



## MATERIALI POLIMERICI DAL DIOSSIDO DI CARBONIO

*Il CO<sub>2</sub> è uno dei maggiori rifiuti delle attività quotidiane dell'uomo che contribuisce in larga misura al riscaldamento globale. Questa molecola può essere trasformata da problema a risorsa, essendo una fonte di carbonio economica, non tossica e ininfiammabile largamente disponibile, da cui è possibile produrre materiali polimerici con un ampio spettro di proprietà e applicazioni.*

È ormai largamente accettato che l'accumulo del diossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) nell'atmosfera rappresenta uno dei principali fattori responsabili dell'effetto serra che causa un aumento della temperatura terrestre. Le emissioni di CO<sub>2</sub> dovute ai combustibili fossili hanno portato la concentrazione media di questo gas da valori compresi tra 172 e 300 ppm prima della rivoluzione industriale ai valori attuali che superano le 400 ppm. Parallelamente a tecnologie che puntano a ridurre le emissioni di CO<sub>2</sub> attraverso l'uso di fonti energetiche rinnovabili, una strategia volta a catturare il gas emesso da impianti industriali e riutilizzarlo per la produzione di prodotti chimici, carburanti e materiali polimerici sembra poter contribuire in maniera significativa alla risoluzione del problema. Questa strategia che prende il nome di CCU (Carbon Capture Utilization) è stata oggetto di un crescente interesse negli ultimi anni per l'ampia varietà di prodotti potenzialmente ottenibili a partire da CO<sub>2</sub> come materia prima [1].

L'utilizzo del CO<sub>2</sub>, inoltre, presenta chiari vantaggi rispetto ad altre molecole C1 come il fosgene (COCl<sub>2</sub>) e il monossido di carbonio (CO), in termini di minore tossicità e facilità di immagazzinamento.

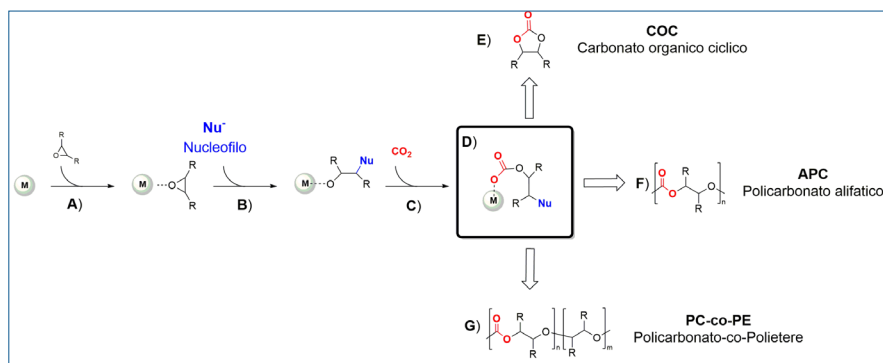
Il problema principale nella conversione del CO<sub>2</sub> risiede non solo nella stabilità termodinamica, che risulta evidente comparando la sua energia libera di formazione con quella di altri composti (Fig. 1), ma anche nell'inerzia cinetica che rende indispensabile l'uso di catalizzatori per la sua trasformazione in altre molecole.

Composto	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O (g)	-228.61
H <sub>2</sub> O (l)	-237.19
CO <sub>2</sub>	-394.38
CH <sub>4</sub>	-50.79

Fig. 1 - Energie libere di formazione molari standard ( $\Delta G_f^\circ$ ) di alcune molecole a 25 °C

L'energia necessaria per la reazione può essere fornita termicamente, per via elettrochimica o fotocchimica o semplicemente usando delle molecole altamente reattive come H<sub>2</sub>, epossidi, alcheni, alchini. Nello specifico le reazioni che non prevedono una riduzione formale dello stato di ossidazione del CO<sub>2</sub> possono avvenire in condizioni non particolarmente drastiche usando quest'ultimo tipo di reagenti.

La reazione di accoppiamento tra il CO<sub>2</sub> e gli epossidi può dare luogo a due prodotti: i carbonati ciclici e i policarbonati. Il meccanismo per la formazione



Schema 1 - Reazione di accoppiamento tra il CO<sub>2</sub> e gli epossidi e i possibili prodotti

dei due prodotti è riportato nello Schema 1 ed è generalmente catalizzato dalla combinazione di un complesso metallico e da un nucleofilo esterno solitamente presente come sale di ammonio [2].

