

Nuovi materiali polimerici derivati dalle poliolefine

di Francesco Ciardelli, Angelina Altomare, Mauro Aglietto, Simona Bronco, Valter Castelvetro, Elisa Passaglia, Giacomo Ruggeri ed Elisa Taburoni



Giulio Natta, Italo Pasquon e Piero Pino

Dopo una breve rassegna delle eccezionali proprietà dei sistemi catalitici scoperti da Giulio Natta e delle numerose strutture poliolefiniche derivate, il presente lavoro descrive alcuni processi che, sviluppati successivamente, ma ispirati sempre dagli studi di Natta, permettono di formulare e produrre una serie di nuovi materiali strutturalmente complessi (eterofasici) in cui le poliolefine continuano a giocare un ruolo essenziale grazie alle loro versatili proprietà termomeccaniche.

All'inizio degli anni Cinquanta Karl Ziegler [1] e Giulio Natta [2] contribuirono in maniera indipendente, ma altamente complementare ad un obiettivo unitario: la conversione catalitica di monomeri olefinici di bassissimo costo in materiali polimerici destinati a trasformare la scienza delle macromolecole e ad esercitare un impatto significativo nella nostra vita di ogni giorno. Nel 1963 Ziegler e Natta furono premiati congiuntamente con il Premio Nobel per la Chimica [3] per le loro sensazionali scoperte che hanno indubbiamente avviato un'era nuova e di grande sviluppo ed entusiasmo scientifico e tecnologico nel campo della scienza delle macromolecole.

L'iniziale scoperta da parte di Ziegler della capacità del sistema $TiCl_4/AlEt_3$ di polimerizzare l'etilene a macromolecole lineari con elevato peso molecolare in condizioni estremamente blande [4], fu subito estesa da Natta al propilene con lo sviluppo di nuovi catalizzatori e la straordinaria scoperta del loro potere stereoregolante a dare il polipropilene isotattico [5]. Grande merito di Natta e dei suoi collaboratori fu anche la comprensione degli aspetti fondamentali del meccanismo di polimerizzazione [6] e la struttura ad elica ternaria del polipropilene isotattico [7], così come la sintesi di altri polimeri stereoregolari come ad esempio quelli dei dieni [8].

Così mentre da un lato la irripetibile collaborazione con Montedison portava allo sviluppo di processi di polimerizzazione sempre più efficienti dal punto di vista della produttività e del controllo strutturale del polimero, la ricerca accademica ed industriale allargava la scoperta a nuovi catalizzatori ed a nuovi polimeri. I più vecchi di noi hanno avuto la fortuna di partecipare sia pur marginalmente a questo eccezionale periodo come allievi a Pisa di Piero Pino, uno dei principali collaboratori

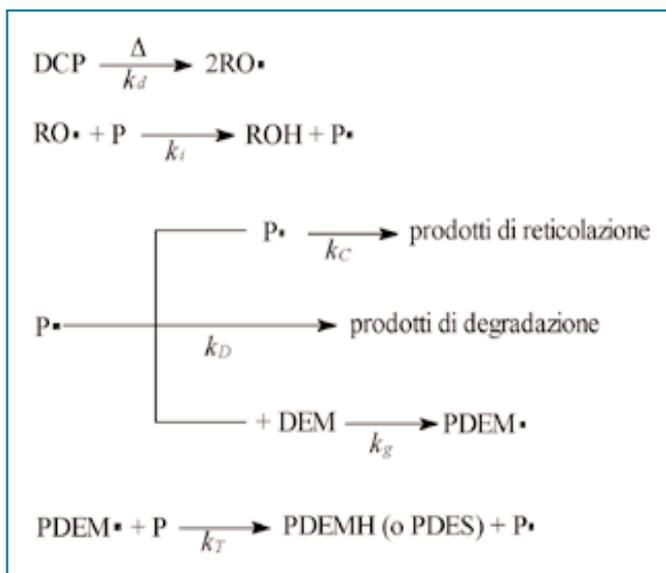
di Natta, e contribuire sotto la sua guida all'individuazione della natura chirale dei siti attivi [9] ed alla preparazione di polimeri otticamente attivi di monoalcheni [10]. L'intervento dei nuovi catalizzatori di tipo metallocenico, correlabili a quelli originali scoperti da Ziegler e Natta, ha contribuito a dare alla polimerizzazione catalitica dimensioni di respiro sempre più ampio con nuove classi di sistemi catalitici di grande produttività e stereospecificità sia omogenei sia eterogeneizzati e ad ulteriori tipi di polimeri di olefine con caratteristiche strutturali correlabili alla struttura del precursore catalitico.

