



Pierangiola Bracco, Francesca Turco
Dipartimento di Chimica
Università degli Studi di Torino
pierangiola.bracco@unito.it, francesca.turco@unito.it

POLIMERI E DEGRADAZIONE, BREVE RASSEGNA DI UNA STORIA LUNGA QUASI DUE SECOLI

I polimeri sono percepiti come estremamente stabili, ma fin dai primi studi ottocenteschi sui polimeri naturali è emersa la questione della loro spontanea degradazione.

Le tecniche di stabilizzazione si sono evolute dal più semplice isolamento a strategie basate sulla comprensione di struttura e meccanismi degradativi. Oggi la ricerca punta anche a favorire la degradazione, per ragioni ambientali.

*Ora, a quel tempo non esisteva il polietilene, che mi avrebbe fatto comodo perché è flessibile, leggero e splendidamente impermeabile: ma è anche un po' troppo incorruttibile, e non per niente il Padre Eterno medesimo, che pure è maestro in polimerizzazioni, si è astenuto dal brevettarlo: a Lui le cose incorruttibili non piacciono.
Primo Levi, Il sistema periodico, Cerio*

Ogni chimico polimerista conosce la frase di Primo Levi - folgorante, d'altronde, per eleganza e humor piemontese - sull'incorruttibilità dei polimeri. In apparente contraddizione, numerosi manuali [1] in apertura ricordano come i polimeri siano materia organica e, come questa, degradino (o invecchino, includendo anche i tessuti umani). Già nel 1861 August Wilhelm von Hofmann aveva individuato nell'interazione con l'ossigeno la causa della perdita delle proprietà della guttaperca, una gomma naturale di grande interesse tecnologico. L'osservazione compare in quattro compatte pagine nella sezione *Miscellaneous Observations* del *Quarterly Journal of Chemical Society*. Osservazione marginale e miscelanea ma della quale Hofmann vuole evidentemente rivendicare la paternità: "At the request of Sir W. B. O'Shaughnessy I have made a few experiments with the gutta percha thus altered, the results of which were recalled to my mind by the researches on the alteration of gutta percha lately published by Oudemans" [2].

Il riferimento al lavoro di Oudemans non compare, ma è presumibile si possa trattare del volumetto del 1856 *Caoutchouc en gutta-percha*, nel quale è riportata, senza fonte, l'osservazione del Professor von Baumhauer, sull'infragilimento della guttaperca a causa dell'assorbimento di ossigeno. Oudemans aggiunge: "La suddetta alterazione della guttaperca viene completamente impedita quando viene rivestita con una vernice, impedendo così l'ingresso dell'aria atmosferica" [3].

Per mettere a punto sistemi stabilizzanti pienamente maturi occorrerà attendere una comprensione molto al di là da venire, a cominciare dalla struttura delle macromolecole, per poi elucidare i meccanismi alla base dei processi ossidativi. Com'è ampiamente noto [4], le basi della teoria macromolecolare vennero gettate negli anni '20-'30 del secolo scorso, ad opera principalmente di Hermann Staudinger e Wallace Carothers. Staudinger teorizzò che le proprietà colloidali delle sostanze polimeriche fossero da attribuirsi esclusivamente alle dimensioni di