Tale meccanismo prevede la coordinazione dell'eossido al centro metallico (A), seguito dall'apertura dell'anello epossidico ad opera del nucleofilo (B) con la formazione del legame metallo-alcolossido (C) in cui la successiva inserzione del CO<sub>2</sub> genera un intermedio avente un legame metallo-carbonato (D). Questo intermedio può dare una reazione di chiusura d'anello intramolecolare fornendo il carbonato ciclico (E) oppure l'inserzione alternata di CO<sub>2</sub>/eossido con la produzione del policarbonato (F). Poiché si può verificare l'inserzione consecutiva di due unità epossidiche, è possibile ottenere nel polimero finale anche delle sequenze polieteree (G).

Sia i carbonati ciclici che i policarbonati possiedono numerose potenziali applicazioni. I primi possono essere usati come solventi polari non-protici o come elettroliti nelle batterie a ioni-litio, mentre i secondi possono essere considerati interessanti materiali polimerici con buone proprietà di biodegradabilità a seconda dell'eossido impiegato come co-monomero [3]. Se la polimerizzazione avviene in presenza di un polialcool come iniziatore, tipicamente il polietilenglicole, il prodotto finale è un polietercarbonato poliolo che può essere ulteriormente trasformato in poliuretano. Questa tecnologia è stata implementata dalla Covestro per la sintesi di poliuretani a partire dal CO<sub>2</sub>, con un evidente vantaggio in termini di *carbon footprint* di tutto il processo di produzione rispetto al processo tradizionale [4].

Più in generale, la sintesi di polimeri a partire dal diossido di carbonio rappresenta una strategia di

sequestro del CO<sub>2</sub> più efficace rispetto alla sintesi di molecole a bassa massa molecolare, considerando la durata della vita media dei manufatti polimerici. Si registra quindi negli ultimi anni un crescente interesse da parte dell'industria chimica e del mondo accademico alla sintesi di polimeri da CO<sub>2</sub> come co-monomero. Inoltre, l'ampia gamma di polimeri ottenibili da questa materia prima consente di

produrre materiali con un vasto spettro di proprietà chimico-fisiche, pertanto adatti ai più svariati campi di impiego.

### Policarbonati alifatici

I policarbonati (PCs) appartengono alla grande famiglia dei tecnopolimeri, materiali principalmente termoplastici dotati di elevate proprietà fisico-mecchaniche in grado, pertanto, di sostituire i metalli in tantissime applicazioni. I PCs presentano nella loro struttura l'unità ripetitiva  $-(OCO_2R)-$  e possono essere considerati poliesteri lineari dell'acido carbonico con composti diidrossilici alifatici o aromatici.

I PCs aromatici per l'elevata resistenza agli urti, rigidità, tenacità, leggerezza, buona resistenza termica, stabilità dimensionale, trasparenza e proprietà ritardanti di fiamma trovano largo impiego nel settore automobilistico, nei dispositivi elettronici e nell'edilizia. Le peggiori proprietà meccaniche dei PCs alifatici limitano molto il loro uso a imballaggi, leganti per ceramiche e ingredienti nelle formulazioni delle schiume poliuretaniche. Tali svantaggi sono però ampiamente compensati dalle loro caratteristiche di biodegradabilità e biocompatibilità che li rendono estremamente attraenti per il campo biomedico [5]. Industrialmente questi materiali sono preparati su grande scala per policondensazione del bisfenolo A (BPA) e il fosgene (Fig. 2). Data l'elevata tossicità del fosgene è stata anche sviluppata una via sintetica alternativa che prevede la policondensazione del BPA con un carbonato organico, come il difenilcarbonato (DPC) [6].