In particolare sono stati sviluppati nuovi copolimeri dell'etilene sia con vari monomeri olefinici sia con stirene e monomeri funzionali. Questi ultimi in particolare costituiscono tuttora una delle maggiori sfide che la catalisi iniziata negli anni Cinquanta deve ancora superare. In verità molti esempi riportati in letteratura descrivono l'uso di catalizzatori eterogenei ed omogenei a base di metalli di transizione per la copolimerizzazione di alcheni con monomeri insaturi contenenti eteroatomi.

I maggiori problemi sono associati alla sensibilità delle specie attive verso gruppi funzionali ed alla competizione degli eteroatomi con l'olefina in termini di basicità di Lewis e quindi di capacità di coordinarsi alle specie metalliche con carattere di acido di Lewis. Questo obiettivo è già stato affrontato dalla scuola di Giulio Natta fin dagli anni Sessanta e risultati interessanti furono raggiunti grazie alla protezione sterica dei gruppi funzionali del corrispondente monomero o mediante complessazione con alluminio alchili.

Grazie a questi accorgimenti fu possibile ottenere copolimeri anche con i catalizzatori convenzionali sia pure con minore produttività e durata [11]. Una simile problematica è stata incontrata con i catalizzatori omogenei derivati da complessi metallocenici attivati con metilallumossano (MAO) dove simili accorgimenti sono stati adottati con successo parziale [12]. Maggiori possibilità sono certamente offerte dall'uso di catalizzatori di metalli dell'VIII gruppo [13], ed in particolare dai

F. Ciardelli, A. Altomare, M. Aglietto, V. Castelvetro, G. Ruggeri, E. Taburoni, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale - Università di Pisa; S. Bronco, INFN UdR - Pisa; F. Ciardelli, E. Passaglia, CNR-ICOM - Sezione di Pisa. fciard@dcci.unipi.it



Schema 1 - Reazioni principali nella funzionalizzazione radicalica di poliolefine allo stato fuso, dove DCP indica l'iniziatore dicumilperossido, DEM il monomero funzionale dietilmaleato e P una catena poliolefinica

più recenti sistemi a base di precursori con leganti amminici [14], ma altri meccanismi di propagazione sembrano venire attivati dalla presenza del monomero funzionale. La situazione è ampiamente discussa in maniera aggiornata in una review relativamente recente [15] che descrive alcuni interessanti risultati, ma conclude che "Despite near half-century of work, the smooth incorporation of functional groups into polyolefins remains a challenging area for further research into catalyst development".

Diversamente da quanto avviene comunemente, la copolimerizzazione di alcheni con monomeri funzionali non aspira ad ottenere materiali strutturalmente nuovi, ma piuttosto ad integrare le eccellenti proprietà termomeccaniche delle poliolefine con caratteristiche non intrinseche quali la capacità di interazione con polimeri e materiali polari. Questo è ottenibile con l'inserimento di un numero limitato di gruppi funzionali dell'ordine di 0,1-1,0% in moli, distribuiti in maniera omogenea inter ed intra macromolecolarmente. L'obiettivo fu invece realizzato già negli anni Settanta, seguendo un diverso approccio, con lo sviluppo della reazione di aggraffaggio radicalico su poliolefine già affrontata dalla scuola di Natta negli anni Sessanta [16].