quelle che battezzò, nel 1924, «*Makromolekel*», e non dall'aggregazione in micelle di molecole semplici tenute assieme da "valenze parziali". Le sue ricerche sui polioossimetileni, nella seconda metà degli anni '20, confermarono l'ipotesi e nei primi anni '30 gli studi di Carothers sulla possibilità di sintetizzare molecole polimeriche "applicando le idee consolidate della chimica organica strutturale" portarono una conferma decisiva alla teoria di Staudinger dei polimeri come macrostrutture covalenti. Come osserva Cerruti [5], le ricerche di entrambi si sono sviluppate in stretto legame con l'ambiente industriale: appieno per Carothers che svolse i suoi studi nei laboratori Du Pont, in collaborazione, per lo meno economica, con la I.G. Farben nel caso di Staudinger. L'interesse dell'industria per i sostituti sintetici del caucciù e degli altri polimeri naturali è stato fin dagli albori attivamente determinante per i progressi scientifici di fondamento della nascente chimica macromolecolare. La chimica delle reazioni radicaliche, che molta parte ha sia nella sintesi sia nella degradazione dei polimeri, conosce, invece, avanzamenti significativi negli anni '30-'40. Nel 1931 Francis Owen Rice riconosce che la decomposizione termica di catene idrocarburiche deve avvenire per scissione omolitica del legame C-C, a cui fa seguito una catena di reazioni con un meccanismo ciclico: "Organic decompositions are therefore regarded as chain reactions in which certain atoms or radicals start a cycle of reactions at the end of which they are regenerated and start a new cycle" [6]. Gli studi successivi di Rice e Herzfeld (1934) [7] formalizzano il concetto di reazione radicalica a catena, definendo gli stadi di iniziazione, propagazione e terminazione, secondo uno schema che verrà applicato direttamente alla polimerizzazione vinilica da Paul John Flory [8], Premio Nobel per la Chimica nel 1974 "for his fundamental achievements, both theoretical and experimental, in the physical chemistry of the macromolecules". Sono tuttavia gli studi di John Lawson Bolland sull'ossidazione delle olefine, e quelli dello stesso Bolland e di Ernest Harold Farmer sul poliisopre-


<p>THE CHEMICAL INTERACTION OF OXYGEN AND OLEFINS</p> <p>by</p> <p>J. L. BOLLAND</p> <p>Thesis presented for Degree of Doctor of Science</p> <p>April, 1953</p> 	<p>CONTENTS</p> <ol style="list-style-type: none">1. Introduction2. Kinetics of Olefin Oxidation (J. L. Bolland, Quarterly Reviews, 2, 1 (1949))3. The Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate (J. L. Bolland, Proc. Roy. Soc., A, 206, 218 (1946))4. The Primary Thermal Oxidation Product of Ethyl Linoleate (J. L. Bolland and H. F. Koch, J.C.S., 1949, 445)5. The Benzoyl Peroxide - Catalyzed Oxidation of Ethyl Linoleate (J. L. Bolland, Trans. Farad. Soc., 44, 569 (1948))6. The Inhibitory Effect of Hydroquinone on the Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate (J. L. Bolland and F. ten Have, Trans. Farad. Soc., 43, 501 (1947))7. The Inhibitory Effect of Phenolic Compounds on the Thermal Oxidation of Ethyl Linoleate (J. L. Bolland and F. ten Have, Farad. Soc. Discussions, 2, 252 (1947))8. The Mechanism of Chain Propagation in the Oxidation of Polyisoprene (J. L. Bolland and F. ten Have, Trans. Farad. Soc., 45, 73 (1949))9. The Primary Thermal Oxidation Product of Squalene (J. L. Bolland and Hilda Hughes, J.C.S., 1949, 492)10. The Influence of Chemical Structure on the α-methylene Sensitivity of Olefins (J. L. Bolland, Trans. Farad. Soc., 46, 358 (1950))11. The Oxidation Chain-Initiating Efficiency of α-methylene Hydroperoxides12. Determination of Absolute Rate Constants for Olefinic Oxidations by Measurements of Photochemical Pre- and After-Effects. (L. Bateman, J. L. Bolland and G. Gee, Trans. Farad. Soc., 41, 274 (1951))13. The Photochemical Oxidation of Alcohols (J. L. Bolland and H. R. Cooper, Nature, in press 1953)
---	---

Fig. 1 - Le pagine 1 e 3 della tesi di Bolland. Cfr. ref [9]

ne, che contribuiscono in maniera determinante a chiarire i meccanismi della degradazione ossidativa dei polimeri. Bolland ipotizza i meccanismi radicalici delle reazioni di ossidazione di olefine e ne studia la cinetica in una serie di articoli pubblicati fra il '46 e il '49, riportati nella raccolta del corpus dei suoi lavori (Fig. 1) in occasione dell'attribuzione del titolo di *Doctor of Science* da parte dell'Università di Edimburgo, nel 1953 [9].

