

Foto 1 - Elastomeri

Fabio Abbà, Maria Ripamonti, Salvatore Paffuni
R&S Vinavil SpA
Ivan Fuso Nerini
Progetti Speciali Vinavil SpA
Fabio Curto, Francesco Pignataro
R&S Mapei SpA
vinavil@vinavil.it

UN POLIMERO DI NUOVA GENERAZIONE PER IL CHEWING GUM

L'articolo descrive l'attività di Vinavil per semplificare la composizione della gomma base rendendo il chewing gum meno aderente alle superfici mediante inserimento nella formulazione di un nuovo polimero contenente una funzione idrofila. Viene descritta l'attività di ricerca, la caratterizzazione e lo sviluppo industriale del nuovo polimero.

La situazione

I prodotti costituenti la gomma da masticare non sono "amici dell'ambiente". Il chewing-gum durante e dopo la masticazione conserva rilevanti caratteristiche di adesività che, in caso di improprio uso dopo la masticazione, provocano un forte legame al terreno ed a qualsiasi altro substrato possa venire a contatto. Il problema di questo inquinamento ("littering" in inglese) è estremamente rilevante in considerazione dell'elevato consumo mondiale di gomma da masticare (ca. 1,5 milioni di tonnellate nel mondo di cui 25/30.000 in Italia). Si stima che ca. il 30% del chewing gum consumato venga disperso su superfici prevalentemente stradali. Molte municipalità hanno cominciato ad esaminare la possibilità di addebitare ai produttori di chewing-gum i costi delle pulizie di strade e marciapiedi mediante applicazione di una tassa sul prodotto. Una tipica formulazione del chewing gum comprende la gomma base (35%), zuccheri, sciroppi zuccherini e dolcificanti (35%), acidificanti (6%), aromi (3%), plastificanti (0,5%) ed eccipienti (20,5%). La gomma base rappresenta il supporto inerte, insolubile, non nutriente al quale viene legata la porzione edibile e solubile del chewing gum. È noto che l'aderenza del chewing gum ai vari substrati è essenzialmente conferita dai leganti e dalle resine contenute nella gomma base. Stirene-butadiene, la gomma butilica, il polisobutilene, il polivinil acetato ed il copolimero di vinil acetato-vinil laurato sono i leganti attualmente utilizzati e consentiti dalle diverse legislazioni (foto 1).

Ciascuno dei componenti polimerici esercita una funzione specifica sulla masticabilità: lo stirene-butadiene, la gomma butilica ed il polisobutilene sono elastomeri che influenzano l'elasticità mentre il copolimero vinil acetato-vinil laurato e il polivinil acetato (PVA) determinano la plasticità.

Questi polimeri sono identificati dalla Food and Drug Administration (FDA) come "Masticatory Substances".

Oltre ai polimeri citati, che devono rispondere a severi requisiti di purezza e di atossicità, vi sono anche altre sostanze addizionali, quali resine terpeniche, esteri di resine di colofonie idrogenate, emulsionanti e vari ausiliari tecnologici classificati da FDA come plasticizing materials (softeners) che hanno la funzione di plastificare gli elastomeri al fine di migliorare la masticabilità (foto 2).

Altri ingredienti possono essere aggiunti alla gomma base per modificarne le caratteristiche, quali monogliceridi, lecitina, oli vegetali, cariche minerali etc.: è la combinazione di tutti questi costituenti che conferisce alla gomma base e quindi al chewing gum le desiderate proprietà di masticabilità e plasticità senza incidere sul sapore e sul gusto che vengono introdotti nella formulazione successiva.

Questa miscela di ingredienti ha il difetto di non assorbire acqua che permetterebbe un più facile distacco da tutti i supporti per cui, una volta asciutta, presenta elevate caratteristiche di adesività su tutte le superfici.

Per evitare che la gomma aderisca al cavo orale durante la masticazione vengono aggiunte in formulazione cere polietileniche e/o microcristalline che fungono da agenti distaccanti, sostanze comunque lipofile che non prevengono l'adesione del prodotto secco alle superfici.

La letteratura brevettuale descrive varie soluzioni per ottenere un chewing gum che una volta masticato e impropriamente gettato risulti facilmente rimovibile.

Le soluzioni proposte sono generalmente basate sull'inclusione di un componente biodegradabile sia a livello formulativo che di sintesi che permetta una rapida digestione del chewing gum ad opera degli agenti atmosferici [1].