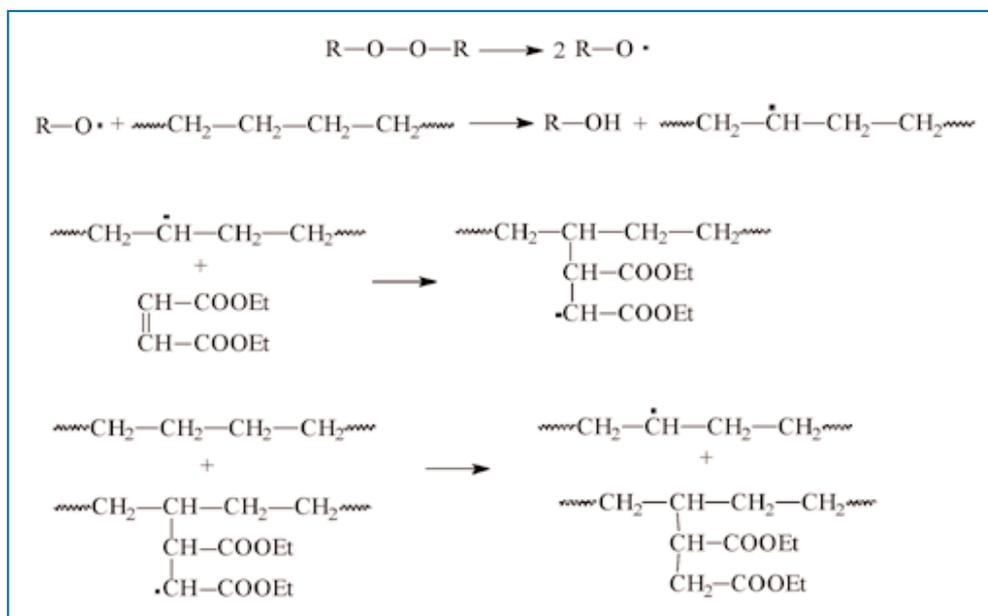
In questo campo i primi risultati portarono ad un rapido sviluppo applicativo con scarsa attenzione al controllo della reazione. In questo contesto il presente lavoro intende discutere gli aspetti più di base di queste reazioni di modifica strutturale

(funzionalizzazione) delle poliolefine. Questo studio non è certo mirato a ridurre l'importanza della copolimerizzazione catalitica di alcheni e monomeri funzionalizzati, ma vuole evidenziare le peculiarità dell'alternativa via sintetica offerta dai processi radicalici nel fuso. Questi processi costituiscono invero un duplice riconoscimento alle scoperte di Giulio Natta evidenziando sia il grande valore dei polimeri oggi disponibili a basso costo, grazie ai catalizzatori da lui sviluppati, sia l'aiuto che questi ultimi possono dare con la loro sempre maggiore capacità di fornire polimeri con caratteristiche di reattività più adatte a reazioni di postmodifica. Accanto a questi polimeri funzionalizzati altri materiali hanno tratto origine dalle poliolefine secondo i più moderni concetti di realizzare nuove proprietà non solo attraverso la differenziazione molecolare, ma anche modulando la complessità strutturale.

Così oggi si assiste al continuo sviluppo di materiali realizzati attraverso l'intima combinazione di due poliolefine diverse o di una poliolefina con polimeri molto diversi od inorganici. Tali sistemi sono stati realizzati o attraverso miscele intime ottenute in fase di produzione dei polimeri (reactor blending), o per miscelazione assistita da poliolefine funzionalizzate di una poliolefina ad esempio con poliammidi a dare poliolefine rinforzate oppure poliammidi antiurto e con argille lamellari per dare nanocompositi. Di seguito vengono descritti alcuni tra questi esempi con particolare riferimento al lavoro svolto nel laboratorio degli autori.

Funzionalizzazione di poliolefine preformate

L'introduzione di gruppi funzionali polari e reattivi sulle catene di macromolecole poliolefiniche è stato realizzato per la prima volta mediante reazione di innesto di anidride maleica effettuata sul polimero fuso in presenza di perossidi [17]. La reazione ha trovato un immediato successo applicativo per la sua semplicità ed economicità e molti lavori basati su questa reazione sono stati condotti sia in laboratori industriali sia accademici per la produzione di materiali polimerici innovativi a partire da poliolefine.