Dall'introduzione della sezione due, *Kinetics of Olefin Oxidation*, che riporta il lavoro del 1949, la cui testata è riprodotta in Fig. 2: "In the twenty years that have elapsed since the independent existence of free radicals was established, the number of organic chemical reactions explicable in terms of free-radical intermediates has multiplied continuously" [10]. Farmer identifica gli idroperossidi come intermedi primari nell'autossidazione delle olefine [11], sottolineandone il ruolo centrale nella degradazione. Il fatto che sia Bolland sia Farmer abbiano svolto

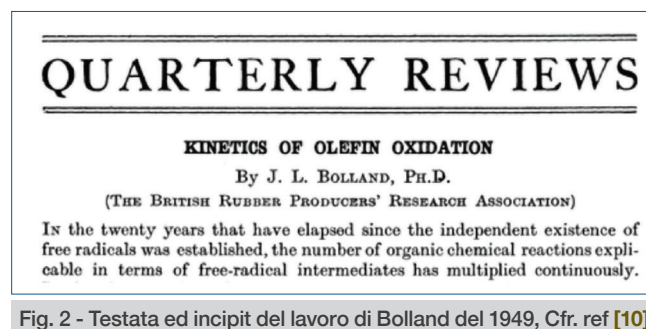


Fig. 2 - Testata ed incipit del lavoro di Bolland del 1949, Cfr. ref [10]

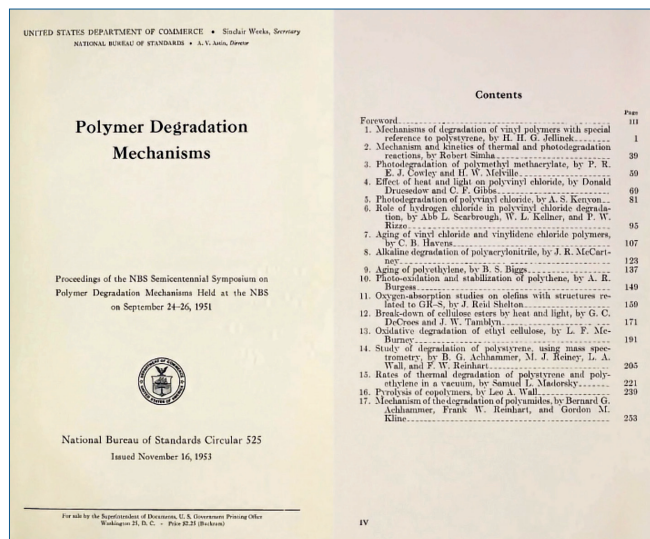


Fig. 3 - Frontespizio ed indice dei *Proceedings* (ref. [14], p. IV), che ben testimonia ampiezza e varietà degli studi

gran parte delle loro ricerche alle dipendenze della British Rubber Research Association, organismo fondato nel 1919 in collaborazione fra il governo britannico e l'industria del settore [12], ben testimonia la centralità della questione per la crescente produzione manifatturiera. Interesse che continua ad aumentare nei decenni fino a portare ad affermare che: "The interaction of olefins with molecular oxygen is not only a subject of widespread industrial importance, but is one of the most thoroughly understood chemical processes" [13].

Nei primi anni '50, l'argomento è di tale attualità da guadagnarsi il palcoscenico del "Semicentennial Symposium" del National Bureau of Standards statunitense. La prefazione al volumetto dei *proceedings* (Fig. 3) recita: "Research on the durability of polymeric materials is of increasing significance in view of the growing importance of these synthetic products in our national economy and defense. A knowledge of the mechanisms by which polymers degrade is needed in order to predict more accurately their expected service life, to inhibit degradation more effectively [...]" [14].