I policarbonati alifatici si possono ottenere dal CO<sub>2</sub> attraverso diverse vie sintetiche, quella concettualmente più semplice è la copolimerizzazione con gli

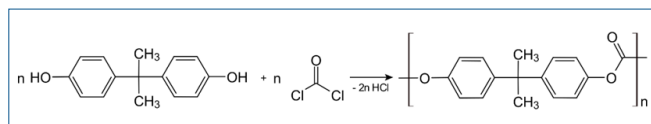
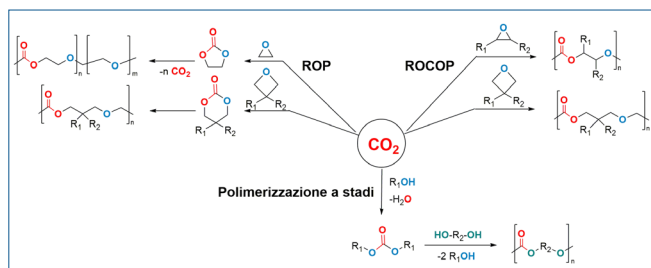


Fig. 2 - Sintesi industriale di policarbonati da bisfenolo A (BPA) e fosgene

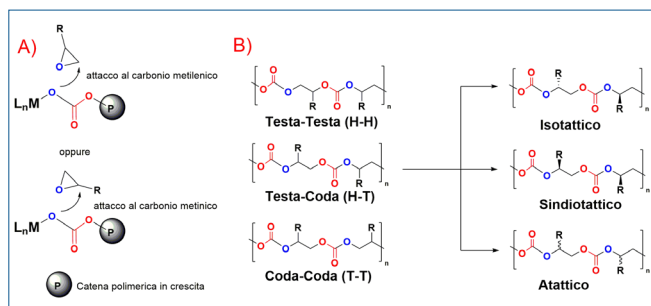


Schema 2 - Possibili vie sintetiche per la sintesi dei policarbonati alifatici da CO<sub>2</sub>

epossidi o gli ossietani (ROCOP), ma è possibile produrli anche per polimerizzazione ad apertura di anello (ROP) di carbonati ciclici a 5 o 6 termini da eteri ciclici a 3 o 4 termini (Schema 2). Altre possibili sintesi prevedono la polimerizzazione a stadi di monomeri ottenuti dai dioli e CO<sub>2</sub> come i dicarbonati lineari organici.

La strategia senza dubbio più indagata e che presenta i maggiori vantaggi in termini di *atom economy* e controllo delle masse molecolari è la ROCOP del CO<sub>2</sub> con gli epossidi. I policarbonati più studiati sono quelli che si ottengono per copolimerizzazione del CO<sub>2</sub> con il propilenossido (PO) e il cicloeseneossido (CHO).

Le proprietà finali del polimero non sono solo influenzate dal tipo di epossido presente in alimentazione ma, per gli epossidi terminali come il PO, anche dalla regiochimica di inserzione. L'inserzione dell'eossido nel legame metallo-carbonato può



Schema 3 - (A) Regiochimica d'inserzione nell'apertura dell'anello epossidico; (B) possibili strutture delle differenti sequenze lungo la catena di un policarbonato e relative tatticità

avvenire su tutti e due i legami C-O (Schema 3, parte A) portando, quindi, alla formazione di sequenze polimeriche con diversa regio regolarità. Se, infatti, l'inserzione avviene sempre sullo stesso legame C-O si ha un polimero regio regolare con un ripetersi di sequenze testa-coda (H-T), mentre nel caso di polimeri regioirregolari saranno presenti sequenze testa-testa (H-H) e coda-coda (T-T) (Schema 3, parte B). La regio regolarità della polimerizzazione dipende dal tipo di catalizzatore, co-catalizzatore e dalle condizioni di reazione.

Oltre alla regiochimica, come per le poliolefine tipo il polipropilene, possiamo ottenere, nel caso dei polimeri regio regolari, policarbonati stereoregolari a seconda della configurazione assoluta dei carboni metinici lungo la catena polimerica. Il polipropilencarbonato può essere, ad esempio, atattico, isotattico e sindiotattico [7, 8].

Nel caso di monomeri simmetrici come il CHO è possibile ottenere un polimero stereoregolare utilizzando un opportuno catalizzatore chirale che causa l'inversione di configurazione di uno dei due carboni asimmetrici.

I sistemi catalitici più attivi per questo tipo di reazione sono quelli basati su complessi di Zn e Co, anche se sono noti esempi di catalizzatori con altri metalli di transizione come il Cr e il Fe.

