

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTA' DI INGEGNERIA

**Corso di Laurea Triennale in
INGEGNERIA DEI MATERIALI**

Tesi di Laurea

***MODIFICA VIA MELT BLENDING DI ACIDO POLILATTICO PER
APPLICAZIONI NEL CAMPO DEL PACKAGING: DISPERSIONE DI
NANOCARICHE IN MISCELE PLA/PCL.***

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatore: Dott. Andrea Brunetin

Laureando: Francesco Zangrossi

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

Indice

INTRODUZIONE.

SCOPO DELLA TESI.

BIOPOLIMERI.

POLIMERI NANOCOMPOSITI.

1. MATERIALE UTILIZZATO.	Pag. 13
1.1 POLIACIDO LATTICO.	Pag. 13
1.1.1. Produzione PLA.	Pag. 13
1.1.2. Proprietà ed impieghi.	Pag. 14
1.2. POLICAPROLATTONE.	Pag. 16
1.3. NANOCARICA.	Pag. 17
2. PARTE SPERIMENTALE.	Pag. 20
2.1. INTRODUZIONE.	Pag. 21
2.2. MATERIALI.	Pag. 21
2.3. PROCESSI E ATTREZZATURE PER LA PRODUZIONE DEI MATERIALI.	Pag. 23
2.4. STRUMENTI PER CARATTERIZZAZIONE.	Pag. 32
3. RISULTATI.	Pag. 38
4. CONCLUSIONI.	Pag. 65

INTRODUZIONE.

La tesi qui svolta riguarda i polimeri nanocompositi a matrice biodegradabile, che rappresentano una nuova classe di materiali; questi sono caratterizzati dalla presenza di cariche inorganiche con dimensioni nanometriche in grado di modificare le proprietà fisiche, meccaniche e termiche della matrice.

Sebbene studiate e sperimentate da decenni, le materie plastiche biodegradabili (“bioplastiche” o “biopolimeri”) stanno acquisendo ora una certa importanza di mercato come possibili sostituti delle materie plastiche sintetiche, soprattutto per motivi ambientali, grazie alla possibilità dei manufatti con essi realizzati di sottostare a fine vita a una degradazione, naturale o batterica, che dà luogo a prodotti innocui o addirittura utili per l’ambiente. È un vantaggio non trascurabile, dal momento che uno dei maggiori problemi delle materie plastiche tradizionali deriva dal fatto che i prodotti finali sono indistruttibili per via naturale e difficilmente smaltibili.

Di fatto, i biopolimeri costituiscono una classe di materiali estremamente interessante sia per il fatto che si possono ottenere da risorse rinnovabili sia per la possibilità di modificare le loro proprietà chimicofisiche, e quindi di rispondere a molteplici esigenze applicative.

Sotto l’aspetto formale un materiale plastico può essere definito “biodegradabile” se tutti i suoi componenti organici sottostanno a processi di degradazione indotti da un sistema biologico, per via naturale o metabolica. Si tratta di processi che possono essere determinati, qualitativamente e quantitativamente, mediante appositi test standardizzati, come per esempio quelli che definiscono i livelli di bioassorbibilità da parte di organismi biologici o di compostabilità (cioè la possibilità di trasformazione in compost, materiale di proficuo e vario utilizzo in agricoltura).

Le possibili applicazioni delle bioplastiche sono molteplici e interessano molti settori diversi, per mercati sia di massa (come quello degli imballaggi e quello delle fibre per l’industria tessile) sia di nicchia (come quello dei prodotti medicali e quello delle applicazioni ingegneristiche speciali).

Oggi (2007) la domanda di materie plastiche biodegradabili a livello mondiale è di circa 340 mila tonnellate, ma si prevede che possa aumentare del 25 per cento nei prossimi tre anni se saranno soddisfatte alcune condizioni particolari, come maggiori volumi di produzione, prezzi competitivi con quelli delle materie plastiche tradizionali, l’adozione di incentivi a livello politico e, in generale, una maggior fiducia da parte del consumatore nelle prestazioni di questi prodotti.

Secondo un rapporto redatto nel 2004 dall’Università di Utrecht e dall’Istituto Fraunhofer per conto della Commissione europea, i biopolimeri sarebbero già oggi (2007) in grado di sostituire più del 33% delle materie plastiche tradizionali. Ciò comporterebbe una produzione totale di bioplastiche di circa 15,4 milioni di tonnellate annue.

Peraltro, senza un sostegno politico, cioè lasciando che la domanda e l'offerta si sviluppino in modo "naturale", il mercato dei biopolimeri sembra destinato a rimanere, almeno per un lungo periodo di tempo, un mercato di nicchia. Ma a breve potrebbe maturare un'altra condizione molto favorevole. Secondo uno studio della Comunità europea, nel giro di pochi anni un quarto delle aree agricole europee non sarà più utilizzato per produzioni agricole alimentari per eccesso di sovrapproduzione. La destinazione di queste aree dismesse alla produzione di biomonomeri da impiegare per la produzione di biopolimeri o, in quantità molto più abbondante, per la produzione di biocarburanti potrebbe rivelarsi una soluzione conveniente anche sotto l'aspetto economico.

Già oggi esistono diverse tipologie di bioplastiche che, per proprietà chimico-fisiche e lavorabilità, sono in grado di sostituire in molte applicazioni le materie plastiche tradizionali. Per altre tipologie, invece, si richiede un miglioramento sia delle prestazioni sia dei relativi processi produttivi. Comunque, si può dire che quasi ogni tipo di materiale plastico tradizionale ha già adesso un possibile sostituto, tecnicamente altrettanto valido, nella gamma delle materie plastiche biodegradabili. I vantaggi derivanti dalla sostituzione delle materie plastiche tradizionali con le bioplastiche rimangono al momento essenzialmente di carattere ambientale. Ma in un prossimo futuro ne potrebbero derivare anche vantaggi economici, in considerazione soprattutto del continuo aumento del prezzo del petrolio e dei suoi derivati, che costituiscono la base per la produzione delle materie plastiche tradizionali. Altro fattore che potrebbe aumentare la competitività delle bioplastiche riguarda l'adozione di appositi provvedimenti incentivanti di carattere legislativo e normativo, soprattutto in difesa dell'ambiente.

L'introduzione è tratta dalla presentazione
"Bioplastiche: un tema di attualità e una
nuova opportunità per lo sviluppo del settore"
effettuata da Antonio Casale nel 2007.

SCOPO DELLA TESI.

Lo scopo della tesi, svolta presso i laboratori dell'Associazione Civen è la produzione e caratterizzazione di sistemi polimerici nanocompositi e biodegradabili. I sistemi polimerici indagati sono costituiti da acido polilattico opportunamente modificato con policaprolattone e nanocariche (montmorillonite, opportunamente trattata con organo modificanti). La caratterizzazione prevede lo studio della permeabilità ai gas e al vapore acqueo e delle proprietà reologiche e meccaniche. A tal fine verranno preparati diversi materiali utilizzando sia un mescolatore discontinuo sia un estrusore bivate.

I materiali preparati verranno caratterizzati al fine di determinarne sia le proprietà meccaniche a trazione sia le proprietà di barriera ai gas e al vapore acqueo. Lo studio reologico dei materiali verrà intrapreso sia per determinare l'influenza degli additivi sulle proprietà reologiche del PLA, sia per individuare le migliori condizioni di lavorazione dei materiali.

I risultati delle prove meccaniche e di permeabilità saranno impiegati per individuare la composizione più promettente nell'ottica di incrementare le caratteristiche di tenacità e di barriera ai gas del materiale.

BIOPOLIMERI.

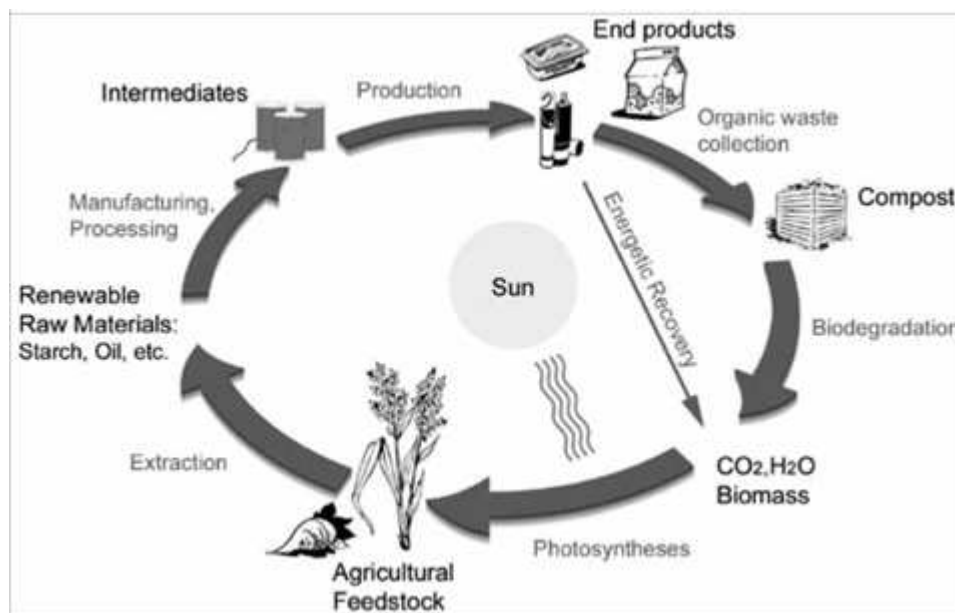
Le materie plastiche tradizionali (PC, PE, PP, PS, PVC, PMMA, PET e altri) sono economiche, facili da processare e durature. Quest'ultima proprietà, seppur vantaggiosa, si trasforma in difetto quando il prodotto diventa rifiuto.

Molti di questi polimeri sono resistenti alla degradazione biologica perché la loro struttura di legami singoli, o anche doppi, di carbonio non può essere spezzata dagli enzimi dei microorganismi; per non parlare poi delle caratteristiche come idrofobicità e elevato peso molecolare, che incrementano la resistenza agli attacchi microbiologici [1].

I volumi produttivi di materiale plastico in costante aumento, la non-biodegradabilità e, in alcuni casi, un tempo di vita abbastanza ridotto, hanno portato alla luce il problema della destinazione delle plastiche alla fine del loro impiego.

In alternativa alle discariche (*Figura 1*), si sono sviluppate tecnologie di riciclo o recupero energetico mediante combustione. La prima alternativa necessita di una serie di processi che comportano un sensibile dispendio in termini energetici e economici. La seconda è causa della formazione di pericolosi gas, fumi e polveri sottili nocivi alla salute dell'uomo.

Figura 1 – ciclo biopolimeri



Negli ultimi anni il mondo della ricerca ha individuato nei polimeri biodegradabili una possibile alternativa ai precedenti metodi; questi materiali possono, infatti, essere portati nei siti di compostaggio insieme alla frazione umida dei rifiuti [2,3].

La biodegradabilità è definita come la decomposizione di un composto organico da parte di microorganismi, in presenza di ossigeno, anidride carbonica, acqua e sali minerali di qualsiasi altro

elemento presente (norma UNI ENI 14342:2002). Le caratteristiche che un materiale compostabile deve avere sono le seguenti:

1. biodegradabilità, ossia la conversione metabolica del materiale compostabile in anidride carbonica e acqua;
2. disintegrabilità, cioè frammentazione e perdita di visibilità nel compost finale;
3. assenza di effetti negativi sul processo di compostaggio;
4. bassi livelli di metalli pesanti.

Ognuna di queste caratteristiche viene misurata attraverso prove standard previste dalla norma.

Esistono delle classificazioni dei polimeri biodegradabili basate su vari parametri, uno di questi è l'origine :

- biosintetici, o naturali;
- semi-biosintetici;
- derivati dal petrolio per sintesi chimica.

I primi derivano da risorse naturali, in essi troviamo 5 sottogruppi

- + polisaccaridi (amido, cellulosa, lignina);
- + proteine (seta, lana);
- + lipidi (oli, grassi);
- + poliesteri da microorganismi o piante;
- + polimeri misti (gomma naturale).

I semibiosintetici contengono poliesteri sintetizzati da monomeri bio-derivati, come il poliacido lattico (PLA).

Nei polimeri biodegradabili derivati dal petrolio sono presenti 4 sottogruppi:

- poliesteri alifatici (policaprolattone);
- poliesteri aromatici;
- polivinilalcol;
- poliolefine modificate (PP o PE modificati).

I polimeri derivanti da risorse rinnovabili stanno acquisendo un elevato interesse su scala mondiale per due ragioni fondamentalmente: la salvaguardia dell'ambiente e il fatto che le risorse di petrolio sono limitate.

Nuove e più efficienti tecnologie per il miglioramento delle loro caratteristiche sono il futuro della ricerca nel campo dei materiali. Alcune delle plastiche tradizionali sono già state sostituite dai biopolimeri in diversi settori, specie nel packaging; l'elevato costo e le basse caratteristiche sono i principali ostacoli che impediscono tale cambiamento. Al fine di incrementare determinate caratteristiche del materiale e/o di ridurre il prezzo finale del materiale si ricorre alla miscelazione

dei biopolimeri con gli altri polimeri (spesso di origine petrolchimica) o all'introduzione di cariche o fibre. Le fibre sono molto utilizzate come tecnica di rinforzo dei materiali, specie quelle di cellulosa nel campo della tecnologia verde. Il miglioramento delle caratteristiche tramite filler è particolarmente importante per i biopolimeri, in quanto molti di questi hanno difetti come bassa temperatura di rammollimento e bassi moduli. Per di più, il comportamento idrofilo di molti polimeri naturali offre l'ulteriore possibilità di rinforzo con filler minerali[4].

Lo sviluppo di questo genere di materiali, come già detto in precedenza, è legato ad uno sviluppo di nuovi processi ecologici volti a eliminare il deterioramento della natura dovuto agli accumuli plastici sul territorio.

POLIMERI NANOCOMPOSITI.

I polimeri vengono spesso additivati con rilevanti quantità di cariche (ad esempio polveri minerali, fibre di vetro o di cellulosa, nerofumo) per ottenere materiali compositi con migliorate proprietà meccaniche, di barriera, maggior resistenza alla fiamma. A fronte di questi vantaggi però, la presenza della carica provoca un aumento anche consistente della densità del materiale, con conseguenze negative ad esempio sulla processabilità.

Una quantità eccessiva di carica inoltre può irrigidire troppo il materiale, rendendolo fragile oppure opaco, visto che a volte le dimensioni delle particelle sono superiori a quelle della lunghezza d'onda della luce visibile. Occorre, quindi, raggiungere un compromesso tra prestazioni desiderate, proprietà adeguate, costo e processabilità del materiale.

I nanocompositi polimerici sono una classe di materiali costituiti da una matrice polimerica additivata con nanocariche, cioè particelle con almeno una delle tre dimensioni dell'ordine dei nanometri. L'utilizzo di nanocariche, accompagnato da un elevato grado di dispersione delle particelle stesse, consente di ottenere un notevole miglioramento delle proprietà del materiale. Allo stesso tempo, poiché per migliorare le prestazioni sono sufficienti percentuali di nanocarica, sensibilmente inferiori a quelle utilizzate nei microcompositi, l'aumento della densità risulta piuttosto contenuto. Infine, essendo le particelle di dimensioni inferiori alle dimensioni della lunghezza d'onda della luce visibile, le proprietà ottiche restano praticamente invariate. Tra i vari aspetti negativi, però, ci sono il costo delle nanocariche rispetto alle cariche convenzionali e le difficoltà legate sia alla loro manipolazione che all'ottenimento di una buona ed omogenea distribuzione.

Le nanoparticelle possono essere raggruppate in tre classi principali a seconda del loro rapporto di forma:

- se tutte e tre le dimensioni sono dell'ordine dei nanometri, avremo delle particelle sferiche (nanosilici, nanoparticelle metalliche);
- se solo due dimensioni sono nanometriche, avremo delle strutture elongate (nanofibre, nanotubi);
- se una sola delle dimensioni è dell'ordine di pochi nanometri, avremo nanocariche lamellari (grafite, argille, fillosilicati).

Ad ogni forma corrispondono peculiari proprietà dei nanocompositi risultanti.

In generale, la condizione fondamentale perché le proprietà subiscano un netto miglioramento è l'aumento delle interazioni e, quindi, dell'adesione tra le diverse fasi; per ottenere ciò, la nanocarica viene opportunamente purificata e/o modificata superficialmente. Una distribuzione uniforme ed un'elevata dispersione aumentano la superficie di contatto tra nanoparticelle e matrice polimerica ed

è proprio per questo che si può ottenere un notevole miglioramento delle proprietà con quantità di carica molto più basse rispetto a quelle utilizzate nei compositi tradizionali. Questi materiali sono quasi esclusivamente ottenuti dall'intercalazione di un polimero all'interno delle gallerie dei cristalli lamellari. I nanocompositi polimero/ silicato lamellare, ad esempio, sono un ibrido tra una fase organica (il polimero) e una fase inorganica (il silicato). Possono essere ottenuti due tipi di struttura: nanocompositi intercalati, dove le catene di polimero sono strette in mezzo a strati di silicato, e nanocompositi esfoliati, dove gli strati di silicato separati e individuali sono più o meno uniformemente dispersi nella matrice polimerica. Naturalmente esiste tutta una serie di situazioni intermedie tra i due estremi di intercalato ordinato e esfoliato completamente disordinato [5].

Il successo commerciale delle tecnologie dei nanocompositi polimerici, specialmente nel campo dei polimeri di massa, dipende dal bilanciamento tra prestazioni e costo. I miglioramenti delle proprietà meccaniche dei nanocompositi hanno portato alla loro applicazione nel settore automobilistico e industriale in genere. Le applicazioni automobilistiche includono l'utilizzazione come coperture del motore, maniglie delle portiere, collettori d'aspirazione e rivestimenti delle cinghie di trasmissione. Le applicazioni più generali includono l'uso come ventole e spazzole per aspirapolvere, vani per le macchine utensili, coperture delle falciatrici e rivestimenti per equipaggiamenti elettronici portatili, come telefoni mobili e cercapersone.

Per le loro proprietà di barriera ai gas i nanocompositi sono utilizzati per imballaggi alimentari, sia flessibili sia rigidi [6] (*Figura 2*).

Figura 2 – Film per imballaggio



L'uso dei nanocompositi permette di aumentare considerevolmente la durata di molti tipi di cibi. L'esercito degli Stati Uniti sta conducendo delle ricerche sulle proprietà di barriera, al fine di realizzare un sistema di confezionamento non refrigerato capace di mantenere la freschezza del cibo per tre anni.

Per la loro elevata trasparenza i nanocompositi sono utilizzati per rivestire polimeri trasparenti, in quanto ne migliorano tenacità e durezza senza interferire con le caratteristiche di trasmissione della luce.

La capacità dei nanocompositi di ridurre la trasmissione di solventi attraverso il polimero ha portato alla loro utilizzazione sia come serbatoi di carburante sia come componenti della linea di alimentazione dello stesso nelle automobili [7].

Lo sviluppo di questi nuovi materiali nanostrutturali richiede il controllo simultaneo di diverse aree indipendenti: selezione dei costituenti, fabbricazione, trasformazione e prestazioni finali. La loro morfologia, infatti, dipende da svariati parametri: componenti (matrice, nanocarica, modificante, compatibilizzante, loro composizione relativa), condizione di preparazione e della successiva trasformazione. Una più approfondita conoscenza della dispersione e della morfologia possono aiutare a prevedere le proprietà finali dei materiali nanocompositi consentendo di modellizzare le relazioni struttura-proprietà per progettare i materiali desiderati [8,9].

1. MATERIALE UTILIZZATO

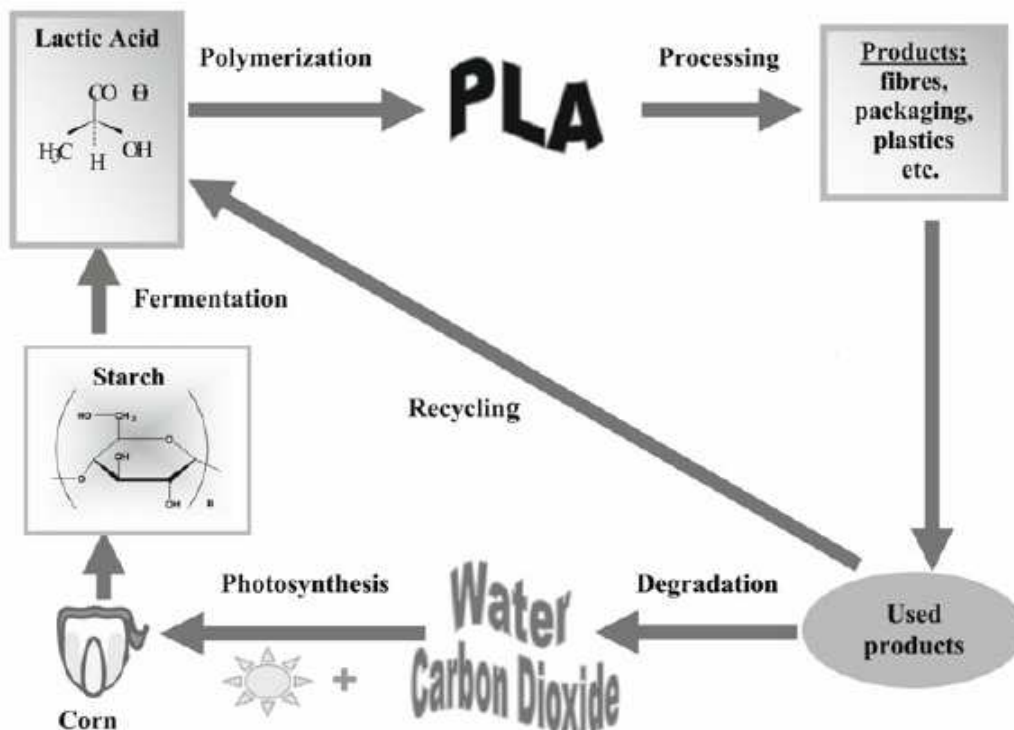
1.1. POLIACIDO LATTICO.

1.1.1. Produzione PLA.

La produzione del PLA inizia con l'estrazione dell'amido, ad esempio dal mais, dal grano, dal riso, dalla segale, o dello zucchero, dalle barbabietole, dal siero del latte e dalla melassa.

I costi di questo processo sono drasticamente diminuiti grazie ai progressi ottenuti in tale campo. Piante erbacee o altre biomasse e scarti di produzione potranno essere usati per la produzione di PLA in futuro; partendo dall'amido, lo si converte in glucosio tramite idrolisi enzimatica. Micro organismi scindono lo zucchero in acido lattico, attraverso un processo di fermentazione[10].