Un'altra soluzione prevede l'inserimento di catene laterali idrofile su un polimero lipofilo di tipo tradizionale [2].

Al momento sembra che nessuna di queste soluzioni sia stata messa in pratica industrialmente anche perché gli ingredienti con caratteristiche tossicologiche equivalenti a quelle in uso e che permetterebbero una migliore rimovibilità sono limitati dal punto di vista legislativo: le liste positive di polimeri e resine non sono recenti e sono difficilmente aggiornabili.

L'iter legislativo per poter inserire nelle liste nuovi polimeri è estremamente lungo e laborioso e prevede test specifici estremamente costosi oltre ad autorizzazioni delle varie Autorità competenti.

La ricerca Vinavil

La sintesi del nuovo polimero

Vinavil, utilizzando un copolimero viscoelastico parzialmente idrolizzato simile al vinil acetato-vinil laurato, estere vinilico dell'acido dodecanoico, che è incluso nella lista positiva del DM 151 del 1988, ha ottenuto l'effetto combinato di coniugare le caratteristiche ottimali della gomma base con la perdita di adesività in presenza di liquidi polari, (per esempio acqua, saliva, etc.) senza che però il prodotto possa essere comunque solubile e modifichi la masticazione.

Di fatto è stato sviluppato un terpolimero che contiene una parte elastomerica lipofila ed una parte idrofila con una proporzionalità fra le due regolabile a seconda della formulazione finale desiderata.

Il comonomero lipofilo è l'estere vinilico dell'acido decanoico che reagisce bene con l'acetato di vinile ed è completamente insolubile in acqua.

La selezione della parte idrofila è partita dalla considerazione che l'alcool polivinilico è inserito fra gli additivi alimentari [3], si scioglie in acqua e può essere facilmente ottenuto dal poliacetato di vinile prodotto da Vinavil per applicazione nella gomma base. In effetti l'alcool vinilico non esiste come monomero, ma il suo polimero viene ottenuto per idrolisi del polivinilacetato: quindi agendo direttamente sulla parte acetovinilica del copolimero vengono inseriti nella struttura i gruppi ossidrilici che conferiscono la necessaria idrofilia al sistema [4, 5].

La presenza di gruppi ossidrilici riferibili all'alcool vinilico presenta l'ulteriore vantaggio di aumentare le biodegradabilità della gomma da masticare che tende a frammentarsi lentamente in presenza di acqua al variare delle condizioni climatiche.

Il terpolimero viene prodotto in quattro stadi principali:

- a) sintesi di un copolimero "capostipite" acetato di vinile/estere vinilico dell'acido decanoico;
- b) purificazione di questo copolimero;
- c) idrolisi parziale del copolimero ad ottenere un terpolimero nel quale il terzo componente sia di fatto l'alcool vinilico;
- d) purificazione del terpolimero acetato di vinile/estere vinilico dell'acido dodecanoico/alcool vinilico fino ad ottenimento dei requisiti di purezza richiesti.

Il processo è stato messo a punto in scala di laboratorio in un reattore incamiciato da 3 litri dotato di pompe peristaltiche e bilance per le alimentazioni, agitatore, bagno termostatico, raccordo per distillazione tipo Claisen per estrazione del monomero finale e pompa da vuoto (foto 3).



Foto 2 - Resine



Foto 3 - Apparecchiature di laboratorio



Foto 4 - Particolare del reattore di laboratorio

La polimerizzazione è una poliaddizione radicalica che viene effettuata in un reattore agitato (foto 4) secondo modalità ampiamente descritte in letteratura [6] e decorre attraverso una fase di *inizio*, nella quale si ha la formazione dei radicali liberi primari, ottenuti per rottura di un legame covalente per azione della temperatura. Il radicale primario formatosi reagisce rapidamente con un monomero insaturo formando un radicale secondario più stabile, che costituisce il centro d'inizio della catena di polimerizzazione. Si ha poi una seconda fase di *propagazione*, nella quale il polimero aumenta progressivamente il suo peso molecolare aggregando nuove molecole di monomero alla prima molecola attivata. La propagazione procede rapidamente fino alla fase di *terminazione*, nella quale il processo di accrescimento del polimero si arresta per accoppiamento, formando una sola molecola polimerica inattiva, o per disproporzionamento, formando due molecole polimeriche non più attive con doppio legame terminale.

