

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI  
INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in  
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

**ACIDO POLILATTICO (PLA): MIGLIORAMENTO DELLE  
PROPRIETÀ BARRIERA E SVILUPPO DI COMPOSITI  
ECOSOSTENIBILI**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Dott. Ing. Stefano Besco

Laureando: STEFANO ROSSINI

ANNO ACCADEMICO: 2013 - 2014



# Riassunto

Il presente lavoro di tesi è incentrato sullo studio di alcune proprietà dell'acido polilattico (PLA), polimero biodegradabile ottenuto da risorse rinnovabili, con l'intento di migliorarle per ampliare il *range* di applicazioni di tale polimero.

La prima parte del lavoro ha come obiettivo il miglioramento delle proprietà barriera del PLA, fondamentale per ampliare le applicazioni nel campo del *packaging* alimentare, conseguito ricorrendo al *melt blending* con polimeri ad alte proprietà barriera (EvOH, PvOH) o con nanocariche inorganiche e organomodificate (Cloisite®30B, Dellite®72T e Mica). I *blend* sono stati realizzati mediante un miscelatore, inizialmente introducendo un solo tipo di additivo per campione, poi anche abbinando un polimero barriera con una nanocarica. A livello sperimentale si è misurata la permeabilità dei film a O<sub>2</sub> e vapore acqueo, correlata poi ai dati relativi alla morfologia dei *blend* ottenuti mediante microscopia ottica (TEM). Per ottenere una caratterizzazione completa dei campioni si sono condotte anche prove meccaniche (test a trazione), dinamico-meccaniche (DMA) e termiche (DSC, DMA). I risultati ottenuti mostrano una riduzione della permeabilità all'aumentare del contenuto di polimero barriera e in presenza di Cloisite®30B, in quest'ultimo caso però si assiste anche ad un notevole aumento della fragilità del materiale.

La seconda parte del lavoro ha invece come obiettivo lo sviluppo di biocompositi a matrice PLA, in modo da ottenere materiali con buone proprietà meccaniche, con il vantaggio però di essere completamente biodegradabili rispetto ai classici WPC a base PVC o poliolefina. I biocompositi sono stati ottenuti utilizzando due tipi di rinforzi naturali (polvere di legno e lolla di riso), sia tal quali sia applicando delle tecniche per migliorarne l'adesione con la matrice (trattamento alcalino e agente accoppiante). Sui campioni preparati sono state analizzate le proprietà morfologiche (SEM), meccaniche (test a flessione e all'impatto), dinamico-meccaniche (DMA, DMA-HDT) e termiche (DSC, TGA, DMA, DMA-HDT). I risultati mostrano che l'aggiunta del rinforzo determina un incremento della rigidità ma anche della fragilità del materiale e che il trattamento alcalino aumenta effettivamente l'adesione tra i componenti.



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	11
<b>CAPITOLO 1 – Biopolimeri e permeazione dei gas</b> .....	13
1.1 I BIOPOLIMERI.....	13
1.1.1 Polimeri da fonti rinnovabili.....	15
1.1.2 Biodegradabilità.....	15
1.2 PERMEAZIONE DEI GAS ATTRAVERSO MEMBRANE POLIMERICHE. IL MODELLO <i>SOLUTION-DIFFUSION</i> .....	16
1.2.1 Il metodo <i>time-lag</i> .....	17
1.3 FATTORI CHE INFLUENZANO LA PERMEAZIONE.....	19
1.3.1 Natura del polimero.....	19
1.3.1.1 Volume libero.....	19
1.3.1.2 Temperatura di transizione vetrosa.....	21
1.3.1.3 Cohesive Energy Density (CED).....	22
1.3.1.4 Cristallinità.....	23
1.3.1.5 Orientazione delle catene.....	25
1.3.1.6 Copolimerizzazione.....	25
1.3.2 Fillers.....	27
1.3.3 Temperatura.....	27
1.3.4 Pressione.....	29
1.3.5 Concentrazione del penetrante (o pressione parziale).....	30
1.3.6 Umidità.....	31
1.4 LETTERATURA RELATIVA ALLA REALIZZAZIONE DI <i>BLEND</i> PER IL MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETÀ BARRIERA DEL PLA.....	32
<b>CAPITOLO 2 – I biocompositi</b> .....	35
2.1 I COMPOSITI.....	35
2.2 LE FIBRE NATURALI.....	36
2.3 I BIOCOMPOSITI.....	39
2.3.1 Strategie per incrementare l'adesione interfacciale nei biocompositi PLA/fibre vegetali.....	41
2.4 LETTERATURA RELATIVA ALLO SVILUPPO DI BIOCOMPOSITI A MATRICE PLA.....	41
<b>CAPITOLO 3 – Materie prime impiegate</b> .....	43
3.1 ACIDO POLILATTICO (PLA).....	43

3.2	ETILEN-CO-VINIL ALCOOL (EvOH).....	47
3.3	POLIVINIL ALCOOL (PvOH).....	50
3.4	NANOCARICHE.....	51
3.4.1	La montmorillonite.....	51
3.4.2	Mica.....	53
3.5	FARINA DI LEGNO.....	53
3.6	LOLLA DI RISO.....	55
3.7	DETTAGLIO DELLE MATERIE PRIME UTILIZZATE.....	57
<b>CAPITOLO 4 – Tecnologie di processing e metodi di caratterizzazione.....</b>		<b>59</b>
4.1	TECNOLOGIE DI PROCESSING.....	59
4.1.1	L'essiccazione.....	59
4.1.2	La miscelazione.....	60
4.1.3	Lo stampaggio a compressione.....	61
4.2	METODI DI CARATTERIZZAZIONE.....	62
4.2.1	Misure di barriera al gas: permeabilmetro.....	62
4.2.2	Caratterizzazione meccanica: dinamometro.....	64
4.2.2.1	Prove di trazione al dinamometro.....	66
4.2.2.2	Prove di flessione al dinamometro.....	66
4.2.3	Resilienza IZOD.....	67
4.2.4	DMA (Dynamic Mechanical Analysis).....	67
4.2.5	DMA-HDT.....	70
4.2.6	DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	71
4.2.6.1	DSC a flusso di calore.....	72
4.2.7	TGA (Thermo Gravimetric Analysis).....	74
4.2.8	SEM (Scanning Electron Microscopy).....	75
4.2.9	TEM (Transmission Electron Microscopy).....	76
4.2.10	Analisi di immagine.....	77
4.2.11	FT-IR (Fourier Trasform Infrared Spectrometry).....	78
4.2.12	Diffrattometria ai raggi X (XRD).....	79
<b>CAPITOLO 5 – Risultati delle prove sperimentali sui <i>blend</i> a base PLA.....</b>		<b>81</b>
5.1	MATERIE PRIME.....	81
5.2	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	82
5.3	MISURE DI PERMEABILITÀ.....	83
5.3.1	Permeabilità all'ossigeno.....	83
5.3.2	Permeabilità al vapore acqueo.....	88
5.3.3	Permeabilità all'anidride carbonica.....	90
5.4	MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE (TEM).....	91
5.5	DIFFRATTOMETRIA AI RAGGI X (XRD).....	98

5.6	PROVE MECCANICHE.....	101
5.6.1	Modulo elastico.....	101
5.6.2	Proprietà a rottura.....	104
5.7	DSC.....	105
5.8	DMA.....	110
<b>CAPITOLO 6 – Risultati delle prove sperimentali sui biocompositi a matrice PLA.....</b>		<b>115</b>
6.1	MATERIE PRIME.....	115
6.2	PREPARAZIONE DEI CAMPIONI.....	115
6.3	TRATTAMENTO ALCALINO.....	117
6.4	PREPARAZIONE DELL' AGENTE ACCOPPIANTE.....	120
6.5	MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM).....	121
6.6	PROVE MECCANICHE.....	124
6.6.1	Modulo elastico a flessione.....	124
6.6.2	Resistenza all' impatto.....	127
6.7	DMA-HDT.....	128
6.8	DMA.....	131
6.9	DSC.....	133
6.10	TGA.....	136
<b>CONCLUSIONI.....</b>		<b>139</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>		<b>143</b>
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....</b>		<b>145</b>









# Introduzione

L'aumento della consapevolezza del fatto che le risorse petrolifere non sono infinite, l'incremento del prezzo del petrolio e le preoccupazioni che circondano i cambiamenti climatici, hanno sviluppato l'interesse verso uno stile di vita più sostenibile che ha portato ad una crescente domanda di soluzioni. Queste si stanno concretizzando, per esempio, in campo legislativo mediante l'emanazione di provvedimenti restrittivi riguardanti il riciclo e lo smaltimento a fine vita dei manufatti industriali, come quelli ottenuti dalle plastiche tradizionali. Tutto ciò ha determinato una rapida espansione del mercato dei materiali ecosostenibili, concentrando quindi su di essi l'attenzione della ricerca sia accademica sia industriale. In questa direzione va lo sviluppo e la produzione dei biopolimeri, polimeri ottenuti da risorse naturali e biodegradabili (come la biomassa), in cui il carbonio fossile viene sostituito dal carbonio a base vegetale. Utilizzando prodotti agricoli, i biopolimeri riducono la dipendenza dalle importazioni di combustibili fossili e aumentano la domanda di prodotti generati dall'agricoltura, i quali sono largamente disponibili, distribuiti su tutto il globo terrestre e presentano tempi di rigenerazione molto rapidi, sostenendo inoltre lo sviluppo delle aree rurali. I biopolimeri contribuiscono anche a creare opzioni di fine vita efficienti e sostenibili per i rifiuti plastici, perché possono essere smaltiti per esempio in impianti di compostaggio industriale ottenendo un compost da utilizzarsi in agricoltura o nel settore florovivaistico.

Uno dei biopolimeri più promettenti è l'acido polilattico (PLA), polimero ottenuto da risorse naturali come ad esempio il mais, il quale presenta delle proprietà, dal punto di vista tecnologico, molto simili a quelle dei polimeri tradizionali e rappresenta quindi un buon candidato per sostituirli, anche parzialmente. Il PLA trova già alcuni impieghi per esempio nella produzione di borse in plastica, nell'imballaggio alimentare e nella realizzazione di posate monouso, ma a causa soprattutto dell'alto costo rispetto alle plastiche tradizionali e ad alcune proprietà non ottimali (es. proprietà barriera ai gas e resistenza all'impatto) il *range* di applicazioni è ancora ristretto. Negli ultimi anni quindi l'attenzione è stata rivolta alla ricerca di metodi per migliorare gli aspetti negativi di questo biopolimero, in modo da ampliarne gli utilizzi.

L'obiettivo di questo studio di tesi è stato quello di migliorare le caratteristiche limitanti del PLA e ciò è stato realizzato mediante due approcci diversi: il *blending* con materiali sia organici che inorganici per migliorare le proprietà di barriera ai gas e la realizzazione di compositi con rinforzi naturali per ridurre essenzialmente i costi del materiale finale. I *blend* sono stati realizzati utilizzando dei polimeri barriera (EVOH e PVOH) a diverse concentrazioni e delle nanocariche inorganiche (Cloisite®30B, Dellite®72T e Mica) al 5% in peso, da soli o

contemporaneamente. I compositi invece sono stati realizzati utilizzando come rinforzo la farina di legno o la lolla di riso, sia tal quali sia con accorgimenti per migliorare l'adesione interfacciale tra i componenti. Lo studio è stato articolato nei seguenti capitoli:

- Capitolo 1: vengono descritti i biopolimeri e le diverse tipologie presenti, viene poi illustrato il modello *solution-diffusion* e i fattori più importanti che influenzano la permeazione attraverso i film polimerici. Infine vengono illustrati alcuni studi che trattano il miglioramento delle proprietà barriera del PLA tramite la realizzazione di *blend* con polimeri barriera o nanocariche.
- Capitolo 2: espone le caratteristiche dei biocompositi, approfondendo in particolare le proprietà delle fibre naturali e le tecniche per migliorare l'adesione interfacciale tra i componenti. Segue poi l'illustrazione di alcuni articoli che riportano studi condotti su biocompositi a matrice PLA, preparati utilizzando la farina di legno o la lolla di riso
- Capitolo 3: sono descritte le proprietà chimico-fisiche di tutti i materiali utilizzati per la preparazione dei *blend* e dei biocompositi oggetto di studio
- Capitolo 4: sono illustrati i processi e gli strumenti utilizzati per la preparazione dei campioni e per l'analisi delle loro proprietà
- Capitolo 5: tratta la parte sperimentale relativa ai test svolti sui *blend*, riportando le condizioni di processo utilizzate e l'elaborazione dei dati ottenuti
- Capitolo 6: riporta la parte sperimentale relativa allo studio svolto sui biocompositi, riportando le condizioni di processo utilizzate e l'elaborazione dei dati ottenuti

# Capitolo 1

## Biopolimeri e permeazione dei gas

L'interesse verso uno stile di vita più sostenibile è uno dei concetti chiave che si è sviluppato negli ultimi anni, divenendo un obiettivo condiviso dall'opinione pubblica mondiale. L'attenzione per le implicazioni ambientali della crescita si è riflessa in molti campi, primo fra tutti quello della ricerca nei nuovi materiali. Tra questi ci sono i polimeri "bio" che costituiscono un'ampia ed interessante classe di materiali che possono sostituire in diverse applicazioni i tradizionali materiali plastici, solitamente prodotti a partire da fonti non rinnovabili e non degradabili a fine vita, con evidenti vantaggi di carattere ambientale. Uno dei principali polimeri di questa categoria è l'acido polilattico (PLA), il quale presenta proprietà molto simili a quelle dei polimeri tradizionali ed è quindi un buon candidato per sostituirli. A causa però del suo elevato costo, della sua fragilità e delle scarse proprietà barriera nei confronti dei gas, al momento il suo *range* di applicazioni è ancora limitato. Per questo polimero il *blending* può costituire una tecnica interessante, in grado di migliorare le proprietà carenti e incrementarne quindi l'utilizzo.

In questo capitolo vengono inizialmente illustrate le diverse tipologie di biopolimeri presenti, facendo particolare attenzione al concetto di biodegradabilità. Segue poi la presentazione del principale modello teorico per la descrizione della permeazione di gas attraverso membrane polimeriche (modello *solution-diffusion*) e dei fattori più importanti che la influenzano. Infine vengono illustrati alcuni studi riportati in letteratura che trattano il miglioramento delle proprietà barriera del PLA tramite la realizzazione di *blend* polimerici con polimeri barriera e/o nanocariche.

### 1.1 I biopolimeri

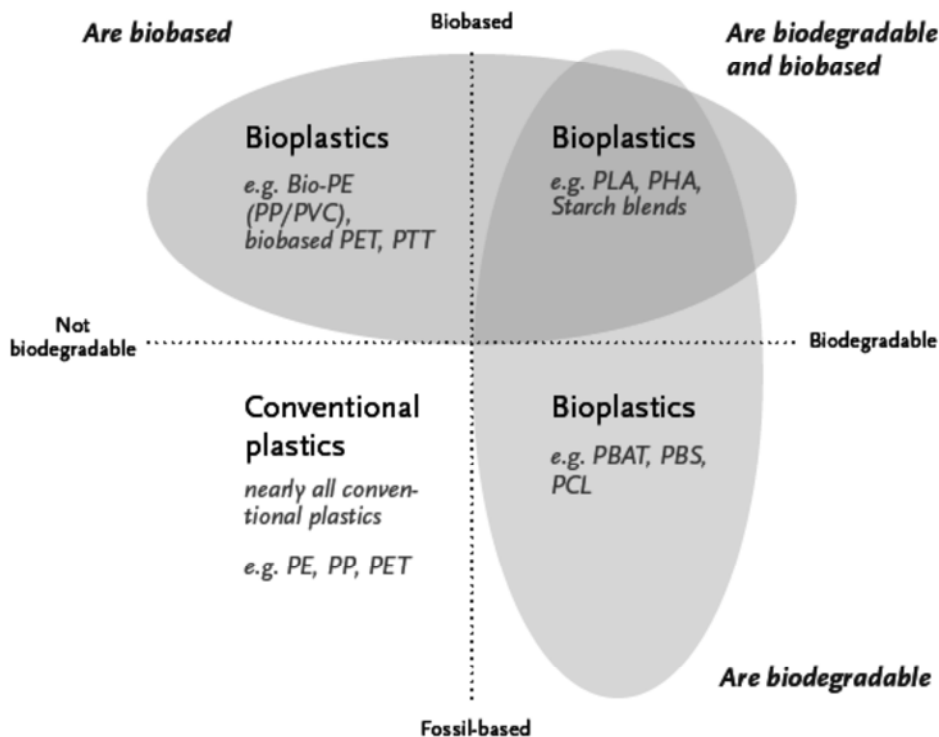
Spesso in maniera equivoca, si associa il termine biopolimero e bioplastica allo stesso tipo di materiale. In realtà, il termine biopolimero è riferito ad un polimero prodotto da organismi viventi, quindi interamente *bio-based*, e biodegradabile. Il termine bioplastica, invece, ha un'accezione più ampia, e per bioplastiche non necessariamente si intendono polimeri derivati da fonti rinnovabili e biodegradabile. Secondo la *European Bioplastics*, l'ente europeo incaricato di occuparsi dello sviluppo, dell'assistenza e dell'informazione nel campo delle

bioplastiche, un materiale viene detto bioplastica se almeno una delle due caratteristiche seguenti è verificata:

- Deriva, anche parzialmente, da risorse rinnovabili,
- È biodegradabile.

Con il termine bioplastica si intendono quindi sostanzialmente tre famiglie di polimeri:

- Polimeri derivati da fonti rinnovabili e biodegradabili (biopolimeri in senso stretto),
- Polimeri derivati da fonti rinnovabili ma non biodegradabili,
- Polimeri derivati da fonti non rinnovabili (petrolio) ma biodegradabili.



**Figura 1.1** – Classificazione delle bioplastiche

Appartengono alla prima famiglia biopolimeri quali PLA, il PHA e i derivati dell'amido; mentre sono della seconda ad esempio il Bio-PE, il Bio-PP, il Bio-PVC e anche il PET da fonti rinnovabili; infine fanno parte della terza categoria il Poli (butilene adipato-co-tereftalato) (PBAT), il Polibutilene succinato (PBS) e il policaprolattone (PCL).

In questo lavoro è stato preso in esame un biopolimero, il PLA, e quindi risulta utile illustrare i metodi per ottenere un materiale *bio-based* e approfondire il concetto di biodegradabilità.

### 1.1.1 Polimeri da fonti rinnovabili

La maggior parte della tecnologia dei prodotti chimici e delle plastiche cosiddette “verdi” si basa sull’utilizzo di piante ricche in carboidrati. Cereali (come ad es. il mais), prodotti ricchi di amido (ad es. patate, tapioca), piante ricche di zuccheri (barbabietola e canna da zucchero) o piante oleaginose (come ad es. semi di colza o di girasole) costituiscono la base per l’ottenimento delle materie prime. Ci sono tre metodi diversi sfruttati per produrre plastiche *bio-based*:

1. Facendo uso di polimeri naturali che possono essere modificati ma che in larga misura rimangono intatti (ad es. plastiche dall’amido),
2. Producendo monomeri *bio-based* tramite fermentazione o processi chimici convenzionali, polimerizzando queste unità base in un secondo momento (ad es. PLA, bio-PE ecc.),
3. Producendo polimeri *bio-based* direttamente nei microorganismi o in colture geneticamente modificate (es. PHA).

Tra questi metodi il primo è quello più largamente sfruttato, il secondo sembra quello destinato ad acquisire maggiore importanza nei prossimi anni, mentre il terzo è ancora lontano da una produzione di massa.

### 1.1.2 Biodegradabilità

La *American Society of Testing and Materials* (ASTM) e la *International Organization of Standardization* (ISO) definiscono la degradazione come “un processo irreversibile che porta a significativi cambiamenti nella struttura del materiale, tipicamente caratterizzati dalla perdita di alcune proprietà (ad es. integrità, peso molecolare, struttura e resistenza meccanica) e/o frammentazione. La degradazione dipende dalle condizioni ambientali e procede per un periodo di tempo che comprende uno o più stadi”.

La degradazione può avvenire in vari modi: tramite l’esposizione del manufatto ai raggi solari (fotodegradazione), sottoponendo il materiale a stress meccanici (degradazione meccanica), per mezzo della temperatura la quale promuove l’ossidazione del carbonio contenuto nel polimero (degradazione termica), per reazione con l’ossigeno (degradazione ossidativa), attraverso reazioni di idrolisi con l’acqua (degradazione idrolitica), tramite l’azione di microorganismi ed enzimi presenti nell’ambiente (biodegradazione).

Un materiale biodegradabile, secondo la normativa ISO 14855, è quindi un “polimero progettato per andare incontro a cambiamenti di struttura chimica, ad opera di organismi viventi come batteri, funghi, alghe, che hanno come risultato la perdita di alcune proprietà”.

Il livello di accettazione, in accordo con la UNI EN 14046, è una degradazione del 90% da raggiungere in meno di 6 mesi.

## 1.2 Permeazione dei gas attraverso membrane polimeriche. Il modello *solution-diffusion*

Una teoria per la descrizione della permeazione di gas attraverso membrane polimeriche non venne sviluppata fino al 1866 quando Thomas Graham formulò il modello *solution-diffusion*. In base a questo modello la permeazione attraverso un film viene realizzato attraverso un processo articolato in tre fasi: la dissoluzione della specie penetrante sulla superficie superiore del film, seguita dalla sua diffusione attraverso la membrana per terminare con la dissoluzione dalla superficie inferiore del film. Le altre importanti osservazioni che fece al tempo furono che:

- La permeazione era indipendente dalla pressione,
- L'incremento della temperatura portava ad una diminuzione della solubilità del penetrante, ma rendeva la membrana più permeabile,
- Un'esposizione prolungata ad elevate temperature influenzava la capacità di ritenzione della membrana,
- Le differenze nella permeabilità potevano essere sfruttate per ottenere la separazione di gas diversi,
- Una variazione nello spessore di membrana alterava la velocità di permeazione, ma non le caratteristiche di separazione del polimero;

Verso la fine del anni '70 del XIX secolo Stefan ed Exner dimostrarono che la permeazione,  $P$ , attraverso una membrana di sapone era proporzionale al prodotto del coefficiente di solubilità,  $S$ , ed al coefficiente di diffusione di Fick,  $D$ . Sulla base di queste scoperte Von Wroblewski costruì una soluzione quantitativa al modello *solution-diffusion* di Graham. La dissoluzione del gas era basata sulla legge di solubilità di Henry, dove la concentrazione del gas nella membrana era ritenuta direttamente proporzionale alla pressione del gas.

$$P = D \cdot S \quad (1.1)$$

dove:

$$P = \frac{(\text{quantitativo di gas}) \times (\text{spessore della membrana})}{(\text{area della membrana}) \times (\text{tempo}) \times (\text{pressione})} \quad \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{mm}}{\text{m}^2 \text{day atm}} \right] \quad (1.2)$$



$$D = \frac{\text{Area della membrana}}{\text{tempo}} \quad \left[ \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \quad (1.3)$$

$$S = \frac{\text{quantitativo di gas}}{(\text{volume di polimero}) \times (\text{pressione})} \quad \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right] \quad (1.4)$$

Von Wroblewski successivamente mostrò che, sotto le condizioni di stato stazionario e assumendo che i coefficienti di diffusione e solubilità siano indipendenti dalla concentrazione, il flusso del gas permeante può essere espresso come:

$$J = D \cdot S \left( \frac{p_f - p_p}{l} \right) = P \left( \frac{\Delta p}{l} \right) \quad (1.5)$$

dove  $p_f$  e  $p_p$  sono le pressioni a monte e a valle impostate sulla membrana,  $(\Delta p/l)$  è il gradiente di pressione applicato lungo lo spessore della membrana ( $l$ ) e  $P$  è definita la permeabilità al gas della membrana. Nel 1920, Daynes mostrò che era impossibile valutare sia il coefficiente di diffusione che quello di solubilità mediante esperimenti di permeabilità allo stato stazionario. Egli presentò una soluzione matematica utilizzando la seconda legge di Fick della diffusione per calcolarne il relativo coefficiente, assumendo che esso fosse indipendente dalla concentrazione. Questo metodo “*time lag*” è il metodo più comune per la stima del coefficiente di diffusione di un gas attraverso una membrana di materiale.

### 1.2.1 Il metodo *time-lag*

Tale metodo si basa sul fatto che il processo di permeazione possa essere diviso nelle sue componenti di stato transitorio e stato stazionario. La componente transitoria o dinamica può essere rappresentata dal parametro *time-lag*, ottenuto dalla differenza finita di tempo osservata tra il momento in cui il penetrante entra nella membrana e il tempo a cui la portata della specie diffondente all'interno del volume chiuso raggiunge una permeazione di stato stazionario. Tale tecnica fu originariamente concepita nel 1920 da Daynes, che modellò il trasporto di massa attraverso una membrana di gomma e ottenne una soluzione per il *time-lag* osservabile come funzione del coefficiente di diffusione. Il punto di partenza per lo sviluppo di questo metodo si basa sulla risoluzione della seconda equazione della diffusione di Fick. Nel 1855 Adolf Fick sviluppò il lavoro di Graham asserendo che la diffusione potesse essere descritta utilizzando i medesimi modelli matematici impiegati per la descrizione della legge di Fourier della conduzione del calore o la legge di Ohm della conduzione elettrica. Entrambe queste relazioni definiscono una proporzione tra la velocità di trasferimento dell'energia (calore ed elettricità, rispettivamente) e le distanza percorsa da questa energia. Il quantitativo di gas,  $Q(t)$ , che attraversa la membrana, nel tempo  $t$ , è dato dallo sviluppo in serie limitato impiegato per approssimare l'integrazione della seconda legge di Fick:

$$\frac{Q(t)}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (1.6)$$

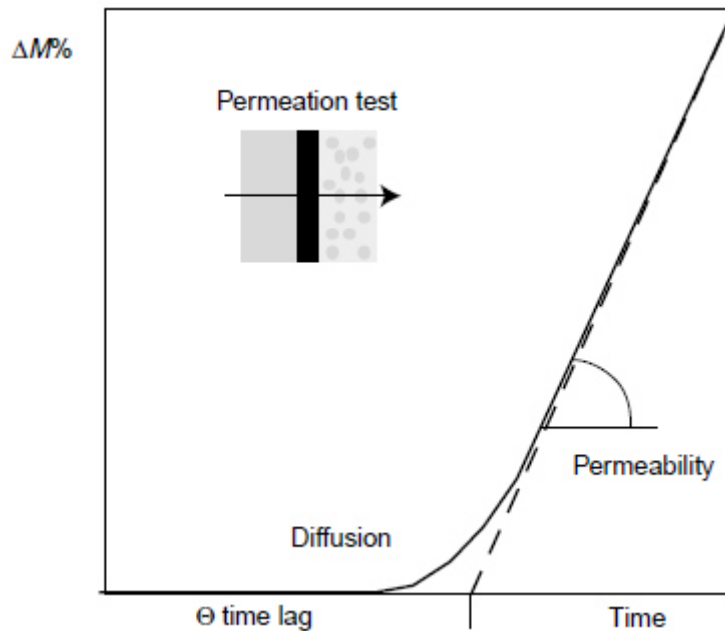
dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $l$  lo spessore del film,  $C_1$  è la concentrazione del penetrante, nel lato superiore del film, in equilibrio con la pressione parziale del penetrante a monte del film. Quando  $t$  tende a tempi molto lunghi, lo stato stazionario viene raggiunto e il termine esponenziale diventa trascurabile. La curva che rappresenta  $Q(t)$  in funzione del tempo (figura) è quindi una linea retta rappresentata dalla seguente relazione:

$$Q(t) = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{D} \right) \quad (1.7)$$

L'intercetta tra questa linea e l'asse delle ascisse è pari a:

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (1.8)$$

dove  $\theta$  viene definito "time lag".



**Figura 1.2** – Andamento di una curva teorica per un esperimento di permeazione al gas di una membrana polimerica

In condizioni stazionarie, utilizzando questa equazione è possibile definire il coefficiente di diffusione e procedere poi alla definizione del coefficiente di solubilità dal rapporto tra la costante di permeabilità del polimero e il coefficiente di diffusione così calcolato.

### 1.3 Fattori che influenzano la permeazione

Numerosi sono i fattori che possono influenzare il processo di permeazione di specie gassose attraverso una membrana polimerica. Basandosi sul modello teorico *solution-diffusion* si può osservare come il coefficiente di solubilità,  $S$ , sia dipendente dall'interazione polimero-penetrante, dalla condensabilità della molecola penetrante e dalla densità di energia coesiva (CED) del polimero. Viceversa il coefficiente di diffusione,  $D$ , è influenzato dalla dimensione della molecola penetrante, dal grado di cristallinità, dal volume libero del polimero e dalla rigidità delle catene polimeriche.

#### 1.3.1 Natura del polimero

Il comportamento di un dato penetrante varia da un polimero all'altro. Le proprietà di trasporto dipendono dal volume libero all'interno del polimero e dalla mobilità dei segmenti delle catene polimeriche. Tale mobilità è influenzata dal grado di insaturazione del polimero, dal suo grado di *crosslinking*, dal grado di cristallinità e dalla natura dei sostituenti presenti.

##### 1.3.1.1 Volume libero

La teoria molecolare del volume libero postula che il movimento delle molecole di gas sia indipendente dal volume libero disponibile nella matrice polimeriche, così come, dall'energia sufficiente delle molecole di gas di superare le forze attrattive tra le catene. Il concetto di volume libero è stato impiegato per descrivere la natura non equilibrata del polimero. Nel 1960 Fujita propose la presenza di volume libero all'interno di un polimero. Il concetto è basato sulla presenza di tre componenti per il volume specifico di ogni polimero: volume occupato dalle macromolecole, volume libero interstiziale e volume libero delle cavità che è grande a sufficienza da permettere il trasporto di gas. La dipendenza delle proprietà di trasporto di un penetrante in un polimero dall'impaccamento delle catene è spesso descritto impiegando correlazioni che coinvolgono la frazione di volume libero (*Fraction of Free Volume, FFV*) dei polimeri. Esso è costituito dal quantitativo complessivo di vuoti statici creati per impaccamento inefficiente delle catene o vuoti transitori creati da riarrangiamenti di catena indotti termicamente. Più numerosi e di maggiori dimensioni sono questi percorsi preferenziali alla diffusione, più velocemente le molecole migrano attraverso il polimero. La frazione di volume libero è definita come:

$$FFV = \frac{V_{SP} - V_0}{V_{SP}} \quad (1.9)$$

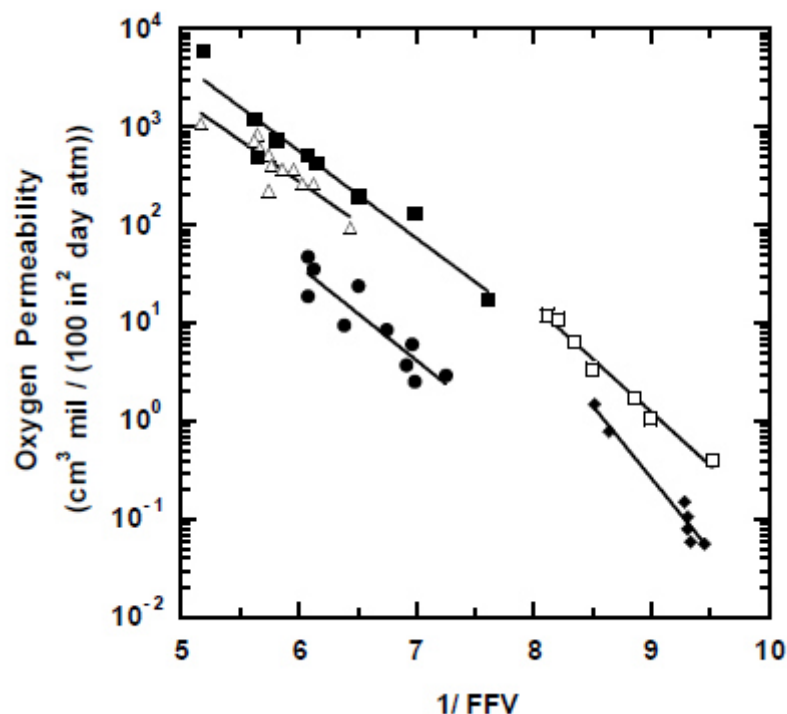
dove  $V_{SP}$  è il volume specifico di bulk del polimero, mentre  $V_0$  è il volume occupato dalle catene di polimero. Il volume occupato è solitamente stimato per mezzo del metodo di Bondi (1964) come segue:

$$V_{SP} = 1,3V_0 \quad (1.10)$$

con  $V_0$  volume di Van Der Waals determinabile con metodo di contribuzione a gruppi (Van Krevelen, 1990).  $FFV$  è stato correlato al coefficiente di diffusione mediante l'equazione di Doolittle (Cohen e Turnbull, 1959):

$$D = A \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \quad (1.11)$$

dove  $A$  e  $B$  sono costanti empiriche. Maggiore è  $FFV$ , più grande è il coefficiente di diffusione. La dipendenza della solubilità di  $FFV$  è solitamente debole rispetto a quella della diffusività, specialmente nei polimeri amorfi. Per tale motivo spesso la permeabilità segue una dipendenza dal volume libero simile alla diffusività del penetrante.



**Figura 1.3** – Correlazione della permeabilità dell'ossigeno con la frazione di volume libero del polimero per diverse famiglie di polimeri amorfi, vetrosi e polimeri a cristalli liquidi (Weinkauff e Paul, 1992). (■) Polistirene (35°C), (Δ) Policarbonato (35°C), (●) Polimeri a cristalli liquidi (30°C), (□) Poliammidi (25°C), (◆) Polimeri a cristalli liquidi

Diversi tentativi sono stati condotti per correlare l'*FFV* dei polimeri con la permeabilità di gas. Come mostrato in Figura 1.3, una correlazione lineare è stata identificata tra il logaritmo del coefficiente di permeabilità dell'ossigeno e l'inverso dell' *FFV* in diverse famiglie di polimeri amorfi, vetrosi e polimeri a cristalli liquidi ad elevata barriera.

Molti polimeri barriera sono materiali vetrosi, dal momento che la loro temperatura d'impiego è al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa. Nei polimeri vetrosi, che sono materiali di non-equilibrio, il volume libero può essere alterato fino ad un certo grado mediante la storia termica del campione. Per esempio elevate velocità di raffreddamento creano un elevato volume libero nello stato vetroso, e vice versa. Un modo più significativo per alterare il volume libero è variare la struttura chimica, per esempio, mediante l'aggiunta o la rimozione di gruppi pendenti sulla catena principale del polimero. La presenza di gruppi polari con bassi volumi specifici possono ridurre il volume libero facilitando un più efficace impaccamento delle catene di polimero dovuto a più forti interazioni tra di esse (Singh e Koros, 1998).

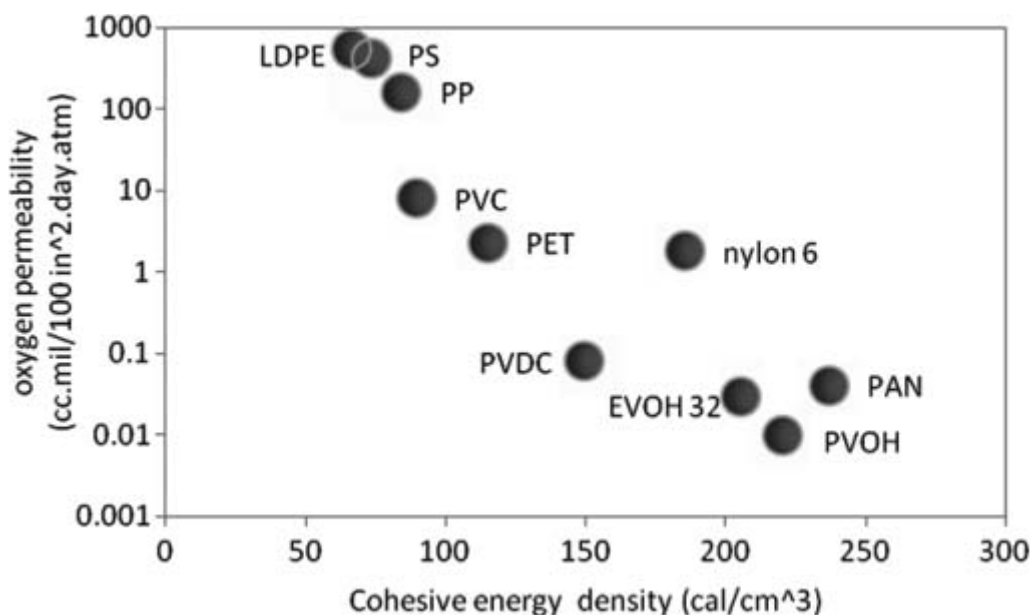
#### 1.3.1.2 Temperatura di transizione vetrosa

Uno dei parametri più importanti che influisce sulla mobilità delle catene e di conseguenza sulla permeabilità di un polimero è la temperatura di transizione vetrosa (*T<sub>g</sub>*). Ciò è dovuto al fatto che nel passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso si ha un significativo aumento del volume libero all'interno del polimero. Essendo, infatti, la transizione vetrosa una transizione del secondo ordine, essa determina una discontinuità nel volume specifico del polimero che permette movimenti cooperativi di grossi segmenti di catena, favorendo la permeazione nei polimeri contraddistinti da una bassa *T<sub>g</sub>*. La presenza, o l'introduzione, di gruppi sostituenti ingombranti o polari in catena spesso incrementa la rigidità della catena stessa, portando ad un aumento della temperatura di transizione vetrosa, un miglioramento delle proprietà meccaniche e un incremento della densità di impaccamento delle catene. Gruppi laterali ingombranti come i gruppi aromatici diminuiscono la flessibilità della catena, aumentano la *T<sub>g</sub>* e, quindi, riducono i coefficienti di diffusione del penetrante. Legami flessibili, come eteri o gruppi metilene, producono l'effetto opposto. I rilassamenti di catena al di sotto della transizione vetrosa sono un'altra indicazione del moto molecolare e sono state osservate correlazioni delle permeabilità di O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> con rilassamenti di questo tipo all'interno di famiglie di poliesteri amorfi e copoliesteri. Tuttavia, l'esatta natura dei moti molecolari che controllano la diffusione del penetrante sono complessi e non chiari e quindi la *T<sub>g</sub>* e i rilassamenti allo stato gommoso non forniscono, in generale, correlazioni predittive con la diffusività del penetrante. Cambiamenti nella struttura molecolare del polimero spesso modificano più di un singolo fattore che influenza la permeabilità e l'effetto complessivo può essere difficile da anticipare. Per esempio, come già asserito in precedenza, l'inserimento di gruppi laterali ingombranti può irrigidire le catene polimeriche, da cui ci si aspetterebbe una

riduzione dei coefficienti di diffusione. Tuttavia, la medesima modifica può anche diminuire l'impaccamento delle catene in fase amorfa e ridurre il livello di cristallinità nel polimero, fattori che dovrebbero aumentare i coefficienti di diffusione. Di conseguenza il risultato netto di questi effetti competitivi può essere difficile da predire a priori.

### 1.3.1.3 Cohesive Energy Density (CED)

Materiali barriera convenzionali come il poliacrilonitrile (PAN) o il polivinil alcool (PvOH) possiedono permeabilità molto basse all'ossigeno per effetto dei loro ristretti movimenti di catena e dell'elevata interazione tra le catene dovuta alla presenza di gruppi polari. L'interazione tra le catene di polimero può essere quantificata tramite la densità di energia di coesione (CED), la quale possiede una forte influenza sulla permeazione del penetrante. La CED di un polimero è la radice quadrata del suo parametro di solubilità e caratterizza la forza di attrazione (o interazione) tra le catene di polimero. Può essere stimata utilizzando tecniche di contribuzione a gruppi.



**Figura 1.4** – Relazione tra la permeabilità all'ossigeno (misurata a 23°C e allo 0% di umidità relativa) e la CED di alcuni polimeri

Il polietilene (PE), per esempio, con le sue catene flessibili possiede una bassa CED. La matrice molecolare fornisce una bassa resistenza alla diffusione del gas e quindi tale polimero è contraddistinto da un'elevata permeabilità all'ossigeno. Per tale motivo un metodo per ridurre la flessibilità delle catene e quindi la permeabilità del polimero è quello di aggiungere gruppi sostituenti alla catena idrocarburica. Sostituenti non polari come il gruppo metilico determinano un moto ostacolato delle catene e quindi minori permeabilità. Tuttavia,

nonostante una diminuzione della permeabilità di circa tre volte il valore del PE, il PP possiede ancora ridotte proprietà barriera. L'inserimento del gruppo metacrilato all'interno del polipropilene dà origine al polimetilmetacrilato (PMMA) che possiede una CED superiore al PE ed al PP. Tale polimero, grazie alla minore flessibilità di catena possiede una minore permeabilità all'ossigeno. L'introduzione di un gruppo estereo polare, invece, incrementa la CED, determinando una riduzione del volume libero. Tuttavia esso serve anche come sito per interazioni a ponte idrogeno per le molecole polari di acqua, tramite cui si ha una riduzione della resistenza all'umidità del polimero. La sostituzione di gruppi alogeni altamente polari sulle catene idrocarburiche dà origine a polimeri come il polivinil cloruro (PVC) e il polivinil fluoruro (PVF). Entrambi possiedono elevate interazioni tra le catene che determinano una maggiore rigidità, una bassa densità di impaccamento, una bassa permeabilità e una buona resistenza all'acqua nonostante la presenza di gruppi polari.

#### 1.3.1.4 Cristallinità

L'incremento della cristallinità in un polimero solitamente diminuisce la permeabilità del gas (Tabella 1.1). La cristallinità influenza sia il coefficiente di solubilità che quello di diffusione. Per la maggior parte dei polimeri e penetranti di interesse, le regioni cristalline, che sono molto più dense e ordinate rispetto a quelle amorfe, precludono il sorbimento del penetrante e riducono, perciò, la solubilità. Inoltre, la presenza di cristalliti impermeabili in una matrice polimerica agisce come una barriera alla diffusione, incrementando la lunghezza del percorso che il gas deve effettuare e, in alcuni casi, incrementando la rigidità di catena, fattore che contribuisce a sua volta alla riduzione del coefficiente di diffusione (Weinkauf e Paul, 1990).

**Tabella 1.1** – Effetto della cristallinità sulla permeabilità dei polimeri

Polimero	Morfologia	Permeabilità all'ossigeno [cc·mil/(100 in <sup>2</sup> ·day·atm)]
EVOH <sup>1</sup>	58% di cristallinità (non orientato)	0.71
	68% di cristallinità (orientato uniassialmente)	0.25
	70% di cristallinità (orientazione bi-assiale)	0.15
LDPE <sup>2</sup>	50% di cristallinità	480
	75% di cristallinità	110
PET <sup>2</sup>	10% di cristallinità	10
	50% di cristallinità	5
PP <sup>2</sup>	Atattico (bassa cristallinità)	250
	Isotattico (elevata cristallinità)	150

<sup>1</sup> Dati misurati a 20°C e 100% di umidità relativa per un EVOH al 32% molare in etilene

<sup>2</sup> Dati misurati a 23°C e al 50% di umidità relativa

Mentre la dimensione, la forma e l'orientazione dei cristalliti solitamente non influiscono in maniera significativa sulla solubilità del gas nel polimero, questi fattori possono essere importanti nella diffusione di penetranti gassosi. Michaels et al. (1963) hanno espresso l'effetto della cristallinità sulla diffusione di un penetrante utilizzando il seguente modello:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad (1.12)$$

dove  $D_a$  è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo,  $\tau$  è l'impedenza geometrica (tortuosità) e  $\beta$  è un fattore di immobilizzazione della catena. Le regioni cristalline impermeabili forzano il penetrante a seguire percorsi tortuosi attraverso le regioni amorphe permeabili. Questo effetto è descritto per mezzo del fattore  $\tau$ , che è il rapporto tra la distanza media viaggiata da una molecola di penetrante e lo spessore del campione.  $\tau$  può essere una funzione complessa del contenuto cristallino così come della dimensione, della forma e dell'orientazione dei cristalliti. I cristalliti possono inoltre restringere la mobilità segmentale agendo come vulcanizzanti fisici (*physical crosslinks*). Questo effetto è preso in considerazione dal fattore  $\beta$  ed è generalmente più pronunciato nei polimeri gommosi flessibili come il PE. Nei polimeri vetrosi come il PET, la rigidità inerente della catena impone una maggiore impedenza alla mobilità rispetto ai cristallini e quindi  $\beta$  è pari a 1. Un modello a due fasi è spesso impiegato per descrivere la solubilità del penetrante in un polimero semicristallino:

$$S = S_A\varphi_A \quad (1.13)$$

Dove  $S_A$  è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorphe del polimero e  $\varphi_A$  è la frazione di volume della fase amorfa. Questo modello assume che la solubilità delle regioni cristalline sia nulla e che la presenza di cristalliti non modifichi il coefficiente di solubilità della fase amorfa. Per polimeri che vengono impiegati nelle applicazioni di *packaging* ad elevata barriera, l'assunzione di solubilità nulla nelle regioni cristalline è generalmente accurata. La seconda assunzione in base a cui la solubilità della fase amorfa è indipendente dal contenuto cristallino non è necessariamente verificata, in particolar modo nei polimeri vetrosi la cui organizzazione strutturale della fase amorfa può essere influenzata significativamente da comuni protocolli di processo (e.g. orientazione, *stretching*, invecchiamento, contatto con agenti che inducono la cristallizzazione, etc.) Ad ogni modo, il più semplice e comune modello per esprimere l'effetto della cristallinità sulla permeabilità di stato stazionario è basata su queste assunzioni ed è espressa dalla seguente relazione:

$$P = (S_A\varphi_A) \left( \frac{D_A}{\tau\beta} \right) \quad (1.14)$$



Nei polimeri vetrosi, le approssimazioni più utilizzate per  $\tau$  e  $\beta$  sono  $\tau = \phi_A^{-1}$  e  $\beta = 1$ .

### 1.3.1.5 Orientazione delle catene

L'orientazione è una tecnica industriale comunemente utilizzata per aumentare la cristallinità di un polimero e di conseguenza migliorarne le proprietà meccaniche e, sotto certe condizioni, le proprietà barriera. Durante l'operazione di orientazione le catene di polimero sono tese in direzioni specifiche. Se un polimero è soggetto ad uno stress esterno immediatamente dopo la cristallizzazione le catene di polimero si allineano preferenzialmente nella direzione dello stress dal momento che le proprietà intrinseche della catena polimerica sono fortemente dipendenti dalla direzione. Lo *stretching* viene solitamente realizzato a temperature leggermente al di sotto del punto di fusione, quando i cristalli sono parzialmente fusi e la forma desiderata viene mantenuta durante il raffreddamento. L'orientamento può essere uni-assiale, se il materiale viene stirato in una sola direzione (quella della macchina), o bi-assiale, se il materiale viene stirato in due direzioni ortogonali tra loro (direzione della macchina e direzione trasversale). Il grado di orientazione raggiunto dalle catene è dipendente dal rapporto di stiro e da altre condizioni di processo. L'orientazione è solitamente caratterizzata dalla birifrangenza e quantificata per mezzo della funzione di orientazione di Herman,  $f$

$$f = \frac{1}{2}(3 \cos^2\theta - 1) \quad (1.15)$$

dove  $\theta$  è l'angolo medio tra l'asse della catena del polimero e la direzione di stiro (*draw direction*). In funzione della modalità di deformazione e del processo fisico che avviene durante l'orientazione, la permeabilità può o incrementare, o diminuire con l'incremento dell'orientazione. I cristalliti polimerici impermeabili possono diventare orientati in strutture lamellari durante la deformazione, e questo processo solitamente diminuisce la diffusività grazie all'aumento della tortuosità del percorso che il penetrante deve effettuare. Inoltre, il *drawing* di polimeri semicristallini può migliorare le proprietà barriera attraverso la cristallizzazione e orientazione indotte da stress della rimanente fase amorfa. Quindi, la riduzione nella permeabilità causata dall'orientazione dei polimeri cristallizzabili può essere maggiore rispetto a quella di polimeri non cristallizzabili. Per altri sistemi, tuttavia, sono stati riportati anche incrementi nella permeabilità a seguito di un'orientazione biassiale.