Figura 3 – Ciclo di vita del PLA.



I polimeri possono essere sintetizzati in diversi modi (Figura 4) :

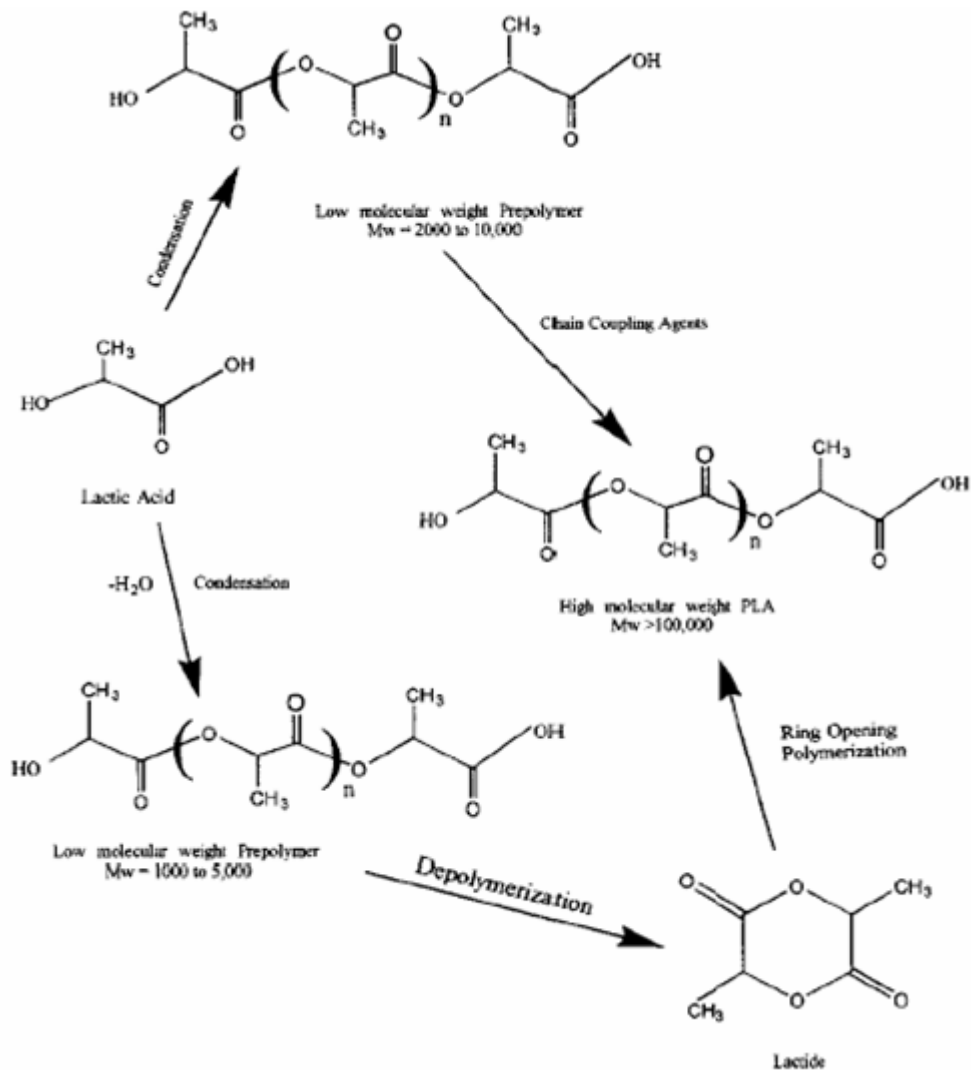
- polimerizzazione a condensazione (PC), o policondensazione, polimeri derivati dall'acido lattico tramite polimerizzazione diretta dell'acido lattico vengono chiamati *poly(lactic acid)*;
- polimerizzazione con apertura dell'anello (*ring-opening polymerization*, ROP) attraverso l'intermediario lattide, i polimeri vengono detti *poly(lactide)*.

Con il termine PLAs ci si riferisce ad entrambi.

L'acido lattico presenta due stereoisomeri otticamente attivi : destro- (D-) e levo- (L-) (Figura 6).

Le proprietà dei polimeri a base di acido lattico dipendono molto dal rapporto e dalla distribuzione dei due stereoisomeri.

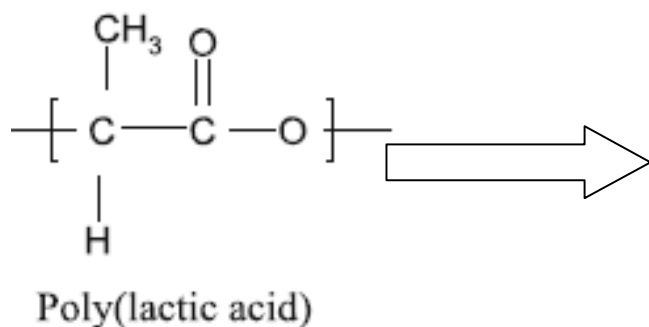
Figura 4 - Principali metodi di sintesi del PLA.



1.1.2. Proprietà ed impieghi

Il poli acido lattico (PLA) è un poliestere alifatico che può essere ottenuto da risorse al 100% rinnovabili. Le catene macromolecolari di PLA hanno una struttura ad elica; è un polimero sintetico basato sull'acido lattico e prodotto dalla fermentazione di risorse agricole, come ad esempio il mais. L'interesse commerciale nelle applicazioni di packaging e tessili a riguardo di questo materiale, è dovuto alle sue interessanti proprietà, alla sua biodegradabilità e la sua capacità di essere processato come un normale polimero termoplastico nei già esistenti impianti industriali [11](Figura 5).

Figura 5 – bottiglie in PLA (immagine presa da it.greenplanet.net).



Venne scoperto da Carothers (Dupont) nel 1932 che produsse un prodotto a basso peso molecolare da un riscaldamento in vuoto di acido lattico. Comunque, vista la sua scarsa disponibilità, il suo elevato costo di produzione e il basso peso molecolare, l'uso iniziale era limitato ad applicazioni mediche e farmaceutiche come impianti riassorbibili, sistemi di sutura e di rilascio controllato di medicinali.

L'acido polilattico è uno dei pochi polimeri nel quale la struttura stereochimica può essere facilmente modificata attraverso la polimerizzazione di una miscela controllata dei due stereoisomeri D e L. In questo modo si produce un polimero ad elevato peso molecolare più o meno amorfo o cristallino; le temperature caratteristiche sono:

- Temperatura di cristallizzazione: 115 – 120 °C;
- Temperatura di fusione: 160°C.

Il PLA amorfo è solubile in molti solventi organici, mentre il polimero cristallino è solubile in solventi clorurati o benzene ad elevate temperature.

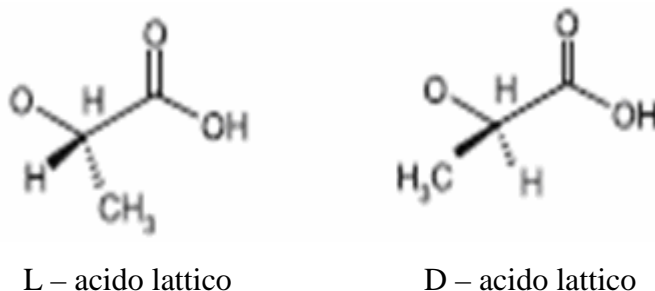
I polimeri dell'acido lattico vanno incontro a degradazione e temperature superiori ai 200°C, a causa di fenomeni di idrolisi, scissione della catena principale a causa di ossidazioni e reazioni di transesterificazione inter- e intra-molecolari. La degradazione dipende dal tempo di permanenza, dalla temperatura, dalla presenza di impurità a basso peso molecolare e dalla concentrazione di eventuali catalizzatori.

Catalizzatori e oligomeri, infatti, diminuiscono la temperatura di degradazione aumentando quindi il grado di degradazione stesso. Inoltre possono causare un cambiamento nella proprietà reologiche del polimero e una diminuzione delle proprietà meccaniche [13].

PLA è maggiormente utilizzato in applicazioni biomediche per la sua biodegradabilità, biocompatibilità e non tossicità. I recenti progressi sulla fermentazione del destrosio (D-glucosio)

dal mais hanno drasticamente abbassato i costi per la produzione del monomero acido lattico, precursore del PLA, ampliandone i campi di utilizzo[12].

Figura 6 - Stereoisomeri dell'acido lattico.

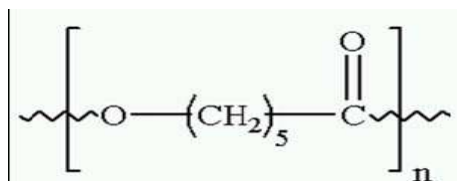


Dal punto di vista tecnologico il PLA è simile, per proprietà meccaniche, a molti termoplasti impiegati oggi. I maggiori produttori di PLA, ovvero NaturWorks e PURAC, sostengono che le caratteristiche del PLA sono tali che permetteranno la parziale sostituzione in molti settori di termoplasti quali HDPE, LDPE, PP, PET e PA [20]. Uno dei maggiori ostacoli tecnologici alla diffusione del PLA nel settore del packaging è l'elevata fragilità accompagnata da una scarsa flessibilità. In letteratura sono presenti molti lavori in cui si studiano approcci diversi al fine di aumentare la tenacità del PLA tra cui i seguenti sono i più popolari: copolimerizzazione [21,22] con monomeri quali ϵ -caprolattone e ossido di etilene o miscelazione [23,24,25] con altri polimeri quali il PCL, il PEG, EVA e PDLA. In generale l'aggiunta di plastificanti al PLA comporta un peggioramento delle proprietà barriera ai gas CO₂ e O₂ e al vapor d'acqua.

1.2. POLICAPROLATTONE.

Il poli- ϵ -caprolattone, o PCL, è un poliestere sintetico biodegradabile, ottenibile dalla polimerizzazione a ring-opening del ϵ -caprolattone, in presenza di un catalizzatore. È dotato di buone caratteristiche di biocompatibilità, di un'elevata stabilità termica, un buon grado di cristallinità (circa 50%), bassi valori di transizione vetrosa e di fusione; inoltre, date le sue discrete proprietà meccaniche, è molto utilizzato nel campo delle applicazioni biomedicali. Ha inoltre una buona resistenza nei confronti del cloro, dell'olio, dell'acqua e dei solventi in genere.

Figura 7 – Policaprolattone.



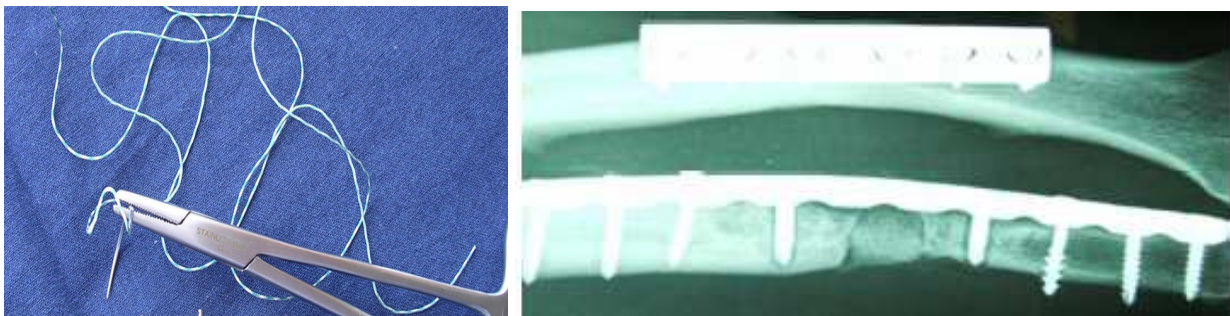
Essendo semicristallino, presenta un cambiamento di fase da solido a liquido; il PCL presenta una T_m attorno ai 60°C (in base al grado di cristallinità), e una T_g di -60°C ed ha un'ottima processabilità, vista la sua bassa viscosità.

L'unità ripetitiva del PCL (*Figura 7*) è costituita da cinque gruppi nonpolari metilenici ed un gruppo estere relativamente polare.

Questa struttura conferisce al PCL proprietà uniche simili alle poliolefine per la presenza di gruppi metilenici, mentre la presenza di collegamenti esteri-alifatici, idroliticamente instabili, causano la degradazione del polimero. Poiché l'omopolimero ha un tempo di degradazione dell'ordine di due anni, sono stati sintetizzati copolimeri per accelerare la velocità di assorbimento.

Oggi esso trova largo impiego in vari settori delle biotecnologie quali l'*organ substitution* nella realizzazione di suture riassorbibili, il *drug delivery* per sistemi a rilascio controllato di farmaci nonché, negli ultimi anni, la *tissue regeneration* per la realizzazione di sistemi sostitutivi del tessuto osseo naturale [14, 15, 16](*Figura 8*).

Figura 8 – Utilizzo del PCL in medicina.

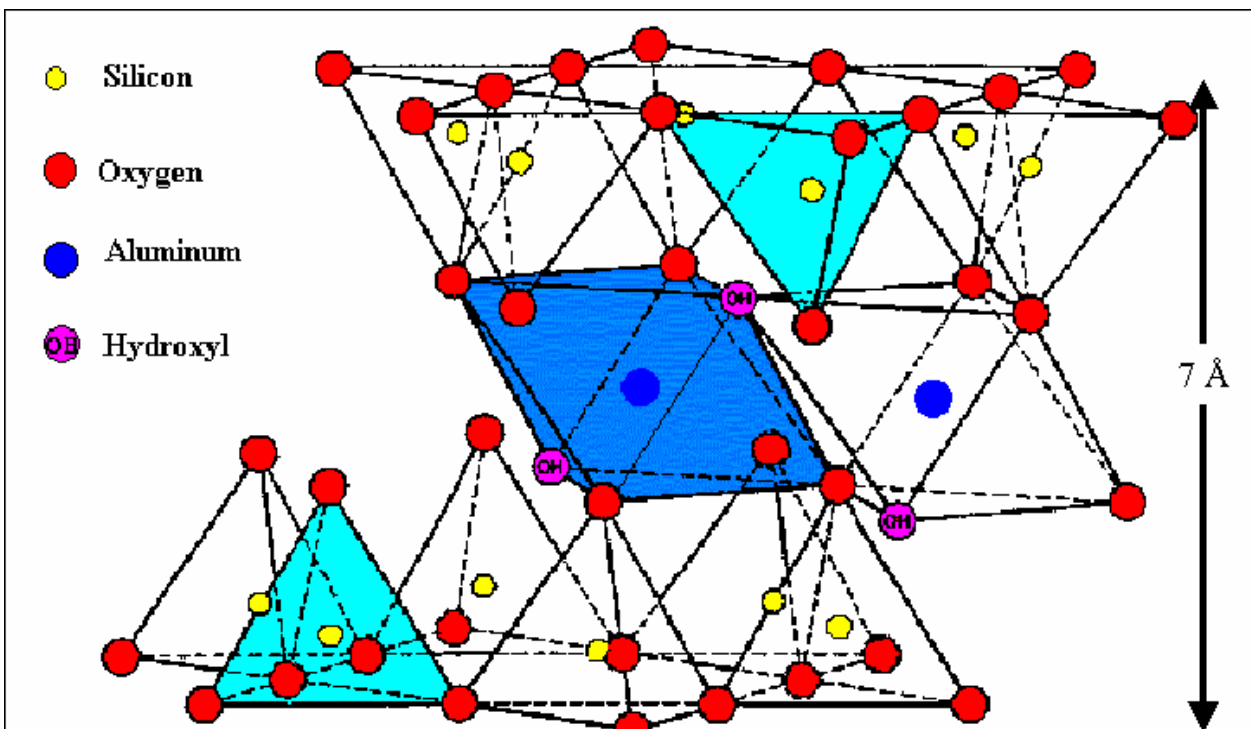


1.3. NANOCARICA.

Le cariche comunemente usate nella fabbricazione di nanocompositi, appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati 2:1 (lamellari). I costituenti principali dei fillosilicati sono silice ed allumina. Essi presentano una struttura stratificata in cui ogni strato è a sua volta costituito da due tipi di strati differenti: strati tetraedrici di silice e strati ottaedrici di allumina.

La montmorillonite appartiene a questo gruppo di fillosilicati. Il suo reticolo cristallino (*Figura 9*) è formato da strati bidimensionali, in cui uno strato centrale ottaedrico d'allumina o magnesia è fuso a due tetraedri esterni di silice con atomi di alluminio tramite il vertice in modo che gli ioni ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico.

Figura 9 – Struttura della montmorillonite.



Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa 1 nm e le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron a seconda del silicato.

I cristalli lamellari sono caratterizzati dalla presenza all'interno dell'interstrato (spazio compreso tra le lamine) di ioni e molecole di acqua che sono legati da legami di tipo ione dipolo.

La presenza di questi ioni è dovuta al fatto che le lamine dell'argilla non sono neutre, ma presentano delle cariche residue generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituenti il cristallo (Al al posto del Si al posto di Al), che sono compensate dagli ioni intercalati.

Nella montmorillonite la parziale sostituzione di atomi monovalenti o bivalenti con alluminio fa sì che ci sia un eccesso di cariche negative all'interno degli strati, che sono controbilanciate da cationi alcalini o alcalino-terrosi intercalati nell'interstrato. Poiché le forze che tengono insieme le pile sono relativamente deboli l'intercalazione di piccole molecole tra gli strati è facile.

Non sempre la miscelazione fisica di un polimero con un fillosilicato porta ad un nano composito vero e proprio. Come nel caso delle miscele polimeriche si può avere separazione di fase per immiscibilità o scarsa compatibilità tra i componenti, con formazione di aggregati di grosse dimensioni e proprietà finali scadenti.

La superficie delle lamelle è fortemente idrofila, quindi poco compatibile con la maggior parte dei polimeri, generalmente idrofobici. Per rendere la superficie della nanocarica meno idrofila si utilizzano dei modificanti (cationi organici), che possono essere principalmente di due tipi: reattivi e non. Si ottengono così silicati lamellari organicamente modificati (OMLS, organically modified

layered silicates) con bassa energia superficiale e quindi più compatibili con un maggior numero di matrici polimeriche.

I cationi alcalini vengono sostituiti dai più ingombranti cationi alchilici, che aumentano lo spazio tra gli strati; in seguito, l'ingresso del polimero o di un suo precursore è quindi favorito non solo da una maggiore organofilicità, ma anche dall'aumento dello spazio fisico a disposizione. Le "teste" cationiche tendono a disporsi vicino agli strati lamellari carichi negativamente, mentre le "code" alchiliche tendono a stare le une vicino alle altre formando un interstrato di natura idrofobica.

A seconda della natura dei componenti usati (silicato lamellare, catione organico e matrice polimerica) e del metodo di preparazione si possono ottenere tre tipi di compositi, con una diversa interazione rinforzo-matrice (*Figura 10*).

Quando un polimero non può essere intercalato tra le lamine di silicati si ottiene un composito a fasi separate, le cui proprietà appartengono allo stesso range dei microcompositi tradizionali in quanto la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata. Oltre a questa famiglia classica di compositi si possono ottenere due tipi di nanocompositi. Si può avere una struttura intercalata nella quale una o più catene polimeriche sono intercalate tra strati di silicato, dando vita ad una morfologia multistrato ben ordinata formata dall'alternanza di strati polimerici ed inorganici. Quando le lamelle del silicato sono completamente e uniformemente disperse in una matrice polimerica continua si ottiene una struttura esfoliata o delaminata.

Una distribuzione uniforme ed una elevata dispersione della nanocarica comportano un aumento della superficie di contatto tra carica e polimero ed è proprio per questo che si può ottenere un notevole aumento delle proprietà con una minima quantità di rinforzo rispetto a quelle utilizzate nei compositi tradizionali .

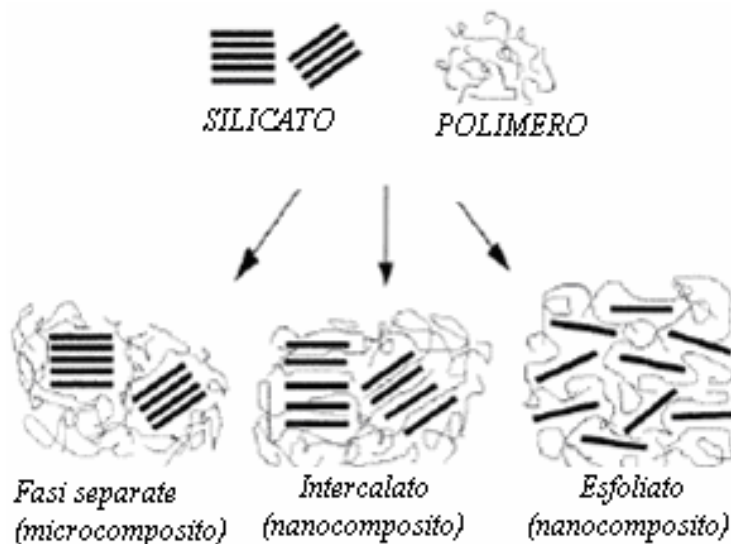
I metodi normalmente utilizzati per la preparazione di nanocompositi sono essenzialmente tre [17]:

1. Intercalazione del polimero in soluzione: consiste in un processo a due stadi, nel quale il polimero va a sostituire un solvente preventivamente intercalato. Il silicato lamellare è sfaldato (grazie alle deboli forze che tengono insieme gli strati) in singoli strati usando un solvente nel quale il polimero è solubile. Il polimero è solubilizzato nello stesso solvente. Bisogna quindi scegliere un solvente che solubilizzi il polimero e diffonda all'interno dell'argilla. Le due soluzioni vengono mescolate e il polimero allora si adsorbe sulle lamine del silicato. Quando il solvente evapora o precipita le lamine si riuniscono, intrappolando in mezzo il polimero e formando una struttura ordinata multistrato.
2. Intercalazione per polimerizzazione in situ: il silicato lamellare è "gonfiato" (swelling) introducendo un monomero liquido o una soluzione del monomero, così che la formazione del polimero può avvenire tra gli strati. In questa tecnica si sfrutta la polarità del monomero

e si fa un'intercalazione diretta del monomero all'interno dell'argilla. La polimerizzazione può essere attivata sia con il calore o con una radiazione sia con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore fissato per scambio ionico all'interno dell'interstrato prima del processo di swelling provocato dal monomero.

3. Intercalazione diretta nel polimero fuso: consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso. Si utilizza un polimero termoplastico che si porta a temperatura superiore a quella di transizione vetrosa e quindi si disperdono in esso le particelle d'argilla. Il silicato lamellare è miscelato con la matrice polimerica in uno stato fuso. In queste condizioni, se le superfici dello strato sono sufficientemente compatibili con il polimero scelto, il polimero può diffondere tra gli strati e formare sia un nanocomposito sfaldato sia un nano composito intercalato.

