

Università degli Studi di Firenze

Scuola di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Corso di Laurea in Chimica

Tesi di Laurea:

Idrolisi del policarbonato mediante riscaldamento a microonde

Polycarbonate hydrolysis through microwave heating

Candidato: Biagio Campanella

Relatore: Prof. Piero Frediani

Correlatore: Dr. Luca Rosi

- Anno Accademico 2011/2012 -

*Dedicata ai miei genitori
e alla mia fidanzata,
perché ci sono stati.*

*Ringrazio il Prof. Piero Frediani,
il Dr. Luca Rosi e i dottorandi
per la guida nella realizzazione
di questo lavoro.*

1. Introduzione

- 1.1 Il Policarbonato
- 1.2 Proprietà del PC
- 1.3 Produzione del PC
- 1.4 Modalità di riciclo del Policarbonato
 - 1.4.1 Idrolisi con glicol etilenico
 - 1.4.2 Idrolisi con vapore ad alta pressione e alta temperatura
 - 1.4.3 Utilizzo di microonde

2. Scopo

3. Parte Sperimentale

- 3.1 Reagenti utilizzati
- 3.2 Strumenti e Metodi
 - 3.2.1 TLC
 - 3.2.2 NMR
 - 3.2.3 GPC
 - 3.2.4 IR
 - 3.2.5 Forno di idrolisi a microonde
 - 3.2.6 GC-MS
 - 3.2.7 GC-FID
- 3.3 Curve di Calibrazione
- 3.4 Idrolisi del Policarbonato
- 3.5 Caratterizzazione Prodotti
 - 3.5.1 NMR
 - 3.5.2 GC-FID
 - 3.5.3 GC-MS
 - 3.5.4 IR
 - 3.5.5 GPC

4. Risultati e Discussione

- 4.1 Reazione di Idrolisi
- 4.2 Influenza del rapporto Glicol Etilenico/PC
- 4.3 Influenza del catalizzatore
- 4.4 Influenza dell'Etilen Carbonato

- 4.5 Influenza dell'acqua

5. Conclusioni

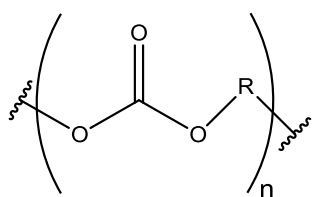
6. Bibliografia

1. Introduzione

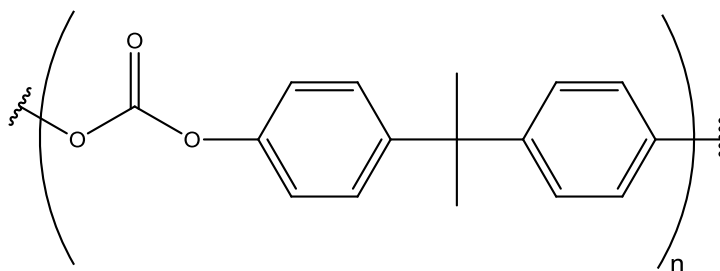
1.1 Il Policarbonato

Il Policarbonato è una resina termoplastica costituita da esteri aromatici lineari dell'acido carbonico.

L'unità ripetitiva di un policarbonato è:



Il policarbonato economicamente più importante è il policarbonato di 2,2-bis(4-idrossifenil) propano, chiamato anche policarbonato di Bisfenolo A (PC)^[1] che ha unità ripetitiva:



La scoperta del policarbonato di bisfenolo A risale al 1953 ad opera di Schnell, Bottenbruch e Krimm della *Farbenfabriken Bayer* (l'attuale *Bayer*) e indipendentemente, poco dopo, da Fox della *General Electric*^[2]

Dall'inizio della sua produzione (fine degli anni '50) ad oggi il suo consumo mondiale è continuamente aumentato e continua tutt'oggi ad aumentare a un ritmo del 5% l'anno. E' prevista una produzione di 4,5 milioni di tonnellate per fine 2016^[3].

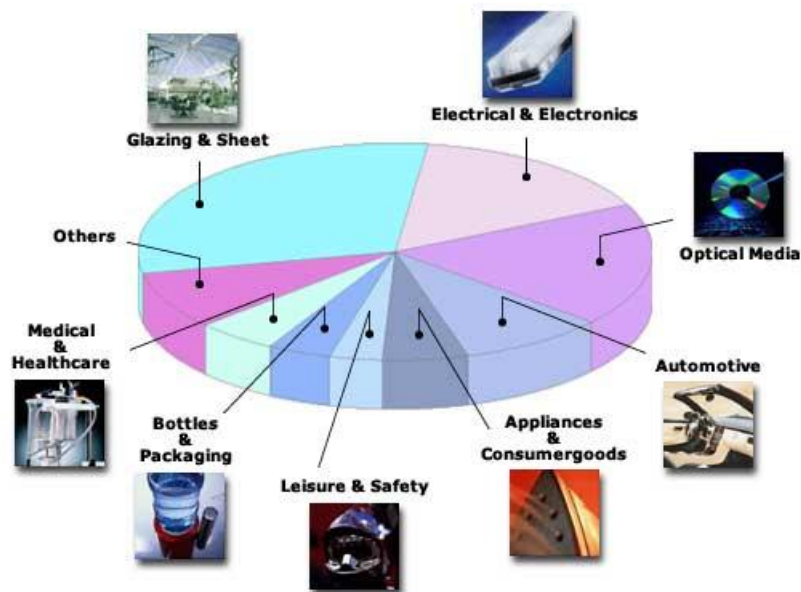
Il PC trova largo impiego, in ordine decrescente di utilizzo, nelle coperture in sostituzione del vetro (serre, tettoie,...), strumentazioni elettroniche (computer, involucri per cellulari, fax...), per realizzare supporti ottici informatici (CD-ROM e DVD,...), nell'industria automobilistica (specchietti, fanali, cruscotti...), strumentazioni domestiche (ferro da stiro, contenitori per alimenti,...),

apparecchiature mediche (macchine per la dialisi, incubatrici,...) e in molti altri ambiti come riportato in figura 1^[4].

Il polycarbonato viene utilizzato inoltre in miscele con altri polimeri, per esempio polietilene e acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS).

Sono noti altri polycarbonati ottenuti sostituendo al bisfenolo A (BPA) altri tipi di bisfenolo, ma pochi di essi vengono utilizzati come monomeri per la produzione industriale.

Figura 1 Ripartizione % tra i vari impieghi del PC^[4]



Tra questi si annoverano il Bisfenolo C (BPC) [1,1-bis(4-idrossifenil)cicloesano] (figura 2), il tetrabromobisfenolo A (TBBPA) [2,2-bis(3,5-dibromo-4-idrossifenil)propano] (figura 3) e il tetrametilbisfenolo A (TMBPA) [2,2-bis(3,5-dimetil-4-idrossifenil)propano] (figura 4).

Figura 2 Bisfenolo C (BPC)

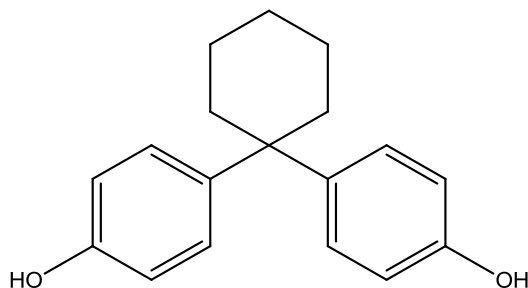


Figura 3 Tetrabromobisfenolo A (TBBPA)

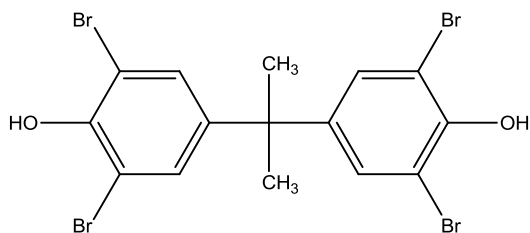
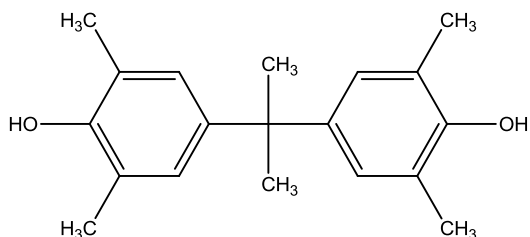


Figura 4 tetrametilbisfenolo A (TMBPA)

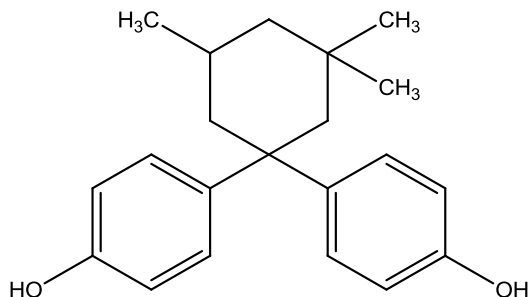


Il BPC è utilizzato come comonomero con il bisfenolo A in policarbonati speciali per ridurre la tendenza alla cristallizzazione del policarbonato durante il processo di fusione.

Il TBBPA è co-condensato con il bisfenolo A per aumentare la resistenza del policarbonato alla fiamma.^[1] Il policarbonato di TMBPA è molto resistente al calore ed ha una bassa viscosità alla fusione. Può essere miscelato con il PC, con il polistirene, con copolimeri di stirene-acrilonitrile con un basso contenuto di acrilonitrile (es. 10 % del peso), o con il poli(vinilcloruro) per dare una singola fase.^{[5][6]} Il policarbonato di TMBPA è stato in commercio per molti anni a partire dal 1978; ora è utilizzato in piccole quantità miscelato con PC, poli(butilen tereftalato) e con modificatori d'impatto per innalzare la resistenza alla distorsione dei policarbonati a causa del riscaldamento^[6].

Recentemente è stato utilizzato l'1,1-bis(4-idrossifenil)-3,3,5-trimetilcicloesano (BPTMC) (Figura 5) per la produzione di policarbonati molto resistenti al calore che sono presenti sul mercato dal 1990.^[7]

Figura 5 1,1-Bis(4-idrossifenil)-3,3,5-trimetilcicloesano (BPTMC)



1.2 Proprietà del PC

Il PC è solubile in solventi clorurati (es. cloroformio, diclorometano, dicloroetano) e solventi non alogenati (es. piridina e m-cresolo). E' insolubile in acqua, alcol, idrocarburi ciclici e alifatici.

E' una resina trasparente e facilmente lavorabile, fisiologicamente innocua, con buone proprietà di resistenza meccanica e isolamento termico.

Il PC è difficilmente infiammabile e la sua resistenza al fuoco può essere aumentata aggiungendo ritardanti di fiamma. Queste proprietà, insieme alla sua durezza, lo hanno reso un materiale particolarmente usato nell'industria, soprattutto come sostituto del vetro.

Il PC resiste agli acidi minerali, agli alcoli tranne alcol metilico, agli agenti ossidanti e riducenti, agli idrocarburi alifatici e all'acqua sotto i 70 °C; oltre tale soglia comincia a decomporsi per idrolisi; non resiste agli idrocarburi aromatici e agli alcali.

La temperatura di transizione vetrosa è di 150 °C, indice di un'ottima stabilità. Di conseguenza è necessario utilizzare un'alta temperatura di estrusione, di circa 300 °C.

I policarbonati con pesi molecolari tra 22.000 e 35.000 una vengono lavorati mediante iniezione, mentre quelli con pesi molecolari superiori a 60.000 hanno un'alta viscosità e devono essere lavorati in soluzione.

Si riportano nella tabella 1 i valori delle principali proprietà del PC.^[7]

Tabella 1 Proprietà del PC-BPA (Makrlon 2800, Bayer)^[1]

Proprietà	Unità di misura	Valore	Metodo
Densità	g/cm ³	1,20	ISO/R 1183
Assorbimento d'acqua (23°C, U.R. 50%)	%	0,15	Analogo al DIN 53495-1 L
Carico di Rottura	N/mm ²	72	ISO/R 527
Allungamento a rottura	%	120	ISO/R 527
Modulo di elasticità	N/mm ²	2400	DIN 53 457-t
Resistenza all'urto	KJ/m ²	Intatto	ISO 179/2D
Punto di rammollimento (VST B 120)	°C	148	ISO 306
Temperatura di inflessione al calore HDT A (1.80 N/mm)	°C	131	ISO 75
Indice di rifrazione	n _D	1586	ISO/R 489
Trasmittanza (spessore 1mm)	%	88%	DIN 5036, parte 3
Resistività di superficie	Ω	10 ¹⁵	IEC 93
Resistività di volume	Ω·cm	10 ¹⁶	IEC 93
Costante dielettrica	50 Hz/1 kHz	3.0/3.0	IEC 250

1.3 Produzione del PC

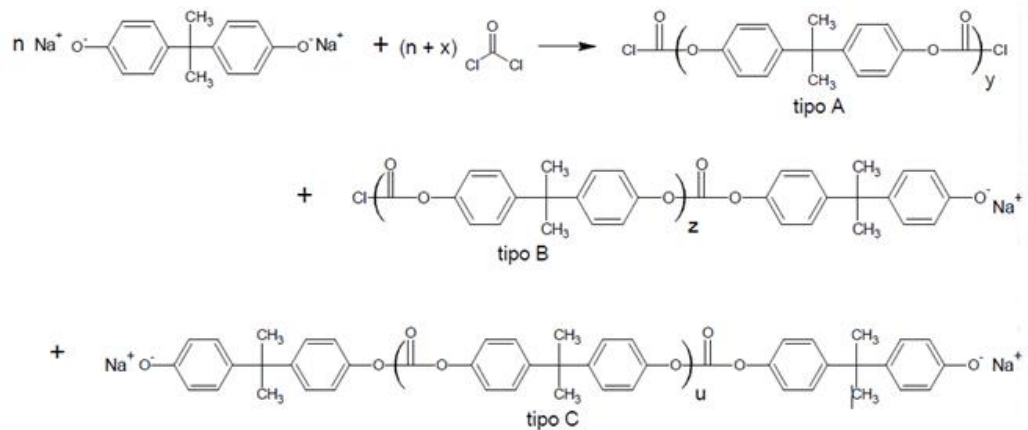
In funzione del processo di polimerizzazione i policarbonati di bisfenolo A hanno pesi molecolari medi che variano tra 20.000 e 200.000 uma.

Per la produzione industriale di policarbonato attualmente viene utilizzata la polimerizzazione interfacciale. Il BPA viene fatto reagire con fosgene a 20-40 °C in una miscela binaria composta da una fase acquosa alcalina e una organica.

Nel primo stadio della sintesi i sali di sodio di BPA presenti nella fase acquosa alcalina reagiscono con il fosgene disciolto in solventi organici formando mono- o dicloroformiati. Questa reazione avviene all'interfase.

I cloroformiati reagiscono successivamente con il sale di sodio di BPA producendo oligomeri reattivi di tipo A, B e C.