Schema 2 - Formazione di gruppi 2-dietilsuccinici aggraffati su PE [19]

La reazione viene condotta sul materiale polimerico allo stato fluido in un processo caratterizzato da un gradiente crescente di temperature per realizzare le condizioni reologiche ottimali in dipendenza del peso molecolare, dell'eventuale cristallinità e del relativo punto di fusione. L'elevata temperatura e la presenza di radicali liberi prodotti *in primis* dalla decomposizione dei perossidi provoca in generale, accanto alla desiderata reazione di innesto del monomero funzionale, tipicamente anidride maleica (MAH), anche indesiderate reazioni secondarie, quali la degradazione e la reticolazione. Lo Schema 1 descrive in maniera essenziale le reazioni più probabili che a processo avviato intervengono in maniera parallela [18].

Tale schema non contiene la reazione di omopropagazione del monomero funzionale perché, almeno per i derivati maleici, esistono evidenze sperimentali che questo non avviene od è comunque di scarsa entità [18].

L'indagine spettroscopica su polietilene lineare (Hdpe) funzionalizzato con dietilmaleato (DEM) ha inoltre permesso di dimostrare che la reazione di aggraffaggio è descrivibile come processo di inserzione del DEM sul macroradiale poliolefinico seguito dal rapido trasferimento di catena e formazione di un gruppo dietilsuccinico (DES) legato covalentemente ad un atomo di carbonio della catena principale dell'Hdpe (Schema 2) [19].

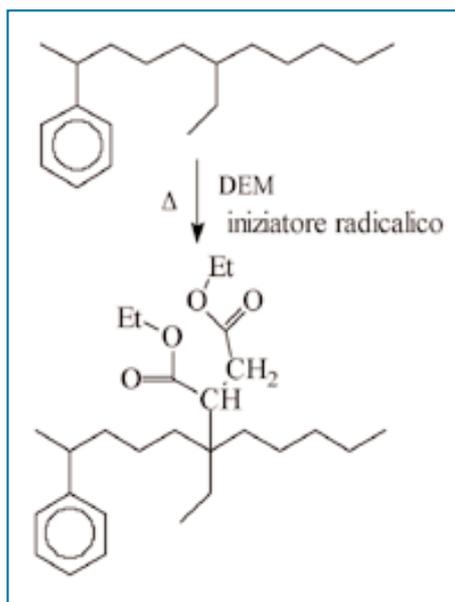
Un'ulteriore possibilità di modulare l'andamento della reazione e indirizzarla verso i prodotti desiderati è stata offerta dai risultati dello studio dettagliato dell'influenza dei parametri molecolari, in termini di struttura primaria della poliolefina di partenza, tipo e contenuto di perossido, tipo e contenuto di monomero funzionalizzato, così come la temperatura e durata, sulle varie reazioni che avvengono durante il processo di funzionalizzazione nel fuso [18].

Da questi studi è stato ulteriormente evidenziato come la tendenza a degradare aumenti con l'aumentare del contenuto di omosequenze di unità monomeriche derivate da 1-olefine (ad esempio propilene) mentre quella a reticolare aumenta con il contenuto di sequenze lineari di unità etileniche. Per ciascun tipo di macromolecola poliolefinica è stato possibile evidenziare un intervallo di composizioni in alimentazione, in particolare riferito al rapporto molare monomero funzionalizzante/perossido, all'interno del quale la reazione è descrivibile con un semplice modello matematico basato sulla sola reazione di innesto e dove il grado di funzionalizzazione molare (FD) risulta proporzionale alla concentrazione di monomero (DEM) (vedi Eq. 1) [20]:

$$\frac{dFD}{dt} = k_{FD}[DEM] \quad (\text{Eq. 1})$$

dove

$$k_g \left(\frac{2fk_d[DCP]_0}{k_D + k_C} \right)^{\frac{1}{2}} = k_{FD}$$



Schema 3 - Funzionalizzazione di Sebs con DEM in presenza di perossido [22]

con k_{FD} che dipende dalla quantità di iniziatore, dalla struttura della poliolefina (PO) e dai parametri di processo. Passando dai polimeri e copolimeri di monoalcheni a macromolecole contenenti doppi legami (da diolefine) od anelli aromatici (dallo stirene) si notano alcuni aspetti distintivi che possono eventualmente essere utilizzati per applicazioni specifiche.