Figura 10 - Interazione rinforzo (carica)/ matrice.



2. PARTE SPERIMENTALE.

2.1. INTRODUZIONE.

L'attività sperimentale è iniziata con la preparazione, attraverso melt blending (miscelazione in fuso), di miscele (blends) polimeriche PLA/PCL (80/20) additivate con diverse percentuali di nanocarica ed è proseguita con la caratterizzazione dei materiali.

Nel blend l'acido polilattico costituisce la fase principale mentre policaprolattone, che rappresenta la fase dispersa, modifica le caratteristiche del PLA. Essendo entrambi i polimeri biodegradabili il blend risulterà a sua volta biodegradabile.

La tecnica di preparazione dei blends è la miscelazione (o intercalazione, per la nanocarica) in fuso attraverso l'utilizzo di due macchine per la miscelazione sostanzialmente differenti: il mescolatore interno e l'estrusore bivate corotante.

2.2. MATERIALI.

In *Tabella 1* sono riportati i dati tecnici del PLA utilizzato, forniti dall'azienda produttrice.

Tabella 1 - Caratteristiche NatureWorks® PLA.

Matrice	NatureWorks® PLA (polylactide) polymer 4032D (indicato col numero 4)
Produttore	NatureWorks LLC
Dimensione Pellets	3 – 4 mm
Peso molecolare medio	> 100.000 uma
Temperatura di fusione	190°C

In *Tabella 2* sono riportati i dati tecnici della nanocarica utilizzata, forniti dall'azienda produttrice.

Tabella 2 - Caratteristiche della Montmorillonite Nanomer® I34-TCN.

Nanocarica	Montmorillonite Nanomer® I34-TCN (I34)
Produttore	Nanocor Inc. (Illinois, USA)
Modificante	Metil diidrossietil di sego idrogenato ammonio
Aspetto	Polvere bianca
Granulometria a secco	16 – 22 µm
Purezza	98,50%
Densità in bulk	0,30 – 0,36

In *Tabella 3* e in *Tabella 4* sono riportati i dati tecnici dei PCL utilizzati, forniti dalle aziende produttrici.

Tabella 3 - Caratteristiche del Policaprolattone CAPA® FB100 (PCL).

Seconda fase	Policaprolattone CAPA® FB100 (PCL)
Produttore	Perstorp (UK)
Dimensione Pellets	3 mm
Peso molecolare medio	> 100.000 uma
Temperatura di fusione	58 – 60 °C

Tabella 4 - Caratteristiche del Policaprolattone SIGMA (PCL1).

Seconda fase	Policaprolattone SIGMA (PCL1)
Produttore	Aldrich (USA)
Dimensione Pellets	irregolare
Peso molecolare medio	< 10.000 uma
Temperatura di fusione	58 – 60°C

Al fine di contrastare la degradazione termo-ossidativa della matrice polimerica durante la lavorazione tutte le formulazioni comprendono anche un sistema antiossidante costituito da una miscela (1:1) di Irganox 1010 e Irgafos 168 le cui principali caratteristiche sono riportate in *Tabella 5*. Il sistema antiossidante viene aggiunto nella percentuale del 0.4% rispetto al totale.

Tabella 5 - Proprietà degli antiossidanti Irganox 1010 e Irgafos 168.

Proprietà	Irganox 1010	Irgafos 168
Produttore	Ciba	Ciba
Nome chimico	(3-(3,5- <i>di-terz</i> -butil-4-idrossifenil)propionato)	Tris (2,4- <i>di-terz</i> -butilfenil)fosfito
Forma fisica	Polvere	Polvere
Peso molecolare [g/mol]	1178	649
Intervallo di temperatura di fusione [°C]	110-125	185

2.3. ATTREZZATURE E PROCESSI PER LA PRODUZIONE DEI MATERIALI.

MESCOLATORE INTERNO.

NOME	BRABENDER PLASTOGRAPH EC
TIPOLOGIA	Miscelatore discontinuo
CARATTERISTICHE	<ul style="list-style-type: none">• Camera di miscelazione di 55 cc.• Motore da 3 kW.• Misuratore e modulatore di coppia (da 1rpm a 150rpm).• 4 termocoppie, di cui una che controlla la temperatura del fuso.

Analogamente ai miscelatori industriali, possiede una camera di miscelazione (*Figura 11*), costituita da una cavità all'interno del blocco metallico (armatura) contenente i rotori contro-rotanti in acciaio (*Figura 12*). Velocità dei rotori e temperatura della camera possono essere modificate manualmente, attraverso i comandi presenti sul pannello di controllo del macchinario, e monitorate continuamente tramite un apposito software installato nel computer a cui il miscelatore è interfacciato.

I materiali vengono introdotti attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e miscelati dall'azione dei due rotori. Dal programma di gestione è possibile controllare l'andamento del momento torcente applicato ai rotori e della temperatura del fuso.

Figura 11 - Camera di miscelazione del mescolatore Brabender Plastograph EC.

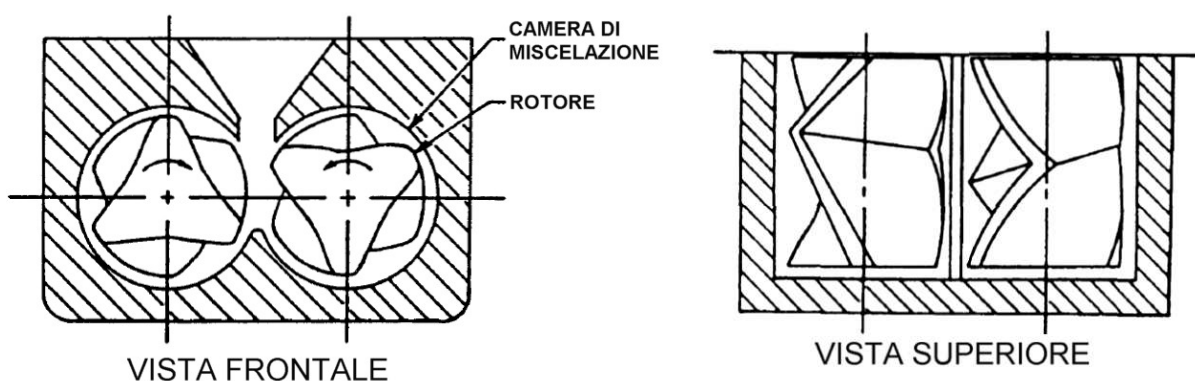
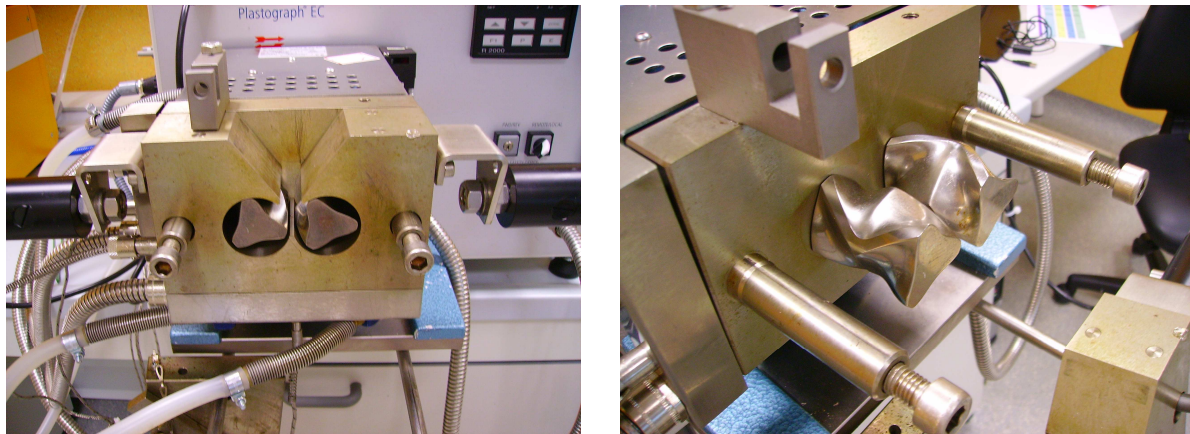


Figura 12 - Mescolatore discontinuo: sezione ad “otto” della camera di miscelazione e rotori controrotanti.

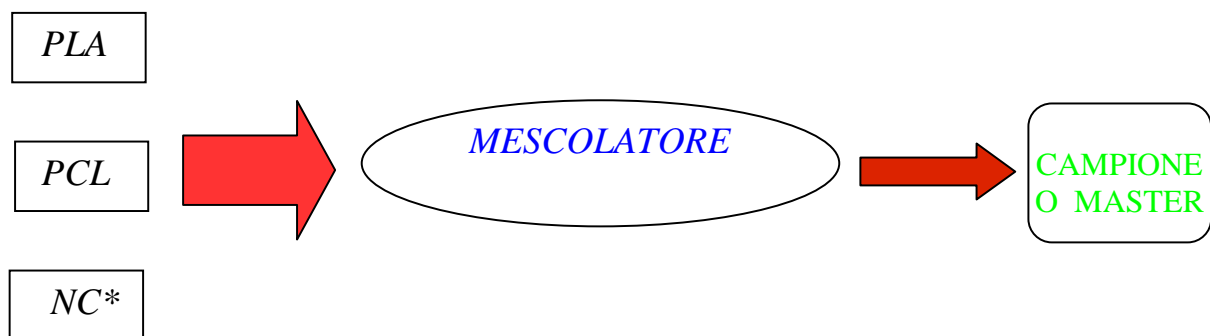


PREPARAZIONE MATERIALI.

In Figura 13 è rappresentato lo schema di preparazione dei materiali in mescolatore.

Figura 13 - Schema di processo per lavorazione in mescolatore.

Mescolatore interno.



*NC: nanocarica I34.

I materiali introdotti nel mescolatore avevano tutti caratteristiche diverse, ognuno richiede diversi parametri di processo:

1. Primo metodo :

- introduzione materiale nel mescolatore con rotori a 30 rpm per 3 min, temperatura della camera: 190°C;
- miscelazione e omogeneizzazione a 80 rpm per 7 min, temperatura della camera: 190°C.

2. Secondo metodo:

- introduzione materiale nel mescolatore con rotori a 30 rpm per 7 min, temperatura della camera: 80°C;
- miscelazione e omogeneizzazione a 80 rpm per 3 min, temperatura della camera: 80°C.

3. Terzo metodo:

- introduzione materiale nel mescolatore con rotori a 30 rpm per 7 min, temperatura della camera: 120°C;
- miscelazione e omogeneizzazione a 80 rpm per 3 min, temperatura della camera: 120°C.

Per ogni formulazione il materiale prodotto veniva successivamente granulato a mano con delle cesoie e impiegato per la realizzazione dei diversi provini per le prove di caratterizzazione.

In *Tabella 6* e in *Tabella 7* sono state riportate le formulazioni e i parametri di processo per produrre i campioni elencati.

Tabella 6 - Blends PLA/PCL/I34 prodotti al mescolatore.

NOME	COMPOSIZIONE			PROCESSO
	PLA 4	I34 TCN	PCL	PARAMETRI
	%	%	/	
4.00-0.PCL-20	80	0	20	3'x30rpm e 7'x80rpm a T = 190°C
4.I34-3.PCL-20	77	3	20	3'x30rpm e 7'x80rpm a T = 190°C
4.I34-5.PCL-20	75	5	20	3'x30rpm e 7'x80rpm a T = 190°C

Per i materiali di *Tabella 6* e *Tabella 7* le temperature di processo superano i 150°C, perché il PLA ha un punto di fusione intorno ai 160°C ed un'elevata viscosità; si è lavorato intorno ai 190°C per garantire una rapida fusione dei granuli ed una minor viscosità del fuso.

Tabella 7 - Blends PLA/PCL1/I34 prodotti al mescolatore.

NOME	COMPOSIZIONE			PROCESSO
	PLA 4	I34 TCN	PCL1	PARAMETRI
	%	%	%	
4.00-0.PCL1-20	80	0	20	3'x30rpm e 7'x80rpm a T = 190°C
4.I34-3.PCL1-20	77	3	20	3'x30rpm e 7'x80rpm a T = 190°C
4.I34-5.PCL1-20	75	5	20	3'x30rpm e 7'x80rpm a T = 190°C

In *Tabella 8* e in *Tabella 9* sono state riportate le formulazioni relative ai masterbatch prodotti con il mescolatore interno che verranno impiegati per produrre i materiali con l'estrusore bivate.

Tabella 8 - Master I34/PCL1 prodotto al mescolatore.

NOME	COMPOSIZIONE		PROCESSO
	I34 TCN	PCL1	PARAMETRI
	%	%	
MASTER I34- PCL1	30	70	7'x30rpm e 3'x70 rpm a T = 80°C

Il basso peso molecolare che caratterizza il PCL1, e di conseguenza, l'elevata fluidità del suo fuso, rende difficoltosa la sua lavorazione. Per contenere la fluidità del fuso, la lavorazione del MASTER I34-PCL1 è stata condotta ad una temperatura di poco superiore al punto di fusione del PCL1 (60°C), ovvero a 80°C.

Tabella 9 - Master I34/PCL prodotto al mescolatore.

NOME	COMPOSIZIONE		PROCESSO
	I34 TCN	PCL	PARAMETRI
	%	%	
MASTER I34- PCL	38	62	7'x30rpm e 3'x70 rpm a T = 120°C

Al contrario, essendo il PCL caratterizzato da un peso molecolare sensibilmente superiore al PCL1, la produzione del MASTER I34-PCL è stata condotta a temperature superiori (120°C) al fine di aumentarne la fluidità del fuso.

ESTRUSORE.

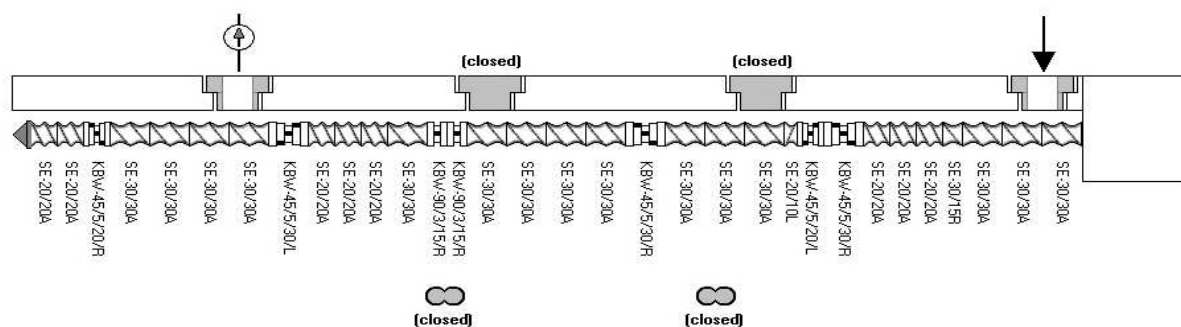
Nome	BRABENDER TWIN SCREW EXTRUDER
Modello	DSE 20
Tipologia	Estrusore bivate corotanti
Diametro vite singola	20 mm
Max L/D	40
Potenza motore	3 kW
Torque	2 * 40 Nm
Massima temperatura di lavorazione	450°C

Un estrusore bivate è costituito da due viti compenetranti che nel cilindro di plastificazione hanno, in sezione, una forma simile a un doppio cerchio parzialmente sovrapposto: esse ruotano in senso concorde (*estrusore bivate corotante*). In alcuni casi è prevista, nella parte terminale del cilindro di plastificazione, un'apertura (degasaggio) attraverso la quale si possono aspirare i prodotti volatili presenti nel fuso polimerico (umidità, monomeri residui, molecole a basso peso molecolare). Gli estrusori bivate possono essere alimentati sia con materiale in granulo che in polvere.

Osservando lo schema del profilo vite riportato in Figura 14 impiegato per produrre tutti i materiali, si nota la presenza, lungo la vite, di ben cinque stadi preposti alla dispersione e distribuzione delle nanocariche nel fuso polimerico: questo schema risulta molto efficiente ai fini di una buona dispersione dei silicati a strati ed è stato messo a punto mediante precedenti esperienze condotte dai ricercatori dell'Associazione Civen. Secondo lo schema riportato l'alimentazione di tutte le materie prime avviene tramite la prima luce di alimentazione, mentre l'ultima apertura presente sul cilindro è stata utilizzata per aspirare i prodotti volatili.

Il filo continuo che esce dall'estrusore, viene raffreddato in una vasca e in seguito granulato da un apposito macchinario. Il materiale in granuli viene successivamente impiegato per la produzione dei campioni necessari alle prove di caratterizzazione.

Figura 14 - Profilo vite estrusore.



Questa macchina è stata utilizzata per: preparare i blends, con introduzione di nanocarica, tramite l'utilizzo dei masters I34-PCL e I34-PCL1.

I parametri di processo utilizzati per la preparazione dei blends sono i seguenti:

- Giri vite: 300 rpm
- Temperatura del cilindro di plastificazione: 190°C .

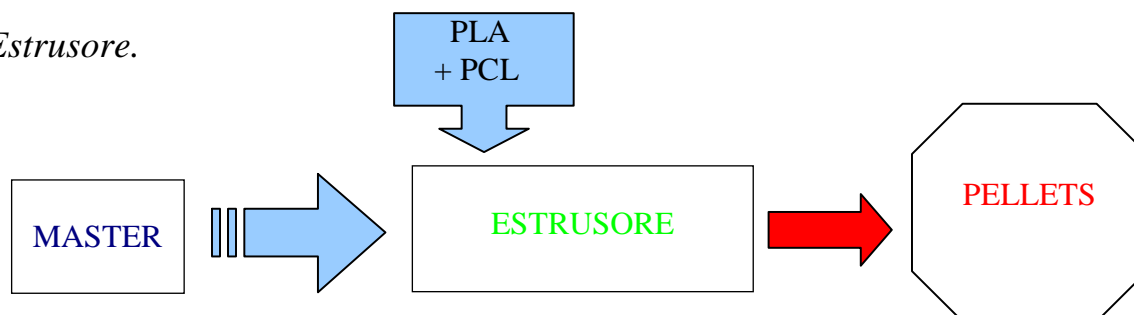
Queste condizioni sono state decise in base alle considerazioni svolte sui risultati di uno studio preliminare in cui è stata studiata l'influenza delle condizioni di processo sulle proprietà reologiche del PLA. In questo studio sono stati prodotti sei campioni di PLA (*Tabella 10*) utilizzando diverse combinazioni dei parametri di processo (giri vite e temperatura del cilindro) al fine di valutare, mediante misure reologiche, eventuali variazioni della viscosità dinamica causate dai fenomeni di degradazione termo-meccanica che spesso insorgono durante la lavorazione in estrusore delle materie plastiche.

MATERIALI PREPARATI.

In *Figura 15* è rappresentato lo schema per la produzione dei materiali in estrusore.

Figura 15 - Schema di processo per lavorazione in estrusore.

Estrusore.



In *Tabella 10* sono riportate le caratteristiche di processo del PLA; di questo materiale sono state studiate le variazioni delle proprietà reologiche al variare dei parametri di lavorazione.

Tabella 10 – Elenco campioni di PLA (PLA 4032) estrusi mediante condizioni di processo diverse.

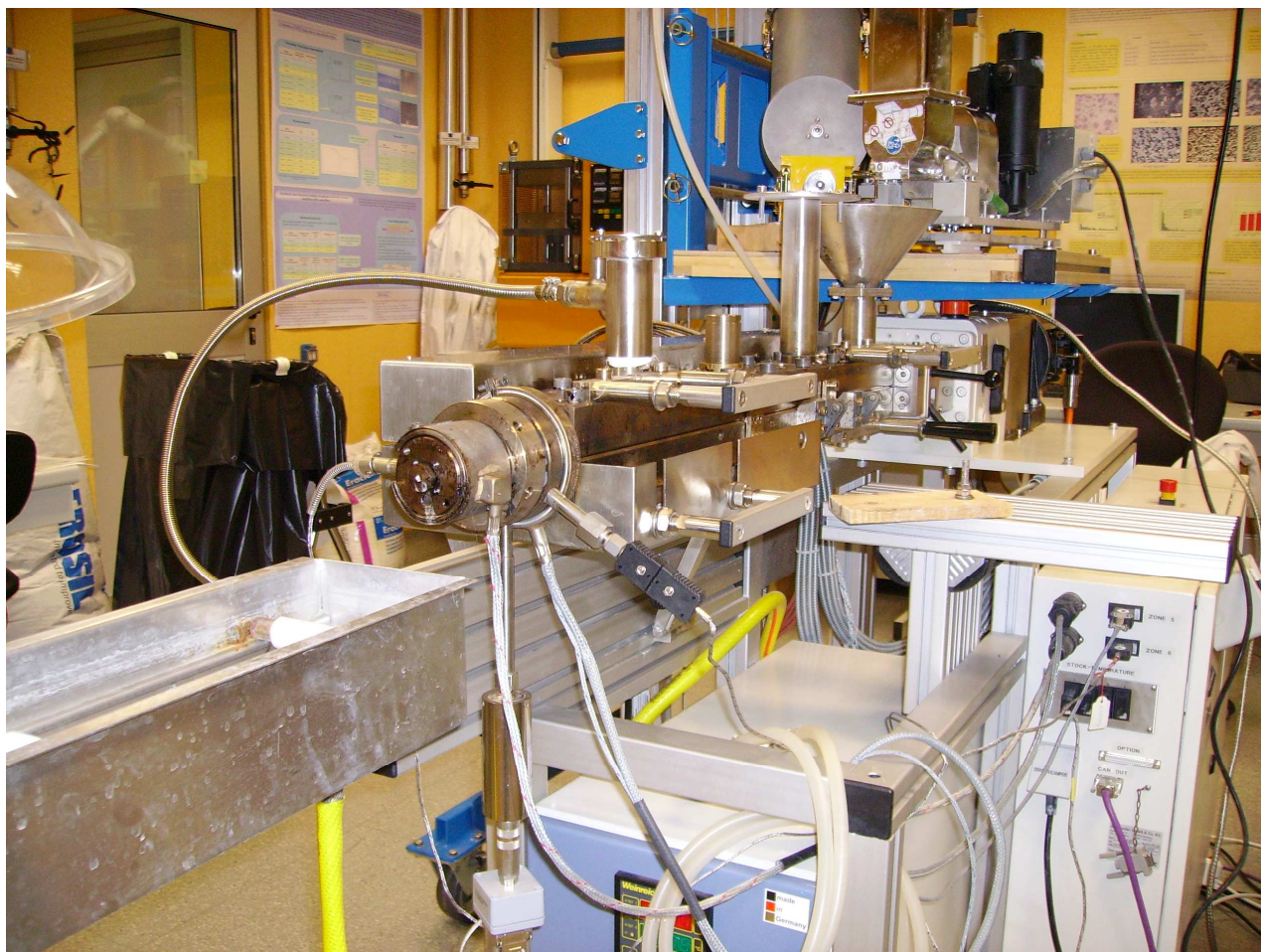
CAMPIONE PLA	TEMPERATURA CILINDRO	NUMERO DI GIRI	PRESSIONE
CAMPIONE 5	180°C	150 rpm	31 bar
CAMPIONE 6	180°C	200 rpm	29 bar
CAMPIONE 7	180°C	300 rpm	24 bar
CAMPIONE 8	190°C	150 rpm	24 bar
CAMPIONE 9	190°C	200 rpm	27 bar
CAMPIONE 10	190°C	300 rpm	22 bar

In *Tabella 11* è riportata la composizione finale dei blends prodotti con l'estrusore e il tipo di masterbatch impiegato per la loro produzione.

