

COPOLIESTERI STATISTICI BASATI SULL'ACIDO FTALICO: RELAZIONI-STRUTTURA PROPRIETA' OTTENUTE DA SIMULAZIONI MOLECOLARI

Sabrina Pricl¹, Maurizio Fermeglia¹, Massimo Giannoccaro¹, Nadia Lotti², Andrea Munari²

¹Dipartimento di Ingegneria Chimica, dell'Ambiente e delle Materie Prime, Università degli Studi di Trieste,
Piazzale Europa 1, 34127 Trieste
²Dipartimento di Chimica Applicata e Scienza dei Materiali, Università di Bologna, via Risorgimento 2, 40136
Bologna

INTRODUZIONE

L'ultimo decennio ha visto un rinnovato interesse per l'uso dei cosiddetti *environment-friendly polymers*, in particolar modo nella formulazione di materiali da imballaggio destinati al macero. Tutti i materiali organici sono inevitabilmente destinati ad essere degradati dall'ambiente (a dispetto persino dell'estrema cinetica di processo che caratterizza la maggior parte dei polimeri sintetici); tuttavia, per essere di effettiva utilità, un polimero biodegradabile deve distruggersi per opera di elementi biotici in un intervallo di tempo ragionevole. In generale, la biodegradazione dei polimeri avviene secondo un processo extracellulare, catalizzato da enzimi. Al contrario dei biopolimeri, per i polimeri sintetici, la cui storia d'uso risale a non più di mezzo secolo, gli enzimi appropriati sono difficilmente reperibili in natura. Nonostante l'immensa varietà di microrganismi, sistemi enzimatici realmente efficaci a tale proposito non sono ancora stati scoperti. Eccezioni notevoli a questa regola di recalcitranza dei polimeri sintetici alla biodegradazione sono costituite da alcuni poliesteri alifatici, poliesteri, poliammidi e dal poli(vinil alcol). All'interno di questo scenario, i copolimeri biodegradabili hanno visto progressivamente crescere la loro importanza poiché le loro proprietà fisiche possono essere progettate per adeguarsi alle specifiche applicazioni in maniera più flessibile dei relativi omopolimeri. Com'è ben noto, le proprietà fisiche macromolecolari dipendono in maniera sostanziale dalla composizione di un copolimero, dalla relativa organizzazione strutturale delle unità monometriche costitutive (CRU), dal grado di cristallinità, etc. Pertanto, una analisi dettagliata dei possibili tipi di CRU, del loro rapporto e della relativa posizione lungo la catena costituisce un passo preliminare ad ogni studio di design di processo di sintesi di materiali che possano esibire una combinazione bilanciata di proprietà specifiche. Recentemente, una serie di tre interessanti copolimeri statistici – il poly(butilene tereftalato-co-butilene tereftalato) (PBI/PBT), il poly(butilene isoftalato-co-butilene adipato) (PBI/PBA) e il poly(butilene tereftalato-co-butilene tereftalato-oxi-modificato) (PBT/PBTO) sono stati sintetizzati e, solo in parte, caratterizzati sperimentalmente (1-3).

In questo lavoro, pertanto, abbiamo applicato i concetti della modellazione e della simulazione molecolare al computer (CAMMS) per aumentare il grado di conoscenza di alcune delle proprietà fisiche esibite da questa serie di tre copolimeri in funzione della composizione e della temperatura. Entrando nel merito, abbiamo utilizzato sia la teoria delle Relazioni Quantitative tra Struttura e Proprietà (QSPR) che i concetti propri della Dinamica Molecolare (MD). Con tali strumenti, abbiamo quindi calcolato una serie di valori di contributi di gruppo specifici per poliesteri amorfi e privi di cross-links. I risultati ottenuti per gli omo- e copolimeri considerati sono stati quindi confrontati con i corrispondenti dati sperimentali disponibili. Inoltre, il comportamento sperimentale di alcuni copolimeri in funzione della composizione e della temperatura è stato confrontato direttamente con i risultati ottenuti dalla simulazione di dinamica molecolare.

