



**Borsa di studio attivata ai sensi di quanto disposto dal D.M. n. 1061 del 10/08/2021**

Titolo del progetto: Sintesi e caratterizzazione di nuovi polimeri riprocessabili e autoriparanti ottenuti da fonti di scarto o rinnovabili

La borsa sarà attivata sul seguente corso di dottorato accreditato per il XXXVII ciclo:  
SCIENZE CHIMICHE

Responsabile scientifico: Francesca Leonelli

Area per la quale si presenta la richiesta: GREEN

Numero di mensilità da svolgere in azienda: 6

Numero di mensilità da svolgere all'estero: 6 presso Polymat, C/O Dr. Haritz Sardon, San Sebastian, Spain

Azienda: Bridgestone Europe NV/SA – Italian Branch, Technical Center Via del Fosso del Salceto, 13/15 - 00128 Rome, Italy.

Progetto di ricerca:

I materiali polimerici hanno accompagnato l'uomo sin dal passato più remoto, per poi rivoluzionarne lo stile di vita ed infine diventare parte integrante e fondamentale della quotidianità di ciascuno di noi. Basti pensare ai diversi oggetti e materiali plastici di uso comune come imballaggi a bolle e pellicole alimentari in polietilene, capsule del caffè e bicchieri in polipropilene, le schiume isolanti e le guarnizioni in poliuretano, i materiali compositi e tanti altri. Ma, se da una parte questi materiali hanno rappresentato e rappresentano tutt'ora «[...] la cosa più importante mai perseguita dalla chimica, poiché capaci di influenzare grandemente la vita quotidiana [1] » (Lord Todd, premio Nobel per la chimica nel 1957), dall'altra presentano gravi criticità a livello ambientale[2-4]. L'inquinamento dovuto alla dispersione nell'ambiente di questi materiali è ormai tristemente noto e, in questo frangente, la persistenza e durezza degli stessi risulta essere uno svantaggio. Infatti, nonostante le materie plastiche di uso più comune siano facilmente riciclabili a livello industriale, al di fuori di questo processo di recupero esse resistono grandemente agli agenti atmosferici, andando quindi ad accumularsi nel suolo o in mare, mentre quelle che effettivamente vengono scalfite dal tempo o da altri fattori ambientali degradano frammentandosi in parti sempre più piccole (il fenomeno delle microplastiche), oppure rilasciando prodotti di degradazione spesso nocivi per l'ecosistema e la salute umana. Inoltre, la natura delle risorse utilizzate per produrre le materie plastiche è prevalentemente non rinnovabile, non "green" e quindi ciò produce con un forte impatto ambientale.

Tutto questo, quindi, sottolinea l'importanza della ricerca di nuove materie plastiche che ovvino alle problematiche di cui sopra. Negli ultimi anni, infatti, sono stati portati avanti numerosi studi con l'obiettivo di sviluppare materiali capaci di coniugare sotto un unico tetto i vantaggi delle due principali classi di materiali polimerici, ovvero i termoplastici ed i termoindurenti, cercando al contempo di superarne tutte le limitazioni intrinseche. Grazie ad una chimica covalente dinamica [5] applicata a sistemi polimerici organici, è stato quindi possibile sviluppare una nuova classe di materiali polimerici chiamata Covalent Adaptable Networks (CANs) [6], caratterizzata dalla presenza di legami covalenti reversibili formanti una reticolazione dinamica capace di rispondere a stimoli esterni per riorganizzare la propria struttura senza perdere o intaccare le proprie caratteristiche termomeccaniche. Questi materiali, a loro volta suddivisibili in due classi principali [7] (CANs associativi e dissociativi) in funzione del meccanismo alla base della reticolazione dinamica, si pongono quindi come ponte tra termoindurenti e termoplastici, andando quindi a costituire l'anello mancante tra questi. Nello specifico, la caratteristica fondamentale di questo tipo di polimeri consiste nella risposta della reticolazione all'applicazione di uno stimolo esterno (quest'ultimo può essere di tipo luminoso/irradiativo, termico, o meccanico): quando applicato, la suddetta reagisce adattando la propria struttura e quindi rompendo i

legami covalenti preesistenti e formandone di nuovi oppure subendo una parziale depolimerizzazione, raggiungendo perciò una situazione di equilibrio dinamico che permette al materiale di fluire come vetro fuso. Tutto ciò è estremamente utile ai fini di riformatura, riparazione e riciclo, poiché, senza perdere del tutto la reticolazione, il polimero diventa malleabile e quindi facilmente riprocessabile. Una volta terminato lo stimolo, infatti, la reticolazione riacquisisce una nuova "staticità" poiché il materiale riequilibra ricreando una situazione analoga a quella iniziale e raggiungendo uno stato stabile.