### 1.3.1.6 Copolimerizzazione

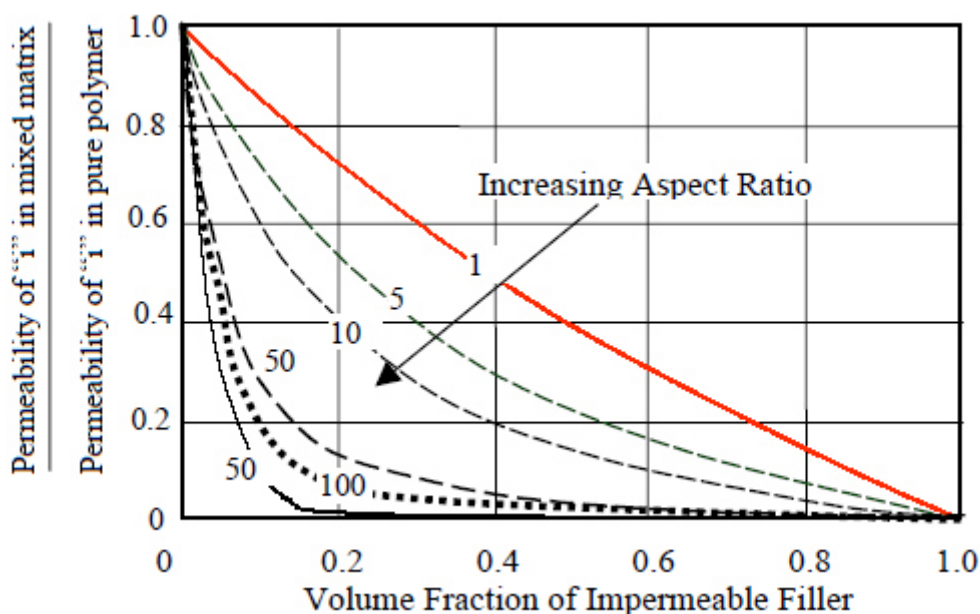
La copolimerizzazione è uno strumento importante per combinare le proprietà desiderabili di due o più materiali nello stesso polimero. Il polivinil alcool (PvOH), per esempio, possiede una delle più basse permeabilità all'ossigeno riportate in letteratura, in condizioni di assenza di umidità. Ciò è dovuto alle elevate interazioni tra catena e catena generate dalla formazione

di legami a ponte idrogeno e domini cristallini che permettono di ottenere un elevato impaccamento del polimero. Il polimero, tuttavia, perde le sue proprietà barriera ad elevati valori di umidità relativa ed inoltre si dissolve in acqua. Le molecole di acqua possiedono un'elevata affinità per la matrice polimerica, determinando la cessazione delle interazioni secondarie tra le catene e plastificando il polimero. In questo stato le catene di polimero diventano flessibili e la permeabilità incrementa di alcuni ordini di grandezza. La plastificazione avviene quando la concentrazione del penetrante nella matrice polimerica è sufficientemente alta per favorire salti diffusivi di una molecola penetrante grazie alla presenza a livello locale di un'altra molecola penetrante. La riduzione della concentrazione di gruppi chimici capaci di dare interazioni a ponte di idrogeno in catena riduce la concentrazione di molecole d'acqua nel polimero. Un esempio di materiale sviluppato secondo questo approccio è il copolimero etilen-co-vinil alcool (EvOH). La frazione etilenica non polare del polimero serve a ridurre le possibili interazioni a ponte idrogeno nella matrice polimerica e quindi a ridurre la solubilità dell'acqua nel polimero. La maggiore resistenza dell'EvOH all'assorbimento di acqua costituisce un miglioramento rispetto al PvOH, ma le permeabilità sono ancora dipendenti dalla umidità relativa. La permeabilità all'ossigeno dell'EvOH è maggiore rispetto a quella del PvOH a secco, ma significativamente minore rispetto a quella del PE. Incrementando la frazione di componente etilenica nel copolimero si riduce la dipendenza dall'umidità relativa; tuttavia questa componente fornisce anche una maggiore flessibilità alla catena polimerica, incrementando la sua permeabilità ai gas. Variando il contenuto relativo di etilene e monomero di alcool vinilico si riescono ad ottimizzare le proprietà di barriera ai gas e di resistenza all'assorbimento di umidità da parte del materiale. In modo simile, miglioramenti delle proprietà barriera del PVC possono essere ottenute mediante copolimerizzazione con cloruro di vinile. Il polivinilidene cloruro (PVDC) omopolimero possiede basse permeabilità all'ossigeno con eccellenti proprietà di resistenza all'umidità, ma non è in generale impiegato come omopolimero. Nonostante una certa riduzione delle proprietà barriera, la copolimerizzazione con PVC sembra da preferire per bilanciare le proprietà meccaniche e di barriera del polimero risultante. Diminuendo la frazione di cloruro di vinile si ottengono maggiori permeabilità all'ossigeno e all'acqua. La copolimerizzazione di olefine e monossido di carbonio in presenza di catalizzatore metallico porta alla formazione di polichetoni che possiedono eccellenti proprietà barriera combinate ad una elevata  $T_g$ . Il polimero possiede forti gruppi polari che determinano catene molto ordinate. Talvolta si ricorre all'aggiunta di una piccola frazione di propilene al copolimero per ridurre il punto di fusione e la temperatura di *processing*.

### 1.3.2 Fillers

La diffusione e il trasporto di polimeri carichi dipende dalla natura del filler, dal suo *aspect ratio*<sup>3</sup>, dal grado di adesione e dalla loro compatibilità con la matrice polimerica. Se il *filler* è inerte utilizzato è compatibile con la matrice polimerica, il *filler* occuperà il volume libero all'interno della matrice polimerica e creerà un percorso tortuoso per le molecole permeanti. Il grado di tortuosità dipende dalla frazione di *filler* e dalla forma e orientazione delle particelle. Maggiore è l'*aspect ratio* e più tortuoso è il percorso che il gas deve effettuare e di conseguenza più lungo è il processo di diffusione.

Per contro, quando il *filler* è incompatibile con il polimero si tendono a formare vuoti all'interfaccia che portano ad un incremento nel volume libero del sistema e conseguentemente ad un incremento della permeabilità del polimero.



**Figura 1.5** – Permeabilità effettiva di un polimero caricato con particelle impermeabili a differenti rapporti di forma

### 1.3.3 Temperatura

Gli effetti termici sulla diffusività e sulla solubilità mostrano andamenti opposti. In generale, per l'adsorbimento di gas, la solubilità diminuisce con l'incremento della temperatura come la condensabilità del penetrante diminuisce con la temperatura. La diffusività e permeabilità sono solitamente modellate ricorrendo ad una relazione di tipo Arrhenius:

<sup>3</sup> L' *aspect ratio* di cariche inorganiche o componenti impermeabili presenti in una matrice polimerica viene definito come il rapporto tra la dimensione laterale e lo spessore che le caratterizza.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1.16)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (1.17)$$

dove  $E_P$  e  $E_D$  sono energie di attivazione per la permeazione e diffusione e  $P_0$  e  $D_0$  sono fattori pre-esponenziali. L'effetto della temperatura sulla solubilità è solitamente espressa da una relazione di tipo Van t'Hoff:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (1.18)$$

dove  $S_0$  è un fattore pre-esponenziale e  $\Delta H_S$  è il calore di sorbimento del penetrante nel polimero. La solubilità in termini termodinamici è considerata un processo a due stadi. Il primo coinvolge la condensazione della molecola del gas nel polimero, seguita dalla creazione di un vuoto di dimensione molecolare per accomodare questa molecola di gas. Questi due stadi individuali contribuiscono alla entalpia di sorbimento totale, rappresentata matematicamente come:

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \quad (1.19)$$

dove  $\Delta H_{cond}$  è l'entalpia di condensazione del gas e  $\Delta H_{mix}$  è il calore parziale molare di mescolamento tra il gas ed il polimero. Per deboli interazioni,  $\Delta H_{mix}$  è positivo e può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$\Delta H_{mix} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_2^2 \quad (1.20)$$

dove  $V_1$  è il volume parziale molare del gas,  $\varphi_2$  è la frazione volumetrica del polimero,  $\delta_1$  e  $\delta_2$  sono i parametri di solubilità del gas e del polimero, rispettivamente. Per gas supercritici a basso peso molecolare, la bassa condensabilità fa sì che lo stadio di *mixing* sia quello che controlla le proprietà di sorbimento del polimero. Per il caso di deboli interazioni tra la molecola di gas ed il polimero, la variazione nell'entalpia di *mixing* è positiva, il che porta ad un incremento nella solubilità con l'incremento della temperatura. Per il caso di gas e vapori condensabili, la variazione di entalpia per la condensazione è negativa e dominante, mostrando una diminuzione della solubilità con l'incremento della temperatura. Dal momento che la permeabilità a stato stazionario è il prodotto della diffusività e solubilità, l'energia di attivazione della permeazione può essere definita come la somma dell'energia di attivazione della diffusione e del calore di sorbimento:

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad (1.21)$$

$E_D$  è sempre positivo e  $\Delta H_S$  può essere positivo o negativo per gas leggeri (come  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  etc.) così come per penetranti più solubili e di maggiori dimensioni (come  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ , etc.). Come notato in precedenza, la diffusione di penetrante è un processo attivato. A temperature lontane da quelle di transizione (e.g. temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione, etc.) la relazione di Arrhenius viene soddisfatta e con un'energia di attivazione della diffusione nota,  $E_D$ , il coefficiente di diffusione di un penetrante in un polimero può essere stimato ad ogni temperatura. Nel caso in cui  $E_D$  non venga riportato può essere stimato utilizzando correlazioni note, tra  $D_0$  e  $E_D$ :

$$\ln D_0 = a \frac{E_D}{RT} - b \quad (1.22)$$

dove  $a$  e  $b$  sono indipendenti dal tipo di penetrante. Il parametro  $a$  è indipendente dal tipo di polimero e possiede un valore universale di 0.64;  $b$  ha un valore di 9.2 ( $-\ln(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$ ) per polimeri gommosi (i.e., polimeri al di sopra della loro  $T_g$ ) e 11.5 ( $-\ln(10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$ ) per polimeri vetrosi (i.e., polimeri al di sotto della loro  $T_g$ ). Tale equazione viene spesso definita come relazione “*linear free energy*”. Quando questa viene combinata con la relazione per la diffusività si ottiene:

$$D = \exp \left[ -b - (1 - a) \frac{E_D}{RT} \right] \quad (1.23)$$

Conoscendo un singolo valore del coefficiente di diffusione ad una data temperatura,  $E_D$  può essere stimato da questa equazione. Parallelamente essa permette di stimare il coefficiente di diffusione ad altre temperature, a patto che queste due temperature non attraversino una transizione termica (come la transizione vetrosa) e che la morfologia del polimero non sia modificata in altro modo. Nel caso di polimeri vetrosi, tutti e tre i parametri di trasporto del gas diminuiscono con l'incremento della temperatura. Alcune eccezioni sono osservate ad alte temperature dove, a causa della bassa solubilità, sono introdotti più errori nel *fitting* della curva del *dual mode* di sorbimento.

### 1.3.4 Pressione

La dipendenza dei coefficienti  $P$ ,  $D$  e  $S$  dalla pressione del gas penetrante è molto differente a seconda che ci si trovi ad una temperatura al di sotto o al di sopra della  $T_g$  del polimero. Quando i polimeri si trovano allo stato gommoso la dipendenza dalla pressione di questi coefficienti dipende a sua volta dalla solubilità del gas nei polimeri. Per esempio se i gas penetranti sono scarsamente solubili e non plastificano significativamente il polimero il coefficiente  $P$  così come quelli  $D$  e  $S$  sono indipendenti dalla pressione del gas penetrante.

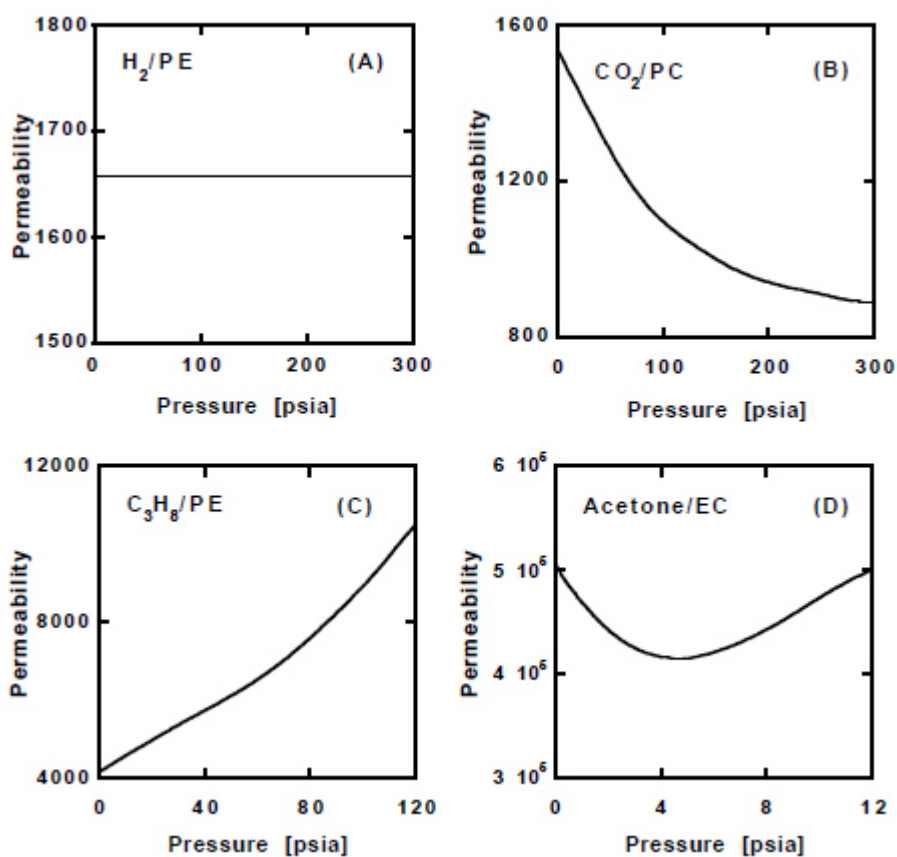
Questo è il caso di gas supercritici con  $T_c$  molto basse come il caso dei gas del gruppo dell'He ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , etc.) la cui concentrazione nel polimero gommoso è all'interno del limite della legge di Henry anche ad elevate pressioni. Gas subcritici, come vapori organici, sono molto più solubili nei polimeri e, conseguentemente, il comportamento precedente si verifica solo a pressioni molto basse. Come la pressione del penetrante viene incrementata e i polimeri vengono plastificati sempre più dal gas penetrante, i coefficienti  $P$ ,  $D$  e  $S$  incrementano rapidamente ed in alcuni casi anche esponenzialmente con l'incremento della pressione. Per contro tali coefficienti per polimeri vetrosi sono funzioni fortemente non lineari della pressione del gas penetrante. Tale comportamento è osservato anche quando il polimero non è eccessivamente plastificato dal gas penetrante. Questo comportamento è descritto in maniera soddisfacente dal modello "dual mode" che lo attribuisce all'eterogeneità dei polimeri vetrosi. In accordo con questo modello  $P$  e  $S$  diminuiscono e  $D$  aumenta all'aumentare della pressione del penetrante; tutti e tre questi coefficienti raggiungono valori asintotici a pressioni sufficientemente elevate. Il modello *dual-mode sorption*, inoltre, mostra che i coefficienti di permeabilità, diffusione e solubilità devono diventare indipendenti dalla pressione a pressioni sufficientemente basse. Questo tipo di comportamento è stato osservato sperimentalmente, per un certo numero di gas, in molti polimeri vetrosi. Quando la concentrazione dei gas penetranti nei polimeri vetrosi diventa sufficientemente elevata da plastificare i polimeri, i coefficienti  $P$ ,  $D$  e  $S$  devieranno rispetto al comportamento del modello di *dual-mode sorption* e incrementeranno all'aumentare della pressione.

### 1.3.5 Concentrazione del penetrante (o pressione parziale)

L'influenza della concentrazione di un penetrante sulla solubilità, diffusività e, di conseguenza, sulla permeabilità varia in dipendenza dal sistema penetrante-polimero. Polimeri gommosi e vetrosi tipicamente mostrano una ridotta o nessuna dipendenza della solubilità, diffusività e permeabilità dalla concentrazione per gas leggeri come  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  etc. consistentemente con questa affermazione la Figura 1.6(A) sottostante mostra l'assenza di qualunque relazione della pressione di  $H_2$  con la permeabilità del PE. Gas come la  $CO_2$  che sono più solubili rispetto a gas leggeri, tipicamente possiedono una risposta pressione-permeabilità in polimeri vetrosi che è simile a quella riportata in Figura 1.6(B).

La permeabilità diminuisce monotonicamente con l'incremento della pressione come predetto dal modello *dual-sorption*. L'entità della permeabilità diminuisce in funzione del quantitativo del cosiddetto volume di eccesso di non-equilibrio nel polimero, che può incrementare con l'incremento della  $T_g$ , l'affinità del penetrante per il volume di eccesso di non-equilibrio e la mobilità del penetrante nel volume di eccesso di non-equilibrio rispetto alla mobilità nel volume libero di equilibrio. La permeabilità di un polimero gommoso in un vapore organico spesso mostra il comportamento riportato in Figura 1.6(C). L'incremento

monotonico nella permeabilità è spesso dovuto all'incremento nella solubilità del penetrante con l'incremento della pressione accoppiato con incrementi nella diffusività con incremento della pressione. La risposta mostrata in Figura 1.6(D) è tipica per penetranti fortemente interagenti (e.g. vapori organici) in polimeri vetrosi a pressioni parziali di penetrante sufficientemente elevate. Può essere visto come una sovrapposizione dei comportamenti nelle Figure 1.6(B) e 1.6(C). Il netto incremento nella permeabilità comincia quando il penetrante plastifica il polimero. La plastificazione avviene quando molecole di penetrante si dissolvono nella matrice del polimero a concentrazioni sufficienti da forzare la separazione di segmenti di catene, incrementando il volume libero, e di conseguenza, facilitando il moto dei segmenti di polimero. Questo aumento di mobilità, osservabile dalla depressione della  $T_g$ , determina un incremento della diffusione del penetrante e, di conseguenza, della permeabilità.



**Figura 1.6** – Tipica dipendenza permeabilità-pressione in polimeri gommosi e vetrosi. (A) idrogeno in polietilene (PE) a 30°C, (B) anidride carbonica in policarbonato (PC) a 35°C, (C) propano in polietilene a 20°C, (D) acetone in etil cellulosa (EC) a 40°C. I valori di permeabilità hanno come unità di misura pari a ( $\text{cm}^3 \text{ mil}/(100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$ ).

### 1.3.6 Umidità

L'assorbimento di acqua può incrementare, diminuire, o non avere effetti sulla permeabilità di polimeri barriera. Per esempio, incrementando l'umidità relativa dallo 0 al 50%, incrementa

di un ordine di grandezza la permeabilità all'ossigeno del cellophane (cellulosa rigenerata) e, l'esposizione al 90% di umidità relativa lo rimuove dalla classe di materiali ad elevata barriera a causa di un ulteriore incremento della permeabilità di più di un ordine di grandezza. Per il *packaging* di prodotti alimentari che richiedono la protezione contro l'ingresso di ossigeno dall'ambiente esterno, il cellophane è ricoperto o laminato con barriere all'acqua come le poliolefine. Altri polimeri barriera idrofilici, con l'eccezione di alcune poliammidi amorfe, perdono le loro proprietà barriera con l'incremento dell'umidità relativa. Questo accade perché l'acqua agisce come un plastificante e incrementa il volume libero del polimero. Tuttavia, a basse o moderate umidità relative, le poliammidi amorfe e il PET mostrano proprietà leggermente migliori con l'incremento dell'umidità relativa. Questo comportamento è stato spiegato stabilendo che dal momento che le molecole di acqua non rigonfiano il polimero, ma occupano, invece, parte dei siti di volume libero del polimero, determinano una riduzione nella permeabilità di altri gas. I copolimeri del vinilidene cloruro, i copolimeri dell'acrilonitrile e le poliolefine, per esempio, non mostrano alcun effetto dell'umidità relativa sulla permeabilità del gas.

#### **1.4 Letteratura relativa alla realizzazione di *blend* per il miglioramento delle proprietà barriera del PLA**

In letteratura sono riportati molti studi, che utilizzano diversi approcci, il cui obiettivo è quello di superare le scarse proprietà barriera del PLA e, con ciò, di espandere le potenziali applicazioni di questo polimero, prime fra tutte quelle nel campo del *packaging*. Tra gli approcci utilizzati ci sono per esempio l'aumento della cristallinità del PLA tramite l'ottimizzazione delle condizioni di ricottura e l'aggiunta di un agente nucleante, o la realizzazione di strutture multistrato la quale però richiede alti costi e dei processi complicati. Un altro modo per migliorare sia le proprietà di barriera che meccaniche del PLA è quello di ricorrere al *blending* con altri polimeri o con delle nanocariche, approccio molto promettente di cui in letterature sono presenti solo pochi studi. Un esempio è lo studio realizzato da Zongyan *et al.* (2013) i quali hanno preparato, tramite miscelazione allo stato fuso, dei *blend* PLA/EvOH al 10, 20, 30, 40, 50% in peso di additivo e hanno analizzato la morfologia risultante e le proprietà finali (comportamento reologico, proprietà termiche, proprietà barriera, comportamento meccanico) dei *blend* in funzione del contenuto di EvOH. Gli esiti dello studio hanno mostrato che l'aggiunta dell'EvOH favorisce la cristallizzazione a freddo del PLA e che le proprietà barriera (al vapore acqueo e all'ossigeno) aumentano in modo lineare all'aumentare del contenuto di additivo. Questa riduzione della permeabilità è stata associata al fatto che l'aumento dell'EvOH, polimero difficilmente permeabile dalle molecole di gas, determina un incremento della tortuosità del percorso che le molecole di gas devono seguire per attraversare il materiale. Inoltre hanno osservato che l'aggiunta dell'EvOH



determina solo piccole variazioni delle proprietà meccaniche e che il materiale risulta essere ancora fragile, come il PLA. I lavori di *Gorrasi et al.* (2000) e di *Artzi et al.* (2005) hanno invece dimostrato l'aumento delle proprietà barriera, grazie all'aggiunta dell'EvOH, in *blend* a base di nylon 6. Sono anche presenti degli studi su *blend* ottenuti aggiungendo nanocariche alla matrice di PLA e uno di questi è il lavoro di *Katiyar et al.* (2011), i quali hanno preparato i *blend* utilizzando due tipi di nanocariche, tra cui la Cloisite®30B, e mediante due diversi metodi di dispersione dell'additivo nel PLA, cioè con un'unica miscelazione dei componenti e tramite *masterbatches*. Sui campioni preparati hanno quindi svolto dei test ottenendo così una serie di risultati, da cui, per esempio, hanno potuto constatare che nei film di entrambi i tipi di *blend* le nanocariche subiscono una esfoliazione/intercalazione e che la Cloisite®30B, con concentrazione del 5% in peso, determina una sensibile riduzione della permeabilità del film. Altro esempio è il lavoro di *Gorrasi et al.* (2005) i quali hanno verificato che l'introduzione della montmorillonite nel PLA incrementa le proprietà di barriera ai gas del polimero.



# Capitolo 2

## I biocompositi

Negli ultimi anni, l'uso di risorse rinnovabili per la produzione di materiali polimerici ha attratto una crescente attenzione a causa dell'incremento della domanda di materiali ecologici (*environmental friendly*). Materiali biodegradabili ottenuti da prodotti agricoli possono essere competitivi con i polimeri tradizionali e i compositi preparati con una matrice polimerica e un rinforzo di origine naturale (biocompositi) possono essere considerati un'alternativa eccellente ai compositi prodotti con fibre sintetiche, come le fibre di vetro, talco o fibre di carbonio. I vantaggi dell'utilizzo delle fibre naturali sono molti, tra cui i più importanti sono la biodegradabilità, la bassa densità, le buone proprietà finali del composito e il basso costo a causa della loro abbondanza.

In questo capitolo vengono inizialmente presentati i compositi in generale, descrivendone i componenti e le proprietà. Segue poi un approfondimento sui tipi, le proprietà e la composizione delle fibre naturali. Dopodiché vengono descritti i biocompositi e le tecniche per migliorare l'adesione interfacciale tra una matrice di PLA e un rinforzo vegetale. Infine vengono esposti alcuni articoli, presenti in letteratura, che riportano studi inerenti alla realizzazione di biocompositi a matrice PLA, utilizzando come rinforzo la farina di legno (*wood flour*, WF) o la lolla di riso (*rice hulls*, RH).

### 2.1 I compositi

In senso lato sono "compositi" tutti i materiali derivanti dalla combinazione di due o più componenti distinti. Il termine è utilizzato per indicare l'accoppiamento eterogeneo di una matrice (o legante) polimerica o ceramica o metallica con una fase secondaria di rinforzo dispersa in essa, in forma di particelle o fibre o semilavorati quali ad esempio tessuti (*woven fabrics*), mat (*non-woven fabrics*), tessuti multiassiali o a trecce (*braid*). Le morfologie del rinforzo più diffuse sono quelle di particella e di fibra, in quanto esse presentano il maggior rapporto superficie/volume e ciò facilita l'interazione tra matrice e rinforzo. Per estensione di mercato e maturità tecnologica, i materiali compositi più importanti sono quelli a matrice polimerica, mentre le matrici metalliche e ceramiche sono limitate a poche applicazioni soprattutto a causa dell'elevato costo e della complessità delle tecnologie di trasformazione.

I compositi a matrice polimerica (PMC) sono ottenuti a partire da un polimero e da una frazione volumetrica significativa di fibre che, grazie alle elevate caratteristiche di rigidità, di resistenza meccanica e di bassa densità, unitamente alla bassa densità della matrice polimerica stessa, conferiscono al manufatto caratteristiche meccaniche notevolmente superiori a quelle della matrice. Generalmente l'effetto di un rinforzo è infatti quello di un notevole aumento del carico di rottura, del modulo elastico e della durezza, e, per contro, la diminuzione dell'allungamento, del coefficiente di dilatazione termica lineare e del ritiro allo stampaggio. La matrice può essere termoplastica o termoindurente, mentre la fibra può avere natura inorganica o organica. La matrice serve essenzialmente da legante, impartisce al materiale composito le caratteristiche fondamentali di natura chimico-fisica, termica ed elettrica e trasmette gli sforzi di taglio tra gli strati di fibre. Le fibre sono comunemente distinte in naturali, sintetiche ed artificiali cellulosiche e, nel settore dei compositi, le fibre più utilizzate sono quelle di vetro, carbonio, nylon, polietilene e aramidiche, ma anche quelle di boro, le ceramiche e le metalliche.

## 2.2 Le fibre naturali

Le fibre naturali possono essere di origine minerale, animale o vegetale. Le prime sono in genere di limitata lunghezza, eccetto tipi particolari quali quelle di amianto, di cui però è ormai nota la pericolosità per la salute (effetti cancerogeni). Le fibre animali (per es. seta e lana) sono destinate prevalentemente al settore tessile. Le fibre vegetali, infine, sono di origine molto varia, in quanto possono provenire non solo da piante molto diverse ma anche da organi diversi della pianta (es. stelo, foglia, seme, frutto). L'impiego delle fibre vegetali al posto delle fibre sintetiche presenta diversi vantaggi:

- Biodegradabilità
- Basso costo
- Facile reperibilità ed abbondanza
- Coltivazione non inquinante, in relazione alla fabbricazione di fibre chimiche
- Non tossicità per gli addetti alla lavorazione
- Miglior gestione dei rifiuti in quanto sono biocompatibili e biodegradabili, neutrali alla CO<sub>2</sub>, combustibili e riciclabili con varie matrici
- Leggerezza (densità per lo più di 1.2-1.5 g/cm<sup>3</sup>, contro 2.5 g/cm<sup>3</sup> delle fibre di vetro)
- Valori specifici di proprietà meccaniche (cioè di resistenza e modulo rapportati alla densità) comparabili con quelli delle fibre sintetiche
- Elevate proprietà fonoassorbenti
- Flessibilità durante il processo di lavorazione

- Non abrasività per le apparecchiature di processo ed una conseguente ridotta usura delle macchine di formatura, grazie alla loro morbidezza
- Valorizzazione qualitativa dei raccolti agricoli attraverso l'utilizzo dei loro scarti e sottoprodotti

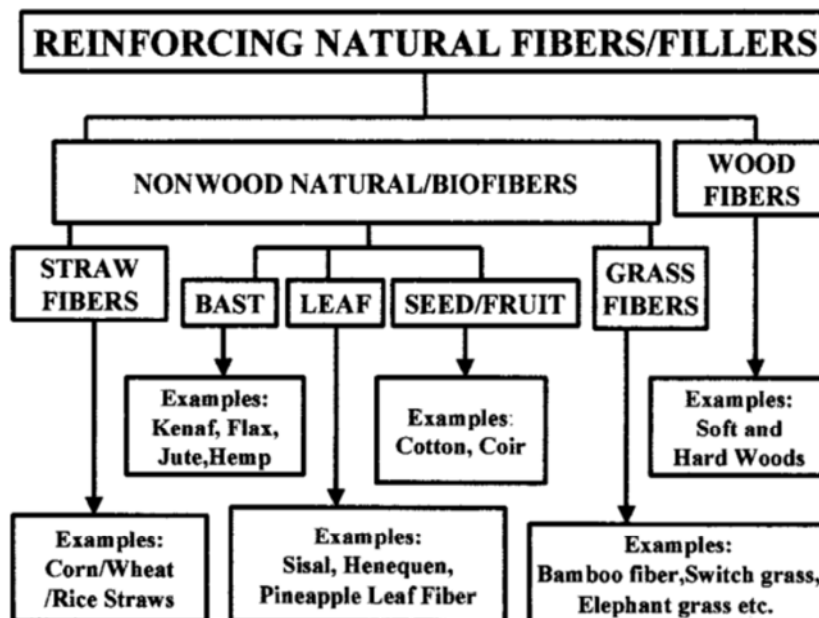


Figura 2.1 – Classificazione delle fibre naturali

. Tabella 2.1 – Composizione chimica di alcune fibre naturali

Tipo di fibra	Cellulosa (% wt)	Lignina (% wt)	Emicellulosa (% wt)	Pectina (% wt)	Cere (% wt)	Umidità (% wt)
<b>Da Stelo</b>						
iuta	61-71.5	12-13	13.6-20.4	0.2	0.5	12.6
lino	71	2.2	18.6-20.6	2.3	1.7	10
canapa	70.2-74.4	3.7-5.7	17.9-22.4	0.9	0.8	10.8
kenaf	31-39	15-19	21.5	-	-	-
<b>Da foglie</b>						
sisal	67-78	8-11	10-14.2	10	2	11
palf	70-82	5-12	-	-	-	11.8
<b>Da semi</b>						
cotone	82.7	-	5.7	-	0.6	-
<b>Da frutti</b>						
cocco	36-43	41-45	0.15-0.25	3-4	-	8

Le fibre vegetali possono essere classificate (Figura 2.1) in due grandi categorie: fibre non legnose e fibre legnose. Per lo sviluppo di compositi polimerici da risorse naturali è molto importante conoscere la microstruttura e la composizione chimica delle fibre utilizzate.

Tutte le fibre vegetali sono ligno-cellulosiche, quindi i principali costituenti risultano la cellulosa, l'emicellulosa, la lignina e il contenuto dell'uno o dell'altro componente varia a seconda della tipologia della fibra stessa (Tabella 2.1). Le fibre vegetali sono anche caratterizzate da una forte igroscopicità, con un contenuto di umidità che raggiunge valori compresi nel *range* 8-12.6% in peso, ciò si spiega con la natura polare della macromolecola di cellulosa, dovuta alla presenza di numerosi gruppi ossidrilici (tre per ogni unità monomerica glucosidica) e di atomi di ossigeno. L'assorbimento di umidità costringe le molecole cellulosiche a distanziarsi di più e, di conseguenza, la fibra si gonfia quando è bagnata (fenomeno di *swelling*). Questa è una peculiarità importante delle fibre vegetali, perché ne consegue che la prestazione di un manufatto sarà influenzata dalla sua reazione all'umidità.

Nonostante le proprietà meccaniche delle fibre sintetiche risultino superiori rispetto a quelle delle fibre naturali (Tabella 2.2), in alcuni casi la densità delle prime è quasi doppia, perciò la resistenza specifica di alcune fibre naturali risulta comparabile con quelle sintetiche e, per alcuni materiali, il modulo di Young è addirittura superiore.

**Tabella 2.2** – Comparazione tra proprietà meccaniche delle principali biofibre e delle fibre sintetiche

Tipo di fibra	Densità (g/cm <sup>3</sup> )	Diametro (μm)	Resistenza alla trazione (MPa)	Modulo elastico (GPa)	Allungamento a rottura (%)
iuta	1.3-1.45	20-200	393-773	13-26.5	7-8
lino	1.5	-	345-1100	27.6	2.7-3.2
canapa	-	-	690	-	1.6
sisal	1.45	50-200	468-640	9.4-22	3.7
palf	-	20-80	413-1627	34.5-82.5	1.6
cotone	1.5-1.6	-	287-800	5.5-12.6	7-8
cocco	1.15	100-450	131-175	4-6	15-40
E-vetro	2.5	-	2000-3500	70	2.5
S-vetro	2.5	-	4570	86	2.8
carbonio	1.7	-	4000	230-240	1.4-1.8

Oltre ai vantaggi sopra citati dell'utilizzo delle fibre vegetali, esistono però anche una serie di svantaggi che limitano al momento il loro campo di applicazione:

- Bassa stabilità termica

- La natura idrofila da una lato causa una scarsa stabilità dimensionale (*swelling*) ed una suscettibilità a macerare (*rotting*), dall'altro abbassa la compatibilità chimico-fisica con le matrici polimeriche (idrofobe). La limitata compatibilità chimica penalizza le caratteristiche di dispersione e di bagnabilità all'interfaccia delle due fasi e si traduce in un insoddisfacente effetto di rinforzo meccanico a causa dell'insufficiente trasferimento di carico dalla matrice alle fibre
- Un'estrema variabilità a seconda della qualità del raccolto, dell'età e dell'organo della pianta da cui sono estratte, delle tecniche di mietitura e di estrazione, delle condizioni ambientali e climatiche e della località (ovvero del terreno, dei fertilizzanti, del tempo di semina e di mietitura, ecc)
- Lacune di natura tecnico-scientifica (*R&D gap*), in particolare sulla conoscenza delle caratteristiche chimico-fisiche delle fibre vegetali, sulla relazione tra morfologia e proprietà fisiche sia della fibra che del prodotto finale e sulle tecnologie di processo più appropriate

## 2.3 I biocompositi

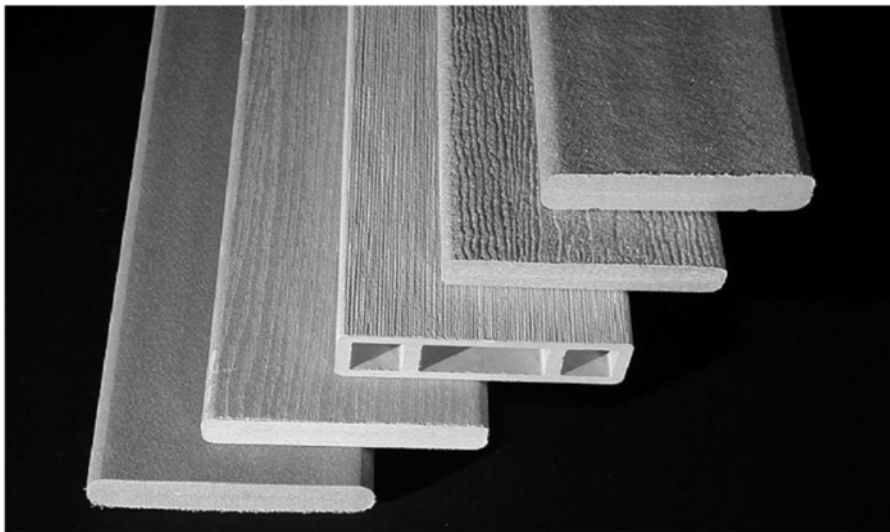
I compositi sono definiti 'Bio' se almeno uno dei componenti (la matrice o il rinforzo) sono ottenuti da risorse rinnovabili (*biobased*). La combinazione di fibre vegetali come il kenaf, la canapa industriale, la fibra di lino, la iuta, l'agave, le fibre delle foglie di ananas, il sisal, il legno e vari tipi di piante con matrici polimeriche provenienti sia da fonti non rinnovabili (petrolio) sia da fonti rinnovabili, ha permesso la produzione di materiali in grado di competere con compositi sintetici come vetro-polipropilene, vetro-epossidi ecc. Le plastiche additivate con fibre naturali risultano più leggere, ma non sono adatte per applicazioni strutturali a causa dell'insufficiente resistenza meccanica, rigidità e stabilità dimensionale. Nonostante tutto le fibre possiedono buone proprietà meccaniche, che risultano sufficienti ad aumentare le prestazioni dei prodotti compositi. Inoltre grazie al loro basso costo, spesso infatti le fibre sono degli scarti di altri processi, consentono di ridurre il prezzo del prodotto finale.

Un esempio di materiali che rientrano in questa categoria sono i compositi legno-polimero (WPC), il cui più importante utilizzo è quello nel campo della pavimentazione (*decking*), soprattutto per esterni, allo scopo di sostituire il legno. I prodotti con fibra di legno contengono generalmente dal 40 al 70% di legno e tipicamente si utilizzano il pino, l'abete, l'acero e il rovere. I polimeri principalmente utilizzati come matrice per i WPC sono: polietilene (PE), polipropilene (PP) e polivinilcloruro (PVC).

Le capacità rinforzanti di una carica all'interno di un polimero devono essere apprezzate rispetto a un bilancio di proprietà, la cui scelta dipende dalle applicazioni considerate. In

generale l'attività di rinforzo di una carica eterofasica dipende principalmente da quattro criteri:

- dimensione delle particelle;
- la struttura (ovvero l'organizzazione spaziale);
- l'area specifica;
- l'attività (chimica) superficiale



**Figura 2.2** – Tavole in WPC utilizzate per il decking

Se l'energia superficiale delle fibre e del polimero risultano molto differenti, dovuta alla loro diversa polarità, sarà necessaria una compatibilizzazione all'interfaccia tra legno e matrice per raggiungere un legame chimico (covalente, idrogeno) efficiente tra le due fasi.

Il legno è un materiale eccellente, di gran lunga superiore al WPC in molte proprietà, prima di tutto nella rigidità, nella resistenza a slittamento, e, per molti tipi di legno, in resistenza al fuoco (eccetto agglomerati di legno a base di PVC). Il legno, pur considerando le varie essenze, evidenzia, a confronto con i WPC, un maggior assorbimento di acqua e una minore durabilità per degradazione microbica, in particolare il WPC non è attaccato e velocemente deteriorato da organismi xilofagi (teredini) in acque marine. Nel tempo l'utilizzo dei WPC non si è limitato ad applicazioni nel campo del *decking* ma ha ottenuto un buon successo anche in ambiti quali l'automotive e l'edilizia.

I compositi ottenuti dall'accoppiamento di fibre vegetali con matrici polimeriche sintetiche offrono una nuova classe di materiali, ma non risolvono ancora completamente il problema della biodegradabilità totale. Nel 1989 il DLR (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt e. V.) Institute für Strukturmechanik sviluppò per primo l'idea innovativa di sperimentare l'utilizzo di compositi ottenuti dall'inclusione di fibre vegetali in matrici polimeriche



biodegradabili costituite da derivati della cellulosa, dell'amido, dell'acido lattico, ecc. In tal modo, essendo biodegradabili entrambi i componenti di base, ci si aspettava che lo fosse anche il composito risultante. Da allora le realizzazioni pratiche di questo tipo di biocomposito sono rimaste assai limitate o confinate a livello puramente sperimentale, a causa sia del costo al momento non competitivo sia per le proprietà non ancora soddisfacenti.

In questo lavoro vengono preparati ed analizzati biocompositi costituiti da una matrice di PLA, biopolimero termoplastico ben accetto per la realizzazione di compositi completamente biodegradabili, e da un rinforzo naturale costituito da polvere di legno o da lolla di riso.

### *2.3.1 Strategie per incrementare l'adesione interfacciale nei biocompositi PLA/fibre vegetali*

Come dimostrato da alcuni studi riportati in letteratura, i biocompositi costituiti da PLA e fibre vegetali mostrano un aumento del modulo elastico a trazione e una diminuzione della resistenza a trazione rispetto al PLA puro, a causa soprattutto della scarsa adesione tra la matrice polimerica e il rinforzo. Questo è dovuto essenzialmente alle deboli interazioni interfacciali che si instaurano tra la matrice idrofobica del PLA e le fibre di cellulosa idrofile, e alla ridotta dispersione delle fibre nella matrice a causa del loro alto grado di agglomerazione. Inoltre, contribuisce a limitare le proprietà meccaniche del materiale, anche la scarsa stabilità termica di alcuni componenti delle fibre, come l'emicellulosa, la lignina e le cere a basso peso molecolare. Per risolvere questi problemi sono stati proposti vari approcci, uno di questi prevede un trattamento chimico delle fibre come per esempio il trattamento alcalino, il quale consente di eliminare dalla struttura della fibra i componenti più instabili (per esempio l'emicellulosa e la lignina). In questo modo viene migliorata la stabilità termica del materiale e, inoltre, viene creata una superficie più irregolare che facilita l'interpenetrazione tra la matrice e il rinforzo. Un altro approccio prevede invece l'utilizzo di trattamenti fisici come per esempio il trattamento con il plasma, in cui la superficie delle fibre viene bombardata con un fascio di particelle ad alta energia, alterando così le proprietà superficiali del materiale. Un ulteriore approccio è quello che prevede l'uso di agenti accoppianti o compatibilizzanti, come per esempio quelli a base di anidride maleica. La maggior interazione molecolare che si viene a creare all'interfaccia, determina un più efficiente trasferimento dello stress tra i componenti e quindi migliori proprietà finali.

## **2.4 Letteratura relativa allo sviluppo di biocompositi a matrice PLA**

In questo lavoro sono stati prodotti ed analizzati dei biocompositi a matrice PLA utilizzando due tipi di rinforzo naturale: la farina di legno (WF) e la lolla di riso (RH). In letteratura sono già riportati degli studi su questi biocompositi o su biocompositi simili, in cui vengono

analizzati gli effetti dell'utilizzo di alcune tecniche per migliorare l'adesione tra i componenti e l'influenza della quantità del rinforzo introdotto, sulle proprietà meccaniche e morfologiche dei biocompositi. *Altun et al.* (2013) hanno analizzato le proprietà dei biocompositi preparati con la farina di legno al 30 e al 40% in peso, utilizzando sia l'additivo tal quale sia l'additivo dopo trattamento superficiale (trattamento alcalino o pre-impregnazione in soluzione diluita di PLA). Gli esiti dello studio hanno mostrato che il trattamento alcalino e la pre-impregnazione del rinforzo sono dei metodi che determinano un incremento delle proprietà meccaniche (modulo a trazione, resistenza a trazione e all'impatto) del composito PLA/WF e tale incremento è maggiore nei compositi preparati con il 40% di WF. Nel caso del trattamento alcalino, questo comportamento è stato giustificato con il fatto che il trattamento incrementa l'interazione interfacciale tra i due componenti grazie alla creazione di gruppi funzionali all'interfaccia, nel caso invece della pre-impregnazione con il fatto che viene ridotta la porosità della WF. Altro risultato che hanno ottenuto è il leggero aumento della  $T_g$  nei compositi, giustificato con l'impedimento delle catene polimeriche a muoversi a causa dell'interazione con il rinforzo. *Ndazi et al.* (2007) hanno invece analizzato la stabilità chimica e termica della lolla di riso in seguito al trattamento alcalino, eseguito a diverse diluizioni di NaOH (2%, 4%, 6% e 8%). Dai risultati hanno verificato che il trattamento alcalino, quando la concentrazione di NaOH è di almeno il 4%, determina una diminuzione della stabilità termica della lolla di riso e ciò è stato attribuito alla degradazione chimica della lignina, dell'emicellulosa e di parte della silice. Come già detto, un'altra tecnica per aumentare l'adesione interfacciale tra i componenti è quella di utilizzare un agente accoppiante. Un esempio riportato in letteratura è lo studio realizzato da *Dimzoski et al.*, i quali hanno preparato ed analizzato dei biocompositi preparati con PLA e lolla di riso, con concentrazione di quest'ultima del 20 e 30% in peso. Per incrementare l'adesione tra i componenti hanno introdotto un 5% in peso di un agente accoppiante (PLA-g-MA), ottenuto miscelando del PLA, dell'anidride maleica (MA) e del perossido di benzoile (DBPO). Dal confronto dei risultati ottenuti per i compositi preparati con e senza l'agente accoppiante, hanno concluso che la rigidità del composito aumenta all'aumentare del contenuto di RH, mentre la resistenza a trazione e a flessione diminuisce. L'introduzione dell'agente accoppiante migliora i risultati della resistenza del composito, grazie all'incremento dell'adesione tra i componenti. Inoltre hanno verificato che l'introduzione di RH riduce la stabilità termica rispetto a quella del PLA puro. *Avella et al.* (2008) hanno invece utilizzato un agente accoppiante, sempre realizzato con PLA, anidride maleica e perossido di benzoile, per incrementare l'adesione in un biocomposito costituito da una matrice di PLA e rinforzato in fibre di Kenaf, al 20 e 30%. Dal confronto tra le proprietà analizzate dei compositi con e senza l'agente accoppiante, hanno concluso che la presenza dell'agente determina un incremento delle proprietà a flessione e all'impatto, dovuto all'aumento dell'adesione dei componenti.

# Capitolo 3

## Materie prime impiegate

In questo capitolo sono descritte le proprietà chimico-fisiche di tutti i materiali utilizzati per la preparazione dei *blend* polimerici e dei biocompositi oggetto di studio.

### 3.1 Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico (PLA) è un poliestere termoplastico, alifatico, compostabile e di origine naturale, ottenuto sia dalla condensazione diretta dell'acido lattico (acido 2-idrossipropionico) che dalla polimerizzazione di apertura dell'anello (*Ring Opening Polymerization*, ROP) del dimero ciclico lattide. Tale materiale ha suscitato grande interesse negli ultimi anni grazie alla sua possibilità di trovare impiego sia come sostituto di tradizionali termoplastiche nell'ambito dell'industria del *packaging*, sia come materiale biocompatibile/bioassorbibile nel campo medico.

