

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Triennale in
INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea

MODIFICA VIA MELT BLENDING DI BIOPOLIMERI PER
APPLICAZIONI NEL CAMPO DEL PACKAGING: STUDIO DI
NANOCOMPOSITI TERNARI
PLA/PCL/OMLS

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin
Correlatore: Dott. Andrea Brunetin

Laureando: Alberto Pallone

Anno Accademico 2010 - 2011

Indice

CONTESTO E STATO DELL' ARTE	7
I polimeri biodegradabili	7
Il PLA	7
Il Policaprolattone	10
Nanocompositi a matrice polimerica.....	11
PARTE SPERIMENTALE	17
Descrizione e fasi del lavoro.....	17
Materiali impiegati – Polimeri e nanocariche.....	18
Tipologia di nanocariche.	19
Preparazione dei formulati polimerici nanocompositi	21
Miscelazione	22
Preparazione dei provini.....	24
Caratterizzazione mediante diffrazione ai raggi X (WAXRD).....	26
Proprietà barriera.....	27
Proprietà meccaniche	30
Caratterizzazione reologica	31
Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	33
RISULTATI E ANALISI	35
Proprietà barriera ai gas.....	35
Proprietà meccaniche	37
Caratterizzazione reologica	41
Analisi termica con DSC	51
Caratterizzazione mediante diffrazione ai raggi X.....	54
CONCLUSIONI.....	57
Riferimenti bibliografici	60

INTRODUZIONE

Il lavoro di tesi di seguito esposto, svolto presso i laboratori del Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie (Associazione CIVEN) di Marghera (Venezia), ha avuto per obiettivo lo studio di un sistema polimerico nanocomposito basato sui polimeri biodegradabili Poli-acido lattico e Policaprolattone, nell'ottica del miglioramento delle loro proprietà meccaniche e di barriera alla CO₂, per utilizzi nel settore del *packaging*.

Esso si inserisce all'interno di una linea di ricerca dalla forte connotazione industriale, in quanto il miglioramento delle caratteristiche dei polimeri biodegradabili è argomento d'attuale interesse per numerose imprese che operano in settori diversi (quali *packaging*, trasporti, ingegneria civile etc.), nonché per alcuni distretti produttivi della regione Veneto, come il Distretto del packaging e il Distretto della gomma e delle materie plastiche.

Lo svolgimento di questo lavoro ha previsto la preparazione e la caratterizzazione di diverse formulazioni di nanocomposito polimerico costituito da una matrice di Poli-Acido lattico (PLA), dall'aggiunta di Poli-ε-Caprolattone (PCL) come agente compatibilizzante e tenacizzante, e dalla dispersione in essi di nanocariche di montmorillonite organomodificata (o-MMT). È stata utilizzata la tecnica della miscelazione in fuso (*melt blending*) con un miscelatore discontinuo.

Si è investigato il ruolo delle cariche e dell'additivo nella modifica delle proprietà meccaniche e di barriera all'anidride carbonica del PLA. Inoltre, si sono sottoposti i materiali a prove di calorimetria a scansione differenziale (DSC) per caratterizzarne il comportamento termico, a misure di diffrattometria ai raggi X (WAXRD) per studiare la dispersione della carica nella matrice polimerica e il suo contributo al grado di cristallizzazione, ad analisi reologiche mediante un reometro a piatti paralleli.

CONTESTO E STATO DELL'ARTE

I polimeri biodegradabili

Con il termine biopolimeri si indica quella categoria di polimeri derivati da risorse rinnovabili. In natura si può trovare una vasta moltitudine di polimeri utilizzabili per gli usi più diversi. Le caratteristiche e la disponibilità a basso costo dei polimeri a base di petrolio, però, ha lasciato per lungo tempo ben poco spazio al mercato dei biopolimeri, e solo l'attenzione per gli aspetti ecologici ha di recente rinnovato l'interesse per questa categoria di materiali.

I biopolimeri sono generalmente suddivisi in tre gruppi: i polimeri naturali (come l'amido, le proteine e la cellulosa), i polimeri sintetici da monomeri naturali (come il Polilattato PLA), i polimeri da fermentazione microbica (come il poli-idrossi-butirato PHB e i poli-idrossialcanoati PHA).

I *polimeri da amido* più comuni sul mercato derivano da cereali quali grano, riso, frumento e da tuberi quali patata e tapioca. L'amido è un polisaccaride che risiede in regioni intracellulari sotto forma di granuli delle dimensioni di 2-100 µm.

Il PLA

Il PLA (Polilattato o Poli-acido lattico a seconda del procedimento utilizzato per produrlo) è un poliestere alifatico. Esso viene sintetizzato mediante esterificazione dell'acido lattico (acido 2-idrossipropanoico, un composto chirale), a sua volta derivante dalla fermentazione anaerobica di substrati carboniosi. Fra questi il più usato è l'amido del mais, ma sono adatti anche vari altri materiali come zuccheri estratti da varie piante (es. barbabietola), melasse, amido estratto da riso, grano e patate; in futuro si pensa che sarà praticabile anche l'utilizzo di derivati della cellulosa provenienti da biomasse erbacee e lignee, sfruttando processi di idrolisi enzimatica.

Dopo aver ottenuto lo zucchero, esso viene fatto fermentare con batteri o funghi; l'acido lattico prodotto viene separato, purificato e concentrato.

A questo punto si possono seguire due strade per l'ottenimento del polimero PLA: quella indiretta passando per il lattide, che produce il "polilattato", e quella che prevede la polimerizzazione diretta tramite policondensazione, che dà il "poli-acido lattico".

La prima via è applicata dalla NatureWorks e dalla PURAC, e prevede che si ricavi un pre-polimero a basso peso molecolare mediante la condensazione dell'acido lattico in soluzione acquosa. Il pre-polimero viene quindi depolimerizzato, formando una miscela dei due stereoisomeri dell'acido lattico, riportati in *figura 1*.

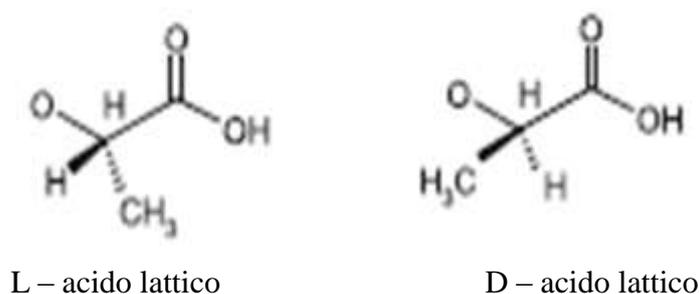


Fig. 1 – Stereoisomeri dell'acido lattico

La miscela viene purificata e a quel punto si produce PLA ad alto peso molecolare (>100.000 Da) tramite polimerizzazione per apertura d'anello svolta in fuso e con l'utilizzo di catalizzatori. Sfruttando la stereo-selettività di questi ultimi si possono controllare i prodotti di reazione e quindi la composizione sterica del PLA finale.

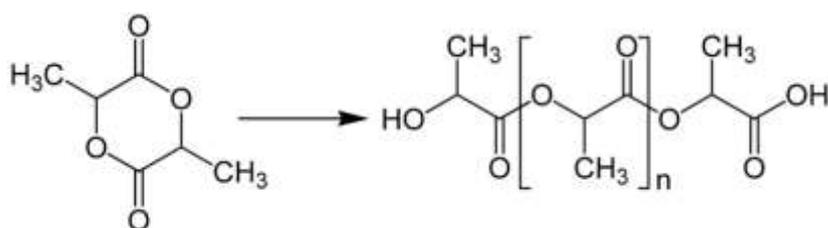


Fig. 2 - Polimerizzazione catalitica per apertura dell'anello del "lattato" a dare il "poli-lattato"

La seconda strada veniva impiegata dalla Mitsui Chemical fino al 2003, dopodiché questo procedimento è stato dismesso: l'acido lattico è convertito direttamente in PLA ad alto peso molecolare tramite un processo basato su solventi organici con la rimozione azeotropica dell'acqua (prodotto indesiderato della reazione, poiché impedisce alti pesi molecolari) tramite distillazione.

Il primo procedimento presenta il grande vantaggio di un migliore controllo del peso molecolare finale e della stereochimica. Dalla polimerizzazione dei due enantiomeri si hanno il PLLA e il PDLA; da quella di una miscela racemica si ha il PDLLA (“poli-DL-lattato”), che è amorfo. Il grado di cristallinità è fortemente dipendente dal rapporto tra gli enantiomeri, e anche la T_m ne è influenzata [2]. Gli stereo complessi tra PLLA e PDLA si presentano come un sistema in cui coesistono unità in sequenza dei due enantiomeri. Il metodo più usato per la formazione di stereo complessi di PLA solido, sviluppato dalla PURAC, consiste nella miscelazione in fuso di PLLA e PDLA tramite transesterificazione con catalisi. Questo permette ai produttori di scegliere solo alla fine le proporzioni e quindi le proprietà.

Per aumentare il grado di cristallinità si usano spesso agenti nucleanti, ma recentemente la PURAC ha dimostrato come una piccola percentuale dello stesso PDLA può essere sfruttata come nucleante soprattutto nello stampaggio ad iniezione.

CARATTERISTICHE

Il PLA ha buone proprietà meccaniche se comparate a quelle dei materiali termoplastici standard. Ha bassa resistenza all’urto, paragonabile a quella del PVC non-plasticato. Durezza, rigidità, resistenza all’urto ed elasticità del PLA, importanti per le applicazioni quali i contenitori per bevande, sono simili a quelle del PET. Il film orientato in PLA può essere piegato o ripiegato, ha buona resistenza a torsione, proprietà tipiche della carta e della stagnola e che solitamente nei film in materiale plastico non si trovano. Queste proprietà, l’alto modulo a flessione e l’elevata trasparenza, fanno del film in PLA un materiale paragonabile al film cellophane.

Il PLA ha una temperatura di transizione vetrosa relativamente bassa (circa 60 °C) e degrada rapidamente sopra questa temperatura in condizioni di umidità elevata. A causa della bassa temperatura di rammollimento Vicat, il PLA, a differenza del PET, non è adatto a contenere liquidi (o altro) caldi. La bassa temperatura di rammollimento di questo biopolimero crea inoltre problemi per l’immagazzinamento dei prodotti e nella produzione di applicazioni per il settore dell’automobile. D’altra parte, la bassa temperatura di inflessione sotto carico (HDT) del PLA e la buona resistenza alla saldatura a caldo forniscono buone prestazioni per la giunzione tra pellicola e vaschetta. La temperatura di fusione tipica è di 160 °C.

Uno dei maggiori ostacoli tecnologici alla diffusione del PLA nel settore del packaging è l’elevata fragilità accompagnata da una scarsa flessibilità. Gli approcci più diffusi per

aumentare la tenacità del PLA riportati in letteratura sono: la copolimerizzazione^{2,3} con monomeri quali ϵ -caprolattone e ossido di etilene o miscelazione^{4,5,6} con altri polimeri quali il PCL, il PEG, EVA. In generale l'aggiunta di plastificanti al PLA comporta un peggioramento delle proprietà barriera ai gas CO₂ e O₂ e al vapor d'acqua.

APPLICAZIONI

Il PLA può essere trasformato a prodotto finale per mezzo di macchinari per materiali termoplastici standard mediante termoformatura, stampaggio ad iniezione, soffiaggio, estrusione film.

Oggi il 70% del PLA prodotto viene utilizzato nel settore dell'imballaggio. Film e contenitori rigidi termoformati sono le applicazioni di grosso volume più promettenti. Altre applicazioni attuali o potenziali sono quelle dei trasporti (Toyota ha sviluppato alcune componenti interne di auto, rivestimenti e guarnizioni), delle costruzioni, dell'elettronica (blend PC/PLA per elementi di computer Fujitsu, compact disc della Sanyo), della biomedica (data l'elevata bioassorbibilità e biocompatibilità è usato per suture, impianti riassorbibili).

Il Policaprolattone

Il Poli- ϵ -caprolattone (PCL), è un poliesteri alifatico sintetico biodegradabile, ottenibile dalla polimerizzazione per apertura d'anello del corrispondente estere ciclico, ϵ -caprolattone, in presenza di un catalizzatore.

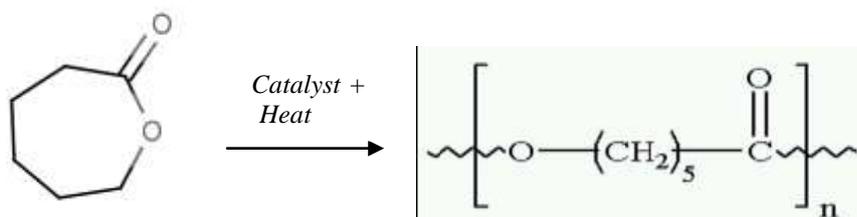


Fig. 3 – Polimerizzazione del ϵ -caprolattone per apertura d'anello

L'unità ripetitiva del PCL (*figura 3*) è costituita da cinque gruppi apolari metilenici ed un gruppo estere relativamente polare. Questa struttura conferisce al PCL proprietà simili alle poliolefine per la presenza di gruppi metilenici, mentre i legami estero-alifatici, instabili all'idrolisi, sono un sito che favorisce la degradazione del polimero, che può avvenire anche per via enzimatica. Poiché l'omopolimero ha un tempo di

degradazione dell'ordine di due anni, sono stati sintetizzati copolimeri per accelerare la velocità di assorbimento.

Il PCL è biocompatibile, ha un'elevata stabilità termica, un buon grado di cristallinità (circa 50%), bassi valori di transizione vetrosa e di fusione ($T_g \sim 60 \text{ °C}$, $T_m \sim 60 \text{ °C}$); inoltre, date le sue discrete proprietà di biocompatibilità, è molto utilizzato nel campo delle applicazioni biomedicali per suture riassorbibili, per sistemi di rilascio controllato di farmaci e per la sostituzione di tessuto osseo. Ha buona resistenza ai solventi e ottima processabilità grazie alla sua bassa viscosità.

In letteratura sono riportati diversi studi della miscibilità in fuso del PCL in matrici di PLA; in queste miscele si osserva come il PCL vada ad aumentare la duttilità del PLA, fatto che lo fa essere uno fra i plasticizzanti preferiti per tali matrici [3, 4] .

Nanocompositi a matrice polimerica

I nanocompositi polimerici sono una classe di materiali costituiti da una matrice polimerica additivata con nanocariche, cioè particelle che hanno almeno una delle tre dimensioni inferiori a 100 nanometri [5].

Un elevato grado di dispersione delle nanocariche nella matrice polimerica consente di ottenere un notevole miglioramento delle proprietà del materiale. Allo stesso tempo, poiché per migliorare le prestazioni sono sufficienti modesti tenori di nanocarica (spesso inferiori al 5% in peso), l'aumento di densità del materiale è contenuto e, di conseguenza, la viscosità non viene troppo penalizzata. Infine, essendo le nanocariche di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce visibile, le proprietà ottiche restano praticamente inalterate. Aspetti ancora problematici sono il maggior costo delle nanocariche rispetto alle cariche convenzionali e le difficoltà legate sia alla loro manipolazione che all'ottenimento di una buona dispersione ed omogenea distribuzione. Per esercitare al massimo la sua efficacia, infatti, la nanocarica deve essere ben dispersa nella matrice polimerica e, per ottenere ciò, in genere deve essere opportunamente purificata e/o modificata superficialmente. Una distribuzione uniforme ed una elevata dispersione della nanocarica aumentano infatti 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. Le nanoparticelle possono essere raggruppate in tre classi principali secondo il loro “rapporto di forma”:

- se tutte e tre le dimensioni sono dell'ordine dei nanometri, avremo particelle all'incirca sferiche (*nanosilice, nanoparticelle metalliche*);
- se solo due dimensioni sono nanometriche, avremo delle strutture allungate (*nanofibre di cellulosa, nanotubi di carbonio*);
- se una sola delle dimensioni è dell'ordine di pochi nanometri, avremo nanocariche di tipo lamellare (*grafite, argille o fillosilicati*).

I nanocompositi polimero/silicato lamellare (polymer/layered silicate nanocomposites) sono quelli più ampiamente studiati [6, 7] sia in ambito accademico sia industriale, per le loro prestazioni notevolmente superiori rispetto a quelle dei corrispondenti polimeri puri e/o microcompositi. A tale interesse hanno contribuito senz'altro la disponibilità ed il costo relativamente basso, rispetto ad altri tipi di nanocariche, dei minerali di partenza nonché la consolidata conoscenza della loro chimica di intercalazione.