Le catene polimeriche possono cessare di crescere anche per aggiunta di un trasferitore di catena (solvente, monomero, polimero etc.), il quale trasferendo su di sé il centro attivo interrompe l'accrescimento della catena polimerica stessa.

Il trasferimento di catena permette di regolare il peso molecolare del polimero senza bloccare la polimerizzazione.

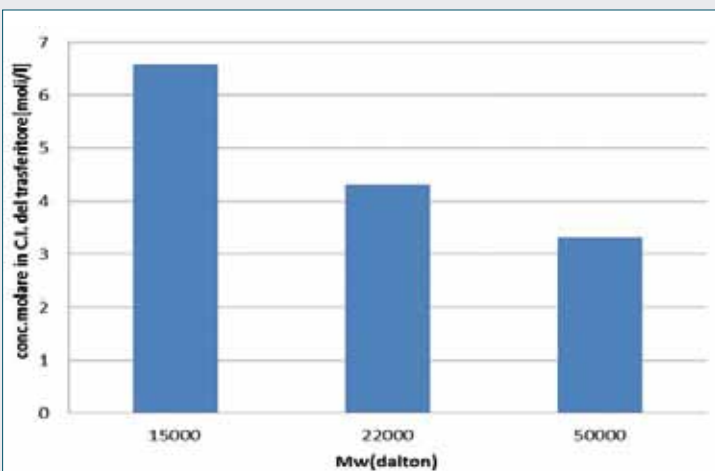


Fig. 1 - Andamento del Mw vs conc. molare del trasferitore

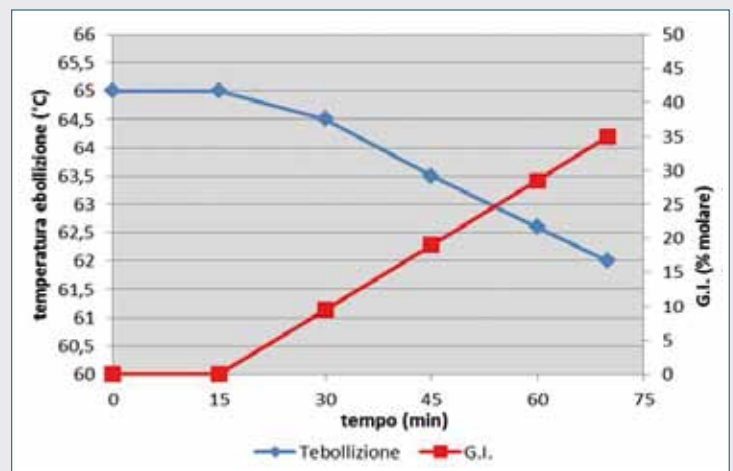


Fig. 3 - Andamento della T ebollizione del mezzo vs. G.I. molare

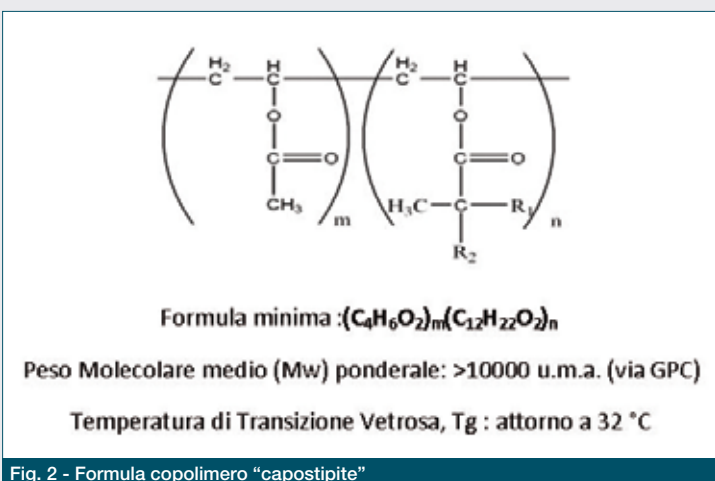


Fig. 2 - Formula copolimero "capostipite"