L'interesse primario di questo progetto è la sintesi di nuovi CANs che risultino quindi riprocessabili. Per effettuare un processo quanto più sostenibile dal punto di vista ambientale si utilizzeranno come composti di partenza materiali di scarto e fonti rinnovabili. Uno dei materiali di partenza sarà ad esempio l'acido oleico che chiude la filiera dell'industria alimentare diventandone uno degli scarti principali (basti pensare agli olii di frittura esausti o alle acque reflue della filiera di produzione dell'olio d'oliva), ed è allo stesso tempo anche facilmente ottenibile da fonti naturali e quindi rinnovabili [8,9]. Utilizzarlo come nuova risorsa per una sintesi polimerica potrebbe alleggerire l'impatto sull'ambiente e rendere tutto il processo più sostenibile facendolo rientrare nell'ambito della cosiddetta economia circolare.

Si cercherà quindi di ottenere diversi materiali con differenti temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ) per ogni composto di partenza (differenti composti carboniosi insaturi), in maniera da avere più campioni con differenti proprietà, ma accomunati dalla dinamicità della relativa reticolazione che potrà essere a base di ponti disolfuro, tris(n-amminoalchil)ammina, tris(namminoalchil)borato, ecc. Si procederà quindi a caratterizzare in maniera completa ogni polimero ottenuto. A partire dall'analisi spettroscopica di risonanza magnetica nucleare (NMR) ed infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) dei monomeri ottenuti, si determineranno i pesi molecolari medi dei campioni ed i gradi di reticolazione. Inoltre, verranno indagate le proprietà termiche, mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), termogravimetria (TGA), meccaniche, tramite analisi dinamomeccaniche (DMA) e stress-strain. I risultati così ottenuti saranno quindi utilizzati per determinare quale materiale, tra quelli polimerizzati, presenta le migliori proprietà termomeccaniche in ottica di possibili applicazioni industriali e non solo.

Lo scopo di questo progetto consiste quindi nel sintetizzare a partire da fonti rinnovabili materiali polimerici caratterizzati da una reticolazione dinamica capace di rispondere a stimoli esterni senza perdere le proprie qualità termomeccaniche e caratterizzati da proprietà di notevole interesse applicativo con il fine di ottenere innovative materie plastiche a basso impatto ambientale e capaci di porsi come valida alternativa a quelle preesistenti e di uso comune.

[1] Todd, Lord & Todd, R. A. Lord Todd: The state of chemistry. *Chem. Eng. News* 58, 28–33 (1980).

[2] Ryberg, M. W., Hauschild, M. Z., Wang, F., Averous-Monnery, S. & Laurent, A. Global environmental losses of plastics across their value chains. *Resour. Conserv. Recycl.* 151, (2019).

[3] Monteiro, R. C. P., Ivar do Sul, J. A. & Costa, M. F. Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution* 238 (2018).

[4] Chae, Y. & An, Y. J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution* 240 (2018).

[5] McBride, M. K. et al. Enabling applications of covalent adaptable networks. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 10, 175–198 (2019).

[6] Kloxin, C. J., Scott, T. F., Adzima, B. J. & Bowman, C. N. Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules* 43 (2010).

[7] Kloxin, C. J. & Bowman, C. N. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems. *Chem. Soc. Rev.* 42, (2013).

[8] Chu, Y. H. & Kung, Y. L. A study on vegetable oil blends. *Food Chem.* 62, (1998).

[9] Moore, K. M. & Knauft, D. A. The inheritance of high oleic acid in peanut. *J. Hered.* 80, (1989).

Titolo del progetto (inglese): Synthesis and characterization of new reprocessable and self-healing polymers obtained from waste or renewable sources

Progetto di ricerca (inglese):

Polymeric materials have accompanied man since the most remote past, to then revolutionize his lifestyle and finally become an integral and fundamental part of the daily life of each of us. Just think of the different objects and plastic materials in common use such as bubble packaging and polyethylene food films, coffee capsules and polypropylene cups, insulating foams and polyurethane gaskets, composite materials and many others. But, while these materials have represented and still represent "[...] the most important thing ever pursued by chemistry, as they are capable of greatly influencing daily life [1]" (Lord Todd, 1957 Nobel Prize in Chemistry), on the other hand, they present serious environmental problems [2-4]. The pollution due to dispersion in the environment of these materials is now sadly known and the persistence and durability of the same turns out to be a disadvantage. In fact, although the most commonly used plastic materials are easily recyclable at industrial level, outside of this recovery process they are highly resistant to atmospheric agents, thus going to accumulate in the soil or in the sea, while those that are actually scratched by time or other environmental factors they degrade by fragmenting into smaller and smaller parts (the phenomenon of microplastics), or by releasing degradation products that are often harmful to the ecosystem and human health. Furthermore, the nature of the resources used to produce plastics is mainly non-renewable, not "green" and therefore this produces with a strong environmental impact.