I metodi normalmente utilizzati per la preparazione di nanocompositi polimero/nanocarica sono essenzialmente tre [8]:

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.

Il metodo di intercalazione del polimero per mescolamento nel fuso è il processo più usato attualmente per ottenere materiali nanocompositi per diversi motivi: il fatto di non usare solventi porta vantaggi sia energetici che ambientali. Inoltre, tale metodo permette l'utilizzo delle apparecchiature normalmente usate per la miscelazione, l'estrusione e lo stampaggio dei compositi convenzionali.

La compatibilità polimero/nanocarica modificata è di fondamentale importanza e, a sua volta, dipende dal tipo di fillosilicato (capacità di scambio cationico, rapporto di forma, grado di essiccamento), dal catione organico presente nel modificante (lunghezza, numero ed eventuale funzionalità delle catene alchiliche) e dalla presenza o meno di un compatibilizzante esterno.

In generale i nanocompositi contenenti sistemi esfolianti, anche in percentuale modesta (inferiore al 5% in peso), presentano migliorate proprietà meccaniche (modulo elastico, resistenza a trazione), termiche (stabilità termica, resistenza alla combustione, temperatura di deformazione, stabilità dimensionale), di resistenza chimica (resistenza ai solventi, permeabilità ai gas e all'umidità), biodegradabilità (nel caso di matrici biodegradabili) rispetto ai corrispondenti polimeri vergini e ai compositi tradizionali. Ciò è stato appurato per la prima volta da Kojima e sui collaboratori [9] per nanocompositi Nylon-argilla ottenuti nei laboratori di ricerca della Toyota.

Le buone prestazioni dei nanocompositi polimerici contenenti nanocariche lamellari offrono una concreta alternativa all'uso di rinforzanti come le fibre di vetro che rendono impossibile riciclare il materiale plastico per la stessa applicazione in quanto vengono danneggiate nei processi di riciclo.

La resistenza alla combustione, dovuta alla formazione di una barriera protettiva di tipo ceramico formata dall'avvicinamento delle lamelle sulla superficie esterna del nanocomposito [8], rende possibile l'applicazione di questi materiali come ritardanti di fiamma privi di alogeni.

Per le loro proprietà di barriera a gas e vapori organici i nanocompositi polimero/fillosilicato sono utilizzati per imballaggi alimentari, sia flessibili che rigidi. L'ulteriore miglioramento delle proprietà barriera dovrebbe consentire l'uso di tali nanocompositi per aumentare considerevolmente la durata di molti tipi di alimenti.

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 44*) 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.

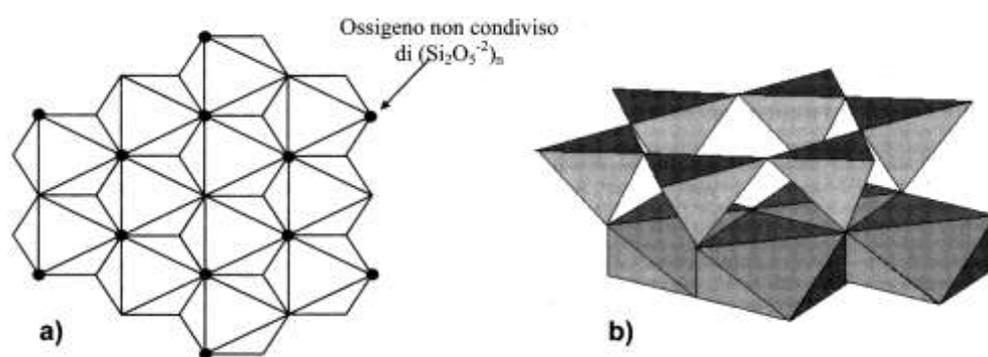


Figura 4 – Struttura della montmorillonite.

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa 1 nm e le dimensioni laterali possono variare da 300 Å a diversi μm 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 nanocomposito 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 reattivi. 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 55*).

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.

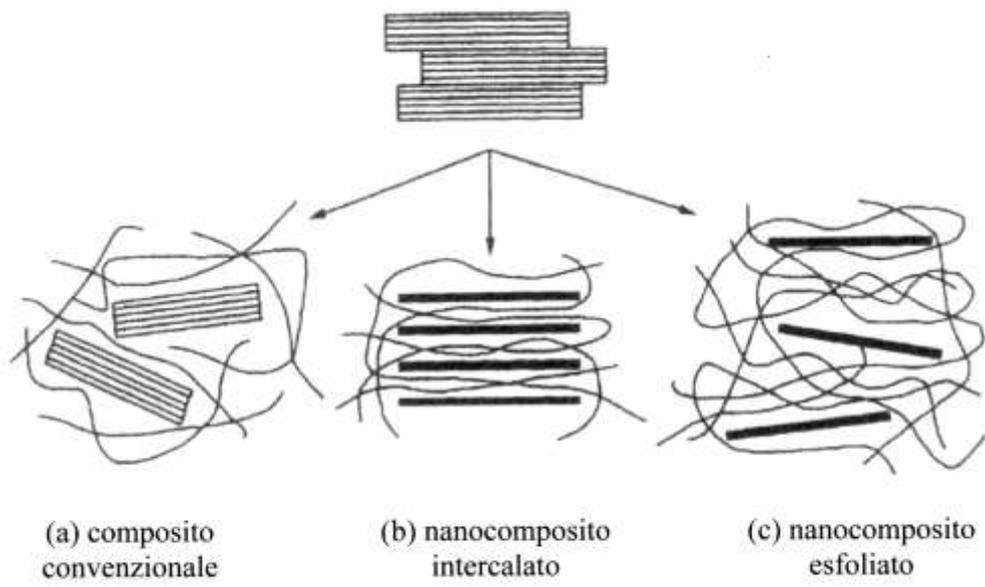


Figura 5- Interazione rinforzo (carica)/matrice.

PARTE SPERIMENTALE

Descrizione e fasi del lavoro

Lo svolgimento di questo lavoro ha previsto la preparazione e lo studio di diverse formulazioni di nanocomposito polimerico costituito da una matrice di Poli-Acido lattico (PLA) con l'aggiunta di Poli- ϵ -caprolattone (PCL) come agente compatibilizzante e tenacizzante, e di nanocariche di montmorillonite organomodificata (o-MMT).

È stata utilizzata la tecnica della miscelazione in fuso (*melt blending*) con un miscelatore discontinuo. Esso è stato preferito ad un estrusore in modo da poter svolgere le prove in tempi più brevi, selezionando in questa fase preliminare la nanocarica e le formulazioni più adatte, e in modo da poter contenere allo stesso tempo le quantità di materiale usato. Ciò nonostante si mantiene una buona corrispondenza tra il processo in scala di laboratorio e quello che viene normalmente seguito a livello industriale dalle aziende che trasformano le materie plastiche.

Si è investigato il ruolo della carica nella modifica delle proprietà meccaniche, reologiche e di barriera all'anidride carbonica del PLA. Si sono effettuate delle analisi mediante diffrazione ai raggi X per studiare la dispersione della carica nella matrice polimerica e il suo contributo al grado di cristallizzazione.

Dopo le prime prove si è scelto di proseguire con il confronto tra entrambe le nanocariche (Nanomer® I.34-TCN e Nanomer® I.44P), malgrado la prima evidenziasse dei problemi di dispersione nella matrice polimerica nella fase di mescolamento. Tale scelta è stata compiuta con la consapevolezza che questo stadio del progetto privilegiava il confronto tra due nanocariche, quindi si è proseguito nella caratterizzazione di tutti i materiali riservando ad una fase successiva la risoluzione di problemi ritenuti dipendenti dal solo processo (in particolare, completata questa fase di confronto preliminare, si sostituirà il mescolatore con un estrusore, cercando così di risolvere i problemi di dispersione grazie ai maggiori sforzi di taglio che quello strumento è in grado di imprimere al composito polimerico).

Materiali impiegati – Polimeri e nanocariche

MATRICE

Per la matrice del nanocomposito impiegato in questo lavoro è stato preso in considerazione il grado PLA 4032D, prodotto dalla NatureWorks®LLC., adatto alla produzione di film con orientazione biassiale e del quale si riportano le principali caratteristiche nella tabella 1. I film prodotti posseggono eccellenti proprietà ottiche, buona lavorabilità meccanica, eccellenti piegabilità e tenuta della piega, resistenza a grasso e olio e capacità di barriera contro gli odori. Queste caratteristiche rendono i film di PLA 4032D adatti per: laminazioni, film stampati con temperature di curing superiori, applicazioni per il packaging in generale. Sono state svolte con successo prove di filmatura in bolla del grado di PLA scelto (*figura 6*).



fig. 6 – test filmatura in bolla PLA 4032D

Si riportano alcune tra le principali caratteristiche del PLA 4032D [10] nella *tabella 1*

tabella 1 - Caratteristiche NatureWorks® PLA 4032D.

Proprietà	Valore tipico
Densità [g/cm ³]	1,24
Dimensione Pellets [mm]	3 – 4
Peso molecolare medio [uma]	> 100.000
Temperatura di fusione [°C]	160
Temperatura di transizione vetrosa [°C]	55-62

COMPATIBILIZZANTE-TENACIZZANTE

Come agente compatibilizzante nei confronti delle nanocariche e tenacizzante per la matrice di PLA è stato utilizzato del Policaprolattone CAPA® FB100 prodotto dalla Perstorp (UK), di seguito denominato “PCL”. Esso è un grado adatto alla filmatura in bolla, in accordo con la tipologia di PLA scelta.

Si riportano alcune sue caratteristiche, come dichiarato nella scheda tecnica fornita [11]

Tabella 2 - 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

NANOCARICHE

Le due nanocariche utilizzate sono la Nanomer® I.34-TCN e la Nanomer® I.44P.

Tabella 3 - 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

Tipologia di nanocariche.

Le montmorilloniti organo-modificate sono la classe di nanocariche che, introdotte nella matrice polimerica, forniscono i migliori risultati dal punto di vista della riduzione della permeabilità ai gas. Nell'ottica dell'individuazione della nanocarica più performante il criterio di selezione si basa sulla natura chimica della modifica superficiale. La sensibile riduzione di permeabilità riscontrata nei sistemi nanocompositi a base di policaprolattone ottenuti mediante l'aggiunta di montmorillonite modificata superficialmente con metil diidrossietil ammonio (Nanomer® I.34-TCN) permette di identificare in questa nanocarica una potenziale candidata per il raggiungimento dei migliori risultati. Al fine di non escludere altre tipologie di modifica superficiale basandosi unicamente su una valutazione teorica dell'affinità chimica tra la modifica superficiale e la matrice polimerica, è stato deciso di studiare l'effetto anche di una montmorillonite modificata con dimetil dialchil ammonio cloruro. Nello specifico è stata utilizzata la nanocarica denominata Nanomer® I.44P, una montmorillonite ad elevata purezza contenente circa il 35-45% di organo-modifica.

Questo tipo di organo-modifica risulta in genere maggiormente compatibile con polimeri che presentano una polarità ridotta o assente del tutto come nel caso delle poliolefine.

ANTIOSSIDANTI

In tutte le formulazioni sono stati aggiunti degli antiossidanti (Irganox 1010 Irgafos 168) per proteggere il materiale dai fenomeni di degradazione termo-ossidativa.

Tabella 4 - Proprietà degli antiossidanti Irganox 1010 e Irgafos 168.

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

Strumenti e procedure per la preparazione e la caratterizzazione dei campioni

Preparazione dei formulati polimerici nanocompositi

ESSICCAZIONE

Prima della miscelazione i materiali da utilizzare sono stati essiccati in un evaporatore rotante STRIKE 102 prodotto da Steroglass S.R.L. (Perugia, Italy).



fig. 7- Evaporatore rotante STRIKE 102 di Steroglass utilizzato per essiccare i materiali

Il PLA, polimero particolarmente igroscopico, è stato essiccato a vuoto per 4 ore a 80 °C per evitare l'idrolisi delle macromolecole; il PCL è stato essiccato a 45 °C nel vuoto per 4 ore. La nanocarica invece è stata essiccata per 4 ore a 80°C.

MISCELAZIONE

Per la preparazione dei diversi formulati polimerici ci si è serviti di un miscelatore bivite Brabender Plastograph EC.

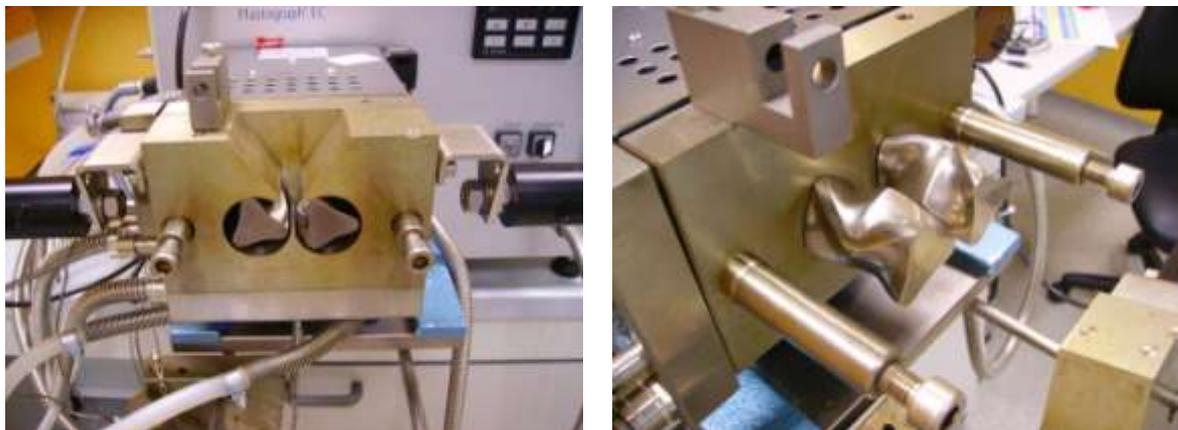


fig. 8 - Mescolatore discontinuo: sezione della camera di miscelazione e rotori controrrotanti

Esso dispone di una camera di miscelazione di 55 cm³, di un motore da 3 kW, di un misuratore di coppia e di un modulatore di velocità dei rotori, variabile tra 1 rpm e 150 rpm. La camera di miscelazione consiste in una cavità dentro un blocco metallico. Al suo interno sono ospitati due rotori controrrotanti in acciaio. La camera e le due pareti che la chiudono sono riscaldate da resistenze elettriche e la temperatura, misurata da termocoppie, delle quali una all'interno della camera, è poi controllata anche per mezzo di soffi di aria compressa.

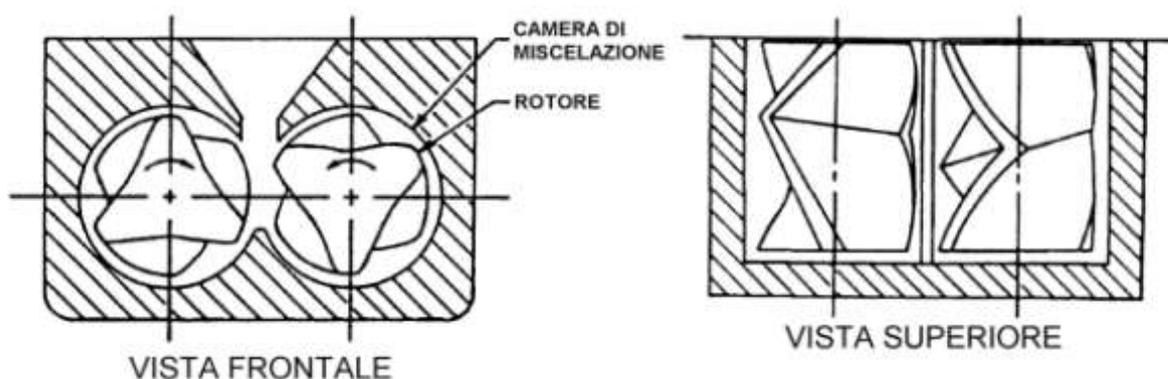


Fig. 9 - Camera di miscelazione del mescolatore Brabender Plastograph EC

I materiali vengono inseriti dall'alto nella camera attraverso una tramoggia; qui vengono riscaldati e subiscono gli sforzi di taglio applicati dai due rotori, il cui particolare design determina il mescolamento del fuso. I parametri di funzionamento e la programmata dei

giri-rotore possono essere regolati direttamente sul macchinario o tramite un computer, attraverso il quale è possibile controllare l'andamento delle curve di temperatura e del momento torcente. Un esempio di curva è mostrato in *figura 10*.

