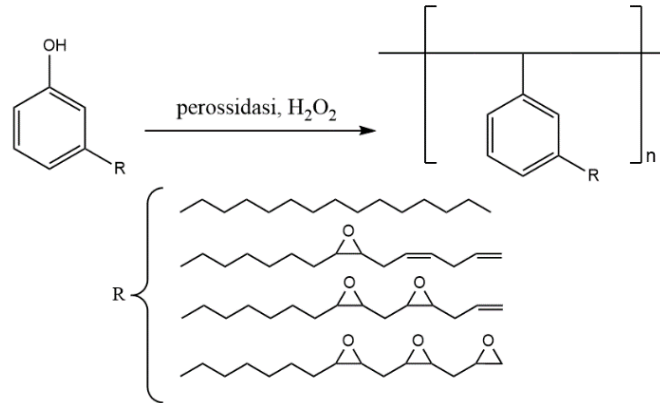


Figura 17: polimerizzazione enzimatica del cardanolo epossidato

Riportare le conoscenze relative alle applicazioni del cardanolo nell'ambito dei plastificanti e delle resine epossidiche è sicuramente riduttivo rispetto alle sue potenzialità. Non a caso, si possono trovare studi riguardanti il suo utilizzo come sostituto del fenolo nella produzione di resine fenolo-formaldeide [22], caratterizzate da una maggiore idrofobicità e flessibilità, oppure sull'impiego di derivati poliolicici per la produzione di resine poliuretaniche [1], dotate di buone proprietà termiche e meccaniche. Infine, un caso interessante e più recente, è l'utilizzo di cardanolo come sostituto *bio-based* del fenolo nella preparazione di polibenzoxazine [1], anch'esse materiali termoindurenti considerate potenziali sostituenti di resine fenoliche ed epossidiche.

Tuttavia, non è scopo di questo lavoro approfondire gli ulteriori aspetti appena citati. Quello che si vuole mettere in luce, invece, è la possibilità di sintetizzare materiali capaci di risolvere le principali problematiche associate alle resine epossidiche, quali l'impossibilità di essere riciclate a causa della natura irreversibile della reticolazione, l'utilizzo di reagenti spesso tossici e la tipica origine fossile delle materie prime. Nello specifico, è possibile pensare al cardanolo come sistema di partenza per la preparazione di materiali vetrimerici. Ad oggi, in letteratura, sono riportati pochissimi esempi relativi all'utilizzo di cardanolo nell'ambito dei vetrimeri [23],[24] e ciò sarà parte caratterizzante del presente lavoro di tesi. In questa sezione si vuole quindi elucidare il

concetto di vetrimero e fornire una panoramica sulle attuali conoscenze associate ai vetrimeri epossidici e *bio-based*.

## 2.4. Vetrimeri: generalità

I materiali reticolati convenzionali si ottengono mediante un processo di *curing*, durante il quale si vanno ad instaurare legami covalenti irreversibili tra le catene polimeriche. Essi vengono utilizzati quando sono richieste buone proprietà meccaniche, termiche e resistenza chimica. Tuttavia, presentano un grosso svantaggio, cioè l'impossibilità di essere fusi o dissolti in qualche solvente. In altre parole, non si possono riciclare, riprocessare o riparare [25]. Si è quindi reso necessario pensare ad una reticolazione di tipo reversibile. A partire dai primi anni 2000, i legami supramolecolari, come legami a idrogeno o interazioni  $\pi$ - $\pi$ , sono stati introdotti per la costruzione di *network* polimerici reversibili [26]. Un *network* di questo tipo, infatti, può essere distrutto/ricostruito mediante l'applicazione/eliminazione di uno stimolo esterno, come calore o radiazione UV. Ciò apre alla possibilità di riciclare il materiale ma è riportato che sistemi di questo tipo hanno proprietà meccaniche spesso non adeguate. Il salto in avanti è stato quello di introdurre legami covalenti reversibili, capaci di dissociarsi e riassociarsi sotto stimoli esterni. Legami di questo tipo prendono il nome di legami covalenti dinamici e permettono la costruzione dei cosiddetti "*covalent adaptive networks*, o *CANs*" [27]. Il vantaggio di siffatti sistemi, rispetto a quelli precedentemente citati, è la maggior resistenza meccanica dovuta alla natura covalente del legame insieme alla possibilità di riciclo quando si applica lo stimolo esterno. I legami covalenti dinamici possono essere classificati in due gruppi: "legami covalenti dinamici dissociativi" e "legami covalenti dinamici associativi". Nel primo caso, la dissociazione del legame e la sua riformazione avvengono in due *step* separati, seguendo cioè lo *switching on/off* dello stimolo esterno. Nel secondo caso, invece, i due *step* avvengono simultaneamente. Materiali caratterizzati da legami covalenti dinamici associativi prendono il nome di "vetrimeri". I primi studi ad essi relativi risalgono al 2011 e sono da imputare, essenzialmente, a Ludwik Leibler [25].

Per come è stato appena definito il concetto di vetrimero, è possibile intuire immediatamente una delle caratteristiche più importanti di questi materiali, cioè la

capacità di mantenere l'integrità del *network* mentre la sua topologia è continuamente alterata dall'applicazione di uno stimolo esterno. Ciò equivale a dire che la densità di reticolazione rimane sempre costante [27]. In Figura 18 viene esemplificata in modo molto semplice la differenza tra un CAN dissociativo e un vetrimero.

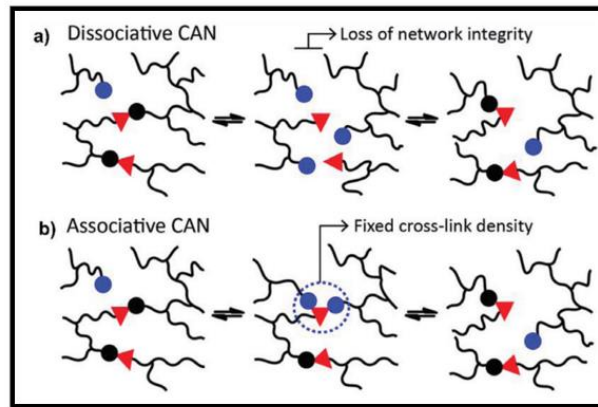


Figura 18: rappresentazione generalizzata della differenza tra legami covalenti dinamici dissociativi (a) e associativi (b) [25]

Chimicamente, la riformazione dei legami covalenti può avvenire mediante diversi meccanismi e il caso più comune riguarda le reazioni di transesterificazione [25]. Non a caso, il primo studio condotto da Leibler riguardava un poliestere recante gruppi carbossilici laterali capaci di reagire con un *cross-linker* epossidico, portando alla formazione di gruppi idrossilici. Raggiunta una certa temperatura, il carattere dinamico del *network* era quindi spiegato dall'attivazione delle reazioni di transesterificazione, favorite dall'aggiunta di un catalizzatore quale acetato di zinco [27].

Più recentemente, l'utilizzo di esteri boronici ha suscitato un grande interesse nel campo dei materiali vetrimerici grazie alla loro elevata velocità di scambio. Più precisamente, Gosecki *et al.* spiegano come gli esteri boronici siano particolarmente attraenti per la loro capacità di reagire tra loro mediante metatesi [28]. In Figura 19 è rappresentata la caratteristica struttura ciclica, a cinque o sei termini, di un estere boronico.

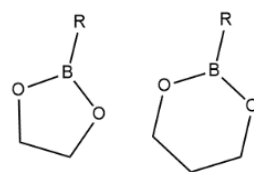


Figura 19: possibili strutture di un estere boronico

Lo stimolo esterno necessario al vetrimero per esplicitare le sue proprietà è, normalmente, il calore. Infatti, si può definire una temperatura caratteristica, indicata come  $T_v$  (*topology freezing transition temperature*), coincidente con la temperatura alla quale si attiva la dinamicità del *network* [27]. In Figura 20 vengono messi a confronto dei tipici diagrammi volume specifico-temperatura e viscosità-temperatura per un generico termoplastico amorfo e per un vetrimero. Si può osservare che, per un materiale vetrimerico, la curva del volume specifico in funzione della temperatura presenta una doppia variazione di pendenza. La prima identifica la temperatura di transizione vetrosa, come nel caso di un normale termoplastico, mentre la seconda identifica la  $T_v$ . Allo stesso tempo, si evidenzia come la diminuzione di viscosità con la temperatura sia meno marcata per un vetrimero rispetto al caso comune. Nello specifico, si può descrivere questa dipendenza con un'equazione tipo Arrhenius ma quando la temperatura tende alla  $T_g$  il modello più appropriato diventa quello di William-Landau-Ferry [29]. È interessante notare che anche la viscosità di un vetro a base di silice mostra una dipendenza dalla temperatura di tipo Arrhenius. Questa similarità è all'origine del nome "vetrimero".

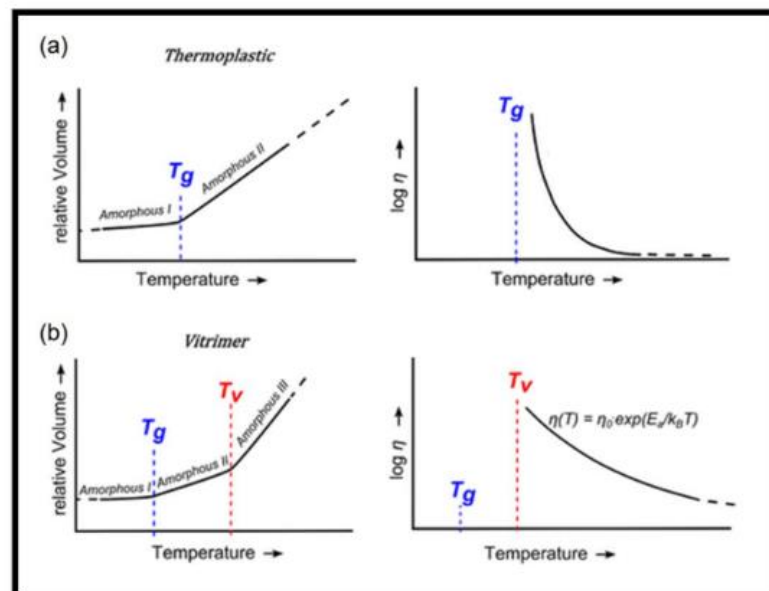


Figura 20: dipendenza del volume specifico e della viscosità con la temperatura per: polimero termoplastico amorfo (a) e vetrimero (b) [27]

La determinazione della  $T_v$  può essere effettuata anche tramite prove di rilassamento. In questo caso, l'attivazione dello scambio dinamico tra i legami è testimoniata dalla

significativa diminuzione dello sforzo applicato, rispetto a quello iniziale, per mantenere il provino ad una data deformazione. Riportando i tempi di rilassamento in funzione dell'inverso delle temperature alle quali si è effettuato il *test*, si osserva nuovamente una dipendenza tipo Arrhenius (Equazione 1). Dalla pendenza della curva è possibile stimare l'energia di attivazione del processo [27].

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \text{ (equazione 1)}$$

Quello che è importante sottolineare, infine, sono gli effetti derivanti dall'attivazione della dinamicità del *network*. Grazie a questa proprietà, si ha la possibilità di auto-riparare o di riciclare il materiale, prolungandone così il tempo di vita e riducendo il *waste*. Essendo sistemi piuttosto recenti, nuovi studi riguardo il loro *design* e i possibili campi applicativi sono di grande interesse per andare incontro all'esigenza di una società sostenibile.

#### 2.4.1. Vetrimeri epossidici

All'interno di questa nuova classe di materiali, i vetrimeri epossidici risultano essere i più studiati [30]. Ad oggi, le reazioni di transesterificazione sono riportate essere le più utilizzate nella preparazione di tali sistemi [30]. L'idea generale è quella di partire da molecole o pre-polimeri contenenti gruppi epossidici e realizzare il *curing* con acidi carbossilici, o anidridi. La reazione porta alla formazione di gruppi idrossilici ed esterei che, una volta raggiunta la  $T_v$ , permettono il continuo riarrangiamento del *network* mediante transesterificazione. Questo processo richiede spesso l'impiego di un catalizzatore, come lo zinco acetato o lo zinco acetilacetato. Tuttavia, la presenza di un catalizzatore può portare a problemi di tossicità o di instabilità del catalizzatore stesso. Per questo motivo sono riportati anche studi di sistemi *catalyst-free* [31]. Per una migliore comprensione del processo, in Figura 21 viene illustrato un generico esempio di *network* basato su transesterificazione tra gruppi idrossilici ed esterei.

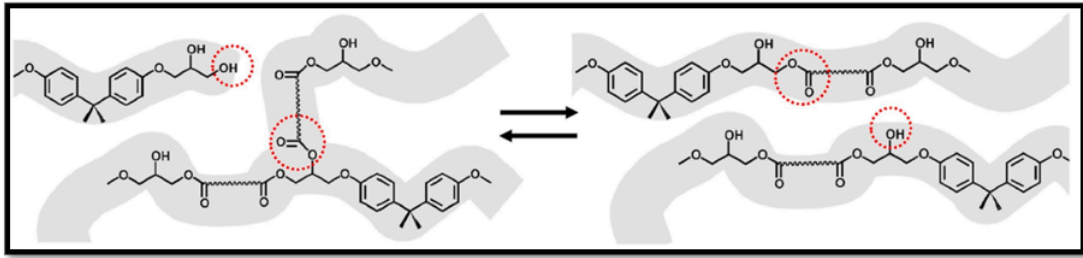


Figura 21: rappresentazione generale di un vetrimeri basato su reazioni di transesterificazione

Altri lavori riguardanti vetrimeri epossidici riportano come lo scambio dinamico possa essere efficacemente realizzato sfruttando la metatesi di legami disolfuro (-S-S-), di legami imminici (-C=N-) e di esteri boronici [30].

Nel paragrafo riguardante le resine epossidiche, è stato sottolineato il problema associato all'irreversibilità della reticolazione che caratterizza tali materiali. La possibilità di instaurare un *network* dinamico, in opportune condizioni, spiega i possibili vantaggi nel sostituire una tradizionale resina epossidica con un vetrimeri. La riciclabilità è sicuramente uno degli aspetti più significativi. Tipicamente, essa viene realizzata pressando a caldo il materiale frantumato all'interno di uno stampo. Un esempio è osservabile in Figura 22.

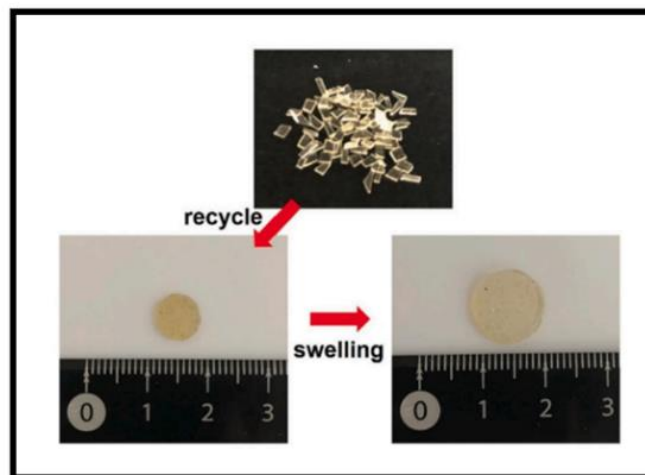


Figura 22: rappresentazione del riciclo di un vetrimeri epossidico mediante hot-pressing [30]

Un'altra importante proprietà è il *self-healing*, cioè la capacità del materiale di autoripararsi quando portato ad una temperatura superiore alla sua  $T_v$ . Per verificare questo comportamento, normalmente, si procede effettuando un taglio più o meno

profondo e seguendo l'evoluzione della risaldatura nel tempo. In Figura 23 si riporta il *self-healing* di un vetrimero epossidico basato su reazioni di transesterificazione.

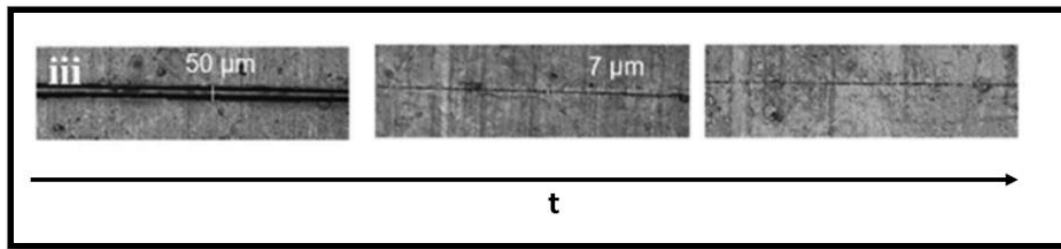


Figura 23: evoluzione temporale del *self-healing* di un vetrimero epossidico [30]

Avere a che fare con un vetrimero significa anche poter rimodellare a piacimento la sua forma. Nel lavoro di Hayashi *et al.* [32] sono descritti gli effetti della temperatura sulla forma assunta da un vetrimero epossidico ottenuto per *click reaction* tra il DGEBA e un reagente recante gruppi tiolici. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 24.

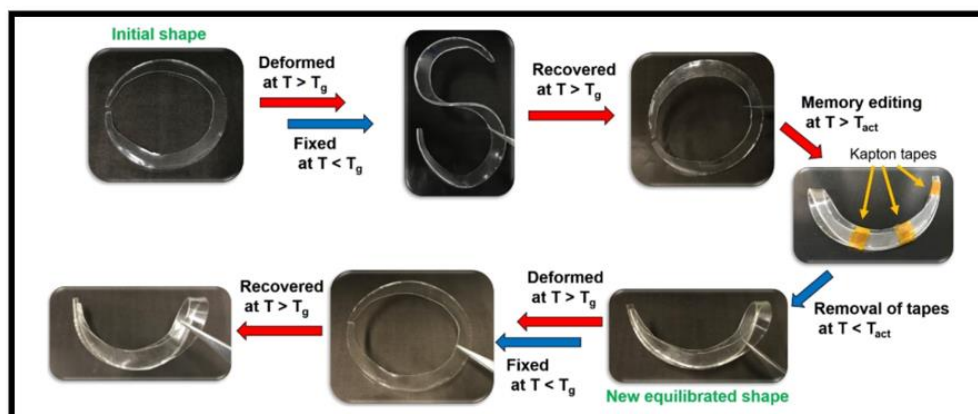


Figura 24: effetto della temperatura sulla forma assunta da un vetrimero epossidico ( $T_{act} = T_v$ ) [32]

Ciò che si osserva è che se si scalda al di sopra della temperatura di transizione vetrosa e poi si raffredda velocemente, una nuova forma può essere impartita al materiale. Tuttavia, questa nuova forma non rappresenta una situazione di equilibrio perché riportando il materiale sopra  $T_g$  esso riassume la sua forma originale. Ripetendo l'esperimento ad una temperatura superiore alla  $T_v$ , invece, l'attivazione del meccanismo dinamico associativo consente di fissare una nuova forma di equilibrio.

Le proprietà illustrate fino ad ora fanno riferimento a lavori effettuati su vetrimeri epossidici ma di fatto possono essere generalizzate.



Per quanto riguarda le applicazioni, essi possono essere pensati come sostituenti delle resine epossidiche, in quanto caratterizzati da buone proprietà chimico-fisiche e da eccellenti prestazioni ad alta temperatura, spiegate proprio dalla dinamicità del *network*. Ecco allora che vengono riportati esempi di vetrimeri epossidici usati per *coating*, adesivi, membrane per nanofiltrazione [33], ritardanti di fiamma [34] e biolubrificanti [35].

Quanto discusso è limitativo rispetto a tutti gli aspetti che si potrebbero citare. Per fare un esempio, si possono trovare in letteratura studi relativi all'aggiunta di nanoparticelle ad una matrice vetrimerica, con lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche, la conducibilità termica ed elettrica [30]. Nonostante questi campi di ricerca possano suscitare parecchio interesse, ciò che adesso si vuole mettere in luce sono gli aspetti *bio-based* dei vetrimeri epossidici.

#### 2.4.2. Vetrimeri epossidici *bio-based*

È evidente che la preparazione di un vetrimero epossidico *bio-based* possa portare al superamento di tutti i grossi svantaggi connessi alle tradizionali resine epossidiche, come l'impossibilità di essere riprocessate e la tipica origine fossile delle materie prime [33]. In particolare, sono stati ricercati monomeri di origine *green* che possano essere opportunamente funzionalizzati a dare derivati epossidici utilizzabili per la preparazione di vetrimeri [30]. Un esempio che si può prendere in considerazione è la sintesi del primo vetrimero epossidico *bio-based* ad elevata  $T_g$ . In questo lavoro, Liu *et al.* [34], sono partiti da composti di origine naturale, come la vanillina e il guaiacolo (Figura 25). Quest'ultimo è estratto dalla resina di guaiaco, una pianta originaria dell'America Centrale. Tali composti sono serviti a sintetizzare un trifenolo che, successivamente, è stato epossidato con epicloridrina. Il *curing* è stato poi realizzato per reazione con un'anidride, ottenendo un materiale ricco di gruppi idrossilici ed esterei che, in presenza di  $Zn^{2+}$ , ha mostrato proprietà vetrimeriche.

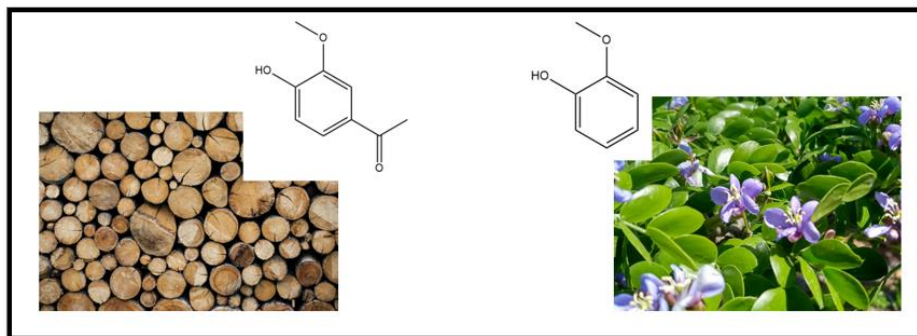


Figura 25: precursori per la preparazione di un vetrimero epossidico bio-based: vanillina (sx) e guaiacolo (dx)

Tra le materie prime rinnovabili, gli oli vegetali offrono importanti vantaggi, come l'abbondante disponibilità e la buona biocompatibilità. Tra questi, l'olio di semi di soia è un ottimo candidato per la preparazione di derivati epossidici. Yang *et al.* [35] descrivono la preparazione di un vetrimero *bio-based* partendo da olio di semi di soia epossidato (ESO) e acido fumaropimarico. Quest'ultimo è un derivato della colofonia, una resina dei pini della famiglia delle Pinacee. Come si può osservare in Figura 26, l'acido fumaropimarico presenta tre gruppi carbossilici e questo spiega la sua reattività nei confronti dei gruppi epossidici dell'ESO. Il *network* che si ottiene è caratterizzato da un elevato numero di gruppi idrossilici ed esterei e perciò la transesterificazione è, nuovamente, il meccanismo associato allo scambio dinamico dei legami. Dalle caratterizzazioni effettuate è emersa la capacità del materiale di autoripararsi e cambiare forma, quando portato ad una temperatura superiore alla sua *topology freezing transition temperature*.