Figura 6 Formazione di oligomeri del policarbonato a partire da BPA e fosgene^[25]



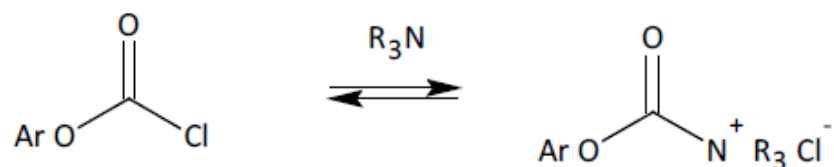
dove $x = 0-0,2n$

$y = 1-12$

$z = 0-12$

$u = 0-12$

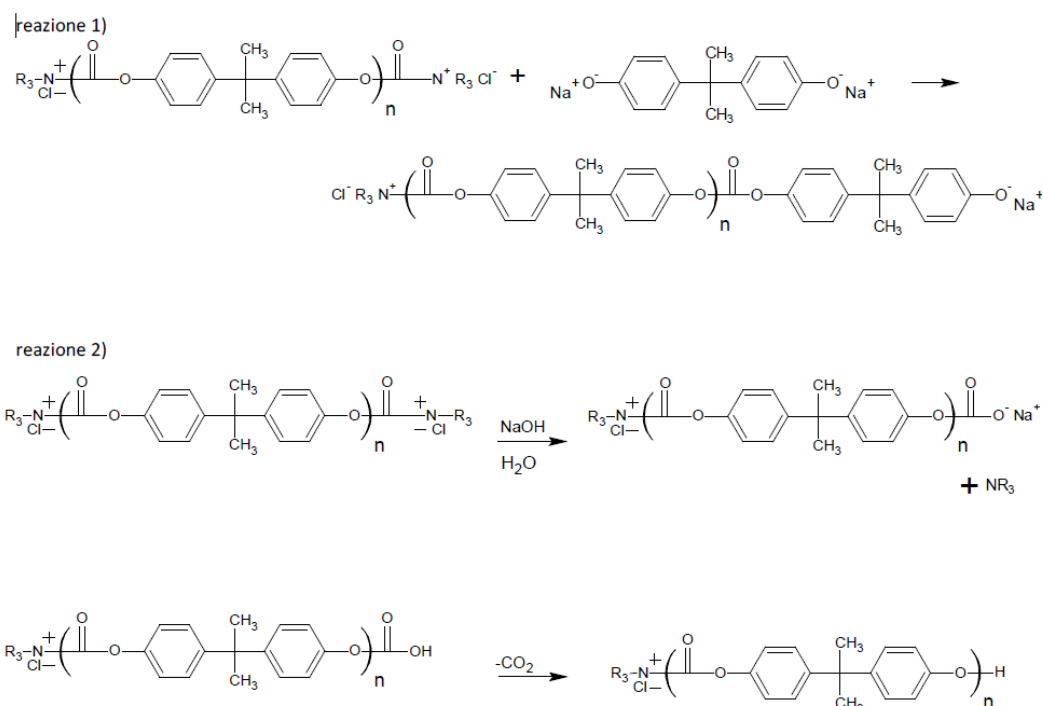
Dopo la formazione degli oligomeri viene aggiunto un catalizzatore; in genere un'ammina terziaria alifatica (es. trietilammina, tripropilammina, tributilammina). Queste ammine accelerano la polimerizzazione degli oligomeri: reagiscono con i gruppi cloroformiati formando sali di ammonio acilici.



Si ha quindi un attacco nucleofilo da parte delle specie fenato (reazione 1) e degli ioni OH^- della base (reazione 2) che competono tra loro. In genere le reazioni

avvengono con un eccesso di fosgene di 10 – 20 % mol (rispetto alla quantità di BPA) perché una piccola parte del fosgene viene idrolizzata.

Figura 7 Polimerizzazione del policarbonato^[25]



In una fase successiva occorre separare il polimero ed allontanare i solventi. Per questo esistono vari processi, tra i quali i più importanti sono:

- 1) precipitazione con sostanze che insolubilizzano il policarbonato (per es. eptano);
- 2) precipitazione per addizione alla soluzione di acqua calda e successiva evaporazione del solvente del policarbonato;
- 3) evaporazione del solvente in un estrusore.

Il policarbonato è in genere commercializzato in forma di granuli ricavati per estrusione e granulazione; se il policarbonato è isolato per evaporazione del solvente (idrocarburo clorurato) in un estrusore, i granuli sono ottenuti direttamente all'uscita dell'estrusore. Durante l'estrusione o in un passaggio successivo possono essere incorporati additivi e stabilizzanti^[1].

Un altro metodo per la produzione di policarbonato è la polimerizzazione in soluzione, utilizzando fosgene come comonomero. Tuttavia questa metodica non

è molto utilizzata, dato che impiega piridina che è molto costosa^[6] per un processo industriale di polimerizzazione.

Recentemente è stata riconsiderata la metodica di transesterificazione del difenilcarbonato con BPA in presenza di composti metallorganici come catalizzatori^[8], ed il fosgene è stato sostituito con dimetilcarbonato. Quest'ultimo composto, infatti, è considerato migliore perché meno tossico e più ecologico.

Un'ulteriore metodica di sintesi del policarbonato consiste nella reazione tra carbonati ciclici e BPA per ottenere policarbonato. I carbonati ciclici sono precedentemente sintetizzati per cicloaddizione della CO₂ con epossidi (epicloroidina, ossido di propene, ossido di stirene e ossido di n-butene) in presenza di sali d'ammonio quaternario supportati su zeoliti, come catalizzatori^[9].

1.4 Modalità di riciclo del policarbonato

Fino ad oggi sono stati condotti numerosi studi sul riciclo del policarbonato, attraverso varie metodiche. Al *VI International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials* (ISFR, "Simposio internazionale sul riciclo di materiali polimerici") si è discusso sulle diverse metodiche utilizzate sul campo del riciclo, da processi termici con o senza catalizzatori a processi con vari solventi, tra cui anche tecniche per la degradazione e il riciclo delle plastiche e, in particolare, del policarbonato.^[10]

Nel 2010 Grause *et al.* riportarono che l'idrolisi del policarbonato in presenza di vapore e ossidi di metalli alcalini produceva grandi quantità di fenoli: a 300 °C il prodotto prevalente era il BPA, mentre a 500 °C prevalevano fenolo e isopropenilfenolo^[11].

Sono stati studiati metodi di riciclo per dealogenazione di materie plastiche alogenate; tra questi rientra un lavoro di German *et al.*^[12], che hanno ricavato piccole quantità di clorobenzene e altri cloro-arili e cloro-alchilarili dalla reazione tra policarbonato e PVC.

Altri metodi di riciclo sfruttano la chemiolisi con solventi. Il policarbonato presenta dei legami esteri che possono essere idrolizzati: con processi di solvolisi è possibile ricavarne i monomeri a temperature relativamente basse, cosa che permette, in certi casi, ed a seconda del solvente usato, di ottenere i monomeri chimicamente modificati. Tuttavia gli additivi utilizzati in questo processo possono rendere difficile utilizzare il solvente per molti cicli senza una sua

rigenerazione^[10]. In uno studio di Hu *et al.*^[13] sono stati impiegati vari solventi apolari come additivi per la metanolisi del policarbonato: la reazione del policarbonato con metanolo in presenza di idrossido di sodio (NaOH) come catalizzatore produceva soltanto il 7% di BPA a 60 °C dopo 330 minuti. Una reazione simile con glicerolo e idrossido di potassio (KOH) come catalizzatore in diossano anidro a 100 °C dava come prodotti elevate quantità di BPA dopo 25 minuti^[14].

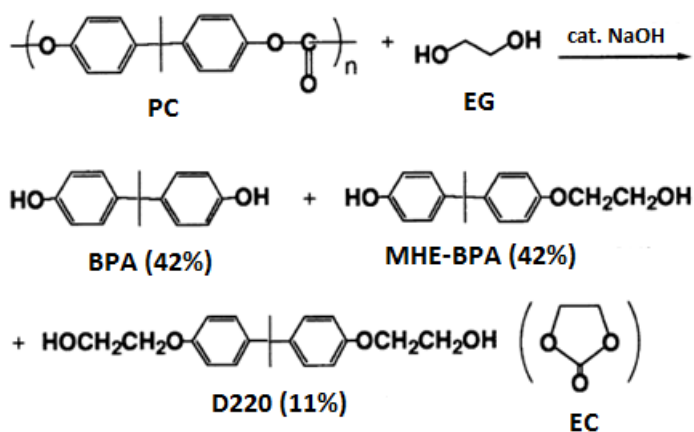
Un altro lavoro, condotto da Kim *et al.* nel 2008, riporta la depolimerizzazione del policarbonato in glicol etilenico a 220 °C per 85 minuti, con la quale, utilizzando un rapporto glicol etilenico/policarbonato pari a 4, sono state ottenute grandi quantità di BPA^[15].

Buone quantità di BPA sono state ottenute anche da Sato *et al.*^[16] per degradazione termica del policarbonato con tetralina, decalina e cicloesano sotto pressione a 300-350 °C, in presenza di carbonato di calcio (CaCO₃).

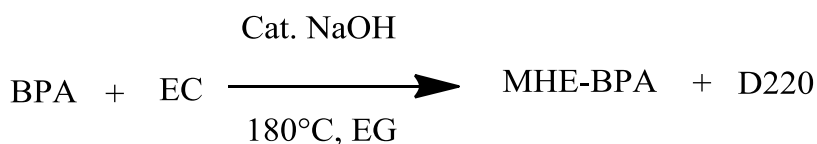
1.4.1 Idrolisi con glicol etilenico

L'idrolisi del policarbonato con glicol etilenico è descritta in diversi studi. La struttura del polimero del policarbonato comprende due unità, il BPA e il carbonato, entrambi importanti composti di interesse industriale; di conseguenza, il policarbonato può essere utilizzato come reagente equivalente non solo al BPA ma anche a un derivato carbonato o a fosgene. Un lavoro di A. Oku *et al.*^[17] riporta un'importante esperienza nel riciclo di rifiuti di materiali plastici come CD-ROM. La tecnica utilizzata è stata la retropolimerizzazione del policarbonato in glicol etilenico (EG), in presenza di idrossido di sodio (10% in moli dell'unità ripetitiva del PC) come catalizzatore. A partire dal PC sono stati ottenuti il 42% di 4-[1-[4-(2-idrossietossi)fenil]-1-metiletil]-fenolo (MHE-BPA), il 11% di 2,2'-[(1-metiletiliden)bis(4,1-fenilenossi)]bis-etanolo (D220) e il 42% di BPA, mentre non è stato ottenuto etilen carbonato (EC) (figura 8). Gli autori interpretano questi risultati ipotizzando che si formi come intermedio dell'etilen carbonato per trans esterificazione tra EG e PC e successiva reazione di eterificazione tra EG e il BPA formatosi per dare i prodotti finali.

Figura 8 Idrolisi del policarbonato in glicol etilenico^[17]



Per confermare l'ipotesi sopra riportata sono stati fatti reagire BPA e etilene carbonato e sono stati ottenuti MHE-BPA e D220.



Questa reazione fornisce una conferma all'ipotesi che l'etilene carbonato si forma come intermedio nella reazione catalizzata da alcali del PC con glicol etilenico e questo può reagire con il BPA formatosi per idrolisi dal PC per dare MHE-BPA e D220. Tuttavia, un grande quantitativo di etilene carbonato formatosi dal policarbonato può essere perso per decomposizione, quindi si ha la formazione dei 3 prodotti sopra riportati.

Per riciclare il policarbonato in modo ancora più ecologico, Kim *et al.*, nel già citato lavoro^[15], hanno sperimentato un metodo di depolimerizzazione del policarbonato in glicol etilenico senza catalizzatori. Gli autori hanno sviluppato un'ipotesi per la glicolisi del policarbonato, che consiste in tre stadi:

- 1) scissione casuale (random scission) del policarbonato a elevato peso molecolare nel suo oligomero solido (penetrazione del glicol etilenico nelle particelle di policarbonato)
- 2) depolimerizzazione dell'oligomero solido a oligomero liquido (in soluzione con glicol etilenico)
- 3) degradazione dell'oligomero liquido nel suo monomero, il BPA.

Figura 9 Glicolisi del policarbonato^[17], M=K, Na

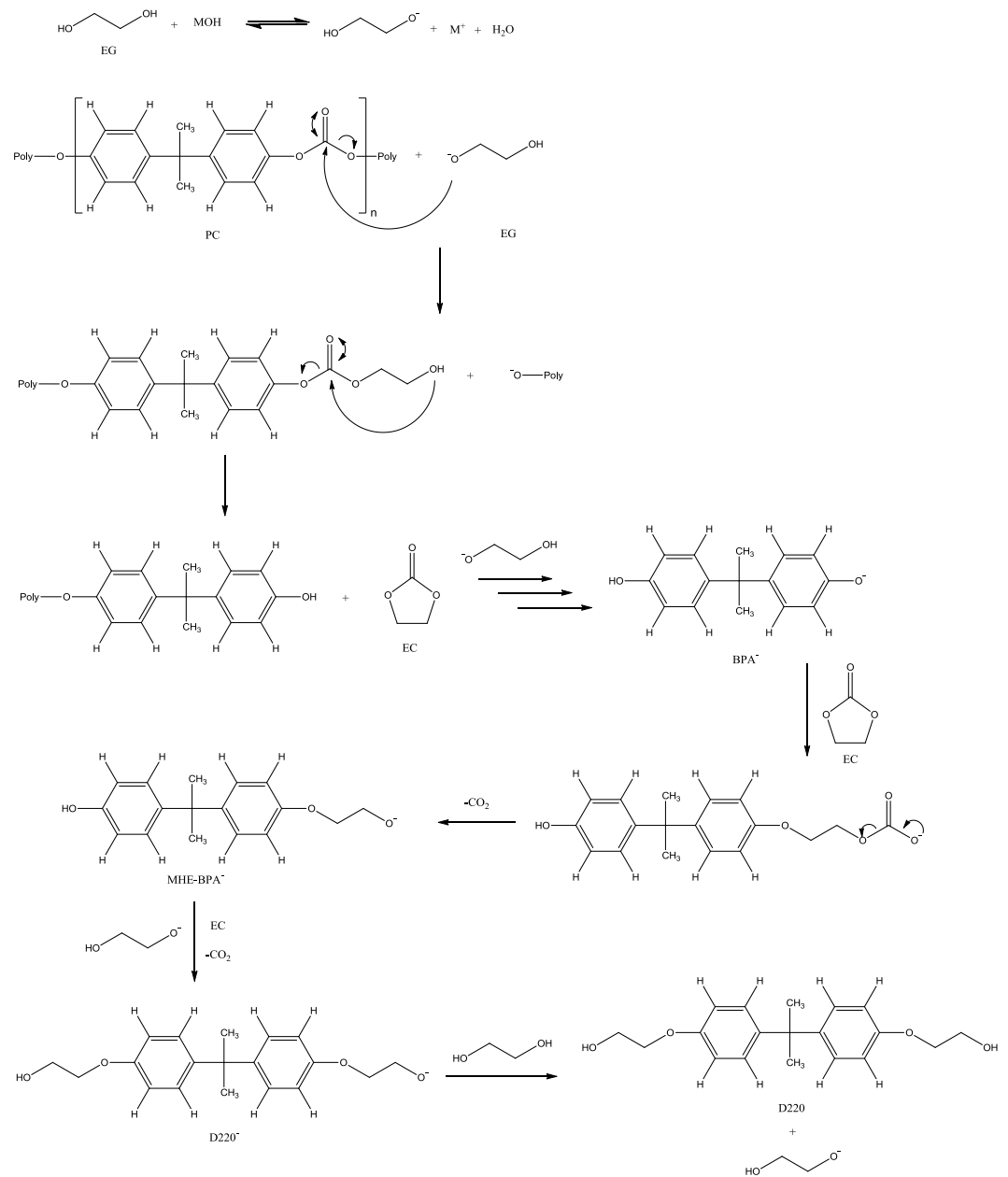
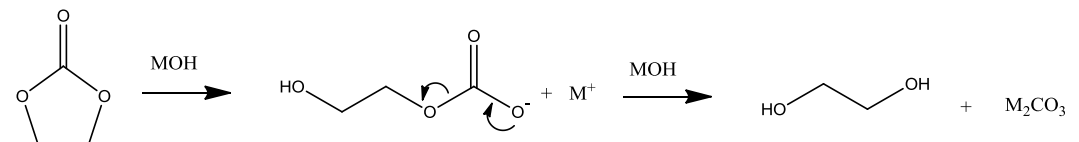


Figura 10 Decomposizione di EC in ambiente basico^[17], M=K, Na



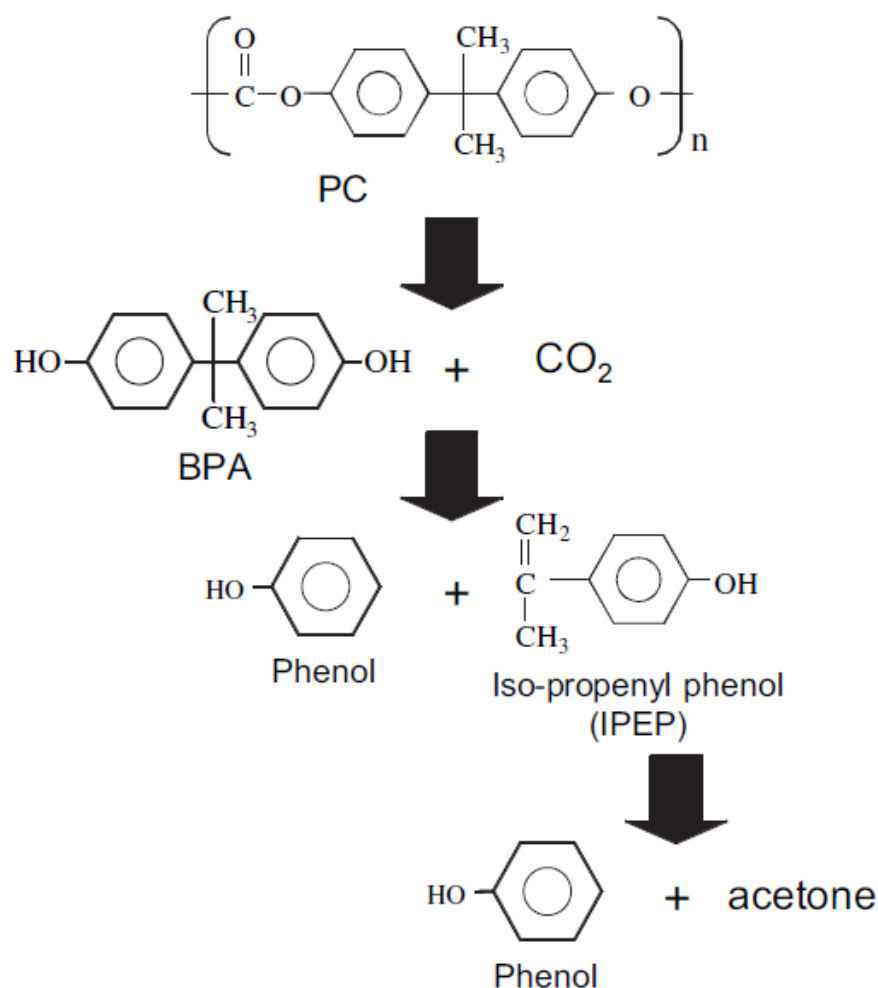
1.4.2 Idrolisi con vapore ad alta pressione e alta temperatura

Un metodo particolarmente ecologico per il riciclo del policarbonato è quello che sfrutta vapore a pressione e temperatura elevata. Per questo vengono impiegati solventi ad alta pressione come i fluidi supercritici, dei quali si possono controllare le proprietà modificando la temperatura e la pressione. L'acqua ad alta pressione e alta temperatura, nota anche come "acqua supercritica", è uno dei solventi più ecologici utilizzabili per questo procedimento ed è stata impiegata in un'importante esperienza condotta da Watanabe *et al.*^[18]

L'acqua supercritica (*High Pressure High Temperature Water*, HHW) permette di avere una rapida idrolisi del policarbonato senza catalizzatori. Per ottenere ciò occorre fornire un'atmosfera di reazione che garantisca la stabilità del BPA e che permetta al policarbonato di reagire.