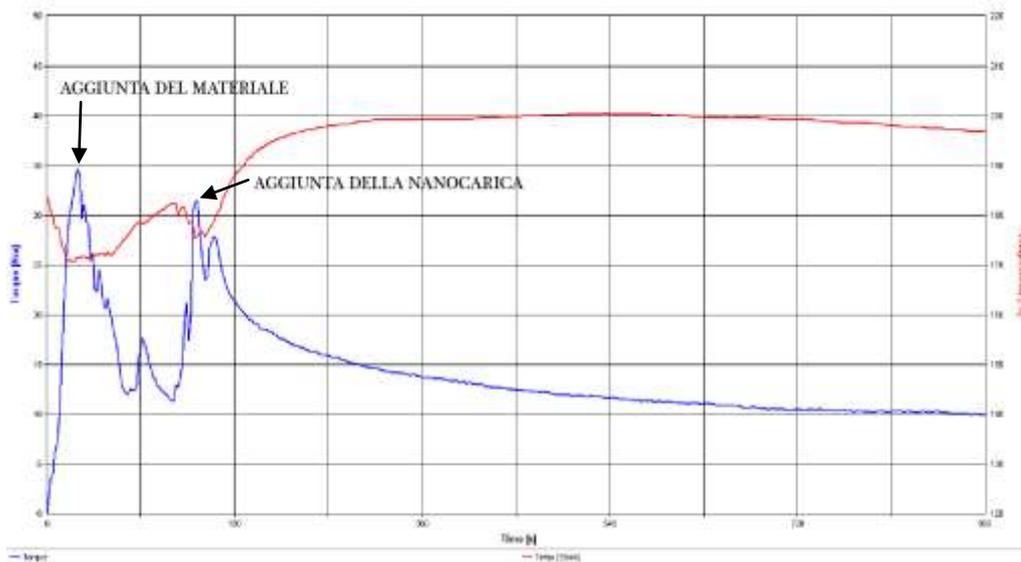


fig. 10 - Tipico andamento del momento torcente (blu) per la preparazione di sistemi polimerici nanocompositi tramite miscelazione nel fuso

Per produrre tutte le formulazioni si è utilizzata la seguente programmata per il numero di giri-rotore (*rpm*):

- temperatura 190 °C,
- 30 rpm per i primi 2,5 minuti,
- 80 rpm per i successivi 12,5 minuti.

Prima dell'introduzione nel mescolatore il PLA è stato riscaldato in stufa a 100 °C per 10 minuti, per facilitarne una buona miscelazione con il PCL e l'intercalazione della nanocarica. Attraverso il mescolatore si sono prodotte le seguenti formulazioni per le analisi successive:

DENOMINAZIONE	PESO TOT. POLIMERO [g]	PCL		TIPOLOGIA NANOCARICA	N.C.	
		[%]	[g]		[%]	[g]
PLAVL	58,00	-	-	-	-	-
PLA4.PCL-1	58,00	1	0,58	-	-	-
PLA4.PCL-5	58,00	5	2,9	-	-	-
PLA4.PCL-10	58,00	10	5,8	-	-	-
PLA4.44-5	58,00	-	-	I.44P	5	3,05
PLA4.PCL-5.44-5	58,00	5	2,99	I.44P	5	3,05
PLA4.PCL-10.44-5	58,00	10	5,98	I.44P	5	3,05
PLA4.34-5	58,00	-	-	I.34-TCN	5	3,05
PLA4.PCL-5.34-5	58,00	5	2,99	I.34-TCN	5	3,05
PLA4.PCL-10.34-5	58,00	10	5,98	I.34-TCN	5	3,05

In tutte le formulazioni è stato aggiunto lo 0,2% di antiossidanti (0,2% Irganox 1010 e 0,2% Irgafox 168) per proteggere il materiale dai fenomeni di degradazione termo-ossidativa.

Preparazione dei provini

I provini per le caratterizzazioni sono stati realizzati tramite pressofusione, per la cui realizzazione ci si è serviti della pressa a piatti paralleli *P 200 E* della Collin GmbH. Essa è dotata di due piastre montate su quattro guide cilindriche. La piastra superiore è fissa mentre quella inferiore è mossa da un pistone idraulico, fino a realizzare la pressione desiderata, regolabile manualmente tramite la valvola di controllo dell'olio del pistone. Entrambe le piastre sono riscaldate tramite resistenze elettriche e raffreddate mediante un flusso di acqua proveniente dalla linea del laboratorio.

Dimensione piastre [mm]	196 x 196
Forza di compressione massima [kN]	125
Carico specifico [N/cm²]	312
Pressione idraulica massima [bar]	240
Corsa [mm]	100
Velocità di chiusura [mm/s]	2,9
Potenza calorifica [kW]	2 · 2,5
Temperatura massima piastre [°C]	300
Velocità di riscaldamento [°C/min]	20
Velocità di raffreddamento [°C/min]	50
(acqua: 4 bar, 10 °C)	



fig. 11 – Pressa Collin P 200 E

I materiali lavorati al mescolatore sono stati lasciati raffreddare e poi granulati a mano con delle cesoie per ridurli a dimensioni più adatte ad una fusione rapida ed omogenea. I granuli sono stati posizionati tra due lastre metalliche di dimensioni 110 x 110 x 3 mm,

con interposti due fogli di Teflon per consentire il distacco del provino finito, e pressati con la seguente procedura:

- Stadio di riscaldamento e compressione:
 1. Temperatura delle piastre: 190 °C
 2. Pressione applicata alle piastre: 100 bar
 3. Durata dello stadio: 4 minuti
- Stadio di raffreddamento:
 1. Temperatura iniziale delle piastre: 190 °C
 2. Temperatura finale delle piastre: 23 °C
 3. Pressione applicata alle piastre: 100 bar
 4. Durata dello stadio: 11 minuti

Con la procedura sopra descritta sono stati preparati i seguenti provini:

- Film per le prove di permeabilità, circolari, di spessore ca. 180 μm e diametro 5 cm
- Film per le prove meccaniche, di spessore ca. 180 μm , 2 x 10 mm
- Dischi per le prove reologiche, di 2 mm di spessore e 25 mm di diametro, preparati interponendo tra le maschere metalliche uno stampo di dimensioni 110 x 110 x 2 mm
- Provini quadrati di circa 3 cm di lato e 2 mm di spessore per le prove XRD
- Provini quadrati di 2 mm di spessore e 1 mm di lato ca. per le analisi termiche, ricavati tagliando a secco quelli per le prove XRD



fig. 12 – piastre e maschera per provini per il reometro

Caratterizzazione mediante diffrattometria ai raggi X (WAXRD)

Le analisi sono state condotte con il diffrattometro *Bruker AXS D8 Advance* (geometria Bragg-Brentano, radiazione CuK_α).



fig. 13 – Diffrattometro Bruker AXS D8 Advance

La diffrattometria ai raggi X ad angolo ampio (Wide Angle X Ray Diffraction, distinta dalla SAXRD che opera al di sotto di $2\theta=2^\circ$) permette di verificare l'entità dell'intercalazione e dell'esfoliazione delle nanocariche all'interno della matrice polimerica. La distanza interplanare d_{001} è determinata a partire dallo spettro di diffrazione rappresentando l'intensità di segnale, in unità arbitrarie, contro 2θ . A quel punto, sfruttando la legge di Bragg:

$$d_{00n} = n\lambda / (2\sin\theta) \quad (1)$$

dove n è un intero, θ è l'angolo d'incidenza (o di riflessione) del fascio di raggi X e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati (in questo caso, usando una radiazione CuK_α , $\lambda = 0,1540562$ nm). Per la riflessione principale, $n=1$, la relazione data dall'equazione (1) è mostrata in *figura 13*

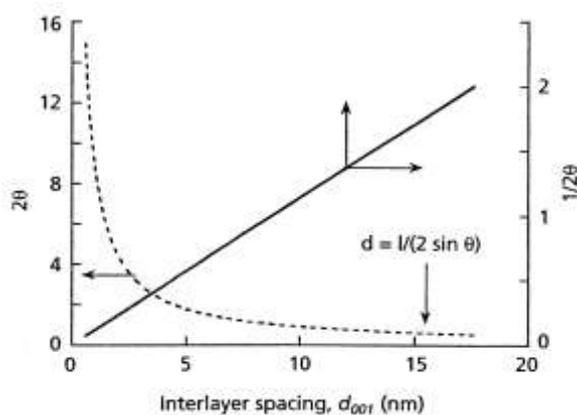


fig. 14

Nell'intervallo d'interesse per i nanocompositi polimerici a base di argilla, $2\theta=1-12^\circ$, c'è una relazione lineare tra d_{001} e $1/(2\theta)$:

$$d_{001} = 0,00112773 + 8,8253/2\theta$$

Dai profili di diffrazione ai raggi X si possono ricavare inoltre delle informazioni sulla cristallinità del materiale, sebbene ad oggi per questo scopo sia preferita l'analisi DSC.

Dall'equazione di Scherrer

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{4\beta \sin\theta} \quad [nm]$$

(dove K è il fattore di forma di Scherrer; λ è la lunghezza d'onda dei raggi X; θ è l'angolo di Bragg; $\beta = \beta_0 + b_0$ dove B è metà larghezza della riga nel profilo della misura e b_0 l'allargamento dovuto allo strumento), si può ricavare la dimensione dei cristalliti perpendicolare al piano (hkl). In questo lavoro si è fatto ricorso a questo tipo di informazioni solo a livello qualitativo e per confronto.

Proprietà barriera

Per le misure della permeabilità a CO_2 è stato utilizzato lo strumento MultiPerm prodotto da ExtraSolution.



Figura 15 - MultiPerm di ExtraSolution per misure di permeabilità a CO_2 di film sottili



Sono stati utilizzati i film polimerici ottenuti con la pressa a piatti paralleli, tagliati a forma di dischi circolari di diametro 5 cm per essere adattati alla camera di misurazione dello strumento. I dischi

Fig. 16 – Camera di misurazione del permeabilmetro MultiPerm hanno spessori compresi tra 165 e 190 μm .

Lo strumento permette di effettuare analisi di permeabilità all'ossigeno o all'anidride carbonica. Esso è composto da due semicelle, tra le quali viene posto il campione che va quindi a costituire un setto separatore tra i due volumi, come si osserva in figura 17. Nella semicella superiore viene fatto fluire il gas di interesse che, permeando attraverso il campione, verrà raccolto dal flusso d'azoto che scorre nella semicella inferiore e rilevato da un sensore. Tutte le operazioni vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante di 25°C. Contemporaneamente viene eseguito un monitoraggio dell'umidità relativa presente nella camera di prova, mantenuta costante, dei flussi e della pressione atmosferica.

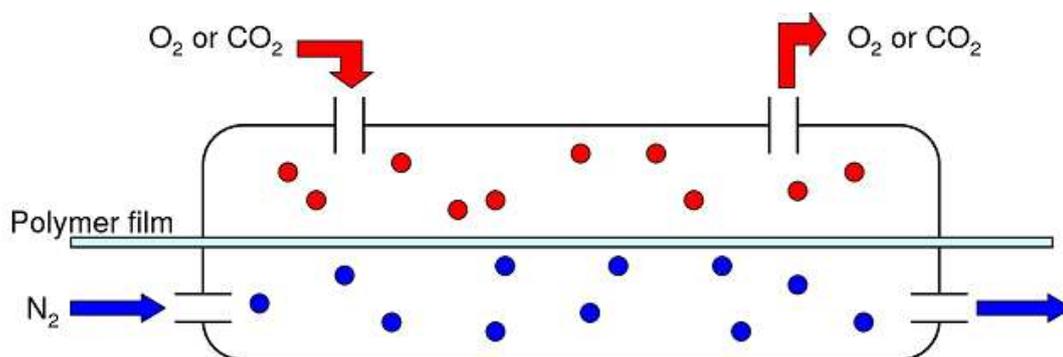


Figura 17 - Schema funzionamento MultiPerm di ExtraSolution

Dalla prova si ottiene la velocità di trasmissione GTR (Gas Transmission Rate): la quantità di gas che attraversa una superficie unitaria di dato spessore e sotto una data differenza di pressione parziale (che nel nostro caso è unitaria), nell'unità di tempo. Dalla velocità di trasmissione, moltiplicandola per lo spessore e dividendola per la differenza

di pressione parziale, si ottiene la costante di permeabilità KP (2), ovvero la quantità di permeante che attraversa uno spessore unitario, di una superficie unitaria, nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale.

—————

(2)

Proprietà meccaniche

La misura delle proprietà meccaniche delle diverse miscele realizzate è stata effettuata con un dinamometro a traversa mobile Insight MTS.



fig. 18 - Dinamometro a traversa mobile Insight MTS

Sono state eseguite delle prove a trazione attenendosi alle indicazioni della norma ASTM D 882-02 (Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting), ricavando i valori del modulo elastico, di tensione e deformazione a snervamento e a rottura. Il provino è un film di forma rettangolare (dimensioni 20 x 100 mm) e spessore compreso tra 140 e 170 μm .

Il provino è afferrato alle estremità da due pinze appositamente progettate in modo da non alterare il valore della misura. Durante la prova la traversa superiore, mobile, si sposta verso l'alto con velocità costante, applicando così il carico al provino. La macchina misura il tempo della prova, la posizione della traversa e la forza necessaria per mantenere la velocità di avanzamento imposta, ricavando i valori dello sforzo dalle dimensioni del provino.

Caratterizzazione reologica

Le analisi sono state eseguite mediante il reometro rotazionale AR-G2 della TA Instruments, dotato di camera ETC per il controllo della temperatura e con la cosiddetta geometria di misura “piatto-piatto” con diametro di 25 mm. Tutte le analisi sono state eseguite mantenendo i campioni in un’atmosfera termostata e resa non ossidante grazie ad un flusso diretto di 10 l/h di azoto nella camera ETC.



fig. 19 – Reometro rotazionale AR-G2 della TA Instruments

La caratterizzazione reologica dei materiali prevede la determinazione dell’andamento, in funzione della frequenza di oscillazione ω , delle seguenti funzioni reologiche:

1. viscosità complessa (η^*)
2. viscosità dinamica (η')
3. modulo conservativo (G')
4. modulo dissipativo (G'')
5. angolo di sfasamento (δ)

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

- *Time sweep*: questo tipo di analisi viene condotto 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.

Per una corretta conduzione delle analisi di *Frequency Sweep* è stata determinata la regione lineare di viscoelasticità (LVR) tramite *Stress Sweep* ed è stata verificata la stabilità temporale delle proprietà reologiche del campione con una prova di *Time Sweep*.



fig. 20 – Geometrica piatto-piatto con provino in sede

La procedura è stata suddivisa nei seguenti stadi:

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

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 δ . I valori riportati sono la media dei valori registrati con tre distinti provini.

Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La Calorimetria Differenziale a Scansione è una tecnica che misura i flussi di calore e la temperatura associati a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Le informazioni ricavabili dalle analisi DSC riguardano le temperature di transizione, il grado di cristallinità, il calore specifico, e la caratteristica endotermica o esotermica delle transizioni stesse. Lo strumento funziona in base alla relazione che lega il flusso di calore dQ alla variazione di temperatura dT secondo la legge termica equivalente a quella di Ohm:

$$\text{---} \quad \text{---} \quad (3)$$

dove R è la resistenza elettrica del disco termoelettrico.

All'interno della cella di misura (*figura 25*) vengono poste due capsule portacampioni termicamente isolate tra loro e contenenti una il materiale da caratterizzare e l'altra il riferimento (in genere una capsula vuota).

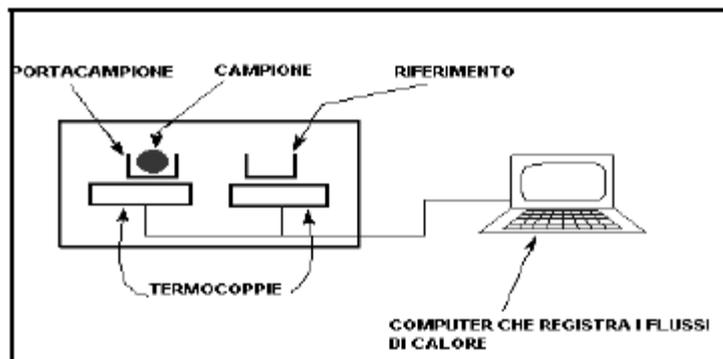


Figura 7.3 Schema di funzionamento della DSC.

fig. 21 - Schema di funzionamento della DSC.