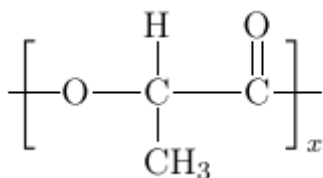


Figura 3.1 – Unità ripetitiva della struttura dell'acido polilattico

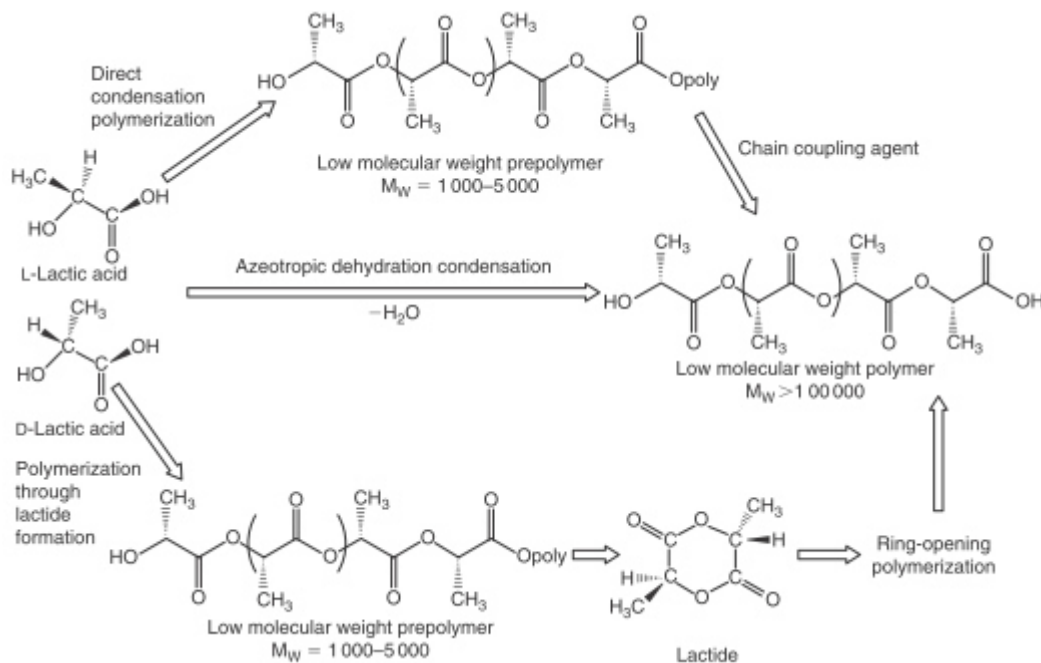
La materia prima per la sintesi del PLA viene prodotta dalla fermentazione e dalla sintesi chimica da carboidrati. L'acido lattico è il più semplice idrossiacido esistente e possiede un atomo di carbonio centrale asimmetrico con due configurazioni otticamente attive, gli isomeri L(+) e D(-). Mediante il processo di fermentazione è possibile produrre esclusivamente l'acido lattico costituito dall'isomero L(+) che permette di ottenere un polimero cristallino, mentre per via chimica si ottiene solo la forma racemica<sup>4</sup> che dà origine ad un prodotto completamente amorfo. Tendenzialmente il processo che viene utilizzato per la sintesi di

---

<sup>4</sup> La racemizzazione in chimica organica consiste nella trasformazione di un composto organico otticamente attivo nella forma otticamente inattiva (racemo). Il composto racemico è una miscela di uguali quantità dei due antipodi ottici di uno stesso composto. Poiché essi presentano uguale potere rotatorio specifico, ma di segno contrario, la miscela risulta otticamente inattiva.

acido lattico è quello basato sulla fermentazione batterica di carboidrati (soprattutto glucosio ma anche maltosio, lattosio e saccarosio) ottenuti da mais, patate, canna da zucchero e barbabietole. Questi processi di fermentazione possono essere classificati in funzione del tipo di batteri utilizzati:

- Il metodo etero-fermentativo, che produce meno di 1.8 moli di acido lattico per mole di glucosio, con altri metaboliti in significanti quantitativi, come acido acetico, etanolo, glicerolo, mannitolo e  $\text{CO}_2$
- Il metodo omo-fermentativo, che porta a maggiori rese di acido lattico e più bassi valori di sotto-prodotti ed è principalmente utilizzato nei processi industriali. La resa in conversione da glucosio ad acido lattico è più del 90%



**Figura 3.2** – Metodi di sintesi per ottenere PLA ad elevato peso molecolare

La maggioranza dei processi di fermentazione utilizzano specie di *Lactobacilli* che forniscono elevate rese di acido lattico. Alcuni organismi producono essenzialmente l'isomero L, come *Lactobacilli amylophilus*, *L. bavaricus*, *L. casei* e *L. maltaromicus*, mentre, *L. delbrueckii*, *L. jensenii* o *L. acidophilus* producono l'isomero D o una miscela di L e D. Come già accennato in precedenza la trasformazione di acido lattico in PLA ad elevato peso molecolare può seguire diversi processi di polimerizzazione (Figura 3.2). Un primo processo consiste nella reazione di polimerizzazione di apertura dell'anello del lattide (ROP), ottenuto mediante depolimerizzazione dell'acido polilattico policondensato a basso peso molecolare ( $M_w \sim 1,000-5,000$ ). Tale processo si rende necessario in quanto la reazione di condensazione diretta

dal polimero determina un prodotto vetroso, fragile e a basso peso molecolare che, per la maggior parte, è inutilizzabile per qualsiasi tipo di applicazione. Il peso molecolare di questo polimero è basso a causa del fuso viscoso, della presenza di acqua, di impurità, della bassa concentrazione di gruppi terminali reattivi e della reazione di *back-biting* di equilibrio che favorisce la formazione degli anelli a sei atomi del lattide. Il PLA realizzato mediante il metodo ROP richiede una reazione a due stadi che solitamente coinvolge delle fasi di purificazione aggiuntive ed è quindi legato a costi significativi. Il forte interesse commerciale nei confronti di questo materiale ha dato, però, impulso alla ricerca di processi di sintesi economicamente convenienti, quali la policondensazione assistita da solvente e la policondensazione allo stato fuso seguita da quella allo stato solido. Un terzo approccio disponibile per ottenere PLA ad elevato peso molecolare è di utilizzare i gruppi terminali del prepolimero in un processo di *linking* che impiega agenti reticolanti. Tali prepolimeri possono essere composti da solo un stereoisomero, una combinazione dei due in vari rapporti di composizione, o acido lattico in combinazione con altri idrossiacidi o comonomeri multifunzionali (e.g. dioli o diacidi). Il PLA omopolimero ha una  $T_g$  di 55°C e una  $T_m$  di 175°C e per essere lavorato richiede temperature operative che devono superare i 185-190°C. A queste temperature si verificano reazioni di idrolisi che favoriscono la perdita di peso molecolare e degradazione termica limitando notevolmente la finestra di processo di tale materiale. Il metodo più largamente impiegato per migliorare la processabilità del PLA è basata sulla depressione del punto di fusione mediante l'incorporazione casuale di piccole quantità di enantiomeri di lattide di configurazioni opposte nel polimero. Questo, tuttavia, comporta una diminuzione della cristallinità e della velocità di cristallinità del materiale. Generalmente, in funzione della particolare composizione che lo contraddistingue, il PLA possiede una transizione vetrosa spazia da 50°C a 80°C, ed una temperatura di fusione varia da 130°C a 180°C. Per quanto riguarda le proprietà del materiale è possibile osservare che da un punto di vista reologico il fuso presenta una elasticità inferiore rispetto a quella delle tradizionali poliolefine. Le proprietà fisiche dipendono da caratteristiche molecolari come spessore dei cristalliti, grado di cristallinità, dimensioni degli sferuliti, morfologia e orientazione delle catene.

**Tabella 3.1** - *Principali proprietà fisico-chimiche del PLA*

Proprietà	Unità di misura	Valore
Densità	g/cm <sup>3</sup>	1.21-1.43
Temperatura di transizione vetrosa	°C	50-80
Temperatura di fusione	°C	130-180
Modulo elastico di Young	MPa	350-2800
Resistenza a trazione	MPa	10-60
Assorbimento di acqua	%	0.5-5

Le proprietà meccaniche, invece, possono variare da quelle di un polimero amorfo a quelle di un polimero semicristallino e solitamente sono intermedie tra quelle caratteristiche del PET e quelle del polistirene (PS).

Dal momento che il PLA trova molte applicazioni nel settore del *packaging*, le sue proprietà barriera sono state studiate a fondo. Sebbene tale materiale possieda buone proprietà barriera nei confronti di molecole di grandi dimensioni, aspetto importante per conservare l'aroma e il sapore dei prodotti alimentari, esso non possiede simili performance con molecole gassose di dimensioni inferiori. Il PLA può essere infatti classificato come un polimero a media barriera relativamente all'ossigeno e come a ridotta barriera nei confronti del vapore acqueo. La permeabilità all'ossigeno del PLA è maggiore di quella del PET, PEN, PVOH ed EVOH, ma inferiore a quella del PP, PE e PS a parità di condizioni di misura. Processi di ricottura del PLA ad elevate  $T_c$  determina migliori proprietà di barriera all'ossigeno rispetto al PET amorfo. Tuttavia, i valori di permeabilità all'ossigeno del PLA sono ancora inferiori a quelli caratteristici del PET quando entrambi i polimeri possiedono un valore comparabile di cristallinità.

**Tabella 3.2** – Valori di permeabilità per materiali comunemente utilizzati nel packaging

Polimero	Permeabilità all'ossigeno <sup>5</sup> [cm <sup>3</sup> mm/(m <sup>2</sup> day atm)]	Permeabilità al vapore acqueo <sup>6</sup> [g mm/(m <sup>2</sup> day atm)]
PET	1-5	0.5-2
PP	50-100	0.2-0.4
PE	50-200	0.5-2
PS	100-150	1-4
PEN	0.5	0.7
PA	0.1-1	0.5-10
PVOH	0.02	30
EVOH	0.001-0.01	1-3
PLA	3.5-15	1.6-3.6

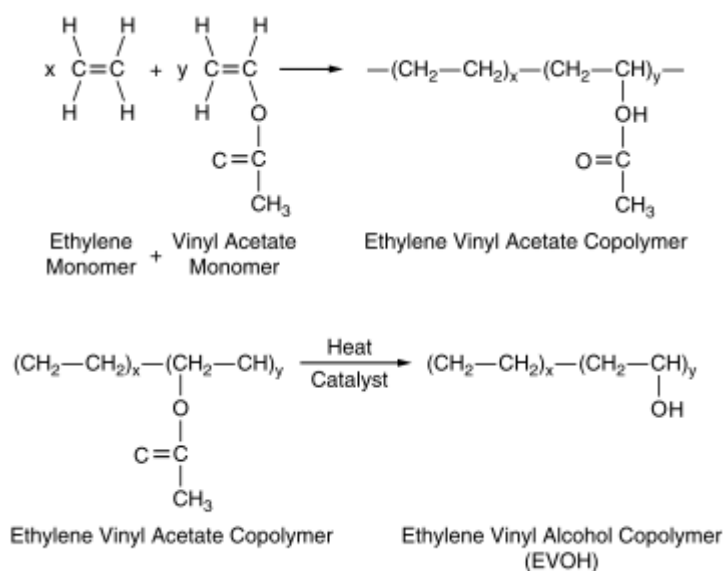
Questo motivo ha spinto ad una continua ricerca di metodi in grado di migliorare le sue proprietà barriera, come ad esempio la realizzazione di film multistrato, l'applicazione di trattamenti superficiali, la miscelazione con materiali inorganici o con altri polimeri.

<sup>5</sup> Misure condotte a 23°C ed al 50% di umidità relativa

<sup>6</sup> Misure condotte a 23°C ed all'85% di umidità relativa

### 3.2 Etilen-co-vinil alcool (EVOH)

L'etilen-co-vinil alcool (EVOH) è un copolimero termoplastico che possiede una notevole utilità commerciale nell'industria del *packaging* alimentare, così come nell'industria biomedica e farmaceutica, grazie alle sue eccellenti proprietà barriera nei confronti di gas, idrocarburi e solventi organici. Si tratta di un copolimero casuale ottenuto dalla polimerizzazione per via radicalica di etilene e alcool vinilico. Tuttavia, poiché quest'ultimo monomero esiste principalmente nella sua forma tautomerica, l'acetaldeide, il copolimero viene in realtà prodotto mediante una reazione di sintesi tra etilene e vinil acetato per ottenere etilen vinil acetato (EVA). In una seconda fase questo copolimero, in presenza di catalizzatore, viene successivamente idrolizzato per dare EVOH.



**Figura 3.3** – Fasi di sintesi dell'EVOH

L'EVA può essere prodotto mediante processi di polimerizzazione in soluzione, in sospensione, in massa ed emulsione. Per la produzione del copolimero EVOH, il precursore EVA è generalmente ottenuto mediante polimerizzazione in soluzione al fine di ottenere un migliore controllo della composizione del copolimero, della causalità della distribuzione dei monomeri, della ramificazione e del grado di polimerizzazione del prodotto. E' noto che un polimero per poter cristallizzare deve possedere un certo grado di regolarità chimica, geometrica e spaziale. I copolimeri naturalmente sono noti per mancare della necessaria regolarità chimica lungo la catena. Inoltre, la regolarità geometrica in questi copolimeri prodotti mediante polimerizzazione radicalica si verifica raramente. Le catene di EVOH sono note per essere atattiche, possedendo configurazioni spaziali disordinate. Studi di diffrazione ai raggi X hanno dimostrato che le unità di alcool vinilico e di etilene nell'EVOH sono distribuite casualmente lungo il polimero in una configurazione planare a zig-zag. Nonostante

la mancanza di stereoregolarità, è stato verificato che i copolimeri EVOH possono cristallizzare a tutte le composizioni del copolimero. Questo è stato attribuito al fatto che la dimensione dei gruppi idrossilici sulle catene polimeriche è sufficientemente piccola da non influenzare la simmetria del polimero nella propria configurazione cristallina (Mokwena e Tang, 2012).

**Tabella 3.3** – Principali proprietà fisico-chimiche dell'EVOH in funzione della percentuale di unità etilenica (fonte: *Polymer Data Handbook*, Mark J.E.)

Proprietà	Unità di misura	Contenuto di unità etilenica [% mol]		
		32	38	44
Densità	g/cm <sup>3</sup>	1.19	1.17	1.14
Calore di fusione	J/g	81.9	81.1	79.8
Temp. di transizione vetrosa	K	342	335	328
Temperatura di fusione	K	454	448	437
Modulo elastico (trazione)	MPa	2648	2352	2062
Sforzo a rottura (trazione)	MPa	71.6	46.1	51.0
Allungamento a rottura	%	230	280	380

In termini di proprietà fisico-chimiche tale materiale possiede il vantaggio di costituire un'eccellente barriera nei confronti di gas e aromi, possedere un'elevata resistenza termica e un'elevata cinetica di cristallizzazione, assieme ad ottime proprietà meccaniche e caratteristiche ottiche. I gruppi idrossilici presenti nell'EVOH sono responsabili per l'elevata energia coesiva (*Cohesive Energy Density*, CED) che contraddistingue le macromolecole. Questo comporta una diminuzione del volume libero a disposizione per lo spostamento delle molecole e determina, quindi, delle ottime proprietà barriera.

**Tabella 3.4** – Proprietà barriera dell'EVOH in funzione delle diverse percentuali di contenuto di etilene

EVOH (% mol di etilene)	Permeabilità ai gas <sup>7</sup>				Vapor acqueo <sup>8</sup>
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	He	
27	0.01	0.04	-	7.7	6.8
32	0.02	0.05	0.002	15.5	3.8
38	0.03	0.10	0.003	25.5	2.1
44	0.07	0.20	0.005	40.0	1.4
48	0.11	0.32	0.007	52.0	1.4

<sup>7</sup> in [cm·mil/(100in<sup>2</sup>·24h·atm)] a 20°C ed al 65% di umidità relativa

<sup>8</sup> in [g·mil/(100in<sup>2</sup>·24h·atm)] a 40°C ed al 90% di umidità relativa



Tuttavia, la natura idrofilica dell'EVOH, causa una significativa diminuzione nelle sue proprietà barriera quando tale materiale viene esposto ad ambienti caratterizzati da elevati valori di umidità relativa (RH). Questo aspetto ha limitato l'impiego pratico dell'EVOH all'interno di film multistrato, proteggendolo tra strati di film polimerici idrofobici, come polipropilene (PP) o polietilene (PE).

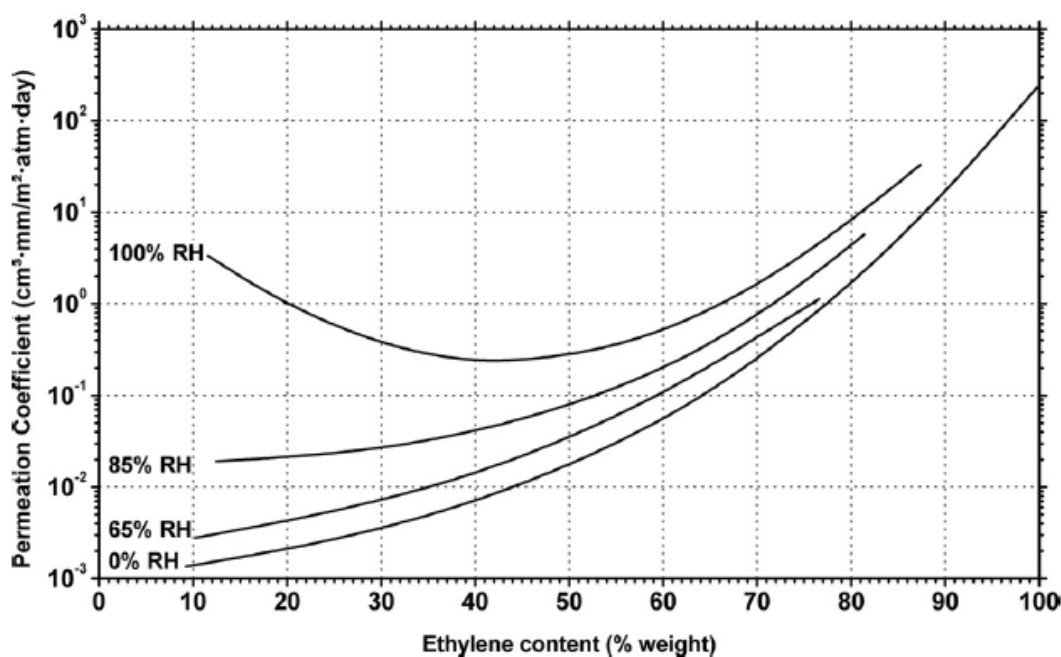
L'incremento nella permeabilità ai gas, in particolare nei confronti dell'ossigeno, in condizioni di elevata umidità relativa è attribuito all'effetto di plasticizzazione indotta dall'acqua che viene assorbita dal polimero per effetto dell'affinità con la sua struttura chimica, schermando le interazioni a ponte idrogeno tra le catene del polimero e aumentando il volume libero all'interno del polimero. Alcuni studi sperimentali hanno mostrato, per esempio, come la permeabilità in ossigeno dell'EVOH vari in maniera esponenziale in funzione di tale fattore e sia in grado di aumentare di circa due ordini di grandezza incrementando l'umidità relativa da 0 a 94%.

**Tabella 3.5** – *Temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ) in funzione dell'umidità relativa dei campioni di EVOH a diversi contenuti di componente etilenica (% mol) misurate mediante DSC (heating rate: 10°C/min)*

Campione	$T_g$ [°C]					
	0%	45%	65%	72%	88%	100%
EVOH 32% mol	60	38	37	16	-	3
EVOH 38% mol	58	40	37	38	18	6
EVOH 44% mol	55	38	36	37	-	8

Un secondo fattore che influisce sulla permeabilità di tale materiale è il contenuto di componente etilenica. L'aumento di tale componente, infatti, abbassa la  $T_g$  e la  $T_m$ , migliora la stabilità termica del materiale, lo rende meno sensibile all'azione dell'umidità e ne impedisce la dissoluzione in acqua, ma tende a determinare un comportamento alla permeazione più simile a quello del PE. L'impiego di questo materiale per specifici scopi barriera richiede, perciò, una corretta valutazione del contenuto di componente etilenica al fine di bilanciare esigenze di *processing* con esigenze di resistenza alla permeazione di specie gassose. Nello specifico un EVOH con un contenuto di etilene al di sotto del 20% è troppo igroscopico e quindi perde le sue caratteristiche di applicabilità pratica, mentre un EVOH con un contenuto pari o superiore al 50% di etilene non è in grado di fornire un'elevata barriera nei confronti dei gas. Queste motivazioni hanno portato a considerare che tale materiale possa soddisfare entrambe le necessità qualora il suo contenuto di etilene vari tra un 25% ed un 45% su base molare. In aggiunta ad una bassa resistenza all'umidità, i copolimeri EVOH non possiedono una buona compatibilità (adesione e miscibilità) con altri polimeri sia di tipo polare che non polare. La mancanza di buona compatibilità viene ritenuta una conseguenza del fatto che i

copolimeri EVOH sono fortemente auto-interagenti, mentre le interazioni dei gruppi idrossilici dell'EVOH con, per esempio, i gruppi carbossilici di polimeri complementari sono comparativamente deboli. Per tale motivo, sebbene si possa pensare che l'EVOH sia in grado di formare *blend* miscibili con esteri, acrilati, metacrilati, piridine, eteri etc., sono solamente pochi gli esempi di *blend* completamente miscibili riportati in letteratura.



**Figura 3.4** – Andamento del coefficiente di permeazione all'ossigeno dell'EVOH in funzione del contenuto di etilene in peso e della percentuale di umidità relativa (RH) a 20°C

### 3.3 Polivinil alcool (PvOH)

Il polivinil alcool (sigla commerciale *G-Polymer* nel caso del prodotto utilizzato) è un polimero di nuova concezione e commercializzato solo recentemente. Si tratta di un polimero biodegradabile, compostabile e idrosolubile a base di alcool vinilico. In base ai dati ricevuti dal produttore (NipponGoshei), si tratta più specificatamente di un polivinil alcool altamente amorfo, pensato per applicazioni che richiedono materiali contraddistinti da un elevato potere barriera nei confronti dei gas. La sua particolarità è quella di combinare caratteristiche che non sono normalmente in possesso di un tradizionale PVOH. Possiede, infatti, un basso punto di fusione che ne permette l'ampliamento dell'intervallo di processabilità, un'ottima trasparenza ed un'elevata forza di interazione secondaria derivante dalle interazioni a ponte idrogeno dovute alla presenza di gruppi -OH lungo la catena del polimero. Come un tradizionale PVOH, il *G-Polymer* è un polimero che mostra buone proprietà di barriera nei

confronti dei gas in condizioni di bassa/nulla umidità relativa. Questo aspetto legato, poi, alla sua idrosolubilità hanno permesso un suo impiego pratico esclusivamente a sistemi multistrato, in analogia con quanto già discusso relativamente all'EVOH.

### 3.4 Nanocariche

Le nanocariche che vengono utilizzate al giorno d'oggi per ottenere i nanocompositi a matrice polimerica sono dei minerali argillosi che appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati. Questi ultimi sono caratterizzati da una struttura lamellare costituita da strati bidimensionali (lamelle) intervallati da spazi interlamellari contenenti il più delle volte cationi e molecole di acqua. Ciascuna lamella è formata a sua volta dall'unione di singoli strati di silice con coordinazione tetraedrica assieme a strati di allumina o magnesia con coordinazione ottaedrica. Esistono due tipi di fillosilicati: i fillosilicati (1:1) come il caolino, nei quali ogni lamella è formata da due soli strati (uno ottaedrico e uno tetraedrico); ed i fillosilicati (2:1) come la montmorillonite, nei quali una singola lamella è formata da uno strato ottaedrico interposto fra due strati tetraedrici.

Prendendo in considerazione i fillosilicati (2:1), essi possono presentare delle sostituzioni isomorfe dei cationi  $\text{Si}^{4+}$  con  $\text{Al}^{3+}$  negli strati tetraedrici e dei cationi  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  rispettivamente con  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Li}^{+}$  in quelli ottaedrici. Così le lamelle costituite da questi strati sono dotate di carica negativa in eccesso più o meno accentuata: essa viene bilanciata dagli elementi presenti negli spazi interlamellari come i cationi alcalini o alcalini-terrosi, cationi idrati o strati di idrossidi ottaedrici.

#### 3.4.1 La Montmorillonite

La montmorillonite (MMT) è un silicato lamellare diottaedrico, caratterizzato dall'aver solo i due terzi dei siti ottaedrici disponibili occupati: i cationi che li occupano sono gli  $\text{Al}^{3+}$ . Essi sono parzialmente sostituiti, isomorficamente, da cationi  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  ed inoltre sono presenti anche dei cationi  $\text{Al}^{3+}$  al posto dei cationi silicio tetraedrici.

La montmorillonite rappresenta di gran lunga la nanocarica più utilizzata per la sintesi dei nanocompositi a matrice polimerica. A seconda del tipo di cationi interlamellari presenti nella sua struttura, esistono due categorie di montmorilloniti: la montmorillonite calcica, avente i cationi  $\text{Ca}^{2+}$ , e la montmorillonite sodica, con gli ioni  $\text{Na}^{+}$ . Quest'ultima è la più interessante per la produzione di nanocompositi in quanto presenta una minore forza di attrazione fra le lamelle che la costituiscono (grazie alla maggiore dimensione dei cationi del sodio rispetto a quelli del calcio e anche grazie alla loro minore densità di carica rispetto a questi ultimi) e di conseguenza può essere ben dispersa in acqua distillata durante il processo di compatibilizzazione.

Si nota come nello strato centrale ottaedrico ogni ottaedro coordinato da un catione alluminio sia costituito da quattro anioni ossigeno appartenenti a loro volta ai vertici di altrettanti tetraedri degli strati di silice adiacenti e da due anioni ossidrili giacenti nello stesso piano degli ioni ossigeno e fra essi interposti.

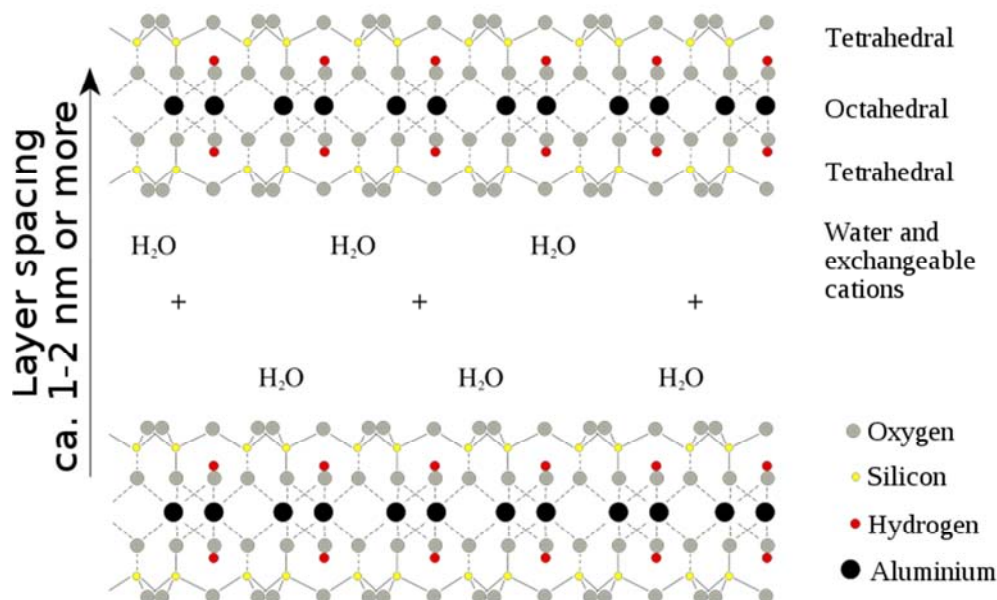


Figura 3.5 – Struttura della montmorillonite

Data la struttura della montmorillonite in cui le lamine sono separate da uno spazio interlamellare costituito da ioni metallici e vari aggregati molecolari idrati, si capisce come sia possibile un'interazione diretta con polimeri a carattere fortemente polare (come ad esempio il PET). Nel caso di polimeri fortemente apolari, invece la natura non polare rende difficile l'interazione carica-particella: sono quindi necessari meccanismi di compatibilizzazione della carica. Uno dei sistemi comunemente utilizzati per rendere la carica compatibile, almeno in parte, alla matrice è quello di effettuare uno scambio ionico fra i cationi metallici interlamellari e i sistemi organici quali ad esempio molecole di alchilammonio o molecole a base di ammine. La funzione di questi compatibilizzanti è proprio quella di rendere organofilica, e quindi compatibile con il polimero, la superficie altrimenti idrofilica del minerale. Per preparare un nanofiller idoneo, tutte le impurezze comunemente contenute nel minerale originario devono essere eliminate in modo tale da poter disporre della sola montmorillonite. Pertanto nel processo produttivo della carica il primo step è la preparazione di una sospensione molto diluita della nanocarica inorganica in acqua distillata. In seguito viene effettuata l'eliminazione di tutte le particelle più pesanti attraverso setacciatura, sedimentazione e centrifugazione.

Il risultato di questi passaggi è l'isolamento delle sole lamelle di montmorillonite, le quali vengono omogeneamente disperse in acqua dove la carica negativa della loro superficie è bilanciata dagli ioni sodio che formano il doppio strato elettrico attorno ad esse. Questi ioni sodio possono essere facilmente sostituiti da ioni organici come gli ioni alchilammonio a lunga catena: la reazione è istantanea, il prodotto floccula e può essere filtrato, seccato e macinato con la granulometria desiderata. Gli ioni organici agiscono come agenti compatibilizzanti tra la matrice polimerica e la montmorillonite grazie all'abbassamento dell'energia superficiale di quest'ultima, garantendo così un'intima interazione tra il polimero e gli strati di silicato.

La moderata carica superficiale negativa delle argille è conosciuta come capacità di scambio di cationi (*Cation Exchange Capacity, CEC*). La carica dello strato non è localmente costante, ma varia da strato a strato e quindi solitamente si considera un valore medio sull'intero cristallo. Quando avviene lo scambio ionico, in seguito alla precipitazione, le lamelle del silicato sono intervallate da uno strato interlamellare ora costituito in gran parte dal compatibilizzante, le cui code si dispongono più o meno ordinatamente all'interno della galleria e questo porta ad un aumento della distanza interlamellare se paragonata a quella iniziale del minerale silicatico.

In questo lavoro due delle tre nanocariche utilizzate rientrano in questa categoria, in quanto sono ottenute da una montmorillonite naturale modificata con un sale ammonico quaternario. Queste nanocariche sono la Cloisite®30B, ottenuta con il sale di ammonio C18 (alchiltrimetilammonio), e la Dellite®72T, ottenuta con il di di (sego idrogenato) dimetil ammonio.

### 3.4.2 Mica

La mica, come la montmorillonite, è un fillosilicato di tipo (2:1). È un alluminio-silicato di potassio con struttura lamellare, non trattato e presenta quindi un ridotto spazio interlamellare. A causa di ciò l'intercalazione dei polimeri è poco probabile, con conseguente basso grado di esfoliazione della nanocarica.

## 3.5 Farina di legno

Il legno utilizzato nei WPC (*Wood Plastics Composites*) è spesso aggiunto sotto forma di particolato composto da fibre molto corte. Rispetto alle altre fibre inorganiche il suo basso costo per unità di volume, i minori effetti di abrasione del materiale sui macchinari, la mancanza di pericolo per la salute umana, la bassa densità, l'attitudine ad essere modificato superficialmente e la sua abbondanza in natura, lo rendono una buona alternativa sia in forma

di particelle (segatura) che in forma di fibre; in definitiva si riutilizza lo scarto, gli sfridi delle lavorazioni del legno (riciclo fisico) pur ponendo dei criteri di scelta qualitativi.

Il legno ha una composizione chimica molto complessa. È principalmente costituito da quattro componenti:

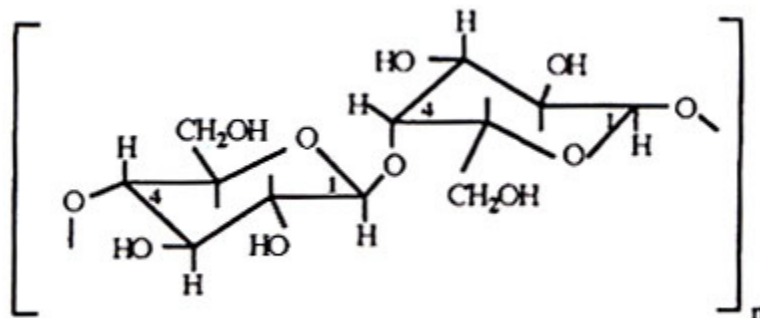
- Cellulosa
- Emicellulosa
- Lignina
- Estratti

Il rapporto tra questi componenti permette una discriminazione tra specie cosiddette *hardwood* (latifoglie) e *softwood* (conifere). Nella tabella sottostante sono riportate le varie percentuali dei componenti appena citati nelle diverse classi di legni adoperati per i WPC.

**Tabella 3.6** – Composizione chimica tipica di latifoglie e conifere

Componente	Hardwood (%)	Softwood (%)
Cellulosa	44 ± 3	42 ± 2
Emicellulosa	32 ± 5	26 ± 3
Lignina	18 ± 4	29 ± 4
Minerali	0.2 – 0.8	0.2 – 0.8

La **cellulosa** funge da componente strutturale primario all'interno delle pareti delle fibre cellulari. La sua struttura chimica, che è mostrata in figura 3.6, è costituita da una lunga catena polimerica non ramificata composta da unità di  $\beta$ -D glucosio, con un elevato grado di polimerizzazione (circa 30000). Le molecole sono completamente lineari e hanno una forte tendenza a formare legami idrogeno intra e intermolecolari. Questi stretti legami tra particelle di cellulosa formano strutture cristalline molto compatte, dette micro fibrille. Queste micro fibrille si uniscono fino a formare fibrille e, infine, fibre di cellulosa.



**Figura 3.6** – Struttura chimica della cellulose

La struttura fibrosa e i forti legami ad idrogeno rendono la cellulosa insolubile nella maggior parte dei solventi e conferiscono ad essa elevate proprietà meccaniche, equivalenti all'acciaio. La cellulosa presente nelle fibre è, inoltre, differente da quella contenuta in prodotti commerciali come il cellophane: è per questo che quella ricavata da fonti naturali viene detta nativa, per distinguerla da quella modificata industrialmente. La cellulosa mantiene le sue proprietà fino a 190°C e perde circa il 10% della sua resistenza meccanica se esposta per circa 10 minuti a 200°C. Nei WPC la cellulosa è principalmente utilizzata come rinforzo. I gruppi idrossilici presenti sulla superficie della fibra vengono spesso bloccati o modificati per essere più reattivi nei confronti dei polimeri termoplastici.

L'**emicellulosa** è costituita da una corta catena polimerica con un grado di polimerizzazione di poche centinaia e viene quindi considerato un polimero a basso peso molecolare (LMW polymer). Svolge principalmente la funzione di legante per connettere tra loro le microfibrille, fornendo un rinforzo addizionale alle pareti cellulari. La sua struttura varia da relativamente lineare, resistente agli alcali, a non lineare e solubile. La natura e le proporzioni dell'emicellulosa, trovate in diverse specie di legno, varia anche se tende a seguire un modello di massima relativamente coerente.

La **lignina** è un polimero amorfo che funge da agente legante, cementando i filamenti di cellulosa e conferendo rigidità al legno. La lignina presente nelle conifere è differente da quella presente nelle latifoglie. La sua temperatura di degradazione è bassa (110°C) ma la velocità di deterioramento è molto lenta. La sua struttura precisa è complessa e ancora non del tutto conosciuta.

Gli **estratti** sono spesso composti oleofilici a basso peso molecolare. Possono essere rimossi con l'uso di solventi organici o acqua. Questi componenti sono formati dall'accumulo e successiva degradazione degli zuccheri all'interno dell'albero (fisiologici) o per proteggere la pianta contro il danno biologico (patologici). Gli estratti sono rappresentati da un gran numero di composti di tipo diverso, alcuni dei quali risultano volatili. Tali composti possono essere divisi in tre sottogruppi principali: composti alifatici, terpeni, terpenoidi e composti fenolici consistenti in gomme, grassi, resine, zuccheri, oli, amidi, alcaloidi e tannini. La composizione varia molto tra le diverse specie, le conifere ad esempio contengono più del 10% di estratti. Questi componenti mostrano la più elevata perdita in peso tra i 100 e i 200°C e possono essere rimossi dalla componente strutturale (cellulosa, emicellulosa e lignina) del legno.

### 3.6 Lolla di riso

La lolla di riso (*rice husk*, RH) è un sottoprodotto che deriva dalla lavorazione del medesimo cereale e rappresenta un materiale interessante per quanto riguarda la composizione, la disponibilità e il costo. Il riso è il secondo cereale più prodotto nel mondo.

La lolla di riso costituisce l'involucro che racchiude il chicco e il distacco avviene attraverso un processo denominato sbramatura del risone, ossia il riso grezzo (o riso vestito) ottenuto dalla mietitura. La percentuale della lolla sul risone è approssimativamente il 20%, ma può variare poiché dipende dalla varietà di riso, dalle condizioni climatiche e dalla provenienza.

La lolla di riso si presenta di colore marrone-beige, di consistenza dura, molto più resistente di quella di grano. È leggera e voluminosa, la sua densità oscilla tra i 132 e i 140 kg/m<sup>3</sup>, è praticamente imputrescibile ed inattaccabile dagli insetti.

La composizione chimica della lolla di riso risulta quindi varia da campione a campione a seconda della varietà, del clima e dalla provenienza.



**Figura 3.7** – lolla di riso (*rice husk, RH*)

I componenti chimici della lolla sono riportati nella tabella 3.6: silice, la cui percentuale in peso è compresa tra il 15 e il 22%, materiale organico e acqua (circa il 74%) e infine altri composti (4%) quali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e MgO. Il materiale organico è costituito soprattutto da cellulosa, lignina ed emicellulosa.

**Tabella 3.7** – *Composizione chimica della lolla di riso (RH)*

Composto	Contenuto (% in peso)
Materiale organico e umidità	73.87
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.28
CaO	1.24
MgO	0.21
SiO <sub>2</sub>	22.12
MnO <sub>2</sub>	0.07



### 3.7 Dettaglio delle materie prime utilizzate

- PLA: PLA 7001D (NatureWorks LLC – USA)
- EvOH: EvOH SG721 (NipponGohsei – Giappone)
- PvOH: G-Polymer OKS8077P (NipponGohsei – Giappone)
- Cloisite: Cloisite®30B (Southern Clay Products Inc. – USA)
- Dellite: Dellite®72T (Laviosa Chimica Mineraria S.p.A. – Italia)
- Mica: Mica 13A (Veneta Mineraria S.p.A. – Italia)
- Farina di legno: farina di abete tipo CB/200 (fornita dalla Euro3Plast (VI) e prodotta dalla Cracco e Schiavo - Italia)
- Lolla di riso (Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Brescia – Italia)
- Soda caustica (Sigma Aldrich – USA)
- Anidride maleica (Sigma Aldrich – USA)
- Perossido di benzoile (Sigma Aldrich – USA)



# Capitolo 4

## Tecnologie di processing e metodi di caratterizzazione

In questo capitolo sono descritti i processi e gli strumenti utilizzati per la preparazione dei campioni, nella prima parte, e per l'analisi delle loro proprietà, nella seconda parte.

### 4.1 Tecnologie di processing

#### 4.1.1 L'essiccazione

Dal punto di vista dell'affinità con il vapor acqueo e delle relative problematiche connesse alla sua presenza in fase di trasformazione, le materie plastiche si dividono in: non igroscopiche, igroscopiche non degradabili e igroscopiche degradabili. In tutte l'umidità è trattenuta in superficie, mentre in quelle igroscopiche viene anche assorbita all'interno del granulo. Inoltre, ogni materiale igroscopico è caratterizzato da una determinata percentuale di umidità che lo rende saturo e da una precisa velocità di assorbimento. Il sistema più in uso per eliminare l'umidità consiste nell'essiccazione. Per ciascun polimero un valore di umidità residua (in % o ppm) che non rispetta i valori ottimali di processo influisce su vari aspetti:

- fluidità del fuso,
- caratteristiche fisiche e meccaniche del materiale trasformato, come conseguenza della degradazione molecolare delle catene polimeriche (idrolisi),
- aspetto estetico del manufatto prodotto (striature, sbavature, bolle o soffiature).

La temperatura e la durata dell'essiccazione devono essere scrupolosamente quelle richieste per il tipo di polimero considerato, dato che un'essiccazione insufficiente può causare una o più delle conseguenze succitate. Tuttavia, temperature troppo elevate e/o durate eccessivamente lunghe di essiccazione (*overdrying*) possono provocare fenomeni di degradazione termo-ossidativa del polimero o portare al desorbimento degli additivi contenuti, rendendo inutili i miglioramenti apportati dal produttore.

In un processo d'essiccazione, l'aria calda (eventualmente deumidificata secondo il valore di *dew-point* richiesto) investe il granulo plastico che è posto in una tramoggia. L'umidità interna del granulo, sollecitata dalla temperatura, migra verso l'esterno e viene prelevata, assieme all'umidità superficiale, dal flusso d'aria.

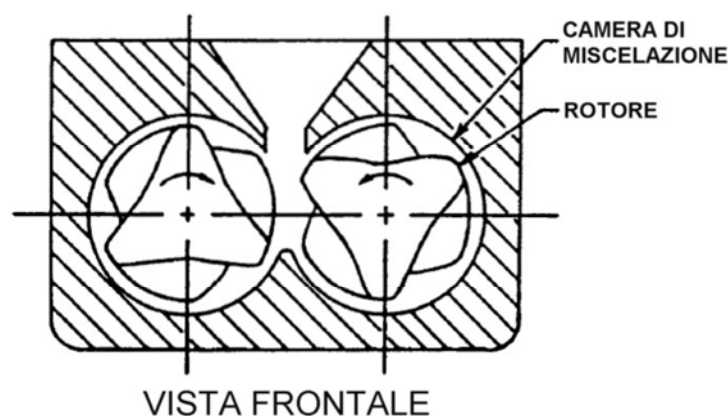
Riassumendo, le variabili del processo sono le seguenti:

- umidità di partenza del granulo,
- umidità residua richiesta,
- *dew-point* dell'aria impiegata,
- temperatura dell'aria,
- portata dell'aria,
- dimensioni del granulo,
- tempo di essiccazione.

#### 4.1.2 La miscelazione

La miscelazione è un processo fondamentale per le proprietà di un materiale, in quanto queste sono strettamente legate alla distribuzione finale dei componenti nella miscela.

In questo lavoro è stato utilizzato un miscelatore (Brabender mixer) costituito da una camera di miscelazione (Figura 4.1), formata da una cavità all'interno del blocco metallico (armatura) in cui sono contenuti i rotori contro-rotanti in acciaio. 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.



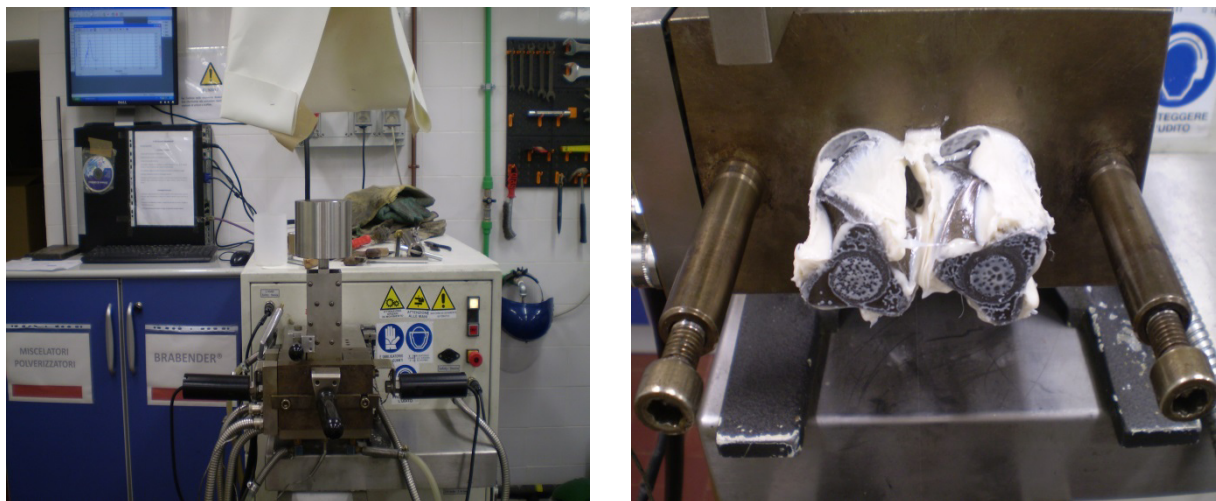
**Figura 4.1** – Camera di miscelazione del miscelatore Brabender mixer

I materiali, dopo esser stati pesati e mescolati in un unico contenitore, vengono introdotti, allo stato solido, nella camera di miscelazione attraverso una tramoggia. Li vengono riscaldati, fusi e quindi miscelati dall'azione dei due rotori, i quali sono in grado di generare elevate

forze di taglio e quindi realizzare una miscelazione efficiente. Dal programma di gestione è possibile controllare l'andamento del momento torcente applicato ai rotori e della temperatura del fuso. Finito il processo, mediante un getto di aria compressa il materiale viene staccato dai rotori e dalle pareti della camera di miscelazione e riposto in un contenitore di raccolta. Questo tipo di processo è discontinuo e si ottiene un materiale solido privo di forma.

Le principali variabili di processo sono quindi:

- temperatura della camera di miscelazione,
- durata del processo,
- velocità dei rotori.



**Figura 4.2** – *Miscelatore Brabender mixer*

### **4.1.3** *Lo stampaggio a compressione*

Lo stampaggio a compressione viene realizzato mediante una macchina costituita da due piastre metalliche riscaldate, di cui una fissa e l'altra mobile, controllate mediante un sistema pneumatico. Normalmente le piastre possono essere raffreddate mediante acqua e/o da un sistema di raffreddamento.

La temperatura e la pressione (ed eventualmente anche il raffreddamento) sono impostate per mezzo di un pannello di controllo. Le apparecchiature più recenti sono equipaggiate con pannelli elettronici che permettono di realizzare programmi a più cicli, definendo i tempi specifici di ogni fase. Al fine di ottenere campioni con una forma predefinita si ricorre all'impiego di una piastra metallica opportunamente sagomata e riempita di *pellets* di polimero, posizionata tra le piastre metalliche dell'apparecchiatura. Solitamente vengono impiegati due fogli di politetrafluoroetilene per coprire le estremità della piastra sagomata, al

fine di evitare l'adesione con le piastre del macchinario a causa della pressione che viene applicata.

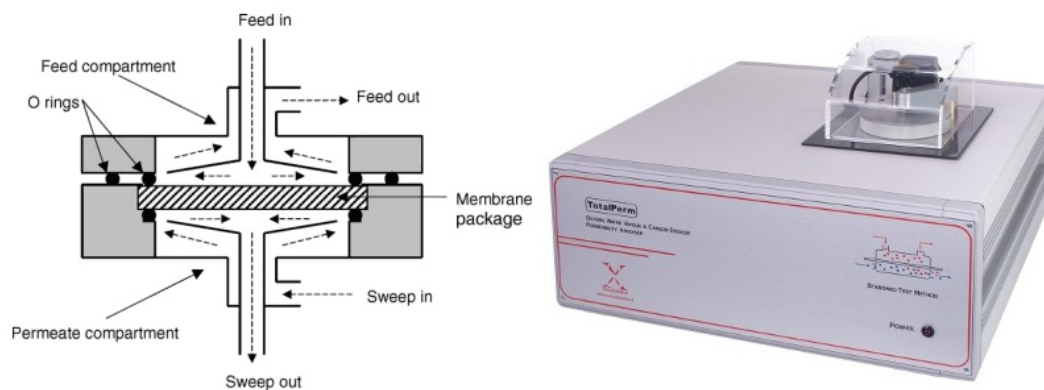


Figura 4.3 – Pressa a compressione Collin

## 4.2 Metodi di caratterizzazione

### 4.2.1 Misure di barriera al gas: permeabilmetro

Una delle proprietà di interesse per l'indagine svolta sui materiali a disposizione è la permeabilità, dato che permette di identificare le capacità barriera dei film esaminati in relazione al passaggio di gas attraverso la loro superficie. Tale proprietà è particolarmente importante per il settore del *packaging* alimentare, dove la capacità di limitare l'ingresso dell'ossigeno o la fuoriuscita di anidride carbonica (nel caso delle bevande gassate), permette di conservare più a lungo le proprietà organolettiche del prodotto (gusto, colore, odore), incrementando la cosiddetta *shelf life*, ovvero il periodo che intercorre tra la produzione e il consumo del bene alimentare. Le misure sono state condotte mediante un permeabilmetro su film di circa 50 cm<sup>2</sup> di superficie, ottenuti mediante stampaggio a compressione, in condizioni di temperatura e umidità relativa controllate e costanti. Lo strumento in questione è costituito da due celle separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene stabilita una differenza di pressione al fine di valutare il passaggio del gas da un'estremità all'altra del campione. La cella superiore è costituita da un cilindro fissato, mediante la pressione di una vite metallica, alla sede del film dove un o-ring di gomma permette di isolare il sistema dalle infiltrazioni dell'atmosfera esterna e, tramite la formazione di vuoto nella cella inferiore, creare il battente di pressione che permette il flusso del gas attraverso il film.