Tabella 11 – Formulazione blends prodotti con l'estrusore.

NOME	PLA	PCL		I34	Master
	%	tipo	%	%	Tipo
E4.00-0.PCL-20	80	PCL	20	0	/
E4.I34-3.PCL-20	77	PCL	20	3	MASTER I34-PCL
E4.I34-5.PCL-20	75	PCL	20	5	MASTER I34-PCL
E4.00-0.PCL1-20	80	PCL1	20	0	/
E4.I34-3.PCL1-20	77	PCL1	20	3	MASTER I34-PCL1
E4.I34-5.PCL1-20	75	PCL1	20	5	MASTER I34-PCL1

Figura 16 - Estrusore bivate.



PRESSA.

Nome	PRESSA COLLIN P 200 E
Produttore	Collin GmbH
Dimensioni piastre	196 x 196 mm
Forza di compressione massima	125 kN
Carico specifico	312 N/cm ²
Pressione idraulica massima	240 bar
Corsa	100 mm
Velocità di chiusura	2,9 mm/s
Potenza calorifica	2 x 2,5 kW
Temperatura massima ammissibile delle piastre	300°C
Velocità di riscaldamento	20°C/min
Velocità di raffreddamento (pressione acqua 4 bar, temperatura acqua 10°C)	50°C/min

Con questo strumento sono stati preparati tutti i campioni utilizzati per le varie prove di caratterizzazione dei diversi materiali.

Figura 17 - Pressa Collin 200 E.



La pressa (*Figura 17*) è costituita da due piastre, una mobile e una fissa; la prima viene schiacciata contro quella fissa con una forza regolabile manualmente, tramite una valvola di controllo del pistone idraulico.

Il riscaldamento delle piastre avviene tramite resistenze elettriche; il raffreddamento avviene mediante un circuito in cui fluisce acqua corrente presa dalla linea di alimentazione del laboratorio.

Il materiale viene riscaldato, compresso tra due maschere metalliche (110x110x3 mm) rivestite da due fogli di teflon e in seguito raffreddato fino a temperatura ambiente.

I parametri di lavorazione sono i seguenti:

- ✘ riscaldamento a $T = 190^{\circ}\text{C}$ e compressione a $P = 40$ bar, per un tempo di 2 min;
- ✘ raffreddamento fino a $T = 23^{\circ}\text{C}$, sempre a $P = 40$ bar, per un tempo di 11 min.

I campioni prodotti sono principalmente di due tipi:

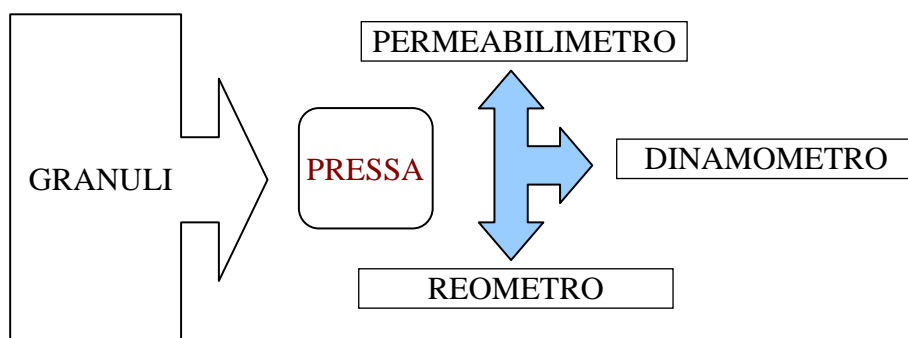
- ✓ film di spessore compreso tra i 100 e 200 μm , che successivamente sono stati tagliati a secco a forma di dischi circolari (prove di permeabilità), di diametro di 5 cm, o di rettangoli 20 x 100 mm (per le prove meccaniche);
- ✓ dischi di 2 mm di spessore e 25 mm di diametro, interponendo tra le maschere uno stampo metallico di dimensioni 110x110x2 mm con dei fori applicati nel mezzo.

2.4 STRUMENTI PER CARATTERIZZAZIONE.

PROCESSI.

In *Figura 18* è rappresentato lo schema di produzione dei provini per le varie caratterizzazioni.

Figura 18 - Schema di processo per caratterizzazione.



PROPRIETA' REOLOGICHE.

Le analisi sono state condotte mediante un reometro rotazionale AR-G2 della TA Instruments (*Figura 19*), con camera ETC per il controllo della temperatura e con la geometria di misura detta “piatto-piatto” con diametro di 25 mm.

Con tale strumento sono state eseguite prove in tre differenti modalità:

- *Time sweep*: questo tipo di analisi viene condotta per verificare la stabilità nel tempo delle proprietà reologiche dei materiali e si effettua mantenendo costanti la frequenza, l'ampiezza del carico e la temperatura mentre vengono misurate le variazioni nel tempo delle proprietà reologiche G' e G'' ;
- *Stress sweep*: il principale obiettivo di questo tipo di analisi consiste nell'individuare un valore di deformazione percentuale (*Strain%*), all'interno della regione di risposta elastica del materiale, da applicare nelle successive analisi di *Frequency sweep* e si effettua mantenendo costanti la frequenza di applicazione del carico e la temperatura mentre le funzioni viscoelastiche vengono misurate variando, secondo incrementi (o decrementi) selezionati, l'intensità del carico applicato;
- *Frequency sweep*: si mantengono costanti l'ampiezza delle sollecitazioni e la temperatura mentre si fa variare la frequenza di applicazione del carico in un intervallo selezionato.

Figura 19 – Reometro rotazionale AR-G2.



Tutte le analisi sono state eseguite mantenendo i campioni in atmosfera non ossidante, mediante un flusso diretto di 10 l/min di azoto nella camera ETC la quale assicurava la termostatazione dei campioni alla temperatura di 180°C.

Le analisi di *Time sweep* hanno permesso di verificare che la stabilità temporale dei campioni fosse compatibile con i tempi di analisi tipici della modalità *Frequency sweep*, mentre le analisi di *Stress sweep* hanno permesso di identificare il valore di strain (1%) da impiegare nelle successive analisi in *Frequency sweep*.

L'analisi in *Frequency sweep* permette di studiare l'andamento, in funzione della frequenza ω , di alcune proprietà reologiche, quali ad esempio:

- viscosità dinamica (η');
- modulo conservativo (G');
- modulo dissipativo (G'');
- fattore di perdita ($\tan\delta$).

La procedura è stata suddivisa nei seguenti stadi:

1. CONDIZIONAMENTO: $t = 5$ min a $T = 180^\circ\text{C}$;
2. STEP 1 : oscillazione con frequenze comprese tra $\omega = 0,1$ rad/s e $\omega = 1$ rad/s;
3. STEP 2 : oscillazione con frequenze comprese tra $\omega = 1$ rad/s e $\omega = 100$ rad/s.

Gli step 1 e 2 servono per determinare l'andamento delle funzioni reologiche tramite *Frequency Sweep*, ovvero una piccola deformazione (1%) viene applicata in regime oscillatorio a diverse frequenze. Per ogni frequenza indagata vengono registrati la deformazione e lo sforzo da cui vengono ricavati gli andamenti delle funzioni η , G' , G'' e $\tan\delta$. I valori riportati sono la media dei valori registrati con tre distinti provini.

PROPRIETA' DI BARRIERA.

La permeabilità a CO₂ e O₂ è stata misurata tramite l'utilizzo di un apposito macchinario: MULTIPERM, di ExtraSolution (Figura 20).

I film dei vari campioni sono di 5 cm di diametro e spessore con valori compresi tra i 150 e 180 µm, possibilmente distribuiti in modo omogeneo dal centro al bordo.

Figura 20 - Multiperm di ExtraSolution.



Il campione da analizzare viene inserito tra due semicelle; in quella superiore viene fatto fluire il gas (CO₂ o O₂), che permea attraverso il film finendo nella semicella inferiore, dove viene raccolto da un flusso di azoto e rilevato dal sensore.

Durante tutta la prova i valori di temperatura (23°C), umidità (0%) e pressione (circa 1 atm) sono mantenuti costanti.

Alla fine della prova si ottiene il GTR (Gas Transmission Rate): la quantità di gas che attraversa una superficie unitaria, di dato spessore e sotto una differenza di pressione parziale (pari a 1 bar nel nostro caso), nell'unità di tempo.

Il GTR viene poi moltiplicato per lo spessore e diviso per la differenza di pressione parziale; da tale operazione si ottiene la costante di permeabilità KP (*Figura 21*): quantità di gas permeante che attraversa uno spessore unitario, di superficie unitaria, nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale.

Figura 21 – Calcolo della costante di permeabilità dal GTR, noto lo spessore d del provino.

$$KP = \frac{GTR * d}{P1 - P2}$$

Sono state effettuate anche prove di permeabilità al vapor d'acqua con un apposito macchinario, che opera in modo simile al permeabilmetro Multiperm. Lo strumento è un PERMATRAN-W modello 3/61, della Mocon (*Figura 22*). È dotato di 6 celle di analisi con un'area di 10 cm² all'interno delle quali scorre un flusso continuo e regolabile di vapore d'acqua nella semicella superiore e azoto in quella inferiore.

Figura 22 - Permeabilmetro al vapor d'acqua.

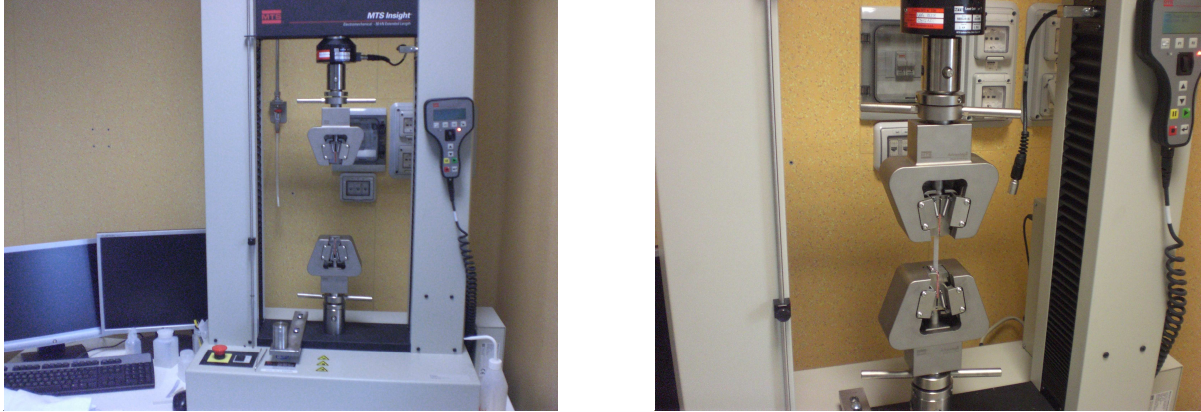


Come risultato si ottiene alla fine il WVTR (Water Vapor Transmission Rate) e con lo stesso procedimento del GTR si calcola la costante di permeabilità dei materiali testati. I valori riportati sono la media dei valori registrati con due distinti provini.

PROPRIETA' MECCANICHE.

Le prove a trazione hanno permesso di stimare i valori di modulo elastico, stress e strain a snervamento e rottura.

Figura 23 – Dinamometro Insight MTS.



Le analisi sono state svolte tramite l'utilizzo di un dinamometro a traversa mobile Insight MTS (*Figura 23*). I provini sono film rettangolari 20 x 100 mm, di spessore compreso tra i 120 e 180 μm ; la forma rispetta i parametri dettati dalla norma ASTM D 882-02 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting).

Il provino viene fissato alle estremità mediante delle apposite pinze; il carico viene applicato dallo spostamento della traversa verso l'alto, con velocità costante. Il macchinario è collegato ad un computer, che tramite un apposito software, fornisce i diagrammi di carico/spostamento, oppure sforzo/deformazione.

I valori riportati nelle tabelle sono la media dei valori registrati con sei distinti provini.

3. RISULTATI.

LAVORABILITA'.

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni (blends e masterbatch) mediante mescolatore è stata evidenziata una difficoltà di lavorazione dei materiali contenenti PCL1. Il problema era dovuto all'elevata fluidità e adesività del fuso, che rendevano difficile l'estrazione del prodotto dal macchinario e la sua pulizia.

I film dei materiali contenenti PCL1, lavorati a mescolatore, risultavano macroscopicamente disomogenei con segregazioni visibili a occhio nudo; è stato ritenuto inutile eseguire le prove di permeabilità e trazione su questi campioni in quanto i risultati sarebbero stati poco significativi.

I risultati delle analisi reologiche (riportate in seguito) confermano che nell'intervallo di valori di temperatura e giri vite adoperati nella lavorazione in estrusore, il PLA non subisce alcuna variazione delle caratteristiche.

Per la produzione di blends con estrusore è stato necessario l'utilizzo dei masterbatch.

I MASTER I34-PCL e MASTER I34-PCL1, impiegati nella preparazione dei blends all'estrusore, sono stati preliminarmente prodotti al mescolatore. La scelta di predisperdere la nanocarica nel policaprolattone è stata dettata dalle difficoltà nell'alimentazione del policaprolattone nell'estrusore riscontrate in alcune prove preliminari. Le difficoltà erano dovute alla tendenza del policaprolattone a fondersi nella tramoggia di alimentazione a causa della bassa temperatura di fusione che lo caratterizza. Purtroppo questo fenomeno si è presentato, seppur in misura minore, anche durante l'alimentazione dei masterbatch. Tra i due masterbatch, quello contenente PCL1 è risultato più ostico nel dosaggio e in particolare durante la produzione del blend E4.I34-5.PCL1-20 una parte del masterbatch dosato è andato perso a causa dei fenomeni sopracitati. I provini formati impiegando i blends prodotti all'estrusore e contenenti PCL1 presentano disomogeneità evidenti anche se il fenomeno appare di minor entità rispetto ai campioni ottenuti mediante mescolatore interno: l'estrusore, a parità di materiale, permette una miglior dispersione delle fasi all'interno della matrice rispetto al mescolatore.

Si è comunque scelto di eseguire le prove di permeabilità e trazione sui blends, con PCL1, estrusi.

PROPRIETA' BARRIERA.

In *Tabella 12* e in *Figura 24* sono stati riportati i valori di permeabilità al vapore d'acqua e ai gas CO₂ e O₂, relativi ai campioni di polilattato vergine (PLAV), di polilattato lavorato in mescolatore (PLAVLM) e di polilattato lavorato in estrusore (PLAVLE). I risultati evidenziano come entrambe le lavorazioni non hanno causato una variazione sensibile della permeabilità ai gas CO₂ e O₂, mentre è evidente l'aumento di permeabilità al vapor d'acqua.

Figura 24 - Costanti di permeabilità ai gas e al vapor d'acqua dei materiali PLA, PLAVLM e PLAVLE.

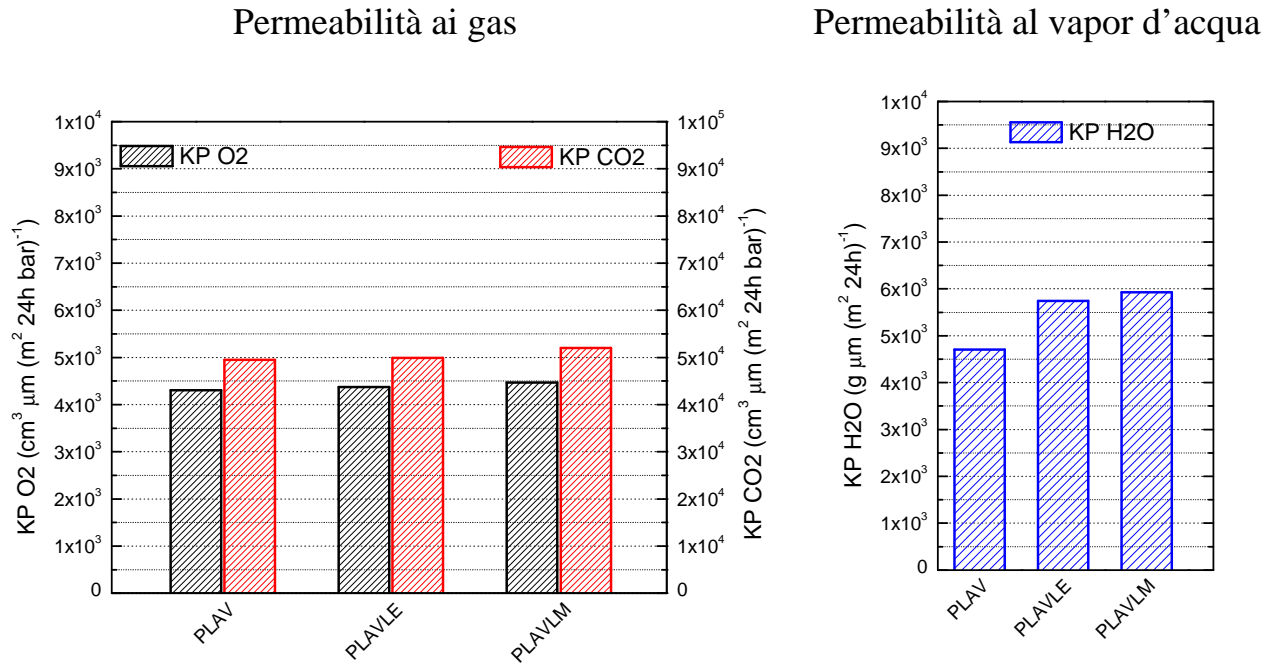


Tabella 12 - Tabelle delle costanti di permeabilità al vapor d'acqua (KPW) e ai gas (KP) dei materiali PLA, PLAVLM e PLAVLE

CAMPIONI	KPW	Differenza rispetto al PLAV
	(g*μm)/(m ² *day)	%
PLAV	4705,00	0,00
PLAVLE	5744,00	22,08
PLAVLM	5930,05	26,04

CAMPIONI	KP (O ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc* μm /m ² *24h	%
PLAV	4303,38	0,00
PLAVLE	4373,12	1,62
PLAVLM	4466,98	3,80

CAMPIONI	KP (CO ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc* μm /m ² *24h	%
PLAV	49490,85	0,00
PLAVLE	49907,64	0,84
PLAVLM	52030,95	5,13

Ai fini della successiva discussione dei risultati, concernenti le misure di permeabilità ai gas e al vapor d'acqua dei diversi materiali realizzati, è utile conoscere le costanti di permeabilità dei polimeri impiegati come materie prime per la produzione dei blends. Osservando i valori riportati in *Figura 25 e Tabella 13* si evince che il PCL è caratterizzato da valori di permeabilità, in particolare ai gas CO₂ e O₂, sensibilmente superiori a quelli del PLA.

Figura 25 – Costanti di permeabilità ai gas e al vapor d'acqua dei materiali: confronto tra i valori di permeabilità delle materie prime (PLAV e PCL) e di un blend delle stesse (E4-00-0.PCL-20)..

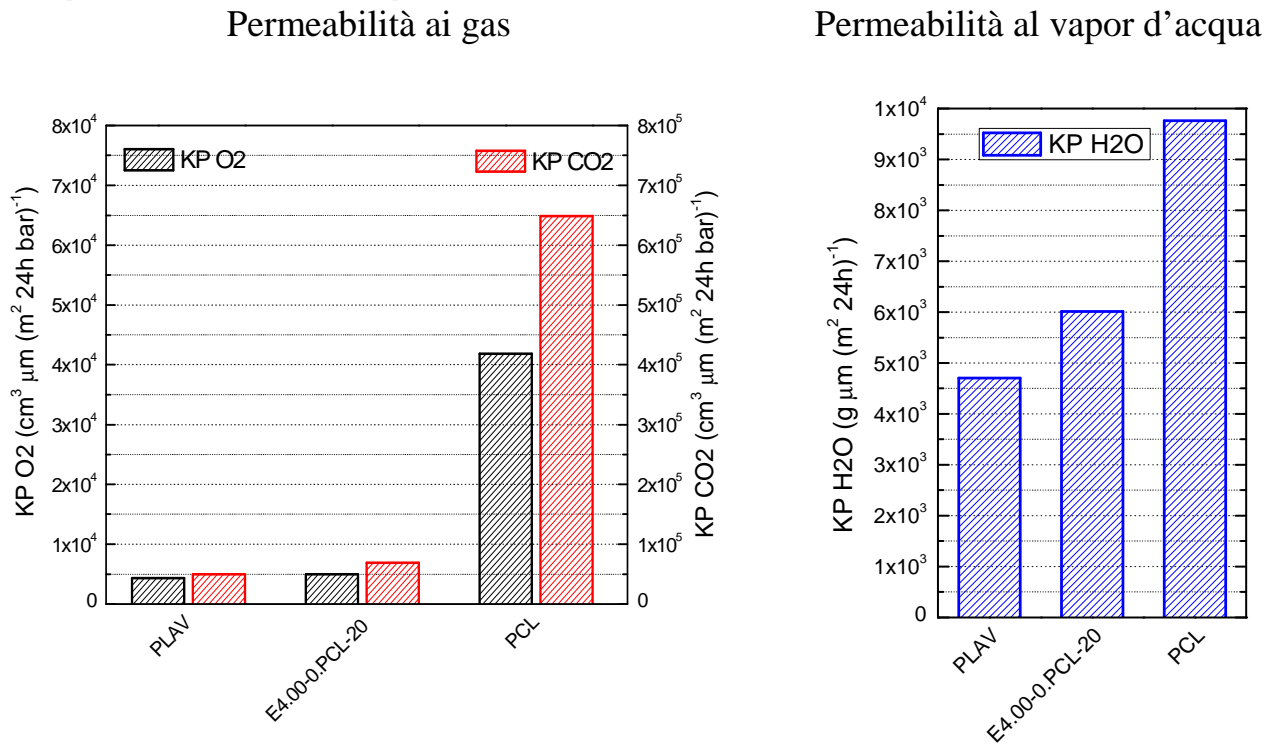


Tabella 13 - Tabelle delle costanti di permeabilità al vapor d'acqua (KPW) e ai gas (KP: confronto tra i valori di permeabilità delle materie prime (PLAV e PCL) e di un blend delle stesse (E4-00-0.PCL-20).