I catalizzatori, a base di complessi β-diiminati di Zn, sviluppati da Coates (Fig. 3) sono stati tra i primi esempi di catalizzatori altamente attivi in condizioni relativamente blande di temperatura e pressione (25-80 °C; P<sub>CO2</sub>=7-20 bar) in grado di produrre selettivamente legami carbonato al 90-99% per copolimerizzazione del CHO con CO<sub>2</sub> e un polimero con elevate masse molecolari (M<sub>n</sub> fino a 32.000 g/mol) e bassa dispersità (Đ = fino a 1,15) [9].

Per questi catalizzatori studi sperimentali e teorici hanno evidenziato che il meccanismo di polimeriz-

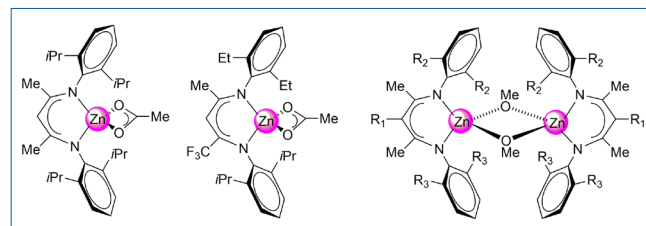


Fig. 3 - Catalizzatori a base di complessi β-diiminati di Zn sviluppati da Coates

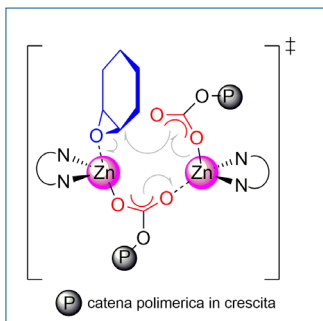
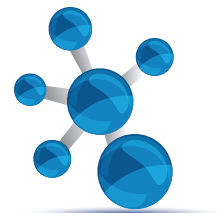


Fig. 4 - Stato di transizione nel meccanismo di polimerizzazione di  $\text{CO}_2$ /eossidi promosso da complessi  $\beta$ -diiminati di Zn

zazione coinvolge due atomi di Zn in cui un centro metallico attiva l'eossido e l'altro fornisce il nucleofilo per l'apertura sotto forma di catena polimerica crescente (Fig. 4) [10].

La ricerca si è pertanto concentrata su catalizzatori dinucleari di Zn che mostrano elevate selettività e attività nella

copolimerizzazione del CHO con  $\text{CO}_2$  in condizioni di reazione relativamente blande. In questo contesto sono stati sviluppati da Rieger complessi ad elevata attività (TOF fino a  $155.000 \text{ h}^{-1}$ ) che producono polimeri con alta massa molecolare ( $M_n$  fino a  $280.000 \text{ g/mol}$ ) [11].

Nel caso del Co è stata realizzata una serie di complessi attivi nella copolimerizzazione del PO con il  $\text{CO}_2$  basati su leganti di tipo Salen (Fig. 5). In particolare, i complessi in cui le unità di ammonio quaternario vengono incorporate all'interno del legante si sono dimostrati tra i più attivi, producendo PPC con alti pesi molecolari ( $M_n$  fino a  $300.000 \text{ g/mol}$ ) e alta selettività. In questo caso il ruolo delle unità cariche positivamente nello scheletro del legante è quello di ancorare la catena crescente al centro metallico. Gli stessi catalizzatori si sono dimostrati attivi nella produzione di PCHC con elevata selettività [12].

Oltre al PO e al CHO sono stati usati anche altri eossidi per la sintesi di policarbonati alifatici. Gli eossidi provenienti da fonti rinnovabili presentano chiari vantaggi in termini di sostenibilità. L'ossido di limonene (LO), un terpene abbondante in diversi isomeri nella buccia degli agrumi (Fig. 6), fornisce

