



MAURO AGLIETTO, FRANCESCO CIARDELLI  
SPIN-PET SRL, UNIVERSITÀ DI PISA  
FRANCESCA CICOGNA, SERENA COIAI, ELISA PASSAGLIA  
ICCOM-CNR, PISA  
MARCO BERNABÒ, GIAMPIERO SUFFREDINI  
AUSERPOLIMERI SRL, PIAN DI COREGLIA (LU)  
CIARDELLI@SPINPET.IT

# INNESTO DI GRUPPI POLARI SU POLIOLEFINE

*Viene presentata la preparazione di polimeri funzionalizzati delle olefine (etilene e propilene) mediante innesto nel fuso di derivati maleici per via radicalica. Questa reazione semplice permette di produrre compatibilizzanti ed adesivi per materiali complessi, miscele, compositi e nanocompositi eterofasici ove le due fasi interagiscono grazie all'adesione interfacciale.*

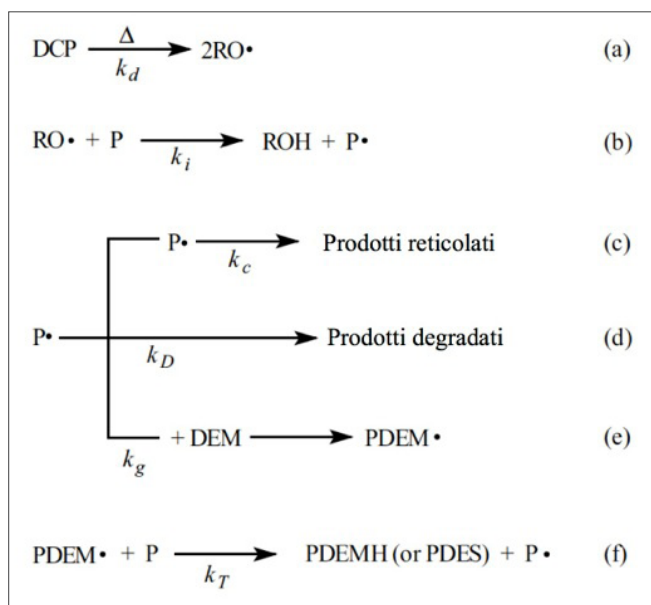
**S**in dalla loro scoperta negli anni Cinquanta grazie al lavoro di Karl Ziegler e Giulio Natta (premi Nobel per la Chimica nel 1963) le poliolefine (PO), polimeri dell'etilene e del propilene, hanno avuto un impatto enorme sulla produzione delle materie plastiche e su molte delle attività umane.

L'evoluzione di questi materiali verso applicazioni sempre più ampie e mirate ha seguito l'iter da omopolimeri (polietilene e polipropilene) a copolimeri, in cui varie olefine sono presenti, per poi passare a sistemi strutturalmente complessi, quali le miscele con altri polimeri (blends) e i compositi, sistemi con PO e carica di vario tipo (vetro, metalli, inorganici), fino ai nanocompositi dove le cariche hanno dimensioni nanometriche.

Nei sistemi eterofasici, quali blends e compositi, è fondamentale la gestione delle proprietà interfacciali per garantire l'adesione tra le diverse fasi, la dispersione e il sinergismo nella determinazione delle proprietà. Molti dei componenti impiegati con le PO differiscono da queste ultime per la diversa polarità. Le PO sono altamente oleofile, idrorepellenti, mentre molti polimeri, inclusi i biopolimeri, le cariche e le nanocariche sono in generale polari ed idrofile.

Disporre quindi di composti capaci di creare un'interfaccia compatibile è apparso necessario per sviluppare nuovi materiali per applicazioni industriali avanzate.