CAMPIONI	KPW	Differenza rispetto al PLAV
	(g*μm)/(m ² xday)	%
PLAV	4705,00	0,00
E4.00-0.PCL-20	6012,45	27,79
PCL	9763,50	107,51

CAMPIONI	KP (O ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc*μm/m ² *24h	%
PLAV	4303,38	0,00
E4.00-0.PCL-20	4958,80	15,23
PCL	41855,00	872,61

CAMPIONI	KP (CO ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc*μm/m ² *24h	%
PLAV	49490,85	0,00
E4.00-0.PCL-20	68747,00	38,91
PCL	648663,00	1210,67

L'introduzione del 20% in peso di PCL nel PLA (4.00-0.PCL-20) provoca un aumento della permeabilità del PLA che può essere spiegato con la maggiore permeabilità che caratterizza il PCL. I valori riportati in *Tabella 14* e *Tabella 15* e i grafici di *Figura 26* e *Figura 27* rendono evidente l'effetto dell'introduzione delle nanocariche nel blend 4-00-0.PCL-20. Le successive osservazioni sono valide sia per i materiali preparati in mescolatore che per i materiali preparati in estrusore. In generale si può affermare che l'introduzione del 3% in peso di nanocarica (4.I34-3.PCL-20, E4.I34-3.PCL-20) permette di annullare l'effetto negativo, sulla permeabilità, dovuto alla presenza di PCL nel PLA: infatti, i valori di permeabilità che caratterizzano questo materiale sono prossimi ai valori di permeabilità fatti registrare dal PLA vergine. Innalzando il contenuto di nanocarica al 5% (4.I34-5.PCL-20 e E4.I34-5.PCL-20) si registra una diminuzione ulteriore della permeabilità ai gas e al vapor d'acqua rispetto sia al blend (4-00-0.PCL-20, E4-00-0.PCL-20) che al PLA vergine (PALV).

Figura 26 – Costanti di permeabilità ai gas e al vapor d'acqua: confronto tra le proprietà barriera dei materiali contenenti PCL e nanocariche realizzati in mescolatore.

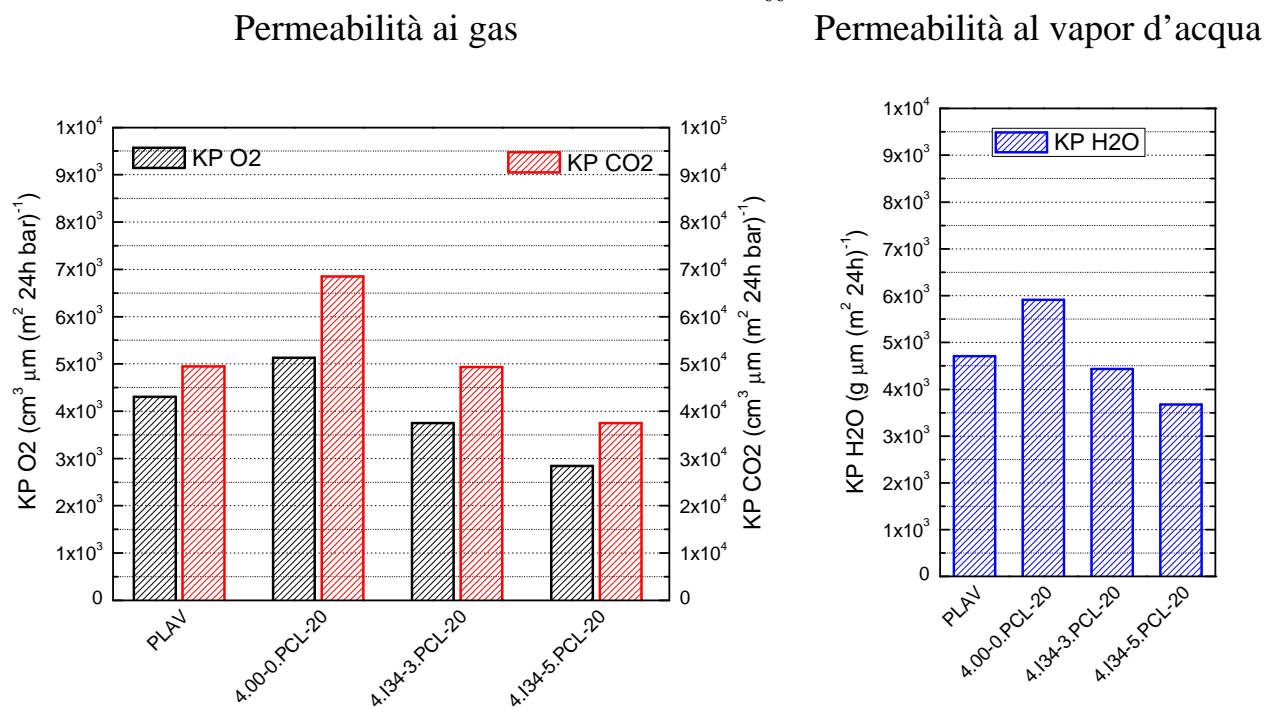


Tabella 14 - Tabelle di costanti di permeabilità al vapor d'acqua (KPW) e ai gas (KP): : confronto tra le proprietà barriera dei materiali contenenti PCL e nanocariche realizzati in mescolatore.

CAMPIONI	KPW	Differenza rispetto al PLAV	CAMPIONI	KP (O ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	(g* μm)/(m ² *day)	%		cc* μm/m ² *24h	%
PLAV	4705,00	0,00	PLAV	4303,38	0,00
4.00-0.PCL-20	5912,30	25,66	4.00-0.PCL-20	5129,18	19,19
4.I34-3.PCL-20	4435,40	-5,73	4.I34-3.PCL-20	3747,76	-12,91
4.I34-5.PCL-20	3676,60	-21,86	4.I34-5.PCL-20	2843,68	-33,92

CAMPIONI	KP (CO ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc* μm/m ² *24h	%
PLAV	49490,85	0,00
4.00-0.PCL-20	68539,85	38,49
4.I34-3.PCL-20	49336,53	-0,31
4.I34-5.PCL-20	37474,80	-24,28

Per quanto riguarda la ripercussione della tipologia di lavorazione sulle proprietà barriera le differenze registrate non vengono ritenute significative anche alla luce della mancanza di una adeguata valutazione dell'incertezza del dato di permeabilità. Infatti a causa della durata non trascurabile di questo tipo di analisi non è stato possibile misurare più di un campione per tipologia di materiale.

Figura 27 - Costanti di permabilità ai gas e al vapor d'acqua: confronto tra le proprietà barriera dei materiali contenenti PCL e nanocariche realizzati in estrusore.

Permeabilità ai gas

Permeabilità al vapor d'acqua

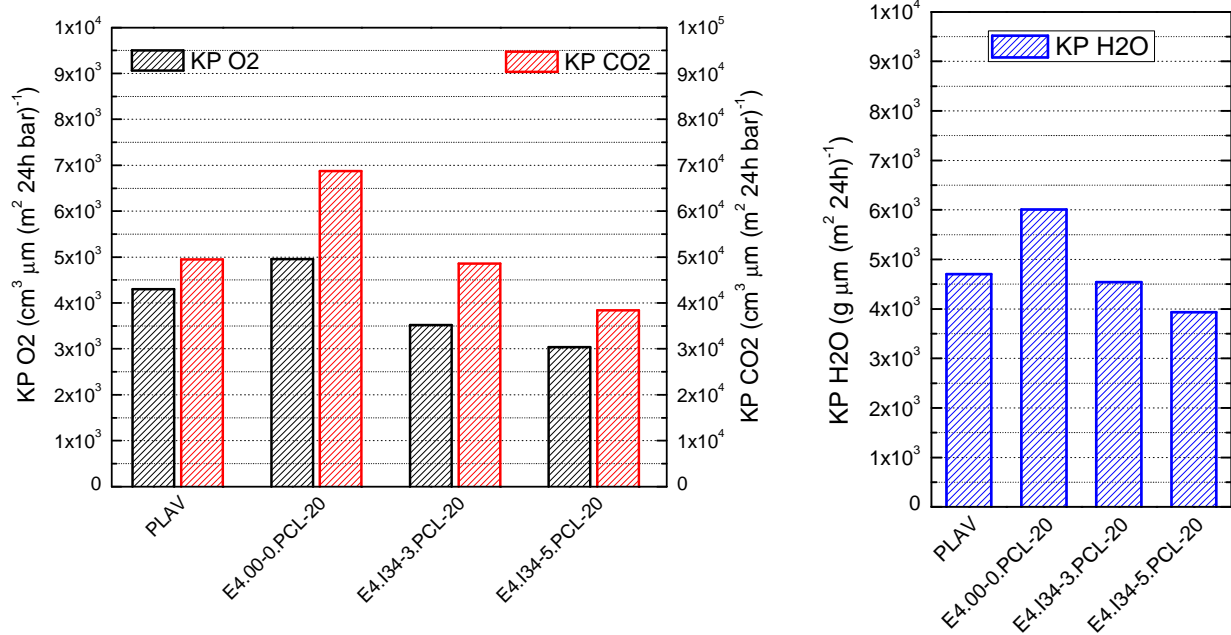


Tabella 15 - Tabelle di costanti di permeabilità al vapor d'acqua (KPW) e ai gas (KP): confronto tra le proprietà barriera dei materiali contenenti PCL e nanocariche realizzati in estrusore.

CAMPIONI	KPW	Differenza rispetto al PLAV
	(g*µm)/(m ² xday)	%
PLAV	4705,00	0,00
E4.00-0.PCL-20	6012,45	27,79
E4.I34-3.PCL-20	4540,90	-3,49
E4.I34-5.PCL-20	3933,80	-16,39

CAMPIONI	KP (O ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc*µm /m ² *24h	%
PLAV	4303,38	0,00
E4.00-0.PCL-20	4949,69	15,02
E4.I34-3.PCL-20	3549,56	-17,52
E4.I34-5.PCL-20	3036,29	-29,44

CAMPIONI	KP (CO ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc*µm/m ² *24h	%
PLAV	49490,85	0,00
E4.00-0.PCL-20	68642,55	38,70
E4.I34-3.PCL-20	48535,44	-1,93
E4.I34-5.PCL-20	38505,29	-22,20

Per i blends estrusi contenenti PCL1, l'andamento delle permeabilità è differente rispetto a quelli contenenti PCL. Purtroppo diversamente da quanto fatto con il PCL, non è stato possibile misurare la permeabilità del PCL1 puro a causa dell'elevata fragilità che caratterizza i film realizzati con questo polimero. L'introduzione di PCL1 nel PLA comporta un aumento della permeabilità, sia ai gas che al vapor d'acqua, che risulta inferiore all'incremento determinato dall'introduzione del PCL (Tabella 15 e Tabella 16: E4.00-0.PCL1-20 vs E4.00-0.PCL-20). L'introduzione di nanocariche produce una riduzione di permeabilità che risulta però meno marcato rispetto ai nanocompositi omologhi che contengono il PCL al posto del PCL1.

Figura 28 - Costanti di permeabilità ai gas e al vapor d'acqua.

Permeabilità ai gas

Permeabilità al vapor d'acqua

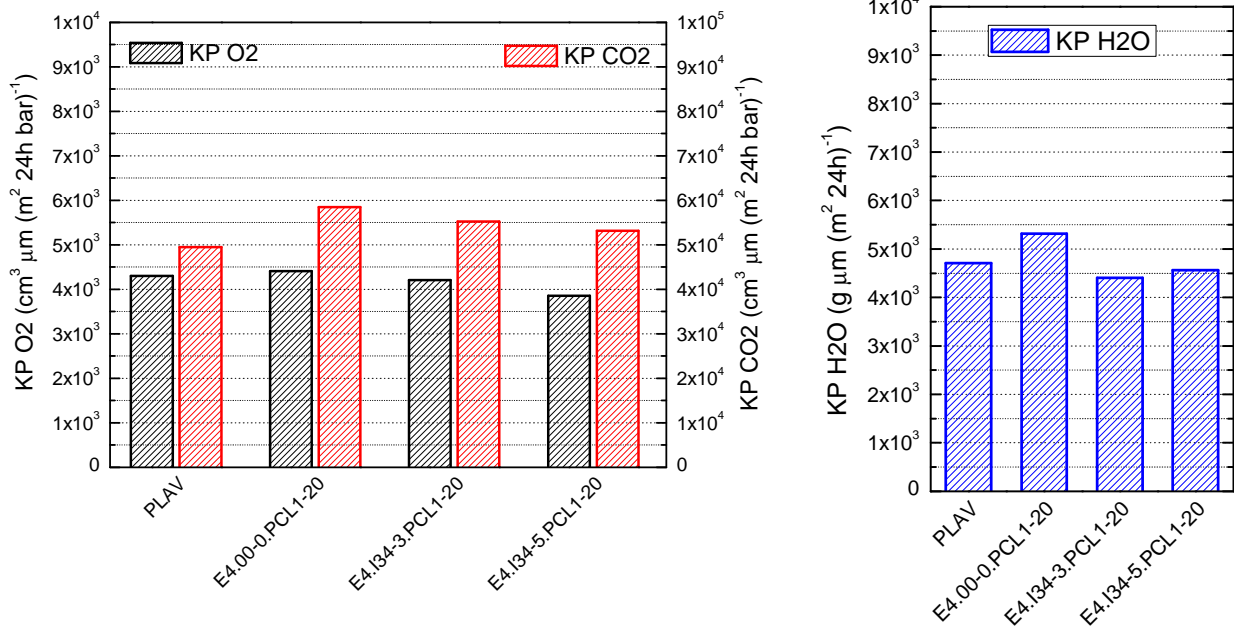


Tabella 16 - Tabelle di costanti di permeabilità al vapor d'acqua (KPW) e ai gas (KP): confronto tra le proprietà barriera dei materiali contenenti PCL1 e nanocariche realizzati in estrusore.

CAMPIONI	KPW	Differenza rispetto al PLAV
	(g*μm)/(m ² xday)	%
PLAV	4705,00	0,00
E4.00-0.PCL1-20	5317,60	13,02
E4.I34-3.PCL1-20	4404,30	-6,39
E4.I34-5.PCL1-20	4561,20	-3,06

CAMPIONI	KP (O ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc*μm/m ² *24h	%
PLAV	4303,38	0,00
E4.00-0.PCL1-20	4406,86	2,40
E4.I34-3.PCL1-20	4206,89	-2,24
E4.I34-5.PCL1-20	3856,20	-10,39

CAMPIONI	KP (CO ₂)	Differenza rispetto al PLAV
	cc*μm/m ² *24h	%
PLAV	49490,85	0,00
E4.00-0.PCL1-20	58473,77	18,15
E4.I34-3.PCL1-20	55254,31	11,65
E4.I34-5.PCL1-20	53217,14	7,53

PROPRIETA' MECCANICHE.

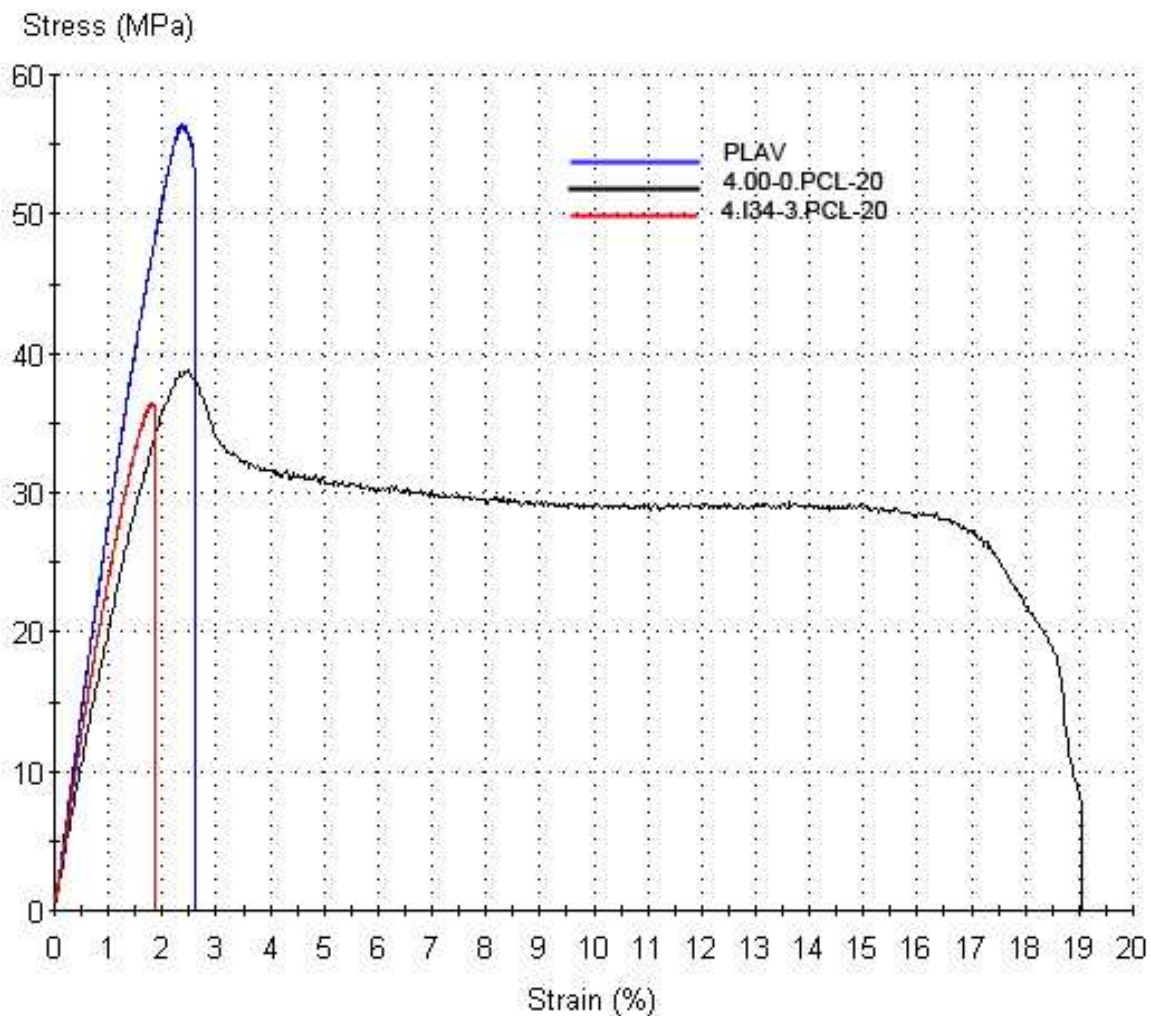
I blends contenenti PCL, sia i mescolati che gli estrusi, con la stessa percentuale di nanocarica, mostrano lo stesso andamento delle proprietà meccaniche. Le seguenti affermazioni valgono per entrambe le tipologie di campione (estruso e mescolato).

L'aggiunta del 20% di PCL al PLA comporta una diminuzione di alcune caratteristiche meccaniche quali il modulo elastico, la tensione a rottura e di snervamento e la deformazione di snervamento.

Al contrario, la deformazione a rottura (*Tabella 19, Tabella 20*) è nettamente superiore rispetto a quella del PLAV.

L'introduzione della nanocarica nei blends contenenti PCL, comporta l'aumento dei valori di modulo elastico e di tensione a rottura mentre la deformazione a rottura si attesta a valori inferiori a quelli propri del PLAV. In **Figura 29** è sono state riportate le curve di allungamento-sforzo tipiche dei materiali costituiti solamente da polilattato, dei blend PLA/PCL e dei nanocompositi PLA/PCL/NC.

Figura 29- Curve derivanti da trazione di PLAV, 4.00-0.PCL-20 e 4.134-3.PCL-20.



Il calo del modulo elastico del PLA (*Tabella 17, Tabella 18*) dovuto all'introduzione del policaprolattone (rispetto al PLAV: -24,9% per il mescolato, -15,4% per l'estruso), viene quasi recuperato con l'introduzione del 5% di nanocarica nel blend (rispetto al PLAV: -7,4% per il mescolato, -3,2 per l'estruso). Questo mostra un irrigidimento del materiale all'introduzione di un rinforzo.

Per la tensione a rottura, il massimo rinforzo si ha con l'introduzione del 3% di nanocarica nei blends PLA/PCL, ma il valore non raggiunge quello del PLAV (*Tabella 19, Tabella 20*).

I campioni formulati con PCL1 mostrano un comportamento simile agli omologhi preparati on PCL con l'eccezione del campione E4.I34-5.PCL1-20 che ha evidenziato un comportamento anomalo come ad esempio un modulo elastico inferiore al materiale E4.I34-3.PCL1-20. Per quanto in letteratura⁷ sia spesso riportata una percentuale di contenuto di nanocarica critica, ovvero oltre la quale il modulo elastico aumenta in modo trascurabile o, perfino, diminuisce, riteniamo che, a causa delle difficoltà incontrate nella preparazione di questo materiale, i valori misurati non sono significativi. Per quanto riguarda i campioni E4.00-0.PCL1-20 e E4.I34-3.PCL1-20, in confronto ai rispettivi blends con PCL, si nota che il modulo elastico è sensibilmente maggiore mentre la tensione a rottura risulta inferiore.

Figura 30 - Modulo elastico E (MPa) da prove a trazione a 5 mm/min.