**Figura 4.4** - Dettaglio della cella di misura (a sinistra) e del permeabilmetro TotalPerm della Extrasolution per le misure di permeabilità a  $O_2$ ,  $CO_2$  e vapor acqueo

Nelle prime fasi di funzionamento, dette di condizionamento, la macchina invia un flusso di azoto anidro elettronicamente controllato, sia nella cella superiore che in quella inferiore dove avviene la rilevazione effettiva della permeabilità del film. Questa fase è necessaria al fine di rimuovere le tracce di gas residuo che sono presenti nel caricamento e all'interno del campione. Quando la concentrazione di gas si attesta su un valore minimo il flusso di azoto nella semicella inferiore, *carrier*, viene ridotto al valore di lavoro. Ne consegue un incremento della concentrazione di gas fino al raggiungimento di un valore di stazionario. Rilevato il valore di stazionario raggiunto e quindi il valore di zero, per poter effettuare una misura differenziale, nella cella superiore viene fatto fluire il gas oggetto dell'analisi ( $O_2$ ,  $CO_2$  o vapor acqueo) che permeando attraverso il setto separatore verrà raccolto dal *carrier* e rilevato dal sensore a valle. Quando la velocità di trasmissione del gas raggiunge un valore costante lo strumento registra il valore come output della misura. Tutte le operazioni sopra descritte vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante impostata dall'utente con una stabilità a lungo termine migliore di  $0.1\text{ }^\circ\text{C}$ . Viene, inoltre, eseguito un controllo/monitoraggio dell'umidità relativa, dei flussi e di tutte le variabili che possono alterare la permeazione dell'oggetto in esame come, ad esempio, la pressione atmosferica. L'output della macchina è il grado di trasmissione del gas,  $Q$ , espresso come:

$$Q = \frac{V}{A} \frac{273}{273 + T} \frac{1}{\Delta P} \frac{1}{dt} \quad (4.1)$$

dove  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] è il volume della cella a bassa pressione,  $A$  [ $\text{m}^2$ ] è l'area della sezione di trasmissione,  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ] è la temperatura della cella a bassa pressione,  $\Delta P$  [bar] è la pressione tra le due facce del film,  $t$  [s] è il tempo di permeazione e  $dt$  è la pendenza della curva pressione vs. tempo di misura determinata nello stato stazionario. La permeabilità ai gas è quindi caratterizzata dal coefficiente di permeabilità,  $P$ , prodotto del coefficiente di diffusione per quello di solubilità e misurato in [ $\text{cc}\cdot\text{cm}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{bar})$ ]:

$$P = \frac{l}{\Delta P \Delta t} Q \quad (4.2)$$

dove  $l$  è lo spessore del film in cm.

#### 4.2.2 Caratterizzazione meccanica: dinamometro

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccole deformazioni, se una volta tolta la forza applicata il materiale ritorna alla sua configurazione originale, la deformazione viene definita elastica. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro che viene fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta che la sollecitazione cessa. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diversa forme: dividendo la forza applicata,  $F$ , per l'area della sezione trasversale,  $A$ , si ottiene lo sforzo,  $\sigma$ , e dividendo la variazione di lunghezza,  $\Delta L$ , per la lunghezza iniziale,  $L_0$ , si ottiene la deformazione,  $\varepsilon$ . La relazione tra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E\varepsilon \quad (4.3)$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione in condizioni elastiche. Il comportamento di un materiale reale è in genere diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa  $\sigma$ - $\varepsilon$  sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

- *Proportional limit*: è il punto dove la curva  $\sigma$ - $\varepsilon$  comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono entro questo limite,
- *Limite di snervamento*: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita,
- *Limite a rottura*: è il punto della curva in cui si ha la rottura del pezzo.

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico, infatti, la



deformazione avviene per effetto di un movimento recuperabile delle catene, rappresentato dal disaggrovigliamento delle macromolecole della zona amorfa che si orientano lungo la direzione di sollecitazione, con una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura. Superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli *entanglements* fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva  $\sigma$ - $\varepsilon$  ingegneristica presenta un massimo dato dallo snervamento, a cui segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto, per effetto della strizione, si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino, lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono all'aumento dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata; in questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale. Per quantificare l'effetto dell'introduzione di alcuni additivi sulle proprietà meccaniche del PLA sono stati effettuati test meccanici mediante dinamometro al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione,
- Modulo elastico a flessione,
- Allungamento percentuale a rottura,
- Carico a snervamento.



**Figura 4.5** – Dinamometro Sum 2500

#### 4.2.2.1 Prove di trazione al dinamometro

I provini impiegati per l'esecuzione dei test a trazione hanno la tipica forma ad osso di cane: sono stati ottenuti dai film, prodotti per stampaggio a compressione, mediante l'utilizzo della fustellatrice. I provini presentano parametri geometrici concordi con un sistema di riferimento interno, riportati nella Tabella 4.1, in modo da permettere il confronto tra di essi. I provini devono essere esenti da torsione, i bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggiore precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è infatti spesso impreciso e meno attendibile.

**Tabella 4.1** – *Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a trazione*

<b>Caratteristica geometrica</b>	<b>Dimensione [mm]</b>
Lunghezza totale	120
Lunghezza della parte utile	35
Larghezza alle estremità	25
Larghezza della parte utile	6
Spessore	0,1 – 0,2

Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde ad una precisione di 1  $\mu\text{m}$  per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli, né scivolamento tra estensimetro e provino. Dopo i test, si è provveduto a calcolare graficamente il modulo a trazione come coefficiente angolare di una retta secante nel primo tratto di deformazione elastica del provino.

#### 4.2.2.2 Prove di flessione al dinamometro

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento di un provino a flessione per la determinazione del relativo modulo, della sua resistenza e per lo studio degli altri aspetti inerenti alla relazione sforzo-deformazione.

**Tabella 4.2** – *Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a flessione*

<b>Caratteristica geometrica</b>	<b>Dimensione [mm]</b>
Lunghezza	80
Larghezza	10
Spessore	4

La prova è stata eseguita su provini che hanno le dimensioni riportate nella Tabella 4.2, ed è applicabile ad una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzzeria (prova a tre punti).

Con queste condizioni di carico, il modulo di Young a flessione si calcola in base alla relazione:

$$E_f = \frac{L^3}{4be} \left[ \frac{\Delta F}{\Delta y} \right] \quad (4.4)$$

dove  $L$  è la distanza tra gli appoggi,  $b$  è la lunghezza del provino,  $e$  è lo spessore della provetta,  $\Delta F$  è l'incremento della forza cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione,  $\Delta y$  è la differenza delle frecce corrispondenti a  $\Delta F$ .

### 4.2.3 Resilienza IZOD

Al fine di determinare l'influenza della carica sulla resistenza all'impatto sono state eseguite delle prove di resilienza IZOD. Il test consiste nella misura dell'energia necessaria alla rottura di un provino opportunamente intagliato: il provino viene impattato da un pendolo che viene lasciato oscillare da un'altezza conosciuta. L'energia potenziale iniziale del pendolo è di 1 Joule e dopo l'impatto lo strumento restituisce direttamente il valore dell'energia assorbita, a cui va sottratta l'energia persa per attrito. Il valore dell'IZOD si ottiene dalla formula:

$$IZOD = \frac{\text{Energia}}{\text{Spessore}} \quad (4.5)$$

dove l'energia è quella assorbita e lo spessore è espresso in metri.

### 4.2.4 DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

L'analisi dinamico-meccanica consiste nell'imporre una piccola deformazione ciclica su un campione e misurarne la risultante risposta di stress, o equivalentemente, imporre uno stress ciclico sul campione e misurare la risultante risposta di deformazione. La DMA viene utilizzata sia per lo studio dei processi di rilassamento nei polimeri che per determinare le proprietà meccaniche (e.g. modulo e smorzamento) e di flusso inerenti, in funzione del tempo e della temperatura. Con i risultati acquisibili si possono effettuare delle analisi di correlazione struttura-proprietà del polimero determinando:

- temperatura di transizione vetrosa,
- transizioni secondarie,
- cristallinità,

- massa molecolare/*crosslinking*,
- separazioni di fase,
- invecchiamento,
- effetto di additivi.

Per comprendere il comportamento del campione si consideri cosa accade quando una deformazione sinusoidale viene applicata ad un solido elastico lineare:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (4.6)$$

Ad ogni punto nel tempo lo sforzo sarà proporzionale alla deformazione coerentemente con la legge di Hooke:

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon(t) = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4.7)$$

Quindi, per un solido ideale lo sforzo sarà una funzione sinusoidale in fase con la deformazione e il rapporto dell'ampiezza dello sforzo e della deformazione costituisce il modulo del materiale:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (4.8)$$

Ora se si considera cosa accade se una deformazione a taglio di tipo sinusoidale viene applicata ad un liquido ideale si ottiene:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (4.9)$$

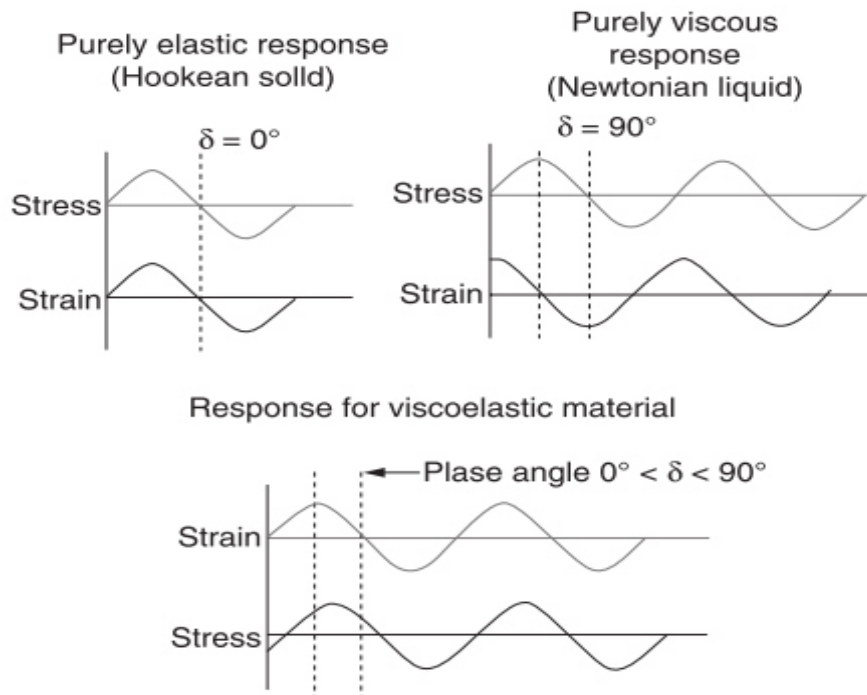
Ad ogni punto nel tempo lo sforzo sarà proporzionale alla velocità di deformazione in accordo con la legge di Newton per la viscosità:

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma}(t) = \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} = \eta \gamma_0 \cos(\omega t) = \eta \gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (4.10)$$

Quindi per un liquido ideale lo sforzo sarà una funzione sinusoidale sfasata di  $90^\circ$  rispetto alla deformazione. Questa differenza di fase di  $90^\circ$  tra lo stress sinusoidale e la deformazione nei liquidi è la chiave per utilizzare la DMA come strumento per la caratterizzazione dei materiali viscoelastici come i polimeri.

Dal momento che un materiale viscoelastico possiede proprietà intermedie tra quelle di un solido ideale e quelle di un liquido ideale, mostra un ritardo di fase compreso tra  $0^\circ$  (solido ideale) e  $90^\circ$  (liquido ideale). Tale ritardo tra sforzo e deformazione corrisponde al tempo necessario per ottenere riarrangiamenti molecolari. I dati ottenibili mediante questo tipo di

analisi sono comunemente espressi utilizzando una quantità che viene definita come modulo complesso. Tale quantità deriva da una trattazione complessa delle variabili della deformazione sinusoidale e può essere definito come il rapporto tra lo sforzo sinusoidale applicato e la deformazione risultante. Il modulo complesso è una proprietà caratteristica del materiale che cambia solo quando il materiale cambia. E' esclusivamente funzione del tempo, dal momento che gli esperimenti DMA sono realizzati in condizioni di deformazioni molto ridotte.



**Figura 4.6** – Grafici per la comparazione della risposta di un materiale elastico rispetto ad uno viscoso e ad un viscoelastico in relazione all'applicazione di una sollecitazione di tipo sinusoidale

Sotto queste condizioni la risposta del materiale si trova nell'intervallo viscoelastico lineare. Ciò significa che l'entità dello sforzo e della deformazione sono linearmente legati tra loro e il comportamento a deformazione è completamente specificato dalla funzione del modulo complesso. Il modulo complesso può essere diviso in due componenti: una reale ed una immaginaria:

$$E^* = E' + iE'' \quad (4.11)$$

dove:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (4.12)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (4.13)$$

$E'$  è noto come *storage modulus* ed è una misura del carattere elastico o della natura di pseudo solido del materiale;  $E''$  è noto come *loss modulus* ed è una misura del carattere viscoso o di pseudo liquido del materiale. Maggiore è  $E'$  rispetto ad  $E''$ , maggiore è l'energia che viene richiesta per deformare il campione in modo elasticamente reversibile. Maggiore è  $E''$  rispetto ad  $E'$ , maggiore è l'energia di deformazione che viene dissipata viscosamente come calore. Dal punto di vista fisico, lo *storage modulus* è legato alla rigidità del materiale e il *loss modulus* riflette la capacità di smorzamento del materiale. Esiste, poi, una terza quantità può essere definita prendendo in considerazione il rapporto tra il *loss modulus* e lo *storage modulus*:

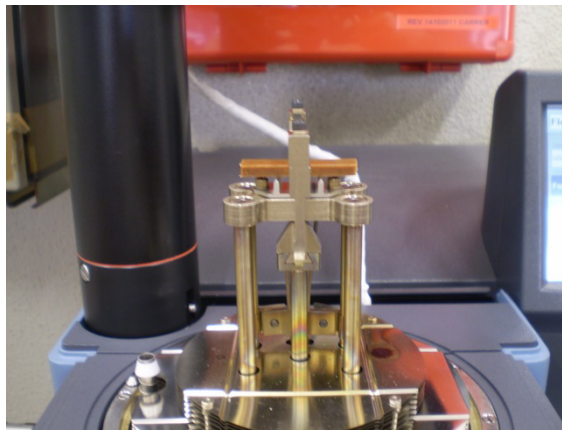
$$\frac{E'}{E''} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan(\delta) \quad (4.14)$$

Questa quantità è nota come il fattore di perdita del materiale o comunemente “ $\tan \delta$ ”. Il  $\tan \delta$  varia da zero per un solido elastico ideale fino all'infinito per un liquido ideale e rappresenta il rapporto tra l'energia dissipata e l'energia accumulata per ciclo di deformazione. L'andamento delle tre grandezze citate permette di identificare le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono, infatti, associabili effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a determinate temperature. Da un punto di vista strutturale, infatti, la catena polimerica durante il riscaldamento è soggetta ad una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti cooperativi di grandi segmenti di catena. Dal punto di vista macroscopico questa transizione può essere rilevabile in termini di proprietà dal materiale che passa da uno stato rigido-fragile, lo stato vetroso, ad uno gommoso e facilmente deformabile, lo stato gommoso. Le tecniche per la determinazione del valore della  $T_g$  dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici: in questo lavoro è stato ricavato in corrispondenza del picco del *loss modulus*, ovvero nell'intervallo in cui lo *storage modulus* cala bruscamente.

#### 4.2.5 DMA – HDT

La temperatura di distorsione al calore (*heat distortion temperature, HDT*) o temperatura di deflessione sotto carico (*deflection temperature under load, DTUL*) è la massima temperatura alla quale un polimero termoplastico può essere usato come un materiale rigido.

La prova viene eseguita su dei provini rettangolari, aventi specifiche dimensioni, in modalità *3-Point Bending*, applicando al centro di essi un carico fisso (3.23 N) e riscaldando i campioni con velocità costante (1 °C/min) all'interno di un intervallo di temperatura fissato. Dall'analisi si ottiene l'andamento della deformazione (*displacement*) del provino in funzione della temperatura, da cui si può ricavare il valore della HDT in quanto è la temperatura a cui corrisponde una deformazione dello 0,121 %, pari a circa 11 micron considerando la geometria dei provini utilizzati (4 x 10 mm – spessore x larghezza) e una distanza fra gli appoggi di 15 mm.



**Figura 4.7** – Strumento per il calcolo della HDT

#### 4.2.6 DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

La DSC<sup>9</sup> (*Differential Scanning Calorimetry*) è una tecnica termo-analitica che misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche di un campione rispetto ad un riferimento (inerte), quando questi vengono sottoposti a scansioni di temperatura in atmosfera controllata. Concordemente alla classificazione delle transizioni di fase termodinamiche di un materiale si possono distinguere:

- *transizioni del primo ordine*: quando si ha una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs rispetto ad una variabile termodinamica (e.g. temperatura, pressione). Dal momento che tali derivate corrispondono a grandezze quali volume, entropia ed entalpia, processi quali fusione, evaporazione, cristallizzazione, condensazione e sublimazione sono transizioni del primo ordine,
- *transizioni del secondo ordine*: quando si ha continuità nella derivata prima, ma discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs. Esempi di questi

---

<sup>9</sup> In accordo alla norma ASTM E 473, la DSC è una tecnica in cui la differenza nella velocità del flusso di calore di una sostanza rispetto ad un campione viene misurata come funzione della temperatura, mentre il campione è soggetto ad un programma di temperatura controllato.

fenomeni sono la transizione magnetica al punto di Curie, la transizione superfluida dell'elio liquido, la transizione vetrosa e le transizioni secondarie nel caso di polimeri amorfi e semicristallini

Nel caso dei polimeri tale tecnica è particolarmente utile al fine di determinare informazioni quali:

- temperatura di fusione,
- calore di fusione,
- percentuale di cristallinità,
- temperatura di transizione vetrosa,
- cristallizzazione,
- presenza di riciclati/rimacinati,
- plasticizzanti,
- presenza, composizione e compatibilità di *blend* polimerici.

La tecnica si basa sulla misura dell'energia necessaria per annullare la differenza di temperatura tra la sostanza in analisi e il riferimento costituito da un inerte, mentre entrambi sono soggetti ai medesimi regimi di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata. Esistono due tipologie di sistemi DSC comunemente utilizzati:

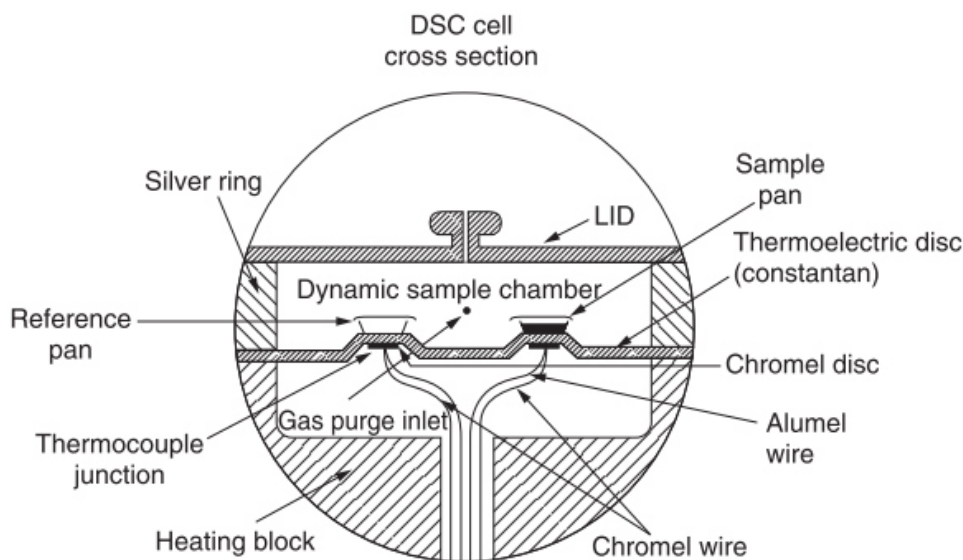
- *DSC a compensazione di potenza*: dove la cella di analisi consiste di due fornaci separate che sono controllate indipendentemente secondo un programma di riscaldamento definito. Se un fenomeno esotermico o endotermico comporta una variazione di temperatura rispetto al riferimento la macchina fornisce o rimuove energia dalla fornace del campione al fine di compensare tale variazione. L'energia richiesta per fare ciò è una misura dell'entalpia relativa del campione rispetto al riferimento,
- *DSC a flusso di calore*: in questo caso il campione ed il riferimento sono connessi da un disco metallico a bassa resistenza e il sistema è racchiuso in una singola fornace. In questo modo la temperatura della cella viene variata in base a un predefinito programma, mentre lo strumento provvede a misurare la differenza di temperatura tra campione e riferimento, in funzione della temperatura stessa. Tale differenza è direttamente proporzionale al flusso di calore

#### 4.2.6.1 DSC a flusso di calore

Tale apparecchiatura consiste solitamente in una cella di riferimento e un porta campione separati da un ponte che funge da dispersore di calore, circondati da un blocco costituito da un



corpo a temperatura costante. Il blocco è l'alloggiamento che contiene il sistema di riscaldamento, i sensori e i supporti. Quest'ultimi sono piattaforme rialzate su cui i recipienti del riferimento e del campione vengono posizionati. La dispersione di calore facilita un trasferimento rapido del calore e permette un tempo ragionevole per il raggiungimento dello stato stazionario. Il comportamento differenziale del campione e del riferimento viene registrato ed è successivamente utilizzato per determinare le proprietà termiche del campione. Un sensore di temperatura è posizionato alla base di ogni piattaforma. Associata alla cella vi è una fornace e un sensore. La fornace è progettata per fornire un riscaldamento con velocità lineare. Tuttavia non solo la velocità di riscaldamento deve essere lineare, ma anche quella di raffreddamento. Ciò può essere realizzato raffreddando l'alloggiamento fino a basse temperature.

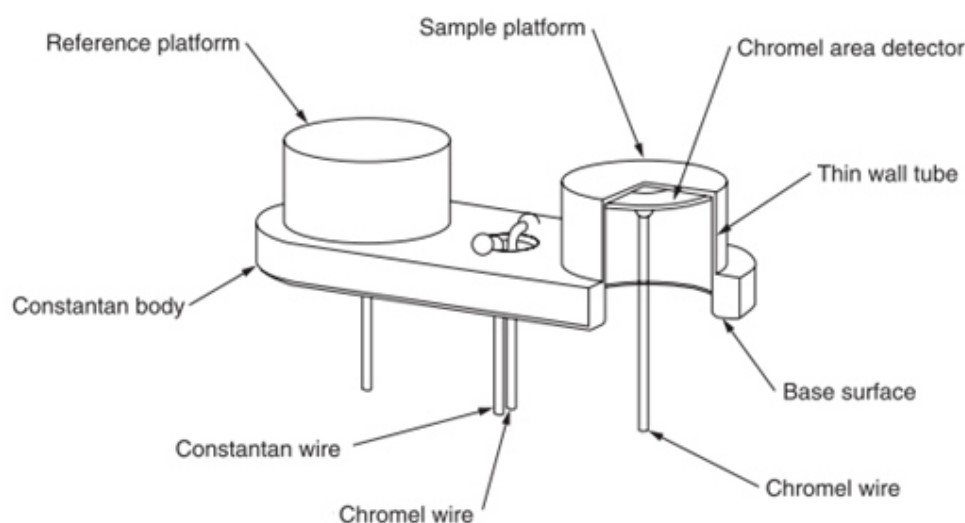


**Figura 4.8** - Rappresentazione schematica di una cella DSC

Infine, del gas inerte, tipicamente azoto, fluisce all'interno della cella. L'operazione del flusso di calore della DSC è basata sull'equivalente termico della legge di Ohm. La legge di Ohm stabilisce che la corrente corrisponde al rapporto tra il voltaggio e la resistenza, per cui, nel caso dell'analogo termico si ha:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} \quad (4.15)$$

dove  $\dot{Q}$  è la velocità del flusso termico,  $\Delta T$  è la differenza di temperatura tra i sensori del campione e del riferimento e  $R$  è la resistenza termica del disco dissipatore di calore.



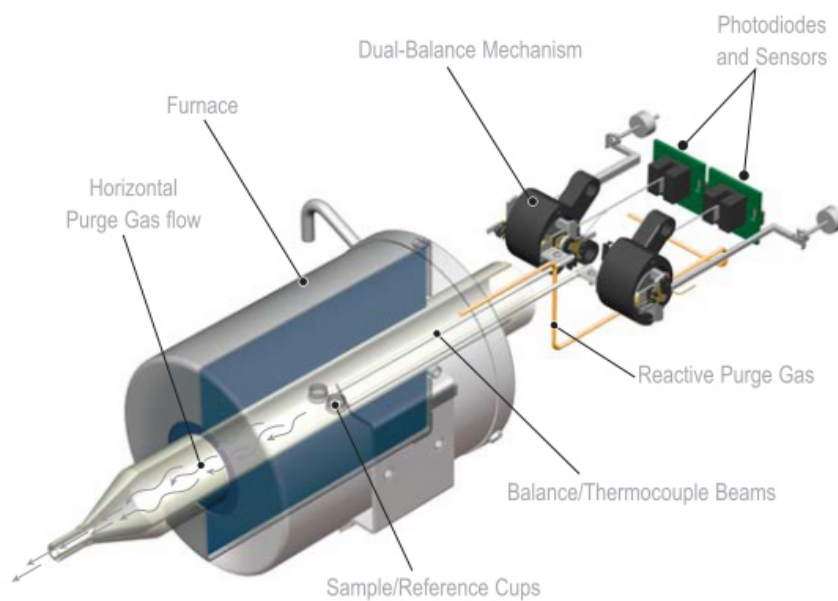
**Figura 4.9** – Rappresentazione del supporto di una cella DSC

#### 4.2.7 TGA (Thermo Gravimetric Analysis)

L'analisi termo-gravimetrica è una tecnica in cui la variazione della massa di un campione viene misurata in funzione della temperatura e/o del tempo mentre il campione stesso è soggetto ad un programma di riscaldamento a velocità costante in atmosfera controllata. Tale tecnica è comunemente applicata nel campo della ricerca e dell'analisi dei polimeri in quanto fornisce informazioni utili circa stabilità termica, stabilità ossidativa, quantità di umidità assorbita e di volatili presenti, quantitativi di componenti organiche e inorganiche (e.g. cariche) presenti nel materiale.

I dati vengono registrati su di un termogramma che mostra la decomposizione del campione mediante la diminuzione della sua massa con l'aumento della temperatura. L'essenza dello strumento consiste in una termobilancia, racchiusa all'interno di una fornace cilindrica, che misura le variazioni di peso del campione rispetto ad un riferimento in funzione della temperatura sulla base al programma di riscaldamento adottato. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va a interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale.

La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di specie volatili. Per tale motivo i dati delle analisi TGA forniscono curve caratteristiche per un dato polimero in quanto ogni polimero possiede un unico schema di reazioni a specifiche temperature.



**Figura 4.10** – Rappresentazione schematica di una termobilancia TGA

La scelta dell'atmosfera può avere un significativo effetto sui risultati di un'analisi TGA. Utilizzare azoto o un altro tipo di inerte in contrapposizione all'ossigeno o all'aria ritarda l'inizio della decomposizione e può modificare la forma dell'intero termogramma.

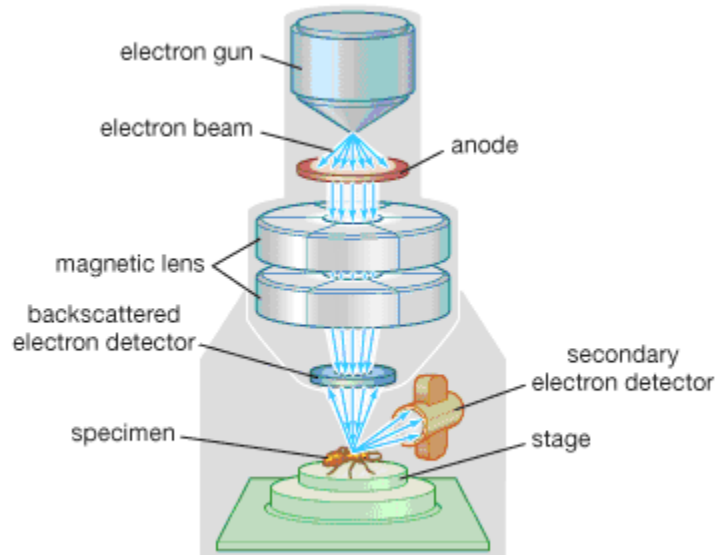
#### 4.2.8 SEM (Scanning Electron Microscopy)

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM), una sorgente di elettroni viene focalizzata nel vuoto in un fascio sottile che viene collimato sulla superficie del campione. Il fascio di elettroni emesso per effetto termoionico viene accelerato in una direzione per l'applicazione di una differenza di potenziale. Successivamente il fascio passa attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche che hanno il compito di focalizzare il fascio riducendone le dimensioni fino all'ordine dei nm. Sono poi presenti dei deflettori elettrostatici che deviando le traiettorie degli elettroni permettono la scansione del fascio sulla superficie del campione. Come gli elettroni penetrano la superficie, avvengono un certo numero di interazioni che determinano l'emissione di elettroni o fotoni da o attraverso la superficie.

Una ragionevole frazione di elettroni emessi può essere raccolta da appropriati *detectors*, e l'*output* può essere utilizzato per modulare la luminosità di un tubo a raggi catodici<sup>10</sup> i cui input x e y sono guidati in sincronismo con i voltaggi di *rastering* x-y del fascio di elettroni.

<sup>10</sup> Un tubo a raggi catodici è un tubo, in cui viene fatto il vuoto, che produce immagini quando la sua superficie fosforescente viene colpita da fasci di elettroni. Questi tubi possono essere monocromi (utilizzando un solo cannone elettronico) o colorati (tipicamente impiegando tre cannoni elettronici per produrre immagini rosse, verdi e blu che quando vengono combinate formano un'immagine multicolore).

In questo modo si produce un'immagine nel tubo a raggi catodici; ogni punto che il fascio colpisce sul campione viene mappato direttamente su un punto dello schermo.

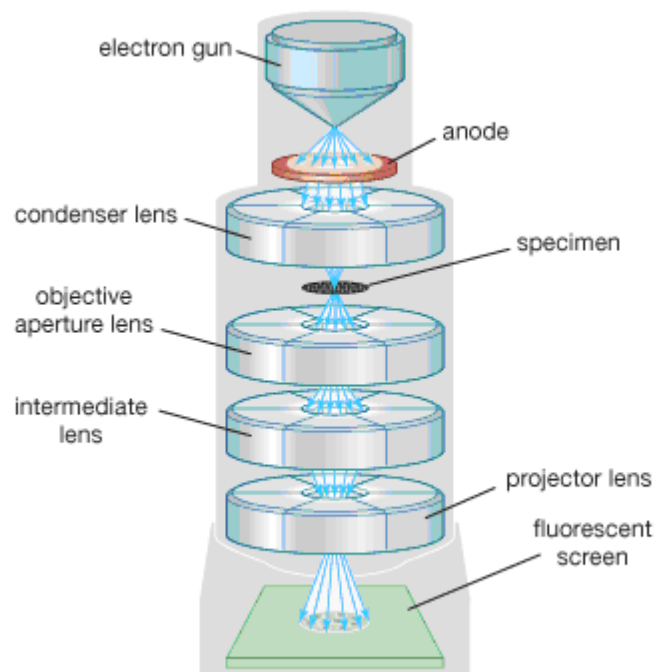


**Figura 4.11** - Schema dell'apparato di un SEM

#### 4.2.9 TEM (Transmission Electron Microscopy)

La microscopia a trasmissione elettronica (TEM) è un'ulteriore tecnica di microscopia elettronica basata sul passaggio e l'interazione di un fascio di elettroni con un dato campione. Gli elettroni vengono emessi da una sorgente e sono focalizzati e accelerati da un sistema di lenti magnetiche. Il fascio di elettroni confinato da due lenti condensatrici, che inoltre controllano la luminosità del fascio, attraversa l'apertura del condensatore e colpisce la superficie del campione. Gli elettroni che sono diffusi elasticamente consistono di raggi trasmessi, che passano attraverso le lenti obiettivo. Le lenti obiettivo formano l'immagine visualizzata mentre le successive aperture, l'obiettivo e l'apertura dell'area selezionata vengono usati per scegliere degli elettroni diffusi elasticamente che formeranno l'immagine al microscopio. Infine, il fascio giunge al sistema di ingrandimento che consiste di tre lenti, la prima e la seconda lente intermedie che controllano l'ingrandimento dell'immagine e la lente del proiettore. L'immagine formata viene visualizzata su uno schermo fluorescente o su un monitor, oppure su entrambi.

I campioni da analizzare al TEM devono essere particolarmente sottili per permettere la penetrazione degli elettroni. Per tale motivo si ricorre all'utilizzo di un ultramicrotomo con punta in diamante effettuando tagli a temperature criogeniche al fine di ottenere campioni molto sottili.



**Figura 4.12** – Schema dell'apparato di un TEM

#### 4.2.10 Analisi di immagine

L'analisi di immagine permette di valutare le dimensioni delle strutture della fase dispersa presenti nella miscela, in modo da poter fare un confronto qualitativo e quantitativo tra miscele che differiscono per il tipo e la concentrazione di additivo.

In questo lavoro è stata eseguita utilizzando un *software* (ImageJ) tramite cui, dopo aver settato la scala nota l'equivalenza fra i pixel ed il maeker delle foto , sono state misurate la lunghezza e la larghezza delle strutture prese in esame. È stata poi calcolata l'area come prodotto tra i due parametri misurati ed è stato quindi ricavato il diametro equivalente ( $d_{eq}$ ) con la formula:

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (4.16)$$

Data la forma irregolare delle strutture considerate, il diametro equivalente permette di rappresentarle come delle circonferenze ipotetiche e semplificare il confronto tra le diverse miscele. Ovviamente il  $d_{eq}$  sarà tanto più attendibile quanto più la forma delle strutture prese in esame sarà approssimabile ad una sfera perfetta, in caso contrario si avrà un certo errore di approssimazione.

#### 4.2.11 FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*)

La spettrofotometria infrarossa è un'analisi basata sull'amplificazione dell'ampiezza di oscillazione caratteristica di un legame chimico che viene investito da una un'onda elettromagnetica. Per comprendere a pieno il funzionamento di tale tecnica bisogna chiarire il concetto di oscillatore armonico semplice.

Un oscillatore armonico semplice può essere immaginato come un sistema di due sfere connesse tra di loro da una molla; una volta messe in movimento, queste oscilleranno e vibreranno ad una frequenza che dipende dalla massa delle sfere e dalle caratteristiche della molla; un legame chimico tra due atomi può essere pensato come un oscillatore armonico semplice: il legame è rappresentato dalla molla e i due atomi, o gruppi di atomi, collegati dal legame sono rappresentati dalle sfere. Ogni atomo possiede una massa e ogni legame, singolo, doppio o triplo è caratterizzato da una rigidità propria e, di conseguenza, ogni combinazione di atomi e di legami ha la propria frequenza caratteristica di oscillazione. A temperature superiori allo zero assoluto, ciascun oscillatore che costituisce una molecola vibra; può accadere quindi che una radiazione infrarossa possieda la stessa frequenza degli oscillatori armonici: così, se una molecola viene colpita da una radiazione infrarossa, questa assorbirà quelle frequenze della radiazione che sono esattamente uguali a quelle caratteristiche degli oscillatori armonici che la costituiscono. Quando questa radiazione viene assorbita, ogni oscillatore presente nella molecola continuerà a vibrare con la stessa frequenza ma con una maggiore ampiezza. Questo significa che la "molla" si stirerà ulteriormente dopo avere assorbito la radiazione. Le frequenze non assorbite dal campione vengono trasmesse ad un rivelatore e ad un computer che analizza la luce trasmessa e determina quali siano le frequenze assorbite.

L'apparecchiatura è munita di sorgente in grado di emettere radiazioni di lunghezze d'onda comprese nel campo dell'infrarosso: in particolare si utilizzano radiazioni con frequenze comprese tra 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Tali onde, rese monocromatiche da un interferometro, vengono inviate successivamente attraverso il campione da analizzare, per giungere infine ad un detector in grado di rilevarle.

Le apparecchiature possono operare a singolo o a doppio raggio: la filosofia operativa prevede che un raggio colpisca il campione per determinarne l'assorbanza mentre l'altro ha solo il compito di valutare l'assorbimento del fondo che andrà successivamente sottratto a quello del campione. Per fare ciò le apparecchiature a singolo raggio sfruttano un chopper ovvero uno specchio circolare rotante diviso in settori: essi sono costituiti da materiali diversi, uno che riflette la radiazione emessa dalla sorgente e uno che la lascia passare. In questo modo il raggio IR, grazie ad un sistema di specchi, una volta colpisce il campione e una volta attraversa solamente il fondo. Le apparecchiature a doppio raggio invece possiedono due sorgenti di radiazione infrarossa ognuna delle quali genera un raggio che segue il proprio

percorso. Per variare la frequenza viene utilizzato uno specchio mobile che scorre avanti e indietro lungo una guida: a seconda della posizione in cui si trova si verificano fenomeni di interferenza tra l'onda in arrivo e quella in partenza che permettono di variare la frequenza della radiazione diretta verso il campione.

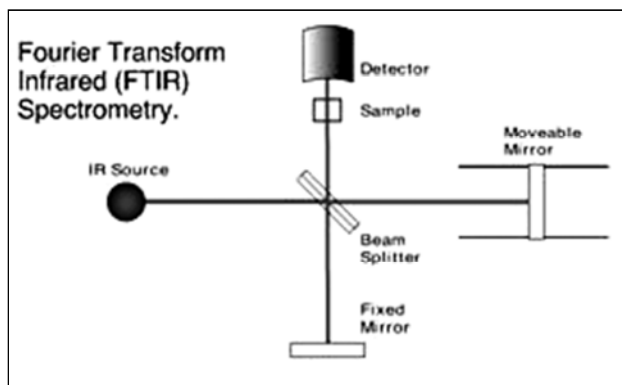


Figura 4.13 - Schema di funzionamento di uno spettrofotometro IR

Durante la scansione la radiazione emessa non viene assorbita solo dal campione ma anche dal *background* nel quale questo è inserito. Per questa ragione, prima di iniziare la scansione vera e propria è necessario eseguire le operazioni di calibrazione: una scansione del fondo viene memorizzata preventivamente nel calcolatore per essere successivamente sottratta dallo spettro del campione per eliminare gli effetti dati dagli assorbimenti del *background*.

La spettrografia IR è adatta per analisi sia di tipo qualitativo che quantitativo: lo spettro risultante dall'analisi riporta in ascissa il numero d'onda e in ordinata l'assorbanza o la trasmittanza dei gruppi funzionali del nostro campione; i legami chimici presenti nella molecola si comportano come un oscillatore armonico e assorbono una precisa frequenza dell'onda emessa dalla sorgente che risulterà di conseguenza smorzata in uscita dallo strumento. Il rivelatore a valle quantifica gli assorbimenti relativi ad ogni lunghezza d'onda e li riporta nello spettro.

Sullo spettro IR non si legge quindi l'assorbimento globale di una molecola ma ogni singolo picco identifica un suo specifico legame: di conseguenza, per riconoscere un composto, la sua struttura deve esserci nota così da poterne riconoscere i gruppi funzionali. Se questo non avviene diventa necessario eseguire un confronto tra lo spettro ottenuto con uno di quelli presenti nelle banche dati.

#### 4.2.12 Diffrazione ai raggi X (XRD)

I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene generata in un tubo a raggi X che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale.

Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto producono raggi X che vengono irradiati in tutte le direzioni. Non tutti gli elettroni vengono decelerati allo stesso modo: alcuni perdono la loro energia unicamente nell'impatto dando luogo a raggi X con una lunghezza d'onda  $\lambda$  minima. La relazione che lega  $\lambda$  con la d.d.p. applicata è del tipo:

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} \quad (4.17)$$

con  $c$  velocità della luce,  $V$  la differenza di potenziale,  $h$  la costante di Plank ed  $e$  la carica dell'elettrone. I raggi X possono interagire con strutture ordinate (ad esempio cristalli polimerici o strutture silicatiche lamellari) subendo fenomeni di riflessione e diffrazione da parte dei piani cristallini. Nella specifica applicazione della caratterizzazione dei nanocompositi polimerici (ma più in generale delle strutture cristalline) una delle possibili tecniche di indagine mediante raggi X è quella che si basa sulla *teoria di Bragg*, sinteticamente riassumibile dalla reazione:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (4.18)$$

dove  $n$  è l'ordine di riflessione,  $\lambda$  la lunghezza d'onda,  $\theta$  l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino,  $d$  la distanza interplanare. Grazie alla relazione di Bragg è possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti è dovuta principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, posso avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità delle radiazioni. Se questa differenza è un multiplo intero di  $\lambda$  si avrà un rafforzamento mutuo in direzione  $\theta$ . L'analisi XRD viene molto utilizzata nello studio dei compositi polimerici a base di silicati lamellari al fine di determinare proprio l'allargamento dei piani lamellari dell'argilla dovuto all'intercalazione del polimero. Nel caso ideale di completa esfoliazione, la scomparsa di strutture ordinate a corto raggio (con spaziature fra i piani cristallografici di ordine nanometrico) rende impossibile la diffrazione.



# Capitolo 5

## Risultati delle prove sperimentali sui blend a base PLA

L'obiettivo delle seguenti analisi è stato quello di caratterizzare alcuni tipi di *blend*, tutti preparati con l'intento di migliorare le proprietà di barriera ai gas del PLA, in modo da avere una descrizione completa che consenta di individuare le soluzioni migliori per un possibile utilizzo pratico. Oltre alla misura della permeabilità, che è il test principale, sono stati effettuati quindi anche dei test per misurare le proprietà morfologiche, termiche e fisiche dei vari campioni come ad esempio il modulo elastico, il punto di rottura, la temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) e di fusione ( $T_m$ ) ecc.

I campioni analizzati differiscono per il tipo e la concentrazione di additivo aggiunto alla matrice di PLA tramite processo di miscelazione allo stato fuso. I campioni ottenuti possono essere raggruppati in:

- *Blend* polimerici a base PLA ottenuti con l'introduzione di polimeri barriera,
- *Blend* polimerici a base PLA ottenuti con l'introduzione di nanocariche inorganiche tal quali e/o organomodificate,
- *Blend* polimerici a base PLA ottenuti con l'introduzione sia di polimeri barriera che di nanocariche.

### 5.1 Materie prime

Dalla NatureWorks LLC è stato reperito il PLA 7001D, polimero ottenuto da risorse rinnovabili e completamente biodegradabile. La NipponGohsei ha fornito il copolimero etilen-co-vinil alcool (EVOH) SG721 (contenuto di unità etilenica 38-44%) e il G-Polymer OKS8077P. Quest'ultimo è un materiale di nuova concezione, biodegradabile e compostabile, la cui esatta composizione non è resa nota dal produttore. Si tratta di un polimero idrosolubile in grado di combinare un'elevata forza di interazione secondaria, dovuta alla presenza di legami a idrogeno, e un basso punto di fusione con un livello di cristallinità variabile in base alla sua gradazione, determinando proprietà che non sono normalmente ottenibili da un normale polivinil alcool (PVOH). Per quanto riguarda le nanocariche inorganiche, la mica

13A è stata reperita dalla Veneta Mineraria S.p.A., la Cloisite®30B dalla Southern Clay Products Inc. e la Dellite®72T dalla Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.

## 5.2 Preparazione dei campioni

Per evitare fenomeni di degradazione idrolitica del PLA durante la lavorazione, i materiali impiegati sono stati preventivamente essiccati a 100 °C per circa 2 ore in modo da ridurre il contenuto di umidità residua. Tutti i campioni sono stati ottenuti preparando prima la miscela desiderata e poi producendo dei film di spessore circa 0.200 mm tramite stampaggio a compressione.

Le miscele sono state preparate utilizzando un miscelatore (Brabender Mixer), impostato con specifiche condizioni in modo da garantire una miscelazione omogenea dei componenti e buone proprietà del prodotto finale. In questo caso si è lavorato con un campione di massa di 55 g, ad una temperatura di 180 °C e impostando uno *Speed Program* (Tabella 5.1).

**Tabella 5.1** - Condizioni impostate nello *Speed Program*

	Speed (rpm)	Hold time (min)	Rising Time (min)
1	1	0.50	0
2	5	0	0.50
3	10	0	0.50
4	30	0.50	0.50
5	60	0	0.50
6	80	1.00	0.50
7	100	4.00	

In un primo momento i *blend* sono stati realizzati utilizzando come additivo o un polimero barriera (EvOH; PvOH) a diverse concentrazioni (5%; 10%; 20%; 30% in peso) o una nanocarica inorganica (Cloisite®30B; Dellite®72T; Mica 13A) alla concentrazione del 5% in peso, valore oltre il quale non si hanno ulteriori miglioramenti della permeabilità (Bon D., 2003/2004). In un secondo momento, dopo aver effettuato le prove di permeabilità al O<sub>2</sub>, sono stati preparati dei *blend* aggiungendo al PLA sia un polimero barriera (al 25% in peso) sia una nanocarica inorganica (al 5% in peso), selezionando quella in grado di garantire la maggiore riduzione di permeabilità (Cloisite). Con lo scopo di capire se la nanocarica ha un'affinità particolare per uno dei due polimeri, la miscela costituita da PLA, PvOH e Cloisite è stata realizzata sia tramite un'unica miscelazione dei tre componenti sia utilizzando il metodo dei *masterbatch* (semilavorato concentrato in principio attivo, in questo caso la nanocarica). Questo prevede due miscelazioni, una per creare il *masterbatch* tra due

componenti e una per miscelarlo con il terzo, e in questo caso i *masterbatch* preparati sono stati PLA/Cloisite e PvOH/Cloisite. Insieme ai componenti appena citati, è stato aggiunto anche dell'Irganox 1076 (0,3%), pacchetto stabilizzante termico in grado di proteggere i substrati (in questo caso i polimeri) da degradazioni termo-ossidative dovute alle alte temperature di processo.

Poi, per ogni miscela prodotta, sono stati quindi ottenuti dei film per i test di permeabilità mediante stampaggio a compressione (pressa Colin P200 E), impostando delle condizioni che permettessero di ottenere spessori costanti e possibilmente compresi tra 100 e 200  $\mu\text{m}$ . Dopo alcune prove per individuare le condizioni migliori, sono stati scelti i valori riportati nella Tabella 5.2.

**Tabella 5.2** - Condizioni di stampaggio a compressione per la realizzazione dei film

	Programma 1	Programma 2	Programma 3
<b>T [°C]</b>	200	200	40
<b>P [bar]</b>	0	30	40
<b>t [s]</b>	60	120	800

### 5.3 Misure di permeabilità

La permeabilità all'ossigeno e la velocità di trasmissione del vapore d'acqua sono le proprietà diffusionali più frequentemente misurate per i materiali flessibili di *packaging*, in quanto gli scambi di ossigeno e di vapore d'acqua tra il microambiente interno alle confezioni e quello esterno all'imballaggio sono i fenomeni che più influenzano il deterioramento qualitativo dei prodotti.

Le prove di permeabilità, a  $\text{O}_2$  e vapore acqueo, sono state realizzate impiegando un permeabilmetro (Extrasolution, modello TotalPerm) e utilizzando dei campioni circolari di diametro di 8 cm, ottenuti dai film precedentemente realizzati mediante stampaggio a compressione. Su alcuni dei *blend* preparati con l'aggiunta di EvOH alla matrice di PLA è stato anche eseguito il test di permeabilità alla  $\text{CO}_2$ , in modo da avere una descrizione più completa del fenomeno.

#### 5.3.1 Permeabilità all'ossigeno

Le misure sono state eseguite su campioni di superficie di circa  $50 \text{ cm}^2$ , fissando i parametri richiesti con specifici valori (Tabella 5.3). Per ogni tipo di *blend* sono stati testati due o più campioni vergini, facendo attenzione a non effettuare più prove su uno stesso campione in quanto è stato verificato che prove successive alla prima partono da una situazione iniziale

con concentrazione del gas permeante non nulla, alterando quindi la misura stessa (Ferrarese E., 2012/2013).

**Tabella 5.3** - Parametri impostati nel test di permeabilità all'ossigeno

T Set Point [°C]	Umidità Relativa	Comp. Barometrica [mbar]	Condizionamento
23	50%	automatica	alto

Con i valori ottenuti è stata poi calcolata la costante di permeabilità  $P$  utilizzando la seguente relazione:

$$P = \frac{J \cdot l}{\Delta P} \quad (5.1)$$

Dove  $J$  rappresenta il flusso netto di permeante attraverso il film,  $l$  il suo spessore (trovato come media dei valori dello spessore sui quattro lati del film) e  $\Delta P$  la differenza di pressione parziale del gas sulle due superfici della membrana.

#### *Blend* binari

L'interesse commerciale del PLA nelle applicazioni di *packaging* è dovuto alle sue origini naturali, alla sua biodegradabilità e alla sua capacità di essere processato come un normale polimero termoplastico. Rispetto ai polimeri comunemente utilizzati (es. PET), questo materiale però è caratterizzato da scarse proprietà barriera alla permeazione dei gas, fattore che ne limita notevolmente la diffusione soprattutto nel *packaging* alimentare. Infatti il PLA, a causa della sua bassa velocità di cristallizzazione, durante il processo di stampaggio non cristallizza e assume quindi una struttura completamente amorfa, come si vedrà anche dalle analisi DSC.