In Italia lo studio fu avviato sia al CNR di Napoli [1, 2] che all'Università di Pisa [3-6] già negli anni Ottanta, studiando l'innesto di anidride maleica (MAH) al polietilene (PE) e al polipropilene (PP), operando nel fuso con iniziatori radicalici secondo una metodologia studiata anche negli USA [7, 8]. L'introduzione di gruppi funzionali polari e reattivi sulle catene poliolefiniche è stata realizzata per la prima volta mediante reazione di innesto di MAH effettuata sul polimero fuso in presenza di perossido [9]. La reazione ha trovato un immediato successo applicativo per la sua semplicità ed economicità e sono stati condotti molti studi sia in laboratori industriali che accademici per la produzione di materiali polimerici innovativi a partire da PO. La reazione viene condotta sul polimero allo stato fluido in un processo caratterizzato da un gradiente crescente di temperatura per realizzare le condizioni reologiche ottimali in dipendenza del peso molecolare, dell'eventuale cristallinità e del relativo punto di fusione. La letteratura scientifica e le applicazioni sono estremamente ampie e sviluppate. In questo articolo si descrive sinteticamente lo sviluppo dalle origini fino alle applicazioni del percorso iniziato all'Università di Pisa e attualmente presente nell'industria e nel mercato grazie ad Auserpolimeri, mentre SPIN-PET Srl, come spin-off dell'Università di Pisa, favorisce il trasferimento industriale di tale tecnologia.



Schema 1 - Schema semplificato del processo di funzionalizzazione radicalica di una PO (P) con dicumil perossido (DCP = ROOR) come iniziatore radicalico e DEM come monomero insaturo funzionalizzante

## Fondamenti e sviluppi del processo

L'elevata temperatura e la presenza di radicali liberi prodotti dalla decomposizione dei perossidi provoca, accanto alla desiderata reazione di innesto del monomero funzionale, tipicamente MAH o suoi derivati esterei come il dietil maleato (DEM), anche indesiderate reazioni secondarie, quali la degradazione e la reticolazione (Schema 1).

Il sistema di reazioni indicato nello Schema 1 può essere opportunamente guidato verso la reazione target di funzionalizzazione attraverso un'accurata scelta dei reagenti e l'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione sulla base della struttura/architettura delle PO e della loro reattività specifica. In particolare, sono stati raccolti dati dettagliati circa l'influenza dei parametri molecolari, in termini di struttura primaria della PO di partenza, tipo e contenuto di perossido, tipo e contenuto di monomero funzionalizzato, così come della temperatura e della durata della reazione [10-13]. Da questi studi è stato ulteriormente evidenziato come la tendenza a degradare aumenti con l'aumentare del contenuto di omosequenze di unità monomeriche derivate da 1-olefine (ad esempio propilene) mentre quella reticolare aumenta con il contenuto di sequenze lineari di unità etileniche. Per ciascun tipo di PO è stato possibile indicare un intervallo di composizioni in alimentazione, riferito al rapporto molare monomero funzionalizzante/perossido, all'interno del quale

la reazione è descrivibile con un semplice modello matematico basato sulla sola reazione di innesto e dove il grado di funzionalizzazione molare (FD) risulta proporzionale alla concentrazione di monomero (DEM) secondo l'equazione:

$$d\text{FD}/dt = k[\text{DEM}]$$

dove  $k$  è una funzione di concentrazione e dissociazione dell'iniziatore ed è inversamente proporzionale alla costante della reazione di termine.