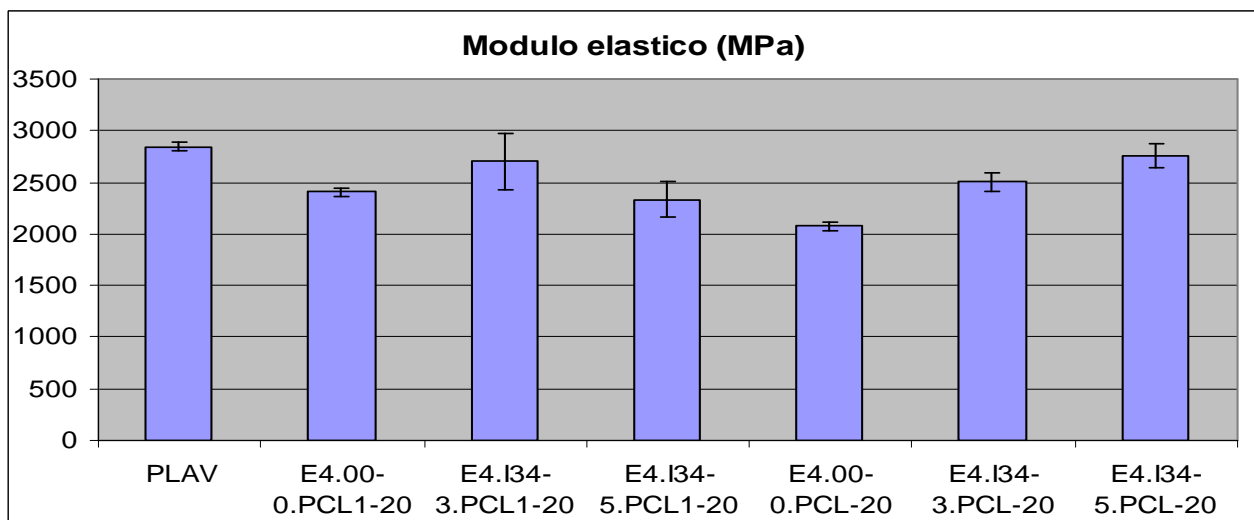
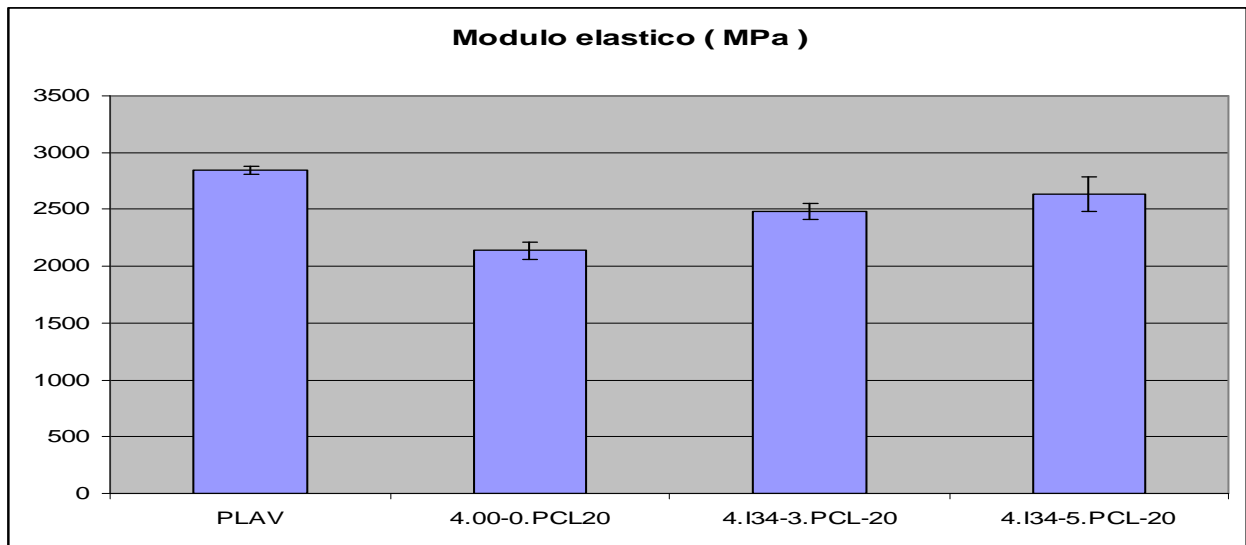


Tabella 17 - Modulo elastico E dei blends prodotti col mescolatore.

CAMPIONE	MODULO E		variazione rispetto a PLA V
	MPa	MPa	
	Valore medio	σ	%
PLAV	2846	35	0
4.00-0.PCL20	2138	79	-24,9
4.I34-3.PCL-20	2484	72	-12,8
4.I34-5.PCL-20	2636	153	-7,4

Tabella 18 - Modulo elastico E dei blends prodotti con l'estrusore.

CAMPIONE	MODULO E		variazione rispetto a PLA V
	MPa	MPa	
	Valore medio	σ	%
PLAV	2846	35	0
E4.00-0.PCL1-20	2407	39	-15,4
E4.I34-3.PCL1-20	2700	272	-5,1
E4.I34-5.PCL1-20	2336	176	-17,9
E4.00-0.PCL-20	2076	44	-27,1
E4.I34-3.PCL-20	2502	86	-12,1
E4.I34-5.PCL-20	2756	110	-3,2

Figura 31 - Tensione a rottura da prove a trazione a 5 mm/min.

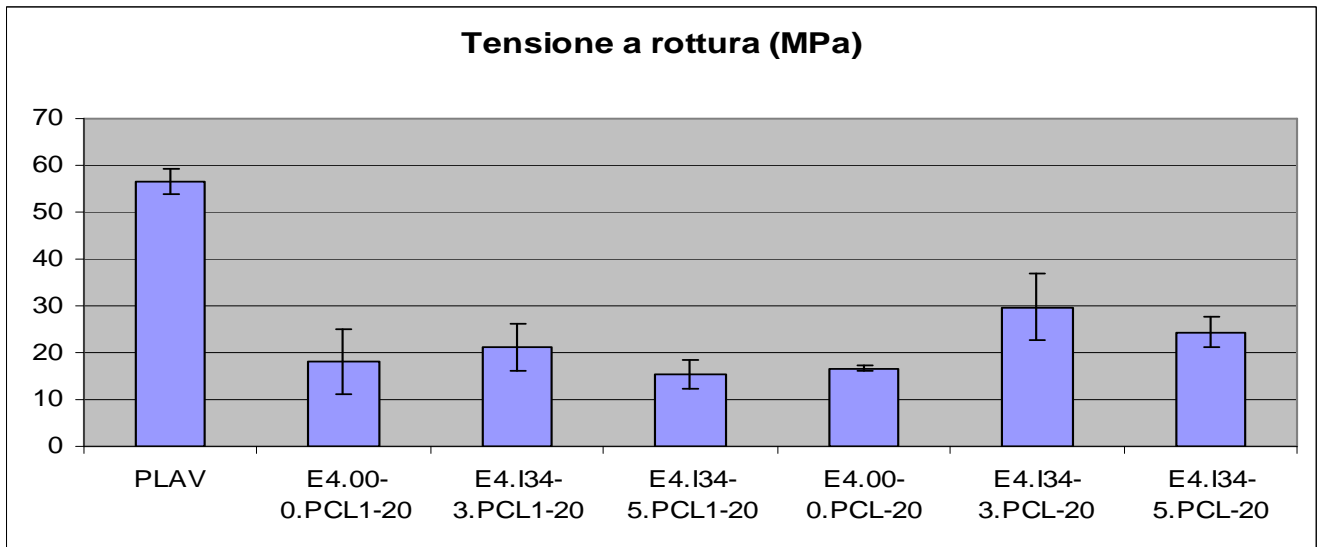
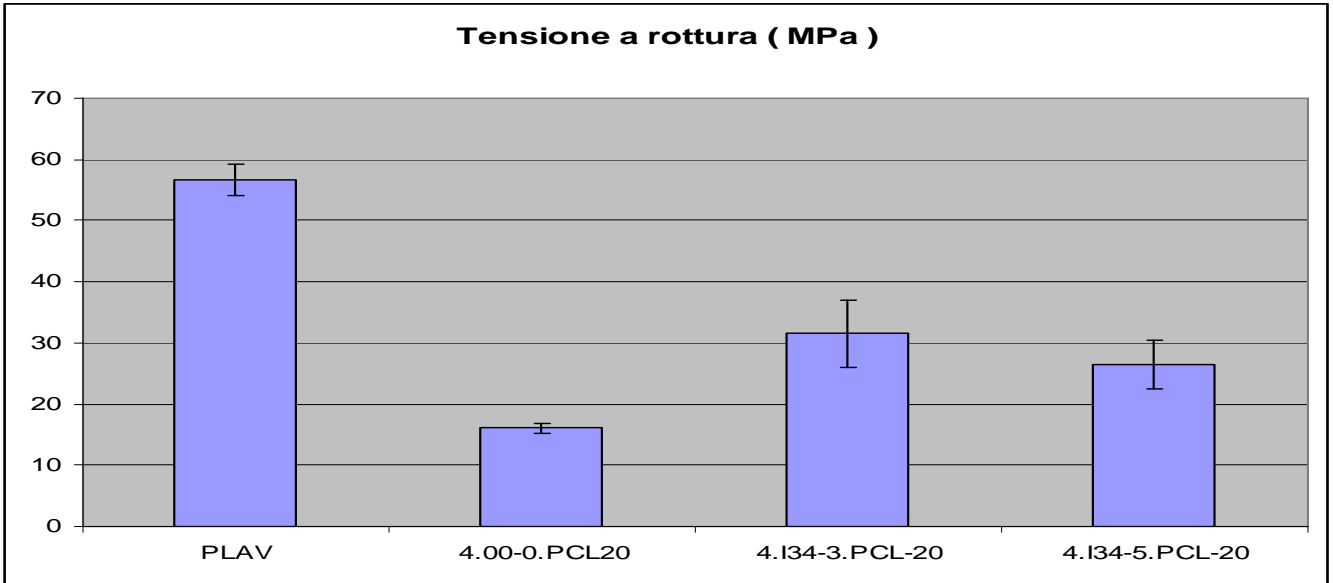


Tabella 19 - Tensione a rottura dei blends prodotti col mescolatore.

CAMPIONE	Tensione a rottura		variazione rispetto a
	MPa	MPa	PLA V
	valore medio	σ	%
PLAV	57	2,63	0,0
4.00-0.PCL20	16	0,72	-71,7
4.I34-3.PCL-20	32	5,55	-44,3
4.I34-5.PCL-20	27	4,00	-53,2

Tabella 20 - Tensione a rottura dei blends prodotti con l'estrusore.

CAMPIONE	Tensione a rottura		variazione rispetto a
	MPa	MPa	PLA V
	valore medio	σ	%
PLAV	57	2,63	0,0
E4.00-0.PCL1-20	18	6,94	-67,9
E4.I34-3.PCL1-20	21	5,01	-62,8
E4.I34-5.PCL1-20	15	3,02	-73,0
E4.00-0.PCL-20	17	0,65	-70,5
E4.I34-3.PCL-20	30	7,11	-47,7
E4.I34-5.PCL-20	24	3,25	-56,9

Figura 32 - Deformazione a rottura da prove a trazione a 5 mm/min.

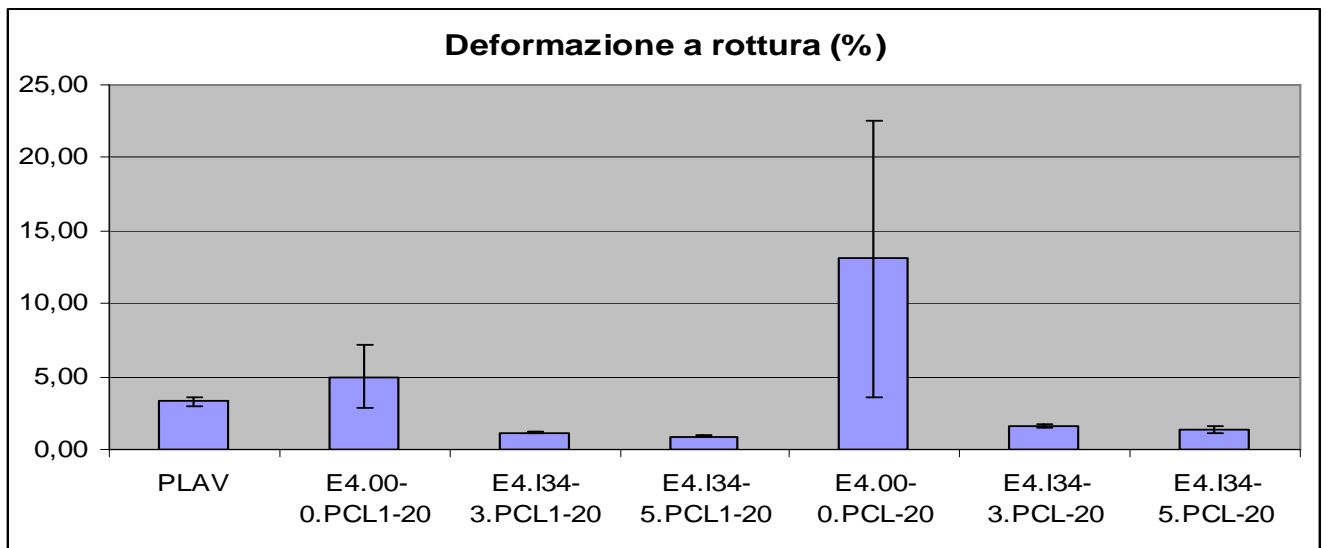
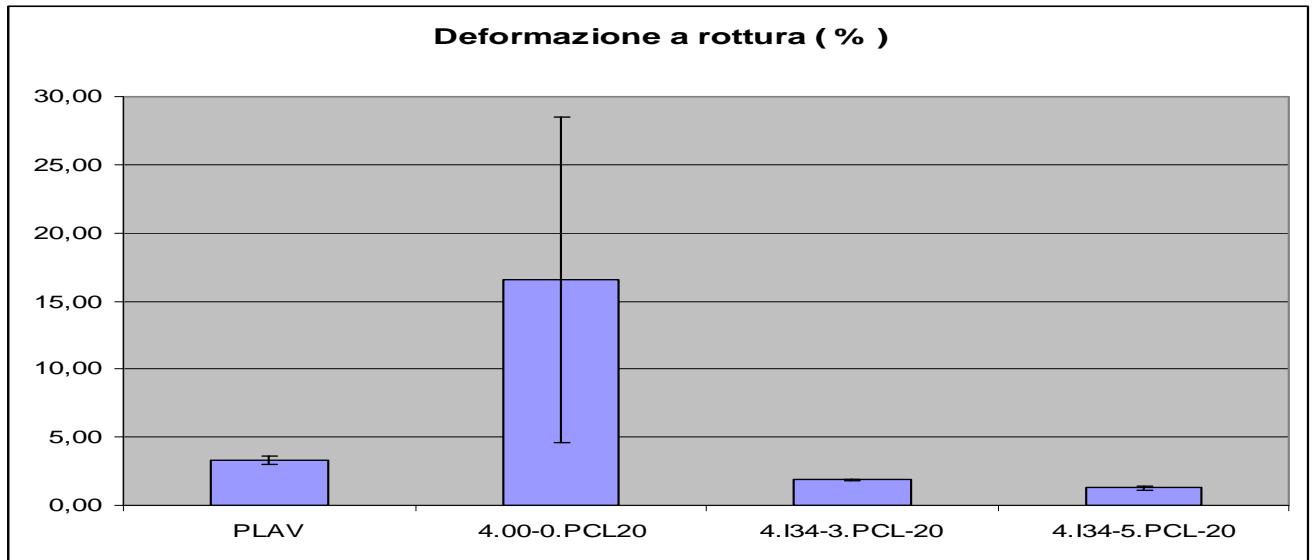


Tabella 21 - Deformazione a rottura dei blends preparati col mescolatore.

CAMPIONE	Deformazione a rottura		variazione rispetto a
	%	%	PLA V
	valore medio	σ	%
PLAV	3,30	0,30	0,0
4.00-0.PCL20	16,54	11,91	401,5
4.I34-3.PCL-20	1,88	0,07	-43,1
4.I34-5.PCL-20	1,28	0,15	-61,1

Tabella 22 - Deformazione a rottura dei blends preparati con l'estrusore.

CAMPIONE	Deformazione a rottura		variazione rispetto a
	%	%	PLA V
	valore medio	σ	%
PLAV	3,30	0,30	0,0
E4.00-0.PCL1-20	5,01	2,21	51,9
E4.I34-3.PCL1-20	1,17	0,08	-64,6
E4.I34-5.PCL1-20	0,92	0,11	-72,2
E4.00-0.PCL-20	13,08	9,49	296,6
E4.I34-3.PCL-20	1,60	0,13	-51,4
E4.I34-5.PCL-20	1,35	0,22	-59,2

Figura 33 - Tensione di snervamento da prove a trazione a 5 mm/min.

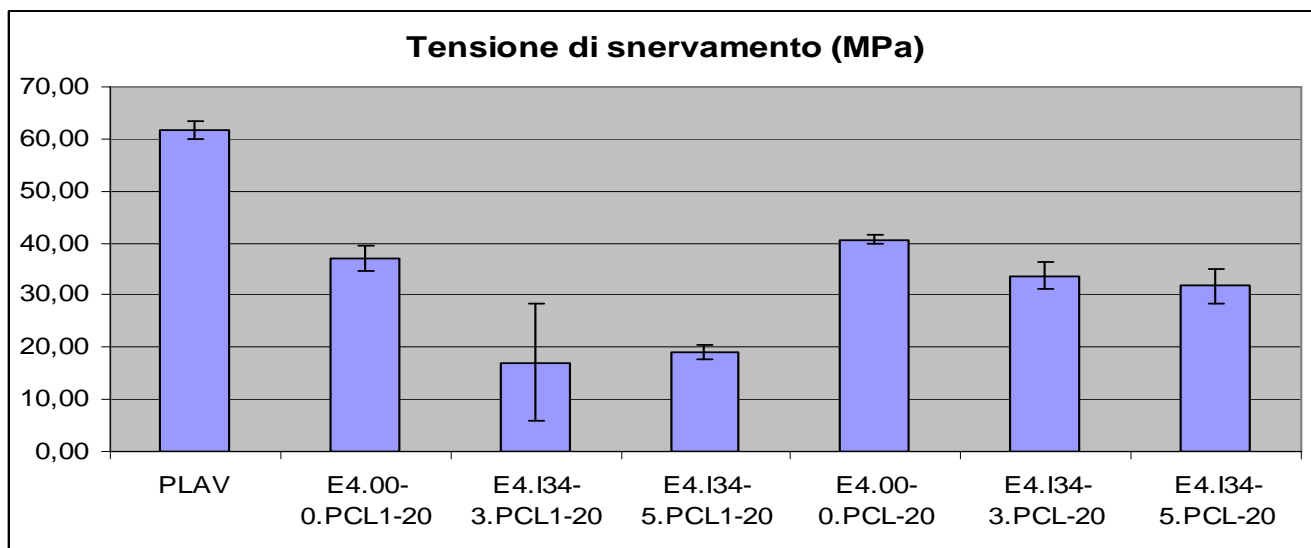
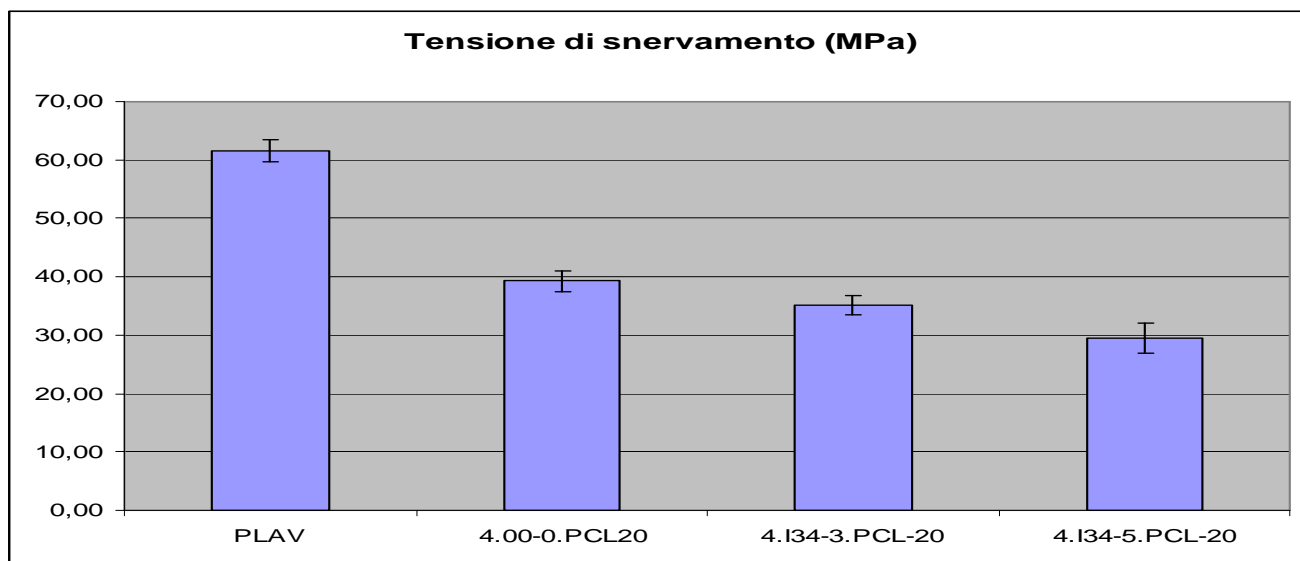


Tabella 23 - Tensione di snervamento dei blends prodotti col mescolatore.

CAMPIONE	Tensione di snervamento		variazione rispetto a
	MPa	MPa	PLAV
	valore medio	σ	%
PLAV	61,60	1,78	0,0
4.00-0.PCL20	39,22	1,82	-36,3
4.I34-3.PCL-20	35,07	1,60	-43,1
4.I34-5.PCL-20	29,48	2,66	-52,1

Tabella 24 - Tensione di snervamento dei campioni preparati con l'estrusore.

CAMPIONE	Tensione di snervamento		variazione rispetto a
	MPa	MPa	PLAV
	valore medio	σ	%
PLAV	61,60	1,78	0,0
E4.00-0.PCL1-20	37,2	2,4	-39,6
E4.I34-3.PCL1-20	17,1	11,2	-72,2
E4.I34-5.PCL1-20	18,9	1,4	-69,3
E4.00-0.PCL-20	40,7	0,9	-34,0
E4.I34-3.PCL-20	33,7	2,6	-45,2
E4.I34-5.PCL-20	31,8	3,4	-48,4

Figura 34 - Deformazione di snervamento da prove a trazione a 5 mm/min.