Alimentate dal forte interesse industriale e supportate dai molti studi sui meccanismi di degradazione, fioriscono scienza e industria delle sostanze stabilizzanti. Già prima degli anni '20 si erano avuti esempi di uso più o meno consapevole di stabilizzanti, come quello delle ammine aromatiche e di altri composti azotati per contrastare il già citato

infragilimento della guttaperca o, sempre per applicazione nel campo delle gomme, ma non solo, una varietà di altri composti, fra cui spiccano numerosi fenoli (idrochinone, pirogallolo, catecolo, tannini, naftoli ecc.). Lo stesso Bolland aveva studiato i meccanismi stabilizzanti di alcuni fenoli, ma è l'invenzione dei catalizzatori Ziegler-Natta per la produzione di poliolefine lineari, negli anni '50, a dare un impulso allo sviluppo di sistemi evoluti basati su fenoli impediti [15], che rappresentano ancora oggi la classe di stabilizzanti più impiegata. La prima commercializzazione di additivi stabilizzanti (fenoli impediti e benzotriazoli, questi ultimi specifici per foto-degradazione) viene avviata intorno agli anni '60, principalmente da Geigy (poi Ciba-Geigy, ora BASF). Le linee di antiossidanti e UV stabilizers nate allora, integrate negli anni seguenti da un'altra classe di potenti stabilizzanti, le ammine impediti, sono ancora oggi sul mercato.

Dagli anni '70 lo studio di degradazione e stabilizzazione dei polimeri diventa una vera e propria "specializzazione" di alcuni polimeristi, che vi si dedicano esclusivamente; i meccanismi degradativi dei principali polimeri vengono minuziosamente descritti e sono messi a punto sistemi stabilizzanti sempre più raffinati. L'argomento assume, dunque, una propria autonomia ed identità e, nel febbraio 1979, viene pubblicato il primo numero della rivista *Polymer Degradation and Stability*.

Abbiamo chiamato in causa la rivista anche perché la (attuale) sezione *Aims and scope* introduce le considerazioni finali sulle quali vorremmo soffermarci: "In addition, there are also new developments in polymer technology in which degradation processes are positive for applications. For example, photodegradable plastics are now available, the recycling and upcycling of polymeric products will become increasingly important [...] Another growing area are biobased polymers and how they compare with traditional materials in their degradation features".

Con la crescita esponenziale della produzione, si fa infatti (lentamente) strada l'idea che l'incorruttibilità delle materie plastiche non sia sempre una virtù assoluta (anche nella quotidianità, oltretutto in principio come suggerito da Primo Levi) e la stabilizzazione sempre da perseguirsi. Già Gerald Scott, in tempi non sospetti (1972), poneva il problema dell'inquina-



Two inaccessible stretches of shoreline in northern Scotland were chosen for this study. Both were cut off from the casual visitor by natural barriers. Site A was a 100-yd stretch of rocky shore under Ben Cleat on Loch Scaavaig (Isle of Skye, Scotland), and to reach it involved a measure of climbing ability which would exclude the picnicking public. Site B was a small bay containing a 50-yd stretch of rocky shore on a promontory (Straithaird Point on Loch Scaavaig). It was isolated from the nearest road by 1.5 miles of boggy moorland. In both cases there was no habitation within 1 mile radius.

Table I shows the plastic articles identified on the two sites.

