



LA SFIDA DEI SISTEMI MULTIBLOCCO

I copolimeri multiblocco a base di etilene e 1-alcheni ottenuti attraverso il processo Chain Shuttling sono elastomeri termoplastici con un'alternanza di blocchi cristallizzabili e amorfi e una distribuzione statistica del numero di blocchi e della lunghezza della catena. Per chiarire la loro complessa microstruttura e il suo ruolo sulle loro proprietà è necessario un approccio interdisciplinare.

Il lavoro di tesi di dottorato per il quale ho ricevuto il premio "Miglior Tesi di Dottorato nel campo della Chimica Industriale" da parte della Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana ha riguardato lo studio e la caratterizzazione di materiali polimerici multiblocco, a base di olefine, ad elevata polidispersità e complessità microstrutturale, ottenuti da un processo sintetico industriale noto come *Chain Shuttling*.

I copolimeri multiblocco etilene/1-alchene sintetizzati attraverso la polimerizzazione Chain Shuttling (PCS), [1, 2] costituiscono un'interessante classe di materiali elastomerici termoplastici ad alte prestazioni con proprietà apparentemente contrastanti, come l'elevata resistenza meccanica, il comportamento elastomerico, l'alta temperatura di fusione, la bassa temperatura di transizione vetrosa e la bassa densità. Sono caratterizzati dall'alternanza di blocchi 'hard' cristallizzabili costituiti da polietilene (HDPE) e blocchi 'soft' amorfi costituiti da copolimeri random di etilene e α -olefine. Inoltre, dato che nella PCS si verificano trasferimenti di catene in crescita tra i centri metallici attivi, mediati da un agente di trasferimento di catena, si ottiene

una miscela di catene non uniformi, con ogni catena che presenta una distribuzione statistica nella massa molecolare dei blocchi 'hard' e 'soft' e nel numero di blocchi. Nonostante le caratteristiche del processo sintetico, la polidispersità della massa molecolare è bassa, essendo il valore dell'indice di polidispersità \bar{M}_w/\bar{M}_n pari a ≈ 2 . Oltre alla polidispersità intrinseca di questi sistemi, va considerato che la presenza di blocchi cristallizzabili 'hard' e di blocchi amorfi 'soft' determina una complessa interazione tra la separazione di microfasi e la cristallizzazione, che porta ad affascinanti morfologie allo stato solido. I materiali ottenuti tramite PCS sono troppo complessi per un'indagine convenzionale, poiché i dati

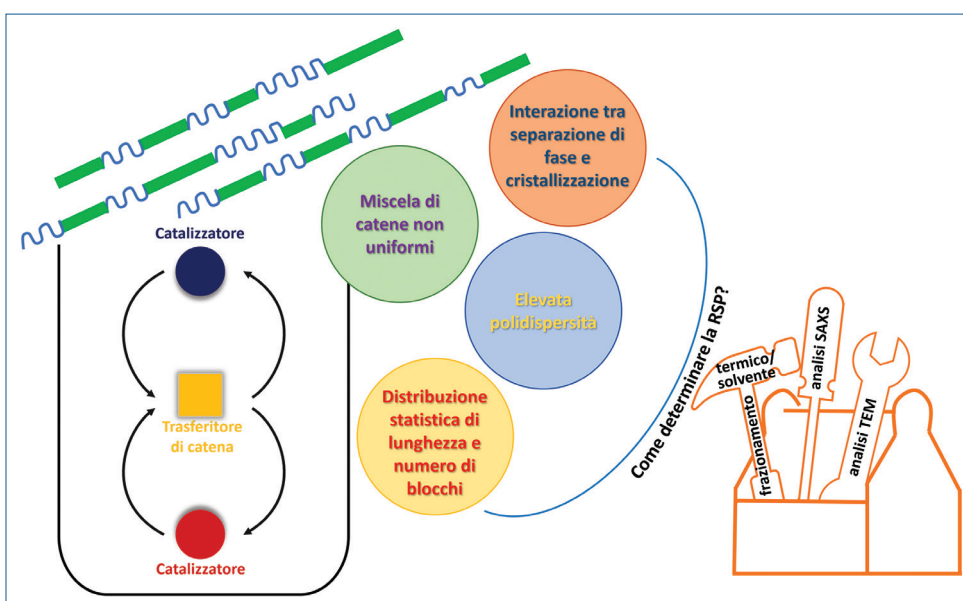


Fig. 1 - Come determinare la relazione struttura-proprietà?