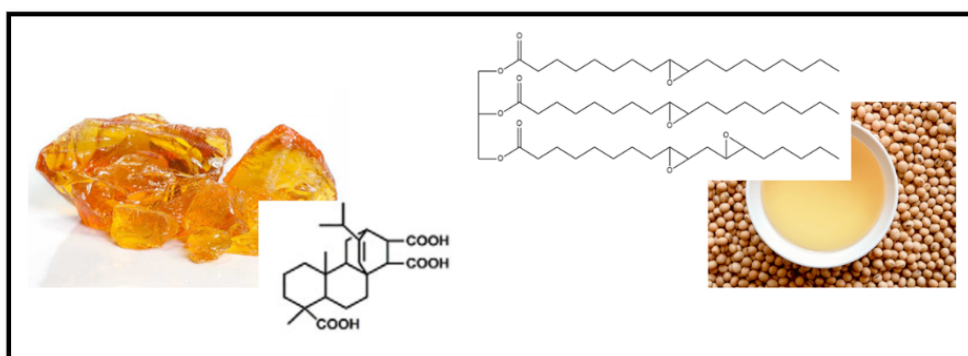


Figura 26: precursori per la preparazione di un vetrimero epossidico bio-based: acido fumaropimarico (sx)-ESO (dx)

Tuttavia, anche nello studio appena discusso si è reso necessario l'uso di un catalizzatore di transesterificazione. È riportato, però, che il catalizzatore può fuoriuscire dalla matrice polimerica e compromettere la processabilità del materiale [33]. Non mancano, comunque, soluzioni a questo problema. Ad esempio, sistemi basati su metatesi di esteri boronici non necessitano dell'aggiunta di catalizzatore. Per dimostrare quanto affermato, si riporta la preparazione di un vetrimero epossidico *bio-based* a partire da olio di semi di soia epossidato acrilato (ESOA) e un diestere boronico, il 2,2'-(1,4-fenilene)-bis(4-mercaptano-1,3,2-diossaborolano), comunemente noto come DBEDT [33]. Il DBEDT reca due gruppi tiolici, perciò la reticolazione avviene per reazione tra i gruppi tiolici e acrilici, a 120°C. Grazie alla dinamicità impartita dall'estere boronico, il vetrimero così sintetizzato ha mostrato ottime capacità di *self-healing* a temperatura ambiente, riciclabilità e biodegradabilità in acqua di mare. Inoltre, è risultata molto buona l'adesione ad una superficie di alluminio e di ottone, aprendo alla possibilità di utilizzarlo come *coating bio-based* [33]. In Figura 27 sono riportate le formule di struttura dei reagenti impiegati e una schematizzazione del processo di *self-healing*.

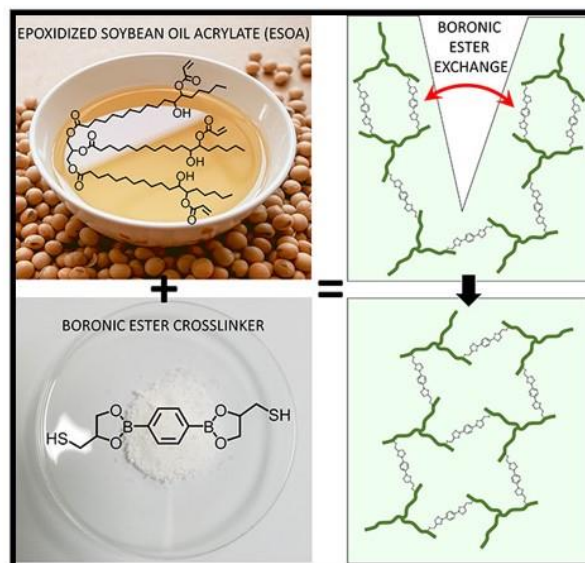


Figura 27: preparazione di un vetrimero *bio-based* con dinamicità impartita da metatesi di esteri boronici [33]

Il mondo dei vetrimeri epossidici *bio-based* è ben più ampio di quanto descritto in questo paragrafo. In letteratura, infatti, si trovano riferimenti all'uso di eugenolo, derivati di lignina, acido ferulico [30] e cardanolo [24] come mattoni di partenza per la preparazione di questi materiali.

## 3. Materiali e metodi

### 3.1. Materiali

Cardanolo-diolo (AEP Polymers S.r.l.); Acido polilattico, PLA Luminy® LX 175 (96% isomero L,  $M_w = 245$  Kg/mol, Corbion); Dimetil succinato, DMS (Sigma Aldrich®); Dimetil adipato, DMA (Sigma Aldrich®); Dimetil sebacato, DMSe (Sigma Aldrich®); Lipasi B da *Candida antarctica* immobilizzata su resina acrilica, CaLB Novozyme 435 (Sigma Aldrich®); Butossido di titanio (IV), Ti(OBu)<sub>4</sub> (Sigma Aldrich®); Tetraidrofurano, THF (Sigma Aldrich®); Metil tetraidrofurano, MeTHF (Sigma Aldrich®); Diclorometano, DCM (Sigma Aldrich®); Cutinasi *Humicola insolens*, HiC (Strem Chemicals, Inc.); Cardanolo multi-epossidato (AEP Polymers S.r.l.); 2,2'-(1,4-fenilene)-bis(4-mercaptano-1,3,2-diossaborolano), DBEDT (Istituto Italiano di Tecnologia); Toluene anidro (Sigma Aldrich®), Acido dimerico pripol 1006 (AEP Polymers S.r.l.).

Tutti i reagenti sono stati utilizzati senza purificazione.

### 3.2. Sintesi di poliesteri mediante policondensazione enzimatica tra un diolo derivante da cardanolo e differenti diesteri

È stata messa a punto la sintesi di alcuni poliesteri 100% *bio-based*, attraverso policondensazioni enzimatiche *solvent-free* a partire da un diolo derivante da cardanolo (indicato come cardanolo-diolo) e tre diversi diesteri, il dimetilsuccinato (DMS), il dimetiladipato (DMA) e il dimetilsebacato (DMSe). Le polimerizzazioni effettuate sono quindi delle polimerizzazioni a stadi che procedono con un meccanismo di transesterificazione.

Per ciascun polimero è stato seguito lo stesso approccio, basandosi su studi riportati in letteratura [36]. Si è proceduto aggiungendo i due monomeri, in rapporto equimolare (0,006 moli ciascuno), ad un pallone da 25 ml dotato di ancoretta magnetica e posizionato su piastra riscaldante, già preriscaldato a 85°C. Dopo aver miscelato per qualche minuto, è stato aggiunto l'enzima CaLB Novozyme 435 supportato su resina acrilica. La quantità di catalizzatore è stata scelta pari al 10% in peso sul totale dei monomeri pesati. La reazione è stata quindi condotta in due *step*. Dapprima, si è fatto

reagire il sistema per 6 h a pressione atmosferica. Dopodiché, la pressione è stata ridotta a 10 mbar e la reazione è stata fatta procedere per altre 18 h. La scelta di realizzare gran parte del processo sottovuoto è giustificata dal fatto che tali polimerizzazioni liberano metanolo come sottoprodotto. Essendo le policondensazioni delle reazioni di equilibrio, l'allontanamento del sottoprodotto permette di spingere la reazione verso la formazione di polimeri a maggior massa molecolare. Inoltre, è motivabile anche la scelta di aver realizzato il vuoto non prima delle 6 h. Dopo questo tempo, infatti, la maggior parte dei monomeri si è già convertita in oligomeri e l'applicazione del vuoto non comporta la loro perdita. Al contrario, si rischierebbe l'allontanamento delle piccole molecole di monomero se il vuoto venisse applicato fin da subito.

In Figura 28 vengono schematizzate le polimerizzazioni effettuate.

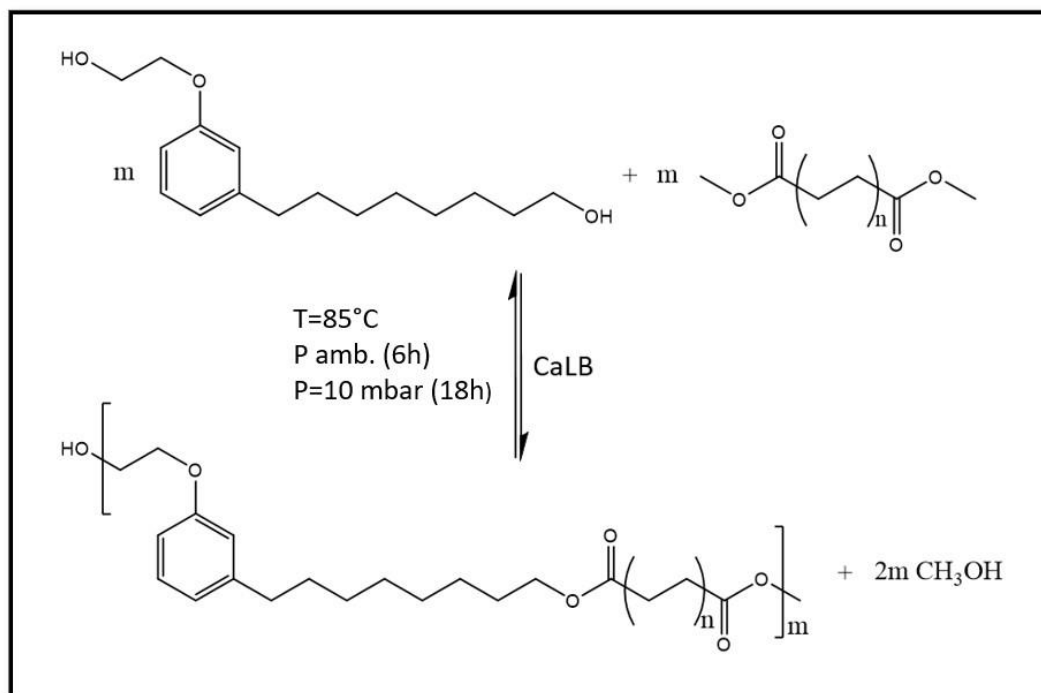


Figura 28: rappresentazione generale della sintesi dei poliesteri mediante policondensazione enzimatica

Come si può osservare, i polimeri preparati differiscono per la lunghezza della catena alchilica del diestere di partenza. In particolare, “ $n$ ” assume i seguenti valori:

- $n=1$  per il dimetilsuccinato;
- $n=2$  per il dimetiladipato;
- $n=4$  per il dimetilsebacato.

Ciascuna sintesi è stata seguita dal *workup*, necessario a separare l'enzima dal polimero ottenuto. Al pallone di reazione sono stati aggiunti 20 ml di THF, solvente in grado di solubilizzare il polimero e il tutto è stato trasferito su filtro a pieghe. La filtrazione per gravità ha permesso di trattenere l'enzima sul filtro mentre la soluzione polimerica è stata raccolta in un pallone da 100 ml. Per minimizzare la perdita di prodotto sono stati fatti almeno tre cicli di lavaggio dell'enzima e del filtro con 10 ml di THF ciascuno. Infine, il solvente è stato rimosso con l'ausilio di un rotavapor e di una pompa ad alto vuoto.

Nell'ottica di sviluppare un processo il più possibile *green*, si è deciso di sintetizzare anche un poliestere da cardanolo-diolo e dimetilsuccinato seguendo l'approccio già descritto ma impiegando MeTHF come solvente di recupero.

In Tabella 4 vengono riassunte le condizioni operative delle polimerizzazioni effettuate e vengono indicati i codici attribuiti a ciascun campione.

*Tabella 4: condizioni operative per la preparazione dei poliesteri mediante policondensazione enzimatica*

Monomeri	Codice polimero	T [°C]	P [mbar]	Cataliz.	Recupero
Cardanolo-diolo + DMS	DMS_enz_24_THF	85	Amb. (6h) 10 (18h)	CaLB	THF
Cardanolo-diolo + DMS	DMS_enz_24_mTHF	85	Amb. (6h) 10 (18h)	CaLB	MeTHF
Cardanolo-diolo + DMA	DMA_enz_24_THF	85	Amb. (6h) 10 (18h)	CaLB	THF
Cardanolo-diolo + DMSe	DMSe_enz_24_THF	85	Amb. (6h) 10 (18h)	CaLB	THF

### 3.3. Policondensazione tra cardanolo-diolo e DMS catalizzata da butossido di titanio

In aggiunta alle reazioni sopracitate, si è deciso di preparare un ulteriore poliestere a partire da cardanolo-diolo e DMS. La differenza sta nella scelta del catalizzatore, non più un enzima ma un catalizzatore convenzionale a base di titanio, cioè il butossido di titanio (IV), Ti(OBu)<sub>4</sub>. Tale decisione è spiegata dalla volontà di osservare le differenze tra una catalisi enzimatica e una catalisi tradizionale, nella preparazione di questi poliesteri. La

sintesi ha previsto l'utilizzo di un sistema molto simile al precedente ma sono state necessarie condizioni operative adeguate a garantire la massima efficienza del catalizzatore, come riportato in letteratura [37]. Nello specifico, i monomeri sono stati aggiunti in rapporto equimolare (0,006 moli ciascuno) ad un pallone da 25 ml, sotto flusso di azoto. Il sistema è stato portato alla temperatura di 150°C e, dopo qualche minuto di miscelamento, è stato aggiunto il  $Ti(OBu)_4$  con una concentrazione pari allo 0,2% in peso. La reazione è stata condotta per un totale di 12 h, con una riduzione della pressione a 10 mbar per l'ultima ora. Una rappresentazione della reazione è riportata in Figura 29.

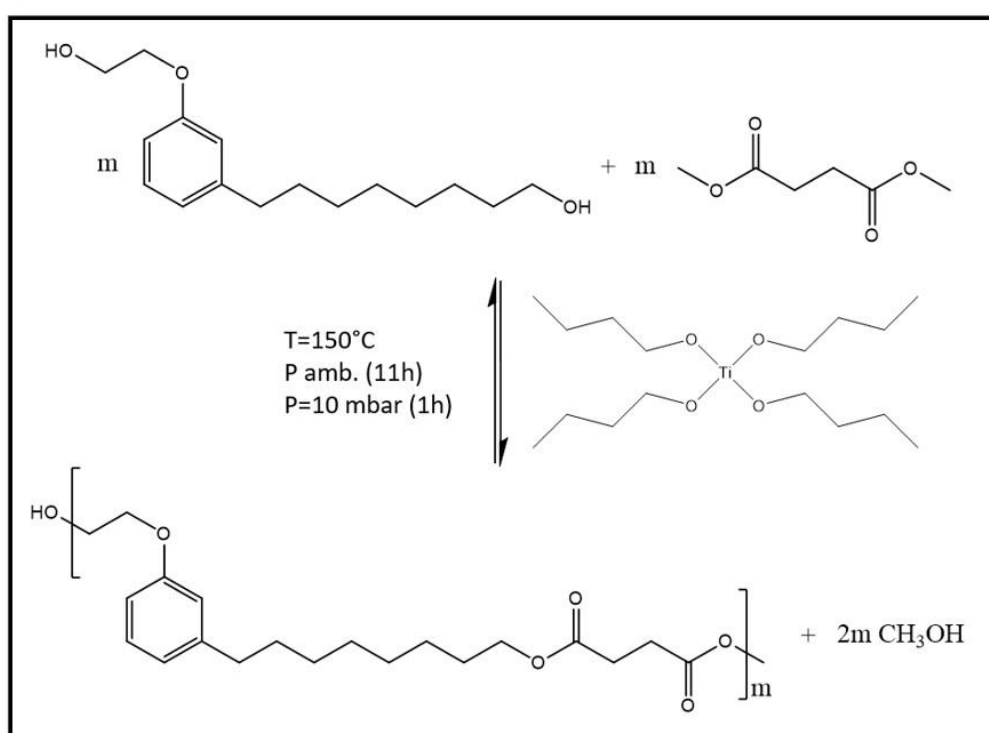


Figura 29: sintesi del poliestere mediante policondensazione catalizzata da butossido di titanio

Essendo, quella appena descritta, una catalisi omogenea, non è stato effettuato alcun processo di recupero del polimero. Inoltre, avendo condotto questa reazione per un tempo pari alla metà di quello impiegato per le polimerizzazioni enzimatiche, si è deciso di preparare un poliestere da cardanolo-diolo e DMS mediante catalisi enzimatica, per un tempo di 12 h. In questo modo è stato possibile effettuare un confronto tra i polimeri ottenuti il più accurato possibile. In Tabella 5 sono riassunte le condizioni operative per gli ultimi due campioni descritti.

Tabella 5: condizioni operative per la preparazione dei poliesteri mediante policondensazione con catalisi classica ed enzimatica (12 h)

Monomeri	Codice polimero	T [°C]	P [mbar]	Cataliz.	Recupero
Cardanolo-diolo + DMS	DMS_tit_12	150	Amb. (11h) 10 (1h)	Ti(OBu) <sub>4</sub>	/
Cardanolo-diolo + DMS	DMS_enz_12_THF	85	Amb. (3h) 10 (9h)	CaLB	THF

### 3.4. Preparazione di *blends* a base di PLA/poliestere

Per verificare le proprietà plastificanti dei poliesteri ottenuti nei confronti del PLA, si è proceduto preparando dei *blends*. Per prima cosa, una certa quantità di *pellets* di PLA è stata essiccata *overnight* a 40°C, sottovuoto. La preparazione dei *blends* è stata poi realizzata aggiungendo i *pellets* di PLA e una specifica frazione di poliestere all'interno di un provettone, dotato di agitatore meccanico e collegabile ad una linea da vuoto o ad una bombola di argon (Figura 30). In Tabella 6 vengono riportate tutte le formulazioni preparate, indicando il codice del campione e la frazione in peso di additivo aggiunto. Prima di fondere il PLA, si è deciso di realizzare almeno tre cicli vuoto-argon, in modo da minimizzare la presenza di umidità. Ad alta temperatura, infatti, si rischierebbe l'idrolisi dei poliesteri. Nello specifico, ciascun ciclo ha previsto il mantenimento del sistema sottovuoto per 30 minuti, seguito da altri 30 minuti sotto flusso di argon, a temperatura ambiente. Dopodiché, il sistema è stato portato a 195°C, sotto agitazione (160 rpm) per un totale di 5 minuti. Anche durante questa fase si è mantenuto il flusso di argon.

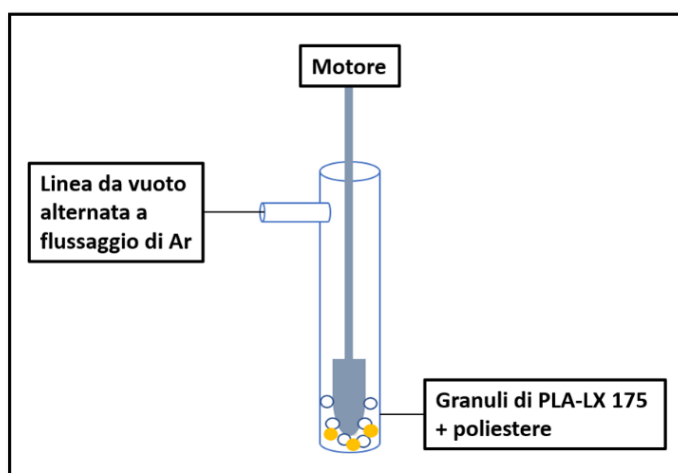


Figura 30: schematizzazione della preparazione di blends PLA/poliestere



Tabella 6: codici identificativi dei blends preparati

Poliestere	Frazione in peso	Codice <i>blend</i>
DMS_enz_24_THF	2%	PLA/DMS_2
DMS_enz_24_THF	5%	PLA/DMS_5
DMS_enz_24_THF	10%	PLA/DMS_10
DMA_enz_24_THF	2%	PLA/DMA_2
DMA_enz_24_THF	5%	PLA/DMA_5
DMA_enz_24_THF	10%	PLA/DMA_10

### 3.5. Preparazione di *films* per *casting* da *blends* PLA/poliestere

Per ottenere una migliore dispersione del plastificante all'interno della matrice di PLA, si è deciso di preparare dei *films* per *casting*. A tal proposito, 200 mg di *blend* sono stati solubilizzati in 10 ml di DCM e la soluzione è stata trasferita su una Petri. Il solvente è stato quindi fatto evaporare a 30°C *overnight* e il *film* ottenuto è stato estratto con l'aiuto di una pinzetta. Per assicurare un completo allontanamento del solvente, il *film* è stato ancora essiccato per 24 h a 25°C, sottovuoto. In Figura 31 è riportata una schematizzazione del processo.

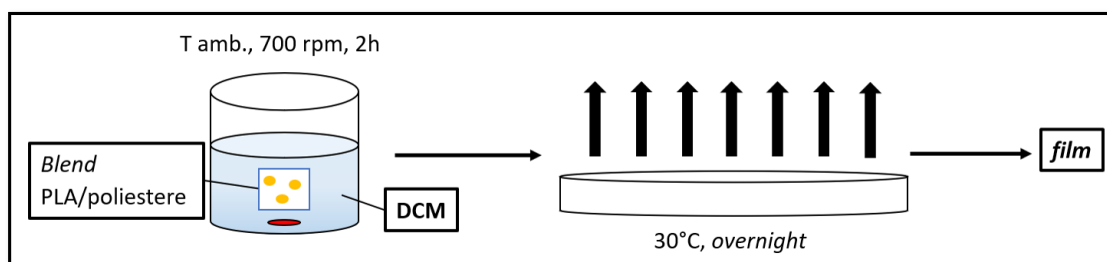


Figura 31: schematizzazione della preparazione di film per casting

### 3.6. Sintesi di un vetrimero epossidico *bio-based* mediante reazione *click* tra un derivato epossidato del cardanolo e DBEDT

Per dimostrare le potenzialità del cardanolo come possibile sistema di partenza per la preparazione di materiali *bio-based* e riciclabili, si è voluto mettere a punto la sintesi di un vetrimero senza l'utilizzo di solventi e catalizzatori. I reagenti di partenza sono il cardanolo multi-epossidato, recante cioè tre gruppi epossidici, e un particolare diestere boronico recante due gruppi tiolici, noto come DBEDT. La reazione tra gruppi epossidici

e tiolici è riportata essere un esempio di reazione *click*, cioè semplice, veloce e realizzabile in condizioni piuttosto blande [32]. Sotto opportuno stimolo esterno, la presenza dei gruppi boronici dovrebbe conferire al materiale le proprietà vetrimeriche.

La preparazione è avvenuta in due *step* ed è stata preceduta da una fase di macinazione del DBEDT. Esso, infatti, si presenta come una polvere bianca ma alcune particelle possono risultare abbastanza grossolane, causando una miscelazione non perfetta con il cardanolo multi-epossidato. Inoltre, entrambi i reagenti sono stati mantenuti in essiccatore per 48 h. Dopodiché, il primo passo è stato quello di aggiungere il cardanolo multi-epossidato all'interno di un pallone da 250 ml, dotato di agitatore meccanico e preventivamente termostato a 50°C, in un bagno d'olio al silicone. In questo modo si è voluta abbassare la viscosità del reagente, seppur essa non risulta particolarmente elevata. All'interno del pallone è stato poi aggiunto il DBEDT e il sistema è stato lasciato sotto agitazione per 10 minuti, passando da un sistema inizialmente pastoso ad un liquido biancastro (Figura 32). Questa prima fase ha lo scopo solamente di creare un sistema il più omogeneo possibile. La reazione di *curing* vera e propria è avvenuta nella seconda fase, dove la miscela è stata trasferita in appositi stampi in silicone e inserita in stufa a 150°C per 24 h.