Lo schema di reazione delle conversioni di PC in un mezzo acquoso è il seguente:

Figura 11 Reazione delle conversioni di policarbonato a BPA^[18]



E' noto che in HHW (acqua supercritica) il BPA si decompone in fenolo e *p*-isopropenilfenolo (IPEP) e in seguito l'IPEP si decompone a sua volta in acetone e fenolo (figura 11). Per determinare le condizioni ottimali per il riciclo del policarbonato occorre conoscere la stabilità o reattività del BPA e la velocità di decomposizione del policarbonato. La decomposizione del BPA in acqua è più rapida all'aumentare della pressione e temperatura e la velocità di decomposizione del BPA aumenta con l'aggiunta di acidi o basi in acqua supercritica (HHW) o anche a 100-250 °C chiamata anche LWP (liquid water phase). Quindi, protoni e ioni idrossido fungono da promotori della reazione di idrolisi del PC in LWP (secondo alcuni autori l'acqua stessa nella LWP catalizzerebbe la reazione di idrolisi).

Watanabe *et al*^[18] hanno utilizzato acqua a pressione vicina alla pressione di saturazione e una temperatura di 300 °C, facendo avvenire la decomposizione del BPA sia con HHS (High Temperature Steam) sia con LWP. Nello studio è stato trovato che il policarbonato era rapidamente idrolizzato con vapore a temperatura di 300°C e alla pressione di saturazione dell'acqua a questa temperatura. In un tempo di reazione di 300 secondi, il policarbonato veniva completamente trasformato in BPA, in quantità massima intorno all'80%; in LWP a 300 °C il policarbonato rimaneva anche per 3000 secondi (50 minuti). L'elevata quantità di BPA ottenuta con vapore ad alta pressione era dovuta all'elevata stabilità del BPA stesso e la quantità d'acqua necessaria per la degradazione del policarbonato può essere drasticamente ridotta. Quest'ultima caratteristica fa di questo procedimento un metodo energeticamente ed economicamente preferibile ad altri per il riciclo del policarbonato.

1.4.3 Utilizzo di microonde

Nel 2011 è stato pubblicato il primo lavoro, svolto da Mir Mohammad Alavi Nikje^[21], che riporta l'utilizzo di microonde al fine di riciclare il policarbonato contenuto nei CD-ROM. In questo studio il policarbonato veniva sottoposto a glicolisi con glicol etilenico mediante irraggiamento con microonde utilizzando NaOH come catalizzatore. La reazione è stata studiata con diverse quantità di NaOH (da 0,5 a 2,0 % in peso) e con diversi tempi d'irraggiamento e la maggior quantità di BPA (92%) veniva ottenuta con 2,0 % di NaOH e potenza massima

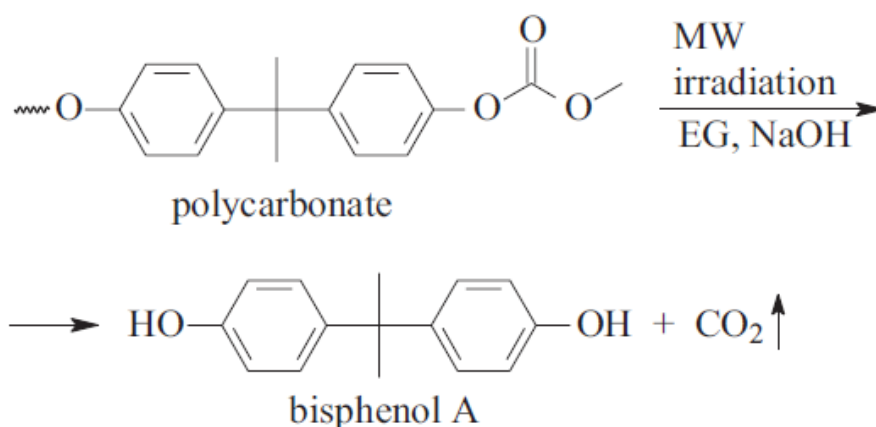
di 600 W (figura 12), con due step di 3 e 5 minuti. Una bassa potenza delle microonde portava a una resa scarsa in BPA.

Figura 12 Programmi di temperatura e potenza nella glicolisi del policarbonato^[21]

Entry	Fixed temperature, °C	Step	Reaction time, min	MW, temperature program, °C	Maximum power, W
1	160	1	3	ramp to 160	up to 500
		2	5	hold at 160	up to 400
2	180	1	3	ramp to 180	up to 600
		2	5	hold at 180	up to 600
3	200	1	3	ramp to 200	up to 1000
		2	5	hold at 200	up to 800

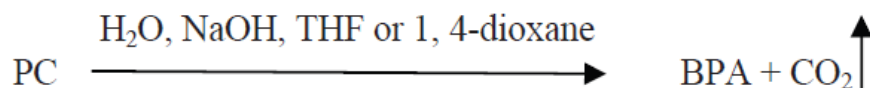
Nello studio veniva riportato BPA come unico prodotto d'interesse formatosi dall'idrolisi del policarbonato, come mostrato nello schema seguente.

Figura 13 Idrolisi del policarbonato^[21]



Un altro studio, pubblicato a maggio del 2012 da Deirram *et al.*^[22], riporta un procedimento diverso, sempre con l'utilizzo di microonde, per il riciclo del policarbonato. Il policarbonato veniva sottoposto a idrolisi con diverse concentrazioni di NaOH come catalizzatore, diverse quantità d'acqua come solvente principale e con due diversi cosolventi: in un caso il tetraidrofurano (THF) e nell'altro l'1,4-diossano, per confrontare la quantità di BPA prodottasi con l'uno e con l'altro co-solvente. Il risultato dello studio è stato che si ha una maggior resa di BPA (94%) con procedimento a 110 °C, 3,5 g d'acqua come solvente, 0,5 g di NaOH come catalizzatore e 20 g di tetraidrofurano come co-

solvente, mentre con l'utilizzo di 1,4-diossano nelle stesse condizioni la resa di BPA era dell'85%.



In un altro recente articolo, Tsintzou *et al.*^[23] riportano la loro esperienza riguardante l'utilizzo di microonde allo stesso scopo di riciclare CD-ROM. Il polycarbonato veniva idrolizzato utilizzando una soluzione acquosa di NaOH insieme a un catalizzatore per trasferimento di fase, il bromuro di 1-esadeciltrimetilammonio sotto irraggiamento con microonde. La potenza delle microonde e la pressione, a una temperatura di 110 °C, erano piuttosto bassi, rispettivamente 17 ± 4 W e $48,3 \pm 28$ kPa. A 150 °C venivano aumentate la potenza delle microonde e la pressione, che erano, rispettivamente, da 30 a 40 W e da 344,7 a 414 kPa. L'aumento della pressione non era dovuto soltanto al vapore acqueo, ma anche alla produzione di CO₂.

Il ruolo del catalizzatore è risultato essenziale per la depolimerizzazione del polycarbonato a BPA, infatti in assenza di NaOH la degradazione non avveniva. Per un tempo di reazione di 40 minuti e temperatura di 160 °C l'idrolisi era superiore all'80% in una soluzione con NaOH 5%, mentre, alla stessa temperatura, con NaOH 10%, il tempo d'irradiazione si riduceva a 10 minuti e la resa di BPA era dell'85%. Con questo procedimento veniva ottenuto BPA in uno stato molto puro. I residui del polycarbonato sono stati caratterizzati con varie metodiche analitiche (FTIR, GPC, TGA and DSC). Le quantità di reagenti venivano ridotte drasticamente, mentre le condizioni nel reattore a microonde venivano controllate costantemente e non venivano trovate perdite di energia. Questo metodo, quindi, sembra essere tra i migliori, più ecologici, per il riciclo del polycarbonato, anche se presenta processi sotto pressione con tutte le implicazioni che questo comporta.

2. *Scopo della Tesi*

Lo scopo della tesi parte dalla volontà di studiare le possibilità di riciclo del Policarbonato tramite un processo di idrolisi al fine di riottenere uno dei suoi monomeri di partenza, il Bisfenolo A (2,2-bis(4-idrossifenil)propano) [BPA] o ottenere nuove sostanze che possono essere impiegate come base di partenza per la sintesi di altri prodotti polimerici; come ad esempio il 2,2'-[(1-metiletilidene)bis(4,1-fenilenossi)]bis-etanolo [D220].

In precedenti lavori è già stata studiata questa via utilizzando sia processi di riscaldamento termico come riportato nell'introduzione^{[15][17]} e nel lavoro di tesi sulla depolimerizzazione in EG effettuato nel dipartimento di chimica organica dell'Università di Firenze^[25] che processi di riscaldamento a microonde riportati nelle pagine precedenti utilizzando NaOH, glicol etilenico ed/o altri cosolventi ed in alcuni casi sotto pressione.

In questa tesi è stata studiata la possibilità di effettuare la stessa reazione utilizzando un sistema di riscaldamento a microonde, partendo per confronto con dei lavori riportati che utilizzano un riscaldamento classico^{[17][25]}.

Questa metodologia di riscaldamento è già stata utilizzata per numerose reazioni chimiche^{[21][22][23]} ed in genere permette di aumentare sensibilmente la velocità delle reazioni e pertanto è stato ritenuto interessante valutare i risultati che potevano essere ottenuti utilizzando questa metodologia e chiarire alcuni dei risultati non chiari riportati da altri autori. A tale scopo sono stati studiati vari parametri di reazione quali la quantità di catalizzatore, il tipo di solvente, la presenza di un agente alchilante (etilen carbonato) e di acqua.

Gli obiettivi finali sono stati quelli di trovare le condizioni migliori in cui condurre l'idrolisi al fine di ottenere selettivamente BPA, il suo etere monosostituito 4-[1-[4-(2-idrossietossi)fenil]-1-metiletil]-fenolo [MHE-BPA] o il suo etere disostituito D220, ridurre al minimo gli eventuali sottoprodotti e oligomeri residui e chiarire il meccanismo di idrolisi.

3. Parte Sperimentale

3.1 Reagenti utilizzati

il Policarbonato (PC) utilizzato proveniva da CD-ROM o DVD frantumati in pezzi di 2x2 cm.

Le sostanze impiegate nella realizzazione del presente lavoro di tesi sono state utilizzate senza ulteriori purificazioni e sono riportate nel seguente elenco.

- Glicol Etilenico: *Fluka*, Purezza: $\geq 98,0\%$
- Bisfenolo A: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 99\%$
- Idrossido di Potassio: *Sigma-Aldrich*, Purezza: 85-100,5%
- Etilen Carbonato: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 98\%$
- Carbonato di Potassio: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 99,0\%$
- Fenolo: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 99\%$
- Tetraidrofurano (THF): *VWR*, Purezza: $\geq 99,70\%$
- Bifenile: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 99\%$ purificato tramite ricristallizzazione da toluene
- Acetone: *VWR*
- Etere di Petrolio: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 95\%$
- Acido p-toluensolfonico: *Sigma-Aldrich*, Purezza: $\geq 98\%$
- Lastrine da cromatografia su strato sottile (TLC): *Supelco*, Fase stazionaria: gel di silice su supporto di alluminio, dimensioni 4x8 cm.

3.2 Strumenti e Metodi

Sono stati utilizzati i seguenti strumenti:

3.2.1 TLC

Sono state utilizzate lastre analitiche da TLC di gel di silice con indicatore di fluorescenza a 254 nm (*Supelco*) di dimensioni variabili secondo le necessità. THF è stato utilizzato come solvente del prodotto e una miscela di Acetone/Etere di petrolio in rapporto 3:7 come eluente.

3.2.2 NMR

Spettrometro NMR Varian VXR 300 operante a 300 MHz per il nucleo ^1H .

I campioni sono stati preparati usando CDCl_3 come solvente per tutte le analisi tranne che per analizzare il BPA e il MHE-BPA: in quei casi è stato usato DMSO-d_6 .

Tutti gli spettri sono riportati in ppm e sono riferiti al TMS come standard esterno. Il segnale dei protoni residui del solvente è stato utilizzato come riferimento interno.

3.2.3 GPC

Le analisi *Gel Permeation Chromatograph* (GPC) sono state eseguite con uno strumento Waters, equipaggiato con pompa 1525 HPLC binaria fornita dalla ditta Waters, un iniettore manuale con valvola a 6 vie, *loop* da 200 μl , tre colonne connesse in serie termostatate a 35 $^\circ\text{C}$ (Shodex KF-802.5, KF-803 e KF-804 ciascuna lunga 300 mm, diametro interno 8.0 mm, 24500 piatti teorici, limite di esclusione per polistirene: fino a 400.000 g/mol) e tre detector: un rifrattometro interferometrico (mod. Optilab della ditta Wyatt), uno UV (mod. 2489 della ditta Waters) con assorbimento a lunghezza d'onda di 254 nm, e uno light scattering (mod. Dawn Heleos-II della ditta Wyatt). E' stato usato THF come eluente a flusso costante di 1 ml/min. Le curve di calibrazione per la determinazione dei pesi molecolari sono state ottenute usando polistirene (PS) come standard.

I campioni sono stati preparati a concentrazione di 1 mg/ml usando THF come solvente, iniettando circa 0,8 ml per analisi.

3.2.4 IR

Gli spettri infrarossi sono stati acquisiti tramite uno spettrofotometro in trasformata di Fourier Shimadzu modello IRAffinity-1, equipaggiato con un sistema ATR Golden Gate a finestra di Diamante della ditta Specac ed interfacciato ad un personal computer. La gestione dello strumento e l'analisi degli spettri sono state effettuate mediante il software Shimadzu IRsolution versione 1.50SU.