METODI E PROCEDURE DI CALCOLO

Tutte le simulazioni sono state eseguite su una Silicon Graphics Origin 200 usando il software *Cerius*² (v.4.2) e *Materials Studio*, entrambi della Molecular Simulations Inc. (san Diego, USA). La generazione di accurate strutture modello per le tre serie di copoliesteri amorfi considerati (PBI/PBT, PBI/PBA e PBT/PBTO) è stata ottenuta come segue: per ogni polimero la corrispondente CRU è stata costruita e la sua geometria è stata ottimizzata in accordo con i principi della meccanica molecolare usando il *force field* COMPASS (4). La carica totale sulle molecole è stata posta uguale a zero, e la distribuzione delle cariche parziali all'interno di ciascuna molecola è stata determinata con il metodo di Rappé e Goddard (5). L'energia è stata minimizzata ricorrendo al metodo di Newton-Raphson; seguendo tale procedura, le derivate atomiche quadratiche medie nelle regioni a bassa energia erano inferiori a 0.05 kcal/mole Å. Le interazioni di non-legame a lungo raggio sono state trattate applicando opportune distanze di cut-off e, per evitare discontinuità indotte dalla presenza dei cut-off, è stato usato il metodo delle spline cubiche. I parametri delle distanze e delle energie di van der Waals per le interazioni di non legame tra atomi eteronucleari sono stati calcolati con la regola di combinazione di tipo 6th-power proposta da Walman e Hagler (6). Per la predizione delle proprietà polimeriche, dapprima ogni CRU è stata polimerizzata ad un grado di polimerizzazione (DP) convenzionale pari a 100. Gli atomi di idrogeno sono stati considerati in maniera esplicita in ogni modello. Per ogni composizione di ciascun copolimero considerata sono state quindi generate cinque differenti strutture amorfe a 400K, che sono state a loro volta inserite in una cella cubica a cui sono state applicate le condizioni periodiche al contorno (PBC). Come avevamo già avuto modo di osservare in altri studi (7), le strutture iniziali così generate possono essere assimilate ad un gomitolo statistico, possiedono una distribuzione spaziale uniforme dei segmenti di catena e sono già caratterizzate da un'energia relativamente bassa (dell'ordine delle 10^7 kcal/mole). Di conseguenza, non abbiamo ritenuto opportuno ricorrere ad alcuna altra implementazione della tecnica RIS. Le strutture risultanti sono state rilassate ancora con l'uso del COMPASS; in questo caso, per il calcolo delle interazioni di non legame è stata impiegata la tecnica di Ewald. L'applicazione diretta di tale schema di meccanica molecolare può risultare nell'intrappolamento del sistema in un minimo locale metastabile. Per prevenire questa possibilità, le strutture, una volta rilassate, sono state sottoposte ad una procedura di *annealing* (5 cicli ripetuti da 400K a 1000K e ritorno) usando condizioni di simulazione dinamica di tipo NVT. Alla fine di ogni ciclo di annealing, le strutture sono state ulteriormente rilassate via FF, usando i seguenti criteri di convergenza: rms per la forza < 0.1 kcal/mole Å per la molecola e 0.1 kcal/mole Å³ per gli sforzi sulla cella. Entrambi i criteri di convergenza. La cella di simulazione è stata fatta variare in dimensioni e forma durante il processo di minimizzazione dell'energia, in modo da trovare la densità di equilibrio per i vari sistemi. Una sola catena lunga al posto di tante catene corte è stata scelta per la simulazione in modo da evitare distribuzioni anomale del volume libero dovute ai numerosi terminali di catena. Sui modelli completamente rilassati delle corrispondenti catene polimeriche sono state condotte le simulazioni di MD nell'insieme isobarico-isotermo (NPT) a 298K, e da 350K a 50K ad intervalli di 50K. Ogni simulazione MD è stata iniziata assegnando un set di velocità atomiche iniziali in accordo con una distribuzione di tipo Maxwell-Boltzmann a $2xT$, essendo T la temperatura della simulazione. La temperatura è stata controllata con un accoppiamento debole ad un bagno (8), con costante di accoppiamento pari a 0.01 ps. Le equazioni Newtoniane del moto sono state integrate usando l'algoritmo di leapfrog Verlet (9), usando un intervallo di integrazione pari a 1 fs. Poiché le cariche parziali assegnate con il metodo di Rappé e Goddard dipendono dalla geometria molecolare, esse sono state regolarmente aggiornate ogni 100 passi di simulazione per l'intero corso della simulazione stessa. Ogni simulazione di MD è consistita in una fase di equilibratura, pari a 100 ps, e una fase di

acquisizione dati pari a 500.