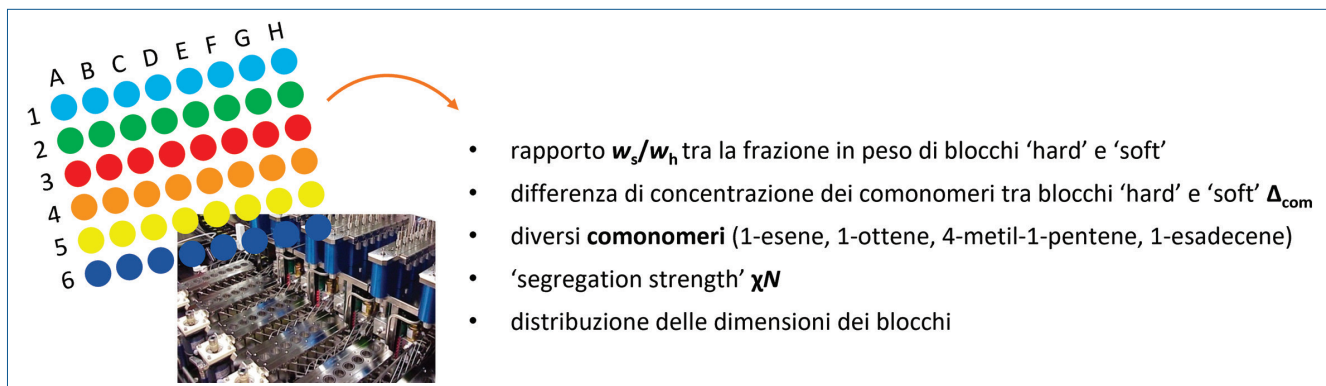


Fig. 2 - Rappresentazione schematica dello screening high-throughput

relativi ai singoli elementi della 'chain of knowledge' sono suscettibili di molteplici interpretazioni; è, dunque, evidente la necessità di ricorrere ad un approccio più olistico. Pertanto, la relazione struttura-proprietà di questi copolimeri multiblocco a base di olefine deve essere svelata per mezzo di un approccio interdisciplinare, in regime di *high-throughput* laddove possibile, dalla sintesi del polimero alla microstruttura, fino alle proprietà strutturali, meccaniche e reologiche (Fig. 1).

A tal proposito, la microstruttura e la morfologia dei copolimeri multiblocco sono state ampiamente studiate attraverso tecniche di frazionamento termico e con solvente, reologia del fuso polimerico e microscopia, al fine di raccogliere informazioni sulla non uniformità inter- e intra-catena e sulle distribuzioni di massa molecolare e numero dei blocchi [3-5]. In particolare, per la prima volta, sono state combinate più tecniche di caratterizzazione, come la tecnica *Analytical Crystallization Elution Fractionation*, la diffrazione di raggi X al basso angolo, la microscopia elettronica a trasmissione e la tecnica *Successive Self-Nucleation and Annealing* (aCEF, SAXS, TEM e SSA), cercando di sviluppare metodi sperimentali e semi-empirici volti a valutare la massa molecolare media e il numero di blocchi, nonché la distribuzione della lunghezza della sequenza metilenica (che è direttamente collegata alla distribuzione reale delle lunghezze dei blocchi 'hard'). Inoltre, l'applicazione di questi strumenti di caratterizzazione alle frazioni ottenute attraverso una procedura di frazionamento con solvente ha permesso di comprendere meglio il ruolo di ciascuna frazione e dell'eterogeneità inter- e intra-catena sul comportamento dei campioni non frazionati.