Un computer regola i flussi di calore e fa sì che i due crogiuoli (su cui sono posizionate le due capsule portacampioni) varino la propria temperatura allo stesso modo: quando, per effetto delle transizioni che avvengono nel materiale al variare della temperatura, il crogiuolo contenente il campione genera flussi di calore endotermici o esotermici, il computer registra queste variazioni di flusso e adegua il riscaldamento al fine di mantenerlo costante rispetto al campione di riferimento.

Le prove vengono eseguite in atmosfera inerte (in flusso di azoto) al fine di evitare ogni possibilità di fenomeni ossidativi che potrebbero falsare la rilevazione dei fenomeni transitori; i campioni sono inseriti in capsule ermetiche in alluminio.

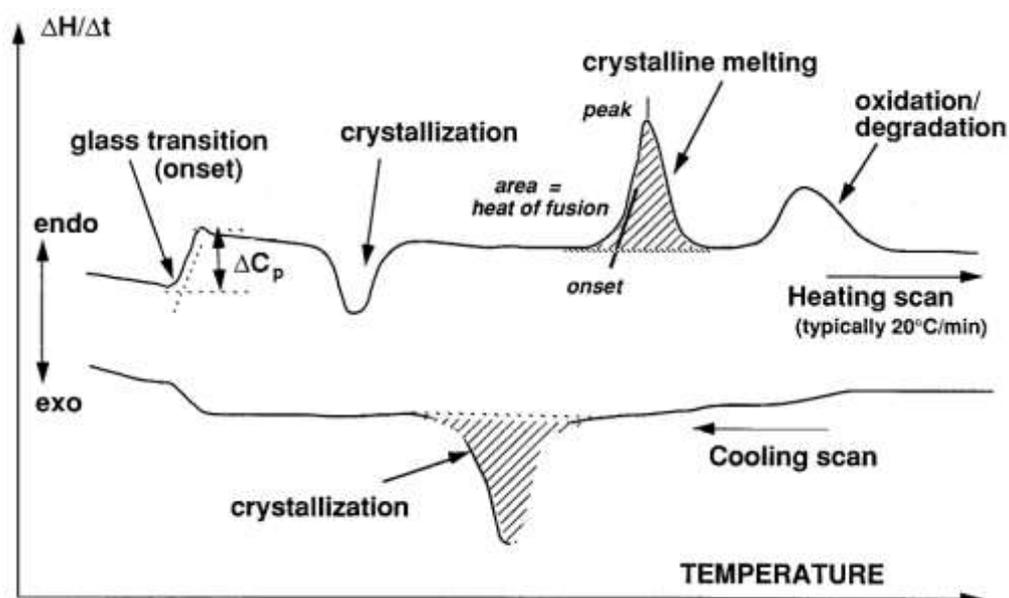


fig. 22 – esempio di grafico di un'analisi mediante DSC

Il risultato prodotto da una prova DSC è un grafico in cui viene riportata la curva del flusso di calore contro il tempo. Nelle nostre prove si è utilizzata la convenzione che mostra i fenomeni endotermici come picchi verso l'alto. La curva può essere utilizzata per calcolare le entalpie di transizione, integrando il picco corrispondente ad una determinata transizione (si dimostra che l'entalpia di transizione può essere indicata tramite l'espressione

$$(4)$$

dove ΔH è l'entalpia di transizione, k è la costante calorimetrica dello strumento ed A è l'area sottesa dalla curva. In questo lavoro la calorimetria differenziale a scansione è stata utilizzata per osservare i fenomeni di cristallizzazione e fusione. Infatti, al crescere della temperatura, un solido polimerico diventa meno viscoso grazie alla maggiore mobilità delle macromolecole. Quando la mobilità è sufficiente, esse possono assumere una disposizione ordinata: quel punto è definito come temperatura di cristallizzazione (T_c). La transizione da solido amorfo a solido cristallino è un processo esotermico e figura come un picco verso il basso nella curva DSC. All'aumentare della temperatura il campione raggiunge la sua temperatura di fusione (T_m), che corrisponde ad un picco verso l'alto. Anche la percentuale di cristallinità di un polimero può essere ricavata da un'analisi DSC, sfruttando il picco di cristallizzazione e confrontandolo con quello di fusione.

RISULTATI E ANALISI

Mediante la pressa a piatti paralleli sono stati prodotti i provini per le caratterizzazioni fisiche, meccaniche, morfologiche, termiche e reologiche.

Proprietà barriera ai gas

Dalle prove di permeabilità eseguite con il permeabilmetro si è ottenuta la GTR (Gas Transmission Rate), velocità di trasmissione dei gas attraverso il film polimerico.

Dalla formula (2), che riportiamo:

dove Δp è la differenza di pressione parziale tra le due superfici del provino (nel nostro caso unitaria) e l è lo spessore, si ottiene la costante di permeabilità KP, ovvero la quantità di permeante che attraversa uno spessore unitario, di una superficie unitaria, nell'unità di tempo, per effetto di una differenza unitaria di pressione parziale.

Tabella 5 - Costante di Permeabilità (KP) alla CO₂ dei nanocompositi e dei materiali di riferimento

CAMPIONE	KP (25 °C, 0% UR) [cm ³ *µm/(m ² *24h*bar)]	Variazione della KP rispetto a PLAVL [%]
PLAV	53640	-
PLAVL	58128	+8
PLA4.PCL-1	58740	+10
PLA4.PCL-5	58500	+9
PLA4.PCL-10	62370	+16
PLA4.44-5	63294	+18
PLA4.PCL-5.44-5	68832	+28
PLA4.PCL-10.44-5	81652	+52
PLA4.34-5	38775	-28
PLA4.PCL-5.34-5	40800	-24
PLA4.PCL-10.34-5	40960	-24

Confrontando i valori di permeabilità dei materiali PLAV e PLAVL (Tabella 5,

-A) si deduce che la lavorazione produce un sensibile peggioramento delle proprietà di barriera alla CO₂ del PLA. Le misure hanno poi confermato che all'aumentare della percentuale di PCL nel PLA si produce un sensibile incremento della permeabilità al biossido di carbonio.

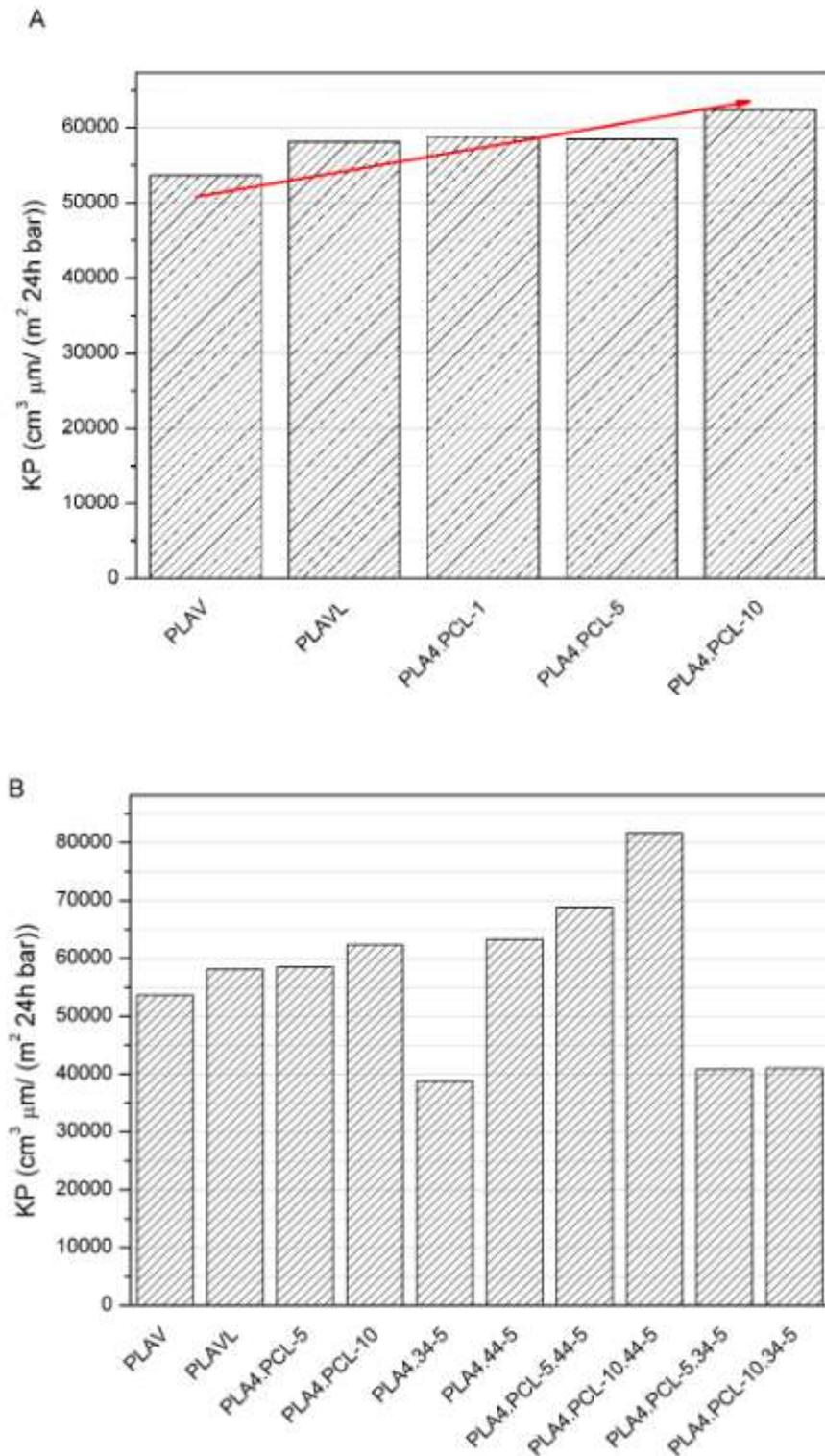


Grafico 1 – Confronto tra i valori della costante di permeabilità (KP CO₂)

Per quanto riguarda l'influenza delle nanocariche sulle proprietà di barriera, risulta evidente (Tabella 5,

-B) la difformità di comportamento delle due tipologie di nanocarica impiegata.

Infatti tutti i campioni contenenti la nanocarica Nanomer® I.44P presentano valori della costante di permeabilità sensibilmente superiori rispetto ai relativi materiali di confronto, mentre tutti i campioni contenenti la nanocarica Nanomer® I.34-TCN presentano valori della costante di permeabilità nettamente inferiori a quelli dei relativi materiali non caricati. È dunque evidente come sia da preferire l'utilizzo di quest'ultima per ottenere uno dei miglioramenti ricercati, ovvero l'aumento delle proprietà barriera all'anidride carbonica.

Proprietà meccaniche

Le misure meccaniche sono state condotte su film sottili (spessore ca. 180 μm) in accordo con la norma ASTM D882 e sono stati determinati i valori del modulo (Tab. 6) e del comportamento a snervamento ed a rottura (Tab. 7-8).

Tabella 6 - Modulo elastico E

<u>CAMPIONE</u>	<u>MODULO E [MPa]</u>		<u>Variazione rispetto a PLAV</u> [%]
	media	d.s.	
PLAV	2846	35	-
PLAVL	2810	70	-1,3
PLA4.PCL-1	2781	41	-2,3
PLA4.PCL-5	2676	52	-6,0
PLA4.PCL-10	2434	115	-14,5
PLA4.44-5	3094	27	+8,7
PLA4.PCL-5.44-5	2855	104	+0,3
PLA4.PCL-10.44-5	2847	200	0,0
PLA4.34-5	3438	40	+20,8
PLA4.PCL-5.34-5	3414	127	+20,0
PLA4.PCL-10.34-5	3031	71	+6,5

Tabella 7 - Comportamento a snervamento

<u>CAMPIONE</u>	<u>TENSIONE DI</u> <u>SNERVAMENTO</u>		<u>Variazione</u> <u>rispetto a</u> <u>PLAVL [%]</u>	<u>DEFORMAZIONE</u> <u>A SNERVAMENTO</u>		<u>Variazione</u> <u>rispetto a</u> <u>PLAVL</u> <u>[%]</u>
	<u>[MPa]</u>			<u>[%]</u>		
	media	d.s.		media	dev. st.	
PLAV	61,6	1,8	+6,8	2,98	0,20	+8,8
PLAVL	57,7	0,8	-	2,74	0,15	-
PLA4.PCL-1	57,1	4,5	-1,0	2,76	0,23	+0,7
PLA4.PCL-5	55,0	1,4	-4,7	2,73	0,16	-0,4
PLA4.PCL-10	48,1	3,6	-16,6	2,58	0,16	-5,8
PLA4.44-5	46,4	1,9	-19,6	1,88	0,13	-31,4
PLA4.PCL-5.44-5	41,4	2,5	-28,2	1,88	0,16	-31,4
PLA4.PCL-10.44-5	41,8	6,2	-27,6	1,92	0,27	-29,9
PLA4.34-5	47,1	3,6	-18,4	1,53	0,13	-44,2
PLA4.PCL-5.34-5	43,1	1,5	-25,3	1,45	0,08	-47,1
PLA4.PCL-10.34-5	37,5	1,2	-35,0	1,43	0,05	-47,8

Tabella 8 - Comportamento a rottura

<u>CAMPIONE</u>	<u>TENSIONE A</u> <u>ROTTURA [MPa]</u>		<u>Variazione</u> <u>rispetto a</u> <u>PLAVL [%]</u>	<u>DEFORMAZIONE</u> <u>A ROTTURA [%]</u>		<u>Variazione</u> <u>rispetto a</u> <u>PLAVL</u> <u>[%]</u>
	<u>[MPa]</u>			<u>[%]</u>		
	media	d.s.		media	dev. st.	
PLAV	57	2,63	0,0	3,30	0,30	+6,1
PLAVL	57	2,16	-	3,11	0,29	-
PLA4.PCL-1	54	4,77	-5,3	2,98	0,36	-4,2
PLA4.PCL-5	53	1,30	-7,0	2,87	0,22	-7,7
PLA4.PCL-10	45	4,46	-21,1	2,76	0,09	-11,3
PLA4.44-5	45	1,99	-21,1	2,05	0,16	-34,1
PLA4.PCL-5.44-5	36	2,47	-36,8	2,52	0,30	-19,0
PLA4.PCL-10.44-5	38	7,49	-33,3	2,28	0,28	-26,7
PLA4.34-5	47	3,62	-17,5	1,53	0,13	-50,8
PLA4.PCL-5.34-5	39	2,76	-31,6	1,45	0,08	-53,4
PLA4.PCL-10.34-5	33	4,58	-42,1	1,44	0,05	-53,7

Confrontando per prime le proprietà meccaniche dei campioni di PLAV e PLAVL si osserva che la lavorazione in mescolatore ne provoca un generale peggioramento (solo la tensione a rottura resta invariata, mentre il modulo elastico e, soprattutto, la tensione e la deformazione a snervamento, diminuiscono).

Introducendo il policaprolattone, all'aumentare della sua percentuale diminuisce il valore del modulo elastico dei materiali, risultato in linea con il previsto effetto plastificante del

PCL. Purtroppo non si ottiene uno dei risultati attesi, cioè la tenacizzazione del materiale di partenza: a snervamento e soprattutto a rottura l'allungamento dei campioni rispetto al PLAVL diminuisce (a rottura: -7,7% con il 5% di PCL, -11,3% con il 10% di PCL).