Il rapporto stechiometrico tra i reagenti è stato scelto pari a 1:1 e per il calcolo delle pesate esatte si è seguita un'equazione (Equazione 2) riportata in letteratura e caratteristica dei sistemi epossidici reticolati.

$$m_{DBEDT} = \left( \frac{e.w. DBEDT}{e.w. cardan. multi - epox} \right) * m_{cardan. multi - epox} \quad (Eq. 2)$$

Dove "e. w. DBEDT" indica il peso equivalente di DBEDT, calcolabile con l'Equazione 3.

$$e.w. DBEDT = \frac{P.M. DBEDT}{Numero di idrogeni attivi} \quad (Equazione 3)$$

Il numero di idrogeni attivi per la molecola di DBEDT è pari a due, corrispondenti ai gruppi tiolici.



Figura 32: prima fase della preparazione del vetrimero

In Figura 33 si riporta, invece, una rappresentazione della reazione di *curing* tra i due reagenti.

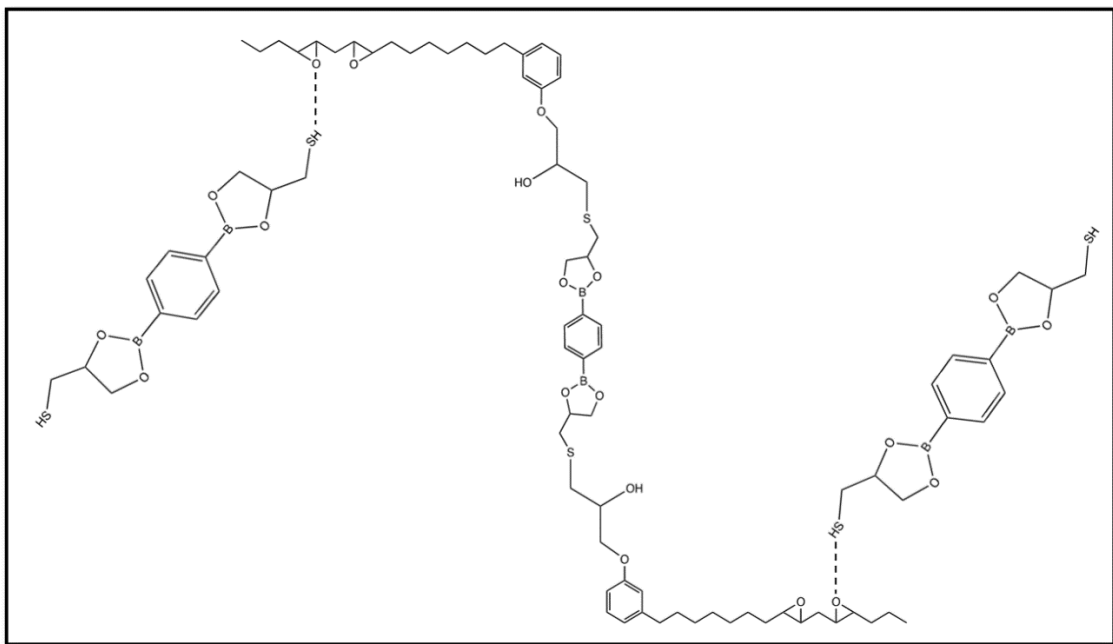


Figura 33: network (teorico) in fase di formazione durante il processo di curing

La Tabella 7 riassume le condizioni operative adoperate per la preparazione del vetrimero.

Tabella 7: condizioni operative per la preparazione del vetrimero epossidico bio-based

Reagenti	Rapporto stechiom.	T e t di <i>mixing</i>	T e t di <i>curing</i>
Cardanolo multi-epossidato (e.w. = 170) + DBEDT (e.w. = 155)	1:1	50°C, 10 min	150°C, 24 h

### 3.7. Sintesi di un materiale reticolato mediante reazione tra un derivato epossidato del cardanolo e pripol 1006

Per avere un sistema di confronto con il vetrimero epossidico, si è deciso di sintetizzare un materiale reticolato a partire sempre dal cardanolo multi-epossidato ma sostituendo il DBEDT con pripol 1006, una miscela di tre diversi acidi dicarbossilici (Figura 34). Questa volta, la formazione del *network* tridimensionale avviene per reazione tra gruppi epossidici e carbossilici, riportata essere la seconda tipologia di reazione più sfruttata nella reticolazione di resine epossidiche [38]. Tuttavia, l'assenza di gruppi capaci di conferire dinamicità alla struttura rende il materiale un normale termoindurente, senza esplicitare proprietà caratteristiche del vetrimero.

La reazione è stata condotta in provetta, aggiungendo i reagenti in rapporto stechiometrico 1:1 e miscelandoli per 5 minuti a 80°C. A seguire, la temperatura è stata alzata a 180°C e si è proseguito il *curing* per 24 h. Infine, il materiale ottenuto è stato fatto raffreddare in stampi di silicone per conferire la forma desiderata.

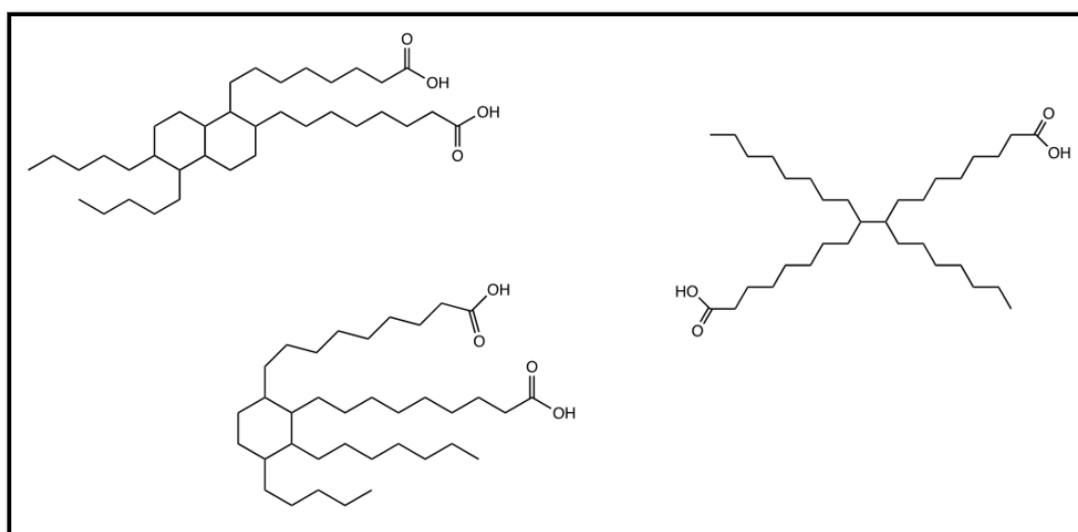


Figura 34: componenti del pripol 1006

Per la corretta pesata dei reagenti si è seguita la stessa procedura indicata in Equazione 2 ma occorre sottolineare che, per il calcolo del peso equivalente di pripol 1006, si è deciso di considerare un valore di massa molecolare che corrisponde alla media delle masse molecolari dei tre diacidi componenti e un numero di idrogeni attivi pari a due.

La reazione descritta è schematizzata in Figura 35, dove viene preso in considerazione solo un componente del pripol 1006 e viene illustrata solo la reazione principale, cioè l'addizione nucleofila al gruppo epossidico da parte del gruppo carbossilico. La situazione, in realtà, è più complessa perché possono avvenire diverse reazioni secondarie, soprattutto in assenza di specifici catalizzatori [38].

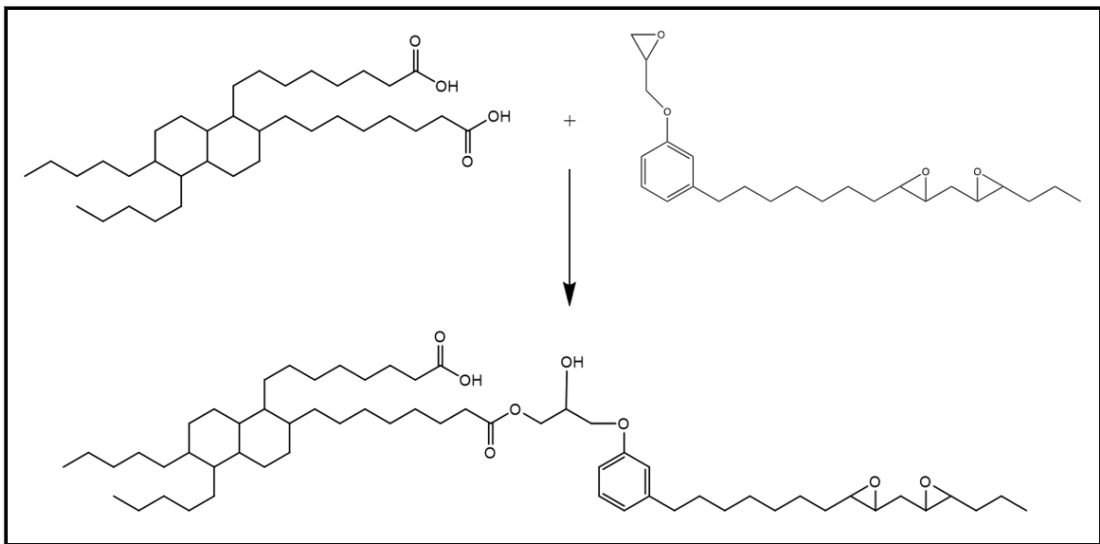


Figura 35: network (teorico) in fase di formazione durante il processo di curing

## 3.8. Tecniche di caratterizzazione

### 3.8.1. Analisi termogravimetrica (TGA)

Questa tecnica è stata utilizzata per studiare la stabilità termica dei vari campioni preparati. Lo strumento utilizzato è un Mettler Toledo TGA1 STARe System®. I campioni sono stati pesati in un crogiolo di allumina da 40 µl.

Tutte le misure riguardanti la preparazione di poliesteri a bassa massa molecolare da impiegare come plastificanti per PLA sono state effettuate selezionando il seguente programma termico:

- 1) rampa di riscaldamento da 30°C a 800°C con velocità di riscaldamento pari a 20°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (80 ml/min);
- 2) isoterma a 800°C per 10 minuti sotto flusso di O<sub>2</sub> (80 ml/min).

Per l'analisi del vetrimero epossidico *bio-based* è stato utilizzato il seguente programma:

- 1) rampa di riscaldamento da 25°C a 800°C con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (80 ml/min);
- 2) isoterma a 800°C per 10 minuti sotto flusso di O<sub>2</sub> (80 ml/min).

Come risultato si riportano i termogrammi, dai quali viene determinata la temperatura di inizio degradazione ( $T_{\text{onset } 5\%}$ ) e la temperatura di massima velocità di degradazione ( $T_{v,\text{max}}$ ).

### 3.8.2. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Questa tecnica è stata impiegata per determinare le temperature caratteristiche dei materiali, quali la temperatura di fusione ( $T_m$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ) e la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). Lo strumento utilizzato è un Mettler Toledo DSC1 STARe System®. Operativamente si è proceduto inserendo qualche milligrammo di materiale all'interno del capsulino in alluminio (capienza di 40 µl), successivamente serrato con una pressa e forato con un ago. Come riferimento è stato utilizzato un medesimo capsulino in alluminio forato.

Tutte le misure riguardanti la preparazione dei poliesteri sono state effettuate selezionando il seguente programma termico:

- 1) rampa di riscaldamento da 25°C a 200°C con velocità di riscaldamento pari a 20°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);
- 2) isoterma a 200 °C per 3 minuti, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);
- 3) rampa di raffreddamento da 200°C a -100°C con velocità di raffreddamento pari a -10°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);
- 4) isoterma a -100°C per un minuto, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);

5) rampa di riscaldamento da -100°C a 200°C, con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min).

Per l'analisi del vetrinero epossidico *bio-based* è stato utilizzato il seguente programma:

1) rampa di riscaldamento da 25°C a 200°C con velocità di riscaldamento pari a 20°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);

2) isoterma a 200 °C per un minuto, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);

3) rampa di raffreddamento da 200°C a -100°C con velocità di raffreddamento pari a -20°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);

4) isoterma a -100°C per un minuto, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min);

5) rampa di riscaldamento da -100°C a 200°C, con velocità di riscaldamento pari a 20°C/min, sotto flusso di N<sub>2</sub> (20 ml/min).

### 3.8.3. Spettroscopia vibrazionale (IR)

Questa tecnica spettroscopica è stata utilizzata per individuare i gruppi funzionali caratteristici dei vari campioni. Lo spettrometro utilizzato è un FT-IR modello Vertex 70, prodotto dalla Bruker e operante in modalità ATR (*attenuated total reflectance*), con cristallo in diamante. Con questo strumento si è potuto analizzare l'intervallo del medio infrarosso (MID), che comprende numeri d'onda tra 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>. Prima di ogni sessione d'utilizzo è stata effettuata una correzione del *background*, che consiste nel misurare lo spettro dell'atmosfera per poi sottrarlo automaticamente agli spettri dei campioni che verranno analizzati.

Per ogni misura è stata impostata una risoluzione di 2 cm<sup>-1</sup> e gli spettri riportano l'assorbanza in funzione del numero d'onda (1/λ).

### 3.8.4. Spettroscopia <sup>1</sup>H-NMR

La tecnica è stata impiegata per ricavare informazioni strutturali relative ai campioni preparati. Le misure sono state effettuate con un JEOL ECZ400R/S3 operante ad una frequenza di 400 MHz. Per la preparazione dei campioni sono stati utilizzati tubi NMR

da 10 mm, cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ) come solvente e tetrametilsilano (TMS) come sostanza di riferimento per la scala  $\delta$ .

Gli spettri riportano i *chemical shift* e lo splittamento dei vari segnali.

### 3.8.5. Prove meccaniche

Le prove di trazione sono state realizzate sui *films* ottenuti per *casting*, utilizzando un Instron 5565 a temperatura ambiente. Ciascun provino è stato analizzato in forma rettangolare, con una dimensione pari a 10x25 mm. La velocità di deformazione è stata impostata a 1 mm/min. Per ciascun materiale sono state effettuate sei prove e vengono riportati i valori medi del modulo elastico, del carico a rottura e dell'allungamento a rottura, affiancati dalle corrispondenti deviazioni *standard*.

### 3.8.6. Cromatografia di permeazione su gel (GPC)

Tecnica impiegata per la determinazione della massa molecolare e dell'indice di polidispersità dei polimeri sintetizzati. È stato impiegato un sistema HITACHI HPLC-GPC, con tre colonne in serie (Tosoh TSKgel Super H1000, Tosoh TSKgel Super H2000, Tosoh TSKgel Super H3000, 3  $\mu\text{m}$ , 6x150 mm) termostatate a 40°C. Come fase mobile è stato usato THF e la curva di calibrazione è stata costruita con undici *standards* di polistirene. Il flusso è stato impostato pari a 0.5 ml/min e la lunghezza d'onda è stata fissata a 280 nm.

### 3.8.7. Analisi morfologica (SEM)

Un microscopio a scansione elettronica Zeiss Supra 40 VP è stato impiegato per esaminare la morfologia dei *blends* preparati. I campioni sono stati immersi in azoto liquido per 30 minuti e successivamente fratturati. Ciascuno di essi è stato poi ricoperto con un sottile strato di grafite mediante un Polaron E5100.

### 3.8.8. Prove di degradazione enzimatica

Queste prove sono state effettuate per verificare l'influenza dei plastificanti preparati sulla degradazione enzimatica di *films* di PLA. Complessivamente, sono stati analizzati:

- 5 *films* di PLA tal quale;



- 5 *films* a base di PLA/DMS\_10;
- 5 *films* a base di PLA/DMA\_10.

Descrivendo la procedura per un generico *film*, si è proceduto immergendone un dischetto di diametro pari a 10 mm all'interno di una Eppendorf da 2 ml, contenente 1 ml di una soluzione tampone di fosfato di potassio 0,1 M (pH 8) e una concentrazione 0,5  $\mu$ M di una cutinasi (derivante da *Humicola insolens*). Il sistema è stato incubato per 72 h a 50°C, poi è stato rimosso dalla soluzione enzimatica, lavato tre volte con acqua milliQ ed essiccato a 30°C sottovuoto, *overnight*. Infine, si è pesato il *film* e confrontato con il peso iniziale, cioè prima del trattamento. Per ogni tipologia di *film* è stato realizzato anche un "bianco", immergendo il materiale nella soluzione tampone senza enzima. Come risultato, si riporta la differenza tra il valor medio della perdita di peso in presenza dell'enzima e la perdita di peso del "bianco".

### 3.8.9. *Gel fraction e Swelling ratio*

La *gel fraction* è stata realizzata per determinare il grado di reticolazione del materiale vetrimerico e di riferimento. Si è proceduto pesando una piccola quantità di campione, di forma rettangolare, che è stato poi aggiunto a 3 ml di toluene anidro per un totale di 24 h. Dopodiché, si è lasciato essicare con l'ausilio di una stufa a vuoto, per il tempo necessario a rimuovere tutto il solvente. Infine, si è ripesato il campione ed è stato confrontato con il peso iniziale.

Lo *swelling ratio* esprime il grado di rigonfiamento del materiale. Per la sua determinazione, il campione precedentemente trattato per la *gel fraction* è stato posto nuovamente in 3 ml di toluene anidro per un totale di 24 h. Al termine di questo tempo è stato immediatamente pesato e confrontato con il peso a secco dopo il primo trattamento con toluene anidro.

### 3.8.10. Prove di riciclabilità e di *self-healing*

Per dimostrare la possibilità di riciclare il vetrimerico preparato, parte del materiale è stato frammentato in tanti piccoli pezzi. Si è quindi realizzato uno stampaggio a compressione, alla temperatura di 120°C e sotto una pressione di circa 34 bar, per 15 minuti.

La prova di *self-healing* è stata condotta per verificare la capacità auto-riparante del materiale vetrimerico. A tal proposito, si è realizzato un piccolo taglio sulla superficie del campione e si è seguita la sua risaldatura mediante microscopio ottico. Ciò è stato fatto in rampa di temperatura, scaldando da 30°C a 200°C, con velocità di riscaldamento pari a 5°C/min e scattando una foto ogni minuto.

### 3.8.11. Prova di resistenza alla fiamma (UL)

Questa prova è stata realizzata sul vetrimero e sul materiale di riferimento per verificare il loro comportamento alla fiamma. Si è proceduto posizionando in orizzontale il provino di forma rettangolare, con dimensioni di circa 6x30 mm e spessore di 1 mm. Il provino, inoltre, è stato condizionato a 23°C, con umidità relativa (RH) pari a 50. La fiamma è stata applicata a intervalli di dieci secondi.

### 3.8.12. Prove di rilassamento

Le prove di rilassamento sono state effettuate per determinare il tempo di rilassamento del vetrimero a diverse temperature e calcolare l'energia di attivazione del processo. Un provino di forma circolare con diametro di circa 25 mm e spessore di 1 mm e condizionato a 23°C e 50 RH è stato inserito in un reometro a piatti rotanti (ARES rheometer, TA Instruments, USA). Si è applicata una deformazione dell'1% e si è misurato lo sforzo nel tempo. La prova è stata ripetuta a diverse temperature sullo stesso provino. Come risultato viene riportato il modulo di rilassamento, normalizzato rispetto a quello iniziale, in funzione del tempo.

### 3.8.13. Prova di memoria di forma

Questa prova è stata condotta come ulteriore verifica delle proprietà del vetrimero preparato. Un provino di forma iniziale rettangolare è stato scaldato in stufa a 75°C, per circa 10 minuti. Dopodiché è stato deformato e mantenuto in una forma a "U" con l'ausilio di un nastro in kapton, per 30 minuti a 75°C. Dopo raffreddamento in *freezer* per 15 minuti è stato riposto in stufa a 75°C per altri 30 minuti. Si riportano le foto scattate ad ogni *step*.

## 4. Risultati e discussione

### 4.1. Sintesi e caratterizzazione di poliesteri ottenuti da un diolo derivante da cardanolo

In questo lavoro, si è valutato inizialmente la fattibilità del processo basato sulla polimerizzazione enzimatica. A tal proposito, si è deciso di polimerizzare il cardanolo-diolo e il DMS sia per catalisi enzimatica, ad opera della CaLB, sia per catalisi tradizionale con  $Ti(OBu)_4$ . Entrambe le sintesi sono state condotte per 12 h, tempo comunemente impiegato per la catalisi metallica [37]. Per la reazione catalizzata da enzima, però, si è scelta una temperatura di  $85^\circ C$  mentre per quella tradizionale si è saliti a  $150^\circ C$ . Come riportato in letteratura, tali condizioni si riferiscono alla massima efficienza dei due sistemi catalitici [36], [37]. In Figura 36 vengono comparati gli spettri FT-IR dei due polimeri ottenuti.

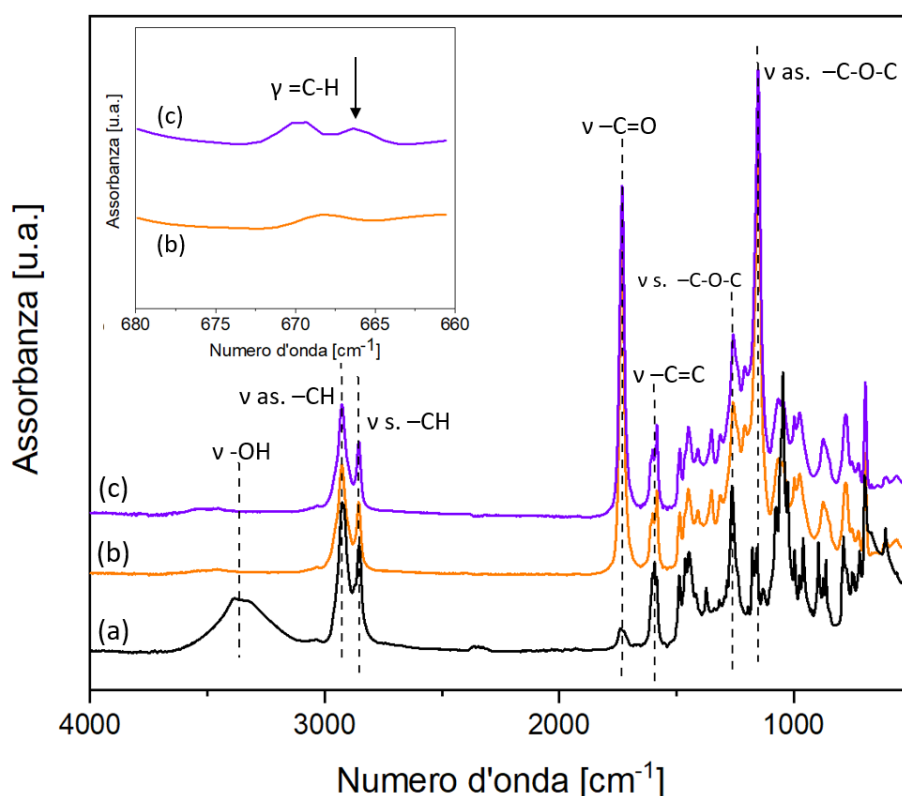


Figura 36: spettri FT-IR per il cardanolo-diolo (a), DMS\_enz\_12\_THF (b) e DMS\_tit\_12 (c)

Si può facilmente osservare che non sussistono differenze significative tra lo spettro del polimero preparato per catalisi enzimatica e quello preparato per catalisi tradizionale.