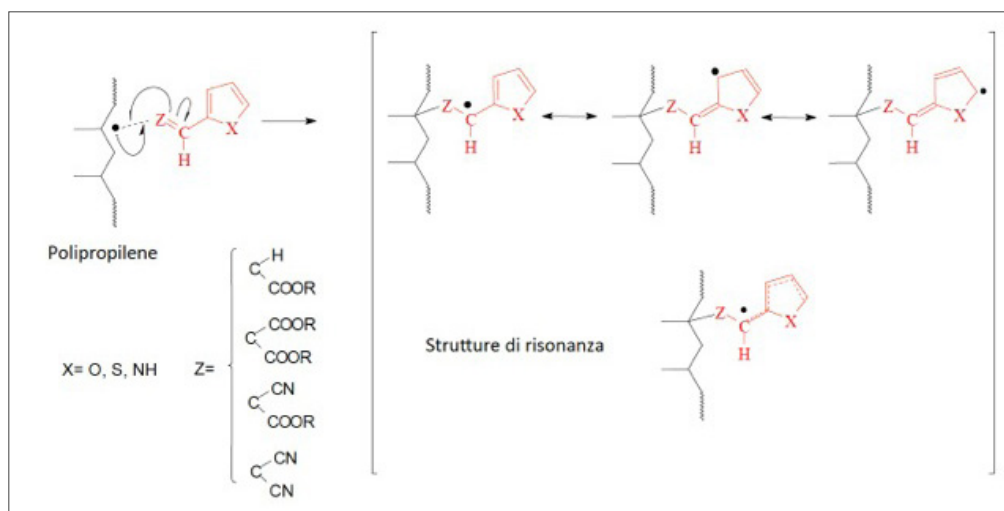
Sulla base del meccanismo di reazione si può dire che il ruolo chiave del processo di funzionalizzazione è svolto dal macroradicalico ed è determinato dalla sua stabilità nelle condizioni di reazione. In questo contesto sono stati da noi sviluppati due diversi tipi di co-agenti in grado di aumentare la stabilità del macroradicalico e di favorirne la reattività verso la reazione di innesto del monomero sulla catena polimerica. Questi sono descrivibili come:

- molecole capaci di reagire rapidamente con i macroradicali primari generando nuovi macroradicali stabilizzati per risonanza (co-agenti insaturi);
- molecole in grado di diminuire efficacemente la concentrazione istantanea di macroradicali attraverso reazioni radicaliche reversibili (co-agenti modificatori di radicali).

Per quanto riguarda le molecole del primo gruppo, all'inizio degli anni Duemila all'Università di Pisa sono stati studiati e brevettati come co-agenti della reazione di funzionalizzazione radicalica delle PO, derivati del furano, del tiofene e del pirrolo. In queste molecole l'anello aromatico etereociclico è



Compatibilizzanti



Schema 2 - Funzionalizzazione del PP con co-agente insaturo

coniugato a un doppio legame, a sua volta sostituito con un gruppo elettron-attrattore (Fig. 1) [14-16]. La struttura chimica di questi co-agenti conferisce un'elevata reattività al doppio legame e determina la stabilizzazione del macroradicale che si forma a seguito del "grafting" sulla PO grazie alla risonanza con l'anello aromatico (Schema 2).

Questo studio è nato con particolare riferimento al processo di funzionalizzazione nel fuso del PP. Infatti, i macroradicali terziari del PP che si formano durante la reazione di funzionalizzazione hanno una marcata tendenza verso la rottura omolitica dei legami C-C in posizione  $\beta$  con formazione di catene a più basso peso molecolare. La reazione di  $\beta$ -scissione del PP è difficilmente controllabile e incide negativamente sulle proprietà reologiche e meccaniche del prodotto funzionalizzato, rendendolo praticamente inutilizzabile come agente compatibilizzante.

Molecole come l'estere butilico dell'acido 2-furfuril acrilico (BFA) o l'analogo estere butilico dell'acido 2-tienil acrilico (BTA) si sono dimostrate particolarmente efficaci nel limitare la reazione secondaria di  $\beta$ -scissione del PP e favorire la funzionalizzazione [17, 18]. Il macroradicale terziario del PP dopo addizione di un co-agente è stabilizzato dalla risonanza con l'anello aromatico e la reazione di trasferimento intra-catena, responsabile dell'elevata incidenza della degradazione durante la funzionalizzazione, risulta inibita, mentre sono possibili reazioni di termine sia per accoppiamento che per disproporzione.