Nella Tabella 5.4 sono riportati i valori della costante di permeabilità all'ossigeno, ricavati dalla media dei risultati ottenuti da tutti i campioni analizzati per un certo *blend*, della deviazione standard e della variazione percentuale rispetto al valore della costante del PLA. Come si può osservare l'aggiunta di un polimero barriera alla matrice di PLA determina una notevole riduzione della costante di permeabilità, raggiungendo i migliori risultati alla massima concentrazione di additivo (30% in peso). Per quanto riguarda invece i *blend* preparati utilizzando nanocariche inorganiche come additivi, si hanno i migliori risultati con la Cloisite®30B per la quale si ottiene un valore della costante di permeabilità paragonabile a quella ottenuta con il 30% di polimero barriera.

Si può inoltre osservare che nei *blend* preparati con EvOH la costante di permeabilità non cala in modo graduale con l'aumento della concentrazione, come invece succede con i *blend* preparati con PvOH. Infatti subisce subito una forte diminuzione alla concentrazione del 5%,

rimane pressoché costante con le concentrazioni del 10% e 20% e infine diminuisce ulteriormente alla concentrazione del 30%. Per approfondire l'analisi di questo andamento sono stati determinati il coefficiente di diffusione ( $D$ ) e di solubilità ( $S$ ), Tabella 5.5, tramite il metodo *time-lag* (Boaretti C.,2011/2012).

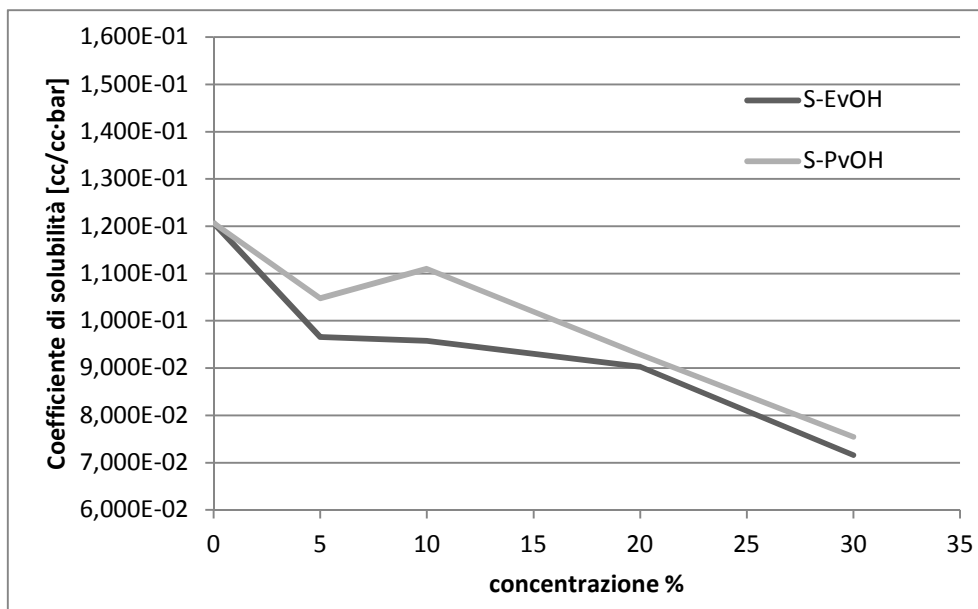
**Tabella 5.4-** Risultati delle misure di permeabilità all'ossigeno del PLA e dei blend binari

Campione	Costante di permeabilità [(cc·mm)/(m <sup>2</sup> ·24h·bar)]	Deviazione standard	Variazione %
PLA	17.14	0.35	-
EvOH 5%	13.19	0.83	-23.1
EvOH 10%	12.60	0.60	-26.5
EvOH 20%	13.38	0.06	-21.9
EvOH 30%	10.04	0.28	-41.4
PvOH 5%	16.58	0.36	-3.3
PvOH 10%	15.29	0.09	-10.8
PvOH 20%	13.63	0.05	-20.5
PvOH 30%	10.95	0.03	-36.1
CLOISITE 5%	10.44	0.21	-39.1
DELLITE 5%	18.63	1.71	+8.7
MICA 13A 5%	14.53	0.14	-15.2

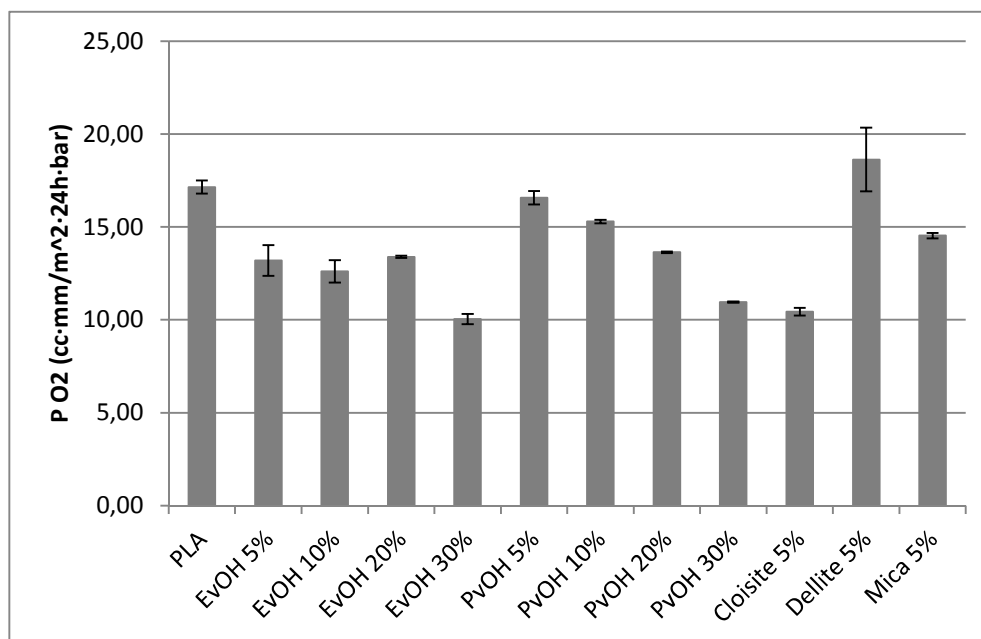
**Tabella 5.5 –** Coefficienti del modello solution-diffusion per le misure di permeabilità all'ossigeno

Campione	Coefficiente di diffusione [mm <sup>2</sup> /s]	Coefficiente di solubilità [cm <sup>3</sup> /(cm <sup>3</sup> ·bar)]
PLA	1.70*E-06 ± 3.10*E-07	1.21*E-01 ± 2.44*E-02
EvOH 5%	1.60*E-06 ± 4.53*E-08	9.66*E-02 ± 9.05*E-03
EvOH 10%	1.53*E-06 ± 1.84*E-08	9.58*E-02 ± 5.87*E-03
EvOH 20%	1.73*E-06 ± 1.55*E-07	9.03*E-02 ± 8.20*E-03
EvOH 30%	1.64*E-06 ± 1.12*E-07	7.16*E-02 ± 6.93*E-03
PvOH 5%	1.87*E-06 ± 2.93*E-07	1.05*E-01 ± 1.87*E-02
PvOH 10%	1.61*E-06 ± 3.18*E-08	1.11*E-01 ± 1.41*E-03
PvOH 20%	1.70*E-06 ± 1.98*E-08	9.29*E-02 ± 9.19*E-04
PvOH 30%	1.69*E-06 ± 5.44*E-08	7.55*E-02 ± 2.19*E-03

Il coefficiente di diffusione  $D$  rimane pressoché costante al variare della concentrazione di additivo e ciò porta a pensare che, la riduzione di permeabilità, non sia strettamente legata a fenomeni fisici, considerando anche le piccole dimensioni della molecola di ossigeno. Più influente risulta invece il coefficiente di solubilità  $S$ , la cui diminuzione implica una riduzione dell'adsorbimento delle molecole del gas nel *blend*.



**Figura 5.1** – Andamento del coefficiente di solubilità  $S$  in funzione della concentrazione percentuale di polimero barriera



**Figura 5.2** – Andamento della costante di permeabilità all'ossigeno del PLA e dei blend binari, in funzione della concentrazione percentuale in peso di additivo

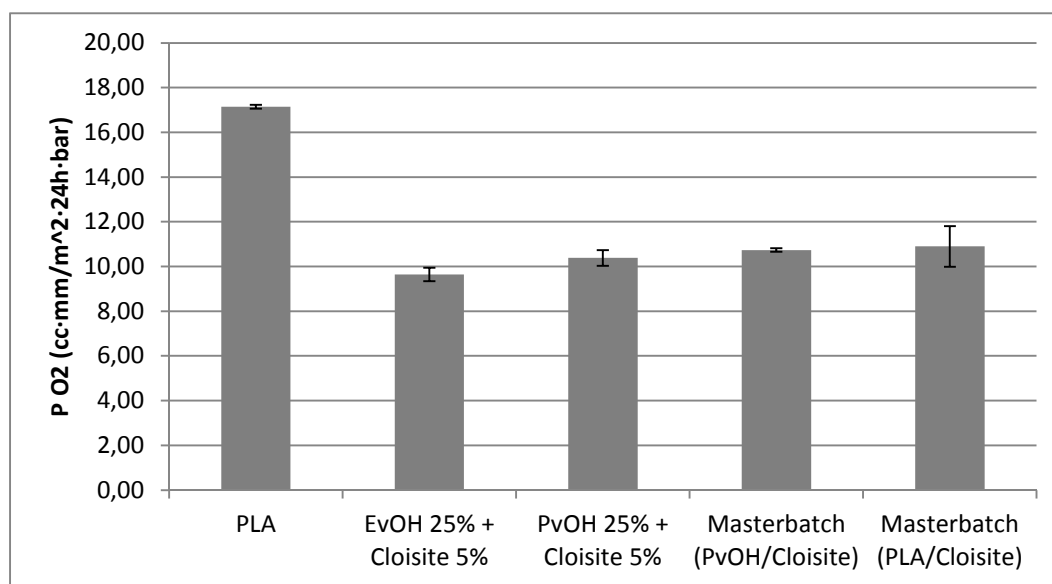
Dalla Figura 5.1 si può osservare che nei *blend* preparati con EvOH, l'andamento del coefficiente di solubilità è molto simile a quello della costante di permeabilità, giustificando il brusco calo di  $P$  già alla concentrazione del 5%. Questo significa quindi che, per qualche motivo legato all'interazione fra i due componenti, già a basse concentrazioni l'EvOH determina una forte riduzione dell'adsorbimento delle molecole di ossigeno.

#### *Blend ternari*

Anche con i *blend* ternari, preparati addizionando alla matrice di PLA un polimero barriera e una nanocarica, si sono ottenuti dei buoni risultati e in uno di questi, quello realizzato con un'unica miscelazione di PLA, EvOH (25% in peso) e Cloisite (5% in peso), si ha avuto un ulteriore, anche se di piccola entità, miglioramento della permeabilità rispetto ai migliori risultati ottenuti con i *blend* binari. Non ci sono effetti sinergici in quanto il miglioramento globale non va oltre alla somma dei singoli contributi dei due additivi.

**Tabella 5.6** - Risultati delle misure di permeabilità all'ossigeno dei *blend* ternari

Campione	Costante di permeabilità [(cc·mm)/(m <sup>2</sup> ·24h·bar)]	Deviazione standard	Variazione %
EvOH 25%+ Cloisite 5%	9.64	0.30	-43.7
PvOH 25% + Cloisite 5%	10.38	0.35	-39.4
Masterbatch (PvOH/Cloisite)	10.74	0.08	-37.4
Masterbatch (PLA/Cloisite)	10.90	0.91	-36.4



**Figura 5.3** – Andamento della costante di permeabilità all'ossigeno dei *blend* ternari, in funzione della concentrazione percentuale in peso di additivo

Per quanto riguarda i campioni costituiti da PLA, PvOH e Cloisite, si nota che la permeabilità raggiunge una diminuzione limite di circa il 35-40%, indipendentemente dalla procedura di preparazione della miscela e della morfologia assunta. Il legame tra i risultati appena illustrati e la distribuzione delle nanocariche nelle due fasi polimeriche sarà approfondito nei successivi paragrafi, dove si illustreranno i risultati della diffrazione ai raggi X (XRD) e le analisi microscopiche al TEM.

### 5.3.2 Permeabilità al vapore acqueo

I campioni sono stati ottenuti nello stesso modo visto per le prove di permeabilità all'ossigeno. I test sono stati effettuati ad una temperatura di 23 °C e umidità relativa del 50%. La costante di permeabilità è stata calcolata normalizzando il valore ottenuto dalla prova con lo spessore del film.

#### *Blend binari*

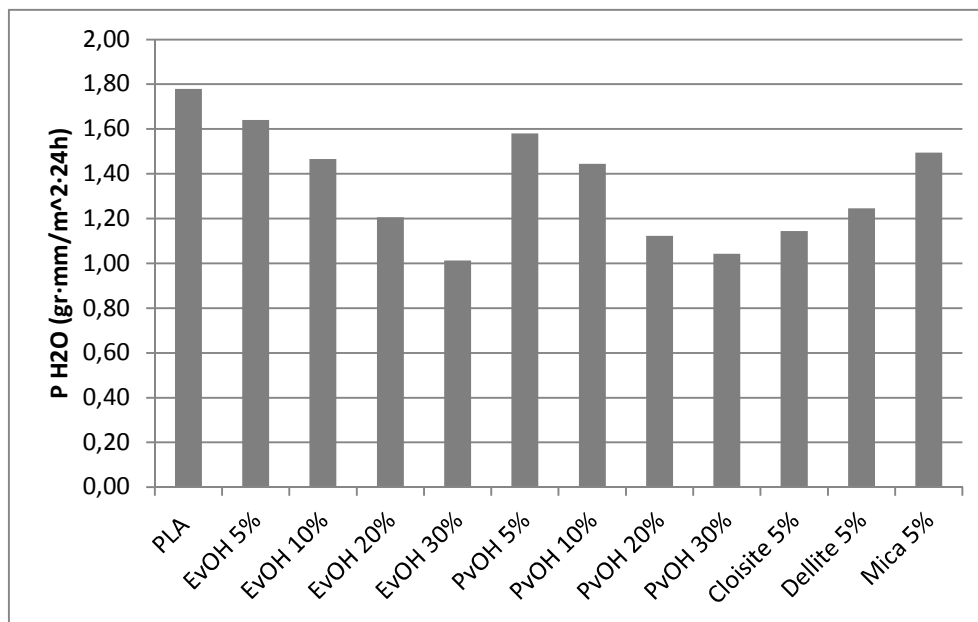
Anche per la permeabilità al vapore acqueo i risultati migliori si hanno nei *blend* preparati con la massima concentrazione di polimero barriera o con la Cloisite®30B, ottenendo riduzioni della costante di permeabilità di circa il 40% rispetto a quella del PLA puro. Al contrario di ciò che accade nei risultati ottenuti con l'ossigeno, in questo caso la riduzione della costante di permeabilità avviene in modo graduale per entrambi i polimeri barriera, come riportato nella Tabella 5.7 e nella Figura 5.4.

**Tabella 5.7** - Risultati delle misure di permeabilità al vapore acqueo del PLA e dei blend binari

Campione	Costante di permeabilità [(gr·mm)/(m <sup>2</sup> ·24h)]	Variazione %
PLA	1.78	-
EvOH 5%	1.64	-7.76
EvOH 10%	1.47	-17.59
EvOH 20%	1.21	-32.21
EvOH 30%	1.01	-43.09
PvOH 5%	1.58	-11.13
PvOH 10%	1.45	-18.77
PvOH 20%	1.12	-36.87
PvOH 30%	1.04	-41.37
CLOISITE 5%	1.14	-35.69
DELLITE 5%	1.25	-29.96
MICA 13A 5%	1.49	-16.02



Nei *blend* preparati con PvOH si ottengono valori leggermente migliori rispetto a quelli dei *blend* ottenuti con EvOH a causa probabilmente del fatto che nel PvOH sono presenti più gruppi polari, che si legano facilmente con l'acqua, e ciò fa sì che probabilmente una maggiore quantità di acqua rimanga assorbita nel film.



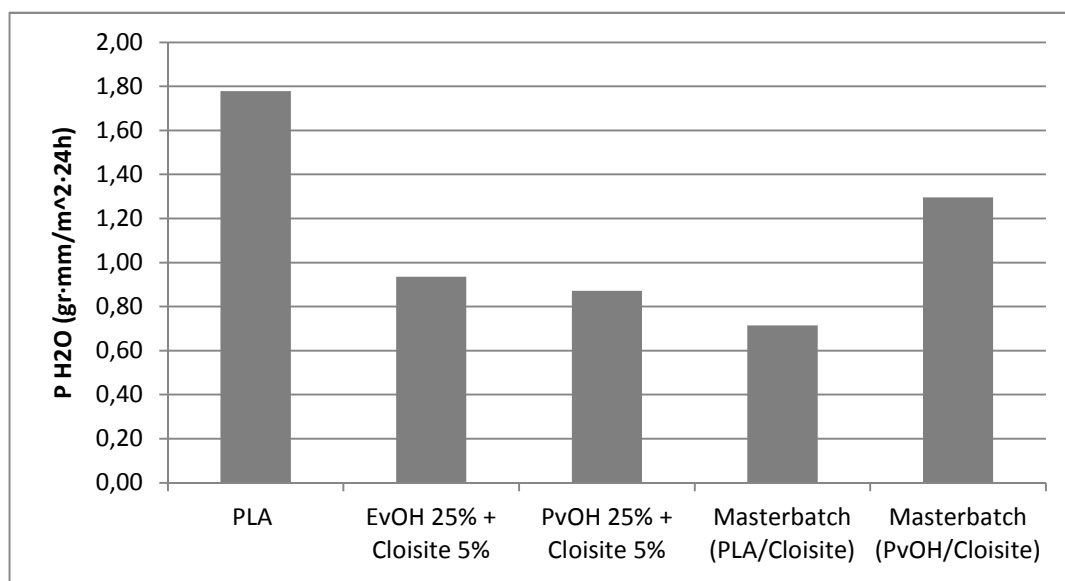
**Figura 5.4** - Andamento della costante di permeabilità al vapore acqueo dei blend binari, in funzione della concentrazione percentuale in peso di additivo

#### Blend ternari

In questi *blend* si ottengono costanti di permeabilità al vapore acqueo leggermente migliori rispetto a quelle ottenute nei *blend* binari, a causa dell'azione congiunta del polimero barriera e della nanocarica.

**Tabella 5.8** - Risultati delle misure di permeabilità al vapore acqueo dei blend ternari

Campione	Costante di permeabilità [(gr·mm)/(m²·24h)]	Variazione %
EvOH 25% + Cloisite 5%	0.94	-47.44
PvOH 25% + Cloisite 5%	0.87	-50.98
Masterbatch (PvOH/Cloisite)	1.30	-27.15
Masterbatch (PLA/Cloisite)	0.72	-59.81



**Figura 5.5** - Andamento della costante di permeabilità al vapore acqueo dei blend ternari, in funzione della concentrazione percentuale in peso di additivo

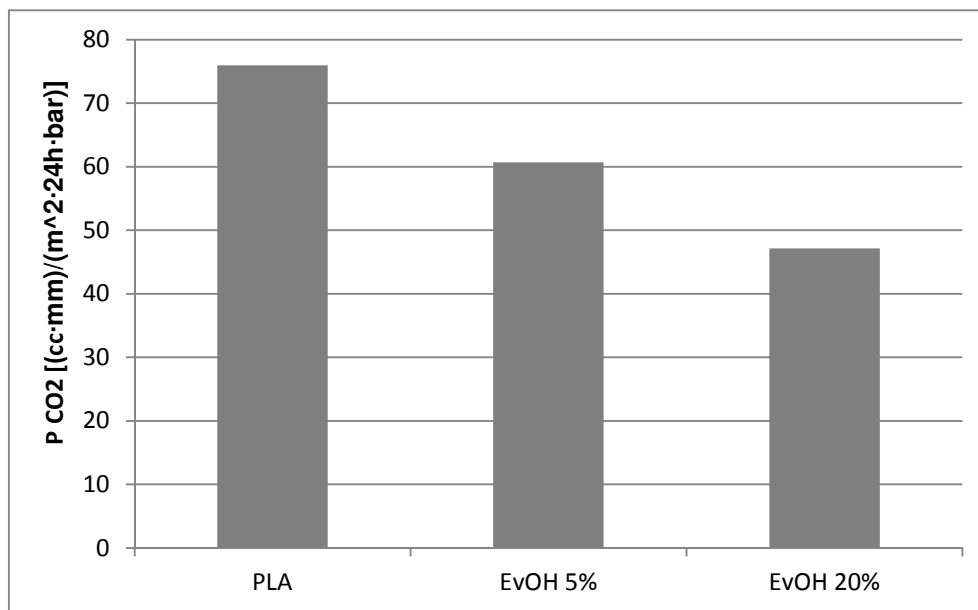
Rispetto al test all'ossigeno, in questo caso si ottengono risultati diversi a seconda che il *blend* sia ottenuto con un'unica miscelazione dei componenti o tramite *masterbatch*, risultando maggiormente discretizzante riguardo all'influenza della sequenza di miscelazione sulle proprietà finali del materiale.

### 5.3.3 Permeabilità all'anidride carbonica

Questo test è stato eseguito per approfondire lo studio della permeabilità ai gas nei film ottenuti con PLA e EvOH, dato che nel test con l'ossigeno si è ottenuto per questi *blend* un andamento che si discostava da quelli ricavati negli altri casi analizzati. Il test è stato realizzato impostando le stesse condizioni utilizzate per il test con l'ossigeno ed è stato eseguito solo su un campione di alcuni dei *blend* preparati con EvOH, per una valutazione qualitativa dell'andamento del parametro al variare della composizione.

**Tabella 5.9** - Risultati delle misure di permeabilità all'anidride carbonica del PLA e dei blend binari con EvOH (5% e 20%)

Campione	Costante di permeabilità [(cc·mm)/(m²·24h·bar)]	Variazione %	Coefficiente di diffusione [mm²/s]	Coefficiente di solubilità [cm³/cm³·bar]
PLA	75.97		3.87*E-07	2.27*E+00
EvOH 5%	60.68	-20.26	3.07*E-07	2.28*E+00
EvOH 20%	47.13	-37.96	2.74*E-07	1.99*E+00



**Figura 5.6** - Andamento della costante di permeabilità all'anidride carbonica del PLA e dei blend binari con EvOH (5% e 20%), in funzione della concentrazione percentuale in peso di additivo

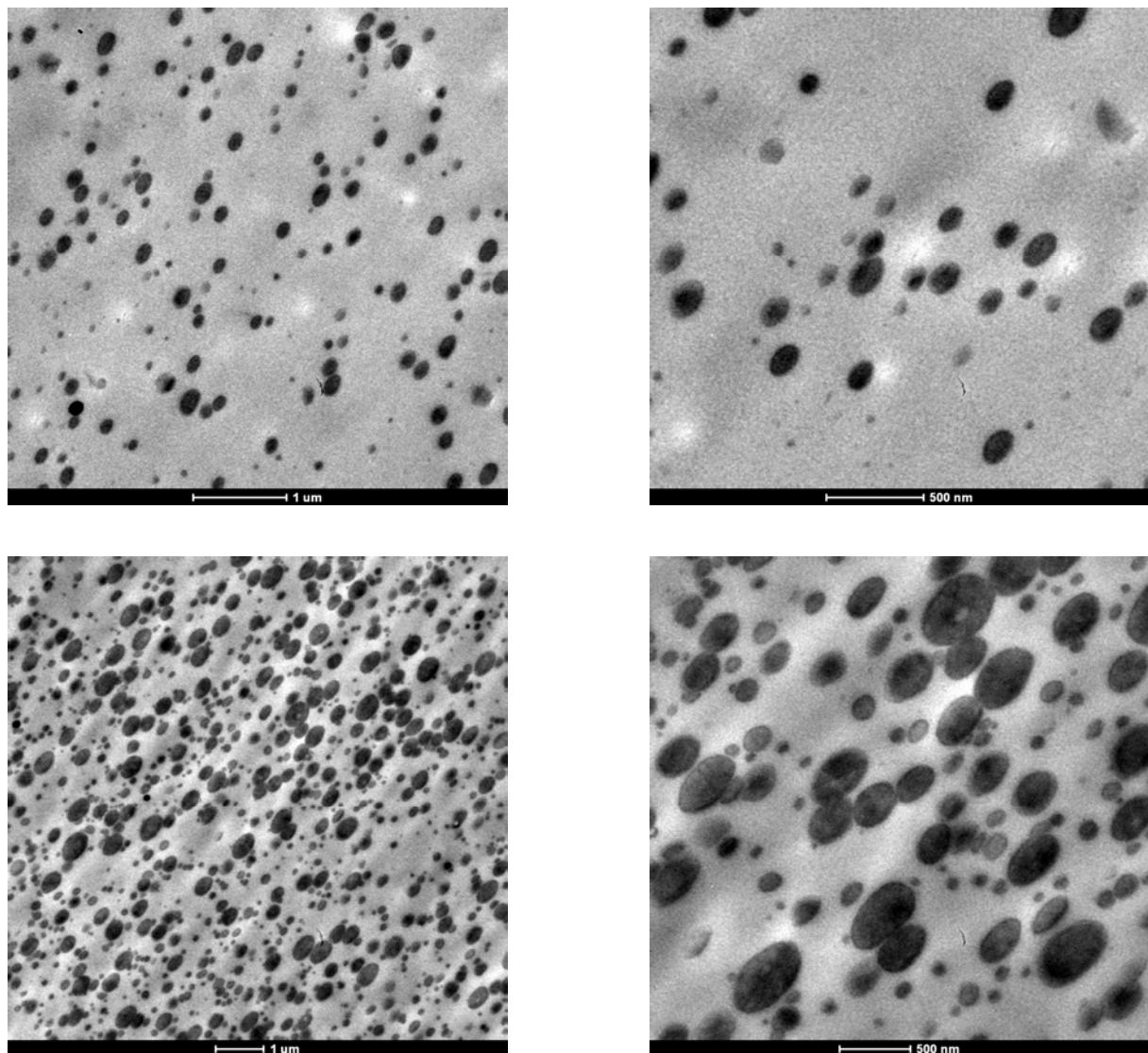
La permeabilità alla CO<sub>2</sub>, come quella al vapore acqueo, diminuisce in modo graduale all'aumentare della concentrazione percentuale del polimero barriera e ciò porta a concludere che l'andamento della permeabilità all'ossigeno sia invece un caso particolare dovuto alle caratteristiche della molecola di ossigeno, che è caratterizzata da dimensioni ed interazioni con le fasi polimeriche diverse da quelle di CO<sub>2</sub> e vapore acqueo.

#### 5.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

La morfologia che si viene a formare nei *blend* in funzione del tipo e della concentrazione di additivo aggiunto alla matrice di PLA, è fondamentale per giustificare i risultati ottenuti con i test sulla permeabilità ai gas e per comprendere i meccanismi con cui avviene il fenomeno. L'alta risoluzione e la possibilità di arrivare a notevoli ingrandimenti rendono possibile una visione dettagliata delle strutture assunte dai polimeri barriera alle diverse concentrazioni e del grado di dispersione delle nanocariche.

##### *Blend* binari

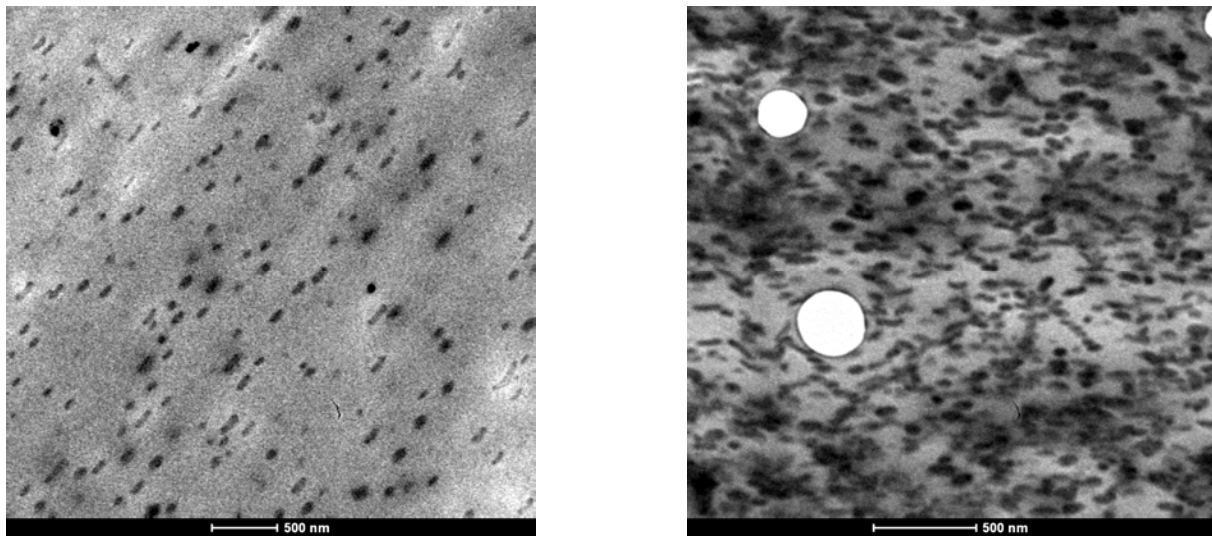
Nella Figura 5.7 sono riportate le immagini ottenute al TEM su campioni del *blend* PLA/EvOH al 5% e 20% ponderale. Come si può osservare in entrambi i *blend* l'additivo si trova disperso nella matrice di PLA sotto forma di gocce pseudo-sferiche, morfologia tipica dei componenti immiscibili come lo sono PLA e EvOH.



**Figura 5.7** - immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/EvOH al 5% (in alto) e 20% (in basso) ponderale, a diversi gradi di ingrandimento.

Nel *blend* preparato con il 20% di EvOH le gocce hanno una concentrazione maggiore e sono più grandi rispetto a quelle del *blend* preparato con il 5% di EvOH, fattori che determinano un aumento della tortuosità del percorso che le molecole di gas devono seguire durante la permeazione e quindi una notevole riduzione di permeabilità. Ciò è confermato dai risultati ottenuti dai test sulla permeabilità sia con il vapore acqueo sia con anidride carbonica, mentre con l'ossigeno si ottengono valori della costante di permeabilità simili per i due campioni. Anche nei *blend* preparati usando come additivo il PvOH, Figura 5.8, si ottiene una morfologia caratterizzata da strutture quasi sferiche, distribuite in modo omogeneo nella matrice. Rispetto al precedente caso questo tipo di *blend* è caratterizzato da un maggior numero di gocce di additivo di dimensioni più piccole, visibile soprattutto nell'immagine di

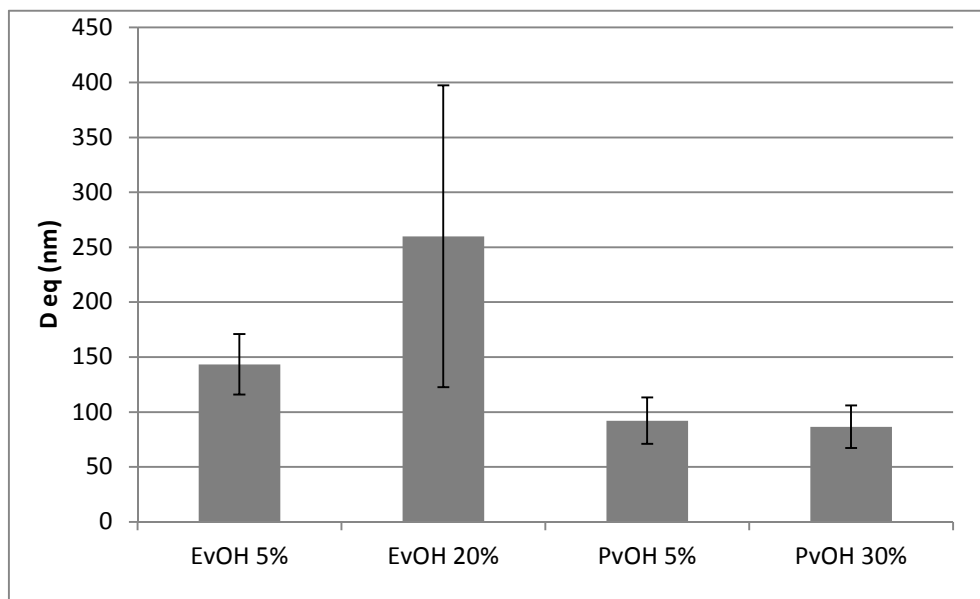
sinistra, che incrementa ulteriormente la tortuosità del percorso che deve essere fatto dalle molecole di gas.



**Figura 5.8-** immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/PvOH al 5% (a sinistra) e 30% (a destra) ponderale

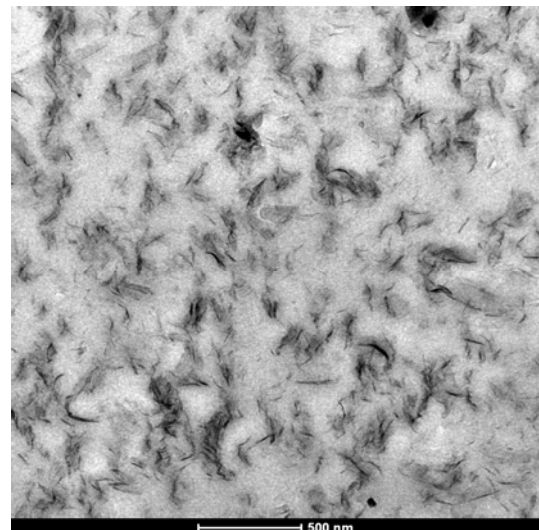
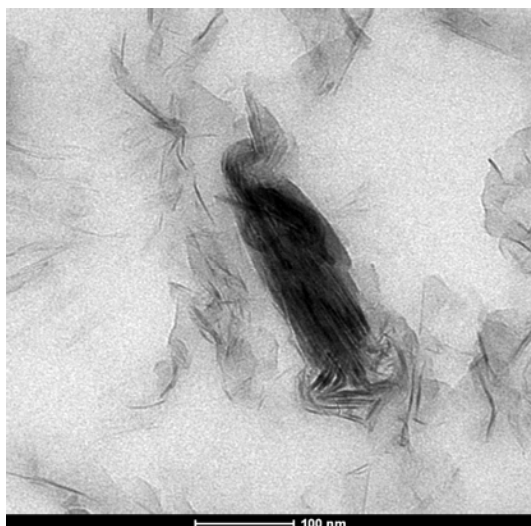
Rispetto al precedente, questo tipo di *blend* è caratterizzato da un maggior numero di gocce di additivo di dimensioni più piccole, visibile soprattutto nell'immagine di sinistra, che incrementa la tortuosità del percorso che deve essere fatto dalle molecole di gas. Questa morfologia, come si vede in modo evidente dai risultati della permeabilità al vapore acqueo, determina valori della costante di permeabilità leggermente migliori rispetto a quelli ottenuti nei *blend* preparati con EvOH, tranne nei *blend* al 30% di additivo dove l'alta concentrazione elimina le differenze tra i due polimeri barriera.

Nella Figura 5.9 sono rappresentati i valori dei diametri equivalenti delle gocce costituite dal polimero barriera in alcuni *blend* binari, che confermano le osservazioni fatte sulle immagini al TEM. L'elevato errore nel calcolo del diametro equivalente nella miscela preparata con il 20% di EvOH è dovuto alla fase di preparazione del campione per l'analisi al TEM. Infatti, esiste un cosiddetto "effetto di sezione trasversale" che nasce dal fatto che la micrografia è una sezione 2D di particelle tagliate in modo casuale. Come risultato di ciò, il diametro apparente della particella sull'immagine è minore rispetto al diametro effettivo se la particella non viene tagliata lungo il suo centro, e ciò è tanto più frequente quanto maggiore risulta essere il diametro delle particelle sferiche. Tale effetto implica un'elevata variabilità delle dimensioni delle particelle e quindi delle misurazioni che sovrastimano la frazione di quelle più piccole, determinando un grande errore nel calcolo delle dimensioni delle gocce. Se invece le gocce sono piccole, come nei *blend* con il PvOH, tale effetto è meno influente e l'errore sul calcolo del diametro equivalente è minore.



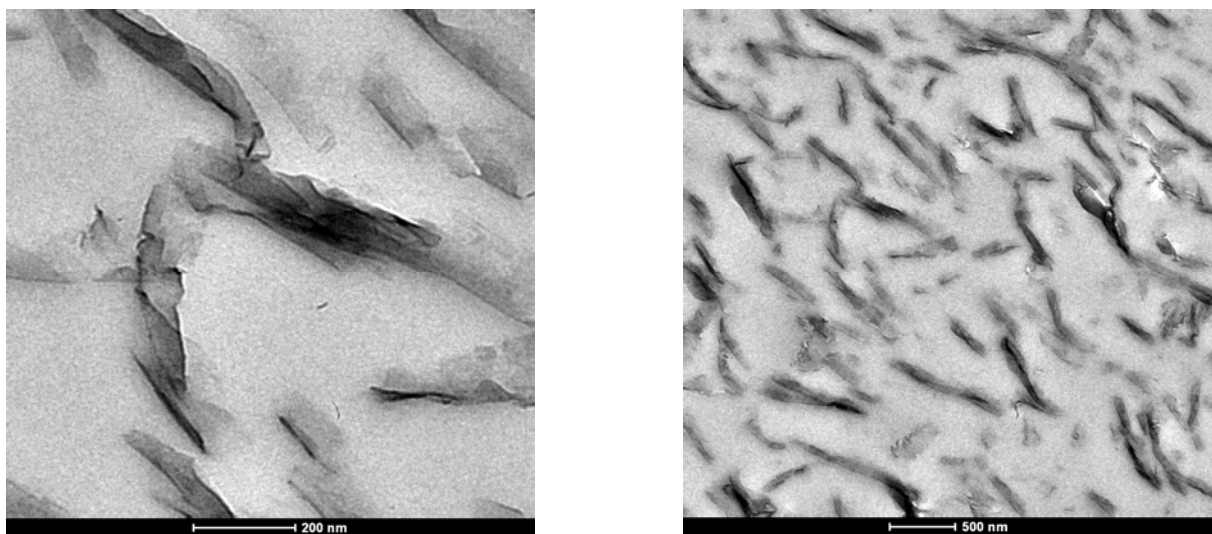
**Figura 5.9** - Diametri equivalenti delle strutture della fase dispersa nella matrice di PLA in alcuni blend binari

Nelle miscele preparate tramite l'aggiunta di nanocariche, l'analisi al TEM ha permesso di evidenziare la struttura stratificata di questi additivi e l'allargamento degli interspazi ad opera del polimero (PLA) che si intercala. L'effetto barriera indotto dalle nanocariche è strettamente legato al loro grado di esfoliazione nella matrice in quanto più le lamelle sono separate e distribuite nella matrice, più il percorso che deve essere compiuto dalle molecole di gas diventa tortuoso. Nelle Figure 5.10, 5.11 5.12 sono riportate le immagini ottenute al TEM dei *blend* preparati tramite l'aggiunta di nanocariche.

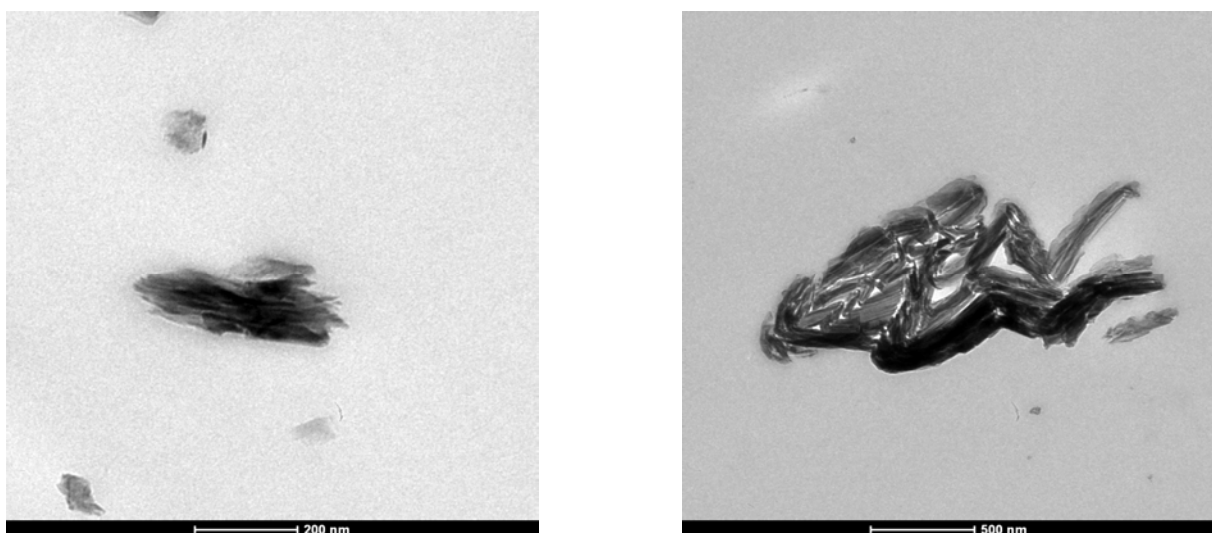


**Figura 5.10** - immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/Cloisite al 5%

Le immagini disposte sulla sinistra mostrano la struttura stratificata delle nanocariche, mentre quelle sulla destra, a minor ingrandimento, mostrano il grado di esfoliazione. Come si può osservare la Cloisite®30B presenta un elevato grado di esfoliazione nella matrice di PLA, si formano quindi tante strutture di piccole dimensioni e distribuite in modo omogeneo, il che giustifica i bassi valori della costante di permeabilità ai gas. La Dellite®72T presenta invece un grado di esfoliazione minore rispetto a quello della Cloisite, si hanno infatti strutture più grandi e una distribuzione meno omogenea, che determina una elevata permeazione delle molecole di gas. Anche la mica è caratterizzata da un grado di esfoliazione basso, minore rispetto a quello delle altre due nanocariche, con conseguenti scarse proprietà barriera ai gas.



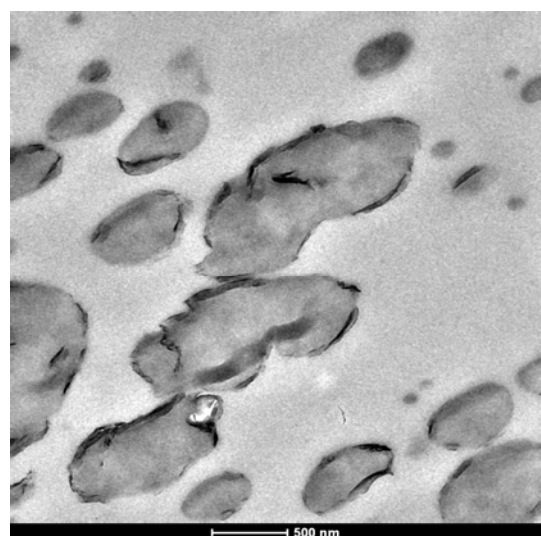
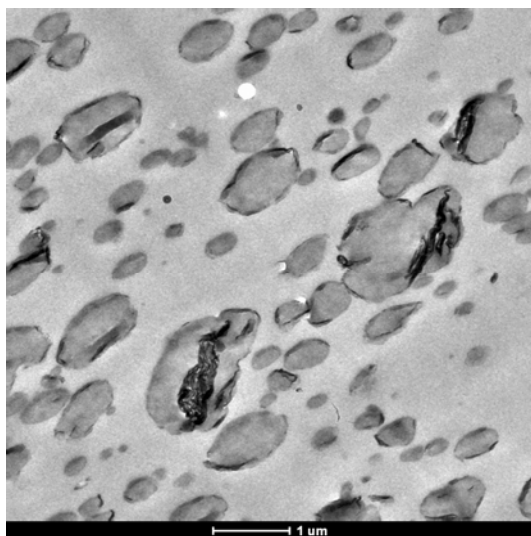
**Figura 5.11** - immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/Dellite al 5%



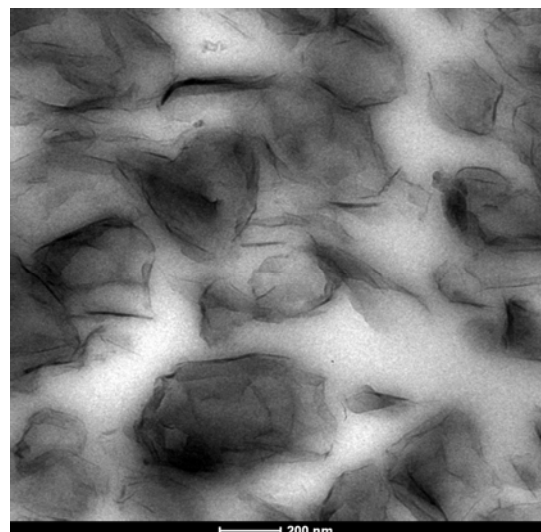
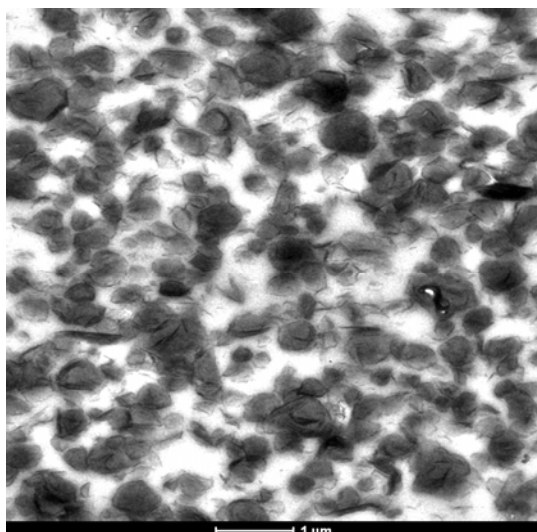
**Figura 5.12** - immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/Mica al 5%

### *Blend ternari*

Le foto al TEM dei *blend* ternari sono utili per capire come si distribuiscono le nanocariche in presenza di due fasi polimeriche, cioè se si distribuiscono in modo uniforme in entrambe le fasi o se preferenzialmente in una delle due. La conoscenza di tale distribuzione è molto importante per giustificare i risultati ottenuti dai test sulla permeabilità ai gas. Inoltre è stato possibile constatare le differenze di morfologia tra i *blend* ottenuti con una sola miscelazione dei componenti e quelli invece ottenuti tramite *masterbatch*. Nella Figura 5.13 e 5.14 sono riportate le immagini al TEM dei *blend* ternari ottenuti tramite un'unica miscelazione dei componenti.