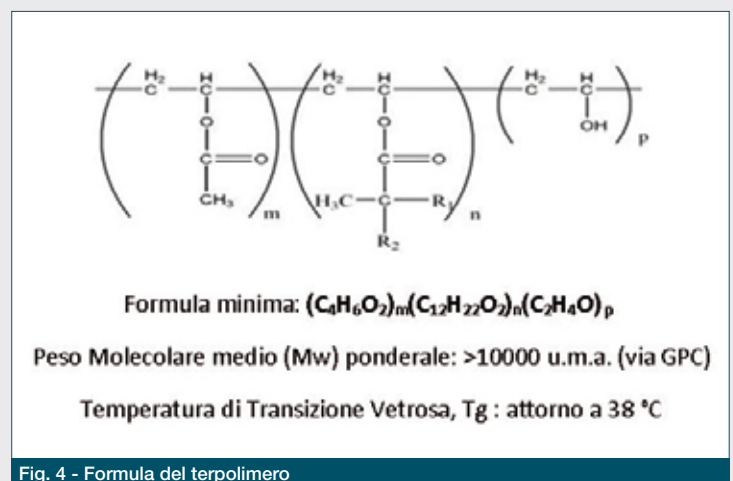


Fig. 4 - Formula del terpolimero



Foto 5 - Reattore industriale



Foto 6 - Terpolimero in massa



Foto 7 - Il Rotoform

La sintesi del polimero “capostipite” viene eseguita in discontinuo in presenza di un iniziatore di tipo perossidico solubile nel monomero e di un trasferitore di catena, presente nella carica iniziale (C.I.), che serve a regolare il peso molecolare medio ponderale (Mw) del polimero (Fig. 1). Questo tipo di polimerizzazione, che avviene in presenza di un solvente (per esempio alcoli, quali etanolo, isopropanolo, butanolo etc.) in cui entrambi i monomeri sono solubili, evita i surriscaldamenti locali e consente un controllo ottimale della temperatura di reazione. Il polimero formatosi (Fig. 2) è in soluzione e viene recuperato per evaporazione del solvente. Il processo, che richiede l'eliminazione del solvente mediante lavaggi e distillazione sotto vuoto in corrente di vapore, è proprietario e consente di ottenere un polimero di purezza elevata.

Il copolimero “capostipite” puro così ottenuto viene disciolto in metanolo e parzialmente idrolizzato: una parte di gruppi acetato vengono trasformati in alcool vinilico mediante l'aggiunta di un catalizzatore acido/basico. La reazione avviene alla temperatura di ebollizione del mezzo: con la reazione di alcolisi si ha la formazione di acetato di metile ed il consumo di metanolo in quantitativi equimolari al grado di idrolisi raggiunto.

Il sistema metil-acetato/metanolo che si forma comporta una diminuzione del punto di ebollizione del mezzo in funzione dell'incremento molare dell'acetato di metile fino alla formazione dell'azeotropo di minimo.

La reazione viene interrotta quando l'abbassamento del punto di ebollizione del sistema corrisponde al grado di idrolisi desiderato (G.I.) (Fig. 3).

Il prodotto viene recuperato per evaporazione del solvente e purificato fino a raggiungere un grado di purezza elevatissimo rispettando ampiamente tutte le normative di legge specifiche per questo utilizzo.

Il nuovo polimero (Fig. 4) presenta proprietà elasto-plastiche ed idrofile che sono regolabili a seconda delle diverse condizioni di processo e che consentono la formulazione di un chewing gum avente caratteristiche ottimali ed innovative. L'esperienza pluridecennale in questo tipo di operazione e la corrispondenza dei dati di laboratorio con quelli di impianto hanno consentito il trasferimento della sintesi su scala industriale mediante semplice “fattore moltiplicativo”. In effetti il nuovo polimero è stato sviluppato mediante alcune produzioni sperimentali effettuate in un reattore da 6 m³ (foto 5). Il polimero è stato prodotto in massa (foto 6) e in pastiglie mediante raffreddamento con apparecchiatura Rotoform (foto 7 e 8).