Invero la presenza di doppi legami con elevata probabilità di formazione di radicali allilici stabili favorisce in maniera marcata la reticolazione rispetto alla reazione di innesto del monomero funzionalizzato. I radicali benzilici delle unità stireniche sono anch'essi molto stabili ma non danno reticolazione, probabilmente a causa del notevole ingombro sterico che ne sfavorisce la reazione di accoppiamento, mentre rimane molto probabile la reazione di trasferimento anche con gli atomi di idrogeno della parte alifatica [21].

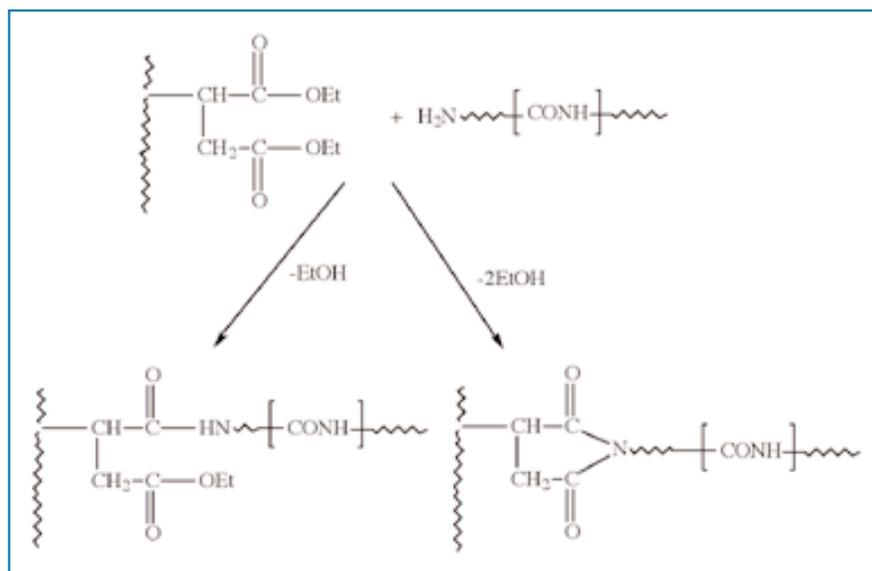
Tipico è l'esempio di copolimeri a blocchi stirene/olefina Sebs (Schema 3) che, trattati in miscelatore meccanico allo stato fluido con dicumilperossido e dietilmaleato (DEM), danno luogo a innesto di unità dietilsucciniche in maniera altamente selettiva sui blocchi alifatici saturi [22].

Nel caso di polimeri con eccessiva tendenza alla reticolazione, come i polidieni, od alla degradazione, come il polipropilene, la funzionalizzazione può essere convenientemente effettuata rispettivamente con agenti trasferitori di catena [23] o stabilizzanti del macroradiale [24]. L'innesto su poliolefine preformate è sempre limitato a pochissime unità monomeriche e quindi non cambia in maniera sostanziale le proprietà strutturali ed è piuttosto mirato a conferire proprietà funzionali. Tuttavia si possono anche sviluppare situazioni in cui i gruppi innestati possono originare una fase distinta, in virtù della completa incompatibilità segmentale con la poliolefina. Così nel caso che l'innesto riguardi lunghe catene perfluorate [25] si può prevedere la formazione di una fase superficiale altamente idrorepellente mentre la massa è costituita essenzialmente da poliolefina inalterata.

Miscele poliolefiniche prodotte in reattore (reactor blending)

I concetti fondamentali sulla natura eterogenea dei catalizzatori Ziegler/Natta e quindi sulla presenza di siti con diversa reattività evidenziata da Natta [26] sono stati in tempi successivi brillantemente utilizzati per produrre materiali a struttura interamente poliolefinica, ma multifasici.