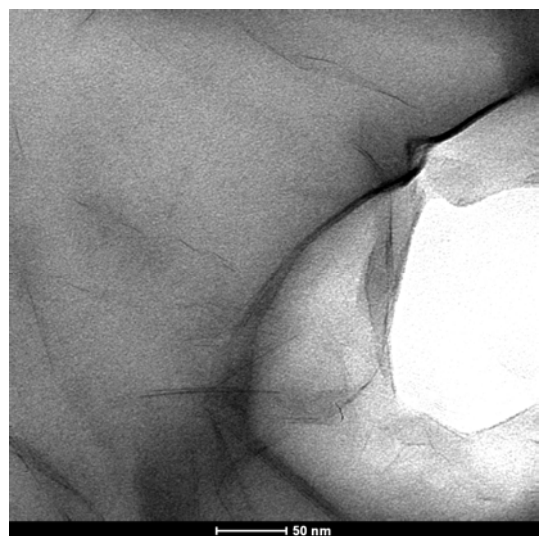
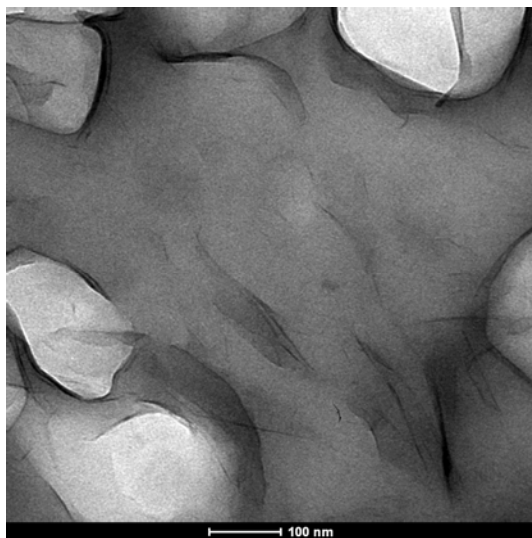
**Figura 5.13** - immagini al TEM della sezione di un campione del *blend* PLA/EvOH 25%/Cloisite 5%



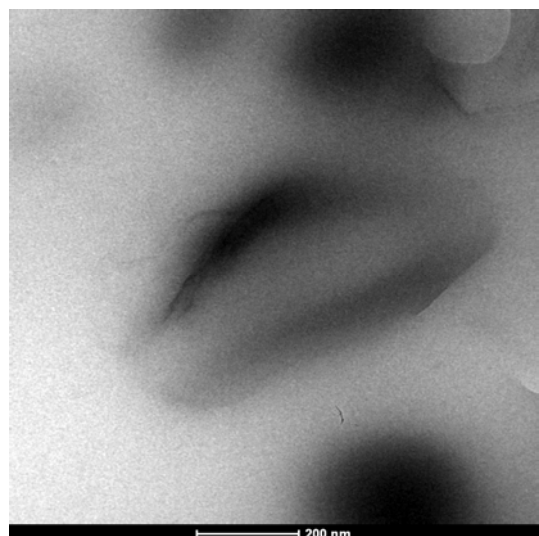
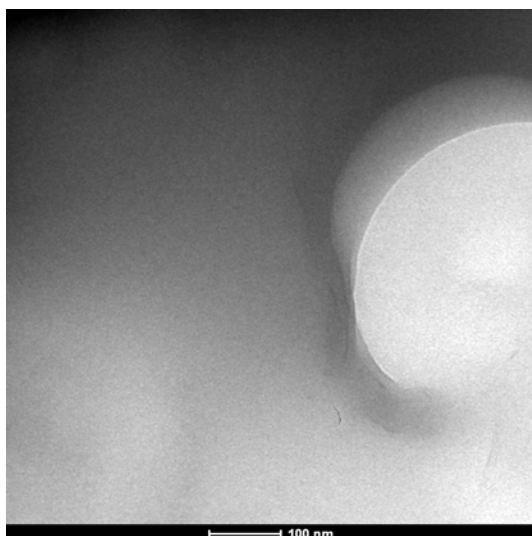
**Figura 5.14** - immagini al TEM della sezione di un campione del *blend* PLA/PvOH 25%/Cloisite 5%



Come si vede dalle immagini la nanocarica si dispone preferenzialmente all'interno della fase dispersa (polimero barriera), posizionandosi sui bordi delle gocce, perdendo così gran parte della sua proprietà barriera. Questa distribuzione fa sì che l'effetto della nanocarica e del polimero barriera non si sommino, dato che solo la piccola parte della nanocarica che rimane nella matrice di PLA va a costituire un'ulteriore ostacolo alla permeazione delle molecole di gas. Questo giustifica i valori ottenuti delle costanti di permeabilità, i quali sono simili o di poco migliori rispetto a quelli ottenuti nei *blend* binari. Anche nei *blend* ottenuti tramite *masterbatch*, Figure 5.15 e 5.16, si osserva l'accumulo della nanocarica in prossimità delle gocce costituite dal polimero barriera.



**Figura 5.15** - immagini al TEM della sezione di un campione del blend *Masterbatch* (PLA/Cloisite)/PvOH



**Figura 5.16** - immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/*Masterbatch* (PvOH/Cloisite)

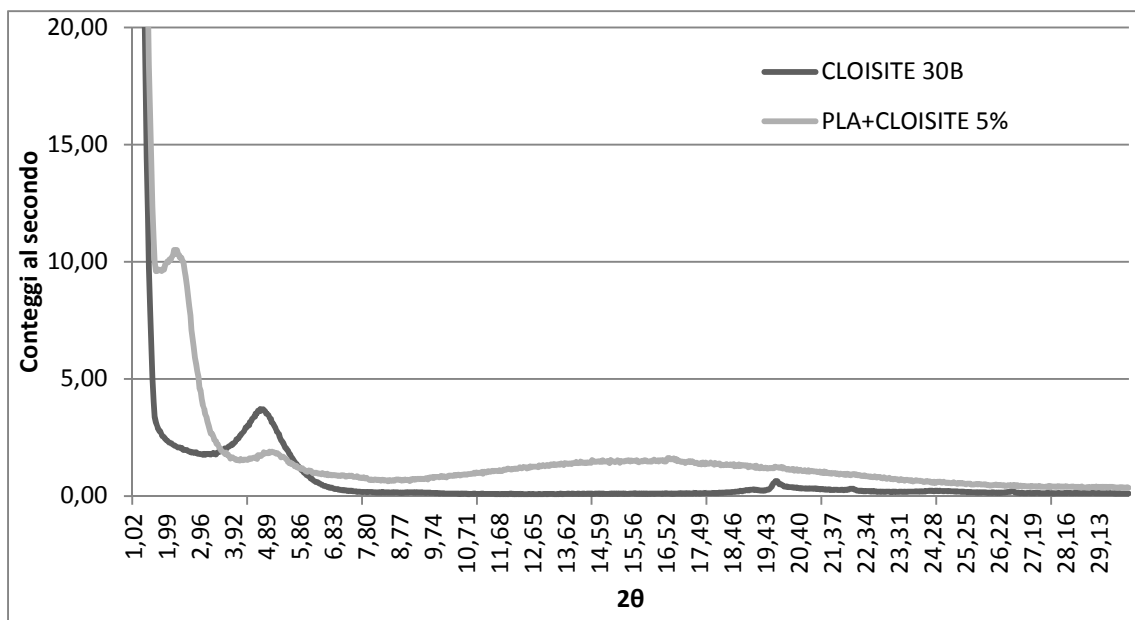
Si può osservare infatti come nel *blend* preparato con il *masterbatch* (PLA/Cloisite), Figura 5.15, la nanocarica tenda a migrare dalla matrice di PLA verso la fase dispersa (PvOH), creando una morfologia caratterizzata sia da nanocariche accumulate sui bordi delle gocce sia da nanocariche disperse nella matrice. Nel *blend* ottenuto invece con il *masterbatch* (PvOH/Cloisite), si osserva che la nanocarica rimane all'interno delle gocce di PvOH. Le immagini di questi *blend* confermano quindi la tendenza delle nanocariche a distribuirsi preferenzialmente nella fase costituita dal polimero barriera piuttosto che nella matrice di PLA.

## 5.5 Diffrazione ai raggi X (XRD)

L'analisi dei picchi di diffrazione è tra i metodi più diffusi per determinare il grado di esfoliazione delle nanocariche lamellari all'interno di una matrice polimerica, in seguito al processo di miscelazione. Infatti dal confronto tra i picchi caratteristici della nanocarica all'interno della matrice polimerica con quelli caratteristici della nanocarica tal quale, è possibile valutare l'allargamento dei piani lamellari dovuto all'intercalazione del polimero.

### *Blend* binari

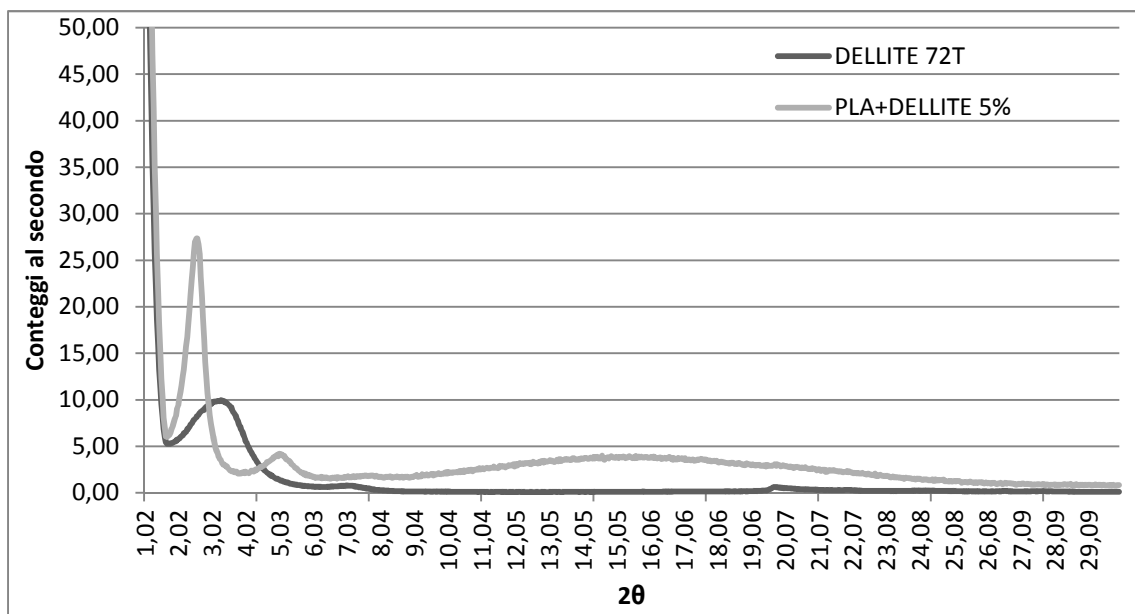
Nella Figura 5.17 sono riportati gli spettri XRD della Cloisite tal quale (curva nera) e del *blend* PLA/Cloisite 5% (curva grigia).



**Figura 5.17** - Spettri XRD della Cloisite 30B (linea nera) e del *blend* PLA/Cloisite 5% (linea grigia)

Si può notare che il picco caratteristico della nanocarica, situato ad un angolo di 4.83 gradi, nel *blend* risulta invece essere posizionato ad un angolo di 2.29 gradi, indice che le lamelle sono state distanziate a causa dell'intercalazione del polimero. L'ampio alone amorfo presente ad angoli maggiori di 8 gradi è dovuto alla presenza del PLA.

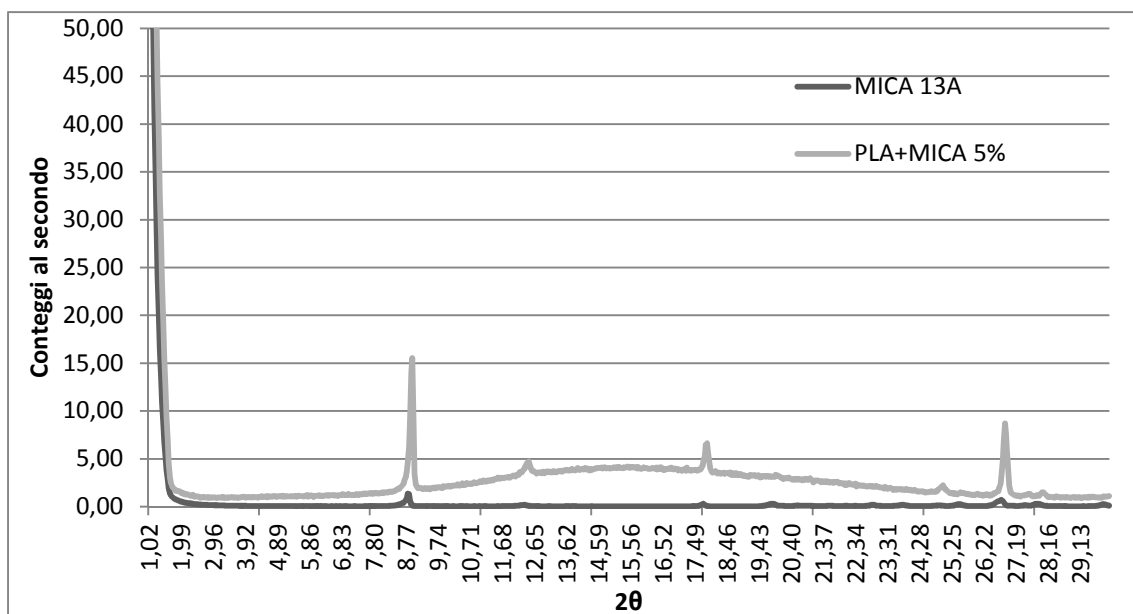
Un comportamento molto simile si ha anche nel *blend* preparato utilizzando la Dellite, Figura 5.18, in cui il picco caratteristico della nanocarica passa da un angolo di 3.29 gradi (linea nera) ad uno di 2.59 gradi nel *blend* (linea grigia).



**Figura 5.18** - Spettri XRD della Dellite 72T (linea nera) e del blend PLA/Dellite 5% (linea grigia)

Una situazione diversa si ha invece nel *blend* preparato con la Mica 13A, Figura 5.19, in quanto si può osservare che i picchi della nanocarica mantengono i loro angoli caratteristici anche all'interno del *blend*, indice che non c'è intercalazione del polimero e quindi esfoliazione della nanocarica. Questo è dovuto al fatto che la distanza originaria tra i piani è talmente bassa da impedire l'intercalazione del polimero.

Quest'analisi conferma quindi le osservazioni fatte sulle immagini al TEM: nei *blend* preparati con Cloisite o Dellite si ha l'intercalazione del polimero tra i piani lamellari con conseguente allontanamento delle lamelle, mentre nel *blend* preparato con la mica non si ha tale fenomeno. Le variazioni di intensità dei picchi osservabili nelle figure non sono invece rilevanti per stabilire l'avvenuta esfoliazione delle lamelle, in quanto sono da ricollegare principalmente alle condizioni di prova e alle caratteristiche del campione esaminato. Si riporta nella Tabella 5.10 il calcolo delle spaziature interlamellari basato sulla legge di Bragg.



**Figura 5.19** - Spettri XRD della Mica 13A (linea nera) e del blend PLA/Mica 5% (linea grigia)

**Tabella 5.10** - calcolo delle spaziature interlamellari nelle nanocariche tal quali e nei loro blend

Campione	$\lambda$	$\theta_1$ [rad]	$\theta_2$ [rad]	$\theta_3$ [rad]	d1 [Å]	d2 [Å]	d3 [Å]
Cloisite	1.5418	0.042	0.173	-	18.295	4.491	-
PLA+Cloisite	1.5418	0.020	0.044	-	38.578	17.464	-
Dellite	1.5418	0.029	0.061	-	26.854	12.574	-
PLA+Dellite	1.5418	0.023	0.044	-	34.110	17.568	-
Mica	1.5418	0.077	0.155	0.233	10.003	4.994	3.333
PLA+Mica	1.5418	0.078	0.156	0.234	9.858	4.966	3.320

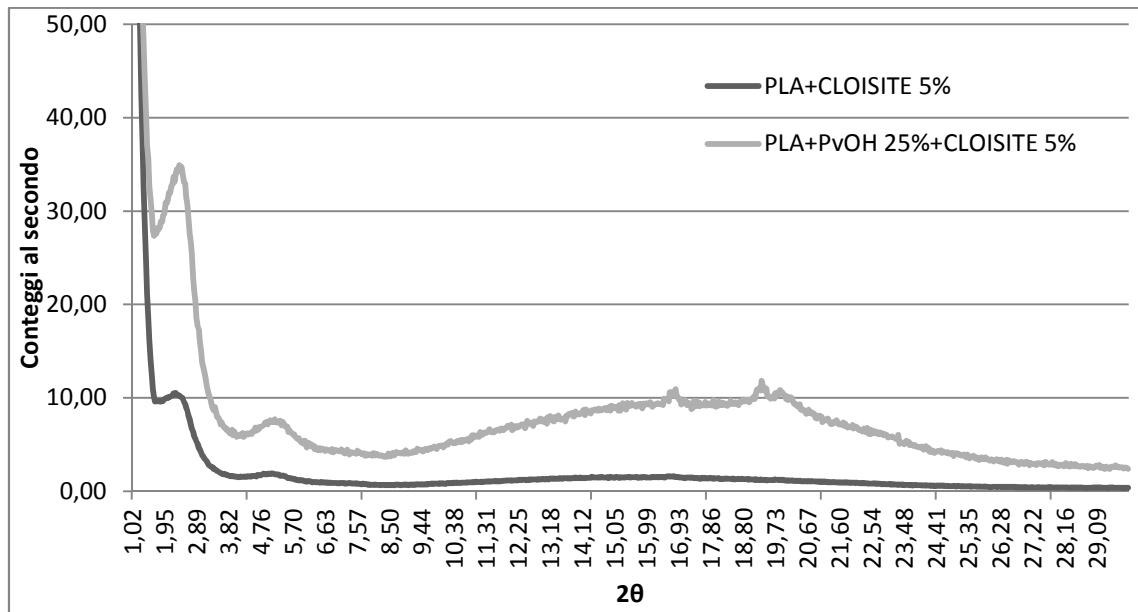
### Blend ternari

Nella Figura 5.20 è rappresentato il confronto tra un *blend* binario e il corrispondente *blend* ternario, mentre nella Tabella 5.11 è riportato il calcolo delle spaziature interlamellari.

**Tabella 5.11** - calcolo delle spaziature interlamellari nei blend ternari

Campione	$\lambda$	$\theta_1$ [rad]	$\theta_2$ [rad]	d1 [Å]	d2 [Å]
PLA+EvOH 25%+Cloisite 5%	1.5418	0.020	0.045	38.578	16.275
PLA+PvOH 25%+Cloisite 5%	1.5418	0.021	0.045	36.964	17.126
PLA+masterbatch (PvOH/Cloisite)	1.5418	0.021	0.050	36.964	17.568

Nei *blend* ternari si ottengono andamenti dei picchi caratteristici della nanocarica molto simili a quelli ottenuti per i *blend* binari e ciò significa che l'introduzione di una seconda fase polimerica non va ad aumentare il grado di esfoliazione della nanocarica.



**Figura 5.20** - Spettri XRD del blend PLA/Cloisite 5% (linea nera) e del blend PLA/PvOH 25%/Cloisite 5%(linea grigia)

## 5.6 Prove meccaniche

La conoscenza delle proprietà meccaniche dei materiali è fondamentale per scegliere quale tipo di materiale è più adatto per un determinato utilizzo. Le prove sono state realizzate tramite test a trazione utilizzando un dinamometro (Galdabini, modello Sun 2500) e ricavando i campioni dai film mediante l'impiego della fustellatrice (Ceast). Per ogni *blend* sono stati testati un minimo di 5 campioni in modo da rispettare le norme di riferimento.

### 5.6.1 Modulo elastico

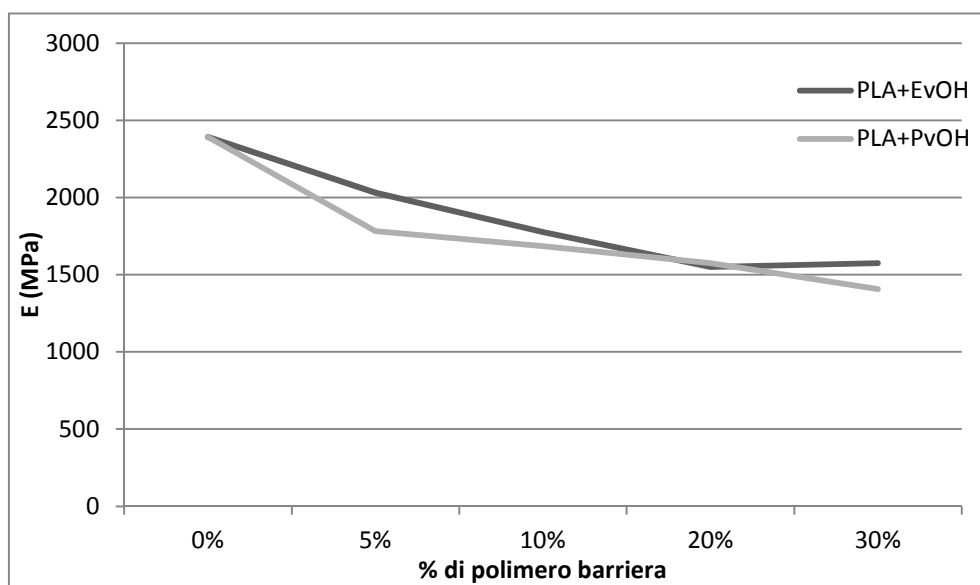
La prova è stata condotta impostando una velocità di deformazione pari a 1 mm/min e come condizione di fine ciclo una deformazione del 1.2 %, in modo da rimanere nel campo elastico. Il modulo elastico di ogni campione analizzato è stato ricavato dalla curva sforzo-deformazione, poi tramite la media dei valori ottenuti per un certo *blend* è stato calcolato il modulo elastico caratteristico del *blend*.

### Blend binari

I risultati del test, riportati in Tabella 5.12 e Figura 5.22, mostrano andamenti diversi a seconda che sia aggiunto un polimero barriera o una nanocarica alla matrice di PLA.

**Tabella 5.12** - Risultati delle prove meccaniche a trazione condotte sul PLA e sui blend binari a matrice PLA

<b>campione</b>	<b>Modulo elastico a trazione [MPa]</b>
PLA	2391.07 ± 130.72
EvOH	1675.45 ± 143.83
EvOH 5%	2031.79 ± 295.59
EvOH 10%	1775.84 ± 211.12
EvOH 20%	1549.38 ± 258.15
EvOH 30%	1573.93 ± 51.64
PvOH 5%	1782.80 ± 167.54
PvOH 10%	1685.51 ± 85.13
PvOH 20%	1575.42 ± 193.40
PvOH 30%	1406.19 ± 191.78
Cloisite 5%	2204.54 ± 184.68
Dellite 5%	2164.00 ± 136.64
Mica 5%	2225.67 ± 219.92

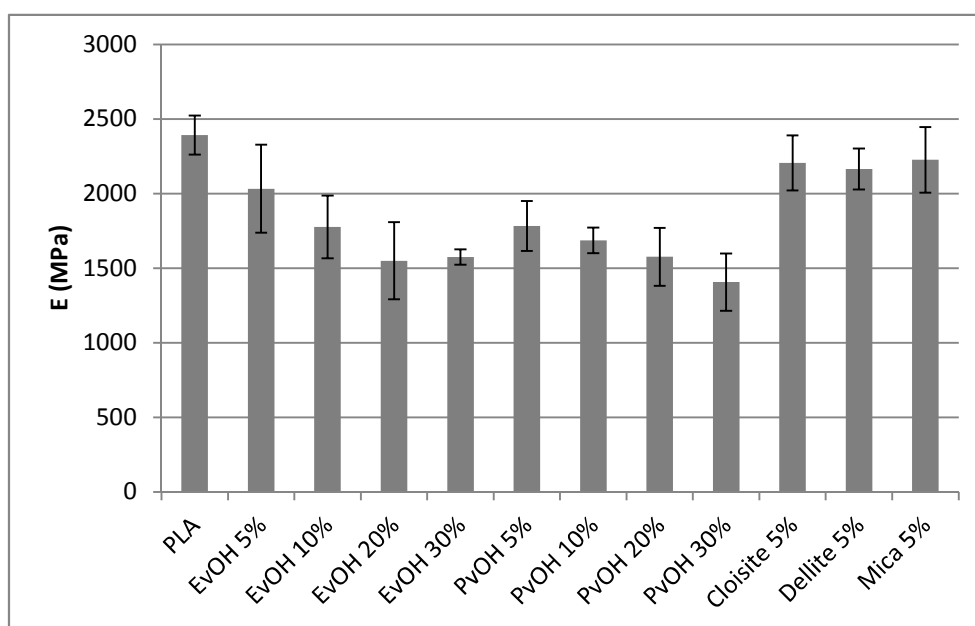


**Figura 5.21** - Andamento del modulo elastico a trazione in funzione della concentrazione percentuale di polimero barriera

Nel primo caso infatti si ottiene una riduzione del modulo elastico, quindi della rigidità del materiale, all'aumentare del contenuto di polimero barriera in quanto EvOH e PvOH sono materiali più flessibili del PLA (non è stato possibile verificare il modulo elastico del PvOH a causa della sua estrema fragilità).

Dalla Figura 5.21 si può osservare che a parità di concentrazione percentuale di additivo, i *blend* preparati con il PvOH hanno un modulo elastico minore rispetto a quelli preparati con EvOH, indice che il PvOH è un materiale più flessibile del EvOH.

Nel secondo caso invece l'aggiunta della nanocarica, materiale rigido, non determina grandi variazioni del modulo elastico in contrasto a ciò che si poteva dedurre dalle immagini al TEM e dai risultati del XRD. Infatti la capacità della nanocarica di aumentare il modulo a trazione dipende essenzialmente dalla superficie di contatto fra la carica e la matrice, quindi una configurazione esfoliata permette un aumento più sostenuto della rigidità del materiale rispetto a quella semplicemente intercalata dove le interazioni risultano minori. Ciò porta a dedurre che nonostante i tre *blend*, preparati mediante l'aggiunta di nanocariche, abbiamo diversi gradi di esfoliazione, nessuno è però sufficiente per determinare un sostanziale aumento della rigidità del materiale e quindi il modulo elastico rimane simile a quello del PLA puro.



**Figura 5.22** - Andamento dei moduli elastici a trazione del PLA e dei blend a base PLA, in funzione delle diverse composizioni

#### *Blend ternari*

Nei *blend* ternari il modulo elastico è influenzato da due contributi opposti, quello del polimero barriera che tende a ridurre il valore e quello della nanocarica che tende invece a farlo aumentare. I risultati sono riportati nella Tabella 5.13.

**Tabella 5.13** - Risultati delle prove meccaniche a trazione sui blend ternari a matrice PLA

Campione	Modulo elastico a trazione [MPa]
PLA + EvOH 25% + Cloisite 5%	1936.40 ± 115.76
PLA + PvOH 25% + Cloisite 5%	1945.99 ± 100.61

### 5.6.2 Proprietà a rottura

Le prove sono state effettuate impostando una velocità di deformazione pari a 10 mm/min e come condizione di fine ciclo la rottura del provino. Tramite i provini di PLA è stato verificato come tale materiale sia rigido e fragile in quanto, dopo un lieve snervamento, segue subito la rottura del campione.

#### Blend binari

L'aggiunta di un polimero barriera alla matrice di PLA determina l'aumento della duttilità del *blend*, cioè della capacità del materiale di deformarsi plasticamente sotto carico prima di giungere a rottura. Questo comportamento è confermato dalla presenza di fenomeni di strizione del campione durante la prova e, come riportato nella Tabella 5.14, dall'aumento dell'allungamento percentuale a rottura.

**Tabella 5.14** - Risultati delle prove meccaniche a trazione condotte sul PLA e sui blend binari a matrice PLA

Campione	Allungamento % a rottura [%]	Sollecitazione massima [MPa]
PLA	4.82 ± 1.08	52.02 ± 5.86
EvOH 5%	7.81 ± 2.59	47.95 ± 4.99
EvOH 10%	5.91 ± 2.16	46.68 ± 8.19
EvOH 20%	10.38 ± 2.80	48.01 ± 3.11
EvOH 30%	7.78 ± 2.02	44.70 ± 3.07
PvOH 5%	7.05 ± 1.86	45.69 ± 7.62
PvOH 10%	5.15 ± 0.83	45.82 ± 5.06
PvOH 20%	22.7 ± 7.06	43.63 ± 3.55
PvOH 30%	35.59 ± 7.35	39.84 ± 2.26
Cloisite 5%	1.95 ± 0.86	28.85 ± 7.27
Dellite 5%	2.92 ± 0.65	37.77 ± 4.46
Mica 5%	7.00 ± 1.39	48.72 ± 3.95



Inoltre si ha la riduzione della sollecitazione massima a cui il campione è in grado di resistere, che non coincide con la sollecitazione a rottura a causa della strizione che riduce la sezione del campione, il che conferma la diminuzione della rigidità del materiale all'aumentare della composizione percentuale di polimero barriera.

L'aggiunta invece delle nanocariche al PLA determina, nel caso della Cloisite e della Dellite, un aumento della fragilità del materiale, confermato dalla riduzione dell'allungamento percentuale a rottura e della sollecitazione massima. Nel *blend* preparato con la Mica si ha invece un comportamento opposto in quanto si ha un leggero aumento della duttilità del materiale. Questo può essere spiegato, nel caso della Cloisite e della Dellite, con il fatto che le lamelle disperse nella matrice limitano il movimento delle catene polimeriche, abbassando così la capacità di deformazione del materiale e facilitando l'innescio di cricche. La riduzione della sollecitazione massima è invece probabilmente dovuta ai deboli legami che si instaurano tra la matrice e le lamelle, il che impedisce di distribuire sulle lamelle parte dello sforzo applicato. Nella Mica invece il basso grado di esfoliazione determina un comportamento opposto rispetto a quello delle altre due nanocariche.

#### *Blend ternari*

Anche le miscele ternarie risultano essere molto fragili a causa della presenza della Cloisite, ancora di più dei *blend* binari. Il test è stato possibile eseguirlo solo sul *blend* costituito da PLA, EvOH e Cloisite in quanto quello preparato con il PvOH risultava estremamente fragile ed si frantumava solo posizionandolo nelle pinze.

**Tabella 5.15** - Risultati delle prove meccaniche a trazione condotte su *blend* ternari

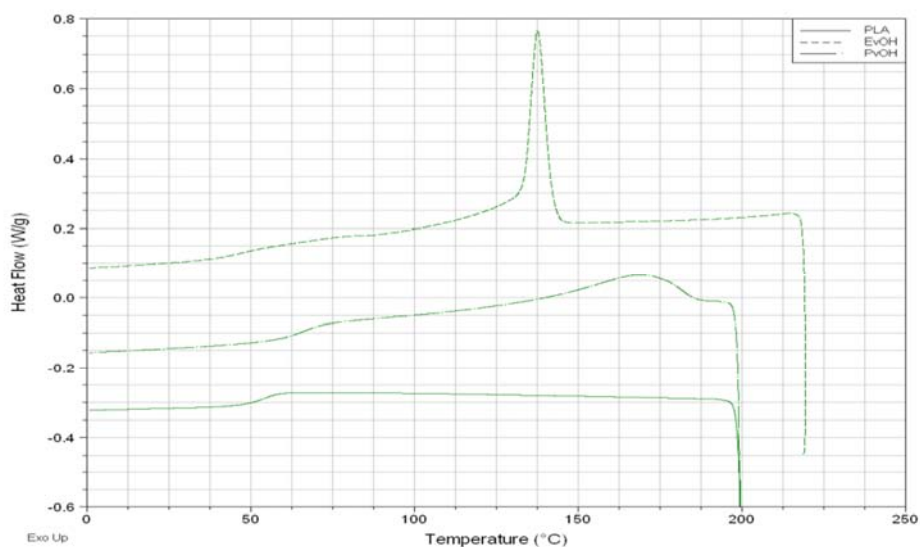
Campione	Allungamento % a rottura [%]	Sollecitazione massima [MPa]
PLA+EvOH 25%+Cloisite 5%	2.8 ± 0.14	37.23 ± 4.25

## 5.7 DSC

Le analisi di calorimetria a scansione differenziale sono state eseguite allo scopo di valutare il grado di cristallizzazione e il valore delle proprietà termiche dei *blend* analizzati, in seguito ad un processo simile a quello che avviene durante lo stampaggio a compressione. Il test è stato svolto con cicli di riscaldamento-raffreddamento tra la temperatura ambiente e i 200 °C, con rampe da 5 °C/min e analizzando più di un campione per tipo di *blend*.

Per quanto riguarda i polimeri puri si nota che il PLA, polimero termoplastico e semicristallino, alla fine del ciclo risulta essere un materiale amorfo in quanto, a causa della sua bassa velocità di cristallizzazione, non è in grado di cristallizzare durante la fase di

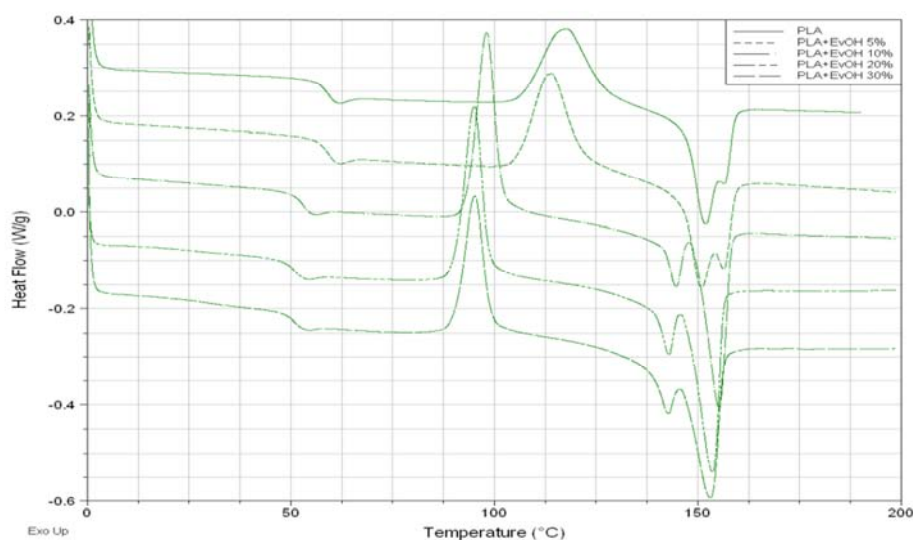
raffreddamento e questa è una delle principali cause delle scarse proprietà barriera dei suoi film. Il PLA subisce un processo di cristallizzazione durante la fase di riscaldamento, a causa della bassa velocità di tale fase, e presenta due diverse temperature di fusione dovute ad un fenomeno di polimorfismo, che può essere causato o dalla presenza di due fasi cristalline con diversa struttura e quindi proprietà, o da un perfezionamento cristallino dopo la prima fusione che comporta la formazione di una struttura cristallina più stabile, che fonde a temperature maggiori. Nel EvOH e nel PvOH si ha invece una parziale cristallizzazione durante il raffreddamento e ciò contribuisce alle ottime proprietà barriera di questi materiali.



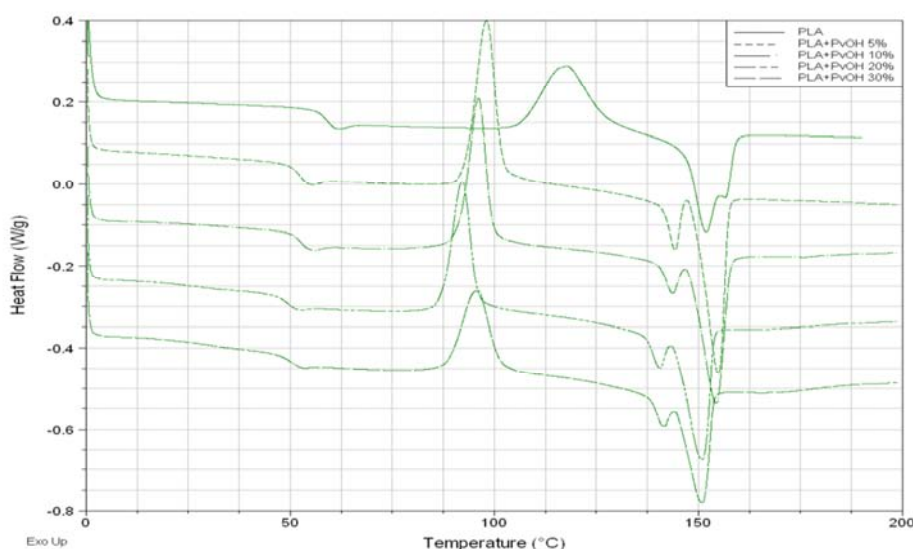
**Figura 5.23** - Analisi DSC dei polimeri puri: fase di raffreddamento

### Blend binari

L'aggiunta di un polimero barriera alla matrice di PLA determina, sia con l'EvOH sia con PvOH, due effetti principali sulle proprietà del *blend*. Il primo è la diminuzione delle temperature di trasformazione di fase all'aumentare della concentrazione percentuale di polimero barriera, cosa che si può intuire dallo spostamento dei picchi verso sinistra come riportato nella Figure 5.24 e 5.25. Questa riduzione è nell'ordine di qualche grado centigrado, come si può notare ad esempio dalla  $T_g$  in riscaldamento del *blend* PLA/EvOH che passa da 53.02 °C del PLA puro a 50.51 °C della miscela al 30% di EvOH. C'è anche una notevole diminuzione della temperatura di cristallizzazione a caldo e della temperatura di fusione, con la formazione di un nuovo picco metastabile tra i 140-150 °C e la scomparsa invece del picco caratteristico della fase più stabile (presente nel PLA), cioè quello a temperatura maggiore. Tutto ciò è indice di una notevole influenza del polimero barriera sulla struttura cristallina del PLA, che si mantiene stazionaria oltre il 20% di additivo.



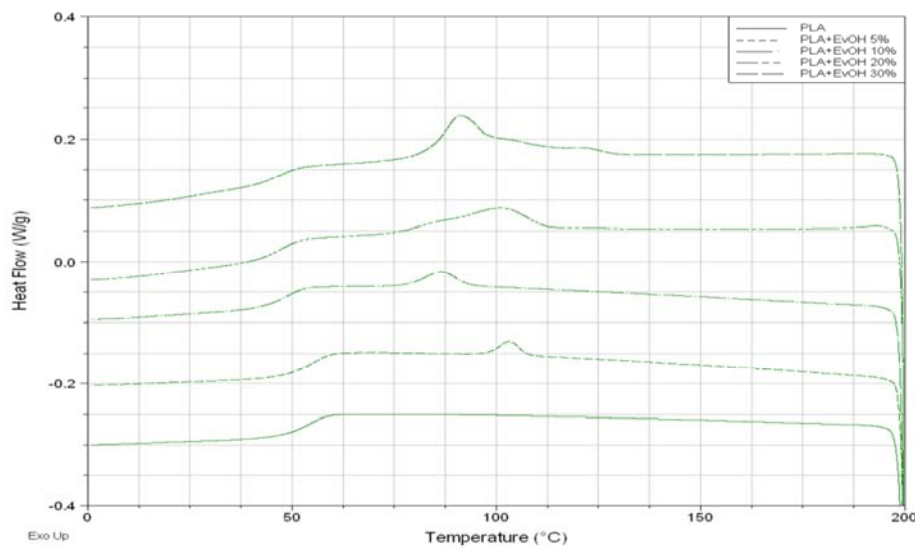
**Figura 5.24** - Analisi DSC del PLA e dei blend PLA/EvOH: fase di riscaldamento



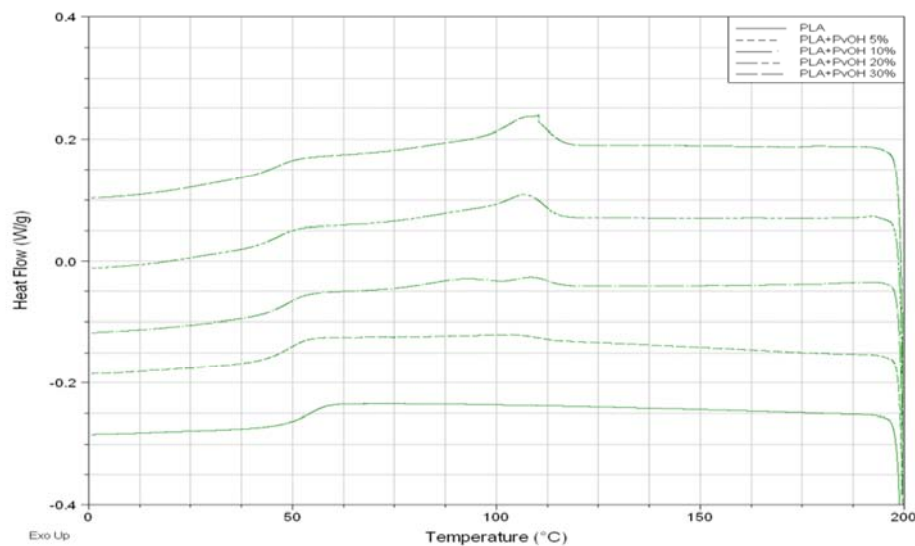
**Figura 5.25** - Analisi DSC del PLA e dei blend PLA/PvOH: fase di riscaldamento

Il secondo effetto è la comparsa di un picco di cristallizzazione, durante la fase di raffreddamento, tanto più grande tanto maggiore è la concentrazione percentuale di polimero barriera, come si può vedere nella Figura 5.26 e 5.27. Questo fenomeno è molto importante perché fa sì che parte del *blend* sia impermeabile alle molecole di gas, migliorando le proprietà barriera del materiale. Il contenuto cristallino comunque non è elevato, motivo per cui la  $T_g$  risulta facilmente identificabile anche alle alte concentrazioni di additivo.

L'aggiunta delle nanocariche alla matrice di PLA non determina variazioni sostanziali delle proprietà termiche del PLA e non c'è la comparsa di una fase cristallina.



**Figura 5.26** - Analisi DSC del PLA e dei blend PLA/EvOH: fase di raffreddamento



**Figura 5.27** - Analisi DSC del PLA e dei blend PLA/PvOH: fase di raffreddamento

Nella Tabella 5.16 si può osservare che, all'interno di quello che può essere l'errore sperimentale e di misura, vale sempre l'equazione:

$$\Delta H_{c,h} + \Delta H_{c,c} = \Delta H_m \quad (5.2)$$

Questo è un'ulteriore dimostrazione che il PLA, in presenza del polimero barriera, cristallizza anche in fase di raffreddamento.

Dato che il  $\Delta H_m$  non tiene conto della composizione del *blend* (il PLA non è mai al 100%), è stato calcolato il  $\Delta H_{m\_reale}$  ottenuto normalizzando il calore di fusione misurato con la composizione percentuale effettiva del PLA nella miscela e ciò ha consentito di confrontare i

risultati con quelli del PLA puro per vedere se l'aggiunta degli additivi determina una variazione della cristallinità del PLA.

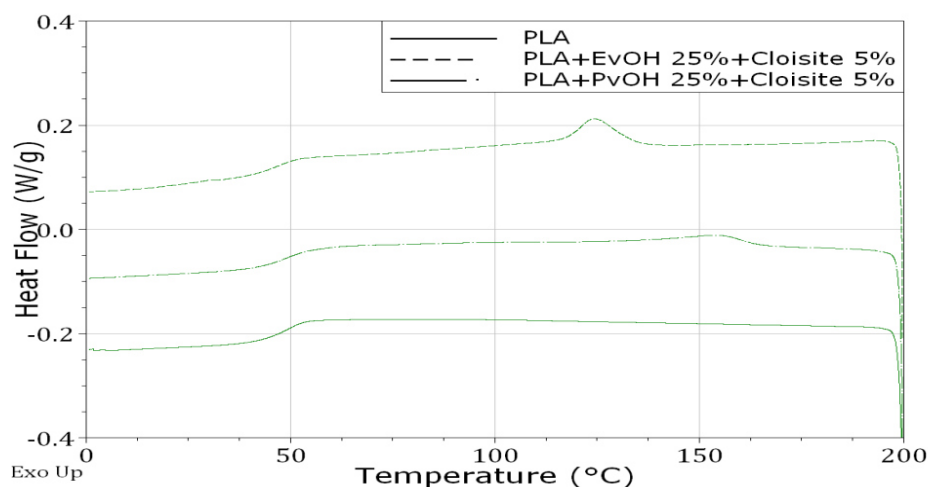
**Tabella 5.16** - Parametri DSC dei polimeri puri e dei blend binari: temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), di fusione ( $T_m$ ) e relative entalpie ( $\Delta H$ ). Gli indici  $h$  e  $c$  indicano rispettivamente la fase di riscaldamento e di raffreddamento

Campione	$T_{g,c}$ [°C]	$T_{g,h}$ [°C]	$T_{c,h}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{c,h}$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{c,c}$ [J/g]	$\Delta H_{m\_reale}$ [J/g]
PLA	49.66	53.02	106.32	146.55	155.73	30.13	30.40	-	-
EvOH	48.03	50.39	-	162.16	-	-	46.62	46.16	-
PvOH	65.76	69.81	-	187.40	-	-	31.60	27.33	-
EvOH 5%	55.07	59.32	113.42	150.44	156.38	23.82	24.94	1.08	26.25
EvOH 10%	49.04	53.00	98.24	144.85	155.28	26.67	30.54	2.28	33.93
EvOH 20%	47.77	50.97	94.96	143.04	153.57	24.15	35.42	7.82	44.27
EvOH 30%	46.55	50.51	95.61	142.55	152.72	19.11	36.69	13.43	52.41
PvOH 5%	49.45	52.47	98.58	144.44	154.95	29.38	31.52	1.20	33.18
PvOH 10%	48.13	51.61	93.99	142.66	153.49	23.25	30.72	5.71	34.14
PvOH 20%	46.21	49.50	92.38	140.62	151.13	22.12	28.59	6.95	35.73
PvOH 30%	45.85	49.54	94.28	140.46	150.32	16.44	23.65	9.47	33.79
Cloisite 5%	49.48	54.35	99.66	146.06	156.47	29.93	30.38	-	31.98
Dellite 5%	47.33	51.75	96.02	144.21	155.47	30.55	34.82	3.16	36.65
Mica 5%	49.99	53.68	103.08	146.13	155.66	28.47	29.01	-	30.54

Come si può osservare, nei *blend* preparati con l'EvOH il  $\Delta H_{m\_reale}$  aumenta all'aumentare della quantità di additivo presente, indice della presenza di un effetto nucleante dovuto al polimero barriera che favorisce una parziale cristallizzazione del PLA. L'aggiunta del PvOH o delle nanocariche determina invece solo un piccolo aumento del calore di fusione del PLA, indice del basso effetto nucleante di questi additivi.

#### *Blend ternari*

I *blend* ternari hanno un comportamento molto simile a quello dei *blend* binari preparati con i polimeri barriera, c'è quindi la diminuzione delle temperature di trasformazione di fase e la comparsa di una fase cristallina durante il raffreddamento.



**Figura 5.28** - Analisi DSC del PLA e dei blend ternari: fase di raffreddamento

**Tabella 5.17** - Parametri DSC dei polimeri puri e dei blend ternari: temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), di fusione ( $T_m$ ) e relative entalpie ( $\Delta H$ ). Gli indici h e c indicano rispettivamente la fase di riscaldamento e di raffreddamento

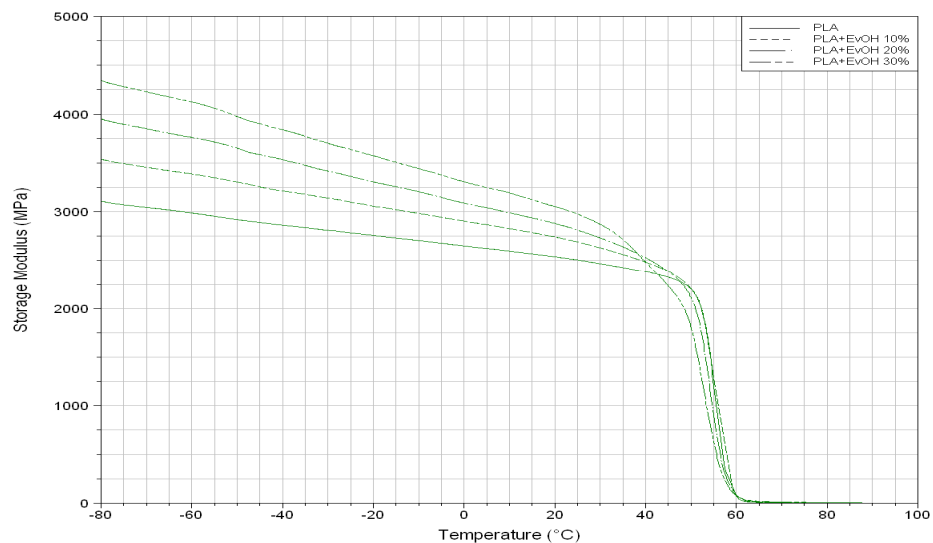
Campione	$T_{g,c}$ [°C]	$T_{g,h}$ [°C]	$T_{c,h}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{c,h}$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{c,c}$ [J/g]	$\Delta H_{m\_reale}$ [J/g]
EvOH 25% +Cloisite 5%	46.84	51.10	98.12	142.99	153.50	22.62	33.18	8.08	47.40
PvOH 25% +Cloisite 5%	48.28	51.39	95.37	142.57	154.22	22.47	22.71	2.65	32.44

## 5.8 DMA

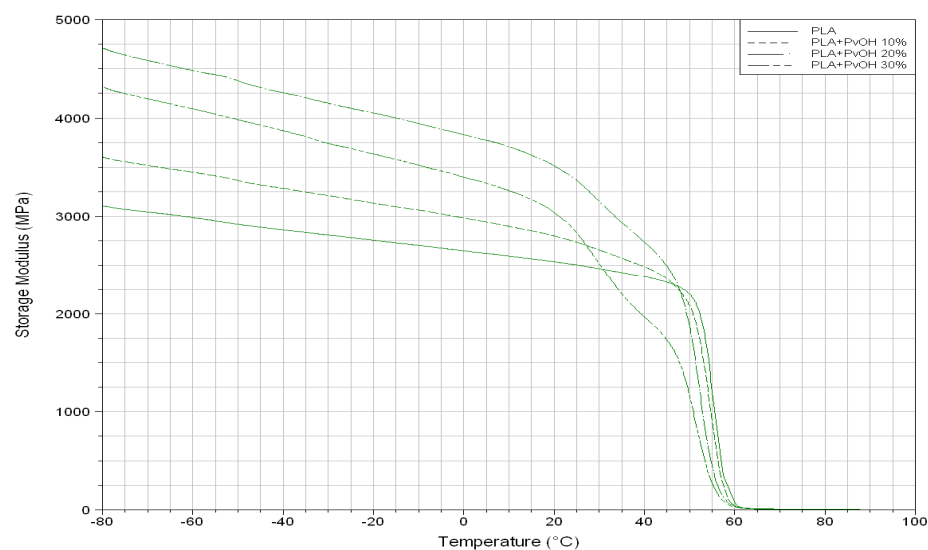
Questo test è stato eseguito per determinare le caratteristiche dei *blend* in regime di temperatura variabile e in presenza di sollecitazioni meccaniche-dinamiche. La prova è stata fatta solo sui *blend* preparati con i polimeri barriera e sono stati usati provini ricavati dai film tramite la fustellatrice. Per quanto riguarda le condizioni di analisi, è stata impostata una frequenza di sollecitazione di 1Hz e una velocità di riscaldamento costante di 3 °C al minuto, da -80°C a 90 °C.