Foto 8 - Particolare delle pastiglie

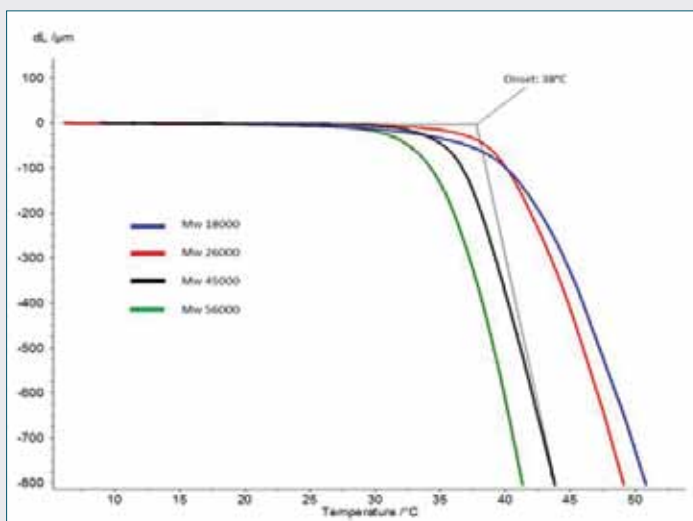


Fig. 5 - Valutazione della Tg sullo spettro della deformazione dinamica

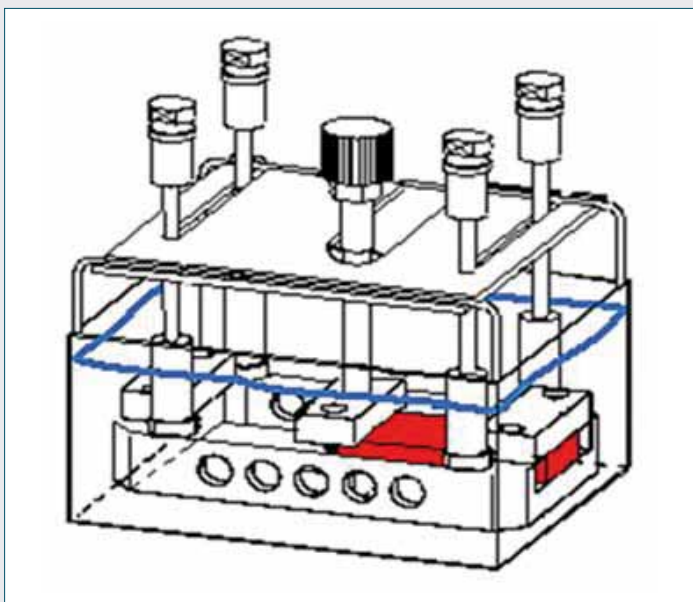


Fig. 6 - Schema della submersible clamp, il provino (in rosso) è immerso in acqua durante la prova

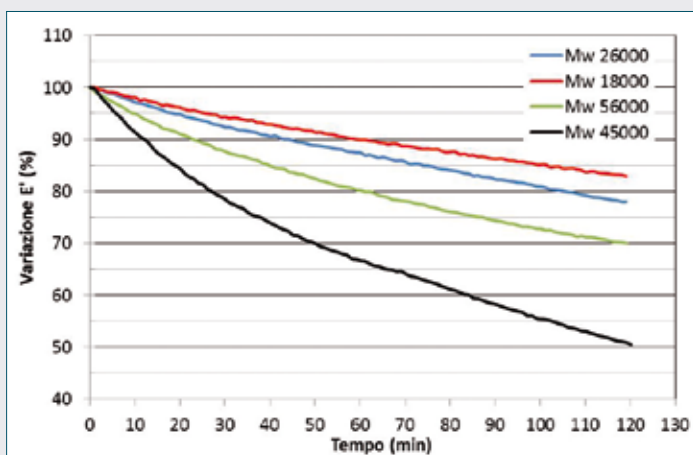


Fig. 7 - Spettro dei moduli elastici con i provini immersi in acqua

La caratterizzazione delle proprietà meccaniche

Analisi dinamico meccanica

Questi polimeri appartengono alla classe di materiali viscoelastici [7], termine che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e fluidi viscosi. Un polimero può presentare tutte le caratteristiche di un solido vetroso, di una gomma elastica o di un fluido viscoso a seconda della temperatura e del tempo di misura. A basse temperature o ad alte frequenze di misura, il polimero può presentare un carattere vetroso, con un elevato modulo di Young (10^9 Nm^{-2}). Ad alte temperature o basse frequenze, il polimero può invece presentare un carattere gommoso e riuscire a sopportare elevate estensioni senza deformazione permanente. In un intervallo di temperatura intermedio, chiamato comunemente range di transizione vetrosa, il polimero non si comporta né come gomma né come vetro, mostra un modulo intermedio e può dissipare una considerevole quantità di energia di deformazione.