In questi l'intima dispersione delle fasi viene realizzata effettuando la polimerizzazione di due diverse miscele monomeriche in due reattori diversi posti in serie, dando alla fine una miscela intima di due materiali con caratteristiche macromolecolari nettamente diverse. Uno dei primi è più importanti esempi è costituito dai copolimeri antiurto ottenuti disperdendo nella matrice di polipropilene (PP) un copolimero etilene-propilene. In tale tecnologia l'uso di catalizzatori a lunga vita



Schema 4 - Reazione tra polietilene funzionalizzato con gruppi dietilsuccinici (DES) e poliammide [32]

ed in grado di produrre PP con elevata porosità (reactor granule technology) [27] ha permesso di creare un'ampia gamma di copolimeri eterofasici con alto tenore (fino al 70%) di fase elastomerica. Questi sistemi copolimerici strutturalmente complessi conferiscono proprietà di cristallinità e durezza tali che si possono ottenere film anche con processi per soffiaggio o calandratura, cosa impossibile con il polipropilene [27]. Successivi esempi di *reactor blending* si basano sull'uso nel medesimo reattore di due catalizzatori che dalla stessa miscela monomerica producono due polimeri diversi in peso molecolare, stereoregolarità e sequenze copolimeriche. Ad esempio catalizzatori supportati misti a base di Ti ed Hf [28] o metallocenici a base di Zr ed Hf [29] sono stati usati per ottenere polietilene con ampio grado di dispersione dei pesi molecolari. Più recentemente combinazioni di zirconoceni con complessi cationici di Ni e Fe con leganti azotati multidentati hanno permesso di ottenere direttamente nel reattore di polimerizzazione miscele di polietilene lineare e ramificato [30].

Miscele poliolefiniche in estrusore (*reactive blending*)

Una delle principali applicazioni delle poliolefine funzionalizzate discusse sopra si basa sul loro uso come compatibiliz-

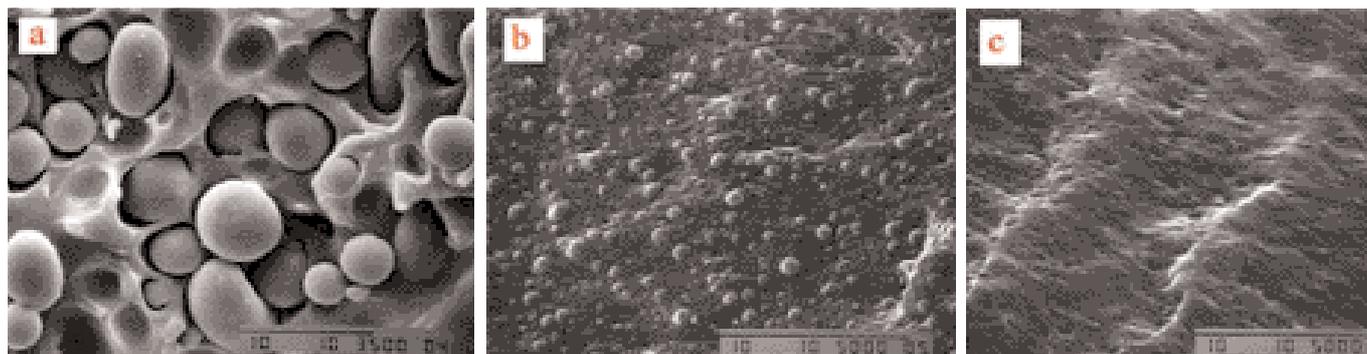


Figura 1 - Microscopia Sem di miscela polietilene/poliammide 6: miscela meccanica (Figura 1a), della miscela compatibilizzata (Figura 1b) e del residuo (Figura 1c) [33]

zanti per miscele polimeriche di poliolefine con polimeri di natura diversa e quindi non adeguatamente disperdibili nella matrice poliolefinica. Gli esempi più significativi sono quelli basati sulla formazione *in situ* di polimero aggraffato a seguito della reazione tra i gruppi funzionali legati alla catena poliolefinica ed i gruppi terminali delle macromolecole del secondo polimero, spesso poliammide o poliesteri. Il polimero aggraffato si pone all'interfaccia tra i due polimeri incompatibili, producendo le situazioni termodinamiche favorevoli alla dispersione intima delle due fasi (*reactive blending*). Tale approccio è applicabile anche per disperdere moderate quantità di un polimero a base olefinica in un polimero polare [31]. Ad esempio nel sistema poliolefine/poliammidi la formazione di polimero aggraffato, secondo il meccanismo descritto nello Schema 4, avviene per reazione tra i gruppi dietilsuccinici (DES) legati alla catena della poliolefina con il gruppo amminico

terminale della poliammide (nylon 6) [32].