Tra tutte le molecole testate il BFA è risultato particolarmente efficace nella funzionalizzazione del PP promuovendo il "grafting" e limitando le reazioni secondarie. Questa molecola è stata usata da sola

come funzionalizzante ed anche come co-agente in combinazione con MAH. Attraverso un'opportuna selezione del rapporto BFA/MAH e della concentrazione di perossido è possibile preparare una vasta gamma di campioni con grado di funzionalizzazione e struttura modulati. Inoltre, aggiungendo il BFA in rapporto stechiometrico rispetto ai radicali primari del

perossido si ottiene una conversione quasi totale del monomero e il grado di funzionalizzazione cresce linearmente con la concentrazione alimentata [18-20]. È stata, inoltre, di recente proposta una nuova strategia di modifica delle PO sempre di tipo radicalico che si basa sulla reazione di accoppiamento radicalico tra il macroradicale della PO e un radicale nitrossido (nitroxide radical coupling reaction, NRC) (Schema 3).

Mediante reazione NRC sono stati innestati con successo su copolimeri dell'etilene nitrossidi funzionali derivati del 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale (TEMPO), quali, ad esempio, il 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinilossi radicale (HO-TEMPO) e il

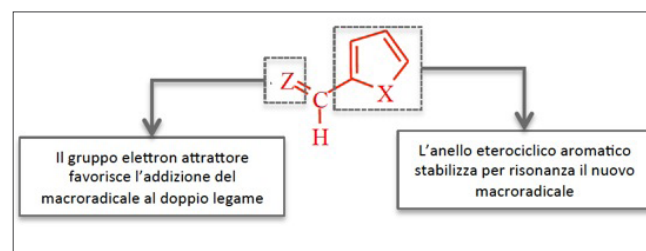
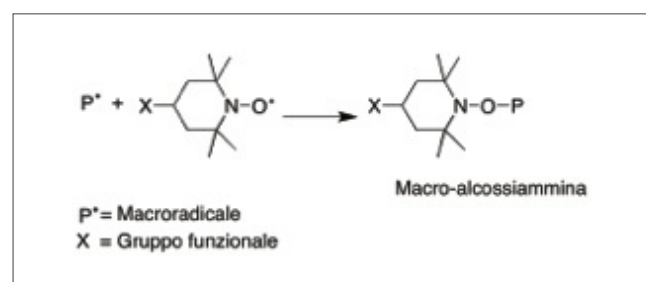


Fig. 1 - Struttura dei co-agenti insaturi



Schema 3 - Schema semplificato di funzionalizzazione radicalica di una PO con un derivato funzionale del TEMPO