	Site A	Site B	Material of construction
Detergent containers	15	7	Polyethylene (L.D.)
Bleach, sanitary fluid containers	13	15	Polyethylene (H.D.)
Oil containers	3	4	Polyethylene (H.D.)
Cosmetic containers	13	3	Polyethylene (L.D. & H.D.)
Aerosol caps	1	1	A.B.S. resin
Buckets and washing up bowls	7	2	Polyethylene (L.D.)
Food containers	—	1	A.B.S. resin
Fertilizer sacks	3	2	Polyethylene (L.D.)
Thick gauge sheets	—	6	Polyethylene (L.D.)
Thin gauge sheets	2	—	Polyethylene (L.D.)
Ropes	—	6	Polypropylene
Fishing nets	—	2	Polypropylene
Miscellaneous unidentified	6	3	Mainly polyethylene

35

Fig. 4 - G. Scott, ref. [16], due frammenti tratti da p. 35

mento da plastica: “Studies of isolated stretches of shore line have indicated that pollution due to plastic packaging is a result of the deposition of sea-borne waste. The waste is primarily a by-product of international commerce and not, as is commonly assumed, due to the irresponsibility of the casual visitor. Indications are that the common packaging plastics vary markedly in their resistance to environmental break-down. [...] The survey indicates a need for the acceleration of this process” [16] (Fig. 4).

Molto prima che il problema diventi sentito dal grande pubblico, la comunità scientifica dei “degradatori” si interroga sulle possibili soluzioni [17]. Il destino a fine vita dei manufatti plastici diventa materia di discussione e le opzioni di riciclo oggetto di studio. Appare subito chiaro come il riprocessamento soffra di limiti sostanziali, dovuti alla difficoltà di ottenere proprietà accettabili da una miscela di plastiche eterogenee e già variamente degradate o, viceversa, agli enormi costi e alle difficoltà tecnologiche associati alla separazione [18, 19]. Molti sforzi in questo periodo si concentrano sullo studio della degradazione indotta dal riprocessamento e nella progettazione di additivi stabilizzanti e compatibilizzanti *ad hoc* [20].

Dagli anni '70 fioriscono anche gli studi sulla biodegradazione [21]. I polimeri biodegradabili restano tuttavia per lungo tempo relegati all'ambito dei biomateriali, a causa degli alti costi di produzione e della limitata gamma di proprietà. Intorno ai primi anni '90 si sperimenta l'uso dei cosiddetti oxo-additives o pro-ossidanti [22]: sono di fatto l'opposto degli stabilizzanti, servono per accele-

rare la degradazione e vengono applicati soprattutto alle poliolefine. Dagli anni 2000, sono introdotti anche in prodotti commerciali, ma vengono criticati (quasi) subito perché favoriscono la frammentazione (in microplastiche; il termine tuttavia è stato coniato in seguito) e non la biodegradazione. Hanno vita breve, almeno in EU: saranno banditi definitivamente dalla Direttiva SUP (Single Use Plastics) del 2019 [23].