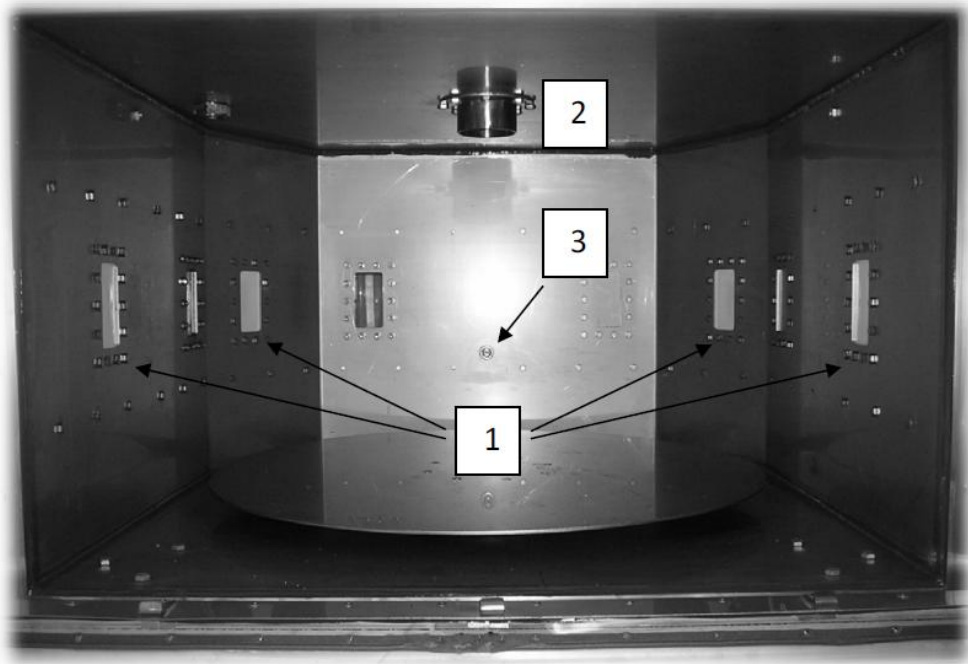
I campioni sono stati posti direttamente sulla finestra di diamante senza nessun trattamento.

3.2.5 Forno di idrolisi a microonde^[26]

Gli esperimenti di pirolisi sono stati condotti mediante un forno a microonde da laboratorio realizzato dall'azienda Bi.Elle s.r.l. (via Ho Chi Min, 6, Modena, Italy).

Il forno (Figura 14) è costituito da una camera a tenuta stagna, al cui interno si trova un piatto girevole, all'esterno quattro generatori a microonde caratterizzati da un assorbimento elettrico totale di 8 KW (4 x 2 KW), che erogano una potenza massima di 6 KW sotto forma di un campo elettromagnetico a 2.450 GHz di frequenza che comunicano con l'interno della camera tramite finestrelle (1) poste ai quattro angoli del forno a metà altezza.

Figura 14 Forno di idrolisi



La posizione dei generatori di microonde, di tipo magnetron, garantisce uniformità di campo all'interno dell'intera camera.

Il progetto originale è stato modificato con la realizzazione nella parte superiore della camera di un foro di diametro 40 mm (2) per la fuoriuscita di gas e vapori. Per permettere la lettura in tempo reale della temperatura all'interno della camera, è presente un pirometro a infrarossi, (3), al centro di una delle pareti.

Il forno è gestito da un sistema elettronico che permette di regolare l'erogazione delle microonde, variando la potenza elettrica assorbita da ciascun generatore. Il sistema permette di realizzare dei programmi di riscaldamento, caratterizzati da

step di temperatura, controllata mediante la sonda ad infrarossi, con controllo della potenza erogata e della durata dello step per ogni valore di temperatura. Non è possibile impostare una velocità di riscaldamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) costante e definita.

3.2.6 GC-MS

E' stato utilizzato un Gas Cromatografo con detector a spettrometria di massa Shimadzu GCMS QP5050A, equipaggiato con una colonna capillare PetrocolTM DH lunga 100 m, diametro 0,25 mm, spessore della fase stazionaria 0,5 μl e Software di gestione Shimadzu Class 5000. Gas di trasporto elio, metodo di ionizzazione a impatto elettronico.

Come software per il controllo remoto dello strumento è stato utilizzato GCMS-Solution. Le analisi (0,2 ml) sono state eseguite in *Split* (Ratio 1:48).

Per l'analisi della miscela di reazione è stato utilizzato il seguente programma:

La colonna è stata riscaldata a 55°C e mantenuta per 15 minuti a questa temperatura, successivamente riscaldata alla velocità di $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 280°C e mantenuta a questa temperatura per 65 minuti, per un totale di 95 minuti di analisi.

La pressione iniziale della colonna era di 173,6 kPa, mantenuta per 15 minuti, successivamente aumentata fino a 257 kPa alla velocità di 1,4 kPa/min. E mantenuta per 20,43 min. I campioni sono stati preparati sciogliendo una frazione del prodotto di reazione (circa 50-250 mg) in 0,5 ml di THF.

Gli spettri di massa ottenuti sono stati confrontati con quelli riportati nelle librerie NIST servendosi della funzionalità del software GCMS-Solution.

3.2.7 GC-FID

Gas cromatografo Shimadzu GC-2010 con rilevatore Flame Ionization Detector (FID) equipaggiato con colonna capillare Supelco SPB-5 lunga 60 m, diametro 0,25 mm, spessore della fase stazionaria 0,5 μ l, gas di trasporto elio. E' stato utilizzato il software per il controllo remoto dello strumento GC-Solution. Le analisi (0,5 ml) sono state eseguite in *Split* (Ratio 1:30),

Per l'analisi della miscela di reazione è stato utilizzato il seguente programma:

La colonna è stata riscaldata a 40°C e mantenuta per 10 minuti, e successivamente riscaldata alla velocità di 10°/min fino a 290°C e mantenuta questa temperatura finale per 20 min, per un totale di 55 min di analisi.

La pressione iniziale della colonna è stata di 140 kPa, mantenuta per 10 min, e successivamente aumentata fino a 190 kPa alla velocità di 4 kPa/min e mantenuta per 32,5 min. I campioni sono stati preparati sciogliendo una frazione del prodotto di reazione (circa 50-250 mg) in 0,5 ml di THF e utilizzando 20 mg di bifenile come standard interno.

Sono state realizzate rette di calibrazione dei prodotti principali (BPA, D220, MHE-BPA, Fenolo) al fine di determinare il tempo di ritenzione ed i fattori di risposta rispetto al bifenile usato come standard. Sono stati preparati 4 soluzioni a diverse concentrazioni aggiungendo ad ognuno di essi una quantità nota dello Standard bifenile.

Ogni analisi è stata ripetuta un minimo di tre volte.

Le curve di calibrazione sono riportate nei grafici 1-4.

3.3 Curve di Calibrazione

Grafico 1 Curva di calibrazione BPA

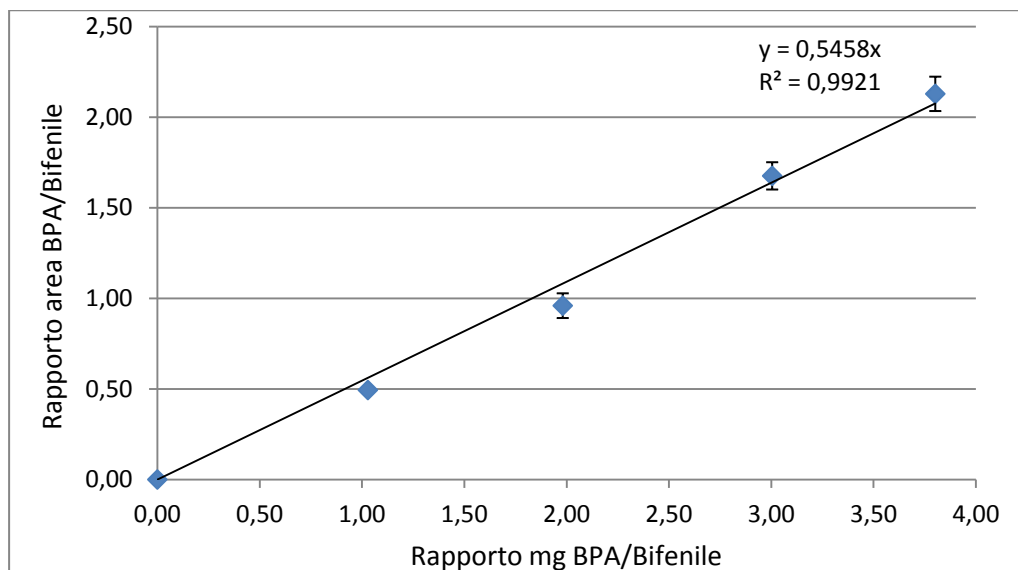


Grafico 2 Curva di calibrazione D220

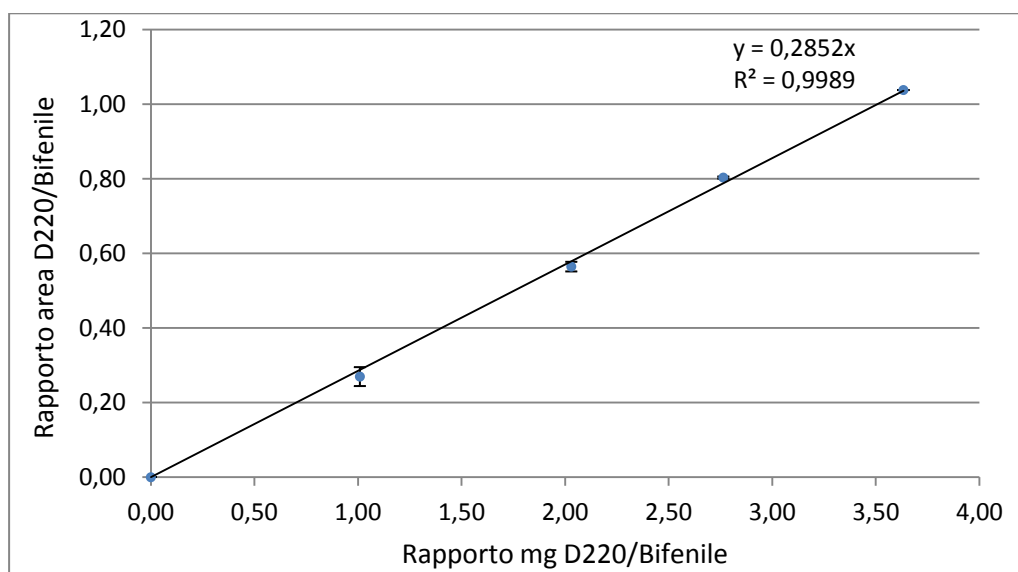


Grafico 3 Curva di calibrazione MHE-BPA

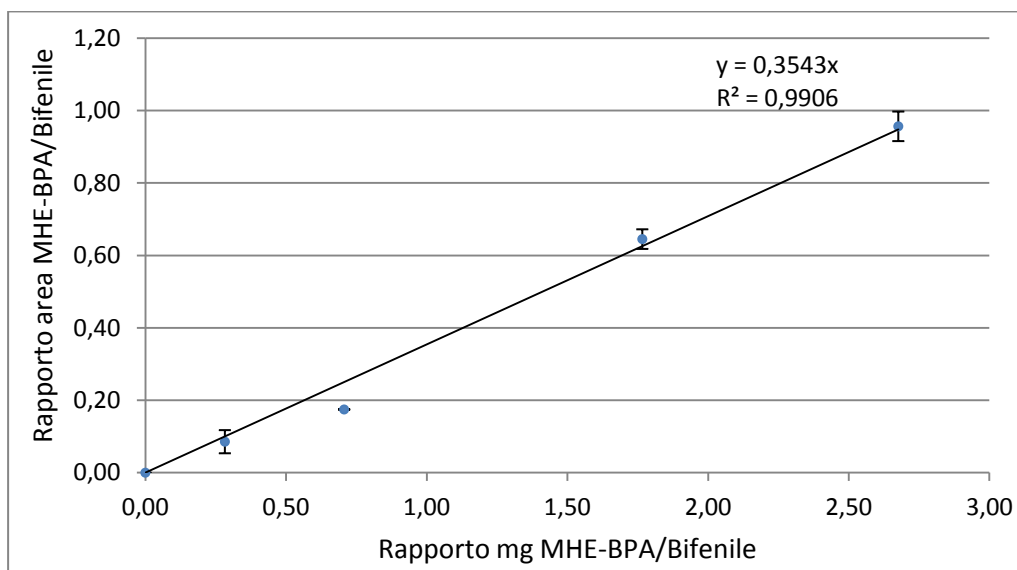
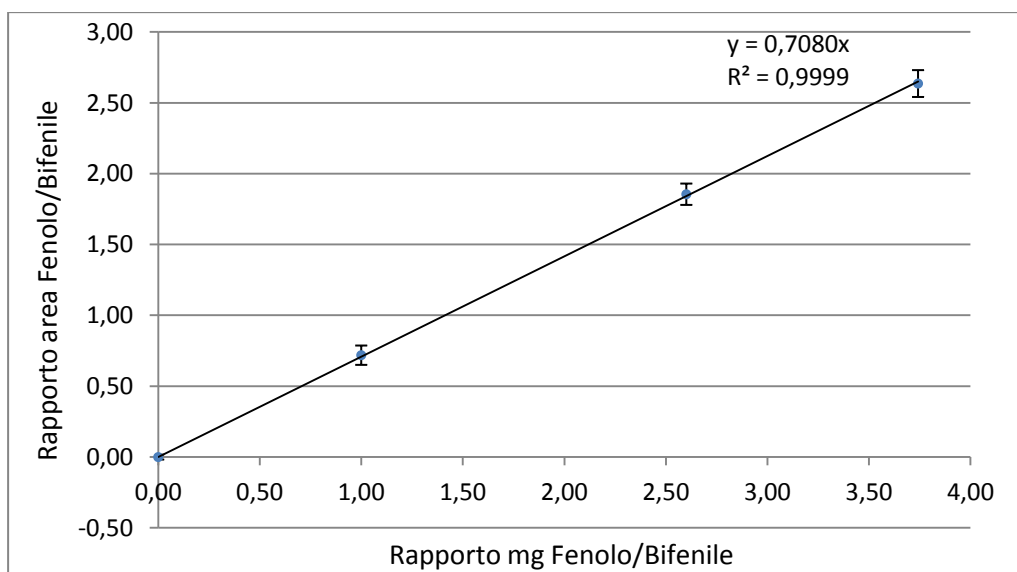


Grafico 4 Curva di calibrazione Fenolo



3.4 Idrolisi del Policarbonato

La reazione è stata studiata mediante riscaldamento a microonde.

La potenza delle microonde (3 KW) e la durata della reazione (10 min) sono state mantenute costanti in tutte le prove mentre è stata variata la stechiometria dei reagenti e la natura e quantità del catalizzatore. In tabella 2 sono riportate le quantità dei reagenti utilizzati nelle reazioni.

Tabella 2 Quantità reagenti delle idrolisi

ID	PC ^a (g)	PC ^a (mol)	Res. Solido (mg)	KOH (mmol)	EC ^c (mmol)	EG ^d (ml)	Acqua (ml)
BC_01	5,0502	19,6563	52,0	1,877	-	6	-
BC_02	5,0097	19,4777	56,9	1,859	-	22	-
BC_03	5,0788	18,2511	437,9	1,875	-	56	-
BC_04	4,5596	19,9728	0,0	1,814	-	56	-
BC_05	5,1577	20,2246	15,0	19,022	-	56	-
BC_06	4,5955	20,1301	0,0	1,888	-	56	-
BC_07	5,1972	20,2399	50,6	1,921	43,964	23	-
BC_08	5,1052	19,9288	37,7	1,975	43,641	56	-
BC_09	4,6938	20,5607	0,0	1,673	41,761	23	-
BC_11	5,0885	20,0114	-	-	-	56	-
BC_12 ^e	5,0120	19,3484	92,1	-	-	22	-
BC_13	5,1145	20,1137	0,0	1,784	-	40	15
BC_14	5,0460	19,6476	50,0	1,791	-	55	1
BC_15 ^f	5,0466	19,6551	48,7	1,289	-	22	-

- PC: Policarbonato di Bisfenolo A
- Moli PC: peso di PC/peso molecolare unità strutturale
- EC: Etilen Carbonato
- EG: Etilen Glicol
- Prova condotta in presenza di K_2CO_3 0,2588 g (1,873 mol) come catalizzatore
- Prova eseguita in atmosfera inerte, utilizzando solvente anidrificato immediatamente prima della reazione.