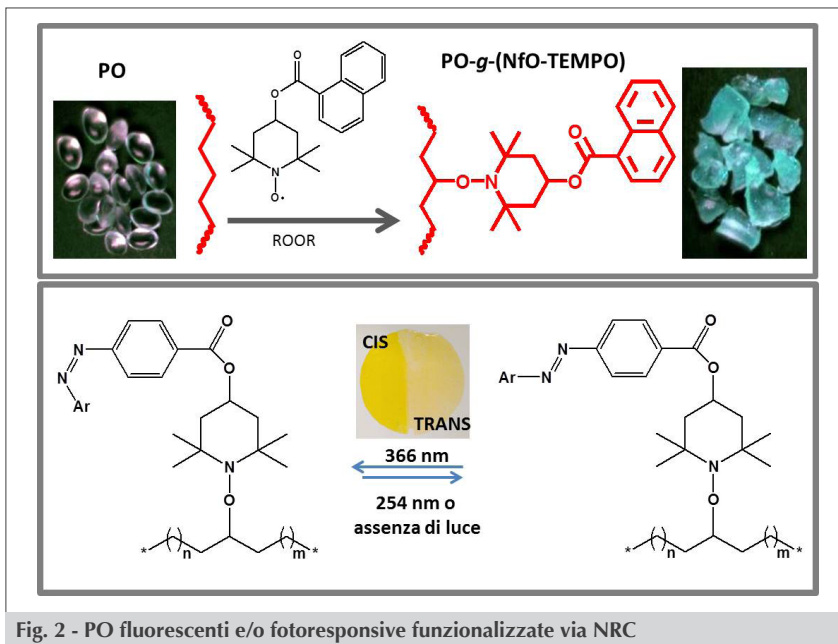


Fig. 2 - PO fluorescent e/o fotoresponsive funzionalizzate via NRC

4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinossi benzoato (BzO-TEMPO) [21, 22]. I risultati dimostrano che il metodo permette di ottenere buoni risultati sia in termini di grado di funzionalizzazione che di controllo delle reazioni secondarie. Infatti, la reazione di accoppiamento macroradical-nitrossido è relativamente veloce, determina l'innesto del gruppo funzionale e contemporaneamente controlla la concentrazione dei macroradicali.

Sfruttando questa reazione e modificando *ad hoc* TEMPO derivati è stato possibile preparare PO fluorescenti, colorati e/o fotoresponsive [23, 24] (Fig. 2), da utilizzare come sensori o come traccianti, così come antiossidanti polimerici che possono rappresentare un'interessante alternativa alla stabilizzazione delle PO con additivi a basso peso molecolare.

### Miscela poliolefiniche in estrusore (reactive blending)

Le PO funzionalizzate agiscono come precursori del compatibilizzante in miscele polimeriche incompatibili e immiscibili come quelle tra PO e polimeri di condensazione (i.e. poliammidi e poliesteri) e svolgono il ruolo di agenti interfacciali/compatibilizzanti in compositi con cariche o nanocariche non adeguatamente disperdibili nella matrice poliolefinica. Nel caso delle miscele l'effetto di compatibilizzazione tra le due fasi polimeriche è connesso con la formazione *in situ* di un copolimero aggraffato a seguito della reazione tra i gruppi funzionali legati alla catena poliolefinica e i gruppi terminali delle ma-

cromolecole del secondo polimero, spesso poliammide o poliesteri. Nel caso delle cariche inorganiche l'interazione/reazione tra il polimero funzionalizzato e gruppi funzionali presenti sulla superficie della carica e/o nanocarga permette di ottenere una migliore distribuzione e dispersione della carica stabilizzando inoltre la morfologia del composito e/o nanocomposito.

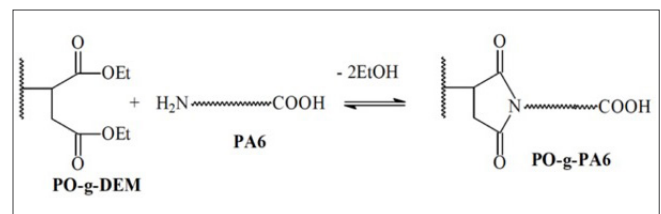
Per quanto riguarda le miscele, nel sistema PO/poliammide la formazione di polimero aggraffato (Schema 4) avviene per reazione tra i gruppi dietilsuccinici legati alla catena della PO e il gruppo amminico terminale della poliammide (PA6) [25, 26].

La formazione del copolimero aggraffato che rappresenta il compatibilizzante della miscela polimerica è stata dimostrata in maniera inequivocabile isolando tale prodotto per estrazione selettiva con acido formico. Il processo di compatibilizzazione può essere monitorato mediante analisi NMR ed evidenziato mediante microscopia SEM della miscela meccanica e della miscela compatibilizzata. Il copolimero appare in grado di realizzare un'interfaccia compatibile tra le due fasi, generando una dispersione intima della poliammide nella PO (PO rinforzata) ovvero della PO nella poliammide che diviene così antiurto.

Questo stesso processo è stato sviluppato per la conversione di poli(etilene tereftalato) (PET) accoppiato con polietilene da riciclo e convertito in PET antiurtizzato per stampaggio ad iniezione (Fig. 3) [27].