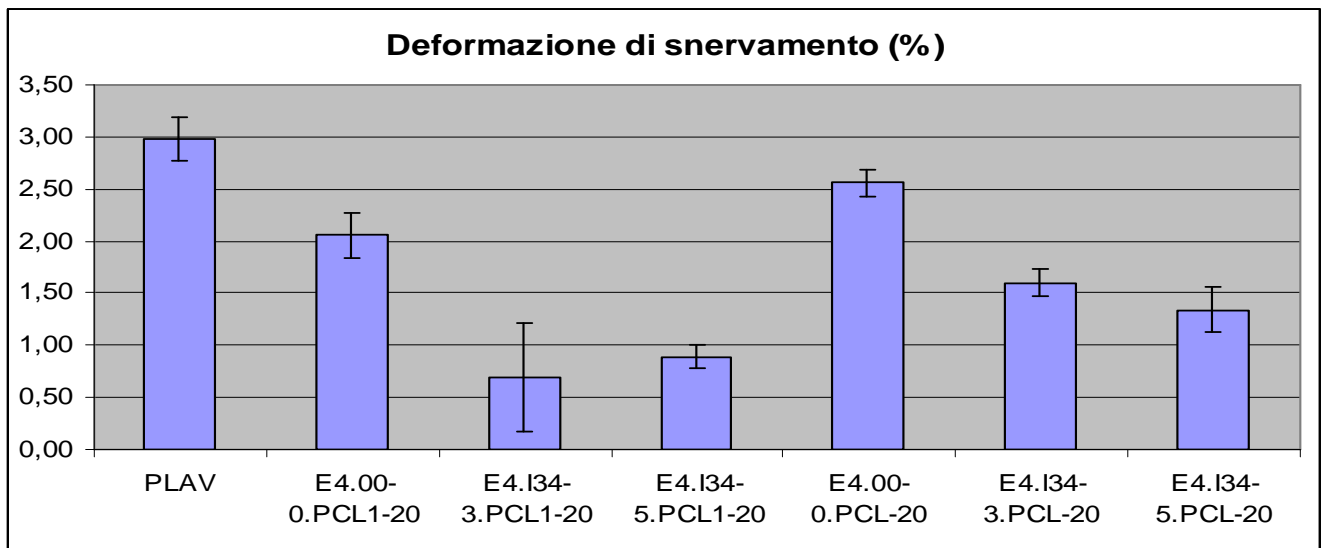
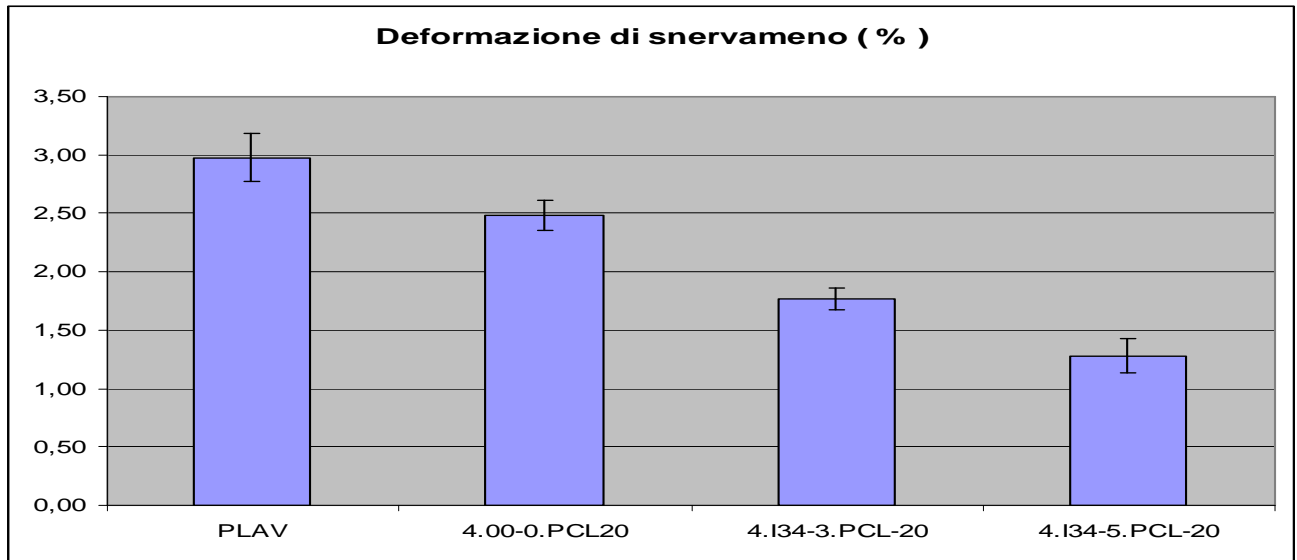


Tabella 25 - Deformazione di snervamento dei campioni prodotti col mescolatore.

CAMPIONE	Deformazione di snervamento		variazione rispetto a
	%	%	MPa
	valore medio	σ	valore medio
PLAV	2,98	0,20	0,0
4.00-0.PCL20	2,48	0,13	-16,6
4.I34-3.PCL-20	1,77	0,09	-40,6
4.I34-5.PCL-20	1,28	0,15	-57,1

Tabella 26 – Deformazione di snervamento dei campioni prodotti con l'estrusore.

CAMPIONE	Deformazione di snervamento		variazione rispetto a
	%	%	MPa
	valore medio	σ	valore medio
PLAV	2,98	0,20	0,0
E4.00-0.PCL1-20	2,06	0,21	-30,8
E4.I34-3.PCL1-20	0,69	0,52	-76,8
E4.I34-5.PCL1-20	0,89	0,11	-70,1
E4.00-0.PCL-20	2,56	0,12	-14,1
E4.I34-3.PCL-20	1,60	0,13	-46,3
E4.I34-5.PCL-20	1,34	0,22	-55,0

PROPRIETA' REOLOGICHE.

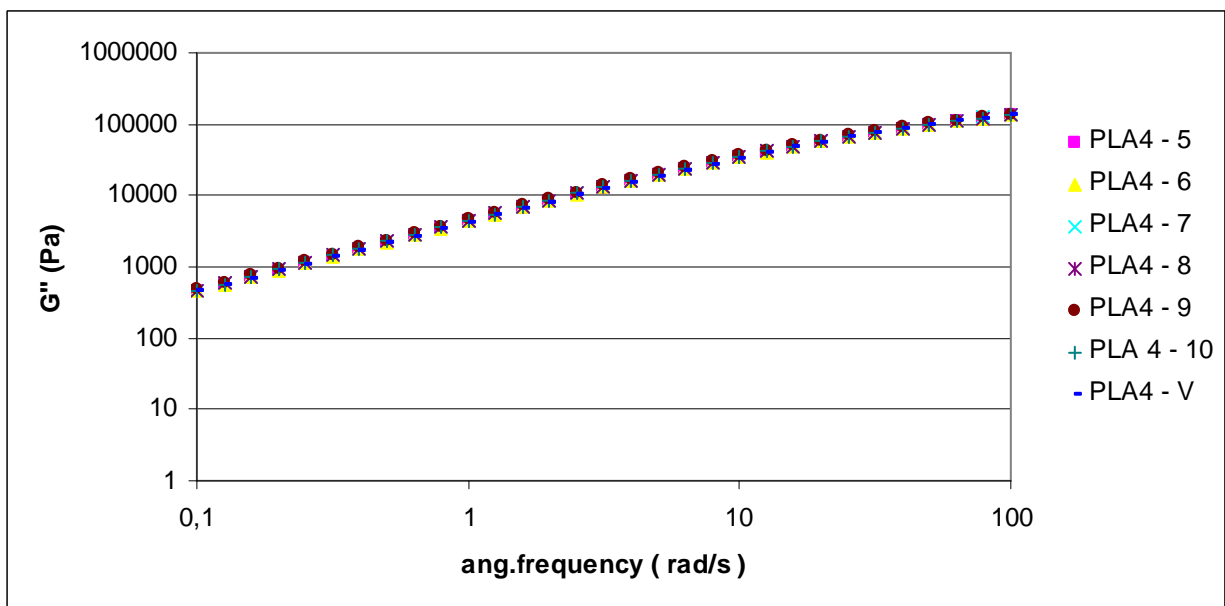
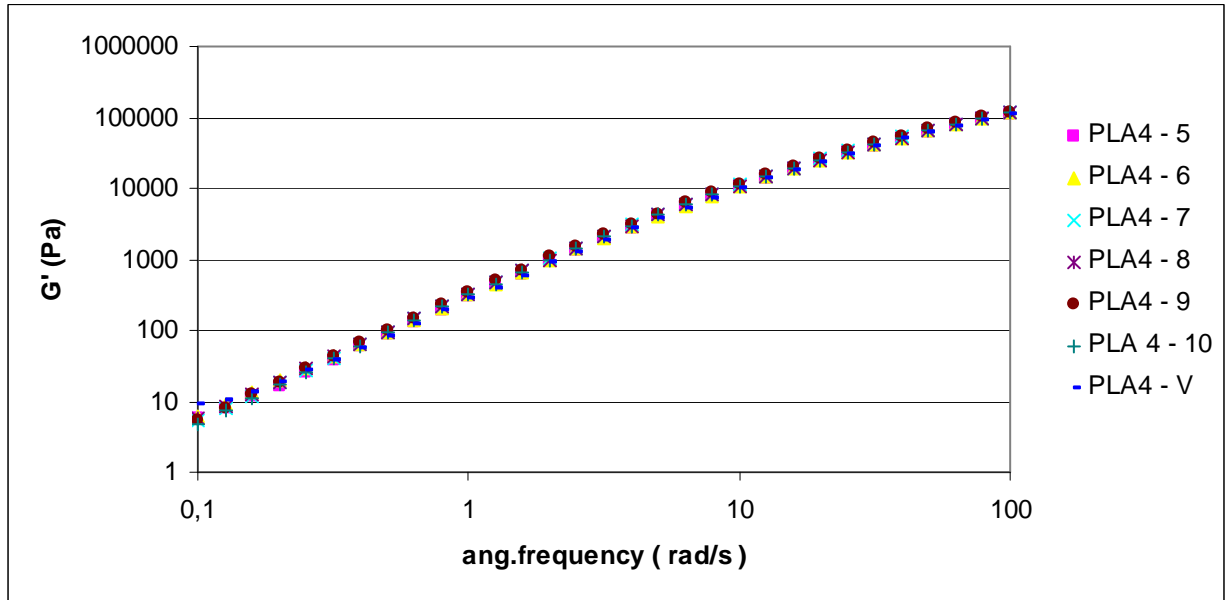
Negli ultimi anni sono state svolte ricerche finalizzate allo studio delle proprietà reologiche dei nanocompositi polimero-silicati a strati organo- modificati. Tutti i risultati hanno evidenziato un aumento della viscosità, del modulo conservativo e del modulo dissipativo, in seguito alla dispersione di silicati a strati in una matrice polimerica. Oltre a questo vi è una scomparsa, parziale o totale, della regione di comportamento newtoniano, con il mantenimento del comportamento pseudoplastico, per ridotti valori di velocità di deformazione [18].

L'aumento del valore di viscosità e moduli è proporzionale alla concentrazione dei silicati e a parità di concentrazione di carica, le variazioni misurate sono da attribuire alla struttura del sistema. L'incremento del modulo conservativo risulta maggiore dell'aumento del modulo dissipativo, il che comporta una transizione apparente da un comportamento "liquid-like" ad un comportamento "solid-like" (più evidente alle basse frequenze). Il confinamento di una catena polimerica tra gli strati dei silicati apporta un contributo trascurabile alla variazione delle proprietà reologiche rilevate nei nanocompositi. Il cambiamento delle proprietà reologiche osservate è attribuito al reciproco ostacolo delle nanoparticelle di silicato lungo la direzione dello sforzo applicato. L'aumento della frazione di silicati esfoliati e la diminuzione delle dimensioni delle particelle (nanometriche) sono fattori che incrementano la densità di ostacoli al libero movimento delle particelle, producendo una variazione più marcata delle proprietà reologiche [19].

Con l'analisi *Frequency Sweep*, a $T = 180^{\circ}\text{C}$, sono stati registrati i valori di G' (modulo conservativo), G'' (modulo dissipativo), η' (viscosità dinamica) e $\tan \delta$ (fattore di perdita) in funzione della velocità di deformazione ω .

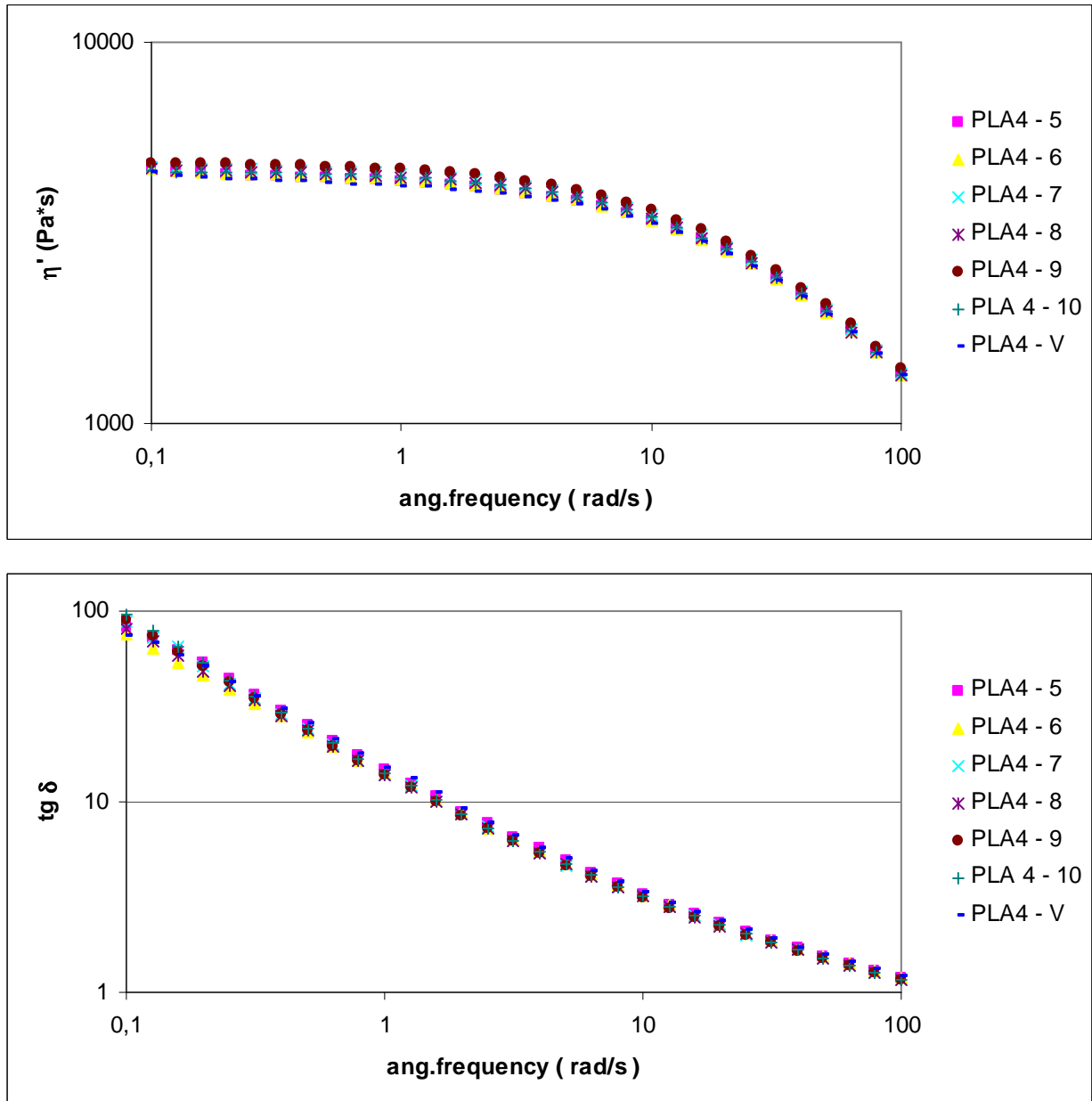
Le prime analisi reologiche sono state svolte per verificare se vi sono delle variazioni delle caratteristiche del PLA in funzione dei parametri di processo. Gli andamenti di $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, $\eta'(\omega)$, $\tan \delta(\omega) = G''(\omega)/G'(\omega)$, riportati in *Figura 35* e nella *Figura 36* rappresentano la media di tre misure per ciascun campione. Le differenze registrate per gli andamenti delle funzioni reologiche non permettono di differenziare i campioni, ne tra loro ne dal PLA vergine, in quanto sono inferiori ai valori di intervalli di confidenza calcolati (non mostrati nei grafici). Questa evidenza sperimentale indica che tutti i campioni sono stati realizzati mediante condizioni di processo che non producono sensibili variazioni del comportamento reologico del polimero.

Figura 35 - Grafici modulo G' e G'' da prova Frequency Sweep.



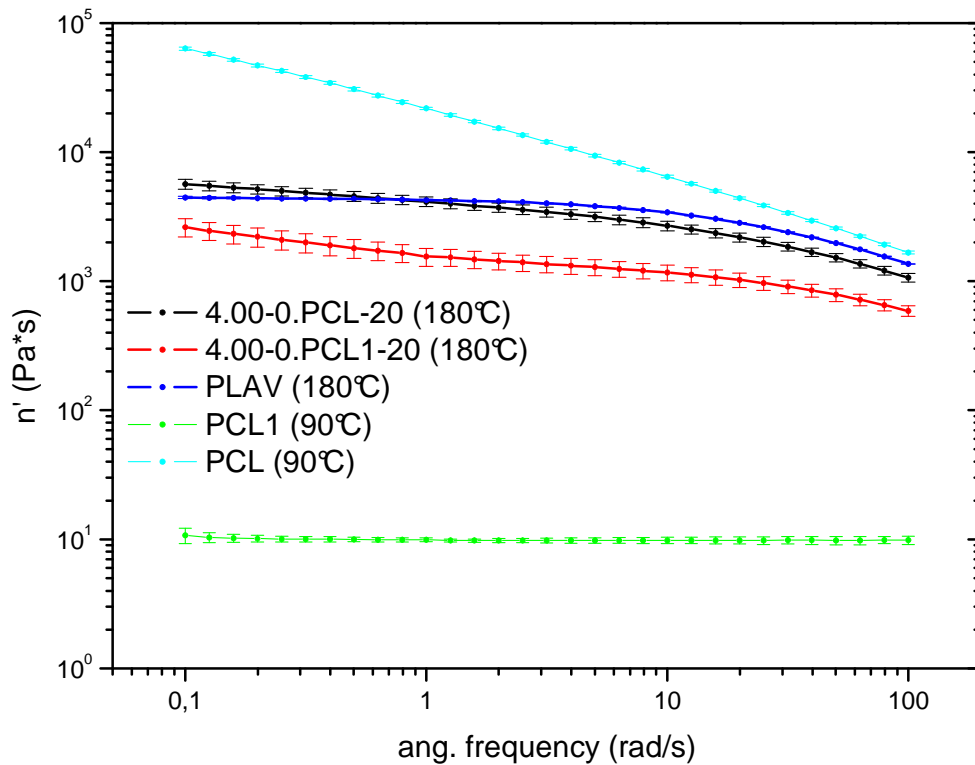
Dal grafico della viscosità dinamica in *Figura 36* si nota il comportamento pseudoplastico caratteristico di molti polimeri: nell'intervallo di frequenza compreso tra 0,1 e 1 rad/s si manifesta il plateau newtoniano, in cui la viscosità risulta costante; per frequenze maggiori compare il comportamento di shearthinning caratterizzato dalla diminuzione della viscosità.

Figura 36 – Grafici di η' e $\text{tg } \delta$ da prove di Frequency Sweep.



LEGENDA DEI PROVINI : PLA 4 – N, dove N è il numero da 5 a 10 è riferito ai campioni tabulati in Tabella 10, mentre il PLA 4 – V è il materiale vergine.

Figura 37 - Confronto tra gli andamenti della viscosità dinamica registrati per alcuni materiali.

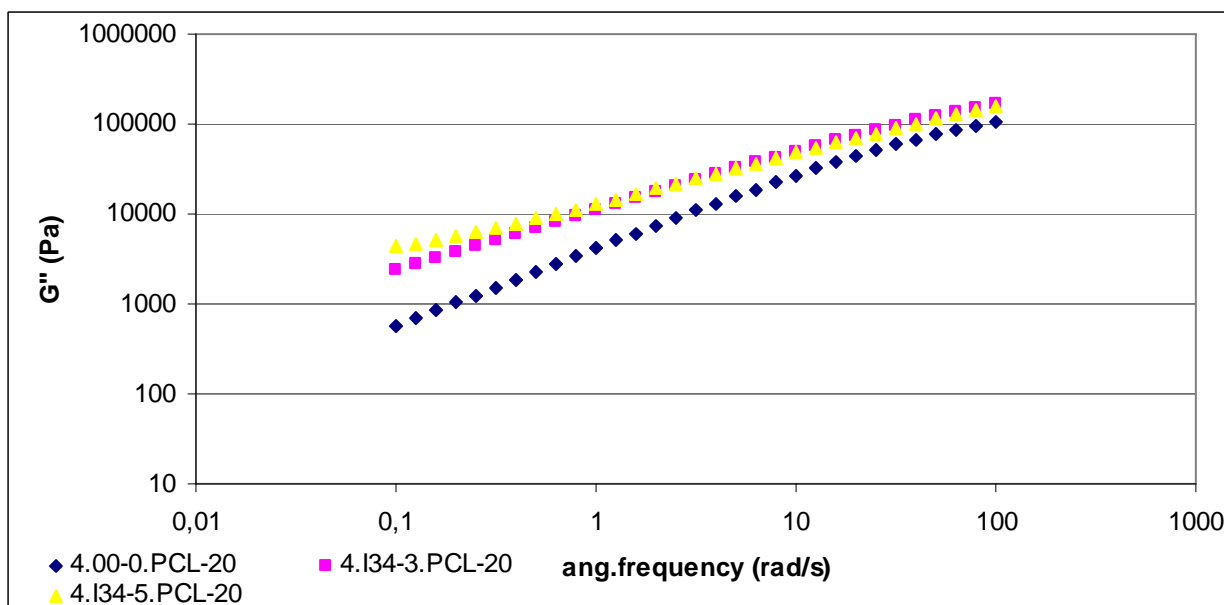
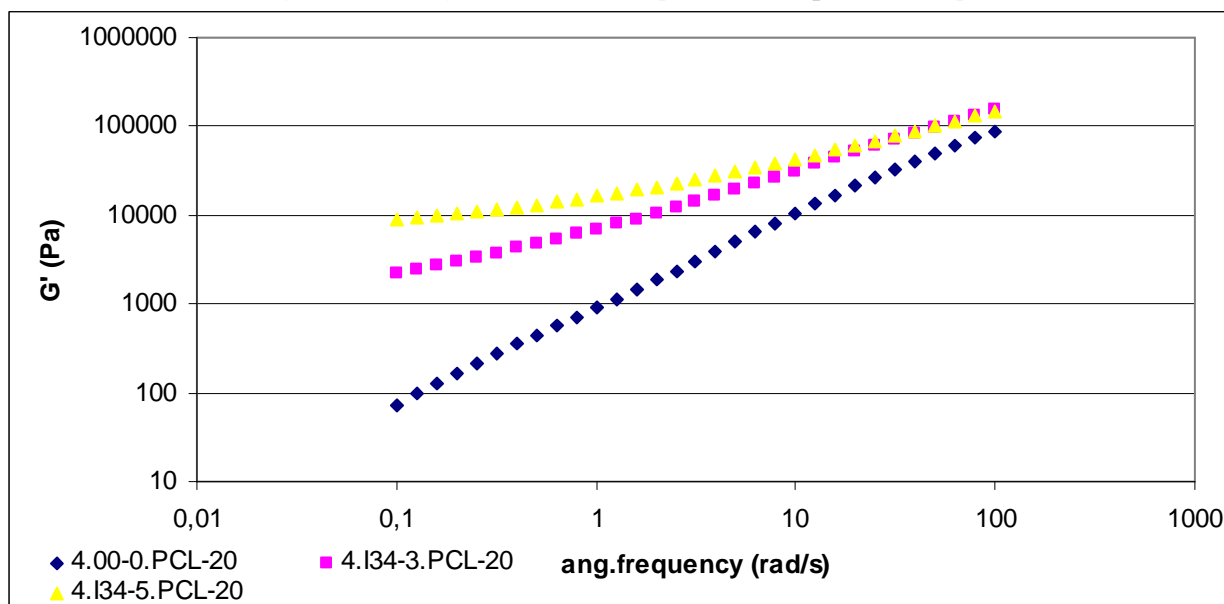


Il grafico (Figura 37) riportato evidenzia come la differenza di peso molecolare esistente tra PCL e PCL1 produca una sensibile differenza del comportamento reologico: la viscosità dinamica del PCL risulta infatti maggiore, di alcuni ordini di grandezza, della viscosità dinamica del PCL1. Osservando lo stesso grafico è possibile verificare come, in linea con le osservazioni già svolte sulla differenza di comportamento tra PCL e PCL1, il blend 4.00-0.PCL1-20 presenta una viscosità dinamica sensibilmente inferiore a quella del blend 4.00-0.PCL-20: l'introduzione del policaprolattone nel PLA produce una diminuzione della viscosità dinamica che risulta particolarmente sensibile nel caso in cui si impieghi il PCL1.