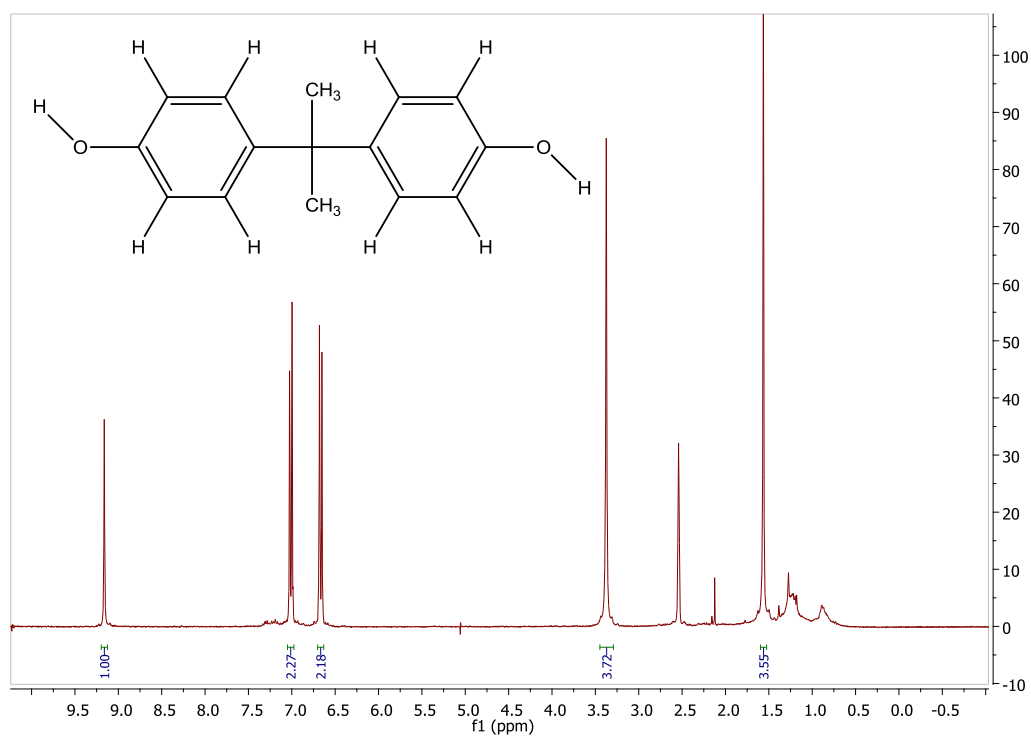
3.5 Caratterizzazione Prodotti

I prodotti delle reazioni sono stati identificati mediante FT-IR, NMR, GC-FID e GC-MS.

3.5.1 NMR

BPA

Figura 15 Spettro ^1H NMR del BPA in DMSO-d_6



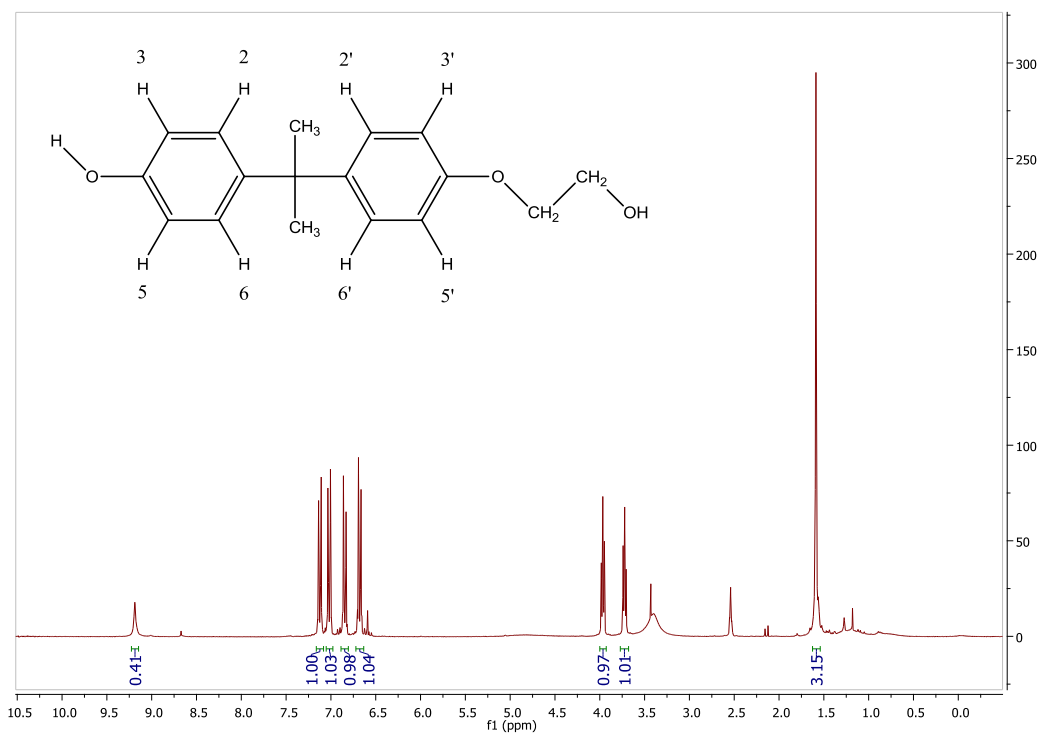
Il BPA presenta i seguenti segnali nello spettro ^1H NMR (DMSO-d_6) a δ :
9,16 (s, 2H, OH); 7,02 (pd, 4H, 2,2',6,6'); 6,67 (pd, 4H, 3,3',5,5'); 1,56 (s, 6H, CH_3) ppm.

Sono inoltre presenti i segnali a 3,37 (H_2O presente nel DMSO), 2,53 (DMSO) ppm.

I segnali 7,02; 6,67 ppm si riferiscono un sistema di ordine superiore AA'BB'.

MHE-BPA

Figura 16 Spettro ^1H NMR del MHE-BPA in DMSO-d_6



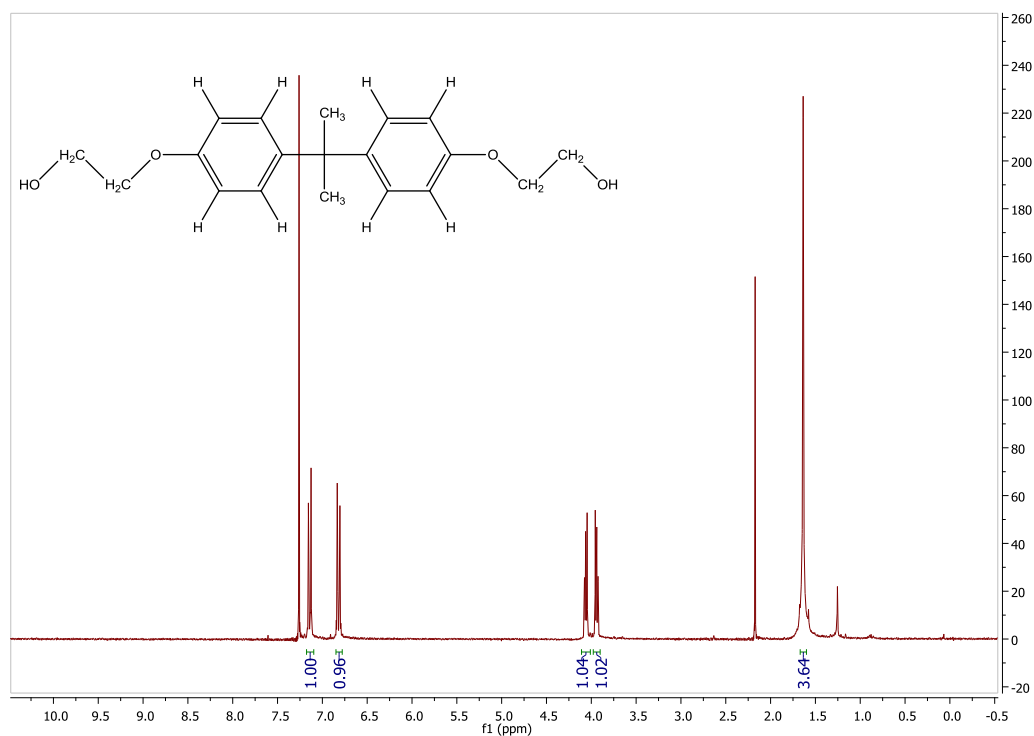
Il MHE-BPA presenta i seguenti segnali nello spettro ^1H NMR (DMSO) a δ :
9,19 (s, 1H, OH); 7,13 (pd, 2H, 2', 6'); 7,02 (pd, 2H, 2, 6); 6,84 (pd, 2H, 3', 5');
6,67 (pd, 2H, 3, 5); 3,97 (pt, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$); 3,72 (pt, 2H, $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$); 1,59
(s, 6H, CH_3) ppm.

E' inoltre presente il segnale a 2,55 (DMSO) ppm.

I segnali 7,13; 7,02; 6,84; 6,67; 3,97; 3,72 ppm si riferiscono un sistema di ordine superiore AA'BB'.

D220

Figura 17 ^1H NMR del D220 in CDCl_3



Il D220 i seguenti segnali nello spettro ^1H NMR (CDCl_3) a δ :

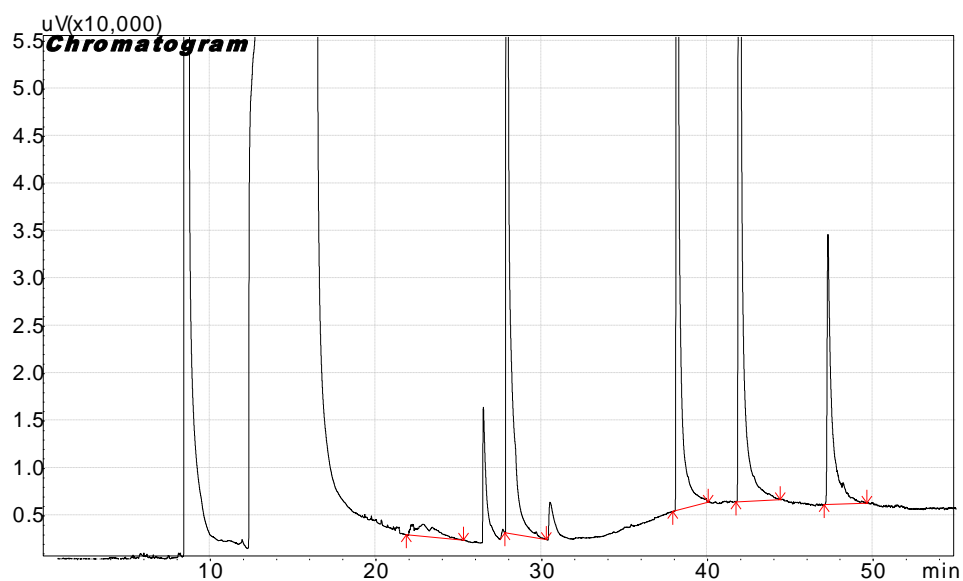
7,15 (pd, 4H, 2,2',6,6'); 6,82 (pd, 4H, 3,3',5,5'); 4,05 (pt, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ -OH); 3,94 (pt, 2H, $\underline{\text{CH}_2}$ -OH); 1,64 (s, 6H, CH_3) ppm.

E' inoltre presente il segnale 7,26 CDCl_3 ppm.

I Segnali 7,15; 6,82; 4,05; 3,94 ppm si riferiscono un sistema di ordine superiore AA'BB'.

3.5.2 GC-FID

Figura 18 Gas cromatogramma di BC_15



Nella figura 18 è riportato un tipico gascromatogramma ottenuto dall'analisi dei prodotti di idrolisi. Di seguito sono elencati i tempi di eluizione dei prodotti, attribuiti per confronto con quelli dei prodotti puri nello stesso solvente.

Tabella 3 Tempi di ritenzione Gascromatografica

	THF	Glicol	Fenolo	Bifenile	BPA	MHE-BPA	D220
Tempo di Ritenzione (min)	8,7	16,4	22,8	27,9	38,2	41,9	47,3

3.5.3 GC-MS

Bisfenolo A

Figura 19 Spettro di massa del BPA

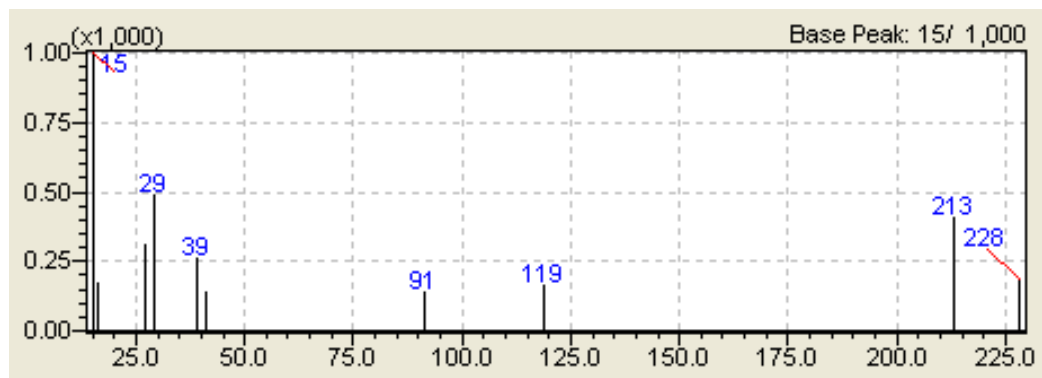


Tabella 4 Tabella delle intensità relative

m/z	Intensità Relativa	Assegnazioni Principali
15	100.00	Picco base [CH ₃] ⁺
16	17.50	CH ₄
27	32.00	[C ₂ H ₃] ⁺
29	50.00	[C ₂ H ₅] ⁺
39	26.70	[C ₃ H ₃] ⁺
41	14.90	[C ₃ H ₅] ⁺
91	14.30	[C ₇ H ₇] ⁺
119	16.90	[C ₈ H ₇ O] ⁺
213	41.60	[M - CH ₃] ⁺
228	18.60	M ⁺

Dianol 220

Figura 20 Spettro di massa del D220

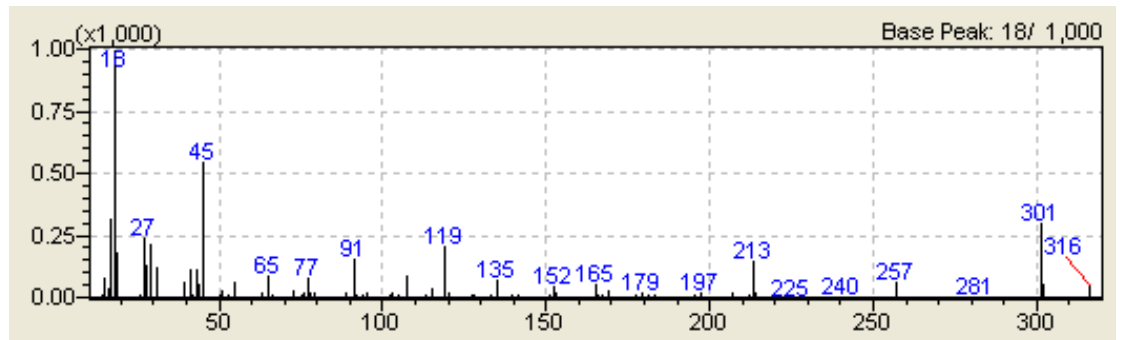


Tabella 5 Tabella delle intensità relative principali

m/z	Intensità Relativa	Assegnazioni Principali
18	100.00	Picco Base H ₂ O
27	24.40	[C ₂ H ₃] ⁺
45	54.70	[C ₂ H ₅ O] ⁺
55	6.40	
65	9.40	
77	8.20	[C ₂ H ₃] ⁺
91	16.30	[C ₇ H ₇] ⁺
107	9.60	[C ₇ H ₇ O] ⁺
119	20.90	[C ₈ H ₇ O] ⁺
135	8.00	[C ₈ H ₇ O ₂] ⁺
152	4.70	
165	5.70	
179	2.90	
197	2.30	
213	15.40	[C ₁₄ H ₁₃ O ₂] ⁺
225	0.40	
240	0.70	
257	6.80	[M - CH ₃ - CH ₂ CH ₂ O] ⁺
281	0.90	
301	30.20	[M - CH ₃]
302	5.60	
316	5.00	M ⁺