Dalle Figure 5.29 e 5.30 si può osservare che in generale, alle basse temperature, lo *storage modulus* aumenta all'aumentare della concentrazione percentuale di polimero barriera. Inoltre si osserva che nei *blend* lo *storage modulus* diminuisce più rapidamente, all'aumentare della temperatura, rispetto al PLA e che il crollo del suo valore avviene a temperature sempre più

basse maggiore è il contenuto di additivo, confermando la riduzione della  $T_g$  all'aumentare della concentrazione di polimero barriera già riscontrata nelle analisi DSC.



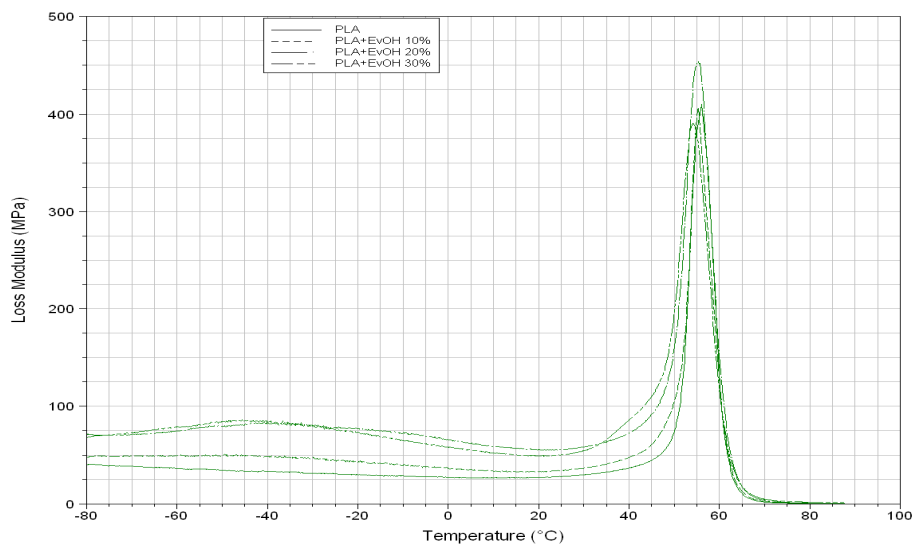
**Figura 5.29** - Andamento dello storage modulus in funzione della temperature per il PLA e i blend binari PLA/EvOH



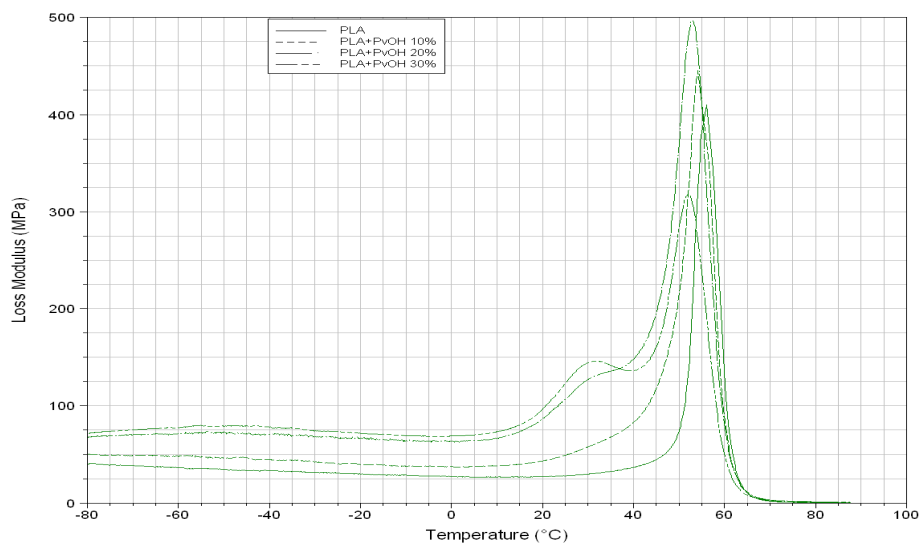
**Figura 5.30** - Andamento dello storage modulus in funzione della temperature per il PLA e i blend binari PLA/PvOH

Dalle Figure 5.31 e 5.32 si può osservare che il *loss modulus* forma un picco principale in corrispondenza della  $T_g$  del *blend* e che tale picco tende a spostarsi a temperature leggermente inferiori, rispetto a quello caratteristico del PLA, all'aumentare del contenuto di additivo, ulteriore conferma della riduzione della  $T_g$ . Inoltre si nota la presenza di un secondo picco, il quale è caratteristico del polimero barriera ed è tanto più pronunciato maggiore è la sua concentrazione percentuale. Nei *blend* con l'EvOH si trova a circa -40 °C, mentre nei *blend*

con il PVOH a circa 30 °C e la sua presenza è indice della scarsa miscelazione tra i componenti. Queste osservazioni sono confermate anche dai valori delle  $T_g$  riportate nella Tabella 5.18, ricavati dai picchi del *loss modulus*.



**Figura 5.31** - Andamento del *loss modulus* in funzione della temperature per il PLA e i blend binari PLA/EvOH



**Figura 5.32** - Andamento del *loss modulus* in funzione della temperature per il PLA e i blend binari PLA/PvOH



**Tabella 5.18** - Valori delle Tg del PLA e dei blend binari, ricavati dalla curva del loss modulus

<b>Campione</b>	<b>Tg 1 [°C]</b>	<b>Tg 2 [°C]</b>
PLA	56.03	-
EvOH 10%	55.28	-
EvOH 20%	55.35	-
EvOH 30%	54.15	-45.63
PvOH 10%	54.21	-
PvOH 20%	52.96	-
PvOH 30%	52.01	31.03



# Capitolo 6

## Risultati delle prove sperimentali sui biocompositi a matrice PLA

La sempre maggiore sensibilizzazione verso i problemi ambientali ha determinato un aumento della domanda di materiali ecosostenibili come ad esempio i biocompositi, un tipo di compositi in cui sia la matrice che il rinforzo sono costituiti da materiali biodegradabili. L'acido polilattico (PLA), che è un biopolimero termoplastico ben accettato per produrre biocompositi, è ottenuto da risorse agricole come l'amido ed è molto usato per produrre borse di plastica e nell'imballaggio alimentare. L'alto costo rispetto alle plastiche tradizionali e alcune scarse proprietà ne limitano però le applicazioni. La miscelazione quindi del PLA con dei rinforzi di tipo naturale può avere il duplice effetto di ridurre i costi e migliorare le proprietà scadenti, mantenendo sempre la biodegradabilità del materiale.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di sintetizzare e caratterizzare dei biocompositi a matrice PLA, ottenuti aggiungendo alla matrice dei rinforzi di origine naturale. Sono stati testati due tipi di rinforzi: le bucce di riso triturate o lolla di riso, *rice hulls* (RH), e la farina di legno, *wood flour* (WF). I rinforzi sono stati aggiunti alla matrice sia tal quali sia con accorgimenti per migliorare l'adesione tra i componenti e sui materiali prodotti sono stati eseguiti dei test per valutarne le proprietà morfologiche, termiche e meccaniche.

### 6.1 Materie prime

Dalla NatureWorks LLC è stato reperito il PLA 7001D, lo stesso usato per le prove descritte nel Capitolo 5, la Euro3Plast (VI) ha fornito la farina di legno mentre la lolla di riso è stata fornita dal Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'università di Brescia. La soda caustica (NaOH), l'anidride maleica (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e il perossido di benzoile (DBPO) sono stati acquistati presso la Sigma Aldrich.

### 6.2 Preparazione dei campioni

Mentre la farina di legno aveva già delle dimensioni adatte per formare il composito, la lolla di riso ha richiesto invece una fase di preparazione in cui il materiale è stato inizialmente tritato e poi suddiviso, in funzione delle dimensioni delle particelle (in seguito indicata

come X), tramite setacci aventi diversi diametri dei fori. Si sono ottenute così quattro frazioni:  $X > 1$  mm (RH<sub>grande</sub>),  $0.5 < X < 1$  mm (RH<sub>35</sub>, mesh 35),  $0.3 < X < 0.5$  mm (RH<sub>50</sub>, mesh 50) e  $X < 0.3$  mm (RH<sub>fine</sub>).

Per evitare fenomeni di degradazione idrolitica del PLA, i componenti sono stati essiccati per 3 ore, a 90 °C per il PLA e 140 °C per gli additivi (WF e RH). Le miscele sono state poi ottenute a 180 °C tramite un miscelatore (Brabender mixer), impostando uno *speed program* con le condizioni riportate nella Tabella 6.1.

**Tabella 6.1** - Condizioni impostate nello Speed Program

	Speed (rpm)	Hold time (min)	Rising Time (min)
1	1	0.50	0
2	5	0	0.50
3	10	0	0.50
4	30	0.50	0.50
5	60	0	0.50
6	80	1.00	0.50
7	100	3.00	

In un primo momento le miscele sono state ottenute aggiungendo, alla matrice di PLA, un 30 % in peso di additivo tal quale (su campioni con peso totale di 55 g). Poi sono state preparate delle miscele in cui, per migliorare le proprietà del biocomposito, è stata incrementata l'adesione tra i componenti e per ottenere ciò sono state utilizzate due diverse strategie:

- Trattamento alcalino del rinforzo (RH tratt, WF tratt),
- Aggiunta di un agente accoppiante (CA).

**Tabella 6.2** - Formulazione delle miscele ottenute con il miscelatore

Miscele con lolla di riso (RH)	Miscele con farina di legno (WF)
PLA+RH <sub>35</sub> (30%)	PLA+WF (30%)
PLA+RH <sub>50</sub> (30%)	PLA+WF tratt (30%)
PLA+RH <sub>fine</sub> (30%)	PLA+WF tratt (30%)+CA(5%)
PLA+RH tratt (30%)	

Nella Tabella 6.2 sono riportate tutte le miscele prodotte e analizzate in questo lavoro. Per lo stesso motivo visto nel Capitolo 5, insieme ai componenti è stato aggiunto anche dell'Irganox 1076 (0.3% in peso).

Dopo aver preparato le miscele, sono stati creati dei provini tramite stampaggio a compressione (pressa Colin P200 E) e il processo è stato eseguito in due fasi. Nella prima il materiale ottenuto dal miscelatore è stato pressato con le condizioni riportate nella Tabella 6.3, in modo da ottenere dei corpi di forma quasi circolare che sono stati successivamente tagliati in modo da ottenere delle sagome rettangolari.

**Tabella 6.3** - Condizioni di stampaggio a compressione nella prima fase della realizzazione dei provini

	Programma 1	Programma 2	Programma 3
<b>T [°C]</b>	180	180	40
<b>P [bar]</b>	0	0	0
<b>t [s]</b>	90	60	750

Nella seconda fase, con le sagome ottenute, sono stati riempiti degli stampi (lunghezza 8 cm, larghezza 1 cm e spessore 0.4 cm) ed è stato eseguito un secondo stampaggio a compressione con le condizioni riportate nella Tabella 6.4. Sono stati così ottenuti i provini per svolgere le prove meccaniche sul biocomposito.

**Tabella 6.4** - Condizioni di stampaggio a compressione nella seconda fase della realizzazione dei provini

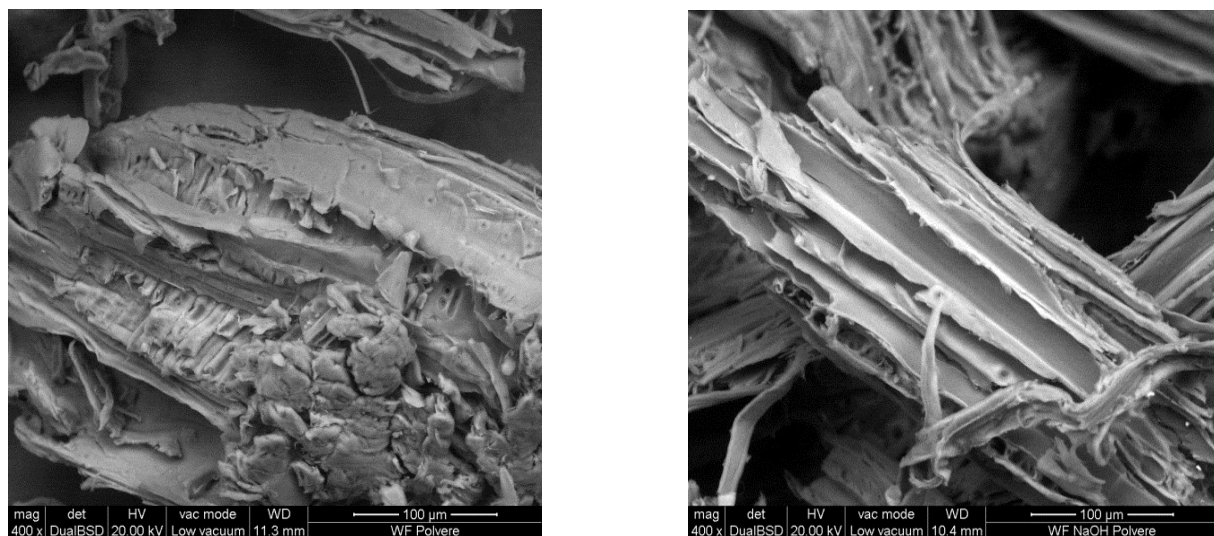
	Programma 1	Programma 2	Programma 3
<b>T [°C]</b>	190	190	40
<b>P [bar]</b>	0	30	50
<b>t [s]</b>	120	90	800

### 6.3 Trattamento alcalino

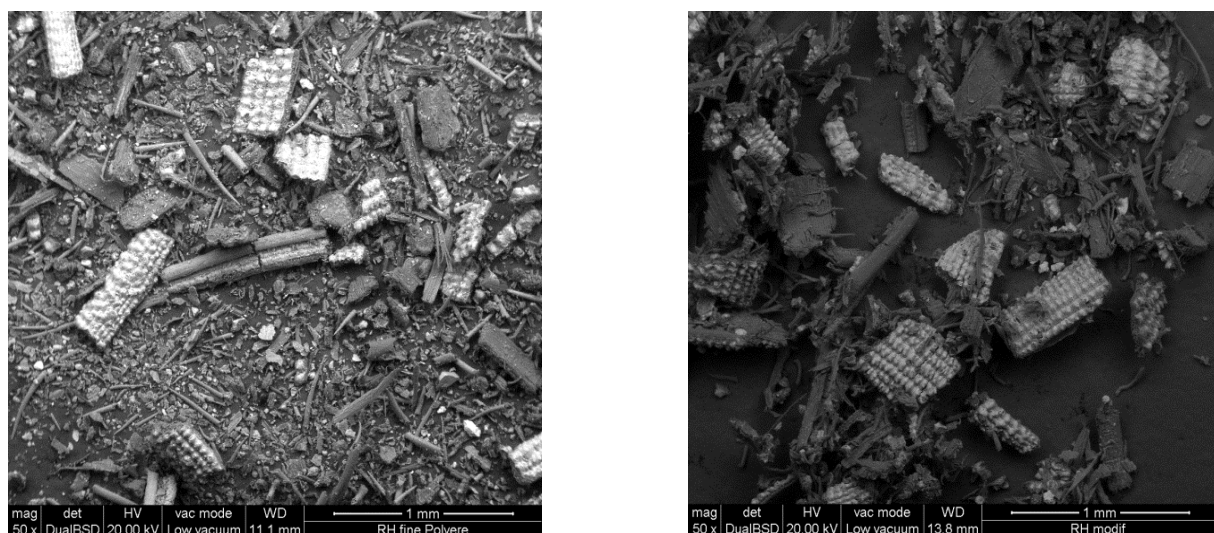
Sia la polvere di legno (WF) sia la lolla di riso (RH) contengono dei componenti, soprattutto l'emicellulosa, la lignina e cere a basso peso molecolare, che limitano le proprietà dei compositi a causa della loro bassa stabilità termica e della loro scarsa adesione con la matrice. Infatti uno dei principali fattori che influisce sulle proprietà meccaniche finali è la capacità di trasferire lo sforzo applicato all'interfaccia tra la matrice e il rinforzo. Tra i metodi più utilizzati per migliorare le proprietà di questi materiali c'è il trattamento alcalino, il quale permette di sciogliere parte dei componenti solubili della loro struttura, come appunto l'emicellulosa e la lignina.

Il trattamento è stato eseguito, facendo riferimento all'articolo di Altun *et al.* (2013), immergendo 100 g di additivo (WF o RH) in 1.5 l di soluzione di NaOH (al 9% in peso) per 45 minuti, con miscelazione continua. Poi la soluzione è stata filtrata e il materiale lavato con

acqua (processo fatto più volte), in modo da eliminare tutto l'NaOH e portare il ph a valori prossimi alla neutralità (7-8). Infine il materiale è stato essiccato in stufa per rimuovere l'acqua. L'effetto del trattamento alcalino sulla polvere di legno e sulla lolla di riso è ben visibile dalle foto fatte con il microscopio elettronico a scansione (SEM). Come si può osservare il trattamento alcalino determina nella polvere di legno, Figura 6.1, l'asportazione di parte della struttura a base emicellulosica e cerosa portando in evidenza le fibre orientate di cellulosa. Grazie all'aumento della superficie di contatto ed alla creazione di superfici più irregolari si facilita quindi l'aggancio di tipo meccanico e l'adesione tra i componenti.



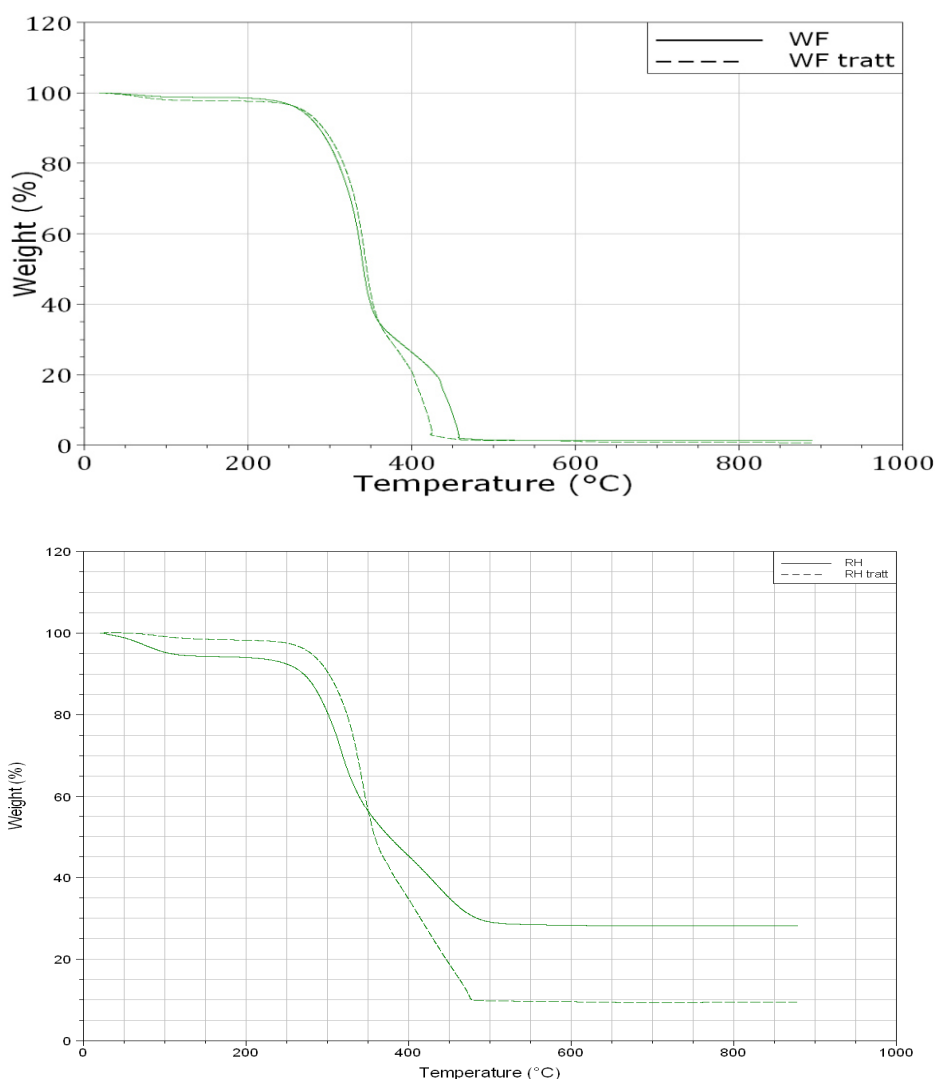
**Figura 6.1** - Immagini al SEM della WF prima (a sinistra) e dopo (a destra) del trattamento alcalino



**Figura 6.2** - Immagini al SEM del  $RH_{\text{fino}}$  prima (a sinistra) e dopo (a destra) del trattamento alcalino

Anche nella lolla di riso, Figura 6.2, il trattamento alcalino permette di asportare buona parte dei componenti più instabili (emicellulosa e lignina). Inoltre c'è anche una parziale

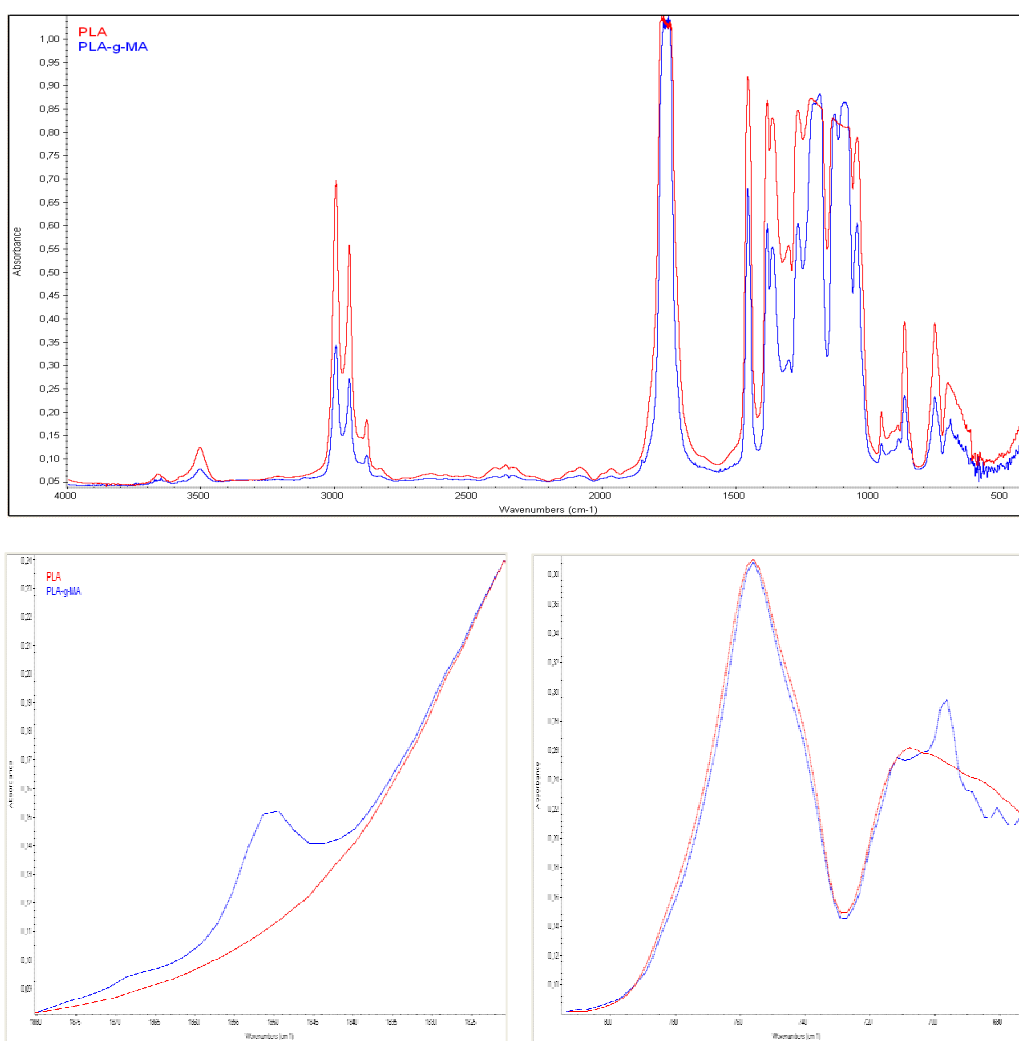
eliminazione della silice (nelle immagini sono i corpi chiari), che costituisce circa il 20% del materiale. Questi effetti sono confermati dai risultati della TGA, riportati nella Figura 6.3, dove si confronta il comportamento dell'additivo tal quale con quello trattato. Si può osservare che l'additivo trattato ha una maggiore stabilità termica sotto i 350 °C, in quanto inizia a degradare a temperature più alte a causa dell'eliminazione dei componenti più instabili. Inoltre si nota, solo nel grafico riferito alla lolla di riso, che c'è una riduzione, nel RH trattato, del residuo a 800 °C che conferma la parziale rimozione anche della silice.



**Figura 6.3** – Analisi termo-gravimetrica della WF (sopra) e del RH (sotto) tal quali e dopo il trattamento alcalino

## 6.4 Preparazione dell'agente accoppiante

Per migliorare ulteriormente l'adesione tra la matrice e il rinforzo, è stato preparato un agente accoppiante (CA) seguendo le indicazioni riportate nell' articolo di Avella *et al.* (2008). Questo è stato ottenuto miscelando, con il Brabender mixer, 48.5 g di PLA, 1.5 g di MA (anidride maleica) e 0.75 g di DBPO (perossido di benzoile), ottenendo così il PLA-g-MA caratterizzato da una percentuale di MA graffata pari al 0.91 % in peso . I componenti sono stati miscelati per 5 minuti ad una temperatura di 180 °C e ad una velocità di 5 rpm. Il materiale ottenuto è stato poi essiccato sotto vuoto a 100 °C per rimuovere l'anidride maleica non reagita.



**Figura 6.4** – Spettri FTIR del PLA e del PLA-g-MA, su tutta il campo spettrale (in alto) e in alcune particolari regioni (in basso)

Nella Figura 6.4 è riportato lo spettro FTIR su tutto il campo spettrale indagato (in alto) del PLA tal quale e del PLA modificato. Inoltre sono riportati gli spettri solo nelle regioni 1880-1825  $\text{cm}^{-1}$  (in basso a sinistra) e 815-675  $\text{cm}^{-1}$  (in basso a destra) per evidenziare le principali



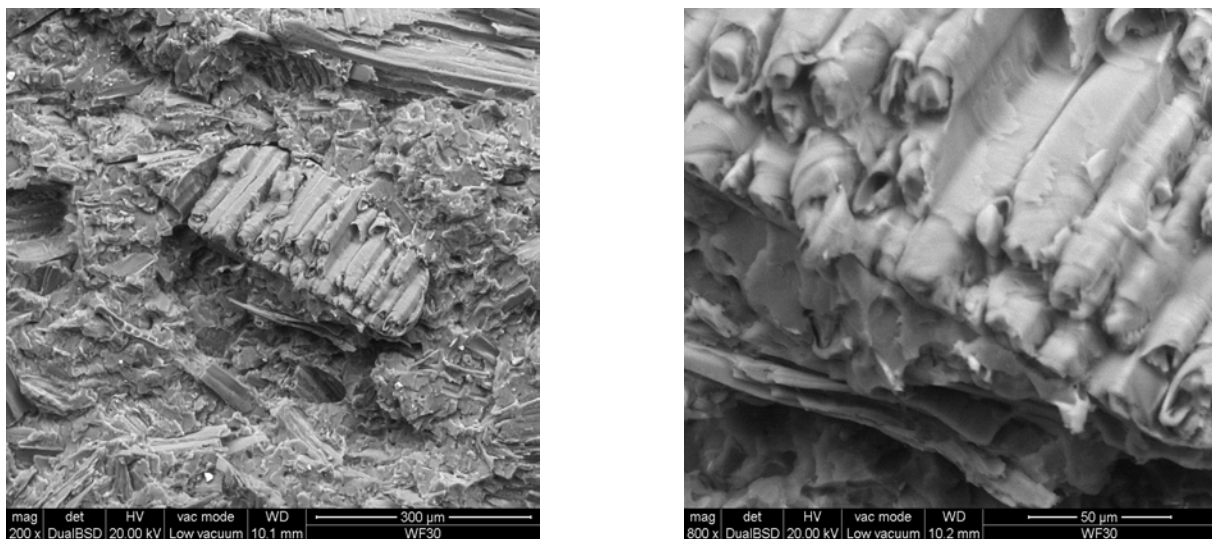
differenze tra i due spettri. Come si può osservare, nel PLA modificato sono presenti nuove bande di assorbimento a circa  $1855\text{ cm}^{-1}$  e  $695\text{ cm}^{-1}$ , la cui intensità è funzione della quantità di MA aggiunto. La presenza di queste nuove bande può essere attribuito all'allungamento asimmetrico del gruppo carbonilico dell'anidride maleica e alla flessione del gruppo CH dell'anello di MA durante la reazione, come riportato nell'articolo di Avella *et al.* (2008).

## 6.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Le immagini al SEM sono state utili per osservare gli effetti del trattamento alcalino sui due rinforzi a disposizione e per valutare il grado di adesione tra i componenti del composito, prima e dopo il trattamento.

### Compositi con WF

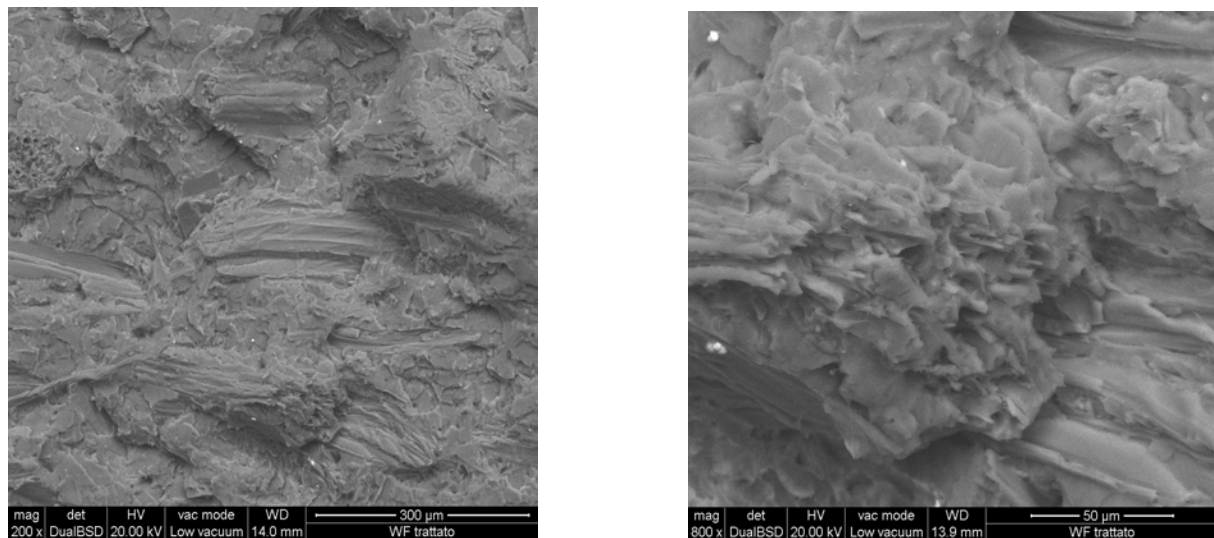
Nelle Figure 6.5 e 6.6 sono riportate le immagini al SEM del composito costituito da PLA e la farina di legno (30% in peso), prima e dopo il trattamento alcalino. Nella Figura 6.5 si può osservare che, prima del trattamento, la farina di legno risulta essere poco avvolta e immersa nella matrice, sono presenti degli spazi vuoti all'interfaccia tra i due componenti e questi fattori testimoniano la scarsa adesione all'interno del composito.



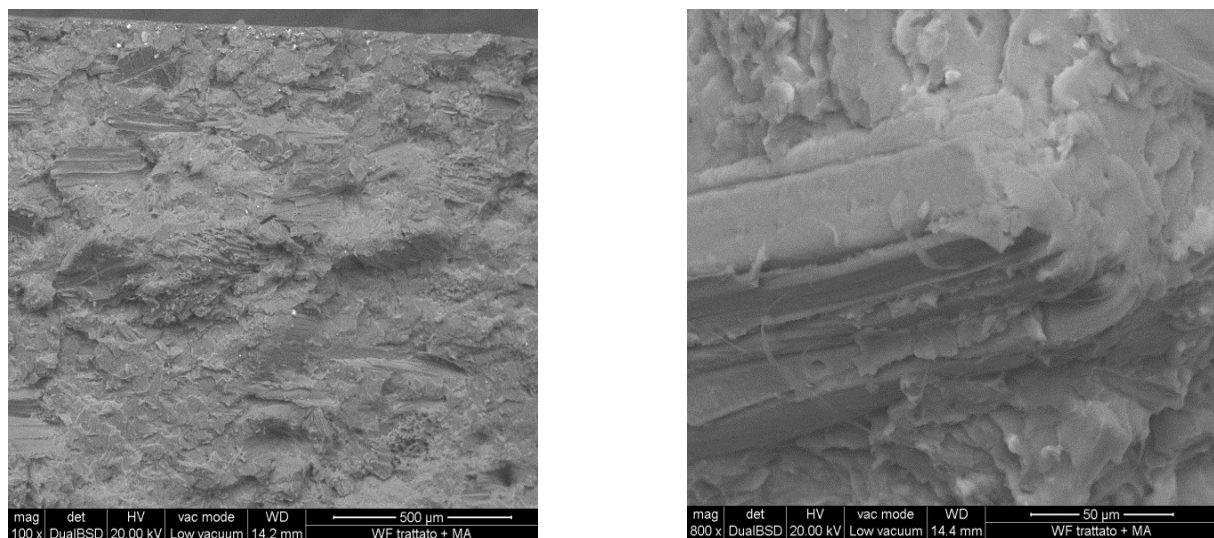
**Figura 6.5** – Immagini al SEM del composito PLA/WF (30%) prima del trattamento alcalino

Nella Figura 6.6 si osserva invece che, dopo il trattamento, la matrice avvolge maggiormente la farina di legno in quanto penetra nei canali che il trattamento alcalino ha generato, creando una struttura più omogenea e aumentando l'adesione tra i componenti. Lo stesso vale anche

per la Figura 6.7 che riporta le immagini relative al composito PLA /WF in presenza anche dell'agente accoppiante.



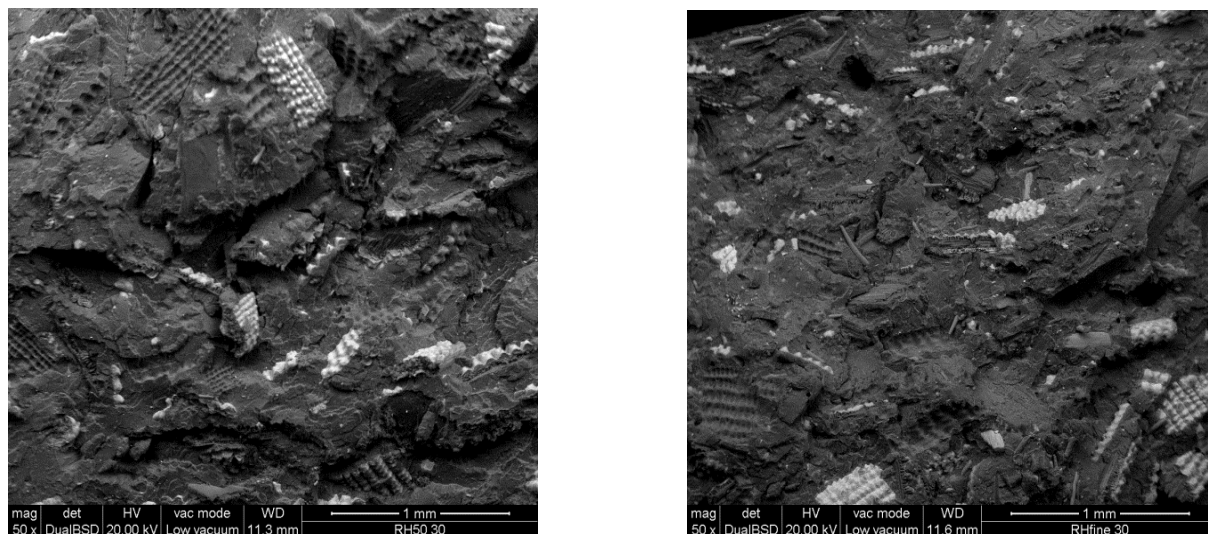
**Figura 6.6** – Immagini al SEM del composito PLA/WF tratt (30%) dopo il trattamento alcalino



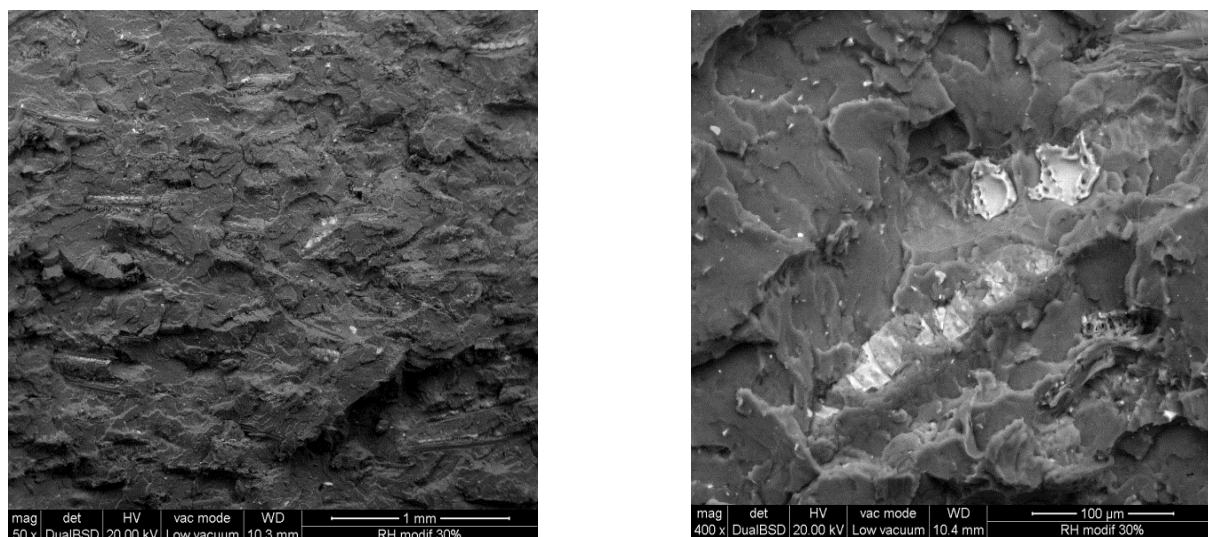
**Figura 6.7** – Immagini al SEM del composito PLA/WF tratt (30%)/CA (5%)

### Compositi con RH

Anche nel composito costituito da PLA e polvere di lolla di riso triturrata (30% in peso), le immagini al SEM testimoniano, nella Figura 6.8, la scarsa adesione tra i componenti prima del trattamento alcalino, come si può osservare dalla presenza delle impronte lasciate sulla matrice dai componenti che si sono staccati. Nella Figura 6.9 invece non sono presenti le impronte osservate nella figura precedente e il composito è caratterizzato da una maggiore omogeneità, indici dell'aumento dell'adesione tra i componenti.

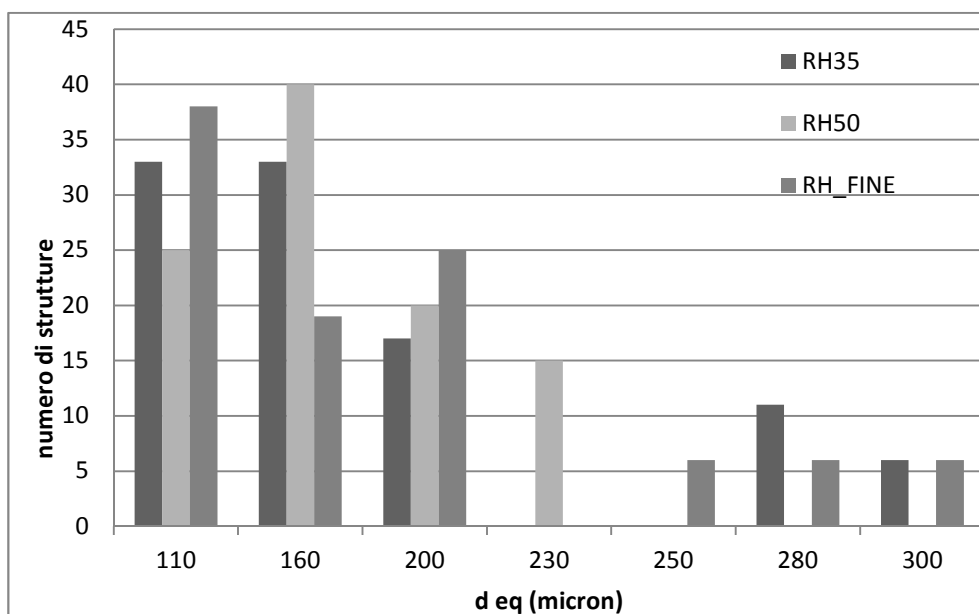


**Figura 6.8** – Immagini al SEM del composito PLA/RH (30%) prima del trattamento alcalino



**Figura 6.9** – Immagini al SEM del composito PLA/RH tratt (30%) dopo il trattamento alcalino

Confrontando le immagini al SEM dei compositi preparati con RH<sub>35</sub>, RH<sub>50</sub> e RH<sub>fine</sub> si è osservato che non esiste una grande differenza nella granulometria del rinforzo nei tre diversi compositi e ciò è stato confermato anche tramite il calcolo delle dimensioni delle strutture dell'additivo mediante analisi di immagine, che ha portato ai risultati rappresentati nella Figura 6.10. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che, durante la fase di preparazione del composito, le strutture più grandi del RH vengono frantumate e il risultato è che i tre compositi risultano essere molto simili, nonostante siano stati ottenuti con RH di diversa granulometria.



**Figura 6.10** – Numero di strutture di RH all'interno dei composito a matrice PLA, in funzione del diametro equivalente.

## 6.6 Prove meccaniche

Le prove sono state eseguite sui provini preparati come precedentemente descritto ed è stata effettuata una prova a flessione con un dinamometro (Galdabini, modello Sun 2500) per determinare il modulo elastico e un test all'impatto con un pendolo (Ceast) per valutare la resistenza all'impatto .

### 6.6.1 Modulo elastico a flessione

La prova è stata eseguita su tre campioni per ogni composito preparato ed è stata condotta applicando una velocità di discesa della traversa di 1.27 mm/min e impostando come condizioni di fine prova o una deformazione % del provino maggiore del 10% o la rottura di esso.

#### Compositi con WF

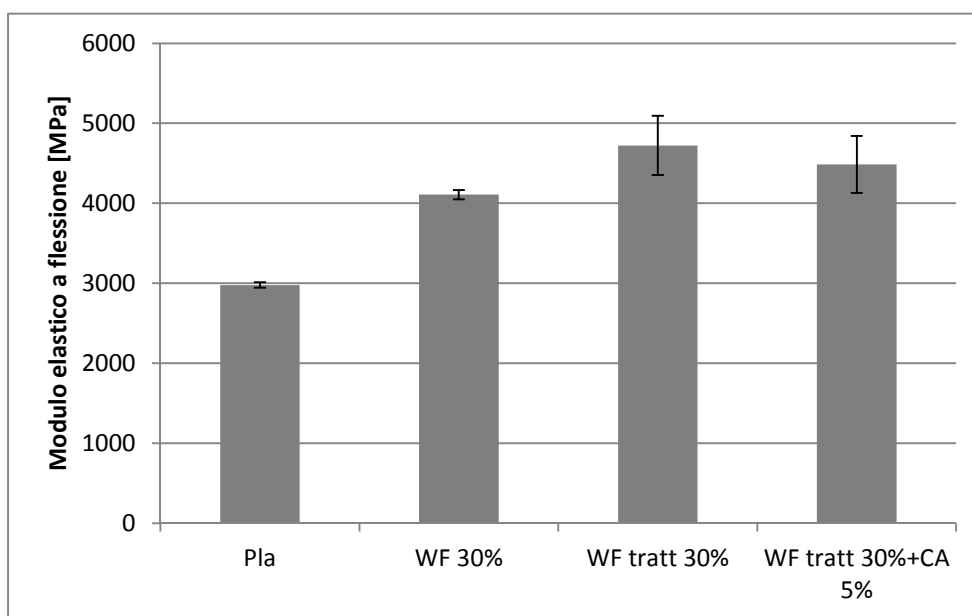
L'aggiunta della farina di legno determina sia un notevole aumento del modulo elastico e quindi della rigidità del composito, sia un aumento della fragilità confermato dalla riduzione dell'allungamento % a rottura. Il trattamento alcalino della WF comporta un ulteriore aumento della rigidità, infatti aumenta sia il modulo elastico sia la sollecitazione massima rispetto al composito non trattato, ma non influisce sulla duttilità del materiale, la quale rimane molto bassa. L'aumento della sollecitazione massima è indice del miglioramento nel

trasferimento dello sforzo tra la matrice e il rinforzo, dovuto all'eliminazione dei vuoti presenti all'interfaccia.

**Tabella 6.5** – Risultati delle prove meccaniche a flessione condotte sul PLA e sui compositi PLA/WF

Campione	Allungamento % a rottura [%]	Sollecitazione massima [MPa]	Modulo elastico a flessione [MPa]
PLA	5.73 ± 0.58	93.35 ± 1.79	2978.82 ± 35.34
WF (30%)	1.72 ± 0.02	63.09 ± 1.74	4108.16 ± 59.15
WF tratt (30%)	1.94 ± 0.10	83.04 ± 3.25	4723.10 ± 369.08
WF tratt (30%) + CA (5%)	1.86 ± 0.12	75.52 ± 6.61	4484.24 ± 356.31

L'aggiunta anche dell'agente accoppiante non determina un miglioramento aggiuntivo delle proprietà del materiale, anzi si ha un leggero peggioramento. Una possibile spiegazione a ciò è che il processo di reazione con l'anidride maleica, che avviene utilizzando perossidi come iniziatori, potrebbe portare ad una degradazione del PLA (infatti PLA-g-MA imbrunisce), con conseguente peggioramento delle proprietà meccaniche del materiale che costituisce il 5% del composito.