L'andamento (Figura 38) del modulo conservativo G' presenta una diminuzione della pendenza alle basse frequenze. L'aumento di G' , dato dall'aggiunta della nanocarica risulta maggiore in questa regione di quello alle alte frequenze.

Il G'' ha un andamento analogo a G' , ma con variazioni di valore più modeste alle basse frequenze.

Figura 38 – Grafici di G' e G'' da prove di Frequency Sweep.



Alle basse frequenze il modulo conservativo G' risulta maggiore di quello dissipativo

Dalle considerazioni precedenti, l'aumento del modulo conservativo, risultando maggiore del modulo dissipativo, comporta una transizione apparente da un comportamento "liquid-like" ad un comportamento "solid-like".

Per i nanocompositi l'andamento delle viscosità nel grafico in *Figura 39* non presenta il plateau newtoniano e già alle basse frequenze si nota un calo lineare dei valori, con il mantenimento del comportamento pseudoplastico.

Figura 39 - Grafici di η' e $\tan \delta$ da prove di Frequency Sweep.

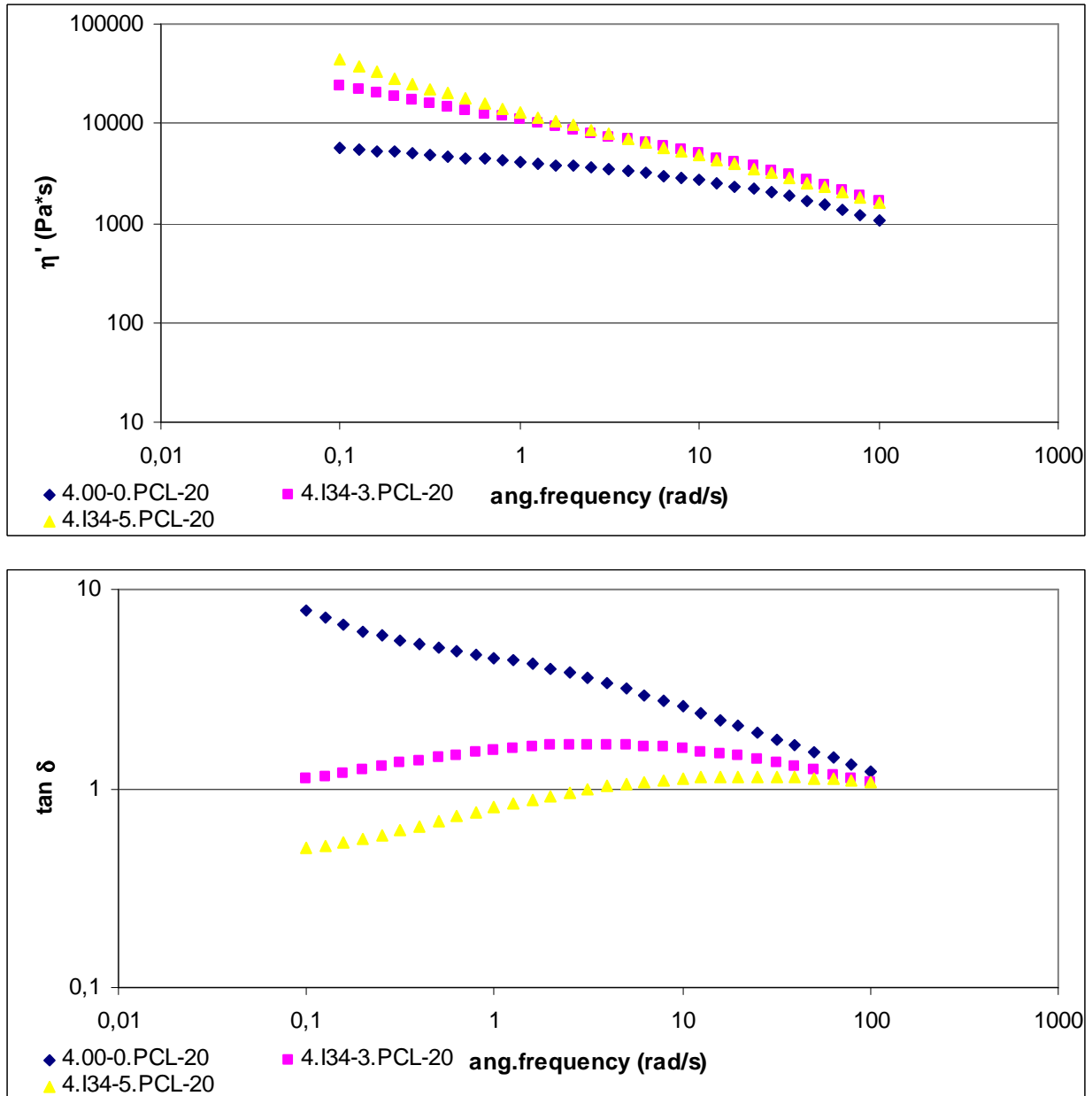


Figura 40 - Grafici G' e G'' da prove a Frequency sweep.

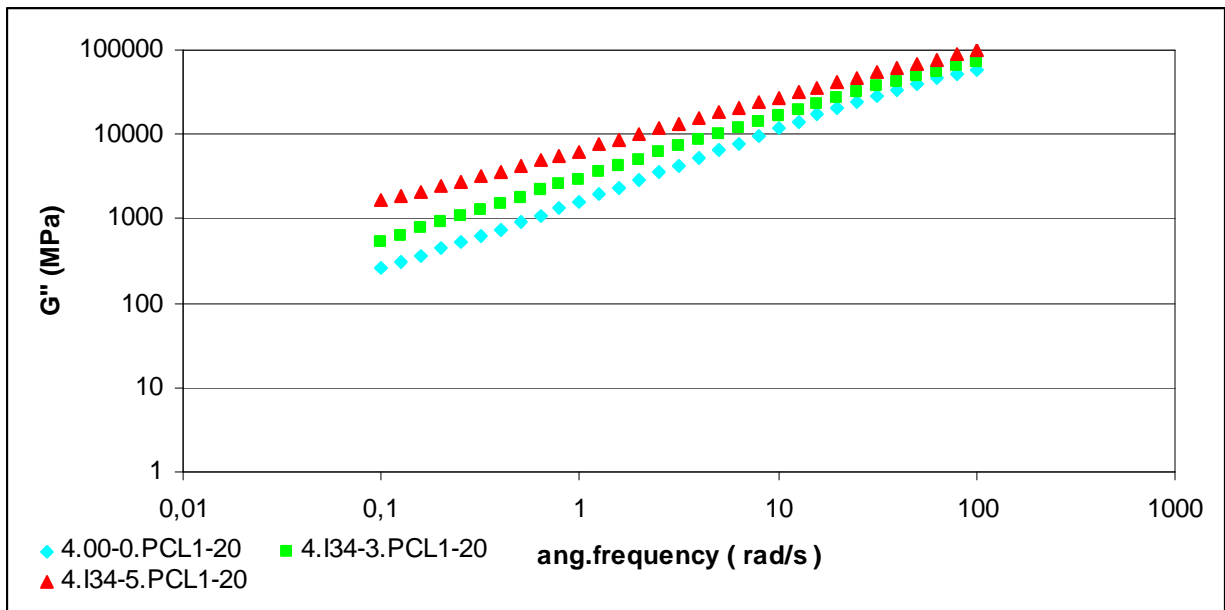
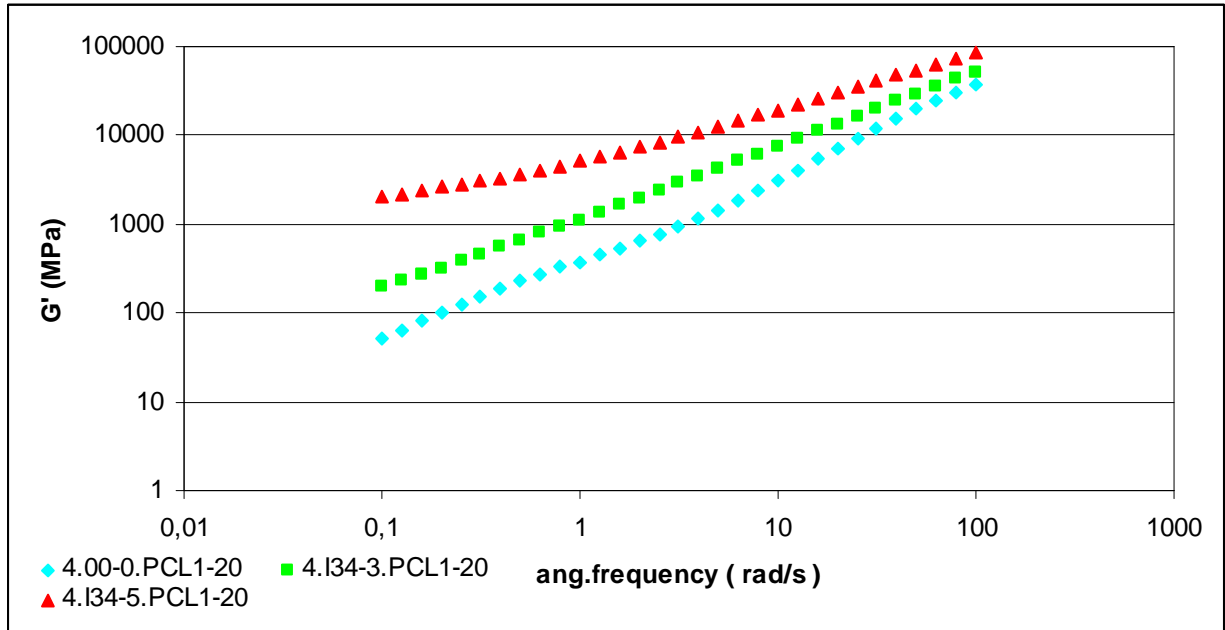
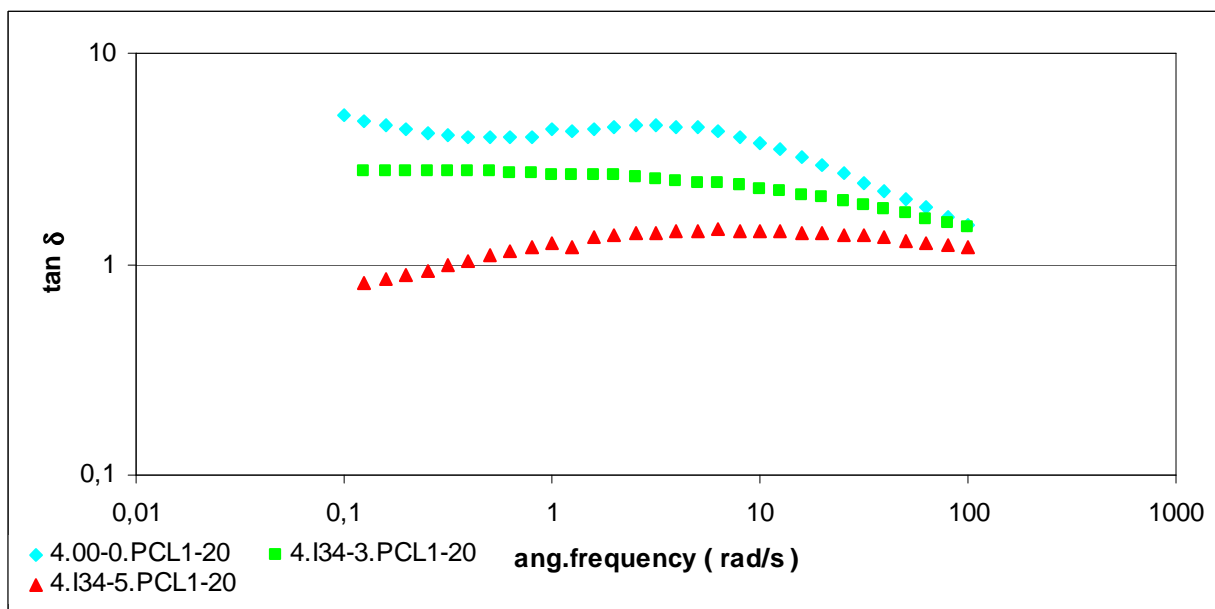
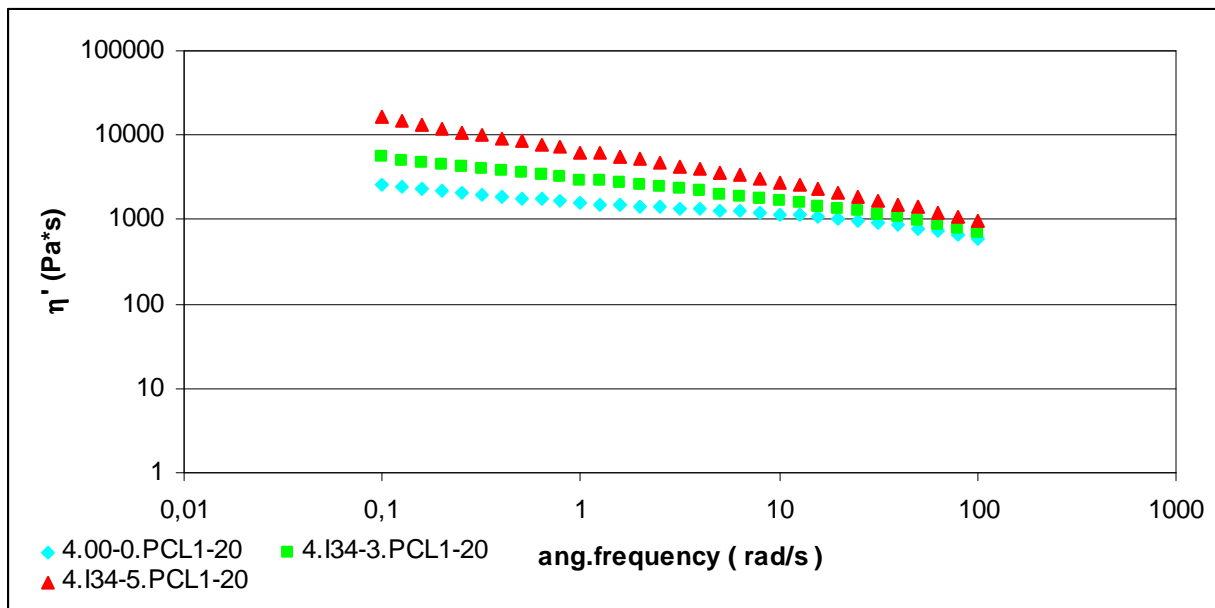


Figura 41 – Grafici di η' e $\tan \delta$ da prove di Frequency Sweep.



Il basso peso molecolare del PCL1 (< 10000 uma) è il motivo per cui le caratteristiche reologiche dei blends hanno andamenti simili se confrontati con i rispettivi blends contenenti PCL (peso molecolare > 100000 uma), ma a valori minori.

4. CONCLUSIONI.

Il lavoro sperimentale svolto ha permesso di produrre e caratterizzare diversi materiali polimerici biodegradabili a base di PLA. Come anticipato in precedenza, il PLA è caratterizzato da valori di tenacità piuttosto contenuti che ostacolano la sua diffusione in sostituzione di termoplasti di sintesi come PE, PP e PET. Tale caratteristica è ben evidenziata dalle prove meccaniche a trazione che hanno permesso di verificare che l'allungamento a rottura dei film di PLA è sempre inferiore al 4%. La strategia scelta per aumentare l'allungamento a rottura del PLA prevede l'aggiunta di un agente tenacizzante, ovvero di un altro polimero biodegradabile: il policaprolattone. A tale fine sono stati utilizzati due gradi diversi di policaprolattone che si differenziano per il peso molecolare (PCL: alto peso molecolare; PCL1 basso peso molecolare). L'introduzione del 20% di policaprolattone nel PLA ha prodotto un aumento dell'allungamento a rottura pari al 300% (400% nei materiali preparati al mescolatore) e al 52%, rispettivamente per i materiali contenenti PCL e PCL1. Allo stesso tempo l'introduzione del policaprolattone nel PLA modifica altre caratteristiche del materiale tra cui:

- il modulo elastico: a causa dell'azione plastificante del policaprolattone il modulo elastico dei blends è sensibilmente inferiore a quello del PLA ma ancora superiore (E: 2000-2500 MPA, a seconda dei blends) a quello di molti polimeri usati nel packaging;
- la permeabilità ai gas e al vapore d'acqua aumenta sensibilmente soprattutto nei blend realizzati con PCL.

Al fine di contrastare l'innalzamento di permeabilità ai gas e al vapore d'acqua dovuto alla presenza del policaprolattone sono stati prodotti e caratterizzati dei nanocompositi mediante l'aggiunta di silicati a strati organo modificati, nella percentuale del 3% e del 5%, ai blends di polilattato/policaprolattone (80/20 wt). La successiva caratterizzazione ha permesso di evidenziare i seguenti aspetti principali:

- l'introduzione dei silicati a strati organo modificati permette di ridurre la permeabilità ai gas e al vapore d'acqua in modo significativo. Nei nanocompositi contenenti PCL la permeabilità si attesta a valori inferiori ai valori di permeabilità del PLA;
- l'effetto di tenacizzazione del policaprolattone viene annullato dalla presenza dei silicati a strati che producono un aumento del modulo elastico e della fragilità dei materiali.

I risultati ottenuti dimostrano come sia possibile tenacizzare il polilattato mediante l'impiego del policaprolattone. D'altra parte le caratteristiche dei materiali contenenti i silicati a strati evidenziano la necessità di ulteriori ricerche volte alla ottimizzazione delle formulazioni al fine di contenere la permeabilità ai gas e al vapore d'acqua e allo stesso tempo salvaguardare l'effetto tenacizzante impartito dal policaprolattone.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] Bohlmann G. M., *Handbook of Biodegradable Polymers*, Ed. Bastioli C., Rapra Technology, UK: 2005, Cap. 6.
- [2] Olivani, R. (2007) Working Paper n. 20, maggio 2007.
- [3] Petersen, K. Nielsen, P.V. Bertelsen, G. Lawther, M Olsen, M.B. Nilsson, *Journal of polymers and the environment*, 2006
- [4] Long Yu (2007) *Biodegradable polymer blends and composites from renewable resources*. Wiley. Cap 16. pag 389- 413
- [5] T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (editors): *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites*, 2001, N.Y., John Wiley & Sons Ltd
- [6] Alexandre, Dubois-*Polymer/layered silicate nanocomposites. Preparation, properties and uses of a new class of materials (2000)*
- [7] Gilman, Kashiwagi - *Nanocomposites: a revolutionary new flame retardant approach (1997)*
- [8] Fornes TD; Yoon PJ; Hunter DL; Keskkula H; Paul DR, *Polymer* n2002, 43, 5915
- [9] Paolo Stagnaro - *Nanostrutture con sistemi esfoliati*. Associazione Italiana di scienza e tecnologia delle macromolecole. 2006; 367-395
- [10] Drumright, R.E. Gruber, P.R. Henton, D.E. *Advanced Materials*, 2000, 12 (23): 1841- 1845
- [11] Garlotta, D. *Journal of polymers and the environment*, 2001, 9 (2): 63-84
- [12] Halley P. J., *Biodegradable Polymers For Industrial Applications*, Ed. Smith R., Boca Raton, 2005, Cap. 6.
- [13] Bastioli C., *Polymer Degradation and Stability*, 59, 1998, pp. 263.
- [14] Hutmacher D. W., *Biomaterial* 2000;21:2529-2543.
- [15] Robinson B., Hollinger J. O., Szachowicz E., Brekke J., *Otolaryng Head Neck* 1995; 112(6): 707-13.
- [16] Van de Velde K., Kiekens P., *Polymer Testing* 2002, 21:433-442.
- [17] Ray S. S., Okamoto M., *Progress in Polymer Science*, 28, 2003, pp. 1539-1641.
- [18] Cassagnau P., *Polymer*, Polymer 2007.12.035, 2008
- [19] Lertwimolnum W., Vergnes B., *Polymer.Eng.Sci.*, 46, 2006.
- [20] Shen L., et al., *Product overview and market projection of emerging bio-based plastic*, PRO-BIP 2009 Final Report, <www.epnoe.eu/.../PROBIP2009%20Final%20June%202009.pdf>.
- [21] Cohen, D. and Younes, H., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1988, 22, 993

- [22] Pitt, C. G., Jeffcoat, R. A., Schindler, A. and Zweidinger, R. A., *J. Biomed. Mater. Res.*, 1979, 13, 497.
- [23] Loomis, G. L., Murdoch, J. R. and Gardner, K. H., *Polym. Prepr.*, 1990, 32, 55.
- [24] Dollinger, H. M. and Swan, S. P., *Polym. Prepr.*, 1990, 32, 429.
- [25] Zhang, L., Xiong, C. and Deng, X., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 103.