MHE-BPA

Figura 21 Spettro di massa del MHE-BPA

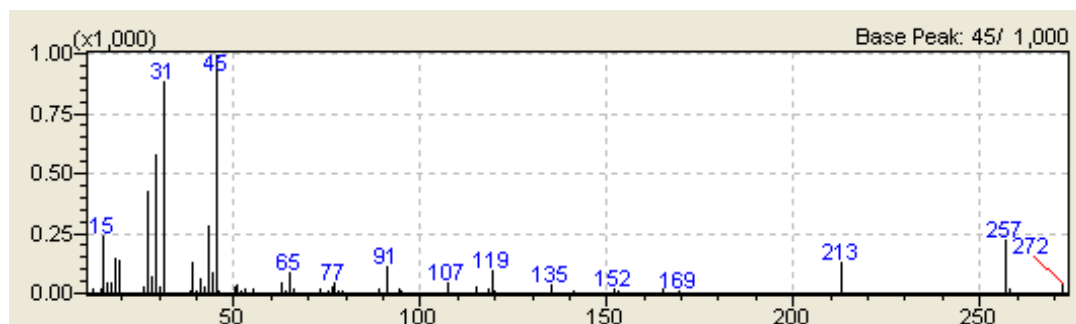


Tabella 6 Tabella delle intensità relative principali

m/z	Intensità Relativa	Assegnazioni Principali
15	24.30	$[\text{CH}_3]^+$
27	43.20	$[\text{C}_2\text{H}_3]^+$
29	58.10	
31	89.30	$[\text{CH}_3\text{O}]^+$
45	100.00	Picco Base $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$
65	9.00	
77	5.50	
91	11.70	$[\text{C}_7\text{H}_7]^+$
107	5.40	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$
119	10.00	$[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}]^+$
135	4.00	$[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2]^+$
152	2.70	
160	3.40	
213	13.50	$[\text{M} - \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]^+$
257	23.00	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$
272	3.90	M^+

3.5.4 IR

Figura 22 Spettro IR del BPA

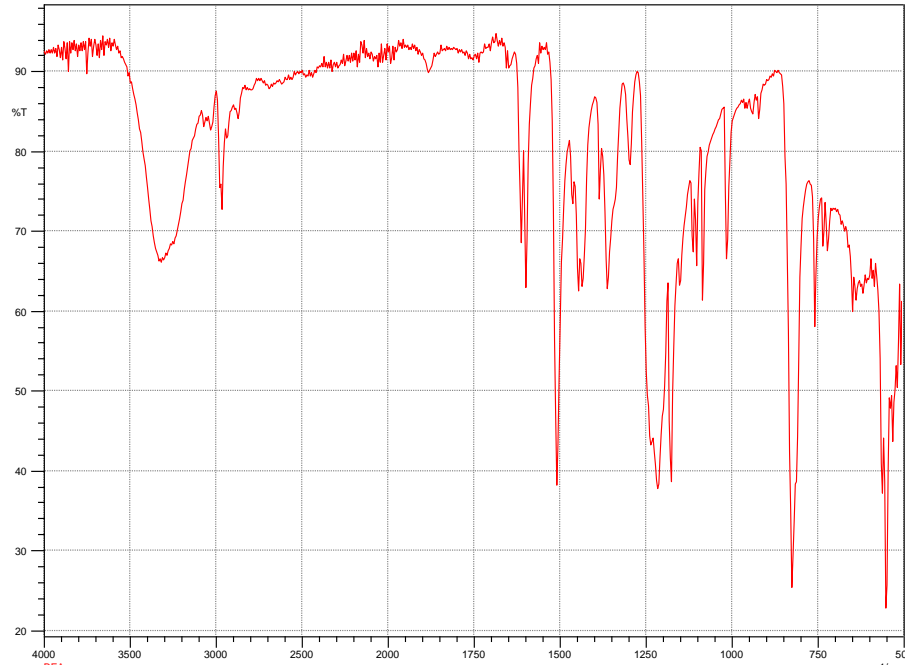


Figura 23 Spettro IR del D220

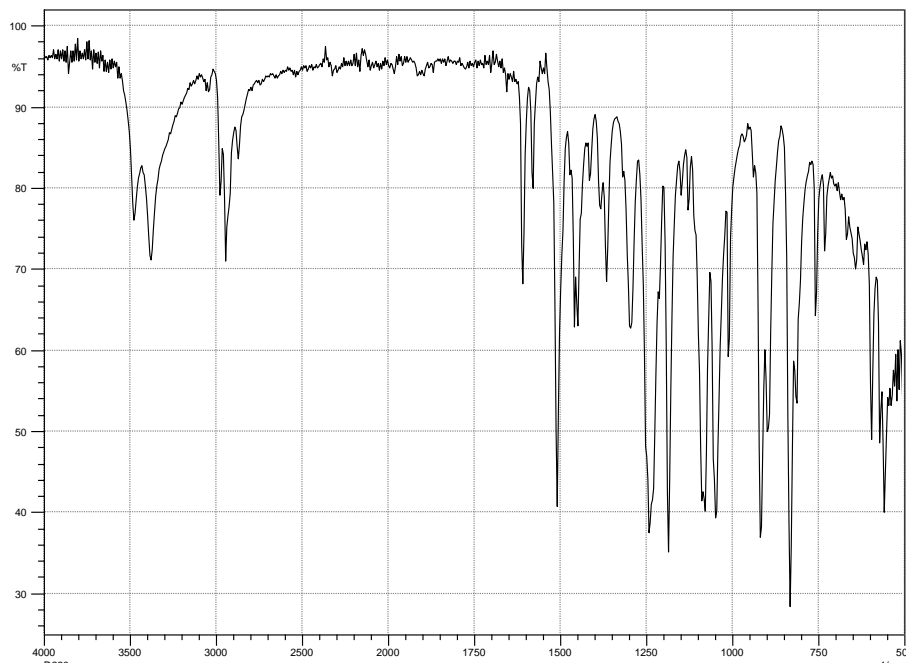


Figura 24 Spettro IR del MHE-BPA

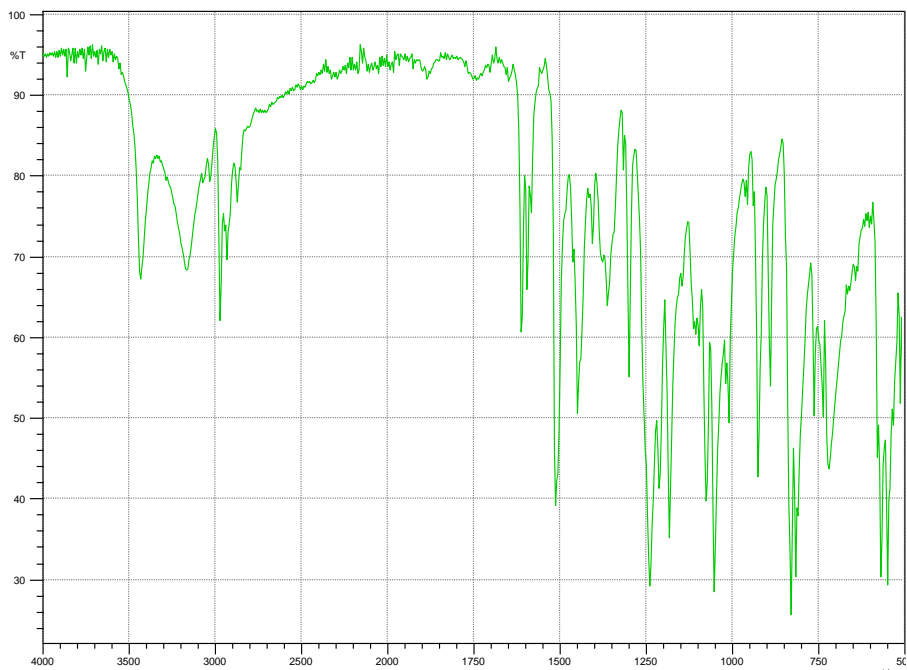


Figura 25 Spettro IR del PC

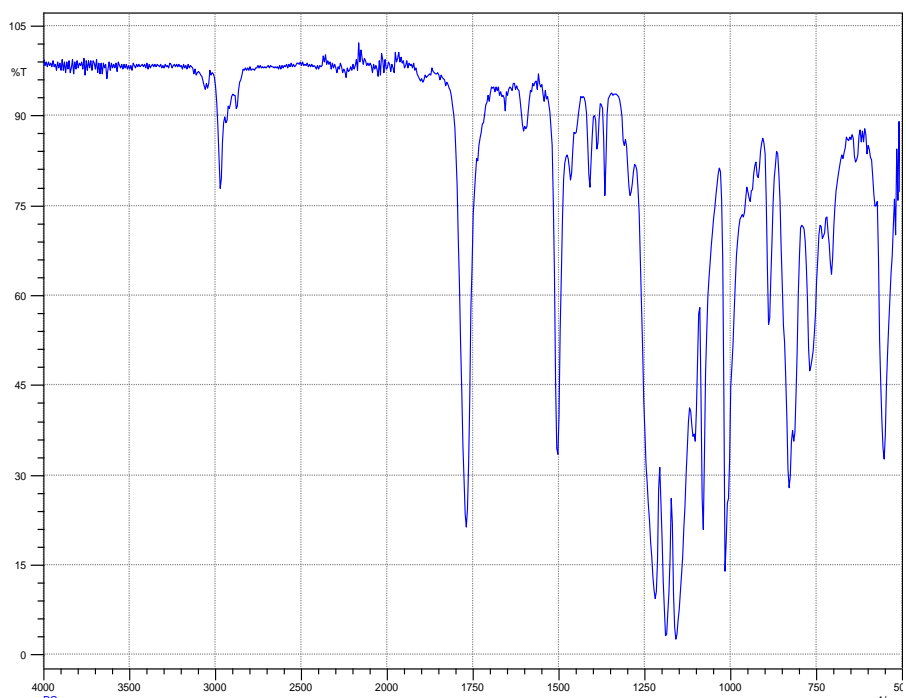


Tabella 7 Frequenze, intensità e attribuzioni degli spettri IR dei vari composti

Frequenza	Attribuzione	BPA	D220	MHE-BPA	PC
3473; 3378		-	M	-	-
3427; 3161	Stretching OH	-	-	M	-
3312		M	-	-	-
3070	Stretching CH Aromatico	W	W	W	W
2976, 2967	Stretching CH ₃ Simm./Asimm.	M	M	M	M
2944	Stretching CH ₂ Simm./Asimm.	-	M	M	-
1768	Stretch. C=O aril-carbonato	-	-	-	S
1609	Stretching anello aromatico	M	M	M	W
1508; 1502	Stretching anello aromatico	S	S	S	S
1460; 1447	Bending CH ₂	M	M	M	-
1383; 1374	Bending CH ₃ Simm./Asimm.	W	W	W	W
1363	Stretching Dimetil	M	M	M	W
1296	Bending OH sul piano	W	M	M	W
1240	Stretching Aril-O	-	S	S	-
1233	Stretching C-O Fenolo	S	-	-	-
1218-955	Bending CH aromatico sul piano	S	S	S	S
1051	Stretching C-O Alcol primario	-	S	S	-
831; 828; 824	1,4 disostituzione (para)	S	S	S	S
897-650	Bending CH aromatico fuori dal piano	M	M	M	M

3.5.5 GPC

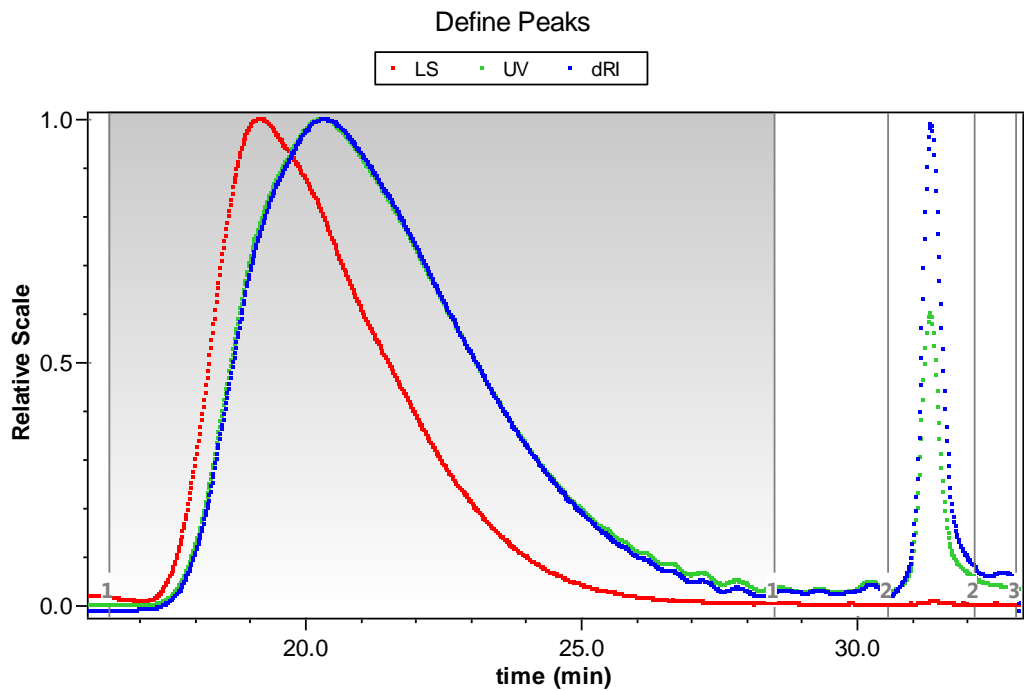
Policarbonato (PC)

Si riporta in figura 26 il cromatogramma del policarbonato utilizzato nelle prove.

Il PC ha un peso molecolare medio di 10.000 e una dispersione di 1,56.

Il secondo picco 31,2 min probabilmente dovuto a additivi presenti nei CD-ROM

Figura 26 GPC del Policarbonato



Rivelatore: Light Scattering (rosso), UV (Verde), Indice di Rifrazione (Blu)

$$dn/dc = 0,1855 \text{ mL/g}^{[24]}$$

Tabella 8 Peso molecolare e distribuzione dei pesi molecolari del PC

	Picco 1	Picco 2
Mn^a	$1.074 \times 10^4 (\pm 10.1\%)$	$2.037 \times 10^2 (\pm 9.0\%)$
Mw^b	$1.674 \times 10^4 (\pm 1.07\%)$	$2.067 \times 10^2 (\pm 8.41\%)$
Mw/Mn^c	$1.559 (\pm 10.1\%)$	$1.14 \text{ } 12.3\%$

a) Mn: Peso molecolare medio numerico

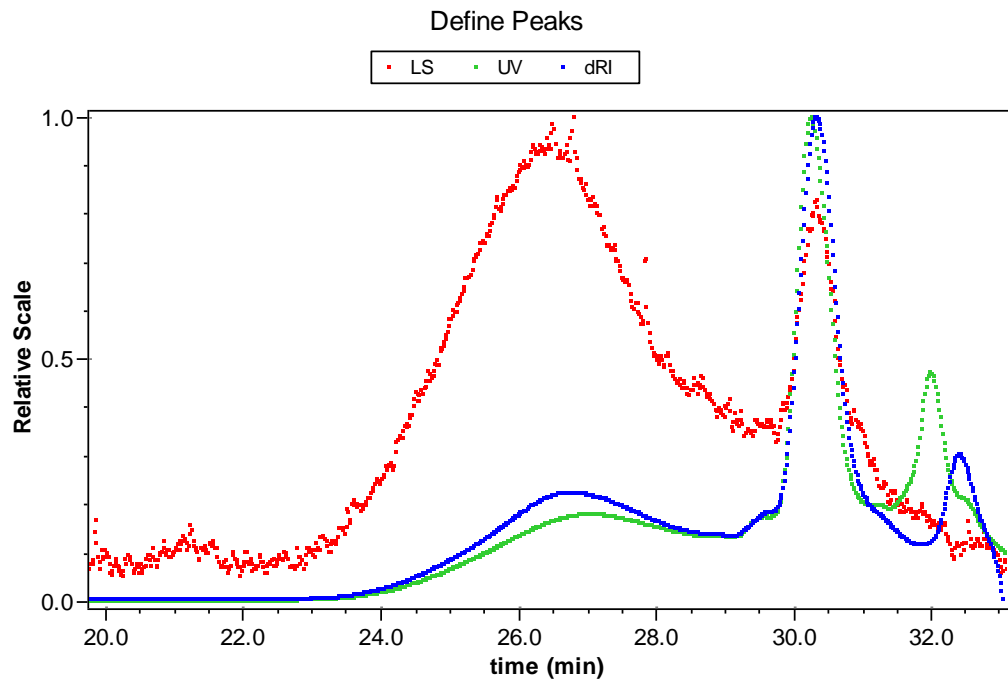
b) Mw: Peso molecolare medio ponderale

c) Mw/Mn: Polidispersione

BC_01

Dall'analisi GPC è stato possibile verificare la presenza tra i prodotti di reazione di oligomeri del policarbonato. Il picco 2 a 30,5 min è attribuibile agli additivi che non vengono idrolizzati o a prodotti a basso peso molecolare.