In entrambi i casi, infatti, si possono riconoscere le bande caratteristiche di un poliestere: *stretching* asimmetrico ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ) e simmetrico ( $2855\text{ cm}^{-1}$ ) dei legami  $\text{-Csp}^3\text{-H}$  dei gruppi metilenici, *stretching* del gruppo carbonilico ( $1731\text{ cm}^{-1}$ ) e *stretching* asimmetrico ( $1257\text{ cm}^{-1}$ ) e simmetrico ( $1152\text{ cm}^{-1}$ ) del legame estereo  $\text{-C-O-C}$ . Ci sono poi segnali caratteristici dell'anello aromatico, come lo *stretching* dei doppi legami  $\text{-C=C}$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1587\text{ cm}^{-1}$ . L'unica differenza che è possibile osservare, come meglio evidenziato nell'ingrandimento in Figura 36, è un piccolo picco presente solo nel DMS\_tit\_12 a  $666\text{ cm}^{-1}$ . Trovandosi nella zona degli aromatici, esso può essere attribuito a qualche composto aromatico, probabilmente generato dalla degradazione o da reazioni del cardanolo-diolo. Del resto, la preparazione via catalisi metallica è avvenuta a temperature maggiori ed è anche riportato che questi catalizzatori possono promuovere la degradazione del poliestere [39]. Per un'analisi più dettagliata riguardo la loro struttura, si sono effettuate anche misure  $^1\text{H-NMR}$ . In Figura 37 vengono messi a confronto gli spettri dei due polimeri.

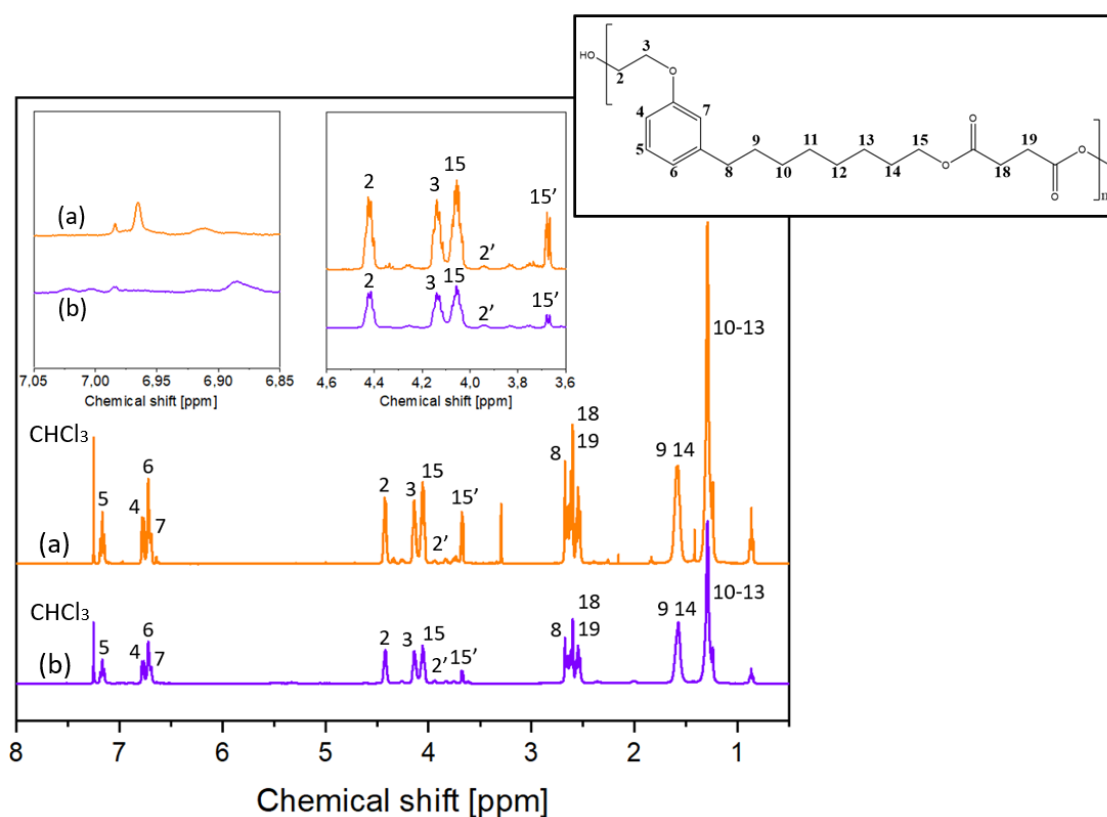


Figura 37: spettri  $^1\text{H-NMR}$  per il DMS\_enz\_12\_THF (a) e per il DMS\_tit\_12 (b)

Prendendo in considerazione lo spettro del DMS\_enz\_12\_THF, si riconoscono i segnali dell'anello aromatico a 7.15 ppm (5, t), 6.75 ppm (4, d), 6.70 ppm (6, m) e 6.68 ppm (7,

m). I segnali a 4.40 ppm (**2**, m) e 4.05 ppm (**15**, m) sono attribuibili ai protoni dei gruppi metilenici che, prima della polimerizzazione, erano legati ai gruppi idrossilici del cardanolo-diolo. L'esterificazione di quest'ultimi ha comportato una variazione del *chemical shift* di tali protoni e ciò supporta la dimostrazione dell'avvenuta reazione. D'altra parte, i segnali a 3.95 ppm (**2'**, m, meglio visibile nell'ingrandimento riportato in Figura 37) e 3.66 ppm (**15'**, m) corrispondono proprio ai protoni dei gruppi metilenici ancora legati ai gruppi idrossilici del cardanolo, suggerendo quindi una conversione non completa del monomero. Allo stesso *chemical shift*, inoltre, dovrebbero cadere anche i protoni metilici del diestere non reagito. A 4.14 ppm (**3**, m) appare il segnale dei restanti protoni metilenici del gruppo etossidico mentre tutti i protoni metilenici della catena alchilica centrale sono individuabili a 2.68 ppm (**8**, t), 1.56 ppm (**9**, m e **14**, m) e 1.28 ppm (**10-13**, m). Infine, i protoni dei gruppi metilenici derivanti da DMS sono associati ai segnali a 2.61 ppm (**18**, m e **19**, m).

Per quanto riguarda lo spettro del DMS\_tit\_12, i segnali principali della catena polimerica sono ben comparabili con quelli appena descritti. Nonostante ciò, qualche differenza tra i due spettri può essere osservata nella zona dei protoni aromatici (ingrandimento in Figura 37). Molto probabilmente, tale osservazione, è spiegabile assumendo che in fase di polimerizzazione siano avvenute reazioni indesiderate che, come già ipotizzato nell'analisi degli spettri FT-IR, sono favorite dalla maggiore temperatura. La presenza di sottoprodotti indesiderati, del resto, è anche deducibile dall'aspetto piuttosto diverso dei polimeri preparati per catalisi enzimatica e metallica, come osservabile in Figura 38. Tutti i polimeri preparati per via enzimatica, infatti, sono apparsi come liquidi giallognoli più o meno viscosi, a seconda del diestere di partenza, mentre quello ottenuto per catalisi tradizionale è di colore quasi nero e viscoso.



Figura 38: DMS\_enz\_12\_THF (sx) e DMS\_tit\_12 (dx)

Per investigare l'influenza del tempo di reazione e del solvente di recupero, si è deciso di sintetizzare due nuovi polimeri. Entrambi sono stati preparati per catalisi enzimatica, a partire da DMS e per reazione 24 h. Essi si differenziano per il solvente di recupero, in un caso THF (DMS\_enz\_24\_THF) e nell'altro MeTHF (DMS\_enz\_24\_MeTHF). In Figura 39 viene quindi messo a confronto lo spettro FT-IR del già discusso DMS\_enz\_12\_THF con quelli dei due nuovi polimeri.

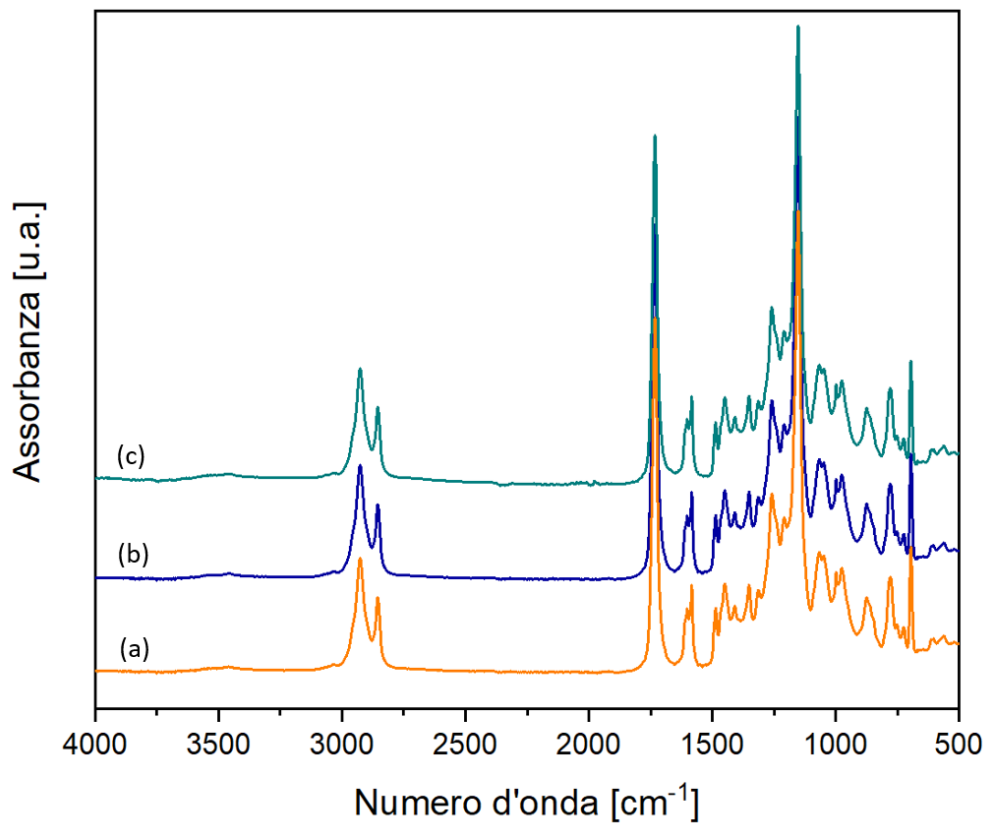


Figura 39: spettri FT-IR per il DMS\_enz\_12\_THF (a), DMS\_enz\_24\_THF (b) e DMS\_enz\_24\_MeTHF (c)

Si può facilmente osservare che gli spettri sono del tutto comparabili. Anche in questo caso, tuttavia, la spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  fornisce informazioni più dettagliate e gli spettri dei tre polimeri sono riportati in Figura 40.

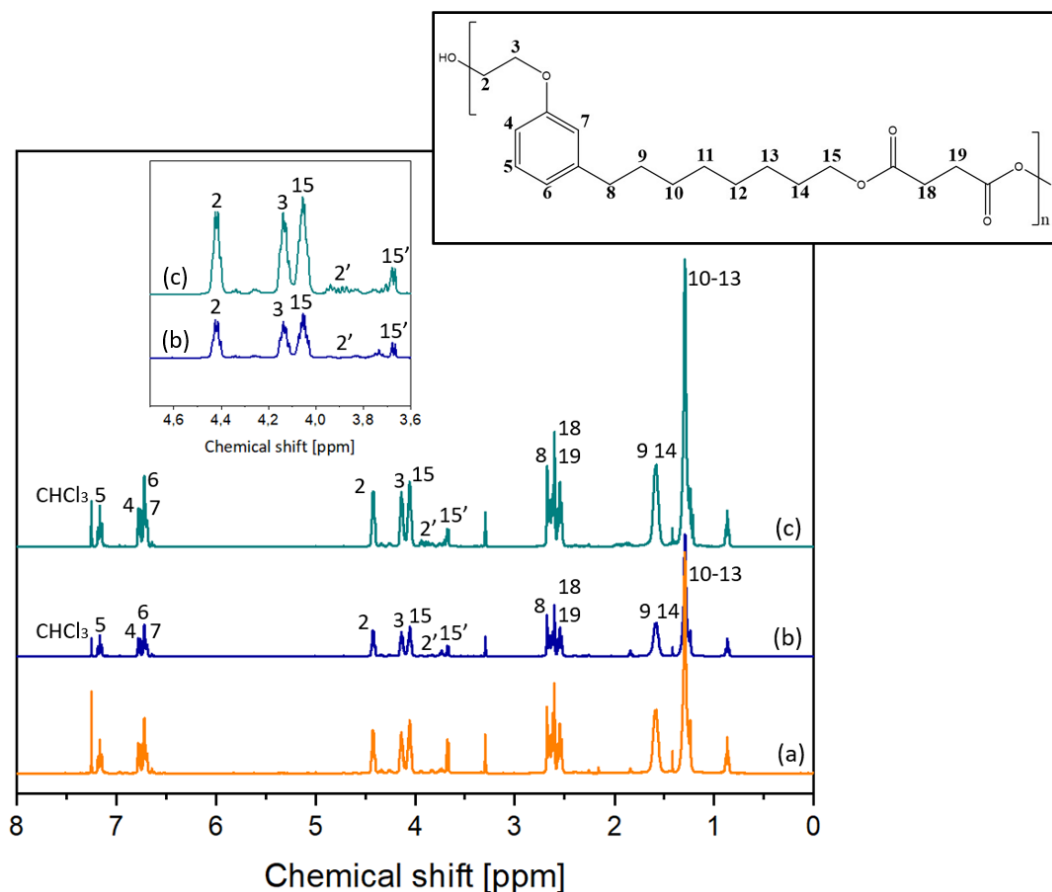


Figura 40: spettri  $^1\text{H-NMR}$  per il DMS\_enz\_12\_THF (a), DMS\_enz\_24\_THF (b) e DMS\_enz\_24\_MeTHF (c)

Lo spettro del DMS\_enz\_12\_THF è stato riportato solo per un confronto con gli spettri dei due nuovi polimeri. Per la sua attribuzione si rimanda alla Figura 37. Considerando, per prima cosa, il DMS\_enz\_24\_THF è possibile riconoscere i protoni aromatici a 7.15 ppm (**5**, t), 6.75 ppm (**4**, d), 6.70 ppm (**6**, m) e 6.68 ppm (**7**, m). A 4.40 ppm e 4.05 ppm cadono i segnali dei protoni metilenici esterificati del cardanolo-diolo (**2**, m e **15**, m) mentre a 3.95 ppm e 3.66 ppm cadono i protoni metilenici non esterificati del cardanolo-diolo (**2'**, m e **15'**, m). I rimanenti segnali sono tutti associati ai restanti gruppi metilenici: 4.14 ppm (**3**, m), 2.68 ppm (**8**, t), 1.56 ppm (**9**, m e **14**, m), 1.28 ppm (**10**, m, **11**, m, **12**, m, **13**, m), 2.61 ppm (**18**, m e **19**, m). L'attribuzione dei segnali per il polimero DMS\_enz\_24\_MeTHF è pressoché identica a quella appena discussa per il DMS\_enz\_24\_THF.

L'ottima corrispondenza tra gli spettri dei polimeri DMS\_enz\_24\_THF e DMS\_enz\_24\_MeTHF è una chiara conferma della possibilità di utilizzare il MeTHF come solvente di recupero. In questo modo, è possibile realizzare un processo del tutto *environmentally friendly*. Risulta interessante, a questo punto, soffermarsi sulla variabile temporale. Per comprendere gli effetti del tempo di reazione occorre confrontare gli spettri del DMS\_enz\_12\_THF e del DMS\_enz\_24\_THF. Essi sono qualitativamente molto simili ma differiscono nel rapporto tra le aree dei protoni della catena alchilica (1.28 ppm) e la somma delle aree dei protoni associati ai gruppi metilenici legati ai due gruppi idrossilici del cardanolo-diolo non convertito (3.95 ppm e 3.66 ppm). Questo rapporto aumenta passando dalle 12 h alle 24 h, suggerendo un aumento del grado di polimerizzazione. Tale ipotesi è confermata dai risultati ottenuti mediante GPC, che saranno discussi in dettaglio più avanti.

Avendo dimostrato la possibilità di preparare poliesteri derivanti da cardanolo-diolo mediante policondensazione enzimatica, si è deciso di sostituire il diestere DMS con DMA e DMSe. In questo modo, è stato poi possibile investigare gli effetti della diversa lunghezza dell'unità di ripetizione del poliestere sulle proprietà plastificanti e sulla biodegradabilità del PLA, aspetti che saranno discussi nei paragrafi successivi. Anche per questi polimeri sono stati registrati gli spettri FT-IR (Figura 41) e  $^1\text{H-NMR}$  (Figura 42), in modo da dimostrare l'avvenuta preparazione di tali sistemi.

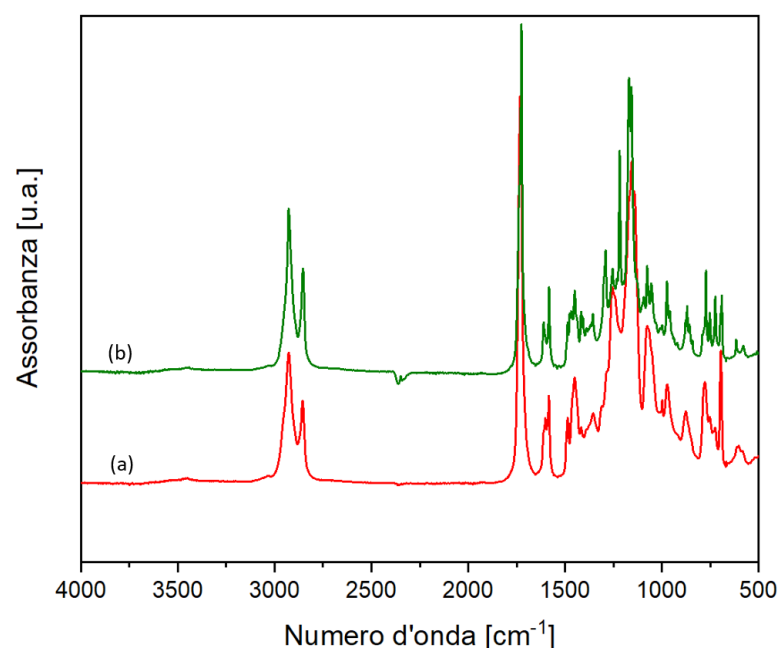


Figura 41: spettri FT-IR per il DMA\_enz\_24\_THF (a) e il DMSe\_enz\_24\_THF (b)



In entrambi gli spettri si possono evidenziare i segnali caratteristici di un poliestere, in modo consistente con quanto visto per il DMS\_enz\_12\_THF (Figura 36).

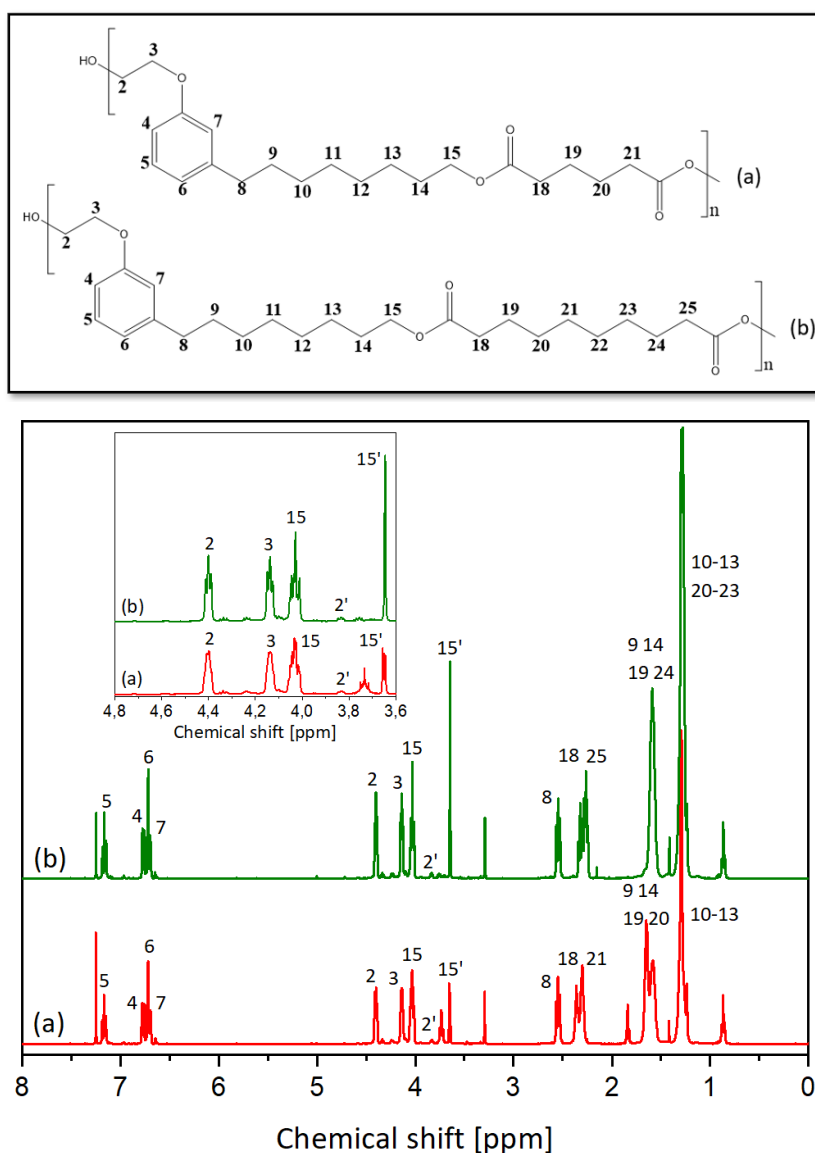


Figura 42: spettri 1H-NMR per il DMA\_enz\_24\_THF (a) e DMSe\_enz\_24\_THF (b)

Partendo dal DMA\_enz\_24\_THF, i protoni aromatici cadono nuovamente a 7.15 ppm (**5**, t), 6.75 ppm (**4**, d), 6.70 ppm (**6**, m) e 6.68 ppm (**7**, m). A 4.40 ppm e 4.05 ppm cadono i segnali dei protoni metilenici esterificati del cardanolo-diolo (**2**, m e **15**, m) mentre a 3.95 ppm e 3.66 ppm si ritrovano i protoni metilenici non esterificati del cardanolo-diolo (**2'**, m e **15'**, m). I rimanenti segnali sono tutti associati ai restanti gruppi metilenici: 4.14 ppm (**3**, m), 2.55 ppm (**8**, t), 1.65 ppm (**9**, m e **14**, m), 1.28 ppm (**10**, m, **11**, m, **12**, m, **13**, m), 1.57 ppm (**19**, t e **20**, t) e 2.30 ppm (**18**, m e **21**, m). Lo spettro del DMSe\_enz\_24\_THF si differenzia solamente per alcuni segnali, come ci si può aspettare data la maggiore

lunghezza del diestere corrispondente. Rispetto a quanto attribuito per il DMA\_enz\_24\_THF, il segnale a 1.28 ppm è generato anche dai protoni metilenici (**20**, m, **21**, m, **22**, m e **23**, m), il segnale a 2.32 ppm e 2.26 ppm è attribuibile a (**18**, m e **25**, m) e, infine, a 1.56 ppm cadono i protoni (**19**, m e **24**, m). Occorre sottolineare, però, che il picco a 3.66 ppm (**15'**, m) appare molto più intenso rispetto a tutti gli altri polimeri. Essendo esso un segnale attribuibile al cardanolo-diolo non reagito, come già discusso in precedenza, questo suggerisce una conversione del monomero più bassa.