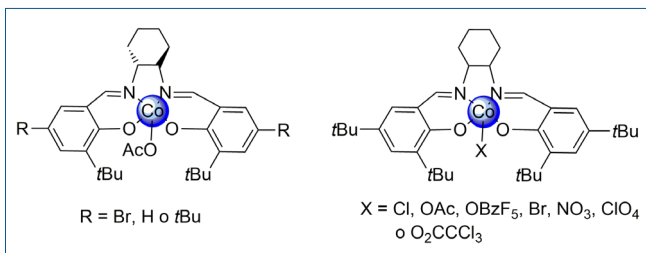


Fig. 5 - Alcuni complessi di Co con leganti di tipo Salen

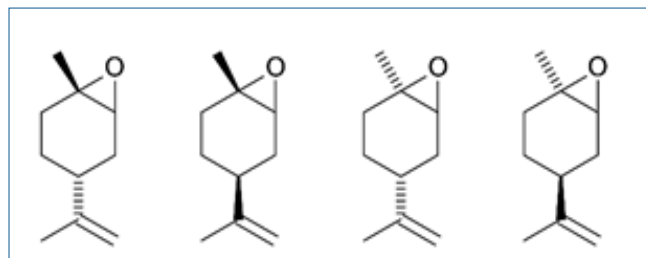


Fig. 6 - Isomeri dell'ossido di limonene

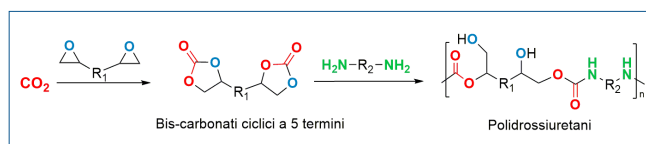
un copolimero con il  $\text{CO}_2$  con buone proprietà termiche ( $T_g = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e, inoltre, possiede un doppio legame nella struttura del monomero di partenza che può essere ulteriormente funzionalizzato.

Per migliorare le proprietà meccaniche del prodotto polimerico finale sono stati eseguiti anche numerosi tentativi di terpolimerizzazione, usando due eossidi diversi ma soprattutto copolimerizzando il  $\text{CO}_2$  con un eossido e un'anidride organica oppure un estere ciclico. In questo modo è stato possibile ottenere polimeri random o a blocchi, introducendo lungo la catena polimerica degli anelli aromatici (ricorrendo ad esempio all'anidride ftalica). Con questa tecnica sono stati ottenuti principalmente copolimeri a blocchi poliester-policarbonato dotati di proprietà termiche e meccaniche interessanti.

## Poliuretani

I poliuretani vengono prodotti industrialmente per reazione di condensazione tra un di-isocianato e un diolo o poliolo. Essi sono impiegati nella produzione di una grande varietà di materiali, soprattutto come schiume flessibili nella produzione di materassi e imbottiture per l'arredamento e per il settore automobilistico. Dal  $\text{CO}_2$  si possono produrre poliuretani attraverso varie vie sintetiche analogamente come visto per i policarbonati.

La condensazione di diammine con bis-carbonati ciclici a 5 termini ottenuti a partire da  $\text{CO}_2$  è sicuramente la via sintetica più importante (Schema 4). In questo modo si ottengono dei polidrossiuretani (PHUs) che differiscono dai poliuretani convenzio-



Schema 4 - Sintesi di polidrossiuretani da  $\text{CO}_2$

nali per la presenza di gruppi ossidrilici primari e secondari lungo la catena polimerica. Questi gruppi ossidrilici possono formare dei legami a idrogeno intra e intermolecolari che migliorano le proprietà meccaniche e la permeabilità ai gas rispetto ai poliuretani convenzionali [13].

È proprio grazie allo sviluppo di catalizzatori per la sintesi di carbonati ciclici a 5 termini a partire da epossidi e CO<sub>2</sub> che questo approccio sintetico per la sintesi dei poliuretani si è sviluppato.

Lo svantaggio principale, in questo caso, è rappresentato dalla bassa velocità della reazione di amminolisi e dalla presenza di reazioni collaterali che portano alla formazione di prodotti indesiderati come gli ossazolidinoni che riducono le rese della reazione e forniscono polimeri solo a basso peso molecolare. Per ovviare a questo problema sono stati impiegati catalizzatori sia a base di acidi di Lewis come LiCl, LiF, LiBr, MgBr<sub>2</sub> e Yb(OTf)<sub>3</sub>, basi organiche (NEt<sub>3</sub>, TBD, DBU, DMAP, fosfazeni), donatori di atomi di idrogeno (tiourea, alcoli fluorurati) o catalizzatori bifunzionali [14-17]. A titolo di esempio se si usa LiCl (10% in mol) in DMSO a 70 °C si ottiene un polimero con M<sub>n</sub> fino a 36.000 g/mol; nelle stesse condizioni senza catalizzatore la massa del polimero risultante è sensibilmente più bassa (M<sub>n</sub> 19.000 g/mol).