Figura 27 GPC di BC_01



Rivelatore: Light Scattering (rosso), UV (Verde), Indice di Rifrazione (Blu)

Tabella 9 Peso molecolare e distribuzione dei pesi molecolari

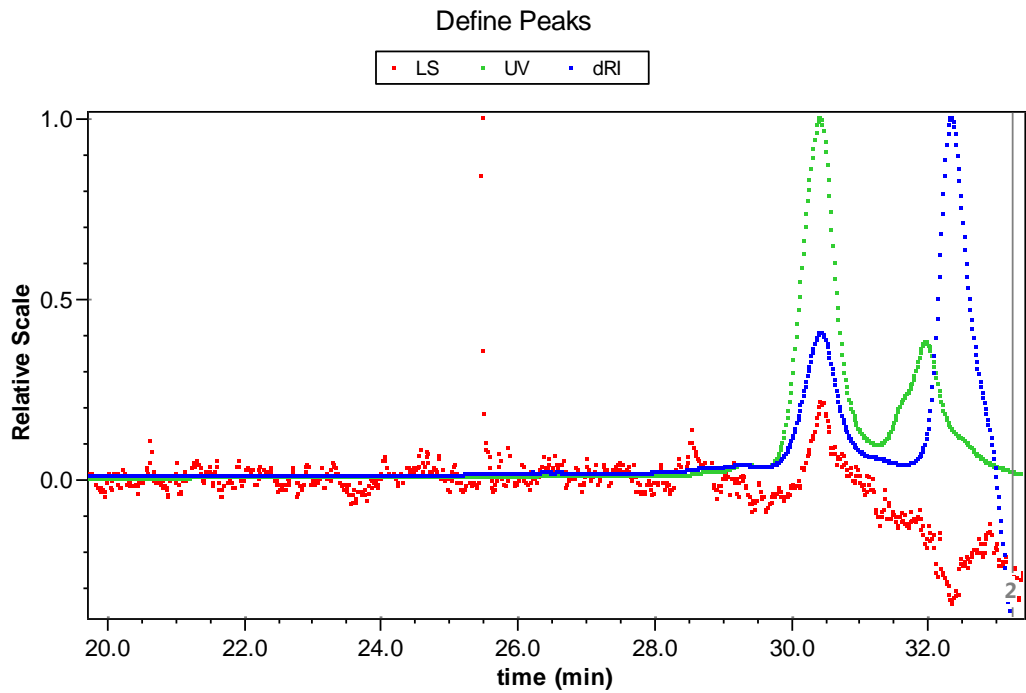
	Picco 1	Picco 2
Mn^a	$1.589 \times 10^3 (\pm 1.24\%)$	$4.153 \times 10^2 (\pm 4.67\%)$
Mw^b	$1.778 \times 10^3 (\pm 0.91\%)$	$4.168 \times 10^2 (\pm 4.60\%)$
Mw/Mn^c	$1.119 (\pm 1.54\%)$	$1.003 (\pm 6.55\%)$

- a) Mn: Peso molecolare medio numerico
- b) Mw: Peso molecolare medio ponderale
- c) Mw/Mn: Polidispersione

BC_03

Dall'analisi GPC è stato possibile verificare l'assenza di oligomeri del policarbonato nei prodotti di reazione, e quindi la sua totale conversione. I picchi a 30,5 min e 32,5 min sono attribuibili agli additivi che non vengono idrolizzati o a prodotti a basso peso molecolare.

Figura 28 GPC di BC_03



Rivelatore: Light Scattering (rosso), UV (Verde), Indice di Rifrazione (Blu)

4. Risultati e Discussione

4.1 Reazione di Idrolisi

In questo lavoro di tesi è stata studiata l'idrolisi del polycarbonato di bisfenolo A proveniente da CD-ROM, in glicol etilenico (1,2-etandiol), in presenza di un catalizzatore basico (KOH) al fine di confrontare l'efficienza di un riscaldamento a microonde con quello classico. In alcune prove si è utilizzato etilen carbonato come agente alchilante. Tra i prodotti di reazione era presente un residuo solido composto da alluminio e carta, presenti nei CD-ROM, il primo come strato riflettente ed il secondo come etichetta. Tali residui sono stati pesati e sottratti al peso iniziale del PC per ottenere la quantità effettiva di poliero di partenza. Il residuo era in quantità costante per ogni CD-ROM, di 0,05 gr. Eventuali additivi presenti nel polycarbonato sono stati calcolati come polimero.

4.2 Influenza del rapporto Glicol Etilenico/PC

Tenendo conto dei risultati riportati in letteratura per l'idrolisi con riscaldamento tradizionale^{[15][17][25]} e mediante microonde^{[21][22][23]} in presenza di glicol etilenico, è stata studiata l'idrolisi del PC, in presenza di KOH come catalizzatore, in funzione del rapporto EG/PC, in presenza di KOH come catalizzatore. Sono stati utilizzati rapporti molari via via crescenti: PC:EG = 1:5, 1:20, 1:50. Si assumono come moli di PC le quantità in peso di PC divise per il peso molecolare dell'unità ripetitiva

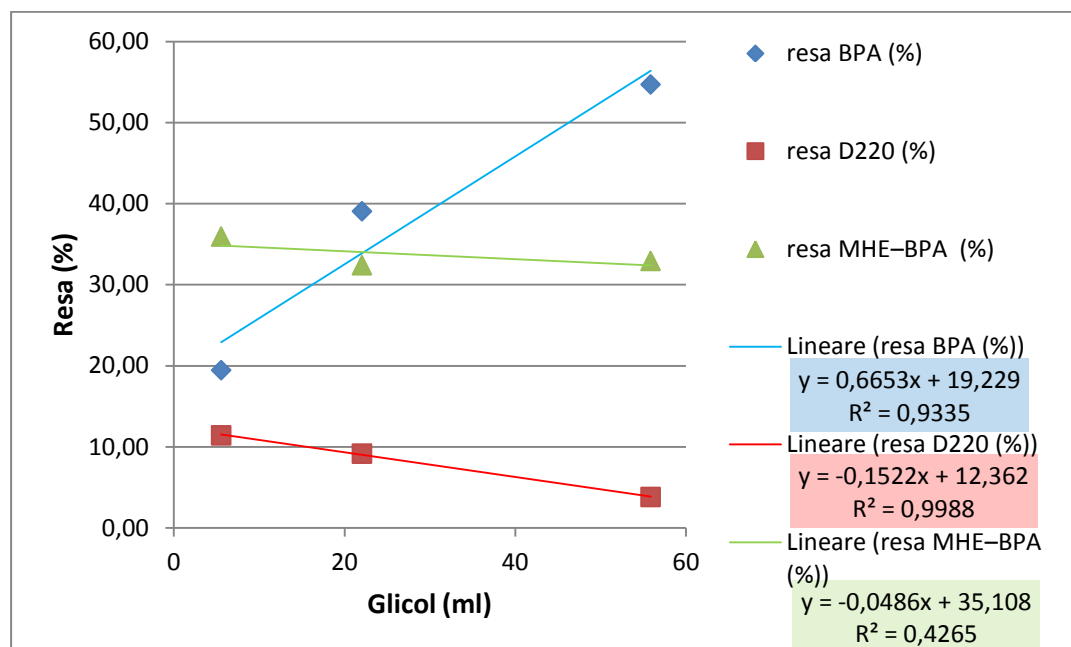
Tabella 10 Rese in funzione delle condizioni sperimentali

ID	PC ^a (mmol)	KOH (mmol)	EG ^b (ml)	Prodotto (g)	resa BPA ^c (%)	resa D220 ^d (%)	resa MHE-BPA ^d (%)	Fenolo (%)	Sottoprodotti (%)
BC_01	19,66	1,877	6	8,4693	19,45	11,42	35,94	4,81	28,38
BC_02	19,48	1,859	22	27,7786	39,05	9,16	32,40	2,83	16,56
BC_03	18,25	1,875	56	63,2703	54,70	3,81	32,93	2,98	5,58
BC_04	19,97	1,814	56	62,9910	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00

- a) PC: Policarbonato di Bisfenolo A
- b) EG: Etilen Glicol
- c) BPA: Bisfenolo A
- d) D220: Dianol220
- e) MHE-BPA: Bisfenolo A monosostituito.

Dall'idrolisi del PC utilizzando un rapporto PC/EG = 1:5 (prova BC_01) sono state ottenute quantità elevate di sottoprodotti costituiti da oligomeri di Policarbonato non reagito, identificati tramite GPC (figura 27). Le prove successive sono state effettuate utilizzando un rapporto 1:20 tra PC e EG al fine di ottenere una completa idrolisi del policarbonato.

Grafico 5 Relazione tra quantità di solvente e resa nei prodotti (reazioni BC_01, BC_02, BC_03)



Come si evidenzia nel grafico 5 la resa in BPA aumenta linearmente quando la quantità di glicol aumenta. La presenza di D220 invece è sempre molto bassa e diminuisce con l'aumento del rapporto EG/PC mentre il MHE-BPA rimane pressoché costante. Quasi inesistenti sono i sottoprodotti a singolo anello aromatico di natura fenolica nella miscela di reazione.

Al fine di valutare se nelle condizioni di reazione il BPA reagisce con il glicol formando D220 e MHE-BPA è stata effettuata una reazione nelle stesse condizioni di idrolisi sostituendo il PC con il BPA (BC_04). Si osserva che nelle

condizioni di idrolisi il BPA non reagisce con il glicol anche in presenza del catalizzatore.

In base ai risultati si può sostenere che nelle idrolisi del PC, il BPA formatosi non si trasforma negli altri prodotti.

4.3 Influenza del catalizzatore

La reazione è stata effettuata in assenza di catalizzatore (BC_11), aumentando la quantità di KOH da 1,87 mmol a 19,02 mmol (BC_05), con un catalizzatore debolmente basico, il carbonato di potassio (BC_12) e con un catalizzatore acido (BC_06).

Tabella 11 Rese in funzione delle condizioni sperimentali

ID	PC ^a (mmol)	Catalizzatore	Cat. (mmol)	EG ^b (ml)	Prodotto (g)	resa BPA ^c (%)	resa D220 ^d (%)	resa MHE-BPA ^e (%)	Fenolo (%)	Sottoprodotti (%)
BC_02	19,48	KOH	1,859	22	27,7786	39,05	9,16	32,40	2,83	16,56
BC_03	18,25	KOH	1,875	56	63,2703	54,70	3,81	32,93	2,98	5,58
BC_05	20,22	KOH	19,022	56	65,6307	56,99	0,51	32,47	6,93	3,10
BC_06	20,13	PTSA ^f	1,888	56	63,2193	9,51	0,00	0,00	85,52 ^g	4,97
BC_11	20,01	-	-	56	58,5451	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00 ^h
BC_12	19,35	K ₂ CO ₃	1,873	22	27,4626	31,70	13,08	43,58	3,23	8,41

a) PC: Policarbonato di Bisfenolo A

b) EG: Etilen Glicol

c) BPA: Bisfenolo A

d) D220: Dianol220

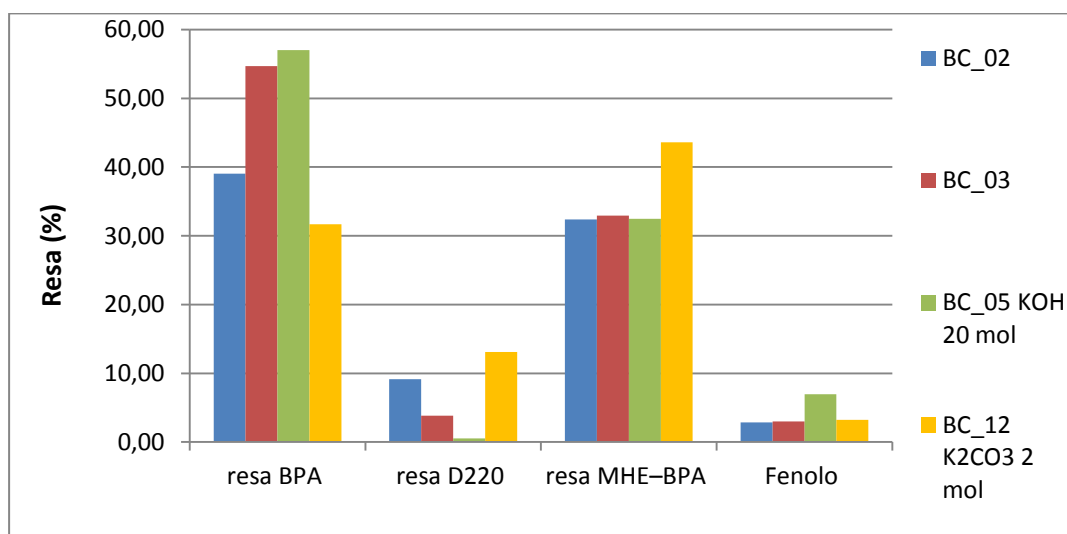
e) MHE-BPA: Bisfenolo A monosostituito

f) PTSA: acido p-toluensolfonico

g) si formano sottoprodotti di natura fenolica

h) PC non reagito

Grafico 6 Relazione tra catalizzatore e resa nei prodotti confrontate con le reazioni BC_02 e BC_03



Il catalizzatore è indispensabile nella reazione, infatti la prova BC_11 in assenza di catalizzatore non fornisce nessun prodotto di idrolisi. I frammenti di PC rimangono inalterati.

Nella reazione BC_05, cioè in presenza di quantità elevata di KOH, la base presente provoca la completa formazione dei sali di potassio del BPA e del MHE-BPA. Analizzando la soluzione mediante GC-FID non si evidenziavano prodotti poiché i sali di potassio non sono volatili.

E' stata quindi acidificato un campione della soluzione, e quindi analizzato per GC-FID, ma sorprendentemente, non sono stati osservati prodotti della reazione presumibilmente per la decomposizione dei prodotti stessi nell'iniettore in presenza degli acidi utilizzati. Un'aliquota dei prodotti di reazione è stata quindi centrifugata e il residuo è stato solubilizzato in THF e analizzato. Le acque madri sono state acidificate facendo precipitare un'ulteriore aliquota del prodotto che è stato separato per centrifugazione, e analizzato come la precedente frazione. In tal modo sono stati ottenuti i risultati riportati in tabella 14.

Aumentando la quantità di catalizzatore aumenta la resa in BPA (+2,29%).

Con lo scopo di verificare se è necessaria una base forte come KOH o è sufficiente una base più debole come il carbonato di potassio è stata effettuata una reazione nelle condizioni della prova BC_02 sostituendo l'idrossido di potassio con il carbonato di potassio (BC_12). Utilizzando il carbonato di potassio i prodotti della reazione sono stati identificati mediante GC-FID e GC-MS. E' stato

necessario anche in questo caso centrifugare le sospensioni, raccogliere il residuo e ridisciogliere i prodotti per poterli analizzare. L'utilizzo di una base debole aumenta la resa in D220 (+3,92%) e MHE-BPA (+13,18), riducendo la resa in BPA (-7,35%) rispetto a un'idrolisi nelle stesse condizioni ma con KOH come catalizzatore (BC_02).

Utilizzando un catalizzatore acido (BC_06) si ha una bassissima resa in BPA e la resa in D220 e MHE-BPA è nulla; ma il PC è stato totalmente trasformato in sottoprodotti di natura fenolica che non sono stati identificati in quanto esulavano dallo scopo di questa ricerca.

4.4 Influenza dell'Etilen Carbonato

Allo scopo di valutare se il BPA può essere trasformato in MHE-BPA e D220 in presenza di etilen carbonato nelle condizioni di reazione è stata effettuata una reazione tra BPA ed etilen carbonato nelle condizioni di idrolisi del PC.

Nella prova BC_09 il BPA nelle condizioni sperimentali si converte per il 52% in D220 e per il 26% in MHE-BPA.

Tenuto conto dei risultati ottenuti nella prova BC_09, al fine di incrementare le rese in D220 sono state effettuate reazioni di idrolisi del PC nelle condizioni di BC_02 e BC_03 in presenza di un agente alchilante, l'etilen carbonato.