La formazione dei poliesteri è quindi evidente anche partendo dai diesteri DMA e DMSe. Tuttavia, la minore conversione osservata nello spettro <sup>1</sup>H-NMR ha suggerito di proseguire il lavoro prendendo in considerazione solo i polimeri da DMS e DMA.

Dopo aver riportato le caratteristiche spettroscopiche di tutti i polimeri sintetizzati, è possibile riassumere le rese delle varie polimerizzazioni e le masse molecolari ottenute in Tabella 8.

*Tabella 8: Masse molecolari medie, PD, DP e resa per alcuni dei poliesteri preparati*

Polimero	M <sub>0</sub> [g/mol]	M <sub>n</sub> [g/mol]	M <sub>w</sub> [g/mol]	PD	DP	Resa [%]
DMS_enz_12_THF	348,43	1800	4000	1.64	5	77
DMS_tit_12	348,43	4100	7800	1.91	12	98
DMS_enz_24_THF	348,43	2700	4600	1.68	8	88
DMS_enz_24_MeTHF	348,43	2600	4800	1.84	7	94
DMA_enz_24_THF	376,49	2800	4800	1.71	7	90

I valori di massa molecolare media numerica (M<sub>n</sub>) e ponderale (M<sub>w</sub>), insieme all'indice di polidispersità (PD), sono stati ricavati mediante GPC. I valori di grado medio di polimerizzazione (DP) sono stati calcolati rapportando il valore di massa molecolare media numerica al valore della massa molecolare dell'unità di ripetizione (M<sub>0</sub>). Infine, la resa è stata calcolata come indicato in Equazione 4.

$$Resa [\%] = \frac{\text{massa di polimero ottenuto}}{\text{moli di monomero in difetto} * M_0} * 100 \text{ (Equazione 4)}$$

Durante il confronto degli spettri FT-IR e  $^1\text{H-NMR}$  sono già stati evidenziati alcuni aspetti importanti relativi all'influenza delle variabili di processo (catalizzatore, tempo, solvente di recupero e tipo di diestere) sulla preparazione dei nostri poliesteri. Basandosi sui dati riportati in Tabella 8, vale la pena riprendere e approfondire l'argomento. Si può osservare come la polimerizzazione catalizzata da  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  conduca ad un polimero di massa molecolare piuttosto superiore rispetto alla corrispondente sintesi enzimatica. Allo stesso tempo, però, la sua colorazione (Figura 38) suggerisce la formazione di reazioni parassite durante il processo. La temperatura più bassa, alla quale vengono realizzate le sintesi enzimatiche, non conduce alla stessa problematica. È anche vero che, in questo caso, si ottengono polimeri a massa molecolare più bassa ma ciò non rappresenta assolutamente un problema per applicazioni come additivi. In termini di polidispersità si osserva una distribuzione delle masse molecolari leggermente più stretta nel caso della catalisi enzimatica. Nel confronto tra la catalisi tradizionale e quella enzimatica, bisogna anche tenere presente che il catalizzatore metallico rimane all'interno del polimero al termine della reazione, senza possibilità di separarlo. L'enzima è invece facilmente rimovibile per filtrazione.

Una variabile importante, per quanto riguarda la massa molecolare, è sicuramente il tempo di reazione. Sempre osservando i valori riportati in Tabella 8, risulta evidente che, raddoppiando il tempo di reazione da 12 h a 24 h, la massa molecolare ( $M_n$ ) è aumentata da 1800 g/mol a 2700 g/mol. Tale risultato non sorprende, essendo i processi di sintesi delle polimerizzazioni a stadi. Pur avendo dimostrato l'effetto del tempo, rimane da approfondire il motivo per cui, anche dopo 24 h, la massa molecolare risulta essere piuttosto bassa. In letteratura è riportato uno studio nel quale gli stessi diesteri utilizzati nel nostro lavoro sono stati polimerizzati nelle stesse condizioni operative (85°C, 24 h, CaLB) ma per reazione con dioli alifatici [40]. La massa molecolare ottenuta, in tal caso, variava tra 6000 g/mol e 8000 g/mol. È interessante riportare questo esempio perché permette di ipotizzare che l'ingombro sterico e la flessibilità del diolo influiscano sulla sua interazione con il sito attivo dell'enzima. Il fatto che la massa molecolare dei nostri polimeri sia bassa anche dopo 24 h di reazione può essere, perciò, imputabile alla cinetica di reazione, rallentata dal maggiore ingombro sterico e dalla rigidità del cardanolo-diolo. Questa interpretazione trova riscontro in un altro studio, dove si descrive la combinazione dei soliti diesteri con dioli aromatici [41], quindi

strutturalmente più rigidi e simili a quello da noi impiegato. La massa molecolare ottenuta è arrivata a 5000 g/mol ma dopo un tempo di reazione pari a 96 h. Ciò confermerebbe l'ipotesi della massa molecolare crescente nel tempo ma con una cinetica rallentata dall'ingombro e della rigidità del diolo.

La sostituzione del THF con MeTHF nella procedura di *workup* non ha comportato variazioni composizionali, come già evidenziato nella discussione sulle proprietà spettroscopiche. Anche in termini di massa molecolare, indice di polidispersità e resa i polimeri DMS\_enz\_24\_THF e DMS\_enz\_24\_MeTHF sono risultati comparabili.

La diversa lunghezza del diestere di partenza non ha avuto effetti marcati sulla massa molecolare e sul PD, come deducibile comparando i dati relativi al DMS\_enz\_24\_THF e al DMA\_enz\_24\_THF in Tabella 8.

Sono state studiate anche le proprietà termiche dei polimeri sintetizzati. In Tabella 9 vengono riportate le temperature caratteristiche di ciascun campione, determinate da misure TGA e DSC.

*Tabella 9: proprietà termiche dei polimeri sintetizzati*

Polimero	T <sub>onset 5%</sub> [°C]	T <sub>v, max</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]
DMS_enz_12_THF	384	422	-47
DMS_tit_12	377	420	-36
DMS_enz_24_THF	386	422	-44
DMS_enz_24_MeTHF	386	422	-43
DMA_enz_24_THF	396	434	-58

La T<sub>onset 5%</sub> indica la temperatura alla quale il polimero ha perso il 5% della sua massa iniziale mentre la T<sub>v, max</sub> corrisponde alla temperatura di massima velocità di degradazione. La T<sub>g</sub> è stata ricavata dalle curve di secondo riscaldamento.

I corrispondenti termogrammi TGA e DSC sono riportati, rispettivamente, in Figura 42 e Figura 43.

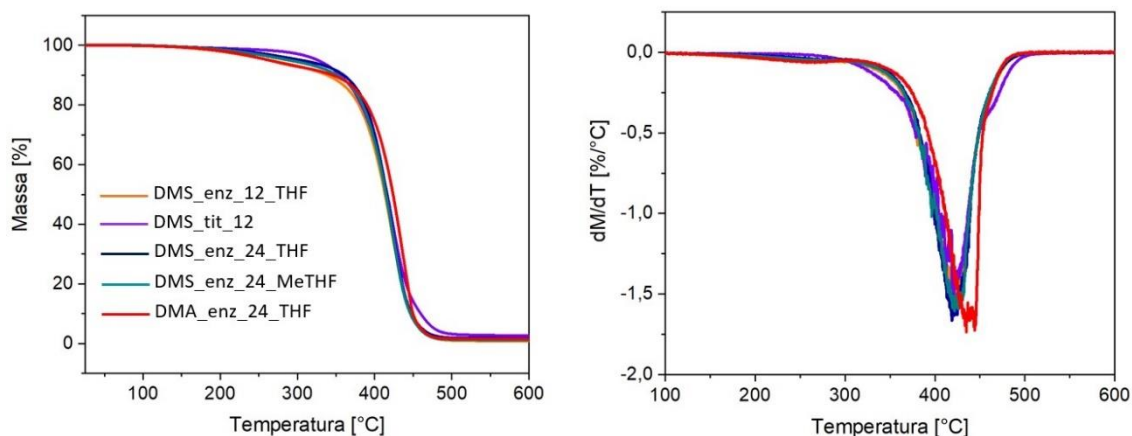


Figura 42: confronto tra i termogrammi TGA di tutti i polimeri (sx) e DTGA (dx)

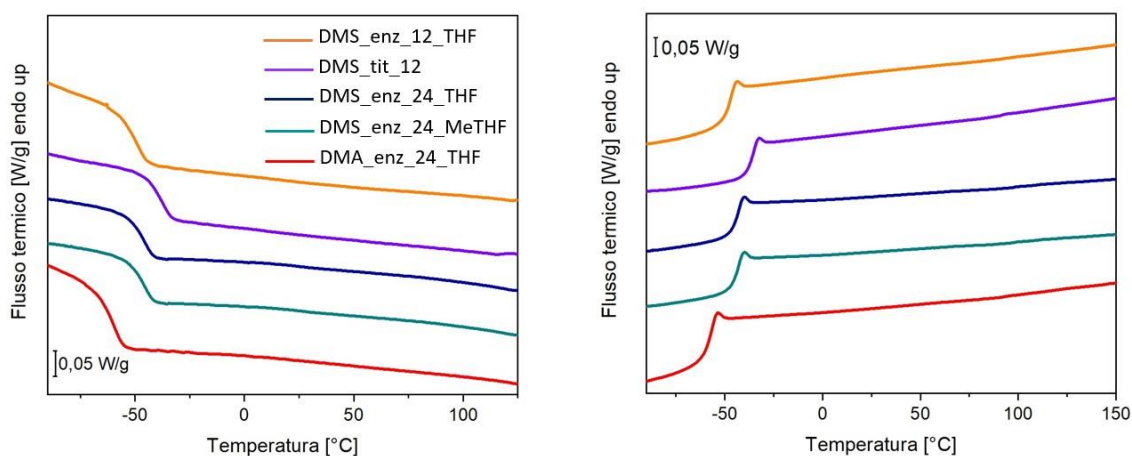


Figura 43: confronto tra i termogrammi DSC di tutti i polimeri, rampa di raffreddamento (sx) e secondo riscaldamento (dx)

Dall'analisi TGA è emerso che tutti i polimeri sintetizzati per catalisi enzimatica mostrano due eventi degradativi, che corrispondono a un doppio salto nella perdita di peso. Un 5% circa di peso inizia ad essere perso intorno ai 200°C e questo è associabile alla degradazione del cardanolo-diolo. L'unico polimero che non mostra questo effetto è il DMS\_tit\_12 e ciò non sorprende perché, dall'interpretazione dello spettro  $^1\text{H-NMR}$ , era stato osservato un picco molto poco intenso associabile al cardanolo-diolo non reagito e la sua massa molecolare è risultata superiore alle altre. Il principale meccanismo degradativo, tuttavia, ha luogo a circa 380°C per tutti i polimeri, con l'eccezione del DMA\_enz\_24\_THF che è risultato leggermente più stabile termicamente. Tale temperatura è in accordo con il meccanismo di  $\beta$ -scissione, caratteristico dei poliesteri [42]. A causa di questo fenomeno, in posizioni casuali della catena e in corrispondenza

dei gruppi esterei, si verifica un meccanismo di eliminazione intramolecolare che porta alla formazione di diversi prodotti.

Per quanto riguarda i termogrammi DSC, l'assenza di picchi associabili alla cristallizzazione permette di confermare la natura amorfa dei nostri poliesteri, con una temperatura di transizione vetrosa compresa tra  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $-60^{\circ}\text{C}$ . Tra il polimero preparato per catalisi enzimatica e quello preparato usando  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , la differenza in  $T_g$  è di  $14^{\circ}\text{C}$ . Tale risultato può essere correlato alla diversa massa molecolare dei due polimeri, come osservato precedentemente in Tabella 8. Infatti, la stessa tendenza può essere osservata anche comparando il DMS\_enz\_12\_THF con il DMS\_enz\_24\_THF, dove un aumento di massa molecolare corrisponde ad un aumento di  $T_g$ . Inoltre, dal termogramma del DMA\_enz\_24\_THF, viene evidenziato l'effetto della lunghezza del diestere. La  $T_g$  di questo polimero è risultata essere la più bassa di tutte.

## 4.2. Preparazione e caratterizzazione di *blends* PLA/poliestere

Nel paragrafo precedente è stata dimostrata la fattibilità del processo di sintesi enzimatica di poliesteri *bio-based*, caratterizzati da una bassa temperatura di transizione vetrosa e da proprietà modificabili con il tempo di reazione e con la scelta del diestere di partenza. Di conseguenza, l'idea è stata quella di verificare l'applicabilità dei poliesteri sintetizzati come additivi per acido polilattico (PLA). Il PLA, del resto, è attualmente il poliestere *bio-based* più largamente usato ma necessità dell'aggiunta di specifici additivi che possano implementare le sue *performances*, senza comprometterne la biodegradabilità. Ovviamente, tali additivi devono risultare compatibili con il polimero e, se possibile, essere sintetizzabili con processi *green*.

Si è quindi proceduto, come descritto in dettaglio nella sezione dedicata ai materiali e metodi, preparando *blends* a diversa concentrazione di DMS\_enz\_24\_THF e DMA\_enz\_24\_THF (2%, 5% e 10% w/w). In Tabella 10 vengono riassunti i risultati ottenuti per le proprietà termiche dei diversi campioni.

Tabella 10: proprietà termiche dei blends preparati

Campione	$T_g$ [°C]	$\Delta H_{cc}$ [J/g]	$T_{cc}$ [°C]	$\Delta H_m$ [J/g]	$T_m$ [°C]	$T_{onset\ 5\%}$ [°C]	$T_{v,\ max}$ [°C]
PLA	58	1	124	1	153	356	378
PLA/DMS_2	56	16	126	16	153	354	378
PLA/DMS_5	55	21	119	21	151	354	378
PLA/DMS_10	52	24	116	27	150	353	378
PLA/DMA_2	56	1	128	1	153	350	378
PLA/DMA_5	53	5	128	6	153	347	378
PLA/DMA_10	50	14	124	15	151	353	378

I pedici “c” ed “m” stanno ad indicare, rispettivamente, cristallizzazione e fusione.

In Figura 44 e Figura 45 vengono mostrati i termogrammi DSC di tutti i campioni, facendo anche un confronto diretto con il PLA tal quale (PLA TQ). Per qualunque concentrazione di additivo esaminata, sia i *blends* con DMS\_enz\_24\_THF che quelli con DMA\_enz\_24\_THF presentano, nelle curve di secondo riscaldamento, un picco esotermico. Quest’ultimo è associato al fenomeno della *cold crystallization*. Ogni campione mostra subito dopo anche un picco endotermico di fusione, al quale corrisponde un’entalpia di fusione praticamente identica a quella di *cold crystallization*, suggerendo che i campioni analizzati erano amorfi.

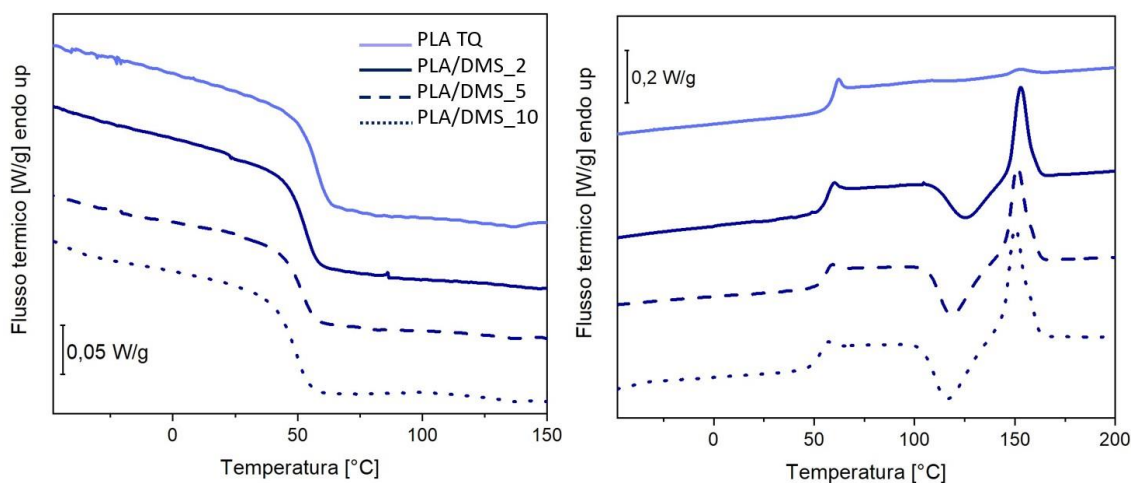


Figura 44: DSC dei blends PLA/DMS\_enz\_24\_THF, raffreddamento (sx) e secondo riscaldamento (dx)

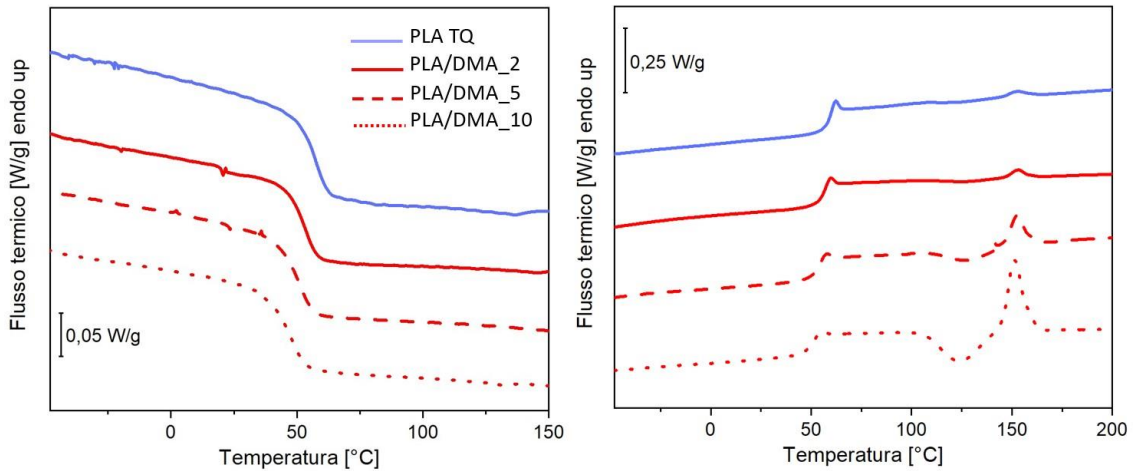


Figura 45: DSC dei blends PLA/DMA\_enz\_24\_THF, raffreddamento (sx) e secondo riscaldamento (dx)

Volendo investigare il possibile effetto plastificante dei nostri poliesteri nei confronti del PLA, occorre porre l'attenzione sulla  $T_g$  misurata per ciascun campione. Dai valori riportati e dall'osservazione dei termogrammi, risulta chiaro come l'aggiunta del poliestere alla matrice di PLA conduca ad una diminuzione della sua  $T_g$ . L'effetto aumenta con la concentrazione di additivo e risulta maggiormente marcato in presenza di DMA\_enz\_24\_THF al 10% w/w. Questa evidenza trova riscontro nelle immagini FE-SEM, grazie alle quali si è potuta apprezzare una migliore dispersione dell'additivo a base DMA all'interno della matrice di PLA (Figura 46b). Al contrario, la micrografia FE-SEM del *blend* PLA/DMS\_10 ha rivelato la presenza di aggregati di additivo, con dimensioni di circa  $0.5 \mu\text{m}$  (Figura 46a).

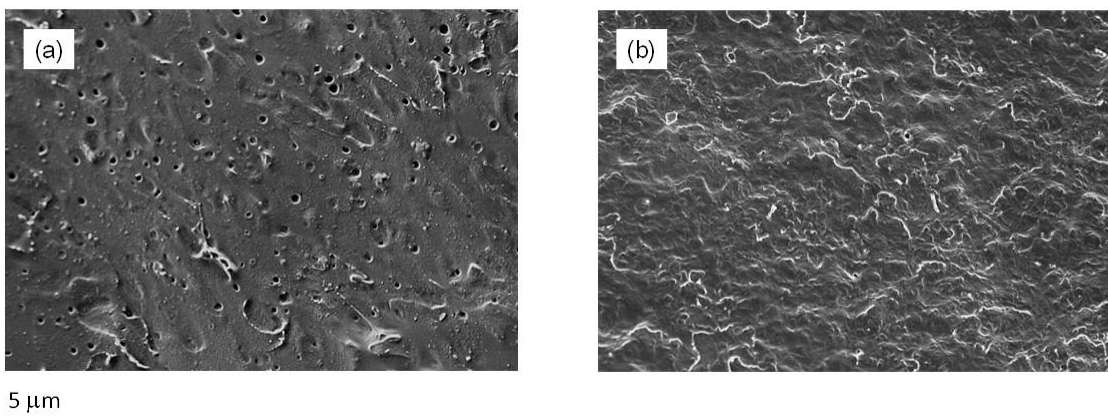


Figura 46: micrografie FE-SEM per il blend PLA/DMS\_10 (a) e PLA/DMA\_10 (b)



Quanto osservato nelle micrografie FE-SEM permette anche di interpretare la maggiore entalpia di fusione relativa ai campioni contenenti il DMS\_enz\_24\_THF (Tabella 10). Tale comportamento può essere dovuto ad un effetto nucleante del poliestere aggiunto, maggiormente pronunciato a causa della formazione di aggregati più grandi. Un effetto simile è riportato in letteratura per *blend* PLA/PCL [43].

Infine, in Figura 47 e Figura 48 vengono mostrati i termogrammi TGA dei *blends* realizzati. Come si può osservare sia dai termogrammi che dalla tabella precedente, non si evidenziano effetti rilevanti rispetto al PLA tal quale.