La combinazione di misure reologiche e analisi TEM di questi materiali ha consentito di comprendere meglio il loro comportamento allo stato solido, che va da una morfologia debolmente segregata a una morfologia sferulitica omogenea, sondando lo stato del fuso polimerico. In base alla deviazione del modulo viscoelastico misurato a diverse temperature, è stato determinato che le catene con blocchi lunghi stabilizzano la separazione delle mesofasi; al contrario, la combinazione tra una bassa concentrazione di unità costitutive lunghe e la presenza, in elevata quantità, di unità corte hard-soft, che fungono da diluente, attenua l'effetto delle fluttuazioni di concentrazione, con conseguente destabilizzazione della separazione di fase.

Inoltre, è stato indagato l'effetto dei diversi parametri operativi nella PCS sulla microstruttura, sulla separazione di fase e sulle proprietà finali, attraverso la messa a punto di protocolli di sintesi e caratterizzazione in regime di *high-throughput*. Diverse serie di copolimeri multiblocco sono state sintetizzate *ad hoc* in reattori a pressione in parallelo (PPR, Fig. 2) e caratterizzate in modo approfondito, valutando il ruolo dei diversi valori di w_s/w_h (ovvero il rapporto tra la frazione in peso dei blocchi hard e soft), differenti comonomeri (1-esene, 1-ottene, 4-metil-1-pentene, 1-esadecene), diversi valori della differenza di concentrazione dei comonomeri tra blocchi 'hard' e 'soft' (Δ_{com}), diversi valori della forza di segregazione (χN) e differenze nella distribuzione delle dimensioni dei blocchi.

Questa indagine approfondita del ruolo dei parametri sopra citati ha permesso di seguire l'evoluzione della separazione di fase e la sua competizione con la cristallizzazione concomitante in

questi sistemi complessi. Infine, è stata dedicata attenzione allo studio di proprietà industriali potenzialmente rilevanti, come le proprietà meccaniche, dimostrando che è possibile regolare la resistenza meccanica e le proprietà elastomeriche di questi materiali, alterando il rapporto tra la frazione di blocchi 'hard' e 'soft' o introducendo comonomeri più ingombrati stericamente, o variare la temperatura di esercizio includendo unità comonomeriche opportunamente selezionate, come l'1-esadecene, in grado di cristallizzare/fondere al di sotto della temperatura ambiente [6-8].

Il collo di bottiglia della PCS, che è consistito finora nella scarsa conoscenza acquisita sull'eterogeneità compositiva degli OBC a livello inter- e intra-catena, è stato superato grazie ad un approccio multidisciplinare, portando avanti il compito di delucidare la relazione struttura-proprietà di questi intriganti sistemi e la possibilità di progettare e sintetizzare in breve tempo materiali con proprietà inedite e "su misura".

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.J. Arriola *et al.*, *Science*, 2006, **312**, 714.
- [2] A. Vittoria *et al.*, *ACS Catalysis*, 2018, **8**, 5051.
- [3] F. Auriemma *et al.*, *Polymer*, 2020, **193**, 122347.
- [4] G. Urciuoli *et al.*, *Macromolecules*, 2021, **54**, 10891.
- [5] G. Urciuoli *et al.*, *Macromolecules*, 2022, **55**, 5656.
- [6] A. Vittoria *et al.*, *Macromolecules*, 2022, **55**, 5017.
- [7] G. Urciuoli *et al.*, *Macromolecules*, 2023, **56**, 10163.
- [8] A. Vittoria *et al.*, *Macromolecules*, 2024, **57**, 1532.

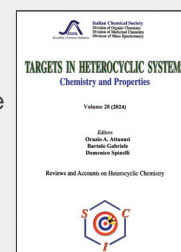
Tackling the Challenge of Multiblocky Systems

Multiblock copolymers based on ethylene and 1-alkenes obtained through the Chain Shuttling process are thermoplastic elastomers with an alternation of crystallizable and amorphous blocks and a statistical distribution of block number and length/chain. An interdisciplinary approach is needed to elucidate their complex microstructure and its role on their properties.

Libri e riviste Sci

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 28

È disponibile il 28° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele e Domenico Spinelli



https://www.soc.chim.it/libri_collane/ths/vol_28_2024

Sono disponibili anche i volumi 1-27 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a segreteria@soc.chim.it