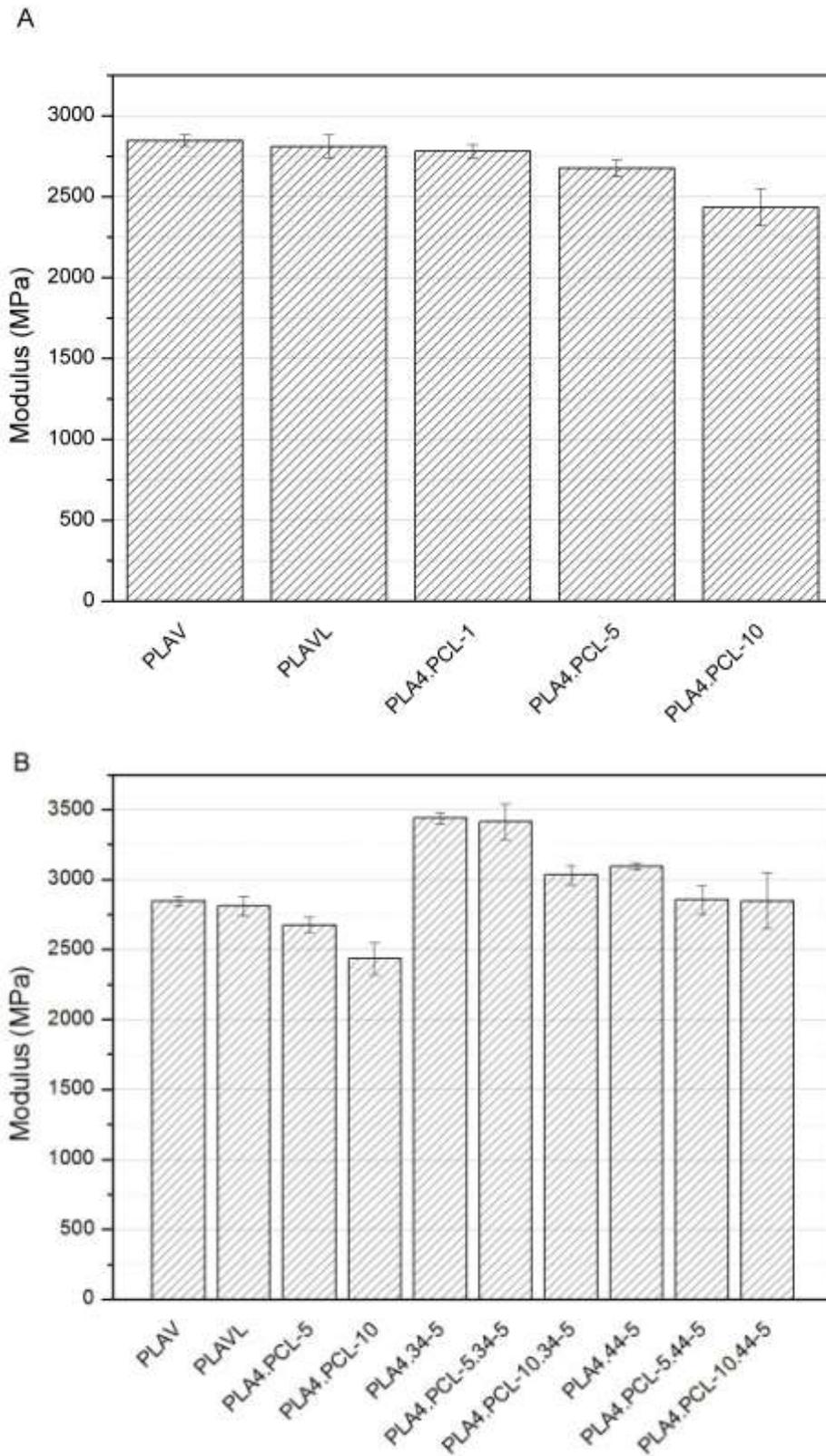


Gráfico 2 - Confronto tra i valori del modulo elastico a trazione

L'introduzione delle nanocariche produce un sensibile aumento di modulo solo nei materiali che contengono la nanocarica Nanomer® I.34-TCN: +20% ca. rispetto al PLAV per PLA4.34-5 e PLA4.PCL-5.34-5. Il materiale PLA4.PCL-10.34-5 presenta invece un incremento più modesto (ca. + 6% rispetto al PLAV). Per quanto riguarda la nanocarica Nanomer® I.44P, l'aumento del modulo elastico si ha solo con il materiale PLA4.44-5, ed in misura modesta (+8,7% rispetto al PLAV).

Guardando alle altre caratteristiche meccaniche, l'aumento del modulo elastico determinato dall'introduzione delle nanocariche avviene a scapito di una minore deformazione sia a snervamento sia a rottura. Questo è un comportamento che si prevedeva, mentre, come detto sopra, l'introduzione del PCL non dà la ricercata tenacizzazione del materiale. Ciò è evidente soprattutto nelle formulazioni contenenti la nanocarica Nanomer® I.34-TCN e il PCL (PLA4.PCL-5.34-5 e PLA4.PCL-10.34-5), dove la deformazione a snervamento e a rottura è sempre minore rispetto al campione di solo PLA e nanocarica (PLA4.34-5).

In conclusione dalle prove meccaniche a trazione si evince il conseguimento, attraverso l'aggiunta al polimero vergine di una modesta percentuale di montmorillonite organomodificata, di uno dei miglioramenti ricercati, ovvero l'aumento del modulo elastico E. A tal fine, dal confronto tra le due nanocariche prese in considerazione in questo lavoro, è evidente una maggiore efficacia della Nanomer® I.34-TCN rispetto alla Nanomer® I.44P.

Un altro fatto rilevante è la scarsa efficacia dell'utilizzo di poli-ε-caprolattone come agente tenacizzante, almeno nelle percentuali qui utilizzate.

Caratterizzazione reologica

Determinazione delle funzioni G' , G'' , η' e δ mediante Frequency Sweep

Mediante l'analisi Frequency sweep sono stati registrati gli andamenti per le diverse miscele del modulo conservativo G' , del modulo dissipativo G'' , della viscosità dinamica η' e dell'angolo di sfasamento δ in funzione della frequenza.

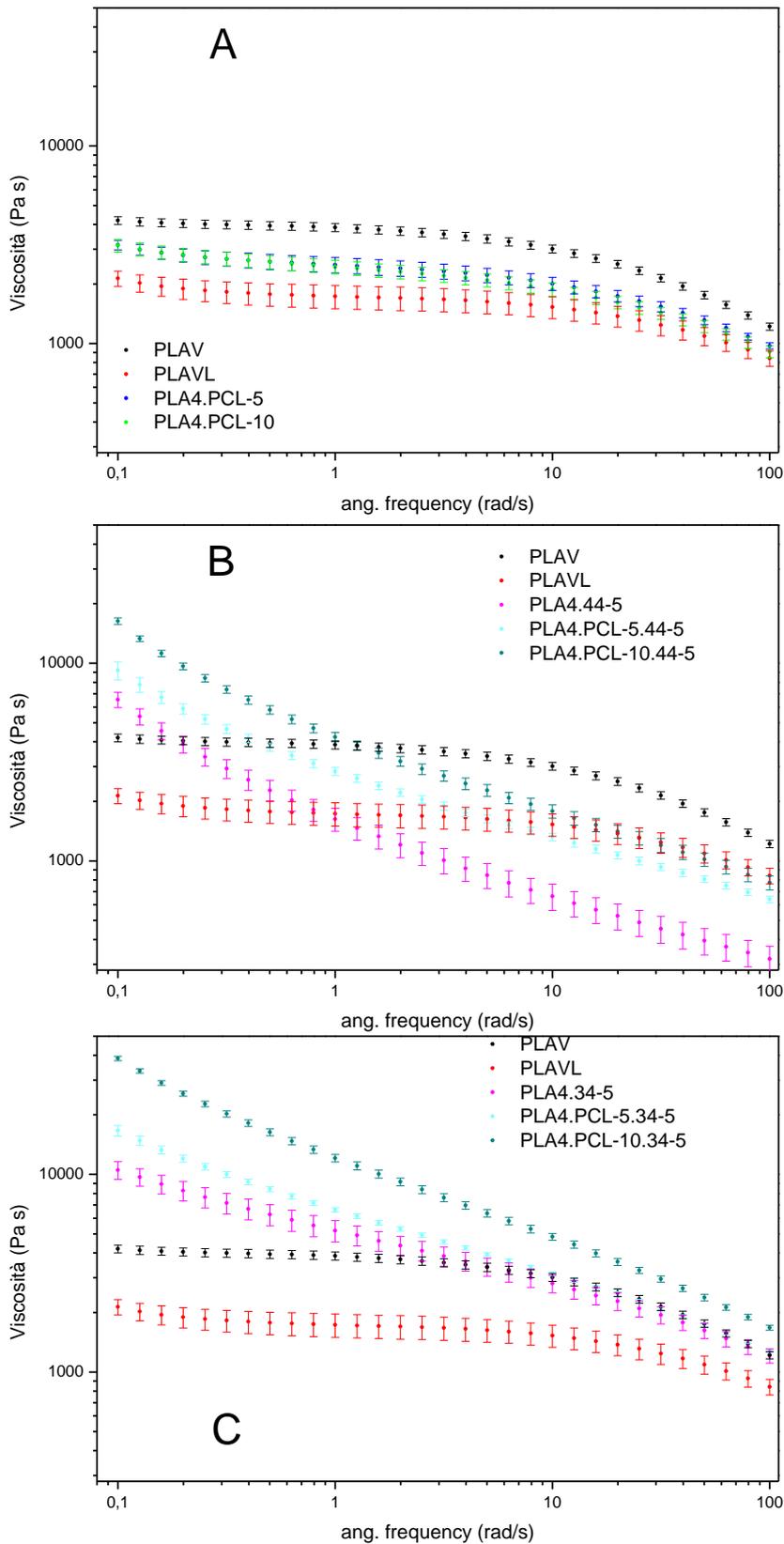


Grafico 3 – A,B,C - viscosità

Osservando le curve che descrivono l'andamento della viscosità dinamica in funzione della frequenza angolare riportate nel Grafico 3-A si constata che il PLA processato (PLAVL) presenta una viscosità sensibilmente inferiore a quella del polimero vergine non lavorato (PLAV) e che l'introduzione del PCL comporta un aumento della viscosità del sistema. La diminuzione di viscosità rilevata a carico del PLA è in linea con le osservazioni precedentemente svolte per spiegare la differenza di comportamento termico rilevato tra i campioni PLAV e PLAVL; in particolare si possono ipotizzare fenomeni di rottura delle catene macromolecolari imputabili al processo di lavorazione, con un conseguente aumento di macromolecole a basso peso molecolare, più mobili, che fanno diminuire la viscosità del materiale.

Per quanto riguarda l'influenza delle nanocariche sul comportamento reologico dei materiali realizzati è stato osservato un comportamento diverso dei materiali in base alla tipologia di nanocarica presente. Infatti nei materiali contenenti la nanocarica Nanomer® I.34-TCN si assiste ad una variazione del comportamento reologico, rispetto al PLA vergine, coerente con il comportamento riportato in letteratura per questi sistemi [2]. In questi materiali l'aggiunta di nanocarica comporta la scomparsa del plateau newtoniano alle basse frequenze angolari ($\omega=0.1\div 1$ rad/s) mentre alle alte frequenze ($\omega=10\div 100$ rad/s) il comportamento dei nanocompositi è sostanzialmente simile a quello della matrice pura (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**B). Nel caso dell'aggiunta della nanocarica Nanomer® I.44P si verifica che, in assenza di PCL, la viscosità alle alte frequenze angolari risulta sensibilmente inferiore a quella polimero vergine, sia lavorato sia non lavorato. Questo fenomeno potrebbe denunciare una limitata interazione tra matrice polimerica e nanocarica che a certi valori di frequenza angolare agisce come un lubrificante interno del polimero. Con l'aggiunta di PCL la viscosità, in questo intervallo di frequenza angolare, tende a salire attestandosi comunque su valori inferiori della viscosità del PLA non lavorato.

Confronto tra i campioni di PLA e i blend PLA+PCL

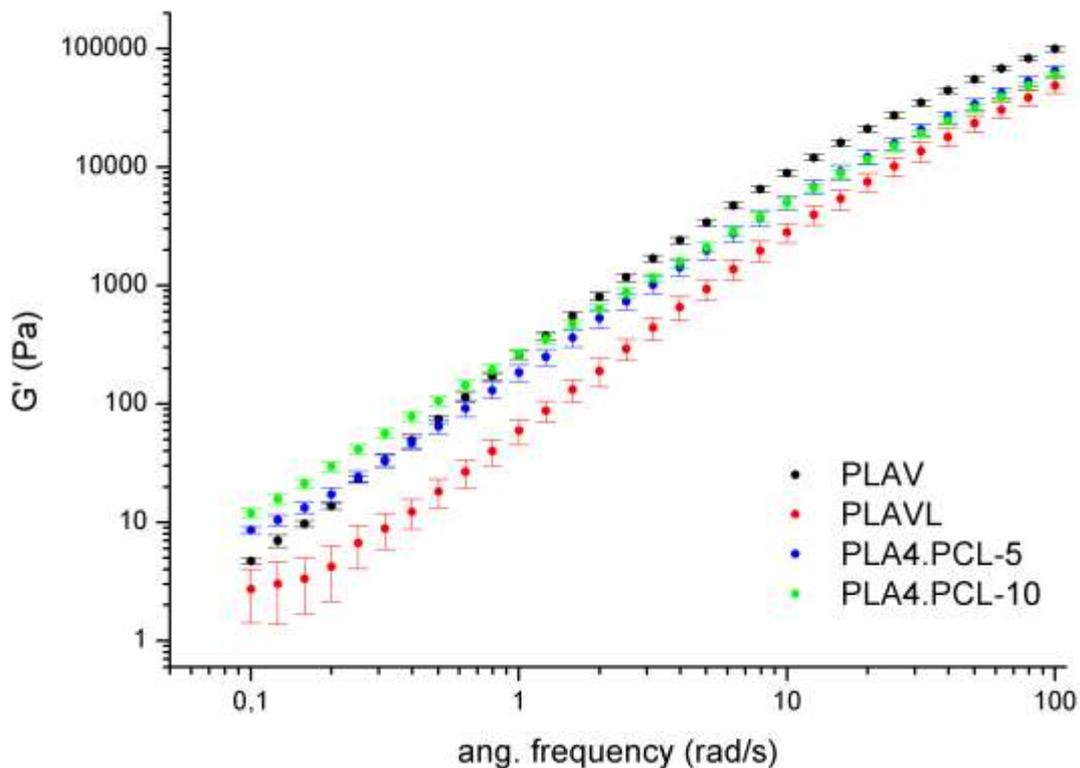


Grafico 4 – Frequency Sweep Test, G'

Analizzando l'andamento del modulo conservativo G' si nota innanzitutto che dopo il passaggio nel mescolatore (confronto tra PLAV e PLAVL) esso diminuisce di circa un fattore 4 in maniera abbastanza indipendente dalla frequenza fino a quelle alte, dove la diminuzione si fa minore.

Con l'introduzione del PCL, alle basse frequenze si assiste ad un discreto innalzamento di G' (fattore circa 5 con il 10% di PCL), mentre a quelle alte la differenza con il PLAVL diventa molto più piccola. In generale il PCL determina una diminuzione di pendenza (in senso assoluto) della curva di G' , tanto maggiore quanto più alta è la sua percentuale all'interno della formulazione, al punto che le curve corrispondenti al 5% e al 10% si intersecano e i valori di G' alle alte frequenze per il PLA4.PCL-10 sono inferiori rispetto a quelli del PLA4.PCL-5.