Tabella 12 Rese in funzione delle condizioni sperimentali

ID	Reagente	PC ^a (mmol)	KOH (mmol)	EC ^b (mmol)	EG ^c (ml)	Prodotto (g)	resa BPA ^d (%)	resa D220 ^e (%)	resa MHE-BPA ^f (%)	Fenolo (%)	Sottoprodotti (%)
BC_02	PC	19,48	1,877	0	22	27,7786	39,05	9,16	32,40	2,83	16,56
BC_03	PC	18,25	1,859	0	56	63,2703	54,70	3,81	32,93	2,98	5,58
BC_07	PC	20,24	1,921	43,964	23	30,4822	5,72	60,21	24,13	9,79	0,15
BC_08	PC	19,93	1,975	43,641	56	66,2113	10,05	35,28	25,71	18,97	9,99
BC_09	BPA	20,56	1,673	41,761	23	30,5659	1,65	53,43	25,59	8,73	10,60

- a) PC: Policarbonato di Bisfenolo A
- b) EC: Etilen Carbonato
- c) EG: Etilen Glicol
- d) BPA: Bisfenolo A
- e) D220: Dianol220
- f) MHE-BPA: Bisfenolo A monosostituito

Grafico 7 Relazione tra quantità di ETC e resa nei prodotti in 23 ml di solvente (EC) (prove BC_02 e BC_07)

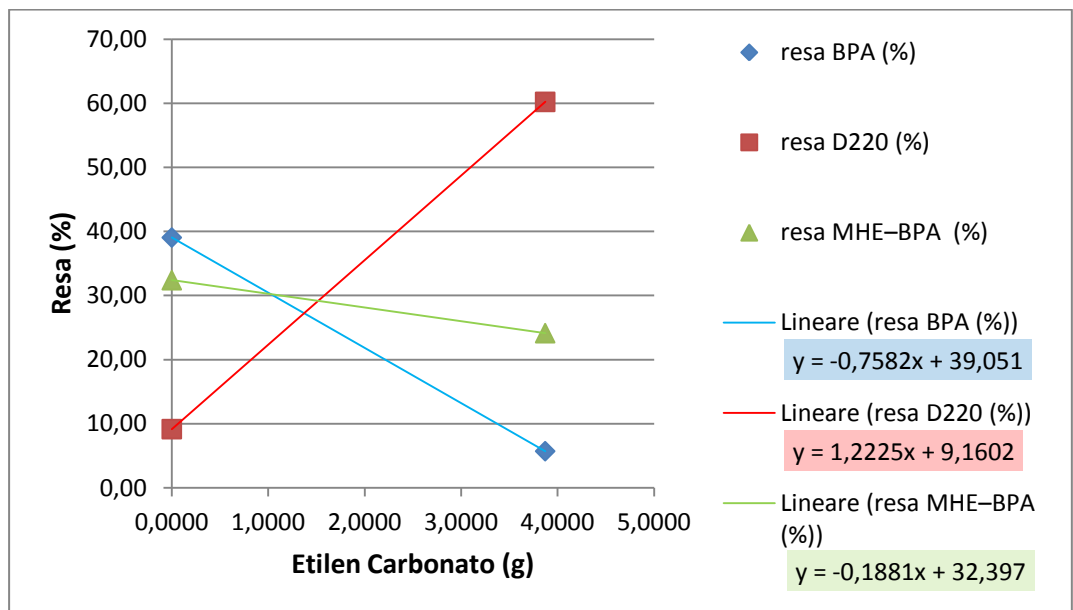
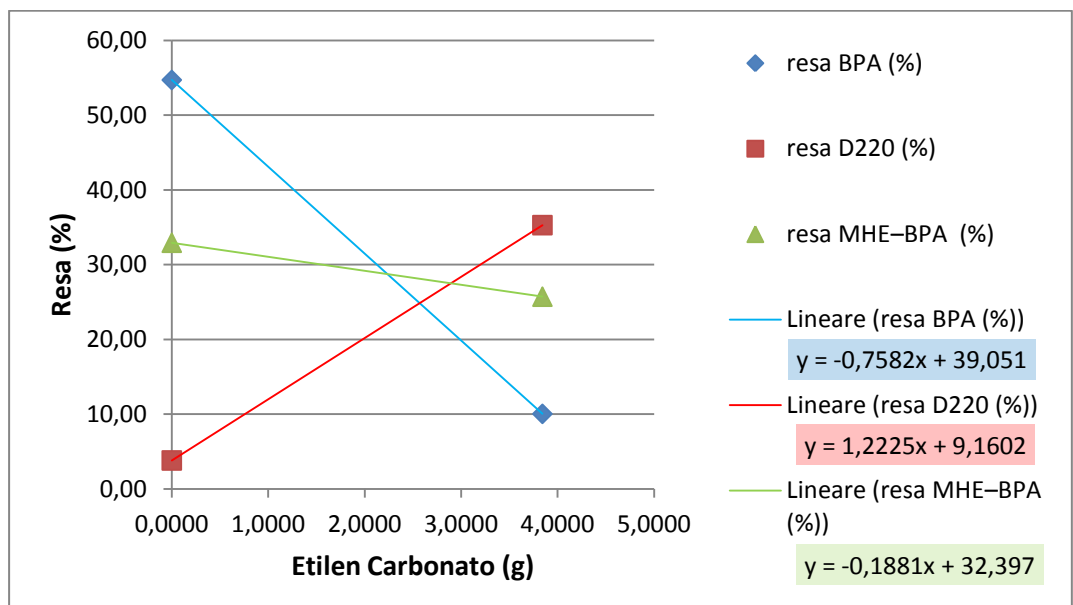


Grafico 8 Relazione tra quantità di ETC e resa nei prodotti in 55 ml di solvente (EC) (prove BC_03 e BC_08)



Mettendo a confronto le prove BC_07/BC_08 con le rispettive prove senza EC BC_02/BC_03 è possibile notare come la resa in D220 sia molto maggiore (+51,02%/+31,47%), e ovviamente si ha un drastico abbassamento della resa di BPA (-33,33%/-44,65%). BPA che comunque leggermente aumenta all'aumentare della quantità di solvente, come precedentemente visto.

Nella prova BC_08 e BC_09 nei sottoprodotti sono compresi oligomeri diversi dal polycarbonato formatosi per successive eterificazioni del D220 con EC.

Queste prove in presenza di EC sono la conferma che nell'idrolisi del PC, in presenza di etilen carbonato, il BPA formato può reagire con EC incrementando la formazione di D220 e MHE-BPA, a differenza di quanto avviene in assenza di agente alchilante (BC_04).

Quindi si può rilevare che in presenza di etilen carbonato, il BPA che si forma durante l'idrolisi del polycarbonato reagisce con l'agente alchilante per formare gli altri prodotti di reazione.

Nei sottoprodotti sono presenti gli stessi oligomeri presenti in BC_08

4.5 Influenza dell'acqua

L'acqua presente nel solvente può avere influenza negativa sull'esito della reazione

ID	PC ^a (mmol)	KOH (mmol)	EG ^b (ml)	Acqua (ml)	Prodotto (g)	resa BPA ^c (%)	resa D220 ^d (%)	resa MHE-BPA ^e (%)	Fenolo (%)	Sottoprodotti (%)
BC_13	20,11	1,784	40	15	60,2739	0,99	0,71	1,68	0,00	96,62 ^f
BC_14	19,65	1,791	55	1	59,4089	32,96	0,00	0,02	1,89%	65,12 ^g
BC_15	19,66	1,289	22	0	27,5100	32,17	9,74	40,29	1,37	16,42

a) PC: Polycarbonato di Bisfenolo A

b) EG: Etilen Glicol

c) BPA: Bisfenolo A

d) D220: Dianol220

e) MHE-BPA: Bisfenolo A monosostituito

f) PC non reagito

g) Oligomeri del PC

L'acqua risulta essere un inibitore della reazione, e già la presenza di piccole quantità di acqua arresta la reazione di idrolisi. Nei sottoprodotti sono presenti oligomeri del policarbonato come verificato tramite analisi GPC.

Nell'ipotesi che nel glicol etilenico commerciale fossero presenti minime quantità di acqua che avessero un effetto sulla formazione dei prodotti di idrolisi è stata studiata la reazione di idrolisi in un ambiente di reazione completamente anidro (BC_15), usando un solvente anidrificato. E' stato pertanto distillato il glicol etilenico e il solvente anidro è stato utilizzato subito come solvente di reazione. Confrontando i risultati con quelli ottenuti in BC_02, avente le stesse quantità di reagenti, si nota come si abbia una diminuzione in resa del BPA (-6,88%) in favore del D220 (+0,58%) e soprattutto del MHE-BPA (+7.89%) .

5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata studiata l'idrolisi del policarbonato mediante riscaldamento a microonde con lo scopo di ottenere una conversione completa in prodotti di interesse sintetico e commerciale.

Dall'idrolisi del PC si può ottenere il BPA, il MHE-BPA e il D220, molecole di interesse commerciale;

L'analisi dei risultati permette di constatare la completa idrolisi del policarbonato utilizzando almeno un rapporto 1:20 rispetto al glicol etilenico, con formazione di bisfenolo A come prodotto prevalente fino al 56,93%.

Dai risultati viene evidenziato il ruolo fondamentale dell'etilen carbonato nel permettere rese in D220 superiori al 60%.

E' fondamentale l'uso di un catalizzatore e come mostrato dai risultati, il più efficiente in termini di resa dei prodotti sopra riportati risulta essere KOH.

Il meccanismo di reazione sembra coincidere con quello proposto da Oku: si ha inizialmente una reazione di transesterificazione tra PC e glicol etilenico con formazione di BPA e etilen carbonato; quest'ultimo nelle condizioni di reazione reagisce con il BPA formatosi dando luogo a MHE-BPA ed al D220.

Dalle prove effettuate in questo lavoro emerge come sia necessaria la presenza di etilen carbonato tra i reagenti di reazione per incrementare la formazione di eteri altrimenti una volta formatosi il BPA, non reagisce ulteriormente per formare D220 e MHE-BPA. Questo spiega le minori rese di questi ultimi due prodotti nelle reazioni in assenza di etilen carbonato.

E' importante sottolineare che tra i prodotti di reazione è presente CO₂, e questa è un parametro da tenere in considerazione per l'industrializzazione di tale processo.

Per quanto riguarda il confronto tra un'idrolisi con riscaldamento a microonde e un riscaldamento classico si può confermare che nel primo caso la reazione avviene in 10 min mentre nell'altro caso è richiesta una durata della reazione dai 15 minuti alle 2 ore.^[25]

Da un confronto tra i dati riportati in letteratura e citati nell'introduzione si può affermare che utilizzando KOH come base la reazione si completa in 10 min mentre in presenza di NaOH e di un agente di trasferimento di fase^[23] si ha una

conversione del PC del 66,4% a 150°C e del 82% a 170°C con la formazione del solo BPA come prodotto dell'idrolisi. Queste rese inoltre risultano minori se si utilizza un CD invece di polvere di PC. Inoltre la reazione deve essere condotta in un recipiente chiuso e questo può essere un problema nello scale up della reazione perché la CO₂ formata si può aumentare considerevolmente la pressione del sistema.

Operando in presenza di un cosolvente si possono raggiungere rese in BPA del 94% (con THF) o del 85% (con Diossano) lavorando a 110°C^[22], ma il prodotto è stato separato per precipitazione e identificato via FTIR identificando il BPA come unico prodotto della reazione ma non è molto chiaro quale sia la sua purezza ed il contenuto in acqua.

Infine Nikje lavorando con NaOH al 2% in EG a 180°C ottiene una resa del 92% in BPA e sorprendentemente nessun prodotto di eterificazione del BPA nel corso del processo di idrolisi. Tuttavia anche in questi casi non viene riportata la purezza del prodotto ottenuto.

In conclusione è possibile affermare che nelle condizioni da noi sperimentate è possibile idrolizzare il PC ottenendo BPA, MHE-BPA e D220 in quantità che possono raggiungere il 90% del PC. Tali prodotti possono essere riutilizzati per ottenere policarbonati e le quantità relative dei 3 prodotti possono essere modificate lavorando in presenza di EC.

6. Bibliografia

- [1] V. Serini, *Polycarbonates* in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, B Elvers, S. Hawkins, G. Schulte ed., vol. A21, p. 207
- [2] W.F. Christopher, D.W. Fox, *Polycarbonates*, Reinhold Publishing, New York 1962
- [3] *Global Polycarbonate Demand to Grow by 5% a Year*, Maggio/Giugno 2012, <http://www.mpnmagazine.com/x/guideArchiveArticle.html?id=480> (accesso il 22/03/2013).
- [4] *Polycarbonate* <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics/polycarbonate.aspx> (accesso il 02/03/2013).
- [5] V. Serini, D. Freitag, H. Vernaleken, *Angew. Makromol. Chem.* 55 (1976) pp. 175 – 189.
- [6] D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, W. Nouvertné: “Polycarbonates” in H. F. Mark *et al.*, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, II edizione, vol. 11, John Wiley and Sons, New York 1988, pp. 648 – 718.
- [7] D. Freitag, G. Fengler, L. Morbitzer, *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, 1991, 30, 1598.
- [8] J. Gong, X. Ma, S. Wang, *Phosgene-free approaches to catalytic synthesis of diphenyl carbonate and its intermediates*. *Appl. Catal.*, 2007, 316, 1-21.
- [9] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Zeolite-based organic-inorganic hybrid catalysts for phosgene-free and solvent-free synthesis of cyclic carbonates and carbamates at mild conditions utilizing CO₂*. *Appl. Catal.*, 2005, 289, 128-134
- [10] G. Grause, A. Buekens, Y. Sakata, A. Okuwaki, T. Yoshioka, *Feedstock recycling of waste polymeric material*. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 13, 2011, 265-282
- [11] G. Grause, N. Tsukadam W. J. Hall, T. Kameda, P. T. Williams, T. Yoshioka, *High-value products from the catalytic hydrolysis of polycarbonate waste*. *Polym. J.*, 2010, 42, 438-442
- [12] K. German, K. Kulesza, M. Florack, *Influence of poly(bisphenol A carbonate) and poly(ethylene terephthalate) on poly(vinyl chloride) dehydrochlorination*. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2006, 8, 116-121

- [13] L-C. Hu, A. Oku, E. Yamada, *Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. A study on recycling of bisphenol A and dimethyl carbonate. Polymer*, 1998, 39, 3841–3845
- [14] K. Hidaka, Y. Iwakawa, T. Maoka, F. Tanimoto, A. Oku, *Viable chemical recycling of poly(carbonate) as a phosgene equivalent illustrated by the coproduction of bisphenol A and carbohydrate carbonates. J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2009, 11, 6-10
- [15] D. Kim, B-k. Kim, Y. Cho, M. Han, B-S. Kim B-S, *Kinetics of polycarbonate glycolysis in ethylene glycol. Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 48, 685-691
- [16] Y. Sato, Y. Kondo, K. Tsujita, N. Kawai, *Degradation behaviour and recovery of bisphenol-A from epoxy resin and polycarbonate resin by liquid-phase chemical recycling. Polym. Degrad. Stabil.*, 2005, 89, 317-326
- [17] A. Oku, S. Tanaka, S. Hata, *Chemical conversion of poly(carbonate) to bis(hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers. Polymer*, 2000, 41, 6749-6753
- [18] M. Watanabe, Y. Matsuo, T. Matsushita, H. Inomata, T. Miyake, K. Hironaka, *Chemical recycling of polycarbonate in high pressure high temperature steam at 573 K. Polym. Degrad. Stabil.*, 2009, 94, 2157–2162
- [19] T. Adschiri, R. Shibata, K. Arai, *Phenol recovery by BPA Tar hydrolysis in supercritical water. Sekiyu Gakkaishi*, 1997 40, 291-297 [in Giapponese]
- [20] S. E. Hunter, C. A. Felczak, P. E. Savage, *Synthesis of p-isopropenylphenol in high temperature water. Green Chem.*, 2004, 6, 222-226
- [21] M. Mohammad A. Nikje, *Glycolysis of polycarbonate wastes with microwave irradiation, Polymery*, 2011, 56, 381-384
- [22] N. Deirram, A. R. Rahmat, *Hydrolysis degradation of polycarbonate using different cosolvent under microwave irradiation, APCBEE Procedia* , 2012, 3, 172-176
- [23] G.P. Tsintzou, E. V. Antonakou, D. S. Achilias, *Environmentally friendly chemical recycling of poly(bisphenol-A carbonate) through phase transfer-catalysed alkaline hydrolysis under microwave irradiation. J. Hazard. Mat.*, 2012, 241-242, 137-145
- [24] American Polymer Standards Corporation, <http://www.ampolymer.com/dndc.html> (accesso il 18/03/2013).
- [25] V. Magnani, tesi di laurea, *Studio della reazione di depolimerizzazione in glicoli di policarbonato proveniente da riciclo*, Università degli studi di Firenze, A.A. 2011-2012

[26] A. Undri, tesi di laurea, *Produzione di Idrocarburi da pirolisi di gomme*, Università degli studi di Firenze, A.A. 2009-2010