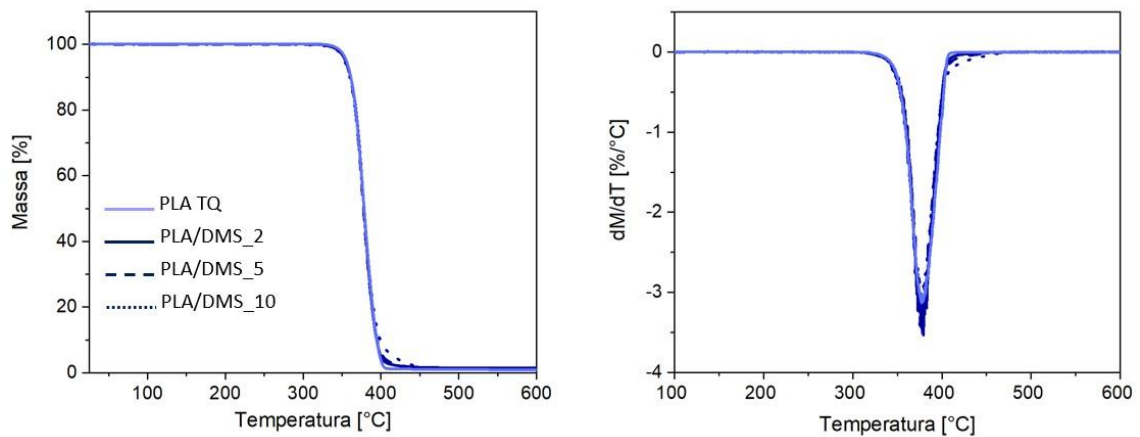


Figura 47: TGA (sx) e DTGA (dx) per i blends PLA/DMS\_enz\_24\_THF

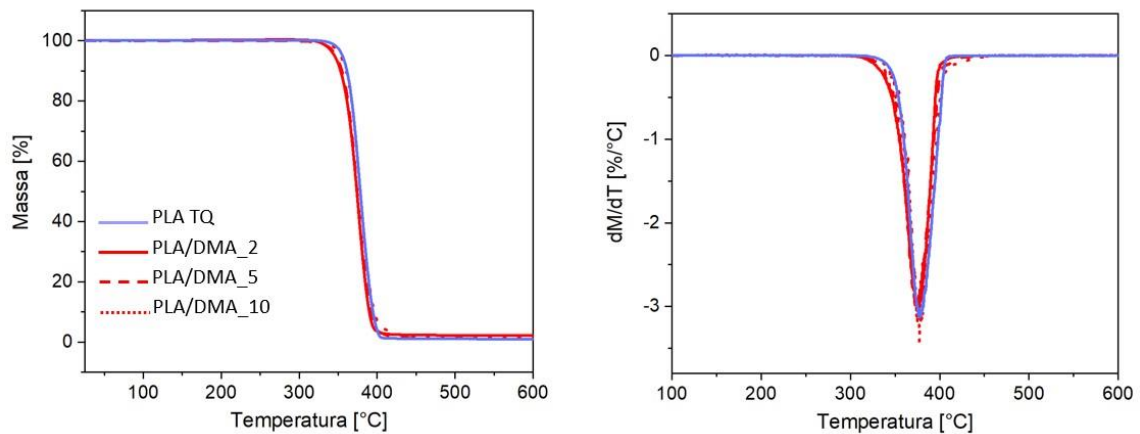


Figura 48: TGA (sx) e DTGA (dx) per i blends PLA/DMA\_enz\_24\_THF

### 4.3. Preparazione e caratterizzazione di *films* per *casting* da *blends* PLA/poliestere

È stato verificato l'effetto plastificante dei poliesteri derivanti da cardanolo, studiando anche le proprietà meccaniche dei *blends* a base di PLA. È noto, infatti, che tale polimero è vetroso a temperatura ambiente ed esibisce un modulo piuttosto elevato, accompagnato da una scarsa deformazione a rottura. I *blends* precedentemente descritti sono quindi stati utilizzati per preparare *films* sottili mediante *casting*, più facili da testare nelle prove di trazione. In Tabella 11 vengono riportate le proprietà meccaniche dei diversi *films*, comparandole nuovamente a quelle del PLA puro. Per ciascun campione sono state effettuate sei prove, perciò i valori forniti sono valori medi accompagnati dalle rispettive deviazioni *standard*.

Tabella 11: proprietà meccaniche dei *films* preparati

Campione	E [MPa]	$\sigma_{max}$ [MPa]	$\epsilon_{max}$ [%]
PLA	2160 ± 100	32 ± 1	3.8 ± 0.5
PLA/DMS_2	2240 ± 130	33 ± 0.1	8.0 ± 1.9
PLA/DMS_5	2170 ± 180	35 ± 1.8	10 ± 3.6
PLA/DMS_10	2092 ± 98	30 ± 4.4	21 ± 8.9
PLA/DMA_2	2164 ± 120	32 ± 1.1	12 ± 1.2
PLA/DMA_5	2193 ± 66	30 ± 1.0	11 ± 4.4
PLA/DMA_10	1872 ± 106	24 ± 1.6	34 ± 12

In termini di modulo elastico (E), la maggior parte dei campioni non mostra delle rilevanti differenze rispetto al PLA puro. L'eccezione è visibile per una concentrazione di additivo pari al 10% w/w, specialmente riferita al DMA\_enz\_24\_THF. L'effetto è particolarmente significativo sulla deformazione a rottura ( $\epsilon_{max}$ ), il cui valore ha raggiunto il 34%, cioè otto volte superiore rispetto a quello del PLA puro. È possibile apprezzare i dati discussi anche per mezzo di istogrammi (Figura 49).

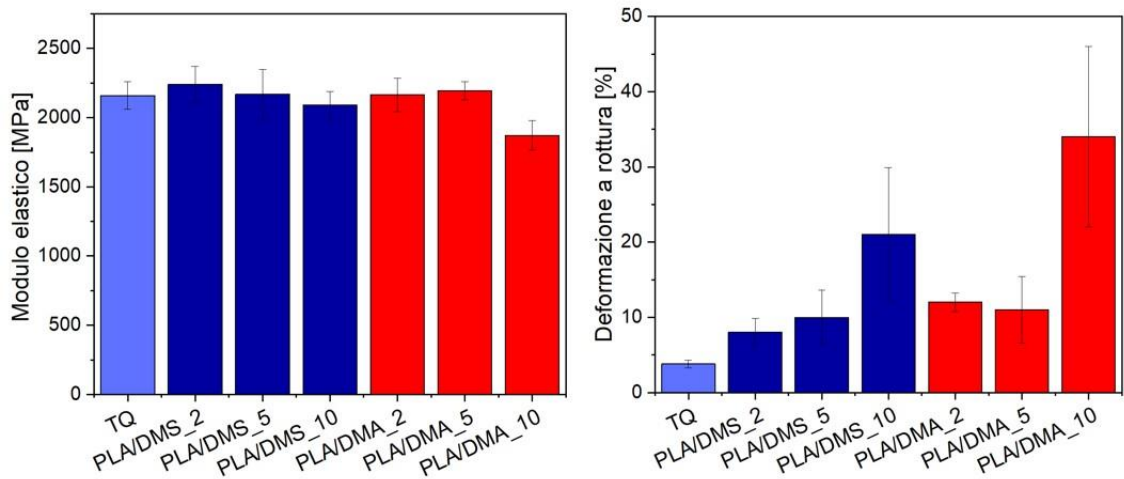


Figura 49: modulo elastico ( $sx$ ) e deformazione a rottura ( $dx$ ) per i films analizzati

Di conseguenza, anche questi risultati, dimostrano l'effetto plastificante dei nostri additivi. Inoltre, è importante sottolineare un altro aspetto. Questi sistemi non hanno necessitato dell'aggiunta di un agente compatibilizzante, cosa che invece viene spesso riportata in letteratura per *blends* a base di PLA [44]. Il comportamento di questi poliesteri può essere dunque attribuito alla buona affinità con la matrice di PLA, unita alla bassa massa molecolare che può facilitare la loro dispersione.

Come già accennato in precedenza, l'aggiunta di additivi al PLA deve avere lo scopo di migliorare le sue proprietà senza influenzarne la biodegradabilità. È proprio per questo motivo che sono state realizzate anche prove di biodegradazione enzimatica sui *films* preparati. In Figura 50 sono riportati i risultati ottenuti per i *films* PLA/DMS\_10 e PLA/DMA\_10, in comparazione con il PLA puro.

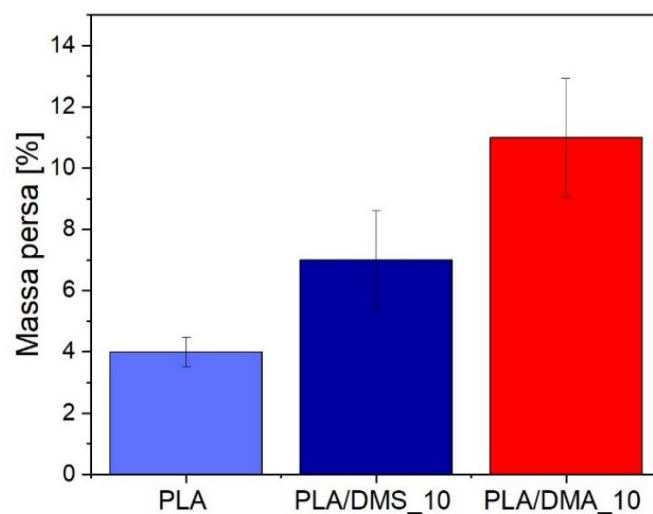


Figura 50: prove di degradazione enzimatica dei films preparati

Per ciascun campione sono state effettuate più prove, come descritto nella sezione di materiali e metodi e perciò, i valori di massa persa, sono valori medi con associate le rispettive deviazioni *standard*.

È riportato che il PLA presenta una bassa tendenza a degradarsi per idrolisi enzimatica, anche quando si utilizza la cutinasi da *Humicola Insolens* [45], lo stesso enzima impiegato nel presente lavoro. Tuttavia, i risultati mostrati nella precedente figura, evidenziano un effetto positivo dei nostri plastificanti. Infatti, la loro presenza ha portato ad un aumento della velocità di degradazione enzimatica. Nello specifico, tale effetto è stato più marcato nel caso del PLA/DMA\_10, suggerendo l'esistenza di una correlazione tra la degradazione enzimatica del polimero e la lunghezza della catena carboniosa tra due gruppi esterei.

È possibile concludere che il processo sviluppato in questo lavoro è un ottimo esempio di processo *green*. Infatti, è stata dimostrata la possibilità di sintetizzare poliesteri *bio-based* mediante catalisi enzimatica *solvent-free* e utilizzando un solvente di recupero derivante da biomassa. Tali poliesteri hanno mostrato una buona capacità plastificante nei confronti del PLA e non ne hanno compromesso la biodegradazione enzimatica.

#### **4.4. Sintesi e caratterizzazione di un vetrimero epossidico *bio-based* mediante reazione *click* tra un derivato epossidato del cardanolo e DBEDT**

In questo lavoro di tesi, è stata investigata la potenziale applicazione di un derivato epossidato del cardanolo come *building block* per la sintesi di un vetrimero epossidico *bio-based*. È riportato, infatti, che la preparazione di un sistema vetrimerico può avvenire seguendo diverse vie [28], dalla reticolazione di un polimero, con un opportuno *cross-linker*, alla reazione tra molecole piccole recanti più gruppi funzionali. Nel presente lavoro si è sfruttata la seconda via, partendo da cardanolo multi-epossidato e DBEDT, un diestere boronico recante due gruppi tiolici e sintetizzabile in modo del tutto *green* [33]. La reazione tra gruppi tiolici ed epossidici è considerata una reazione "*click*", cioè realizzabile in condizioni relativamente blande [32]. Rispetto a sistemi simili già riportati in letteratura [46], un vantaggio del processo qui descritto è la totale assenza di solventi e catalizzatori.

Le condizioni specifiche adottate per la sintesi sono già state descritte nella sezione dedicata ai materiali e metodi. Ciò che necessita di essere approfondito è il meccanismo secondo il quale, la presenza di esteri boronici all'interno della struttura, possa conferire la dinamicità del *network* e, di conseguenza, le proprietà caratteristiche di un vetrimero. Gli esteri boronici sono estremamente utili nella costruzione di *covalent adaptive networks* grazie alla loro facile preparazione e all'elevata cinetica di scambio [28]. A tal proposito, è riportato che il carattere dinamico degli esteri boronici è associabile, nel caso più comune, all'instaurarsi di reazioni di metatesi [47] ma anche a reazioni di transesterificazione [48]. Da questo si evince un possibile vantaggio del sistema da noi preparato. Infatti, dalla struttura teorica del vetrimero (Figura 51), si può osservare che la reazione tra i gruppi epossidici del cardanolo multi-epossidato e i gruppi tiolici del DBEDT libera dei gruppi idrossilici. Il *network* finale ha quindi le potenzialità per esplicare sia la metatesi che la transesterificazione dell'estere boronico.

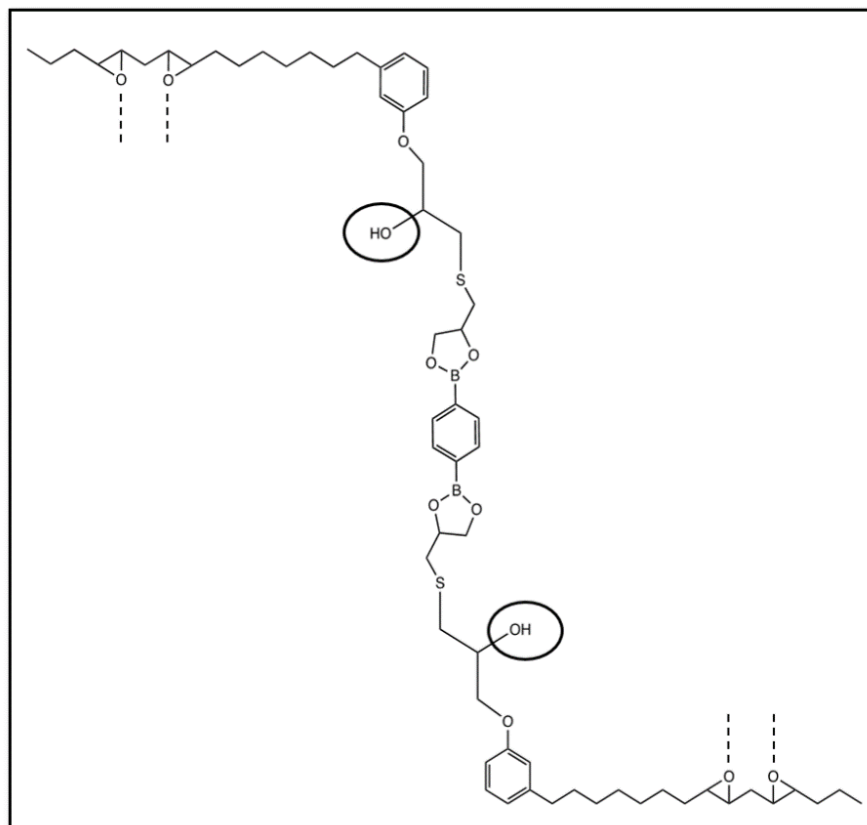


Figura 51: struttura teorica del vetrimero sintetizzato

Il meccanismo di transesterificazione, adattato alla struttura del nostro vetrimero, è rappresentato in Figura 52. Wulff *et al.* [49] evidenziano che lo stadio di trasferimento protonico, indicato con (\*), è lo stadio che determina la velocità del processo.

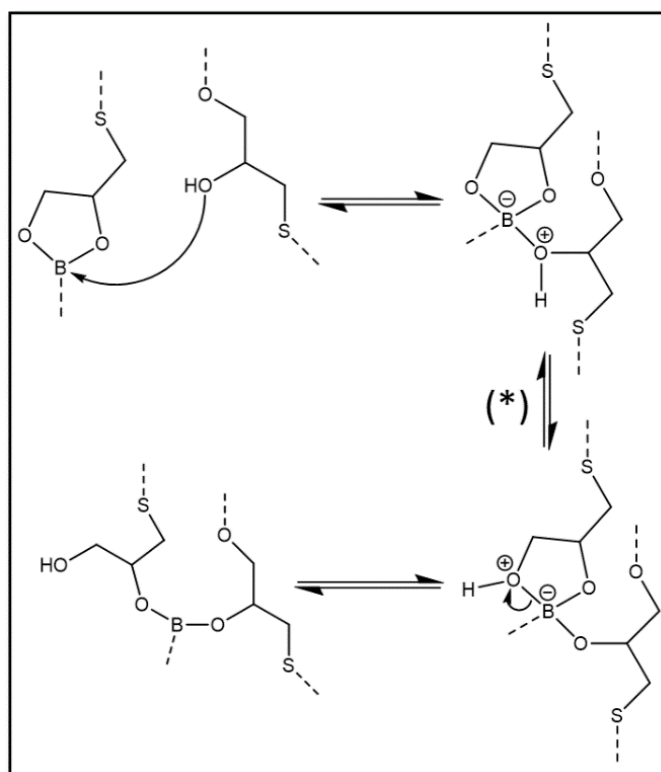


Figura 52: meccanismo di transesterificazione dell'estere boronico in presenza di gruppi idrossilici

La metatesi degli esteri boronici è stata confermata, per la prima volta, da Röttger *et al.* [47]. Essi riportano che tale reazione può avvenire anche a temperature inferiori a 60°C, senza catalizzatore. Essa consiste nello scambio reversibile di frammenti tra due esteri boronici, senza la partecipazione di nessun altro gruppo funzionale. Per maggior chiarezza, in Figura 53 viene illustrato l'effetto della reazione di metatesi per il nostro sistema. I gruppi "R" rappresentano, quindi, la componente cardanolo. Si evince facilmente come la metatesi consenta di conferire dinamicità al materiale, mantenendo una densità di reticolazione costante. Il vero e proprio meccanismo non è ancora stato elucidato, anche se Winne e Leibler postulano che si tratti di un processo *multistep* [50].

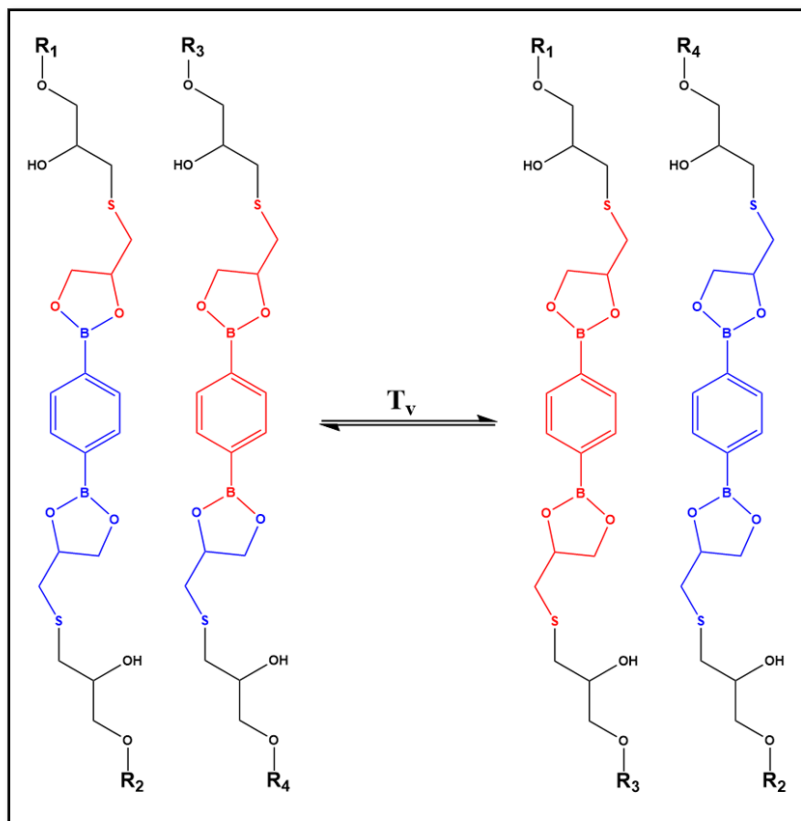


Figura 53: schematizzazione della reazione di metatesi tra esteri boronici

Dopo aver definito il concetto di vetrimero nella sezione introduttiva di questo lavoro ed elucidato il principio di funzionamento degli esteri boronici, è possibile riportare i risultati ottenuti riguardo al tentativo di sintetizzare un vetrimero da cardanolo. Come descritto in modo esaustivo precedentemente, il processo si è svolto in due fasi. Il cardanolo multi-epossidato e il DBEDT sono stati miscelati fino al raggiungimento di una fase omogenea e poi è stato realizzato il *curing* vero e proprio a 150°C, per 24 h.

In Figura 54 è visibile il materiale ottenuto al termine della reazione. Si può osservare una buona trasparenza, specialmente quando lo spessore è molto ridotto.

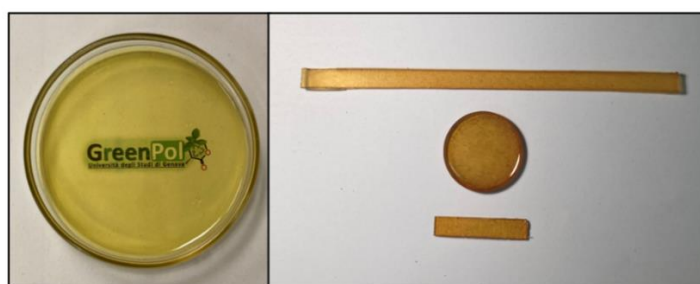


Figura 54: aspetto del materiale al termine del processo di curing. Spessore ridotto (sx) e più spesso (dx)

In Figura 55, invece, viene messo a confronto lo spettro FT-IR della miscela cardanolo epossidato-DBEDT prima dell'inizio del *curing* con quello del prodotto finale.

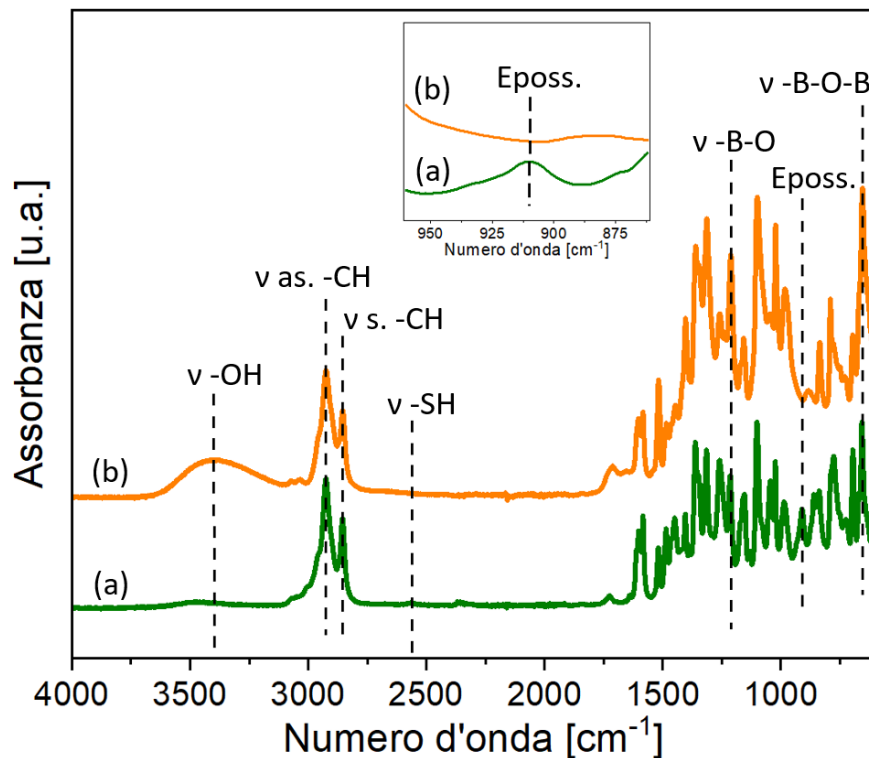


Figura 55: spettro FT-IR della miscela cardanolo epossidato-DBEDT prima del *curing* (a) e del materiale post-*curing* (b)

Dal confronto di questi spettri si possono individuare dei segnali caratteristici che consentono di confermare l'avvenuta riuscita del processo. La prima informazione utile viene data dalla banda allargata associabile allo *stretching* dei gruppi idrossilici, in un intervallo di numeri d'onda compreso tra circa  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$  che, come visibile, è presente solo nel materiale finale. Questo non sorprende in quanto la reazione tra gruppi tiolici ed epossidici porta alla formazione di gruppi idrossilici, come mostrato in precedenza (Figura 51). Un altro segnale importante è quello associato al gruppo epossidico. Quest'ultimo è visibile, sfruttando anche l'ingrandimento riportato in Figura 55, a  $910\text{ cm}^{-1}$  ed è presente solo nella miscela iniziale. Anche questa, quindi, è una buona indicazione ai fini della reazione. Si potrebbe ragionare allo stesso modo anche sul gruppo tiolico ma il suo segnale di *stretching*, a  $2552\text{ cm}^{-1}$ , è poco visibile anche nella miscela iniziale e perciò non fornisce un'indicazione significativa. La presenza dell'estere boronico è dimostrata dallo *stretching* del legame -B-O a  $1211\text{ cm}^{-1}$  e dallo *stretching* del gruppo -B-O-B a  $655\text{ cm}^{-1}$  [46]. Infine, è possibile apprezzare la presenza di legami -Csp<sup>3</sup>-



H dai segnali di *stretching* asimmetrico e simmetrico a  $2925\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$ , rispettivamente.