Per quanto riguarda il modulo dissipativo G'' :

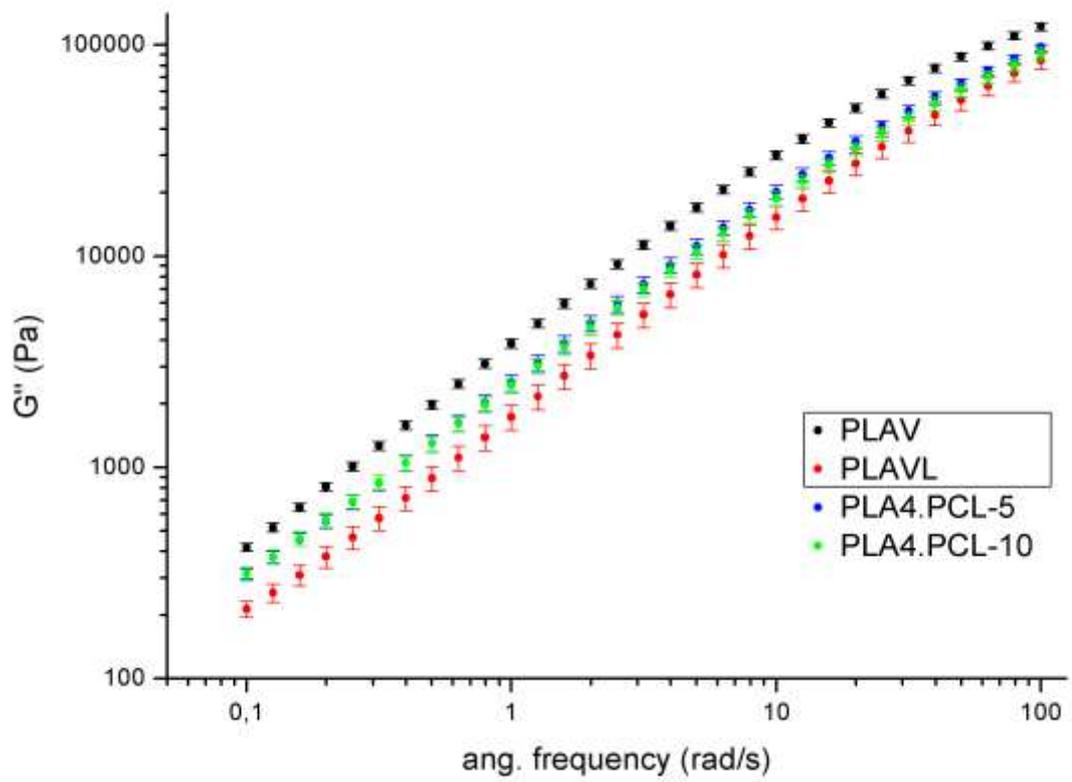


Grafico 5 – Frequency Sweep Test , G''

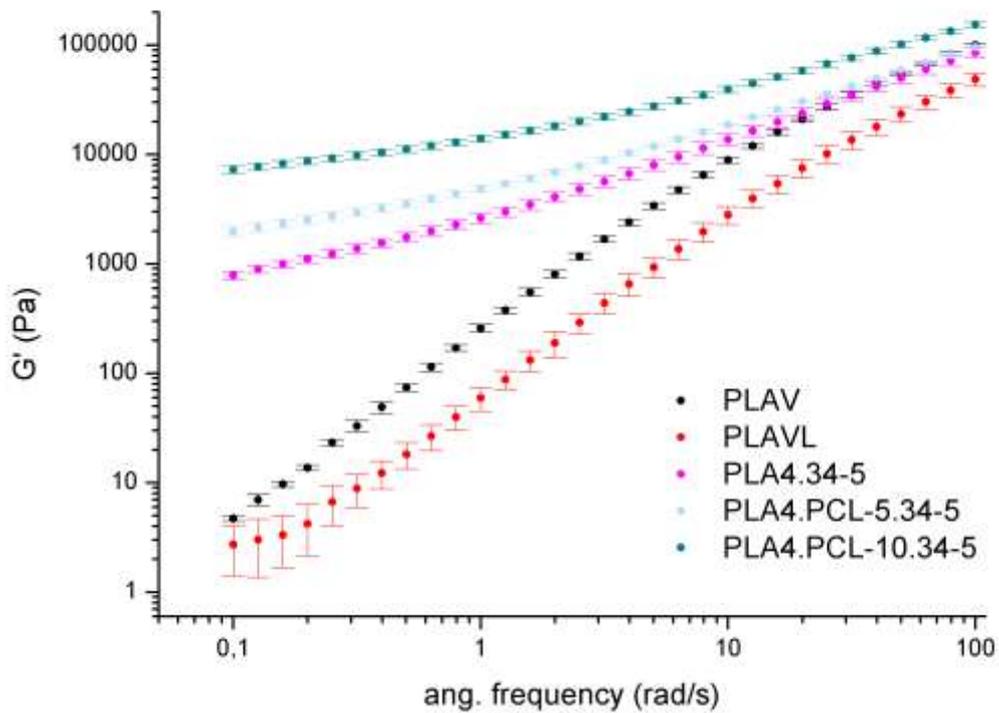


Grafico 6

Il comportamento che si osserva è lo stesso di quello del modulo conservativo, con variazioni più contenute sia per lo spostamento parallelo delle curve sia per la loro pendenza.

Gli andamenti delle curve di δ confermano quanto precedentemente osservato.

Introduzione della nanocarica Nanomer® I.34-TCN

Come si vede dal grafico FS – G' – 2,

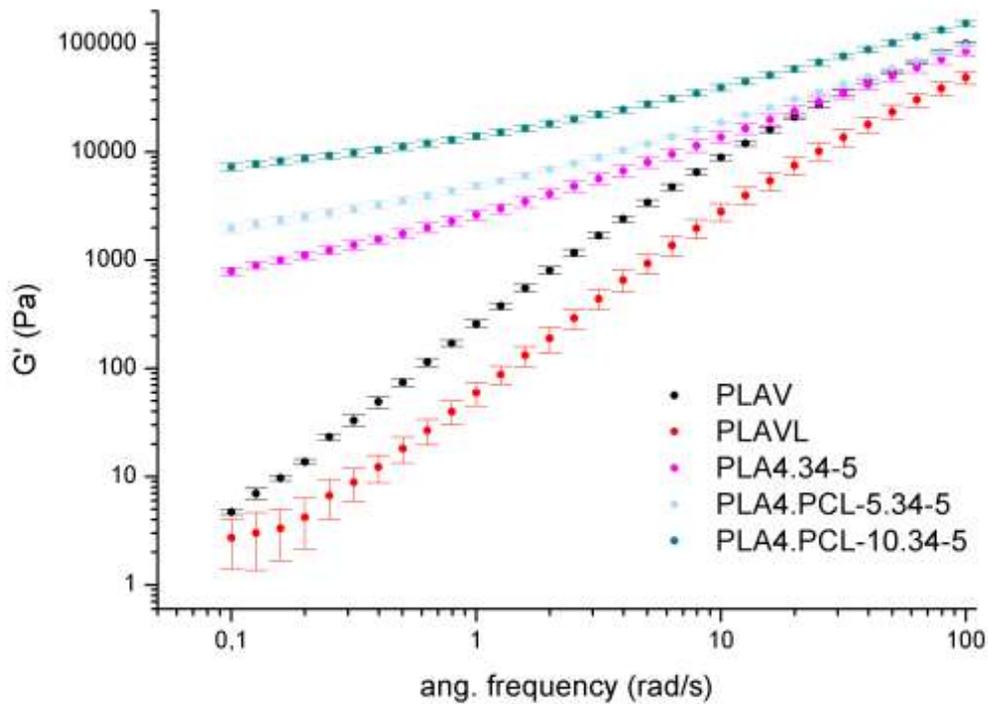


Grafico 7

l'aggiunta della nanocarica Nanomer® I.34-TCN nel PLA determina un netto aumento del modulo conservativo nella regione delle basse frequenze (2 ordini di grandezza), e con esso la pendenza della curva diminuisce (in senso assoluto). Inserendo anche il PCL il fenomeno si amplifica, fino ad arrivare ad un aumento di circa 3 ordini di grandezza per la formulazione con il 10% di PCL. Alle alte frequenze, invece, la variazione è minima.

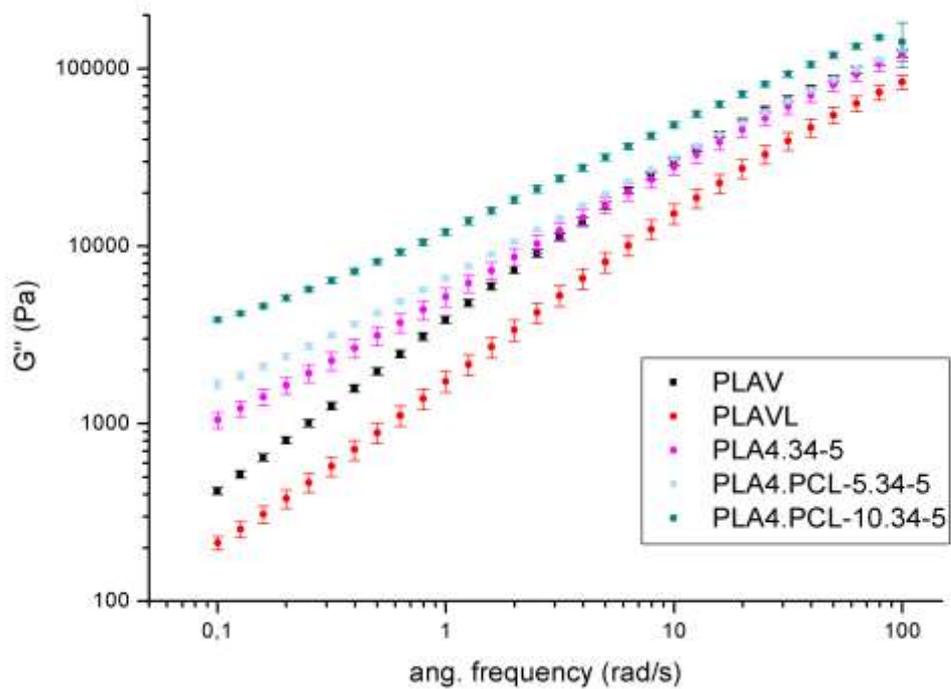


Grafico 8

L'andamento del modulo dissipativo G'' presenta lo stesso comportamento del modulo conservativo, con la differenza che le variazioni registrate sono più contenute (circa 1 ordine di grandezza alle basse frequenze).

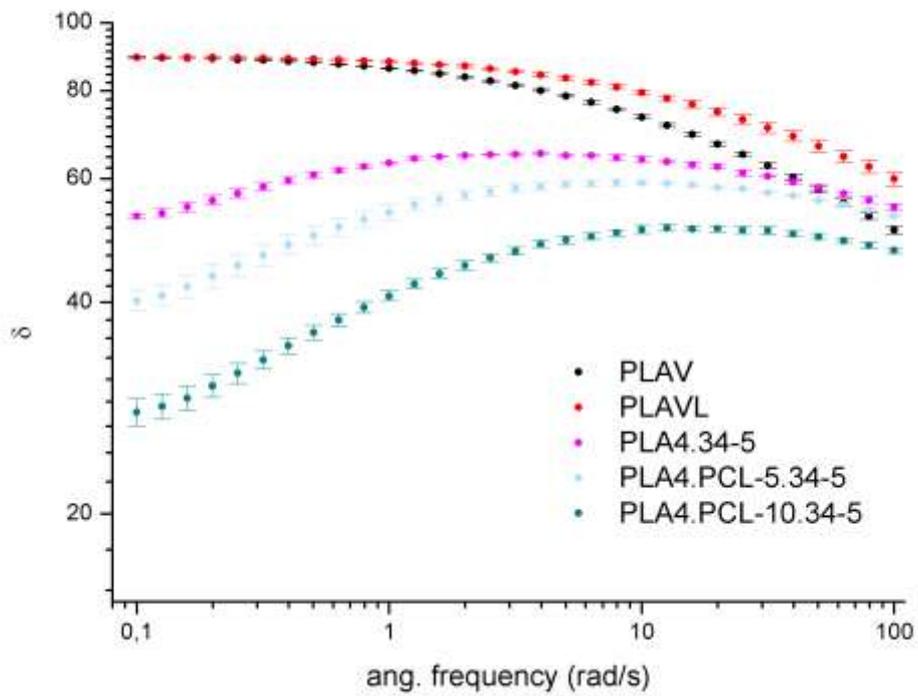


Grafico 9

Queste evidenze sperimentali sono in linea con i comportamenti riportati in letteratura per sistemi simili e sono riconducibili al passaggio apparente da un comportamento pseudo-solido ad uno pseudo-liquido.

Introduzione della nanocarica Nanomer® I.44P

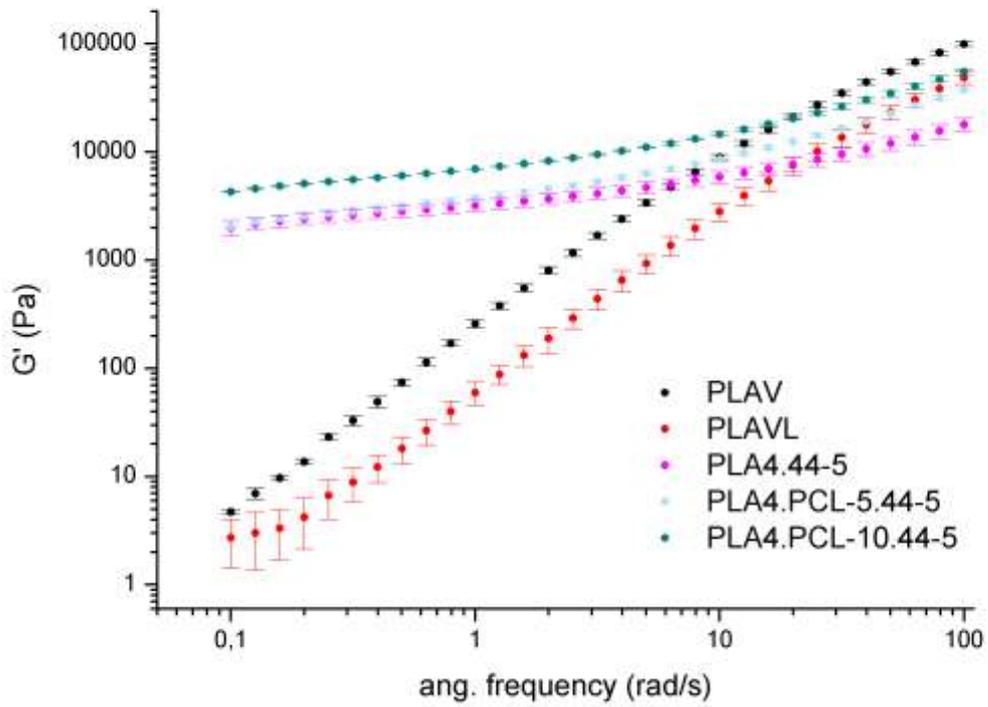


Grafico 10

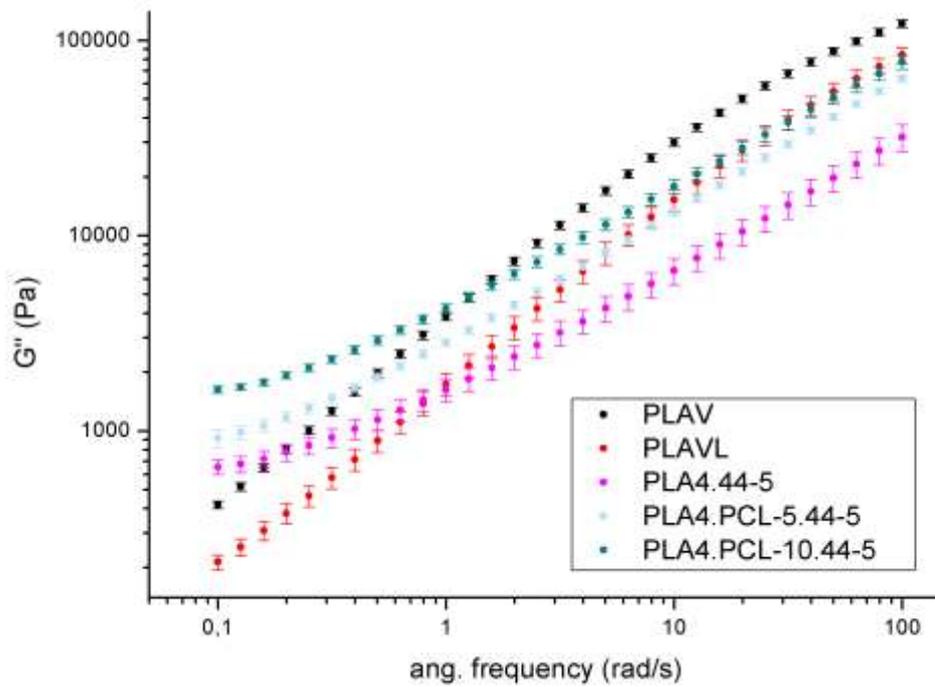


Grafico 11

Il comportamento evidenziato dalle formulazioni contenenti la nanocarica Nanomer® I.44P ricalca quello della nanocarica Nanomer® I.34-TCN nel confronto tra modulo conservativo G' e modulo dissipativo G'' ; questa volta, però, si assiste ad una diminuzione della pendenza ancora più marcata delle curve di G' , tanto che esse si incrociano e alle alte frequenze solo i valori della formulazione con il 5% di I.44P e il 10% di PCL restano superiori a quelli del PLA vergine lavorato. Lo stesso avviene per le curve di G'' : esse sono meno traslate verso l'alto e solo i valori della formulazione PLA4.PCL-10.44-5 restano superiori a quelli del PLAVL fino alle alte frequenze (per poi attestarsi su valori leggermente inferiori). Dalla curva della formulazione con l'aggiunta della sola nanocarica si evidenzia infatti la forte diminuzione di pendenza che essa causa, replicata anche in presenza dell'aggiunta del PCL, ma è molto evidente come questa variazione di inclinazione sia presente quasi esclusivamente alle frequenze più basse: già da $\omega=10$ rad/s e fino ai 100 rad/s finali di questa esperienza le curve di tutti i campioni tornano ad essere sovrapponibili.