Concettualmente la copolimerizzazione diretta delle aziridine con CO<sub>2</sub> è un processo del tutto analogo alla formazione dei policarbonati alifatici ma è stato molto meno studiato. È interessante notare come in questo caso la reazione di copolimerizzazione avvenga anche in assenza di catalizzatori a 80 °C, portando, però, alla formazione di polimeri a basso peso molecolare. L'uso di catalizzatori a base di composti organometallici di zinco, CO<sub>2</sub> in condizioni supercritiche e la scelta di un opportuno solvente possono avere effetti positivi sia sulle masse molecolari che sulla selettività nella formazione del lega-

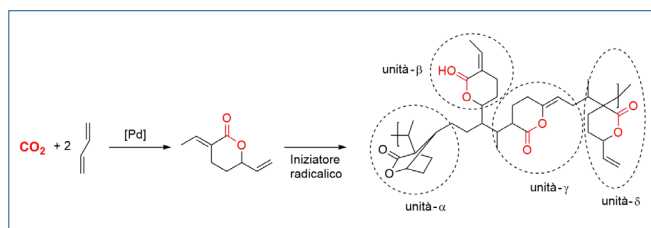
me poliuretanico rispetto all'inserzione consecutiva di due aziridine che porta alla formazione di sequenze poliamminiche. In maniera analoga ai poliuretani si possono sintetizzare anche le poliuree a partire da CO<sub>2</sub> per condensazione con diammine o per sintesi di monomeri a partire da CO<sub>2</sub>.

## Poliesteri

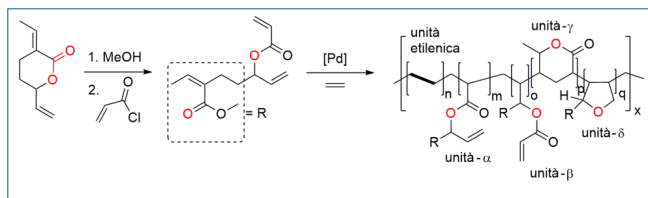
I poliesteri sono un'importante classe di polimeri industriali con usi che vanno dal packaging, alle fibre fino alle applicazioni in campo biomedico. A livello industriale vengono prodotti per reazione di policondensazione tra diacidi e dioli oppure per ROP di esteri ciclici. In linea teorica la copolimerizzazione dell'etilene con CO<sub>2</sub> dovrebbe portare alla formazione di poliesteri ma in pratica questa reazione è di difficile realizzazione per il fatto che la reazione di omopolimerizzazione dell'etilene è cineticamente favorita.

Una strategia per aggirare questi ostacoli termodinamici e cinetici è stata messa a punto recentemente dalla Nozaki che ha ottenuto il δ-lattone (Schema 5) per telomerizzazione del butadiene con CO<sub>2</sub> in presenza di un catalizzatore al Pd(II)/fosfina. Questo monomero può essere poi polimerizzato per via radicalica ottenendo un poliesteri che contiene fino al 29% di CO<sub>2</sub> in catena [18].

La polimerizzazione radicalica, usando i classici iniziatori convenzionali (AIBN), produce un poliesteri con un M<sub>n</sub> compreso tra 2.200-5.700 g/mol; aggiungendo acido acetico si osserva un incremento fino a 19.000 g/mol. Analizzando la microstruttura del polimero si nota prevalentemente l'unità-α con una struttura biciclica dovuta alla propagazione alternata di unità olefiniche di tipo metil-viniliche e allil-viniliche e la ciclizzazione dell'intermedio radicalico. La presenza di additivi a base di acidi di Lewis, come lo ZnCl<sub>2</sub>, porta ad un aumento delle masse molecolari ma anche all'ottenimento di un polimero con un maggiore contenuto di unità-β e -γ dovute, rispettivamente, alla propagazione di un intermedio radicalico allilico dell'estere o per eliminazione di un atomo di idrogeno dal gruppo estero allilico nel radicale formato dall'unità metil-vinilica. Questo tipo di prodotti si può ottenere anche in una procedura *one-pot* usando altri dieni come l'isoprene o l'1,3-pentadiene.