L'analisi dinamico-meccanica [8] consente di misurare queste proprietà dei materiali polimerici, che possono essere riassunte in termini di rigidità e che dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche, che dalle dimensioni del provino in esame. La caratterizzazione dinamico meccanica prevede l'applicazione al campione di una sollecitazione isocrona (generalmente sinusoidale) con una data pulsazione ' ω ', consentendo di misurare la deformazione in termini di modulo complesso $E^*(\omega)$ definito dalla relazione:

$$\sigma(\omega)/\varepsilon(\omega) = E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

$E'(\omega)$ è la componente in fase con l'espressione precedente ed è chiamata Storage Modulus, mentre $E''(\omega)$ è chiamata Loss Modulus. La nomenclatura sottolinea il fatto che $E'(\omega)$ descrive la capacità del campione di dissipare energia, mentre $E''(\omega)$ di immagazzinarla.

Misura, preparazione campioni e risultati

La caratterizzazione del terpolimero è stata eseguita impiegando un analizzatore dinamico meccanico (DMA) della Netzsch, mod. 242C, nel laboratorio di reologia del Centro Ricerche Corporate Mapei di Milano. Tale analisi ha avuto il duplice scopo di misurare la Tg (in condizioni dinamiche) come descritto in letteratura [9] ed il rammollimento in acqua. Questo è stato possibile mettendo a punto due protocolli di misura:

1. il primo prevede di valutare la temperatura di transizione vetrosa in corrispondenza dell'onset calcolato sul profilo di deformazione (Fig. 5) subita dal provino ($dL/\mu\text{m}$), misurato imponendo una sollecitazione monoassiale isocrona, mentre la temperatura varia in un range da 15 °C a 50 °C secondo un gradiente di 0,5 °C/min;
2. il secondo prevede di valutare la variazione del modulo elastico (E') in un intervallo di 2 ore in acqua, in condizioni isoterme (T pari a 23 °C). Si misura la variazione di rigidità del provino imponendo una piccola sollecitazione (questa condizione di prova è detta 'quasi-statica' ed è necessaria perché serve a garantire il contatto tra il provino ed il 'probe'), mentre la deformazione è procurata dall'assorbimento d'acqua. Tale analisi viene effettuata con l'ausilio della *submersible clamp* (Fig. 6), in cui il campione in forma di barretta e poggiato su due supporti, viene sollecitato nella parte centrale per il tempo in cui è completamente immerso in acqua.

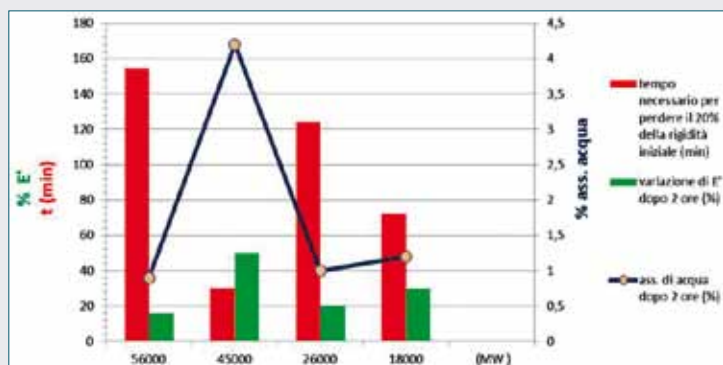


Fig. 8 - Rammollimento: confronto fra variazione di modulo elastico vs. test gravimetrici dopo immersione

Tab. 1 - Caratteristiche chimico fisiche e comportamentali dei diversi polimeri (in rosso il terpolimero)

Id. MW	Tg (°C)	Variazione di E' dopo 2 ore in acqua (%)	Tempo per perdere il 20% della rigidità iniziale (min)	Ass. di acqua dopo 2 ore (%)
56.000	36	16	154	0,9
45.000	38	50	30	4,2
26.000	41	20	124	1
18.000	42	30	72	1,2

Al fine di comprendere meglio le proprietà del terpolimero, le prove dinamico-meccaniche sono state eseguite anche su omopolimeri di poliacetato di vinile con differente peso molecolare, sintetizzati da Vinavil. Tutte le tipologie di polimero sono state ridotte in scaglie di ca. 1 cm, riscaldate in una stufa ventilata per 1 ora a 100 °C e di seguito raffreddate per un'ora in essiccatore.