Per supportare la formazione di un *network* tridimensionale, è stata effettuata una prova di *gel fraction* in toluene anidro, dopo aver verificato la solubilità dei reagenti di partenza in questo solvente. In Figura 56 è mostrato il rigonfiamento del materiale dopo 24 h a contatto con il solvente e i valori di *gel fraction* e *swelling ratio* sono riportati in Tabella 12.

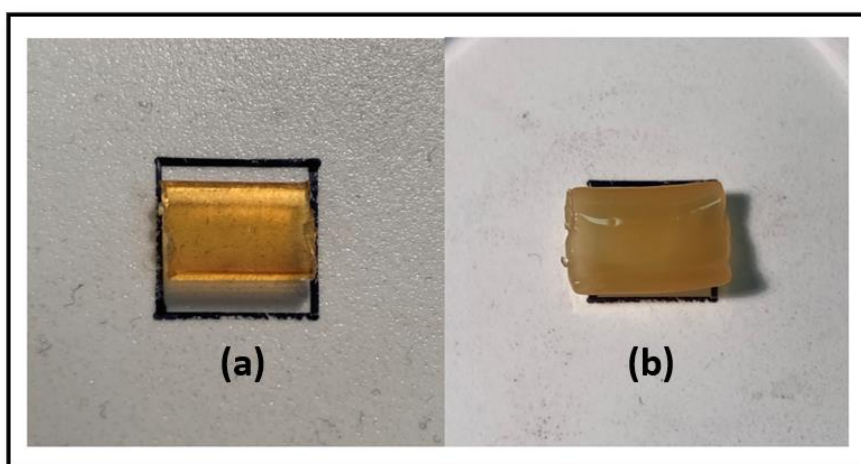


Figura 56: vetrimerò secco (a) e rigonfiato dopo 24 h in toluene anidro (b)

Tabella 12: *gel fraction* e *swelling ratio* del vetrimerò (prove effettuate in toluene anidro)

Campione	<i>Gel fraction</i>	<i>Swelling ratio</i>
Vetrimerò	99%	188%

Dai dati appena riportati si evince un elevato grado di reticolazione e si può anche osservare come il materiale si sia rigonfiato mantenendo la forma. Questi risultati, uniti a quelli derivanti dalla caratterizzazione FT-IR, forniscono una dimostrazione dell'avvenuta reazione tra cardanolo multi-epossidato e DBEDT.

Si è inoltre effettuato un'analisi DSC, in modo da valutare la temperatura di transizione vetrosa e verificare l'eventuale presenza di processi esotermici o endotermici. Il termogramma risultante è rappresentato in Figura 57.

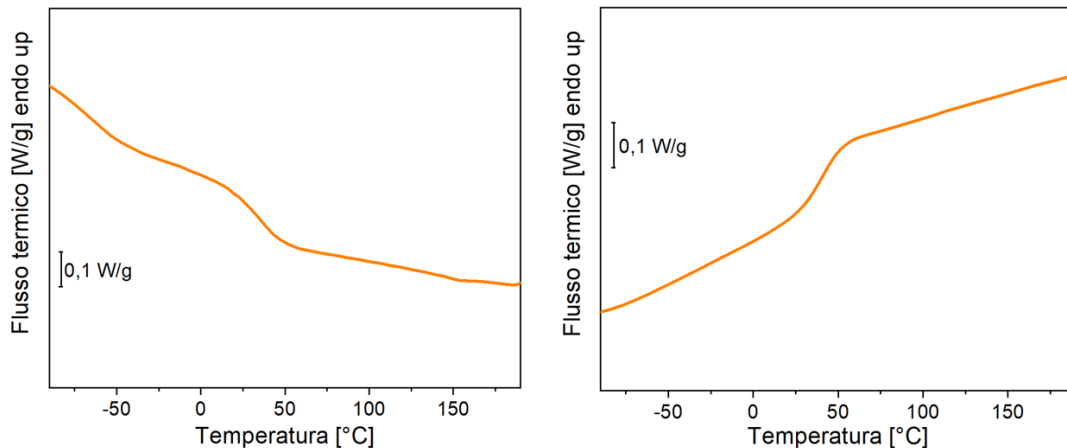


Figura 57: termogramma DSC in rampa di raffreddamento (sx) e in secondo riscaldamento (dx)

Prendendo in riferimento la curva di secondo riscaldamento, la  $T_g$  è osservabile a  $43^\circ\text{C}$ . Non sono riscontrabili, invece, picchi esotermici o endotermici.

Essendo la riciclabilità uno dei vantaggi più importanti che distingue un materiale vetrimerico da un classico termoindurente, si è voluta testare questa proprietà anche per il sistema sviluppato in questo lavoro. A tal proposito, esso è stato frantumato in tanti piccoli pezzi e pressato all'interno di uno stampino rettangolare. La prova è stata condotta sotto una pressione di 3 MPa, piuttosto bassa se comparata con quella normalmente impiegata per sistemi simili [46], [24]. Non essendo a conoscenza della *topology freezing transition temperature* ( $T_v$ ) del nostro sistema, si è deciso di operare a  $120^\circ\text{C}$ , in modo da essere ben al di sopra della  $T_g$  e quasi sicuramente anche sopra  $T_v$ . È importante sottolineare che non sempre la  $T_v$  è superiore alla  $T_g$  del materiale. In letteratura sono riportati esempi di vetrimeri la cui  $T_v$  teorica è stata calcolata a  $-121^\circ\text{C}$  mentre la  $T_g$  risultava quasi a temperatura ambiente. In questi casi, il *network* è intrinsecamente attivo anche a temperatura molto bassa ma per apprezzarne gli effetti bisogna comunque salire sopra la  $T_g$ , altrimenti la mobilità molecolare è altamente limitata e non permette al vetrimero di esplicare le sue proprietà [33]. In Figura 58 è visibile quanto ottenuto dalla prova di riciclo del nostro materiale.

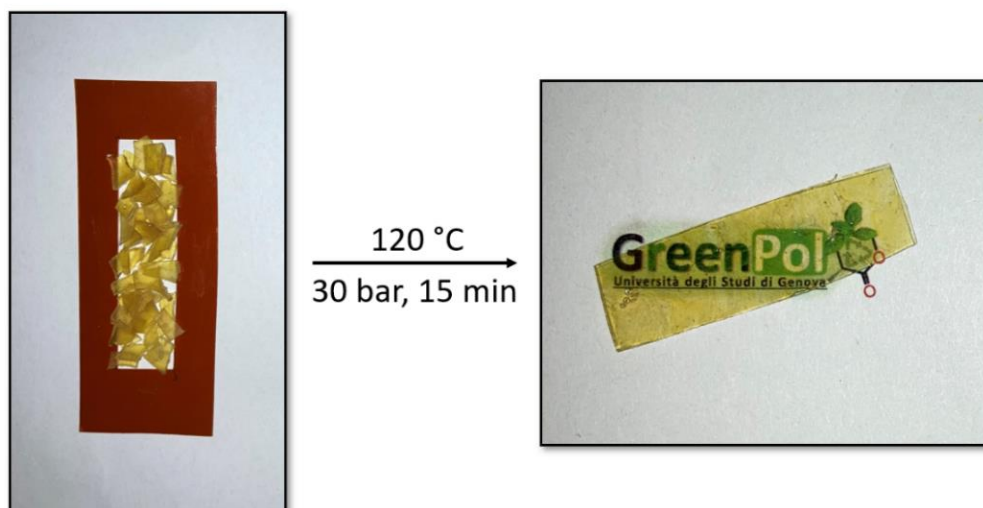


Figura 58: prova di riciclo del materiale in pressa a caldo

Il risultato ottenuto è sicuramente soddisfacente, in quanto il materiale si è completamente rigenerato in soli 15 minuti. Ciò è attribuibile alla presenza dell'estere boronico, il quale rende il sistema dinamico e perciò quasi "fluidico" in tali condizioni. Del resto, questo è il risultato che normalmente sarebbe ottenibile processando un normale termoplastico ma quanto osservato in precedenza dalla *gel fraction* e dagli spettri FT-IR consente di escludere la natura termoplastica del materiale.

Dopodiché, si è voluto analizzare più nel dettaglio se ci fossero delle differenze tra il materiale prima e dopo la rigenerazione. A questo scopo, in Figura 59 viene comparato lo spettro FT-IR del vetrimero prima del riciclo con quello del vetrimero dopo il riciclo. Come si può facilmente osservare, i due spettri risultano pressoché identici e ciò permette di concludere che il trattamento non ha comportato una significativa modifica strutturale del materiale. Per una completa assegnazione dei picchi si rimanda a quanto discusso in Figura 55.

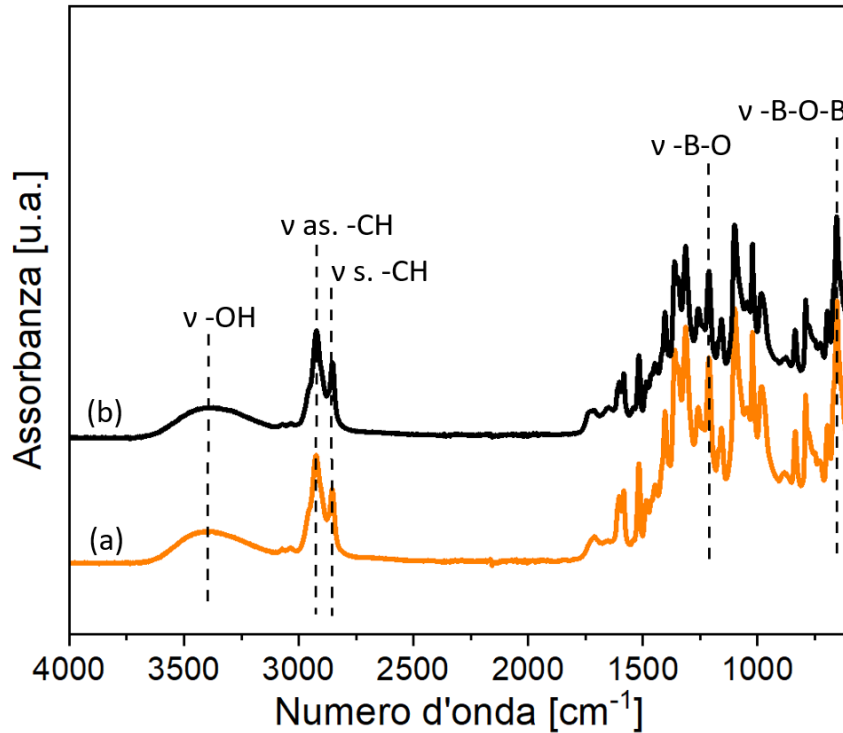


Figura 59: spettro FT-IR del vetrimero prima del riciclo (a) e dopo il riciclo (b)

Allo stesso modo, è possibile comparare i termogrammi TGA del vetrimero prima e dopo il riciclo, in modo da valutare eventuali variazioni nella sua stabilità termica. Essi sono riportati in Figura 60.

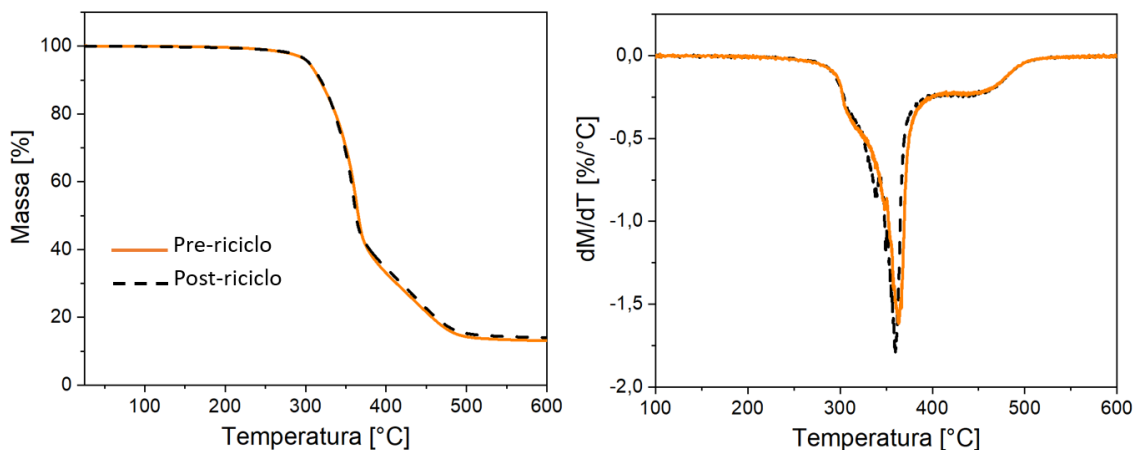


Figura 60: termogrammi TGA (sx) e DTGA (dx) per il vetrimero prima e dopo il riciclo

Per prima cosa, è possibile dedurre che la stabilità termica non è assolutamente compromessa dal riciclo, almeno dopo il primo ciclo. Inoltre, è necessario effettuare qualche ulteriore osservazione. Ad esempio, risulta evidente che il materiale subisce due *step* degradativi, fenomeno che può essere correlato al comportamento termico dei

reagenti di partenza (Figura 61). Il termogramma del vetrimero, infatti, sembra derivare proprio da quelli dei singoli reagenti di partenza. La differenza è che la degradazione del vetrimero ha inizio a temperature piuttosto superiori a quelle dei reagenti iniziali (Tabella 13).

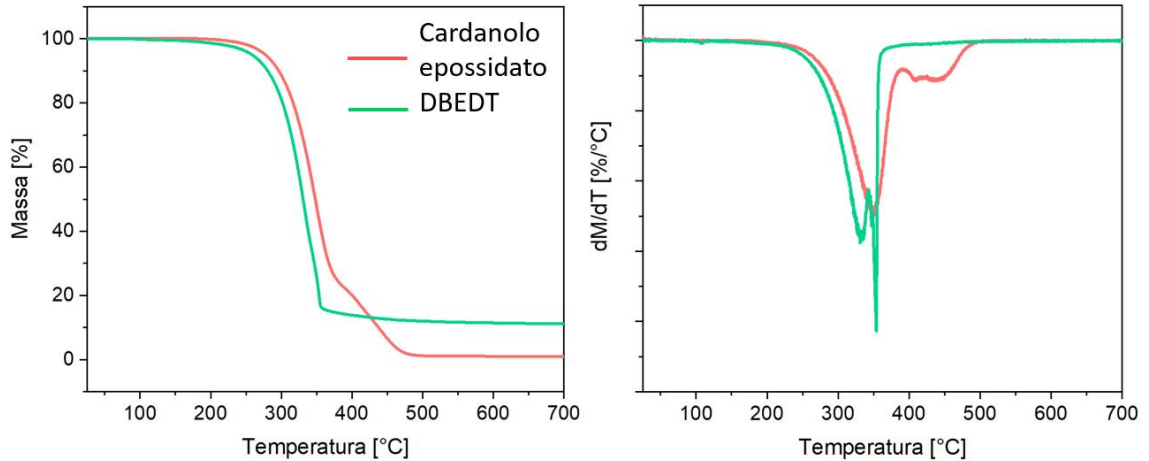


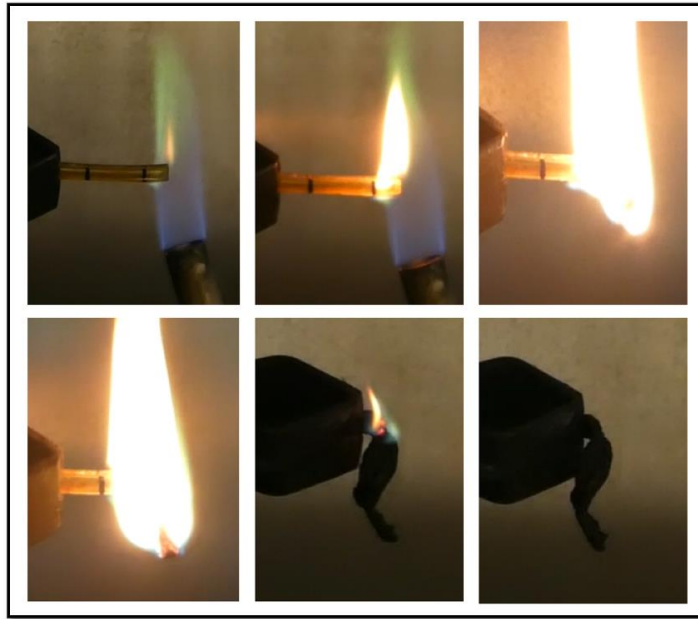
Figura 61: termogrammi TGA (sx) e DTGA (dx) per il cardanolo multi-epossidato e il DBEDT

Tabella 13: temperature caratteristiche deducibili dai termogrammi TGA e DTGA del vetrimero prima e dopo il riciclo

Campione	T onset 5% [°C]	Tv, max 1 [°C]	Tv, max 2 [°C]
Cardanolo multi-epossidato	277	350	439
DBEDT	258	334	354
Vetrimero pre-riciclo	304	364	438
Vetrimero post-riciclo	305	360	438

Un'altra osservazione estremamente interessante è la rilevante percentuale di residuo che rimane al termine del processo (circa 10%), anche a seguito dell'isoterma in ossigeno. Questo effetto è chiaramente da imputare all'estere boronico, come osservabile dalla Figura 61. È stata proprio questa evidenza sperimentale che ha suggerito di caratterizzare il materiale sintetizzato anche in termini di resistenza alla fiamma. D'altra parte, sono riportati in letteratura numerosi esempi di composti a base di boro che trovano applicazione come ritardanti di fiamma per diversi polimeri [51]. Generalmente, infatti, si osserva un aumento della formazione di cenere e l'assenza di gocciolamento [51]. In Figura 62 viene illustrato il comportamento alla fiamma del vetrimero e può essere confrontato con quello di un materiale di riferimento reticolato

ma non dinamico (Figura 63), preparato per reazione tra il cardanolo multi-epossidato e pripol 1006, una miscela di acidi dicarbossilici.



*Figura 62: test alla fiamma del vetrimero contenente l'estere boronico*



*Figura 63: test alla fiamma del materiale di riferimento*

Focalizzando l'attenzione sul vetrimero, si osserva la presenza del boro all'interno della struttura grazie al color verde assunto dalla fiamma nei primi istanti iniziali. Nel complesso, il materiale brucia fino alla pinza di sostegno ma quello che si può evidenziare è la totale assenza di gocciolamento e la presenza di un notevole residuo. È

ipotizzabile che si tratti di carburi di boro ma per una delucidazione più accurata sono necessari studi più approfonditi. Al contrario, nel campione di riferimento, è visibile un significativo gocciolamento e la totale scomparsa del materiale.

Un'altra importante caratteristica di un vetrimero è la capacità di auto-ripararsi in caso di danneggiamento, qualora venga portato sopra la sua  $T_v$ . Di conseguenza, si è voluta verificare questa proprietà anche per il materiale da noi preparato. La prova è stata eseguita imponendo un taglio sulla sua superficie e monitorando l'evoluzione della fessura in rampa di temperatura ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), mediante microscopio ottico. In Figura 64 si riportano alcune immagini scattate a tempi diversi, accompagnate da un andamento grafico della dimensione della fessura nel tempo.

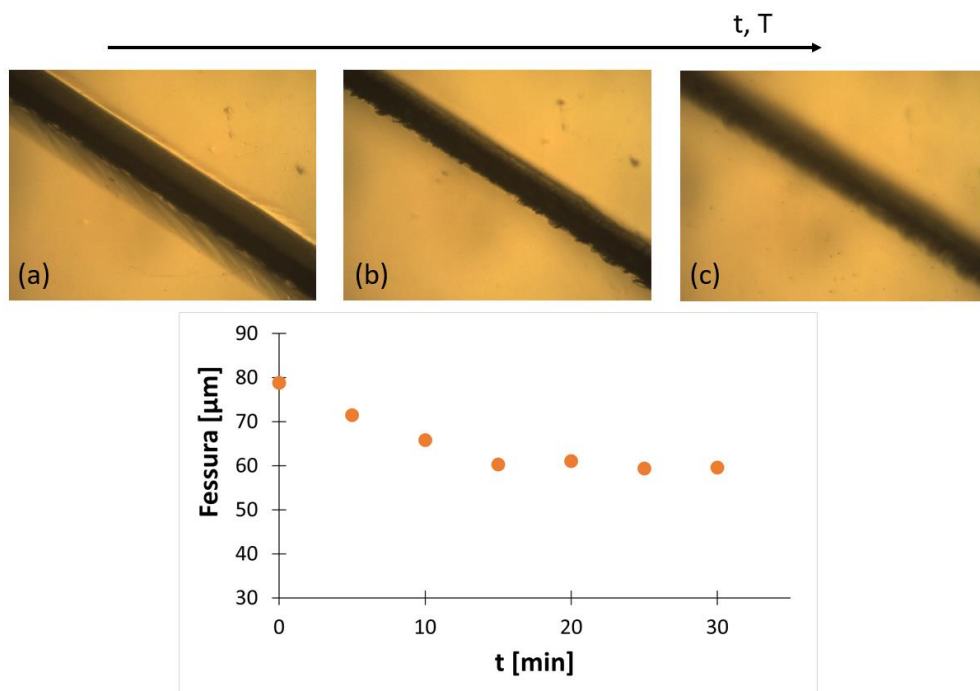


Figura 64: foto scattate al microscopio ottico: inizio,  $30^\circ\text{C}$  (a)-15 minuti,  $105^\circ\text{C}$  (b)-34 minuti,  $200^\circ\text{C}$  (c). Rappresentazione grafica della risaldata nel tempo

Nonostante non vengano riportate tutte le foto scattate nel corso della prova, si possono comunque fare alcune considerazioni, analizzando le immagini riportate in figura. Nei primi 15 minuti si può osservare una diminuzione quasi lineare della dimensione della fessura imposta. Dopodiché, essa sembrerebbe assestarsi ad un valore costante, di circa  $60\ \mu\text{m}$ . Non si è quindi raggiunta una completa risaldata del materiale ma occorre considerare che la prova è stata realizzata per un tempo complessivo molto inferiore rispetto a quello impiegato da vetrimeri simili per

completare il *self-healing* [33]. È anche ipotizzabile che il metodo di osservazione non sia del tutto corretto e che risultati più accurati possano essere ricavati utilizzando un più specifico profilometro ottico, per monitorare la risaldatura anche in profondità. Ad ogni modo, se si considera che si è effettivamente osservata una diminuzione della fessura dopo soli 5 minuti, questo significa che il *self-healing* ha già luogo ad una temperatura compresa tra 30°C e 55°C, suggerendo una  $T_v$  del materiale vicina o inferiore alla  $T_g$ . Per provare a confermare l'ipotesi di una  $T_v$  molto più bassa rispetto ai 120°C utilizzati nella prova di riciclo, si è investigata la memoria di forma del materiale. Nello specifico, l'idea è stata quella di deformare un provino di vetrimero ad una temperatura di 75°C per 30 minuti, in modo da essere sicuramente al di sopra della sua  $T_g$ . Subito dopo si è raffreddato velocemente in *freezer* per fissare la nuova forma. Infine, il provino deformato è stato riportato a 75°C, per altri 30 minuti. Teoricamente, se una nuova forma viene imposta al di sopra della  $T_g$  ma non della  $T_v$ , tale forma non rappresenta una condizione di equilibrio perché l'effetto è associato solamente al rapido raffreddamento sotto  $T_g$ . Quando il materiale viene riportato al di sopra della  $T_g$  tenderà a riassumere la forma originale. Al contrario, se la nuova forma viene imposta al di sopra della *topology freezing transition temperature* e per un tempo sufficiente, il materiale fisserà questa nuova forma come quella di equilibrio. Ciò si verifica proprio grazie alla dinamicità del *network*, caratteristica del vetrimero in opportune condizioni. In Figura 65 si riporta il risultato di questa prova.