Schema 5 - Sintesi di poliesteri da CO<sub>2</sub> e butadiene (processo Nozaki)



Schema 6 - Trasformazione del lattone  $\delta$  in un monomero estereo trivinilico e successiva polimerizzazione

Il lattone  $\delta$  può essere trasformato per scissione ed esterificazione con il metacrililcloruro in un monomero estereo trivinilico che, polimerizzato mediante polimerizzazione radicalica controllata (RAFT), porta alla formazione di un polimero lineare a basse conversioni (69%) per la maggiore reattività dell'unità di tipo metacrilato rispetto agli altri due gruppi vinilici (Schema 6). Solo a conversioni più elevate si ha la formazione di un polimero ramificato con pesi molecolari  $M_n$  fino a 108.000-150.000 g/mol. Sono state anche esplorate prove di copolimerizzazione diretta del  $\text{CO}_2$  con diini che portano alla formazione di poliesteri. Queste ultime strategie partono da materiali di base molto costosi o richiedono sintesi multistadio, portando spesso a polimeri con bassa massa molecolare.

### Conclusioni

Primo Levi scriveva che «L'anidride carbonica... non è uno dei componenti principali dell'aria, bensì un rimasuglio ridicolo, un'“impurezza” trenta volte meno abbondante dell'argon di cui nessuno si accorge». Oggi la percezione è cambiata perché conosciamo meglio il ruolo che ha questa piccola molecola gassosa nel contribuire all'effetto serra, regolando finemente gli equilibri climatici del nostro pianeta. Se da un lato ancora non è possibile sfruttare grandi volumi di  $\text{CO}_2$  per produrre polimeri a livello industriale e contribuire alla risoluzione del problema del riscaldamento globale legato al suo accumulo nell'atmosfera, d'altra parte è evidente che il diossido di carbonio come fonte C1 può dar luogo ad una vasta gamma di materiali con funzionalità e strutture estremamente differenziate. Nella strada che porta ad un maggiore e sempre più efficiente utilizzo di  $\text{CO}_2$  per la sintesi di materiali da utilizzare in molteplici applicazioni, come abbiamo brevemente illustrato in questo contributo, lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici avrà come in altri processi industriali un ruolo cruciale.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Grignard, S. Gennen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 4466.
- [2] V. Paradiso, V. Capaccio *et al.*, *Catalysts*, 2020, **10**, 825.
- [3] A.J. Kamphuis, F. Picchioni, P.P. Pescarmona, *Green Chem.*, 2019, **21**, 406.
- [4] J. Artz, T.E. Müller *et al.*, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 434.
- [5] F. Della Monica, A.W. Kleij, *Polym. Chem.*, 2020, **11**, 5109.
- [6] S. Fukuoka, M. Kawamura *et al.*, *Green Chem.*, 2003, **5**, 497.
- [7] X.-B. Lu, D.J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1462.
- [8] X.-B. Lu, W.-M. Ren, G.-P. Wu, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 1721.
- [9] M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11018.
- [10] D.R. Moore, M. Cheng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11911.
- [11] S. Kissling, M.W. Lehenmeier *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4579.
- [12] D.J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2388.
- [13] H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, **39**, 851.
- [14] B. Ochiai, S. Inoue, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2005, **43**, 6282.
- [15] M. Blain, L. Jean-Gérard *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4286.
- [16] R.H. Lambeth, T.J. Henderson, *Polymer*, 2013, **54**, 5568.
- [17] V.M. Lombardo, E.A. Dhulst *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, **2015**, 2791.
- [18] Y. Zhang, J. Xia *et al.*, *Macromolecules*, 2019, **52**, 2504.

### Polymeric Materials from carbon Dioxide

$\text{CO}_2$  is one of the major wastes of human daily activities that contributes to a large extent to global warming. This molecule can be transformed from problem to resource, being a widely available, cheap, non-toxic and non-flammable carbon source, from which polymeric materials with a wide range of properties and applications can be produced.