La formazione del copolimero aggraffato indicata nello schema [33] è stata dimostrata in maniera inequivocabile isolando tale prodotto per estrazione selettiva con acido formico, che solubilizza la poliammide, ed eptano che solubilizza la poliolefina. Il copolimero aggraffato, insolubile in ambedue i solventi, rimane come residuo. Lo sviluppo del processo di compatibilizzazione può essere monitorato mediante analisi Nmr [34] ed evidenziato mediante microscopia Sem della miscela meccanica (Figura 1a), della miscela compatibilizzata (Figura 1b) e del residuo (Figura 1c); quest'ultimo infatti mostra un evidente maggior grado di omogeneità morfologica [33].

Tale copolimero appare in grado di realizzare una interfaccia compatibile tra le due fasi generando una dispersione intima della poliammide (nylon) nella poliolefina (poliolefina rinforzata) ovvero della poliolefina nel nylon che diviene così antiurto.

Nanocompositi a base poliolefinica

Su principi analoghi a quelli sopradescritti si basa anche la miscelazione di poliolefine con materiali inorganici a dare da micro [35] a nanocompositi [36]. Recentemente tali materiali sono stati preparati anche combinando il concetto di polime-

rizzazione in presenza di catalizzatori supportati su specifici sistemi inorganici [37] con quello del reactor blending. In particolare la polimerizzazione di alcheni in presenza di catalizzatori supportati su silicati lamellari è stata utilizzata con successo per produrre nanocompositi [38] in alternativa al processo basato sulla miscelazione meccanica.

Certamente la poliolefina non è compatibile con silice o silicati, ma la presenza di gruppi funzionali sulla poliolefina permette l'instaurarsi di interazioni più o meno forti all'interfaccia. Così l'elastomero etilene/propilene funzionalizzato con DEM



Figura 2 - Immagine Tem di un nanocomposito a base di EPM funzionalizzato e bentonite organofila [41]

è in grado di legarsi ad una quantità di silice notevolmente superiore rispetto all'analogo polimero non funzionalizzato [39].

La combinazione di tale effetto con le interazioni idrofobiche fra tratti di poliolefina non modificati e superficie del silicato resa organofila (aggiunta di sali di ammonio a lunga catena alifatica) permette la desfoliazione di silicati lamellari originando così nanocompositi a matrice poliolefinica [40]; questo risultato è mostrato dall'analisi Tem (Figura 2) nel caso di una miscela ottenuta in Brabender tra bentonite modificata in superficie con sali di ammonio a lunga catena alifatica e copolimero etilene/propilene contenente 1,4% in moli di gruppi dietilsuccinici aggraffati [41].

Considerazioni conclusive

Il presente articolo ha come scopo principale quello di fornire un modesto contributo alla celebrazione del centenario della nascita di Giulio Natta mediante l'illustrazione dell'impatto delle sue scoperte su l'innovazione e lo sviluppo della chimica macromolecolare in Italia e nel Mondo.

Certamente i più importanti contributi in tal senso sono quelli connessi alla scoperta di processi di polimerizzazione in grado di dare polimeri a struttura sterica altamente ordinata. Ad illustrare questi aspetti hanno provveduto molti ricercatori, anche in questo volume, che hanno continuato in maniera diretta le indagini originali di Giulio Natta sia preparando catalizzatori sempre più raffinati ed efficienti in grado di controllare la microstruttura delle poliolefine sia andando sempre più a fondo nella comprensione delle relazioni tra struttura e proprietà di questi importanti polimeri. Noi abbiamo quindi ritenuto significativo mostrare un aspetto diverso divenuto di grande attualità sia scientifica sia applicativa che si basa sulla preparazione di nuovi materiali strutturalmente complessi a partire da poliolefine.