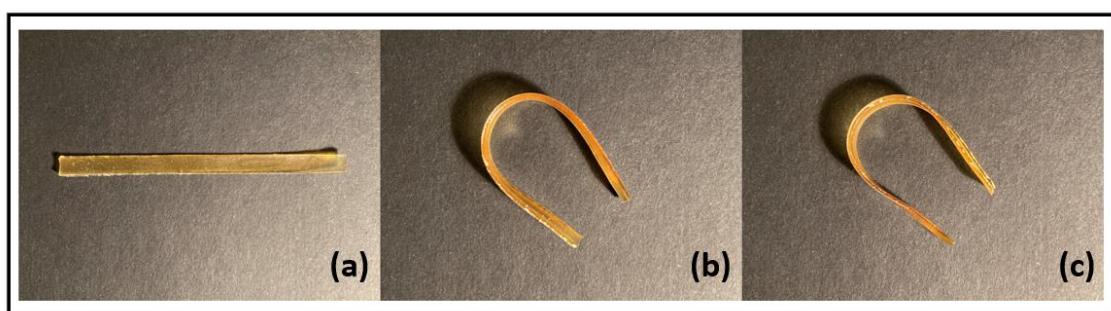


Figura 65: *shape memory del vetrimero: forma iniziale (a), forma imposta a 75°C per 30 minuti e successivo raffreddamento rapido (b), forma del provino dopo altri 30 minuti a 75°C (c)*

Si può osservare che riportando il provino sopra la  $T_g$  (c) esso non riassume la forma originale (a) ma mantiene quella impostata (b). Questa può essere una conferma della  $T_v$  molto più bassa di quanto ci si aspettasse inizialmente.



Per concludere, si è voluto valutare il tempo di rilassamento del materiale a diverse temperature. In questo modo è stato anche possibile calcolare l'energia di attivazione del processo di scambio dinamico dei legami. Infatti, ricordando l'equazione tipo Arrhenius descritta nella sezione introduttiva del lavoro di tesi (Equazione 1), è possibile linearizzarla e ottenere l'Equazione 5:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \left(\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} \quad (\text{equazione 5})$$

In Figura 66 viene quindi riportato l'andamento del modulo di rilassamento  $G(t)$ , corrispondente al rapporto tra lo sforzo di taglio misurato e la deformazione applicata, normalizzato rispetto al modulo iniziale  $G(t)_0$ , in funzione del tempo e per diverse temperature. Queste misure sono state effettuate presso il Politecnico di Torino. La stessa figura riporta anche la costruzione grafica per la determinazione dell'energia di attivazione.

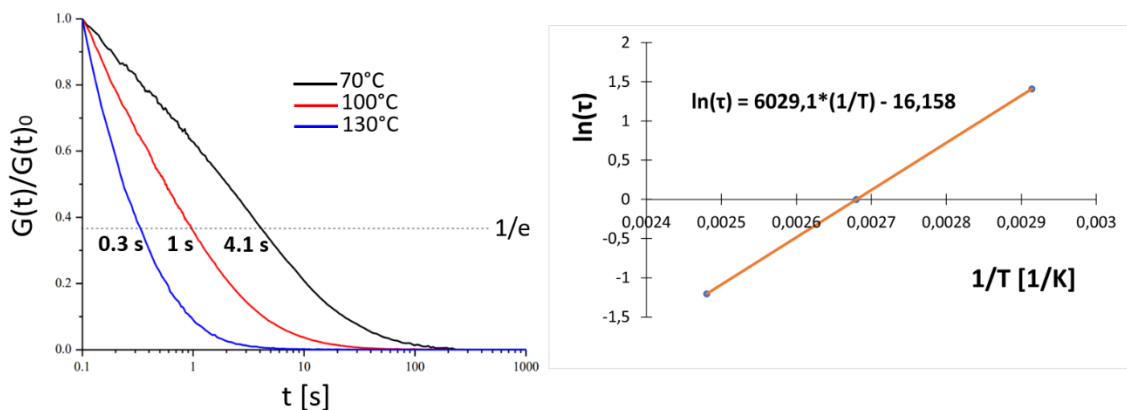


Figura 66: determinazione del tempo di rilassamento a diverse temperature (sx) e rappresentazione grafica dei tempi di rilassamento in funzione dell'inverso della temperatura (dx)

Il tempo di rilassamento è definito come il tempo al quale il modulo  $G(t)$  decade di un valore  $1/e$  rispetto al valore iniziale. È possibile osservare che lo sforzo inizia a cedere immediatamente a tutte le temperature testate, risultando in un tempo di rilassamento molto piccolo e decrescente con l'aumentare della temperatura. Anche a 70°C si ha un rilassamento velocissimo e questa potrebbe essere un'ulteriore conferma dell'elevata cinetica di scambio dell'estere boronico, già attivo a tale temperatura. Dalla pendenza della retta ricavata dall'applicazione dell'Equazione 5, si è calcolata un'energia di

attivazione pari a 50 KJ/mol. Bisogna tenere presente che la retta è stata costruita con i pochi punti a disposizione e perciò, il valore ottenuto, potrebbe non essere del tutto accurato. Nonostante ciò, esso sembrerebbe perfettamente in linea con i valori ottenuti per altri vetrimeri a base di esteri boronici [32], [33], [46].

Quanto discusso in questa parte del lavoro di tesi fornisce senza ombra di dubbio un'ottima base per eseguire studi futuri più accurati e che possano confermare il comportamento vetrimerico del materiale sintetizzato. Ciascuna prova eseguita, infatti, ha fornito delle buone indicazioni ma è necessario investigare più approfonditamente per comprendere appieno le sue proprietà. Per esempio, si effettueranno certamente delle prove reologiche e dinamico-meccaniche, in modo da studiare il comportamento del materiale quando sottoposto ad una *frequency sweep* e ad una rampa di temperatura a frequenza e ampiezza di deformazione costanti. Inoltre, si potrebbero effettuare delle prove di dilatomatria per valutare più accuratamente la  $T_v$ .

## 5. Conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato lo sviluppo di nuove formulazioni a base di derivati del cardanolo, un costituente dell'olio presente nei gusci degli anacardi, noto come *cashew nutshell liquid*.

Nella prima parte del lavoro è stata messa a punto la sintesi di alcuni poliesteri 100% *bio-based* mediante polimerizzazione a stadi tra un derivato alcolico del cardanolo (cardanolo-diolo) e due diesteri, il dimetilsuccinato (DMS) e il dimetiladipato (DMA). L'obiettivo è stato quello di realizzare un processo il più possibile *green* e perciò è stato comparando l'effetto della catalisi enzimatica ad opera dell'enzima CaLB con quello di un catalizzatore tradizionale, come il butossido di titanio. Per lo stesso motivo è stato anche valutato l'utilizzo del metiltetraidrofurano (MeTHF), un solvente derivante da biomassa, come solvente di *workup* al posto del più comune tetraidrofurano (THF). Da misure spettroscopiche, termiche e GPC è stato dimostrato che la catalisi enzimatica e il recupero del polimero con MeTHF permettono di ottenere poliesteri caratterizzati da una massa molecolare media numerica compresa tra 1800 g/mol e 2800 g/mol e con una  $T_g$  tra  $-43^\circ\text{C}$  e  $-58^\circ\text{C}$ . La catalisi classica ha condotto ad un polimero con massa molecolare superiore ma l'evidenza di reazioni parassite durante la polimerizzazione e l'impossibilità di separare il catalizzatore non la rende un metodo vantaggioso, specialmente quando il polimero viene poi impiegato come additivo. Si è valutato anche l'effetto del tempo di reazione e il risultato è stato un aumento di massa molecolare passando da 12 h a 24 h, come ci si può aspettare da una polimerizzazione a stadi. I polimeri preparati sono poi stati testati come potenziali plastificanti per acido polilattico (PLA), preparando dei *blends* in assenza di agente compatibilizzante. Da misure DSC è stata osservata la diminuzione della  $T_g$  del PLA all'aumentare della concentrazione di additivo e l'effetto più significativo è stato dato da una concentrazione del 10% w/w del polimero derivante da DMA, il quale ha ridotto la  $T_g$  di quasi  $10^\circ\text{C}$ . Una tendenza simile è stata osservata nelle prove meccaniche, dove si è arrivati ad una deformazione a rottura otto volte superiore rispetto al PLA puro, in presenza dello stesso additivo. Infine, l'aggiunta di questi poliesteri non ha compromesso la biodegradazione enzimatica del PLA, che è addirittura risultata accelerata.

Nella seconda parte del lavoro è stato sintetizzato un vetrimero *bio-based* mediante reazione “click” tra un derivato epossidato del cardanolo (cardanolo multi-epossidato) e 2,2'-(1,4-fenilene)-bis(4-mercaptano-1,3,2-diossaborolano), un estere boronico noto anche come DBEDT. La reticolazione del materiale, promossa da un processo di *curing* per 24 h a 150°C, è stata confermata da misure spettroscopiche e di *gel-fraction*. Prove di riciclabilità, *self-healing* e memoria di forma hanno fornito una buona indicazione sull'effettivo comportamento vetrimerico del materiale, spiegabile dalla presenza dell'estere boronico che, sotto opportuno stimolo esterno, dovrebbe garantire lo scambio dinamico dei legami mediante transesterificazione e reazione di metatesi. Da misure di rilassamento è stata anche stimata l'energia di attivazione del processo di scambio dinamico, che è risultata essere pari a 50 KJ/mol, perfettamente in linea con quanto riportato in letteratura per vetrimeri basati su esteri boronici. Inoltre, il materiale preparato ha mostrato un caratteristico comportamento alla fiamma, bruciando ma senza alcun gocciolamento e lasciando un'importante quantità di residuo. Nonostante i risultati ottenuti siano solo preliminari, è importante sottolineare che la ricerca svolta durante la tesi fornisce una buona base per proseguire studi futuri, che avranno l'obiettivo di investigare più approfonditamente il comportamento del vetrimero, stimare la sua *topology freezing transition temperature*, l'effetto dell'umidità sulle sue proprietà e valutare la sua biodegradabilità.

## 6. Bibliografia

- [1] Puchot L. *Cardanol: a bio-based building block for new sustainable and functional materials*. Tesi di dottorato, Ecole Doctorale Science et Ingénierie De l'Université de Cergy-Pontoise, 2016.
- [2] Voirin C.; Caillol S.; Sadavarte N.; Tawade B.; Boutevin B; Wadgaonkar P. *Functionalization of cardanol: towards biobased polymers and additives*. *Polymer chemistry*, 2014, **5**, 3142-3162.
- [3] Lubi M. C.; Thachil E. T. *Cashew nut shell liquid (CNSL)-a versatile monomer for polymer synthesis*. *Designed Monomers and Polymers*, 2000, **3**, 123-153.
- [4] Balachandran V. S.; Jadhav S. R.; Vemula P. K.; John G. *Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials*. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 427-438.
- [5] Tyman J. H. P.; Wilczynski D.; Kashani M. A. *Compositional studies on technical cashew nutshell liquid (cns) by chromatography and mass spectroscopy*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1978, **55**, 663-668.
- [6] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cardanol>.
- [7] Unnikrishnan K. P.; Thachil E. T. *Synthesis and characterization of cardanol-based epoxy systems*. *Designed Monomers and Polymers*, 2008, **11**, 593-607.
- [8] Kim Y. H.; An E. S.; Park S. Y.; Song B. K. *Enzymatic epoxidation and polymerization of cardanol obtained from renewable resource and curing of epoxide-containing polycardanol*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2007, **45**, 39-44.
- [9] Chen J.; Liu Z.; Jiang J.; Nie X.; Zhou Y. Murray R. E. *A novel biobased plasticizer of epoxidized cardanol glycidyl ether: synthesis and application in soft poly(vinyl chloride) films*. *RSC Advances*, 2015, **5**, 56171-56180.
- [10] Odinkov V.N. *Controlled ozonolysis of alkenes*. *Sustainable Development*, 2008, **16**, 729-735.

- [11] Graham M. B.; Tyman H. P. *Ozonization of phenols from anacardium occidentale (cashew)*. Journal of the American Oil Chemist's Society, 2002, **79**, 725-732.
- [12] Rodrigues F. H. A.; Souza J. R. R.; Franca F. C. F.; Ricardo N.; Feitosa J. P. A. *E-Polymers*, 2006, **81**, 1618–7229.
- [13] Manjula S.; Kumar V. G.; Pillai C. K. S. *Kinetics and mechanism of oligomerization of cardanol using acid catalysts*. Journal of Applied Polymer Science, 1992, **45**, 309–315.
- [14] Neuse E. W.; Van Schalkwijk J. D. *Cardanol derivatives as PVC plasticizers. II. plasticizer evaluation*. Journal of Applied Polymer Science, 1977, **21**, 3023-3033.
- [15] Greco A.; Brunetti D.; Renna G.; Mele G.; Maffezzoli A. *Plasticizer for poly(vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material*. Polymer Degradation and Stability, 2010, **95**, 2169-2174.
- [16] Calò E.; Greco A.; Maffezzoli A. *Effects of diffusion of a naturally-derived plasticizer from soft PVC*. Polymer Degradation and Stability, 2011, **96**, 784-789.
- [17] Ghatge N. D.; Vaidya S. V. *Plasticizer extenders for PVC*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1975, **43**, 1-10.
- [18] K. Prabhakaran K.; Narayanan A.; Pavithran C. *Cardanol as a dispersant plasticizer for an alumina/toluene tape casting slip*. Journal of the European Ceramic Society, 2001, **21**, 2873–2878.
- [19] Menon A. R. R.; Pillai C. K. S.; Nando G. B. *Vulcanization of natural rubber modified with cashew nut shell liquid and its phosphorylated derivative-a comparative study*. Polymer, 1998, **39**, 4033-4036.
- [20] Menon A. R. R.; Pillai C. K. S. *Processability characteristics and thermal stability of blends of LDPE and EVA copolymer modified with phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer*. Iranian Polymer Journal, 2002, **11**, 85-91.
- [21] Kanehashi S.; Yokoyama K.; Masuda R.; Kidesaki T.; Nagai K.; Miyakoshi T. *Preparation and characterization of cardanol-based epoxy resin for coating at room temperature curing*. Journal of Applied Polymer Science, 2013, **130**, 2468-2478.

- [22] Misra A.; Pandey G. *Kinetics of alkaline-catalyzed cardanol-formaldehyde reaction*. *J. Journal of Applied Polymer Science*, 1984, **29**, 361-372.
- [23] Trejo-Machin A.; Puchot L.; Verge P. *A cardanol-based polybenzoxazine vitrimer: recycling, reshaping and reversible adhesion*. *Polymer Chemistry*, 2020, **11**, 7026-7034.
- [24] Ke Y.; Yang X.; Chen Q.; Xue J.; Song Z.; Zhang Y.; Madbouly S. A.; Luo Y.; Li M.; Wang Q.; Zhang C. *Recyclable and fluorescent epoxy polymer networks from cardanol via solvent-free epoxy-thiol chemistry*. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, **3**, 3082-3092.
- [25] Lucherelli M. A.; Duval A.; Avérous L. *Biobased vitrimers: towards sustainable and adaptable performing polymer materials*. *Progress in Polymer Science*, 2022, **127**, 101515.
- [26] Brunsveld L.; Folmer B. J. B.; Meijer E. W.; Sijbesma R. P. *Supramolecular polymers*. *Chemical Reviews*, 2001, **101**, 4071–4097.
- [27] Hayashi M. *Implantation of recyclability and healability into cross-linked commercial polymers by applying the vitrimer concept*. *Polymers*, 2020, **12**, 1322.
- [28] Gosecki M.; Gosecka M. *Boronic acid esters and anhydrates as dynamic cross-links in vitrimers*. *Polymers*, 2022, **14**, 842.
- [29] Scheutz G. M.; Lessard J. J.; Sims M. B.; Sumerlin B. S. *Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**, 16181–16196.
- [30] Yang Y.; Xu Y.; Ji Y.; Wei Y. *Functional epoxy vitrimers and composites*. *Progress in Materials Science*, 2021, **120**, 100710.
- [31] Han J.; Liu T.; Hao C.; Zhang S.; Guo B.; Zhang J. *A catalyst-free epoxy vitrimer system based on multifunctional hyperbranched polymer*. *Macromolecules*, 2018, **51**, 6789-6799.
- [32] Hayashi M.; Katayama A. *Preparation of colorless, highly transparent, epoxy-based vitrimers by the thiol-epoxy click reaction and evaluation of their shape-memory properties*. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, **2**, 2452-2457.

- [33] Zych A.; Tellers J.; Bertolacci L.; Ceseracciu L.; Marini L.; Mancini G.; Athanassiou A. *Biobased, biodegradable, self-healing boronic ester vitrimers from epoxidized soybean oil acrylate*. ACS Applied Polymer Materials, 2021, 3, 1135-1144.
- [34] Liu T.; Hao C.; Zhang S.; Yang X.; Wang L.; Han J.; Li Y.; Xin J.; Zhang J. *A self-healable high glass transition temperature bioepoxy material based on vitrimer chemistry*. Macromolecules, 2018, **51**, 5577-5585.
- [35] Yang X.; Guo L.; Xu X.; Shang S.; Liu H. *A fully bio-based epoxy vitrimer: self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange*. Materials and Design, 2020, **186**, 108248.
- [36] Weinberger S.; Pellis A.; Comerford J. W.; Farmer T. J.; Guebitz G. M. *Efficient physisorption of Candida Antarctica Lipase B on polypropylene beads and application for polyester synthesis*. Catalysts, 2018, **8**, 9.
- [37] Farmer T. J.; Castle R. L.; Clark J. H. Macquarrie D. J. *Synthesis of unsaturated polyester resins from various bio-derived platform molecules*. International Journal of Molecular Sciences, 2015, **16**, 14912-14932.
- [38] Tran T.; Di Mauro C.; Graillot A.; Mija A. *Chemical Reactivity and the Influence of Initiators on the Epoxidized Vegetable Oil/Dicarboxylic Acid System*. Macromolecules, 2020, **53**, 2526-2538.
- [39] Terzopoulou Z.; Karakatsianopoulou E.; Kasmi N.; Majdoub M.; Papageorgiou G. Z.; Bikiaris D. N. *Effect of catalyst type on recyclability and decomposition mechanism of poly(ethylene furanoate) biobased polyester*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, **126**, 357–370.
- [40] Pellis A.; Comerford J. W.; Maneffa A. J.; Sipponen M. H.; Clark J. H.; Farmer T. J. *Elucidating enzymatic polymerisations: chain-length selectivity of Candida Antarctica Lipase B towards various aliphatic diols and dicarboxylic acid diesters*. European Polymer Journal, 2018, **106**, 79-84.
- [41] Pellis A.; Weinberger S.; Gigli M.; Guebitz G. M.; Farmer T. J. *Enzymatic synthesis of biobased polyesters utilizing aromatic diols as the rigid component*. European Polymer Journal, 2020, **130**, 109680.



- [42] Persenaire O.; Alexandre M.; Degée P.; Dubois P. *Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)*. *Biomacromolecules*, 2001, **2**, 288–294.
- [43] Damonte G.; Barsanti B.; Pellis A.; Guebitz G. M.; Monticelli O. *On the effective application of star-shaped polycaprolactones with different end functionalities to improve the properties of polylactic acid blend films*. *European Polymer Journal*, 2022, **176**, 111402.
- [44] Ibrahim N.; Wahab M. K. A.; Uylan D. N.; Ismail H. *Physical and degradation properties of polylactic acid and thermoplastic starch blends - Effect of citric acid treatment on starch structures*. *BioResources*, 2017, **12**, 3076–3087.
- [45] Nguyen H. L.; Bechtold T.; Fabbri F.; Pellis A.; Guebitz G. M.; Pham T. *Characterisation of enzyme catalysed hydrolysis stage of poly(lactic acid) fibre surface by nanoscale thermal analysis: new mechanistic insight*. *Materials and Design*, 2022, **219**, 110810.
- [46] Li C.; Chen Y.; Zeng Y.; Wu Y.; Liu W.; Qiu R. *Strong and recyclable soybean oil-based epoxy adhesives based on dynamic borate*. *European Polymer Journal*, 2022, **162**, 110923.
- [47] Röttger M.; Domenech T.; van der Weegen R.; Breuillac A.; Nicolaÿ R.; Leibler L. *High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis*. *Science*, 2017, **356**, 62-65.
- [48] Cromwell O. R.; Chung J.; Guan Z. *Malleable and self-healing covalent polymer networks through tunable dynamic boronic ester bonds*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**, 6492–6495.
- [49] Wulff G.; Lauer M.; Böhnke H. *Rapid proton transfer as cause of an unusually large neighboring group effect*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1984, **23**, 741-742.
- [50] Winne J. M.; Leibler L.; Du Prez F. E. *Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective*. *Polymer Chemistry*, 2019, **10**, 6091.
- [51] Dogan M.; Dogan S. D.; Savas L. A.; Ozcelik G. *Flame retardant effect of boron compounds in polymeric materials*. *Composites Part B*, 2021, **222**, 109088.