RISULTATI E DISCUSSIONE

A titolo di esempio, la Tabella 1 riporta i risultati del confronto tra i dati sperimentali e le predizioni ottenute con la tecnica QSPR e con gli esperimenti virtuali di dinamica molecolare relativamente ai calori specifici a pressione costante a 298K per tutti gli omopolimeri considerati.

Omopoliestere	Cp (J/mole K) QSPR	Cp (J/mole K) MD	Cp (J/mole K) EXP.
PBT	277	272	268
PBTO	292	289	*
PBI	277	275	*
PBA	377	378	394

Tabella 1: Confronto tra i valori di Cp ottenuti dalle relazioni QSPR, dalla dinamica molecolare e disponibili in letteratura a 298K per i diversi omopoliesteri considerati.

Come risulta da tale Tabella, l'accordo tra entrambe le tecniche e i dati sperimentali è molto buono; la differenza tra i valori relativi al PBA può essere facilmente giustificata ricordando che, a 298K, il PBA si trova ben al di sopra della sua temperatura di transizione vetrosa ($T_g = 235$). Un altro confronto interessante, sempre riguardante i calori specifici, è quello relativo alla stima a diverse temperature. La Tabella 2 mostra i risultati di tale confronto, che ancora una volta evidenziano l'ottimo accordo tra esperimento reale e virtuale.

Omopoliestere	Cp (J/mole K) QSPR	Cp (J/mole K) MD	Cp (J/mole K) EXP.
PBT @ 150K	154	143	135
PBT @ 200K	196	190	182
PBT @ 400K	422	415	401
PBA @ 150K	160	165	175

Tabella 2: Confronto tra i valori di Cp ottenuti dalle relazioni QSPR, dalla dinamica molecolare e disponibili in letteratura a diverse temperature per alcuni omopoliesteri considerati.

Per quanto riguarda i copolimeri riportiamo, come esempio dei risultati ottenuti, le Tabelle 3 e 4, in cui viene illustrato il confronto, rispettivamente, tra le temperature di transizione vetrosa stimate via QSPR e sperimentali, e il volume molare ottenuto dalle due diverse tecniche di simulazione. Nel primo caso, considerando che le relazioni sono state sviluppate per polimeri monodispersi completamente amorfi, l'accordo è da considerarsi eccellente. Nel caso del volume molare, non essendo disponibili dati di densità dei copolimeri, il confronto diretto virtuale-reale non è possibile; tuttavia, ancora una volta entrambe le tecniche di simulazione hanno fornito valori in ottimo accordo.

Copoliestere	Tg (K) QSPR	Tg (K) EXP.
PBA 20% PBI 80%	296	281
PBA 50% PBI 50%	274	251
PBA 80% PBI 20%	251	228
PBI 20% PBT 80%	339	311
PBI 40% PBT 60%	332	305
PBI 60% PBT 40%	324	303
PBI 80% PBT 20%	317	302

Tabella 3: Confronto tra i valori di Tg ottenuti dalle relazioni QSPR e disponibili in letteratura per alcuni comopoliesteri considerati.

Omopoliestere	V (cc/mole) QSPR	V (cc/mole) MD
PBT	178.1	177.0
PBTO	185.0	185.5
PBI	178.1	180.5
PBA	175.1	177.0

Tabella 4: Confronto tra i valori di V ottenuti dalle relazioni QSPR e dalla dinamica molecolare a 298K per i diversi omopoliesteri considerati.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Pilati, F., Munari, A., Manaresi, P., Milani, G., Bonora, V., Eur. Polym. J., 23, 265 (1987).
- (2) Righetti, M. C., Pizzoli, M., Munari, A., Macromol. Chem. Phys., 195, 2039 (1994).
- (3) Righetti, M.C., Munari, A., Macromol. Chem. Phys., 198, 363 (1997).
- (4) Sun, H., J. Phys. Chem., 102, 7338 (1998).
- (5) Rappé, A. K., Goddard III, W. A., J. Phys. Chem., 95, 3358 (1991).
- (6) Waldman, M., Hagler, A. T., J. Comput. Chem., 14, 1077 (1993).
- (7) Fermeglia, M., Pricl, S., AIChE J., 45, 2619 (1999).
- (8) Berendsen, H.J.C., Postma, J.P.M., Di Nola, A., van Gunsteren, W.F., Haak, J.R., J. Chem. Phys., 81, 3684 (1984).
- (9) Verlet, L., Phys. Rev., 159, 98 (1967).