### Applicazioni

Le PO funzionalizzate contano oggi numerosi produttori, come Arkema, Dow, BASF, SpecialChem, Lyondell-Basell e altri che hanno in catalogo tali prodotti. Auserpolimeri anche con la collaborazione



Schema 4 - Reazione del gruppo dietil succinato aggraffato alla catena poliolefinica con i gruppi terminali di una poliammide



dell'Università di Pisa e SPIN-PET, si è specializzata nello sviluppo di PO funzionalizzate utili per una serie di applicazioni che traggono profitto dalla coesistenza nella stessa macromolecola di lunghe catene paraffiniche e gruppi funzionali polari e reattivi. Auserpolimeri è dotata di un impianto produttivo caratterizzato da una straordinaria versatilità ed efficienza produttiva e produce una vasta gamma di prodotti funzionalizzati per diverse applicazioni.

#### **Antiurtizzanti**

La gamma "Compoline CO/PA" trova applicazione come antiurtizzante per tecnopolimeri a elevate prestazioni termo-meccaniche come le poliammidi, i poliesteri (PET, PBT) e le leghe PC/ABS, con incremento delle prestazioni anche alle basse temperature (-40 °C). La scelta del grado di "Compoline" e del suo dosaggio permette di modulare le proprietà antiurto in funzione della temperatura di utilizzo e delle proprietà meccaniche richieste dal manufatto finale.

#### **Disperdenti e rigradanti**

I prodotti "Compoline CO/PA" agiscono anche da agenti disperdenti per cariche inorganiche, come le fibre di vetro, durante la fase di compoundazione con il nylon per la produzione di materiali compositi. Taluni gradi di "Compoline CO/PA" fungono anche da lubrificanti e aiuto di processo agendo da veri e propri agenti rigradanti e stabilizzanti del fuso.

#### **Compatibilizzanti**

I "Compoline" sono costituiti da particolari compound di PO funzionalizzate e/o da copolimeri a blocchi. L'utilizzo di questi prodotti permette di processare e allo stesso tempo incrementare notevolmente le proprietà meccaniche di miscele polimeriche a base di PP e PE (eventualmente derivanti dalla filiera del riciclo), di miscele polimeriche contenenti poliesteri (PET, PBT, PLA da riciclo), di gomme di varia natura (EPR, POE, SEBS) e di poliammidi.

#### **Adesivi e promotori di adesione**

La gamma Compoline CO/LA trova applicazione anche nel settore dei sistemi multistrato PO/alluminio. I vantaggi di questi adesivi sono l'elevatissima adesione verso il metallo unita all'elevata

stabilità termica durante e dopo la lavorazione, così come ai cicli di invecchiamento.

#### **Agenti di coupling**

I Compoline incrementano la disperdibilità di micro e nano-cariche all'interno di PE, PP, poliammidi e poliesteri. Sono ottimi additivi per la dispersione di fibre di vetro, filler di origine vegetale come le farine di legno per il settore dei compositi legno-plastica e delle cariche inorganiche nel settore dei cavi anti-fiamma.

#### **Aiuti di processo**

Il "Compoline BioProcess" agisce come agente rigradante di poliesteri biodegradabili, migliorandone la lavorabilità, aumentandone le proprietà meccaniche (allungamento a rottura) e diminuendone la fragilità.

#### **Conclusioni**

La funzionalizzazione radicalica nel fuso delle PO permette l'innesto sulla catena polimerica di un piccolo quantitativo (<1% in moli) di gruppi polari e reattivi che non varia le proprietà generali del materiale, ma è sufficiente a modificarne le caratteristiche di adesione, tingibilità e polarità.

Le PO funzionalizzate trovano impiego in settori applicativi dove è necessario creare un'interfaccia compatibile, come in miscele polimeriche PO/polimero di condensazione e in compositi/nanocompositi a matrice poliolefinica.

Durante la reazione di funzionalizzazione tuttavia

possono avvenire reazioni secondarie indesiderate che provocano una variazione della struttura e del peso molecolare del polimero. La ricerca svolta negli ultimi trent'anni ha evidenziato valide soluzioni a questo problema che variano dalla selezione dei reagenti all'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione in relazione alla struttura della PO.