Sono stati preparati provini di larghezza 11 mm, lunghezza 30 mm e spessore 2 mm e di seguito sottoposti ad analisi dinamico meccanica. La variazione in rigidità $\Delta E'$ valutata (Fig. 7), è stata associata anche a prove di laboratorio mirate a determinare l'assorbimento d'acqua Δp (dopo 2 ore a 23 °C) misurato come variazione in peso Δw che il campione ha subito venendo a contatto con l'acqua (Fig. 8).

Sulla base dei test eseguiti, risulta che il polimero sperimentale con peso

molecolare intermedio e pari a 45.000 Dalton perde circa il 50% della sua rigidità iniziale ed assorbe il 4,2% di acqua contro una perdita del 20% ed un assorbimento di acqua di ca. 1% di un omopolimero, come si evince dalla Tab. 1.

Conclusioni

La ricerca di Vinavil ha sviluppato un nuovo terpolimero che trova applicazione nella gomma base per chewing gum consentendo vantaggi di formulazione, di prestazione e di rimovibilità del prodotto dalle superfici cui può venire a contatto a fine uso.

La caratterizzazione dinamico-meccanica mette in evidenza i vantaggi nei termini delle caratteristiche elasto-plastiche e di idrofilia che questi polimeri possono conferire alla gomma base e quindi al chewing gum.

In effetti l'utilizzo di questi polimeri contenenti alcool vinilico consente di ottimizzare le proprietà adesive ed elastiche della gomma base, permette di non utilizzare o ridurre sensibilmente il contenuto di alcuni ingredienti e di veicolare più facilmente gli aromi contenuti nel chewing gum prolungandone il gusto. Inoltre, grazie alla sua idrofilia, se utilizzato nella gomma base in quantità idonee, può ridurre l'impatto ambientale in quanto il chewing gum usato risulterebbe più rimovibile mediante lavaggio con acqua.

Il polimero è oggetto di brevetto in fase di estensione nei principali Paesi [10] e la sua introduzione a livello legislativo è disciplinata in Italia da specifico decreto ministeriale [11] che modifica il DM 151/88 riguardante gli ingredienti della gomma base. Il polimero, che è già stato prodotto industrialmente in via sperimentale, ha ricevuto da AIRI il Premio Oscar Masi 2011 relativamente al tema: "Innovazione di prodotto e di processo nella chimica". Lo sviluppo tecnologico deve ora proseguire soprattutto a carico dei produttori della gomma da masticare per adeguare le diverse formulazioni di chewing gum al nuovo polimero componente della gomma base. Vinavil è in grado di assecondare questo sviluppo adattando le caratteristiche chimico-fisiche ed idrofile del terpolimero alle esigenze di ciascuna formulazione.

Bibliografia

- [1] Brevetto US 2008/0107770.
- [2] Brevetto WO 2006/016179.
- [3] Regolamento EU 1129/2011.
- [4] Relazione Interna Dr. Paffumi, 16 maggio 2008.
- [5] Relazione Interna Dr. Paffumi, 22 gennaio 2009.
- [6] M. Guaita *et al.*, Fondamenti di scienza dei polimeri, Pacini Ed., 1998.
- [7] S. Matsuoka, Relaxation Phenomena in Polymers, Hanser Publisher, 1992.
- [8] K.P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press, 1999.
- [9] Assignment of the glass transition, ASTM (PCN): 04-012490-50.
- [10] PCT n. WO 2010/149334 A1, priorità 25 giugno 2009.
- [11] DM n. 31 del 17 febbraio 2012.

ABSTRACT

A New Polymer for Chewing Gum

Stuck chewing gum removal is difficult and expensive due to its high adhesive gum base polymers and resins. The literature is full of different solutions, none really put into practice. Vinavil has studied a special terpolymer with low adhesive impact containing elastomeric, hydrophilic and plastic components as vinyl acetate, vinyl alcohol and an elastic monomer which is manufactured partially hydrolyzing a parent copolymer. The mechanical properties have been investigated by dynamic mechanical analysis. The new polymer gives formulation advantages and can improve the chewing gum removability if used in suitable amounts.