Dagli anni '80-'90 la ricerca sui polimeri biodegradabili conosce un enorme impulso e dai tardi anni '90 formulazioni biobased e biodegradabili vengono proposte come alternative ai polimeri convenzionali, almeno in applicazioni a tempo di vita breve. Questa visione apre tuttavia varie questioni e controversie e per essere strutturata almeno nelle sue principali linee richiederebbe spazio e tempi che vanno al di là della breve ricostruzione che abbiamo provato a presentare nel presente lavoro. Che vorremmo concludere con una riflessione sulla percezione pubblica: i polimeri non sono un'eccezione, molti materiali della storia umana sono stati impiegati per durare il più a lungo possibile, e con alcuni il successo è stato strepitoso: le varie terrecotte e ceramiche sono di gran lunga i ritrovamenti più abbondanti negli scavi archeologici, malte e stucchi romani stanno ancora lì, il legno ha una durata dignitosa se ben conservato. Il ‘problema della plastica’ è tale grazie alle sue strepitose proprietà e al basso costo di produzione, più che alla (parziale) incorruttibilità: qualunque materiale, se adoperato per oggetti monouso e prodotto sulla scala dei milioni di tonnellate annue, diverrebbe critico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Uno per tutti: N. Grassie, G. Scott, *Polymer degradation and stabilisation*, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1985.
- [2] A.W. Hofmann, *Q. J. Chem. Soc.*, 1861, **13**, 51, DOI: <https://doi.org/10.1039/QJ8611300051>, cit. a p. 88.
- [3] Antoine Corneille Oudemans, *Caoutchouc en gutta-percha*, Weytingh & Van der Haart, Amsterdam, 1856, cit. a p. 26, traduzione nostra.
- [4] Si vedano ad esempio: L. Cerruti, *Bella e potente. La chimica del Novecento fra scienza e società*, Editori Riuniti, Roma, 2003; oppure L. Trossarelli, A. Nasini, *Chimica Macromolecolare*, in M. Giua, *Trattato di Chimica Industriale*, VI, t.II, UTET, Torino, 1962.
- [5] L. Cerruti, op. cit., par 9.2.
- [6] F.O. Rice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**(5), 1959, cit. a p. 1960
- [7] F.O. Rice, K.F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**(2), 284, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01317a006>
- [8] P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**(2), 241.
- [9] J.L. Bolland, *The chemical interaction of oxygen and olefins*, Thesis presented for Degree of Doctor of Science, 1953, scaricabile all'URL <https://era.ed.ac.uk/handle/1842/28455>
- [10] J.L. Bolland, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1949, **3**, 1, DOI: <https://doi.org/10.1039/QR9490300001>
- [11] E.H. Farmer, G.F. Bloomfield *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, 1942, **38**, 348, DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9423800348>
- [12] <https://collection.sciencemuseumgroup.org.uk/people/ap24891/rubber-and-plastics-research-association-of-great-britain>
- [13] L. Bateman, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1954, **8**, 147, DOI: <https://doi.org/10.1039/QR9540800147>
- [14] AA.VV., *Polymer Degradation Mechanisms*, Proceedings of the NBS Semicentennial Symposium on Polymer Degradation Mechanisms Held at the NBS on September 24-26, 1951, National Bureau of Standards Circular 525, 1953, cit. a pag. III.
- [15] P.P. Kelmchuck, *History of Stabilizing additives for polymers*. In Jan Pospisil and Peter P. Klemchuck, *Oxidation inhibition in organic materials*. Vol. I, CRC Press, Boca Raton, Florida (Stati Uniti), 1990, Cap. 2, pp. 12-15.
- [16] G. Scott, *International Journal of Environmental Studies*, 1972, **3**(1-4), 35, DOI: <https://doi.org/10.1080/00207237208709489>
- [17] A.M. Cundell, *Environmental Conservation*, 1974, **1**(1), 63, DOI: <https://doi.org/10.1017/S0376892900003945>
- [18] D.R. Paul, C.E. Vinson *et al.*, *Polymer Engineering & Science*, 1972, **12**(3), 157, DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760120302>
- [19] G. Scott, *Resource Recovery and Conservation*, 1976, **1**(4), 381, DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-3967\(76\)90027-5](https://doi.org/10.1016/0304-3967(76)90027-5)
- [20] R. Pfaendner, *Polymer Degradation and Stability*, 2022, **203**, art. no. 110082, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2022.110082>
- [21] Uno fra tutti: A.-C. Albertsson, *Journal of Applied Polymer Science*, 1978, **22**(12), 3419, DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1978.070221207>
- [22] P.K. Kumar Roy, M. Hakkarainen *et al.*, *Environmental Science and Technology*, 2011, **45**(10), 4217, DOI: <https://doi.org/10.1021/es104042f>
- [23] Direttiva SUP 2019/904/UE, recepita in Italia con il D.Lgs. 196/2021.

Polymers and Degradation: a Brief Review of a History that Spreads almost Two Centuries

Polymers are often considered highly stable, yet since the first studies on natural polymers in the mid-19th century, their spontaneous degradation has been recognized. Stabilization evolved from simple protection against oxidation to advanced approaches based on structural and mechanistic insight. Today, research increasingly promotes controlled degradation for environmental sustainability.