All this, therefore, underlines the importance of researching new plastic materials that obviate the above problems. In fact, in recent years, numerous studies have been carried out with the aim of developing materials capable of combining the advantages of the two main classes of polymeric materials, namely thermoplastics and thermosets, while trying to overcome all their inherent limitations. Thanks to a dynamic covalent chemistry [5] applied to organic polymeric systems, it was therefore possible to develop a new class of polymeric materials called Covalent Adaptable Networks [6] (CANs), characterized by the presence of reversible covalent bonds forming a dynamic crosslinking capable of responding to external stimuli by reorganizing its own structure without losing or affecting its thermomechanical characteristics. These materials, which in turn can be divided into two main classes [7] (associative and dissociative CANs) according to the mechanism underlying the dynamic cross-linking, therefore act as a bridge between thermosetting and thermoplastics, thus forming the missing link between them. Specifically, the fundamental characteristic of this type of polymers consists in the response of the crosslinking to the application of an external stimulus (the latter can be of the luminous / irradiative, thermal, or mechanical type): when applied, the aforementioned reacts by adapting its own structure and therefore breaking the pre-existing covalent bonds and forming new ones or undergoing a partial depolymerization, thus reaching a dynamic equilibrium situation that allows the material to flow as molten glass. All this is extremely useful for the purposes of reforming, repairing and recycling, since, without completely losing the crosslinking, the polymer becomes malleable and therefore easily reprocessable. Once the stimulus is over, in fact, the reticulation reacquires a new "static nature" since the material rebalances, recreating a situation like the initial one and reaching a stable state.

The primary interest of this project is the synthesis of new CANs that are therefore reprocessable. To carry out a process that is as sustainable as possible from an environmental point of view, waste materials and renewable sources will be used as starting compounds. For example, one of the starting materials will be oleic acid which closes the food industry chain becoming one of its main waste (just think of used frying oils or waste water from the olive oil production chain), and at the same time it is also easily obtainable from natural and therefore renewable sources [8,9]. Using oleic acid as a new resource for a polymer synthesis could lighten the impact on the environment and make the whole process more sustainable by making it fall within the so-called circular economy.

We will therefore try to obtain different materials for each starting compound (different unsaturated carbon compounds), in order to have more samples with different properties, but united by the dynamism of the relative cross-linking. We will then proceed to fully characterize each polymer obtained. Starting from the nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopic analysis of the monomers obtained, the average molecular weights of the samples and the degrees of crosslinking will be determined. Furthermore, the

thermal properties will be investigated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), mechanical, dynamomechanical analysis (DMA) and stress-strain. The results thus obtained will then be used to determine which material, among those polymerized, has the best thermomechanical properties in terms of possible industrial applications and more.

The aim of this project is therefore to synthesize polymeric materials from renewable sources characterized by a dynamic cross-linking capable of responding to external stimuli without losing their thermomechanical qualities and characterized by properties of considerable application interest with the aim of obtaining innovative plastic materials with low environmental impact and able to act as a valid alternative to pre-existing and commonly used ones.

- [1] Todd, Lord & Todd, R. A. Lord Todd: The state of chemistry. *Chem. Eng. News* 58, 28–33 (1980).
- [2] Ryberg, M. W., Hauschild, M. Z., Wang, F., Averous-Monnery, S. & Laurent, A. Global environmental losses of plastics across their value chains. *Resour. Conserv. Recycl.* 151, (2019).
- [3] Monteiro, R. C. P., Ivar do Sul, J. A. & Costa, M. F. Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution* 238 (2018).
- [4] Chae, Y. & An, Y. J. Current research trends on plastic pollution and ecological impacts on the soil ecosystem: A review. *Environmental Pollution* 240 (2018).
- [5] McBride, M. K. et al. Enabling applications of covalent adaptable networks. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 10, 175–198 (2019).
- [6] Kloxin, C. J., Scott, T. F., Adzima, B. J. & Bowman, C. N. Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules* 43 (2010).
- [7] Kloxin, C. J. & Bowman, C. N. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems. *Chem. Soc. Rev.* 42, (2013).
- [8] Chu, Y. H. & Kung, Y. L. A study on vegetable oil blends. *Food Chem.* 62, (1998).
- [9] Moore, K. M. & Knauff, D. A. The inheritance of high oleic acid in peanut. *J. Hered.* 80, (1989).