Questo contributo ci è sembrato in linea con quanto detto dal Professor Fregda [3] a Natta nella laudatio per il Premio Nobel 1963: "... Le conseguenze scientifiche e tecniche della sua scoperta sono molto importanti e non si possono ancora valutare nella loro completezza". Speriamo che gli esempi descritti siano in grado di dare un'idea delle potenzialità illimitate dei polimeri di olefine come componenti di linee pro-

duktive di nuovi materiali in linea con le moderne tendenze e necessità applicative. L'impegno era formidabile e ci rendiamo conto di averlo affrontato in maniera molto parziale. Le ben comprensibili limitazioni di spazio ci hanno portato a dover fare delle scelte tralasciando un numero molto cospicuo di contributi importanti e di questo chiediamo scusa ai vari autori ai quali va comunque la nostra profonda stima ed il nostro grazie per aver contribuito allo sviluppo scientifico e tecnico delle scoperte di Giulio Natta.

Bibliografia

- [1] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, *DB Pat* 973626 (18.11.53).
- [2] G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, *Ital. Pat.* 535712 (08.06.54).
- [3] "Les Prix Nobel en 1963", Stockholm, Imprimerie Royal, P.A. Norstedt & Söner 1964, p. 30.
- [4] K. Ziegler *et al.*, *Angew. Chem.*, 1955, **67**, 541.
- [5] G. Natta *et al.*, *Chimica e Industria*, 1956, **38**, 124.
- [6] G. Natta *et al.*, *Chimica e Industria*, 1957, **39**, 19.
- [7] G. Natta, P. Corradini, *Atti Accad. Naz. Lincei* (8), 1955, **4**, 73.
- [8] G. Natta, L. Porri, *Adv. Chem. Series*, 1966, **52**, 24.
- [9] P. Pino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 1487.
- [10] P. Pino *et al.*, *Makromol. Chem.*, 1963, **61**, 207.
- [11] U. Giannini *et al.*, *Polymer Letters*, 1965, **5**, 527.
- [12] R. Goretzki, G. Fink, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 881.
- [13] C. Carlini *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 664.
- [14] S. Mecking *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 888.
- [15] L.S. Boffa, B.M. Novak, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1479.
- [16] F. Severini, *Chimica e Industria*, 1960, **60**, 743.
- [17] N.G. Gaylord, M. Mehta, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1982, **20**, 481.
- [18] F. Ciardelli *et al.*, *Macromol. Symp.*, 1998, **129**, 79.
- [19] M. Aglietto *et al.*, *Macromolecules*, 1990, **23**, 1928.
- [20] E. Passaglia *et al.*, *Polym. Int.*, 2000, **49**, 949.
- [21] F. Ciardelli *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, 2000, **11**, 371.
- [22] E. Passaglia *et al.*, *Polymer*, 2000, **41**, 4389.
- [23] F. Romani *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 1999, **200**, 524.
- [24] E. Passaglia *et al.*, *Macromol. Symp.*, in press.
- [25] V. Castelvetro *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, submitted.
- [26] G. Natta, I. Pasquon, *Adv. Catal.*, 1959, **11**, 1.
- [27] Polypropylene Handbook, E.P. Moore Jr. (Ed.), Hanser Publisher 1996, p. 249.
- [28] C. Ferrero *et al.*, *Polymer*, 1993, **34**, 3514.
- [29] W. Kaminsky *et al.*, *Macromol. Chem.*, 1992, **193**, 1643.
- [30] S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**, 139.
- [31] O. Okada *et al.*, *Polymer*, 2000, **41**, 8061.
- [32] R. Greco *et al.*, *Polymer*, 1986, **27**, 299.
- [33] E. Passaglia *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, 1998, **9**, 273.
- [34] M. Geppi *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1957.
- [35] L. Mascia, *Chimica e Industria*, 1998, **80**, 623.
- [36] M. Zanetti *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 176.
- [37] F. Ciardelli *et al.*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, A. Corma *et al.* (Eds.), Elsevier Science, 2000, Vol. 130, p. 187.
- [38] J. Heinemann *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 1999, **20**, 423.
- [39] E. Passaglia *et al.*, *Macromol. Symp.*, 2001, **176**, 299.
- [40] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, 2000, **28**, 1.
- [41] R. Sulcis, Tesi di Laurea, Università di Pisa, 2002.