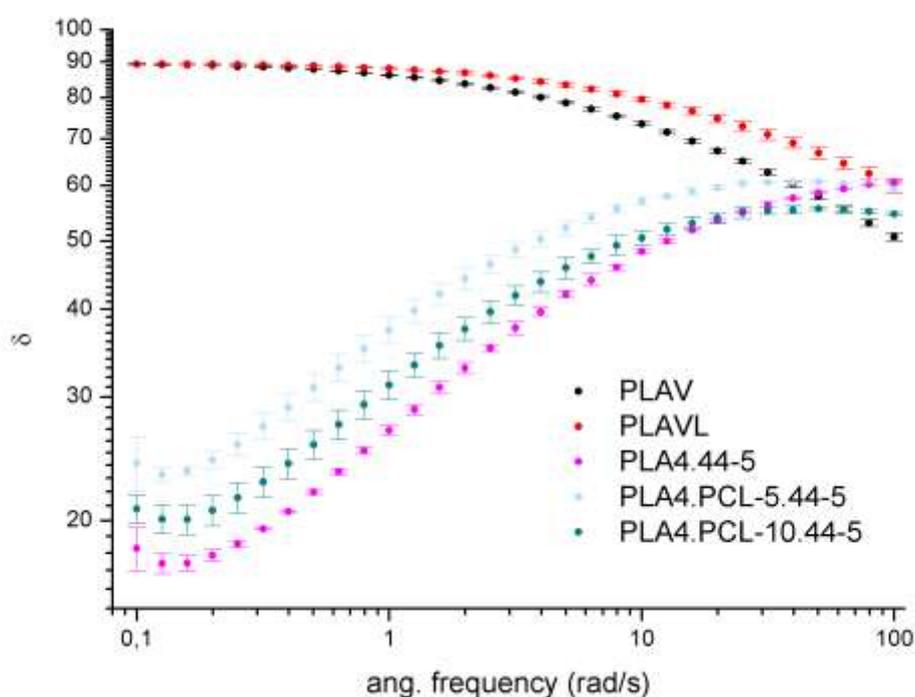


Grafico 12

Le osservazioni su G' e G'' e, di conseguenza, le curve di δ , fanno dedurre il passaggio da un comportamento liquid-like a solid-like, ancor più che nel caso della carica I.34TCN.

Analisi termica con DSC

Mediante l'analisi termica è stato possibile verificare le differenze di comportamento termico tra il polilattato vergine non lavorato (PLAV) e gli altri materiali.

Le analisi sono state condotte con lo strumento DSC7 della Perkin Elmer imponendo la seguente programmata di temperatura:

1. Primo riscaldamento da 35 °C a 200 °C alla velocità di 20 °C/min
2. Raffreddamento a 100 °C alla velocità di 10 °C/min
3. Isoterma a 100 °C per 10 min
4. Raffreddamento a 35 °C alla velocità di 10 °C/min
5. Secondo riscaldamento 35 °C a 200 °C alla velocità di 20 °C/min

In è riportata la curva calorimetrica registrata durante l'analisi del campione PLAVL.

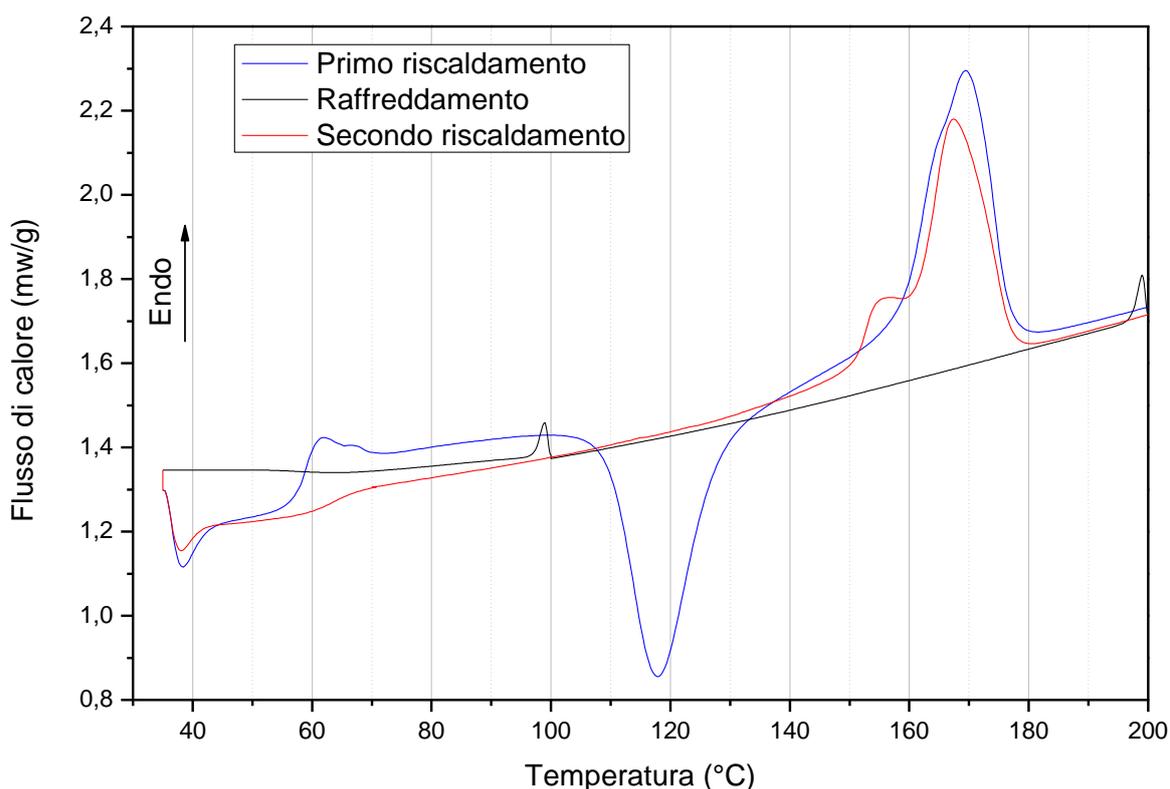


Figura 23 - Curva calorimetrica DSC del campione PLAVL

Nel primo riscaldamento si evidenzia la presenza della transizione vetrosa della fase amorfa del PLA ($T_g \approx 55\text{--}58\text{ °C}$) seguita da un intenso picco esotermico di cristallizzazione (*Cold Crystallization* T_{cc} : 118 °C). Dal confronto tra l'area di questo picco e l'area del successivo picco di fusione della fase cristallina (T_m : 169 °C),

risultando esse di dimensioni simili, è possibile dedurre che in origine il campione presentava un'esigua percentuale di fase cristallina, risultando in gran parte amorfo. Nel successivo raffreddamento viene condotta un'isoterma alla temperatura di 100 °C al fine di agevolare al massimo la cristallizzazione del campione. Infatti nel secondo riscaldamento si osserva che la transizione vetrosa risulta meno intensa, mentre non si registrano picchi attribuibili a fenomeni di *Cold Crystallization*: queste evidenze sperimentali testimoniano la riduzione della percentuale di fase amorfa a scapito della formazione della fase cristallina.

Il picco di fusione della fase cristallina presenta una spalla sinistra assente durante il primo riscaldamento: questo fenomeno può essere imputato alle diverse condizioni di cristallizzazione cui è stato sottoposto il campione, con conseguente formazione di fasi cristalline di diversa morfologia e, dunque, diversa temperatura di fusione.

Il comportamento termico appena descritto è stato manifestato anche da tutti gli altri campioni tranne che dal campione di polilattato vergine (PLAV) che mostra una scarsa tendenza alla cristallizzazione durante il primo riscaldamento. In **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**²⁴ sono riportate le curve calorimetriche dei diversi materiali relative al primo riscaldamento in quanto è risultato il più caratterizzante.

La differenza di comportamento tra PLAV e PLAVL può essere imputata al processo di lavorazione durante il quale, attraverso fenomeni di rottura delle catene macromolecolari, si produce un aumento di macromolecole a basso peso molecolare che, essendo più mobili, favoriscono la formazione dei centri di nucleazione e quindi la cristallizzazione durante la fase di riscaldamento.

Per quanto riguarda gli altri campioni non sono state rilevate differenze sostanziali nel comportamento termico rispetto al campione PLAVL. L'aggiunta di policaprolattone comporta una diminuzione della temperatura di "*Cold Crystallization*" (T_{cc} : 113 °C e T_{cc} : 111 °C, rispettivamente per i campioni contenenti il 5% e il 10% di PCL). Simile comportamento hanno mostrato i campioni contenenti le nanocariche. La presenza del picco di fusione del policaprolattone (T_m : 63 °C) a ridosso della temperatura di transizione vetrosa del PLA impedisce un'analisi degli eventuali cambiamenti manifestati dalla fase amorfa del PLA in seguito all'aggiunta del PCL e delle nanocariche.

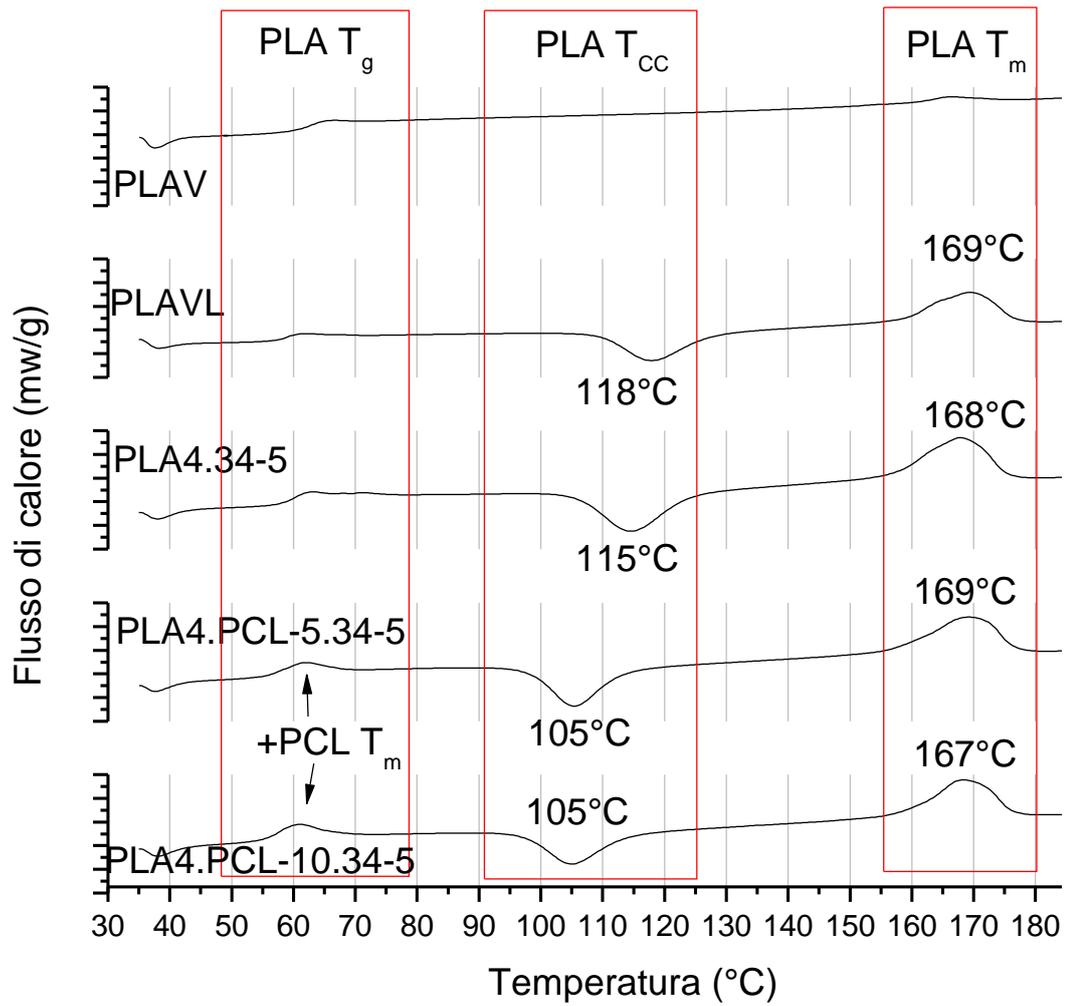


Figura 24 - Curva calorimetria DSC (primo riscaldamento): effetto dell'aggiunta delle nanocariche al PLA

Caratterizzazione mediante diffrazione ai raggi X

Le analisi di diffrazione ai raggi X hanno permesso di confermare alcune informazioni raccolte con le misure di analisi termica, in particolare la difficoltà di cristallizzazione del PLA nelle condizioni di formatura di provini (i campioni per l'analisi ai raggi X sono stati preparati utilizzando le stesse condizioni impiegate per la formatura dei provini impiegati nell'analisi termica). Le analisi sono state condotte con il diffrattometro *Bruker AXS D8 Advance* (geometria Bragg-Brentano, radiazione CuK_α) con i seguenti parametri:

- temperatura ambiente
- velocità di scansione: $1^\circ/\text{min}$
- ampiezza scansione: $2-26^\circ$ (2θ)
- dimensione passi: $0,05^\circ$

Osservando i diffrattogrammi riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**²⁵ è possibile constatare che sia il campione PLAV sia il campione PLAVL sono sostanzialmente amorfi, anche se quest'ultimo presenta un picco di diffrazione relativo alla fase cristallina leggermente più intenso. Per verificare la posizione dei picchi relativi alla fase cristallina del PLA, un campione di PLAVL è stato ricotto a 100°C per 2 ore al fine di indurlo a cristallizzare. Come si vede in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**²⁵ (PLAVL ds) nel diffrattogramma di questo campione è scomparsa la banda estesa tipica dei campioni amorfi mentre sono presenti due picchi di Bragg relativi alla fase cristallina. La posizione del picco corrispondente al piano 001 risulta leggermente inferiore ($16,4^\circ\text{C}$) a quella riportata in letteratura per il PLLA omopolimero ($17,49^\circ\text{C}$) [12]: questo fenomeno può essere dovuto al fatto che il PLA 4032D contiene anche lo stereoisomero PLDA (1,5%) con conseguente aumento del volume della cella elementare. In

Figura 26 è possibile confrontare il diffrattogramma di un campione contenente sia PLA sia PCL (PLA4.PCL-10) con i diffrattogrammi del PLA (ricotto) e del PCL (i picchi di Bragg del PCL sono in linea con i dati di letteratura [13]). Il campione del blend è costituito prevalentemente dalla fase amorfa del PLA e in misura minore da due fasi cristalline (PLA e PCL).