La reattività dei gruppi funzionali innestati con i gruppi terminali dei polimeri di condensazione porta alla formazione di un polimero ad innesto che agisce da compatibilizzante all'interfaccia in miscele PO/poliammide o PO/poliestere, preparando in questo modo nuovi materiali antiurtizzati con elevate proprietà meccaniche.

## Ringraziamenti

Gli autori esprimono il loro affettuoso ringraziamento ai molti giovani, studenti e ricercatori, che hanno contribuito negli anni allo sviluppo delle basi scientifiche e tecnologiche della reazione qui presentata. Un particolare ringraziamento alla Società Eigmann-Veronelli Spa per avere supportato ed incoraggiato la Collaborazione tra Auserpolimeri ed Università di Pisa e SPIN-PET srl.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Greco *et al.*, *Polym. Proc. Eng.*, 1984, **4**, 253.
- [2] M. Avella *et al.*, Functionalized polyolefins: synthesis and application in blends and composites, in C. Vasile (Ed.), *Handbook of Polyolefins*, 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker, New York, 2000, 723.
- [3] G. Ruggeri *et al.*, *Eur. Polym. J.*, 1983, **19**, 863.
- [4] M. Aglietto *et al.*, *Macromolecules*, 1989, **22**, 1492.
- [5] F. Ciardelli *et al.*, Functionalization of polyolefins in the melt, NATO Science Series, II: Math., Phys. and Chem., 2004, **175**, 47.
- [6] E. Passaglia *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**, 14.
- [7] N.G. Gaylord, M. Mishra, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983, **21**, 23.
- [8] N.G. Gaylord *et al.*, Polymer Modifications, in H.S. Kaufman, J.J. Falcetta (Eds.), *Introduction to Polymer Science and Technology: an SPE Text-book*, Wiley, New York, 1977, 109.
- [9] N.G. Gaylord, M. Mehta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1982, **20**, 481.
- [10] M. Aglietto *et al.*, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1928.
- [11] F. Ciardelli *et al.*, *Macromol. Symp.*, 1998, **129**, 79.
- [12] M. Aglietto *et al.*, *Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.*, 1992, **193**, 179.
- [13] M. Aglietto *et al.*, *Mater. Eng.*, 1993, **4**, 253.
- [14] S. Coiai *et al.*, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8414.
- [15] E. Passaglia *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, 2009, **34**, 911.
- [16] F. Ciardelli *et al.*, A process of controlled radical grafting of a polyolefin, US 2006 148,993 A1. University of Pisa. 2006.
- [17] S. Coiai *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.* 2010, **95**, 298.
- [18] S. Augier *et al.*, *Polymer*, 2006, **47**, 5243.
- [19] F. Ciardelli *et al.*, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc.*, 2006, **47**, 600.
- [20] S. Augier *et al.*, *Polym. Int.*, 2010, **59**, 1499.
- [21] F. Cicogna *et al.*, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 2011, **49**, 781.
- [22] E. Passaglia *et al.*, *Polym. Int.*, 2014, **63**, 12.
- [23] F. Cicogna *et al.*, *React. Funct. Polym.*, 2012, **72**, 695.
- [24] F. Cicogna *et al.*, *Polymer*, 2016, **82**, 366.
- [25] M.B. Coltelli *et al.*, *Macromolecules*, 2006, **39**, 2153.
- [26] F. Ciardelli *et al.*, Procedimento per la produzione di una miscela compatibilizzata di una PO e un polimero polare, *Brev. Ind. TO/2003/A/000477*.
- [27] F. Ciardelli *et al.*, Materiale termoplastico antiurto a base di polimeri di policondensazione e suo metodo di produzione, *Brev. Ind. PI2011A000090*.

### Grafting of Polar Groups on Polyolefins

The functionalization of olefins (ethylene and propylene) polymers by the free radical grafting in the melt of maleic monomers and their use is reported. This simple sustainable reaction provides compatibilizers and adhesives for multiphase materials such as blends, composites and nanocomposites where the two phases work in an interactive way thanks to the realized interfacial adhesion.