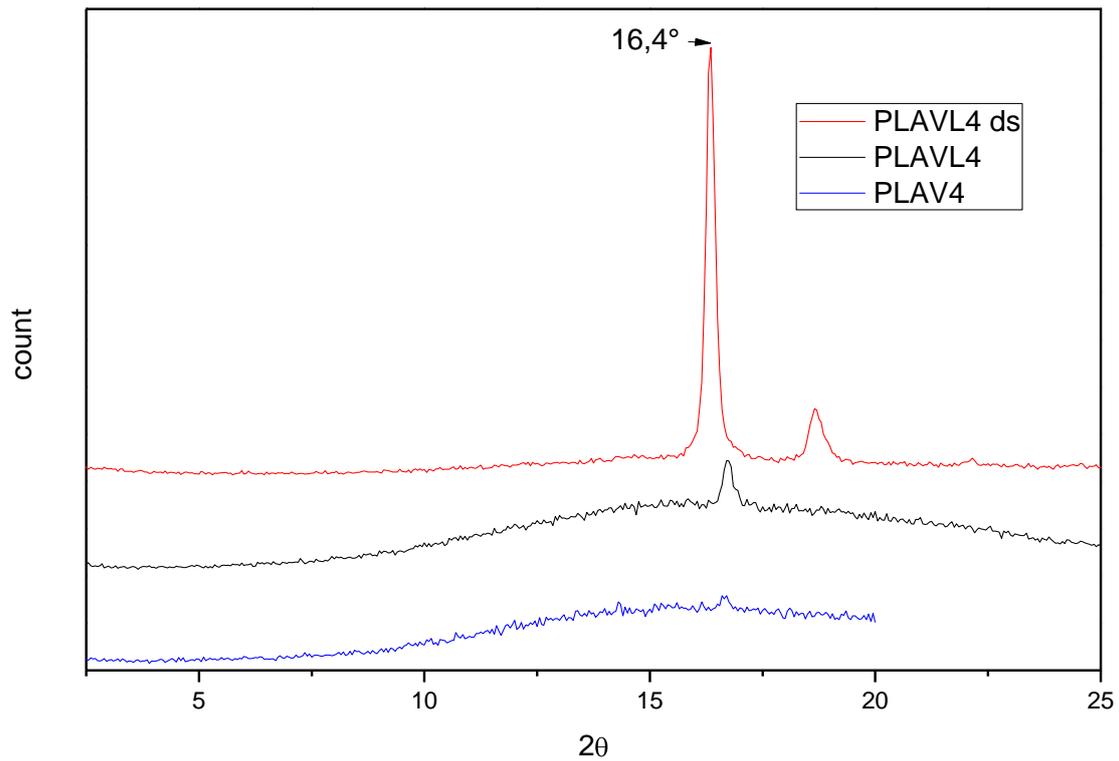


Figura 25 – WAXRD dei campioni PLAV e PLAVL e PLAVL ricotto (PLAVL ds)

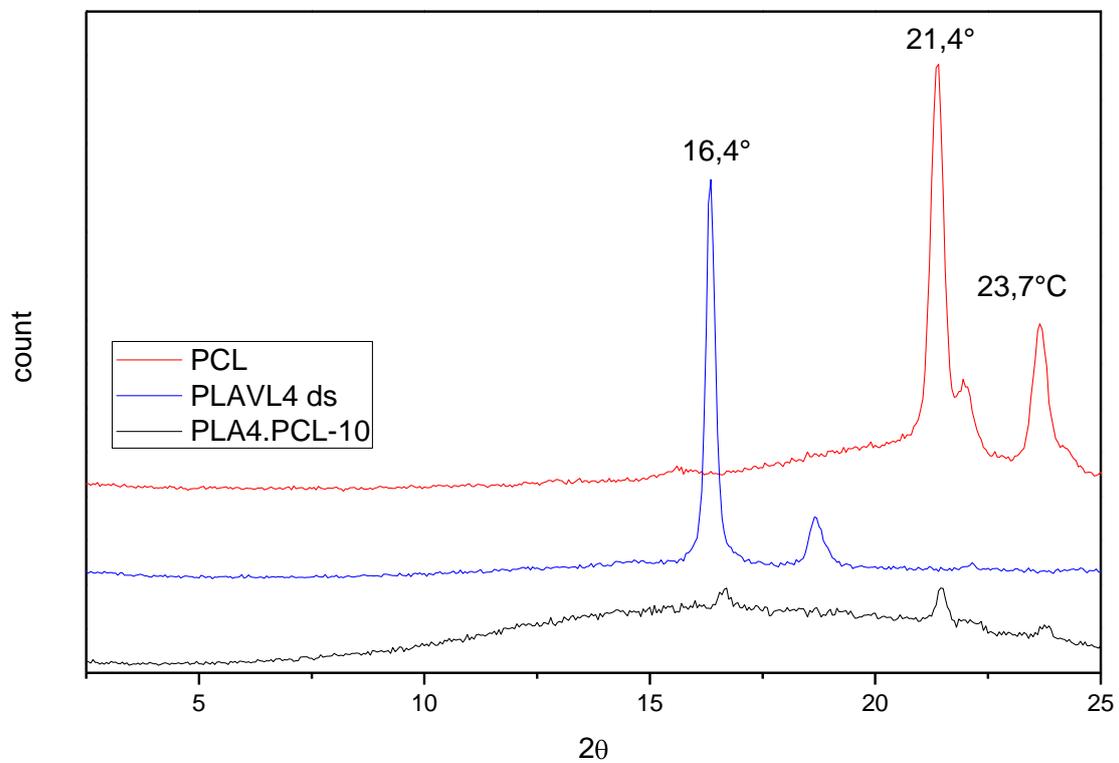


Figura 26 - WAXRD dei campioni PCL, PLAVL4 PLA.PCL-10

L'analisi ai raggi X ha inoltre permesso di verificare le variazioni a carico della struttura dei silicati a strati una volta introdotti nelle miscele polimeriche. Dai diffrattogrammi presenti in Figura 27 è evidente come l'introduzione della nanocarica nelle miscele polimeriche comporti uno spostamento del picco di Bragg (001) verso valori inferiori di 2θ , suggerendo un aumento della distanza interlamellare dei silicati a strati causata dall'intercalazione del polimero tra gli strati. In *Tabella 9* sono presenti i valori di distanza lamellare calcolati per i diversi campioni: in generale si può affermare che in tutti i casi, indipendentemente dalla presenza del PCL, si assiste ad un aumento della distanza interlamellare dei silicati.

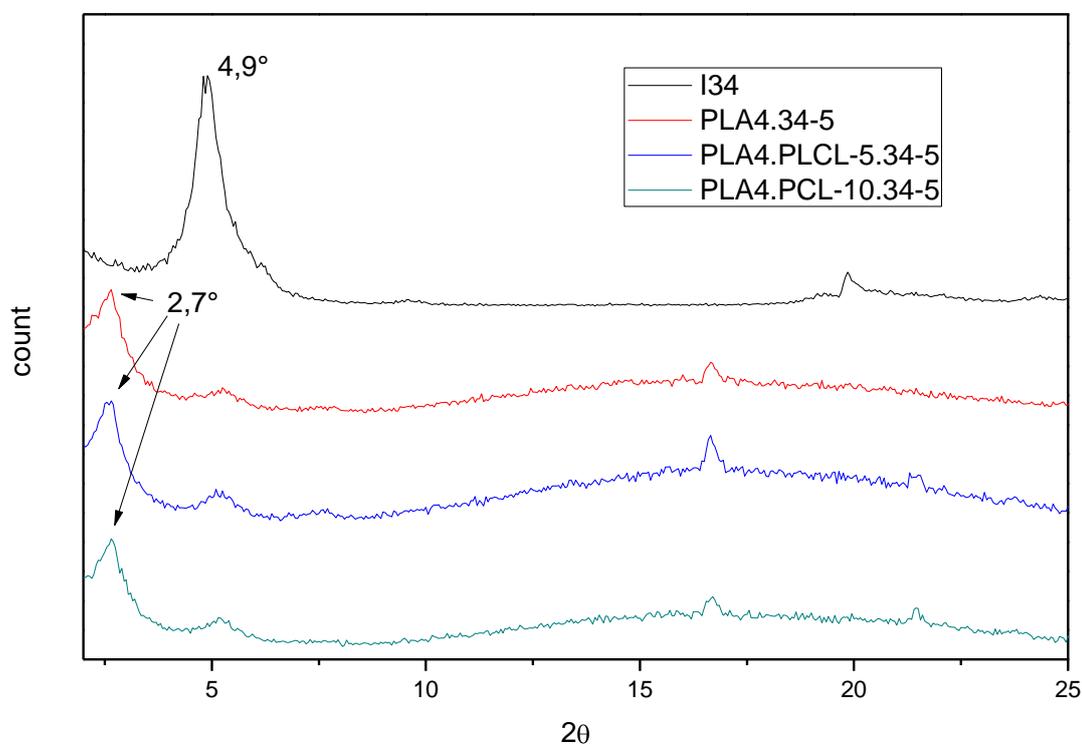


Figura 27 - WAXRD dei campioni I34 (polvere), PLA4.34, PLA4.PCL-5.34-5 e PLA4.PCL-10.34-5

Tabella 9 - Valutazione della distanza interlamellare dei silicati a strati nei diversi campioni

CAMPIONE	2θ (001) [°]	Distanza interlamellare [Å]
Carica I.44P	3,7	23,8
PLA4.44-5	2,7	32,7
PLA4.PCL-5.44-5	2,7	32,7
PLA4.PCL-10.44-5	2,7	32,7
Carica I.34TCN	4,9	18,0
PLA4.34-5	2,7	32,7
PLA4.PCL-5.34-5	2,7	32,7
PLA4.PCL-10.34-5	2,7	32,7

CONCLUSIONI

In questo progetto di ricerca si sono studiati gli effetti della dispersione di due tipi di nanocarica di montmorillonite organo-modificata in una matrice polimerica costituita da una miscela di polilattato (PLA) e policaprolattone (PCL). Attraverso la tecnica della miscelazione in fuso (*melt-blending*), si sono realizzati materiali a diversa composizione percentuale di PCL e carica, confrontando poi le variazioni rispetto al polimero semplice di due principali proprietà di interesse per applicazioni nel campo del *packaging*, ovvero quelle meccaniche e quelle di barriera alla CO₂.

Dalle misure termiche si osserva una generale scarsa tendenza del PLA alla cristallizzazione. Dopo la lavorazione in mescolatore si nota un netto aumento della capacità di cristallizzare, probabilmente imputabile ai fenomeni di rottura delle macromolecole e dalla loro conseguente aumentata mobilità. L'aggiunta di policaprolattone comporta una diminuzione della temperatura di "Cold Crystallization" ($T_{cc} = 113^{\circ}\text{C}$ e $T_{cc} = 111^{\circ}\text{C}$, rispettivamente per il campione contenente il 5% e il 10% di PCL, rispetto a $T_{cc} = 118^{\circ}\text{C}$). Simile comportamento hanno mostrato i campioni contenenti le nanocariche.

La caratterizzazione tramite diffrazione WAXRD ha confermato la difficoltà di cristallizzazione del PLA nelle condizioni di formatura dei provini. Lo spostamento del picco di Bragg (piano 001) verso valori inferiori di 2θ suggerisce un aumento della distanza interlamellare dei silicati a strati causata dall'intercalazione del polimero tra gli strati. Questo avviene indipendentemente dalla presenza del PCL.

Dalla caratterizzazione reologica si osserva che il PLA processato (PLAVL) presenta una viscosità sensibilmente inferiore a quella del polimero vergine non lavorato (PLAV). Con entrambe le nanocariche si assiste alla scomparsa del plateau newtoniano alle basse frequenze angolari, evidenziando la conservazione del comportamento pseudoplastico (shear-thinning) anche per valori ridotti di velocità di deformazione. Con la Nanomer® I.34-TCN alle alte frequenze la viscosità del sistema nanocomposito è sostanzialmente simile a quella della matrice pura. Con la Nanomer® I.44P, invece, si verifica che, in

assenza di PCL, la viscosità alle alte frequenze angolari risulta sensibilmente inferiore a quella del polimero vergine, sia lavorato che non lavorato. Il fenomeno potrebbe denunciare una limitata interazione tra matrice polimerica e nanocarica che, a certi valori di frequenza angolare, agisce come un lubrificante interno del polimero. Con l'aggiunta di PCL la viscosità, in questo intervallo di frequenza angolare, tende a salire attestandosi comunque su valori inferiori della viscosità del PLA non lavorato.

Con la lavorazione in mescolatore il sistema evidenzia una leggera diminuzione sia di G' sia di G'' . Introducendo il PCL si nota alle basse frequenze una leggera diminuzione dello sfasamento δ , e ciò è indice del passaggio da un comportamento pseudo-liquido a uno pseudo-solido. Un andamento analogo ma nettamente più marcato si registra dopo l'aggiunta delle nanocariche. Il fenomeno si amplifica all'aumentare della percentuale di PCL.

Anche le prove meccaniche condotte su film sottili evidenziano i peggioramenti causati dalla lavorazione in mescolatore: modulo elastico, tensione e deformazione a rottura diminuiscono rispetto al materiale vergine. Con l'introduzione del PCL non si ottiene, almeno per le percentuali studiate in questo lavoro, uno dei risultati auspicati, cioè la tenacizzazione del materiale di partenza: a snervamento e soprattutto a rottura l'allungamento dei campioni rispetto al PLAVL diminuisce.

È evidente una maggiore efficacia della Nanomer® I.34-TCN rispetto alla Nanomer® I.44P per quanto riguarda l'aumento di modulo elastico: con la prima si ha una variazione $\sim +20\%$ rispetto al PLA vergine e alla miscela con 5% di PCL e 5% di carica. Portando il PCL al 10% si ha un incremento più modesto. Con la Nanomer® I.44P, l'aumento del modulo elastico si ha solo con il materiale con il 5% di carica, e in misura modesta (+8,7% rispetto al PLA vergine).

L'aumento del modulo elastico determinato dall'introduzione delle nanocariche avviene a scapito di una minore deformazione sia a snervamento sia a rottura. Questo è un comportamento che ci si attendeva.

Anche nelle analisi di permeabilità alla CO₂ si nota un peggioramento introdotto dalla lavorazione in mescolatore. All'aumentare della percentuale di PCL nel PLA si produce un sensibile incremento della permeabilità al biossido di carbonio. L'influenza delle nanocariche sulle proprietà di barriera è connotata da un'evidente difformità di comportamento delle due tipologie impiegate.

Infatti, tutti i campioni contenenti la nanocarica Nanomer® I.44P presentano valori della costante di permeabilità superiori rispetto ai relativi materiali di confronto, mentre tutti i campioni contenenti la nanocarica Nanomer® I.34-TCN presentano valori della costante di permeabilità inferiore a quella dei relativi materiali non caricati. È dunque evidente come sia da preferire l'utilizzo di quest'ultima per ottenere uno dei miglioramenti ricercati, ovvero delle migliorate proprietà di barriera all'anidride carbonica.

In conclusione, dallo studio di sistemi ternari PLA/PCL/OMLS, con nanocariche di montmorillonite delle tipologie Nanomer® I.44P e Nanomer® I.34-TCN al 5% della composizione, e percentuali del 5% e 10% di PCL CAPA® FB100, si osserva un comportamento migliore della carica Nanomer® I.34-TCN per quanto riguarda:

- l'aumento del modulo elastico
- il miglioramento delle proprietà barriera alla CO₂

Si osserva una probabile limitata interazione tra il PLA e la nanocarica Nanomer® I.44P, che si ripercuote negativamente sulla viscosità e sulle proprietà di barriera alla CO₂.

Il Policaprolattone, utilizzato in queste percentuali, non produce miglioramenti delle caratteristiche meccaniche.

Riferimenti bibliografici

- [1] Long Yu, *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*, WILEY
- [2] Suprakas Sinha Ray et al., *New Polylactide Silicate Nanocomposites. I. Preparation, Characterization, and Properties*, *Macromolecules* 2002, 35, 3104-3110
- [3] M.R. Lostocco, A. Borzacchiello and S.J. Huang, *Macromolecular Symposia*, 1998, 130, 151
- [4] C. Bastioli, *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology, 2005, 292
- [5] Stagnaro P., *Nanostrutture con Sistemi Esfolianti, Leghe e Formulati Polimerici: Miscelazione Fisica e Reattiva*, ATTI XXVII° Convegno, Pisa, 2006.
- [6] Pinnavaia T.J., Beall G.W., *Polymer Clay-Nanocomposite*, J. Wiley and Son, New York: 2002
- [7] Parija S. et al., *Studies on Physico-Mechanical Properties and Thermal Characteristics of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites*, *Polymer Composites*, 25, 2004, pp 646-652
- [8] Ray S. S., Okamoto M., *Polymer-layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, *Progress in Polymer Science*, 28, 2003, pp. 1539-1641
- [9] *United States Patent No.4889885 assigned to Toyota Motor Company, Japan, 1989.*
- [10] *Schede tecniche NatureWorks® PLA 4032D*
- [11] *Schede tecniche PCL CAPA® FB100*
- [12] Chen C.C., *Preparation and Characterization of Biodegradable PLA Polymeric Belnds*", *Biomaterials*, 24 (2003) 1167
- [13] Shichun Jiang et al., *Crystallization behavior of PCL in hybrid confined environment*, *Polymer* 42 (2001) 3901±3907
- [14] Mario Casciola, *Solidi lamellari naturali e sintetici*, ATTI del XXVIII convegno scuola AIM Mario Farina su *Materiali polimerici ibridi e nanostrutturati*, 2007