**Figura 6.11** – Andamento dei moduli elastici a flessione del PLA e dei compositi PLA/WF

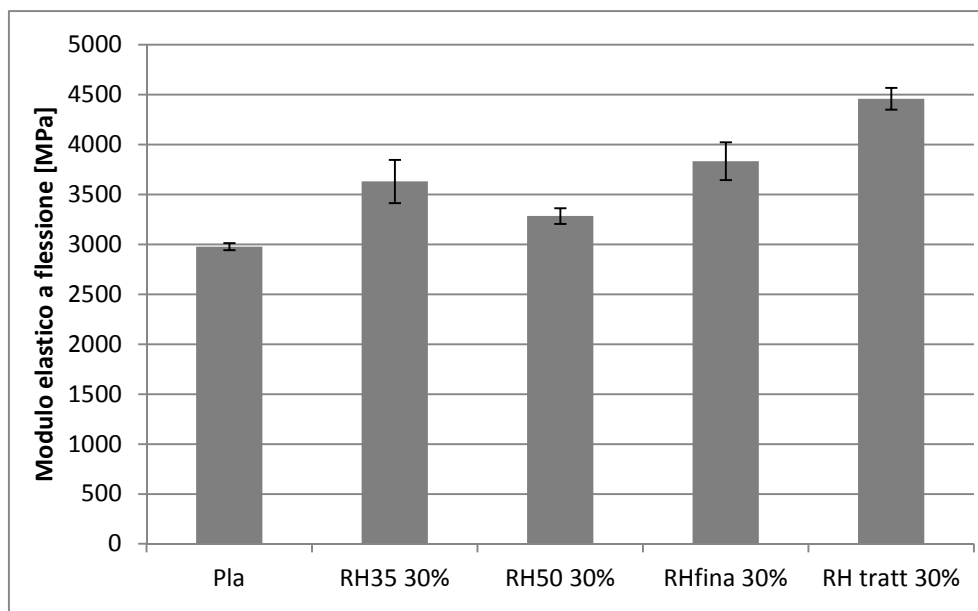
### Compositi con RH

Anche l'uso di RH come rinforzo determina un aumento sia della rigidità sia della fragilità del materiale, anche se di minore intensità rispetto a WF. Si può notare che non esiste grande differenza tra i valori delle proprietà dei compositi in funzione della granulometria delle bucce di riso, confermando le considerazioni fatte nell'analisi delle foto al SEM.

**Tabella 6.6** - Risultati delle prove meccaniche a flessione condotte sul PLA e sui compositi PLA/RH

Campione	Allungamento % a rottura [%]	Sollecitazione massima [MPa]	Modulo elastico a flessione [MPa]
PLA	$5.73 \pm 0.58$	$93.35 \pm 1.79$	$2978.82 \pm 35.34$
RH <sub>35</sub> (30%)	$2.39 \pm 0.04$	$66.99 \pm 3.87$	$3631.34 \pm 217.05$
RH <sub>50</sub> (30%)	$2.45 \pm 0.21$	$62.65 \pm 3.45$	$3284.98 \pm 78.76$
RH <sub>fine</sub> (30%)	$2.32 \pm 0.09$	$68.79 \pm 5.64$	$3834.82 \pm 188.67$
RH tratt (30%)	$2.24 \pm 0.08$	$81.68 \pm 2.48$	$4460.30 \pm 108.74$

Il trattamento alcalino di RH determina un sensibile aumento della rigidità del materiale, arrivando a valori molto simili a quelli del composito con WF tratt, con il vantaggio però di avere un materiale leggermente meno fragile.



**Figura 6.12** – Andamento dei moduli elastici a flessione del PLA e dei compositi PLA/RH

### 6.6.2 Resistenza all'impatto

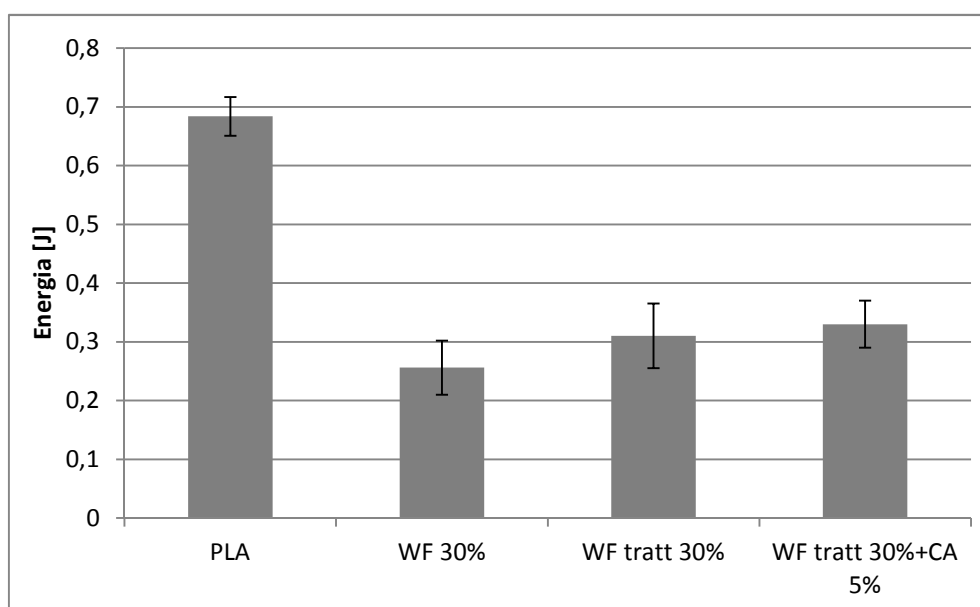
Il test all'impatto è stato eseguito tramite un pendolo (Ceast), è stato eseguito su più campioni per ogni composito e ha consentito di valutare la resilienza dei materiali.

#### Compositi con WF

L'aggiunta di WF alla matrice di PLA determina un notevole calo della resilienza, confermando l'aumento della fragilità del materiale già verificato nel test a flessione. Con il trattamento alcalino e l'aggiunta dell'agente accoppiante c'è un leggero miglioramento, ma si rimane comunque lontani dai valori caratteristici del PLA puro.

**Tabella 6.7** – Valori della resistenza all'impatto del PLA e dei compositi PLA/WF

Campione	Energia [J]
PLA	$0.684 \pm 0.033$
WF 30%	$0.256 \pm 0.046$
WF tratt 30%	$0.310 \pm 0.055$
WF tratt 30%+CA 5%	$0.330 \pm 0.040$



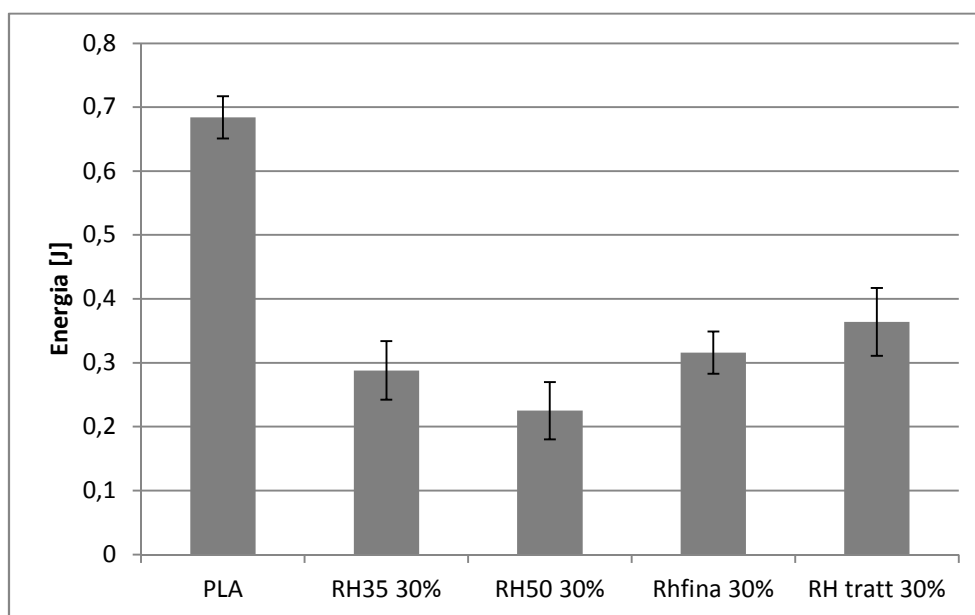
**Figura 6.13** – Andamento della resistenza all'impatto del PLA e dei compositi PLA/WF

### Compositi con RH

I compositi preparati con RH presentano un comportamento molto simile a quelli preparati con WF, l'unica differenza è che hanno una resilienza leggermente maggiore che conferma la minor fragilità di questi compositi, come già visto nel test a flessione.

**Tabella 6.8** – Valori della resistenza all'impatto del PLA e dei compositi PLA/RH

Campione	Energia [J]
PLA	0.684 ± 0.033
RH <sub>35</sub> 30%	0.288 ± 0.046
RH <sub>50</sub> 30%	0.225 ± 0.045
RH <sub>fine</sub> 30%	0.316 ± 0.033
RH tratt 30%	0.364 ± 0.053



**Figura 6.14** – Andamento della resistenza all'impatto del PLA e dei compositi PLA/RH

### 6.7 DMA – HDT

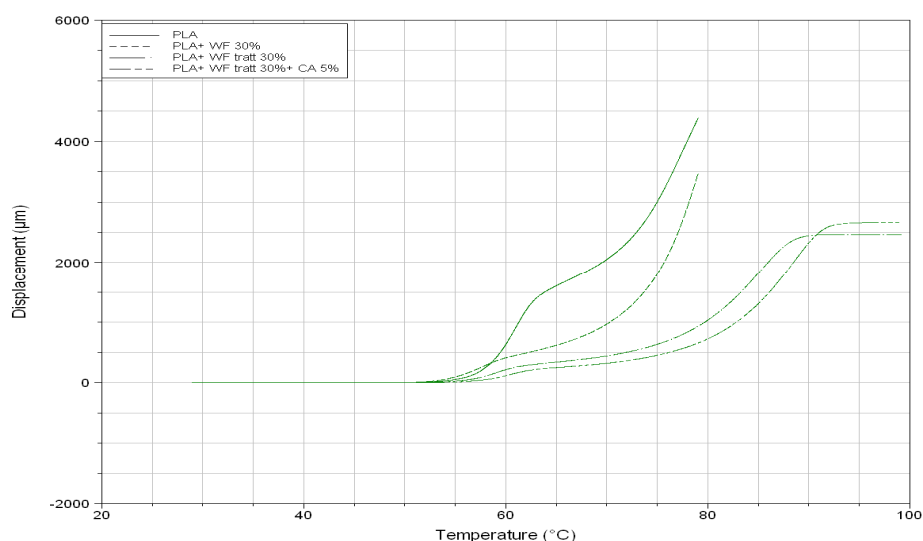
Questo test è stato eseguito usando lo strumento per la DMA a disposizione (DMA Q800) con l'obiettivo di valutare la *heat distortion temperature* (HDT), cioè la massima temperatura alla quale un polimero termoplastico può essere usato come materiale rigido. La prova è stata svolta sui provini rettangolari preparati, con modalità *3-Point Bending* e riscaldando il campione da 30 °C a 80 °C con velocità di 1 °C/min. L'HDT è stata valutata applicando una



forza di 3.23 N e considerando una deformazione di riferimento pari a 11.3  $\mu\text{m}$ . Inoltre è stata valutata anche la deformazione del campione a 65 °C.

### Compositi con WF

L'aggiunta della farina di legno non trattata alla matrice determina una leggera diminuzione della HDT rispetto a quella del PLA, come si può vedere dalla Tabella 6.9, a causa essenzialmente della scarsa adesione tra i componenti. Viceversa, l'aggiunta della farina di legno trattata determina un aumento della HDT, non solo rispetto al composito preparato con WF non trattata ma anche rispetto al PLA. La presenza anche dell'agente accoppiante non favorisce invece un ulteriore aumento del valore del parametro.



**Figura 6.15** – Andamento della deformazione del provino ( $\mu\text{m}$ ) del PLA e dei compositi PLA/WF, in funzione della temperatura

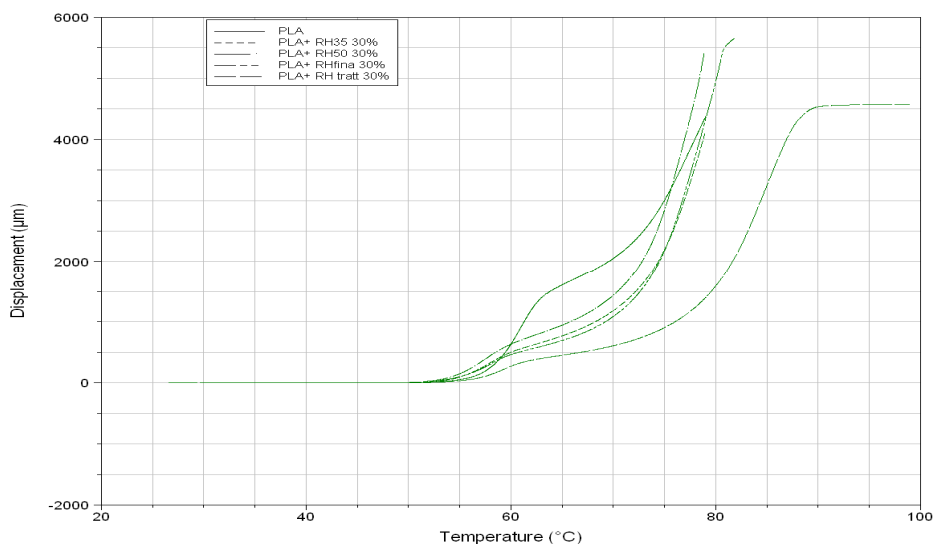
**Tabella 6.9** – Valori della HDT e della deformazione a 65 °C del PLA e dei compositi PLA/WF

Campione	HDT [°C]	Deformazione a 65 °C [ $\mu\text{m}$ ]
PLA	52.89 $\pm$ 0.38	1558.50 $\pm$ 64.35
WF 30%	51.70 $\pm$ 0.05	564.37 $\pm$ 48.04
WF tratt 30%	54.76 $\pm$ 1.35	360.50 $\pm$ 46.91
WF tratt 30%+CA 5%	54.46 $\pm$ 0.68	282.83 $\pm$ 33.42

In tutti i campioni l'aggiunta della farina di legno determina una diminuzione della deformazione a 65 °C, confermando l'aumento della rigidità dei campioni già visto nelle

prove meccaniche. Il risultato migliore si ha con il composito preparato con la farina di legno trattata e con l'agente accoppiante grazie all'aumento dell'adesione tra i componenti.

### Compositi con RH



**Figura 6.16** – Andamento della deformazione del provino ( $\mu\text{m}$ ) del PLA e dei compositi PLA/RH, in funzione della temperatura

Come si può notare dalla Figura 6.16 e dalla Tabella 6.10, anche nei compositi preparati mediante l'aggiunta della lolla di riso non trattata si ha una riduzione della HDT rispetto al PLA, per lo stesso motivo visto precedentemente, mentre l'aggiunta del rinforzo trattato determina un miglioramento della HDT rispetto ai compositi non trattati, ma non rispetto al PLA. Per quanto riguarda la deformazione a 65 °C si ha un andamento molto simile a quello dei compositi preparati con WF, con valori però leggermente più alti. Si può inoltre osservare che le proprietà dei compositi ottenuti con RH a diverse granulometrie sono molto simili, confermando quanto detto nell'analisi al SEM.

**Tabella 6.10** – Valori della HDT e della deformazione a 65 °C del PLA e dei compositi PLA/RH

Campione	HDT [°C]	Deformazione a 65 °C [ $\mu\text{m}$ ]
PLA	52.89 $\pm$ 0.38	1558.50 $\pm$ 64.35
RH35 30%	51.80 $\pm$ 0.36	792.27 $\pm$ 156.98
RH50 30%	50.65 $\pm$ 0.75	915.27 $\pm$ 126.31
RHfine 30%	50.39 $\pm$ 1.66	682.47 $\pm$ 42.64
RH tratt 30%	52.93 $\pm$ 0.43	404.27 $\pm$ 54.28

## 6.8 DMA

Le prove sono state svolte con una frequenza di sollecitazione di 1Hz, in condizioni di *Single Cantilever* (cioè in flessione con un solo estremo del provino bloccato) e con una rampa di 3 °C/min da -80 °C a 100 °C. Dai grafici ottenuti è stata poi misurata la  $T_g$  e i valori dello *storage modulus* a 25 °C e a -40 °C. L'analisi è stata eseguita solo su un campione per ogni composito e quindi non è stato possibile valutare l'errore dei parametri misurati.

Nelle Figure 6.17 e 6.18 sono riportati gli andamenti dello *storage modulus* e del *loss modulus*, in funzione della temperatura, per il PLA e per i compositi preparati con additivi non trattati.

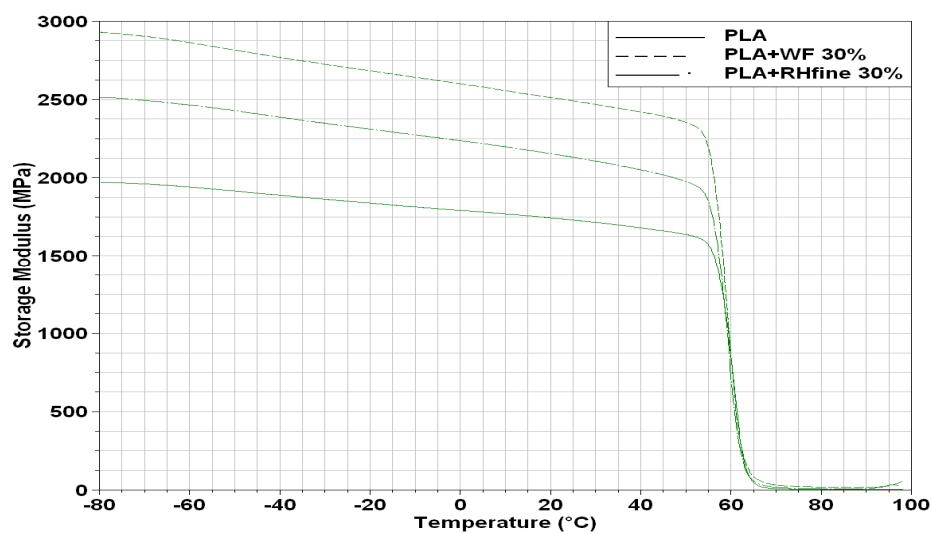


Figura 6.17 – Andamento dello *storage modulus* in funzione della temperature per il PLA e per i compositi preparati con i rinforzi tal quali

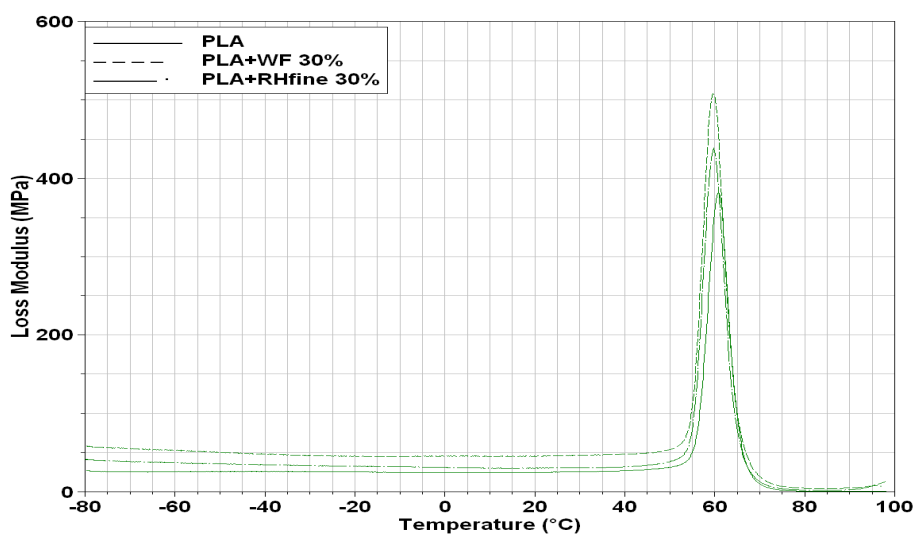
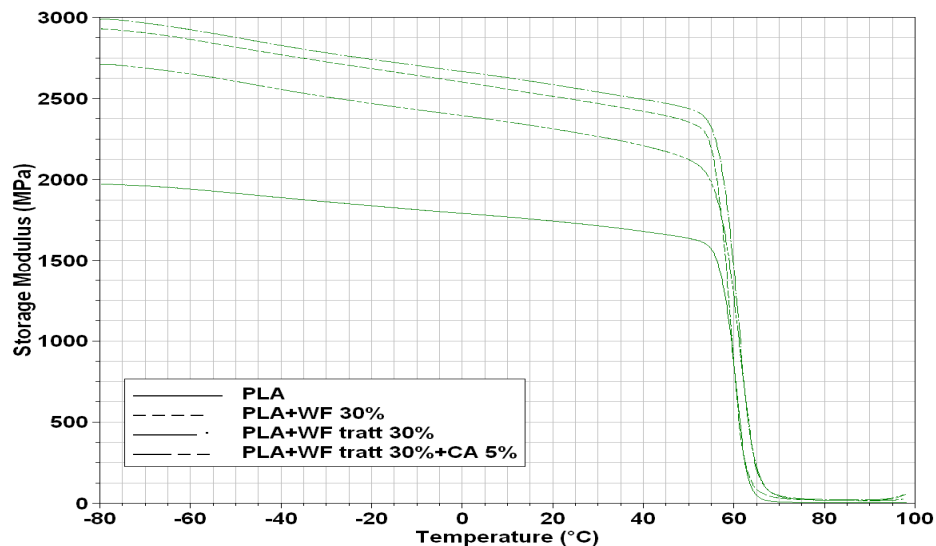
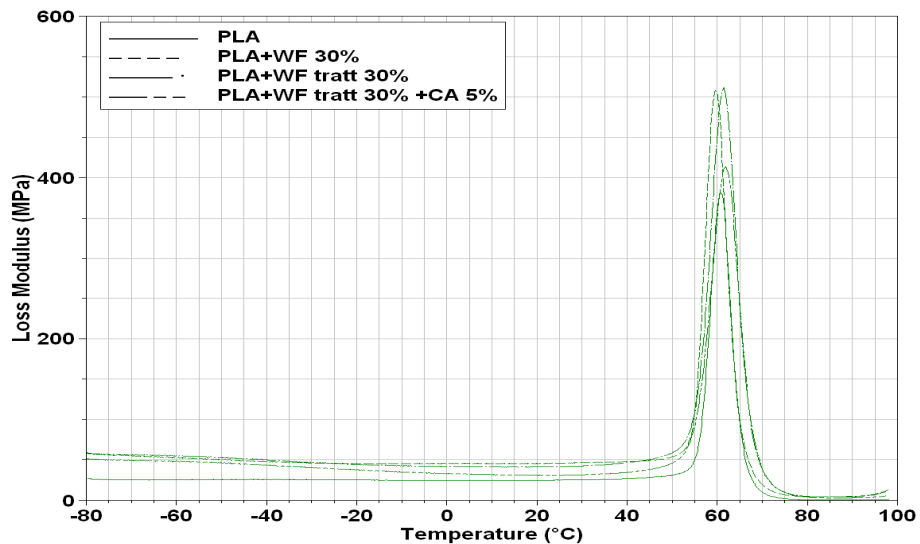


Figura 6.18 - Andamento del *loss modulus* in funzione della temperature per il PLA e per i compositi preparati con i rinforzi tal quali

Si può osservare che, a temperature minori della  $T_g$  (che è di circa 60 °C), l'aggiunta del rinforzo determina un incremento del valore dello *storage modulus* rispetto a quello del PLA, confermando l'aumento della rigidità dei compositi già constatato nelle prove precedenti. Inoltre c'è una piccola riduzione della  $T_g$  (di 1-1.5 °C) da cui si può dedurre che l'additivo ha degli effetti trascurabili sulle transizioni termiche, come visto anche nella DMA-HDT, mentre migliora la tenuta meccanica del materiale.



**Figura 6.19** - Andamento dello storage modulus in funzione della temperature per il PLA e per i compositi preparati con WF



**Figura 6.20** - Andamento del loss modulus in funzione della temperature per il PLA e per i compositi preparati con WF

Nelle Figure 6.19 e 6.20 è riportato invece un confronto dell'andamento dei parametri tra i compositi preparati con la WF tal quale e la WF trattata, da cui si deduce che il trattamento

alcalino determina un ulteriore aumento dello *storage modulus* e un piccolo aumento della  $T_g$ , comunque sempre all'interno di quello che possiamo considerare l'errore sperimentale e quindi vale ancora il discorso fatto precedentemente. La presenza anche dell'agente accoppiante provoca sia un leggero innalzamento della  $T_g$  sia una riduzione del carattere elastico del materiale, come già osservato e discusso nel test a flessione.

Nella Tabella 6.11 sono riportati i valori della  $T_g$ , ricavati considerando la temperatura corrispondente al picco principale del *loss modulus*, e i valori dello *storage modulus* a 25 °C e a -40 °C.

**Tabella 6.11** – Valori della  $T_g$  e dello *storage modulus* a 25 °C e a -40 °C, del PLA e di alcuni compositi

Campione	$T_g$ [°C]	<i>Storage modulus</i> a 25 °C [MPa]	<i>Storage modulus</i> a -40 °C [MPa]
PLA	60,82	1730	1889
RH <sub>fine</sub> 30%	59,70	2131	2388
WF 30%	59,59	2492	2769
WF tratt 30%	61,30	2563	2827
WF tratt 30%+CA 5%	61,75	2290	2556

## 6.9 DSC

La DSC è stata eseguita nelle stesse condizioni impostate per l'analisi dei *blend*, riportate nel Capitolo 5, ed è stata eseguita su un campione per ogni biocomposito preparato.

### Compositi con WF

In generale, l'aggiunta della farina di legno al PLA determina uno spostamento a valori leggermente più alti delle temperature di trasformazione di fase, tanto maggiore tanto migliore è l'adesione tra l'additivo e la matrice, come è riportato nella Tabella 5.12. Inoltre in questi compositi, la presenza della WF promuove la cristallizzazione della fase più stabile, ovvero quella del picco di fusione a  $T$  più alta, al contrario di quanto avviene nel PLA puro. Un fenomeno particolare, che si può osservare nelle curve riferite al composito preparato con WF trattata, è la riduzione del picco di cristallizzazione durante il riscaldamento accompagnato dalla formazione di un picco di cristallizzazione nella fase di raffreddamento, fattore che contribuisce al miglioramento delle proprietà del materiale, in quanto risulta essere parzialmente cristallino in condizioni normali, al contrario del PLA. Dal calcolo dei valori di  $\Delta Hm_{reale}$  si nota che risultano essere di poco superiori a quello del PLA e ciò è indice che WF ha un blando effetto nucleante, comportamento atteso in quanto solitamente hanno effetto

nucleante particelle di dimensioni molto più piccole rispetto a quelle utilizzate. Da sottolineare anche il fatto che WF non ostacola la cristallizzazione, dato che  $\Delta H_{m\_reale}$  non diminuisce, comportamento che è invece spesso tipico dei compositi ad alta % di rinforzo.

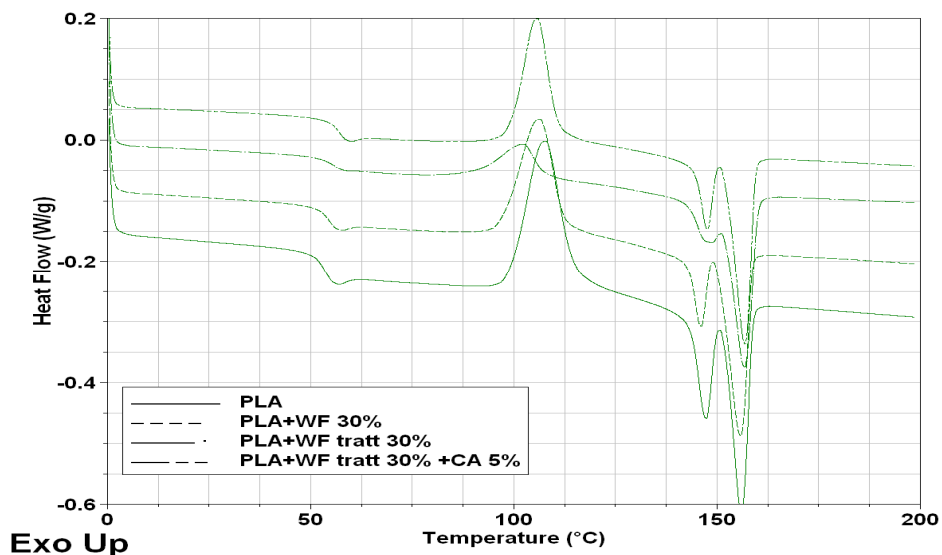


Figura 6.21 – Analisi DSC del PLA e dei compositi PLA/WF: fase di riscaldamento

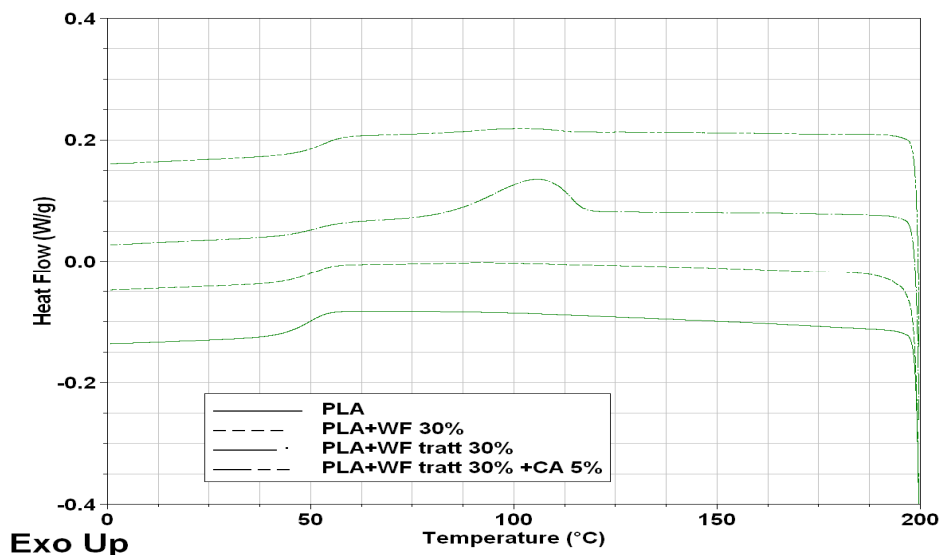


Figura 6.22 – Analisi DSC del PLA e dei composite PLA/WF: fase di raffreddamento

**Tabella 5.12-** Parametri DSC del PLA e dei compositi PLA/WF: temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), di fusione ( $T_m$ ) e relative entalpie ( $\Delta H$ ). Gli indici h e c indicano rispettivamente la fase di riscaldamento e di raffreddamento

Campione	$T_{g,c}$ [°C]	$T_{g,h}$ [°C]	$T_{c,h}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$\Delta H_{c,h}$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{c,c}$ [J/g]	$\Delta H_{m\_reale}$ [J/g]
PLA	49.66	53.02	106.32	146.55	155.73	30.13	30.40	-	30.40
WF 30%	50.72	54.58	106.45	146.03	155.83	21.28	23.61	-	33.73
WF tratt 30%	51.24	55.72	102.29	148.30	156.72	5.74	24.22	12.15	34.60
WF tratt 30%+CA 5%	53.45	56.69	105.81	147.66	156.88	18.59	22.01	1.17	33.86

### Compositi con RH

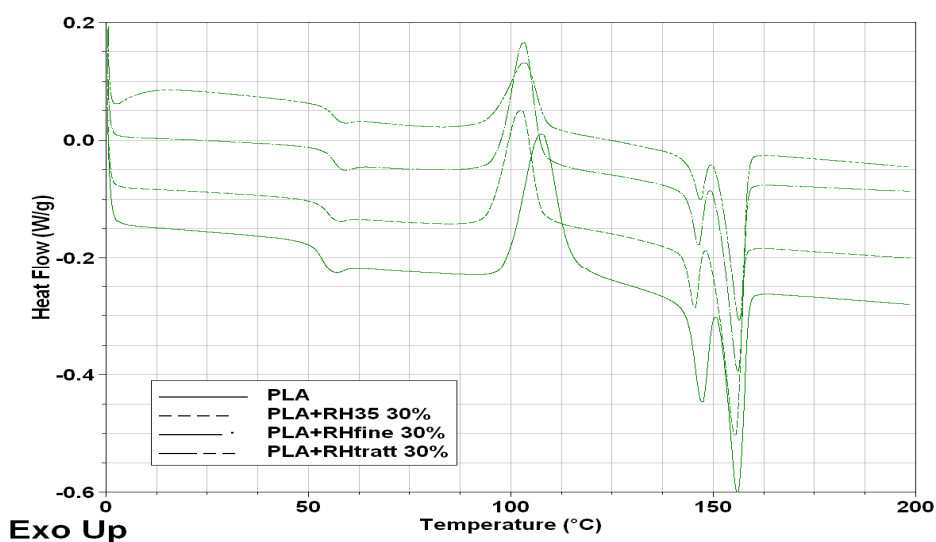


Figura 6.23 - Analisi DSC del PLA e dei composite PLA/RH: fase di riscaldamento

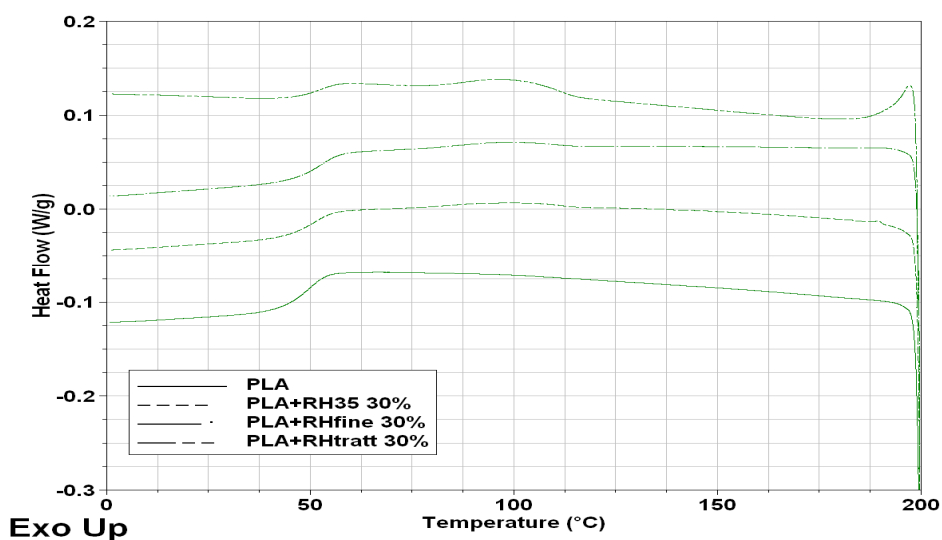


Figura 6.24 - Analisi DSC del PLA e dei composite PLA/RH: fase di raffreddamento

Nei compositi preparati con la lolla di riso si ha un comportamento molto simile a quello visto precedentemente per il WF, con la differenza che, con il rinforzo trattato, il picco di cristallizzazione durante la fase di raffreddamento è molto meno intenso.

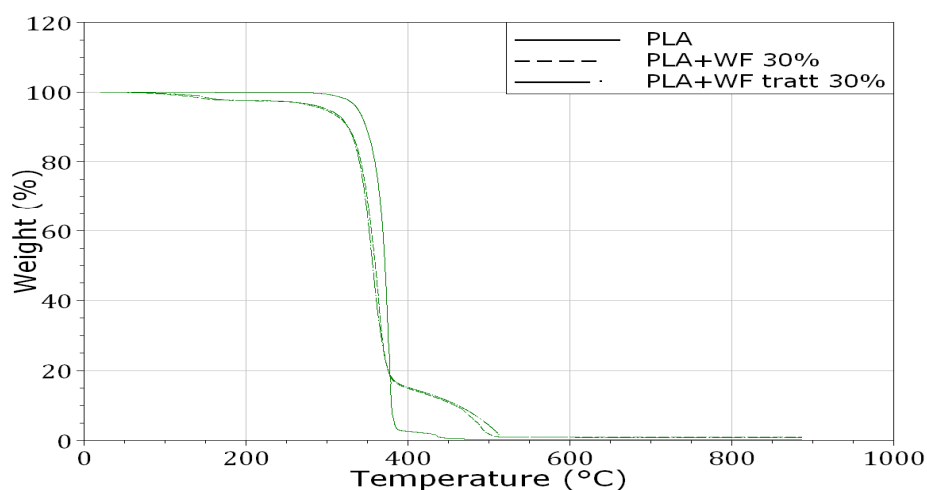
**Tabella 5.13-** Parametri DSC del PLA e dei compositi PLA/WF: temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ), di cristallizzazione ( $T_c$ ), di fusione ( $T_m$ ) e relative entalpie ( $\Delta H$ ). Gli indici h e c indicano rispettivamente la fase di riscaldamento e di raffreddamento

Campione	Tg,c [°C]	Tg,h [°C]	Tc,h [°C]	Tm1 [°C]	Tm2 [°C]	$\Delta H_{c,h}$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\Delta H_{c,c}$ [J/g]	$\Delta H_{m\_reale}$ [J/g]
PLA	49.66	53.02	106.32	146.55	155.73	30.13	30.40	-	30.40
RH <sub>35</sub> 30%	50.92	54.76	102.69	145.48	155.42	18.56	22.01	1.83	31.47
RH <sub>fine</sub> 30%	52.66	56.26	103.29	146.48	156.04	19.02	21.84	1.00	31.20
RH tratt 30%	52.68	56.27	102.49	146.47	156.27	10.24	19.80	2.46	28.28

## 6.10 TGA

Compositi con WF

Nella Figura 6.25 sono riportati i risultati della TGA per il PLA puro e per i compositi preparati con la farina di legno, sia tal quale sia dopo il trattamento alcalino.



**Figura 6.25** – Analisi termo-gravimetrica del PLA e dei compositi preparati con WF

Si può osservare innanzitutto che i due compositi preparati con WF hanno un comportamento molto simile, come già visto dalla TGA dei singoli additivi discussa precedentemente. Inoltre, dal confronto con il PLA, si può notare che sotto i 350 °C i compositi presentano una minore stabilità termica rispetto al PLA, il quale inizia a degradare a temperature più alte, mentre

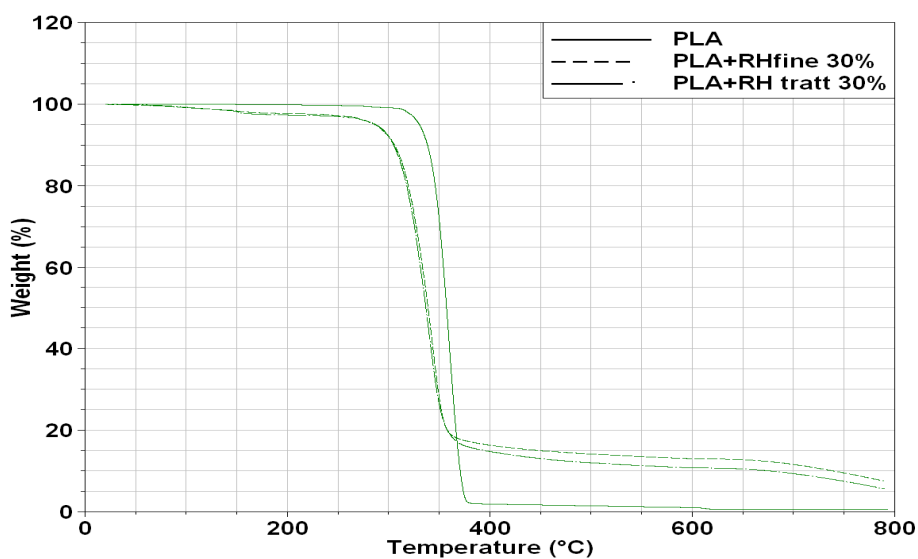


oltre i 400 °C si assiste ad un'inversione di comportamento, con il PLA che degrada con maggiore velocità.

La sovrapposizione dello step principale di degradazione del PLA e della WF rende impossibile la stima della composizione percentuale del rinforzo nel composito, utile per verificare se la composizione nominale corrisponde a quella reale. Il secondo step di degradazione, quello sopra i 400 °C, nei compositi è dovuto alla degradazione dei composti carboniosi termicamente stabili che si sono formati durante il primo step e che, nelle prove al fuoco (non svolte in questo lavoro), potrebbero contribuire alla formazione di uno strato protettivo carbonioso superficiale che preserva il polimero dalla combustione, migliorandone l'autoestinguenza.

### Compositi con RH

Nella Figura 6.26 sono invece riportati i risultati della TGA per il PLA e i compositi preparati con la lolla di riso. Valgono anche in questo caso le stesse considerazioni fatte per i compositi preparati con la farina di legno, con la differenza che, a causa dell'elevato contenuto di silice, alle temperature raggiunte con il test i compositi sono caratterizzati da un peso superiore a quello del PLA.



**Figura 6.26** – Analisi termo-gravimetrica del PLA e dei compositi preparati con RH



# Conclusioni

Lo studio di tesi realizzato ha previsto un'indagine di tipo sperimentale con lo scopo di migliorare alcune caratteristiche dell'acido polilattico (PLA), uno dei principali biopolimeri, in modo da ottenere un materiale con proprietà e costi comparabili con quelli dei polimeri tradizionali (derivati dal petrolio) ma con il vantaggio di essere completamente o in buona parte biodegradabile. Lo studio è stato strutturato in due filoni di ricerca principali: nel primo sono stati preparati ed analizzati dei *blend* a base PLA, con l'obiettivo di migliorare le proprietà di barriera ai gas, nel secondo invece sono stati realizzati dei biocompositi a matrice PLA, con lo scopo di realizzare dei materiali con buone proprietà e completamente biodegradabili.

Per quanto riguarda il primo filone di ricerca, i *blend* sono stati realizzati utilizzando due tipi di additivi: polimeri barriera (EvOH, PvOH) a diverse concentrazioni (5%, 10%, 20% e 30% in peso) o nanocariche inorganiche tal quali e/o organomodificate (Cloisite®30B, Dellite®72T e Mica) al 5% in peso. Inoltre sono stati preparati dei *blend* ternari, utilizzando contemporaneamente sia un polimero barriera sia una nanocarica, mediante due diverse procedure: un'unica miscelazione dei componenti e metodo dei masterbatch. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati attraverso misure di permeabilità (O<sub>2</sub> e vapore acqueo), analisi meccaniche (test a trazione al dinamometro), dinamico-meccaniche (DMA), termiche (DSC e DMA) e morfologiche (TEM). Le misure di permeabilità hanno mostrato che l'aggiunta degli additivi determina una riduzione della permeabilità dei film, raggiungendo i risultati migliori con i polimeri barriera alla massima concentrazione (30%) e con la Cloisite®30B. Un andamento particolare è stato riscontrato nelle prove con O<sub>2</sub>, in quanto la permeabilità dei *blend* preparati con EvOH cala bruscamente già a basse concentrazioni di additivo, al contrario di ciò che accade con l'altro polimero barriera e con gli altri gas testati (vapore acqueo e CO<sub>2</sub>), indice del fatto che entrano in gioco particolari interazioni tra il gas permeante e la fase barriera. Tale comportamento è stato confermato anche dal calcolo dei coefficienti di solubilità (*S*) e di diffusione (*D*). Con i *blend* ternari si ottiene solo una leggera diminuzione della permeabilità rispetto ai migliori *blend* binari, non si verificano quindi effetti sinergici tra i due tipi di additivo, e non si osservano grandi differenze in funzione del metodo di preparazione della miscela. Dal punto di vista morfologico, i polimeri barriera si dispongono nella matrice di PLA sotto forma di gocce pseudo-sferiche, morfologia tipica dei *blend* immiscibili, incrementando così la tortuosità del percorso che le molecole di gas devono seguire durante la permeazione. Maggiore è il contenuto di additivo maggiore è la concentrazione di gocce e ciò giustifica l'effetto barriera osservato dal test sulla permeabilità. Per le nanocariche invece l'effetto barriera è legato al loro grado di esfoliazione nella matrice

polimerica e, tra le nanocariche analizzate, la Cloisite®30B è quella caratterizzata dal maggior grado di esfoliazione, giustificando così l'ottimo effetto barriera. Dall'analisi delle proprietà morfologiche dei blend ternari è stato verificato che le lamelle delle nanocariche tendono a migrare verso la fase costituita dal polimero barriera, distribuendosi soprattutto sui bordi delle gocce, fenomeno che fa sì che l'effetto barriera dei due additivi non si sommi. I test meccanici hanno rivelato che l'aggiunta dei polimeri barriera determina la riduzione della rigidità del materiale e l'aumento della duttilità, giustificato dall'incremento dell'allungamento a rottura, mentre le nanocariche non modificano in modo sostanziale la rigidità e, tranne nel caso della mica, causano invece un forte infragilimento del materiale. Dall'analisi DSC è stato possibile constatare la notevole influenza dei polimeri barriera sulla struttura cristallina del PLA, infatti la presenza di tali additivi determina un leggero calo delle temperature di trasformazione di fase e la formazione di un picco di cristallizzazione durante la fase di raffreddamento, caratteristico dell'EvOH e del PvOH. La presenza dei polimeri barriera ha inoltre un effetto nucleante in quanto favorisce la cristallizzazione del PLA e tale effetto risulta essere maggiore con l'EvOH. L'aggiunta invece delle nanocariche non influenza in modo sostanziale le proprietà termiche del PLA. Tra gli additivi testati, i polimeri barriera sembrano quindi essere i più adatti per un utilizzo pratico, in particolar modo il PvOH per la sua biodegradabilità, che consentirebbe di realizzare materiali completamente biodegradabili.

Per quanto riguarda invece il secondo filone di ricerca, i biocompositi a matrice PLA sono stati realizzati impiegando due tipi di rinforzi naturali: la farina di legno (WF) e la lolla di riso (RH), sia tal quali sia utilizzando tecniche per migliorarne l'adesione con la matrice (trattamento alcalino delle fibre e agente accoppiante). Nel caso della lolla di riso è stato valutato anche l'effetto della granulometria dell'additivo sulle proprietà finali del composito. I materiali preparati sono stati studiati mediante analisi morfologiche (SEM), meccaniche (prova a flessione e all'impatto), dinamo-meccaniche (DMA, DMA-HDT) e termiche (DSC, TGA, DMA, DMA-HDT). Le immagini al SEM hanno mostrato l'incremento dell'adesione tra la matrice polimerica e i rinforzi in seguito al trattamento alcalino di quest'ultimi, in quanto tale trattamento elimina i componenti più instabili della struttura (soprattutto emicellulosa e lignina) e crea una superficie più irregolare che facilita l'aggancio di tipo meccanico tra i componenti. Nella lolla di riso, il trattamento alcalino provoca anche la perdita di parte della silice presente e tali effetti sono confermati anche dai risultati della TGA, dove si può osservare che, sotto i 350 °C, il rinforzo trattato risulta avere una maggiore stabilità termica rispetto a quello non trattato. Le immagini al SEM hanno rivelato anche che, dopo la miscelazione, non sussistono grandi differenze di morfologia tra i compositi in funzione della granulometria della lolla di riso di partenza, osservazione giustificata anche dal calcolo delle dimensioni delle strutture mediante analisi d'immagine. La presenza del rinforzo naturale, sia WF che RH, modifica notevolmente le proprietà meccaniche e in generale si ha

---

un aumento della rigidità e della fragilità del materiale, con l'allungamento a rottura del composito che risulta essere minore della metà di quello del PLA puro. Il trattamento alcalino determina un ulteriore aumento della rigidità ma non influisce sulla duttilità, la quale rimane molto bassa. L'aggiunta anche dell'agente accoppiante (5% in peso) provoca invece un leggero peggioramento delle proprietà rispetto a quelle ottenute con WF trattata, a causa probabilmente di un effetto di degradazione del perossido sul PLA che costituisce l'agente, durante la sua preparazione. L'aumento della rigidità dei compositi è stata confermata anche dai risultati dei test di DMA-HDT e di DMA, da cui si può dedurre inoltre che il rinforzo ha degli effetti trascurabili sulle transizioni termiche. Le analisi di DSC hanno evidenziato che i rinforzi naturali sono caratterizzati da un blando effetto nucleante, comportamento atteso a causa delle grandi dimensioni delle particelle utilizzate, e che non ostacolano la cristallizzazione, fenomeno che è invece spesso tipico dei compositi ad alta % di rinforzo. Infine i risultati ottenuti dalla TGA hanno mostrato che, a temperature minori di 350 °C, i biocompositi presentano una stabilità termica leggermente minore del PLA, mentre sopra i 400 °C il comportamento si inverte e ciò probabilmente è legato alla formazione, nei biocompositi, di composti carboniosi termicamente stabili.

Possibili sviluppi futuri potrebbero essere quelli di realizzare un confronto delle proprietà analizzate con quelle dei biocompositi classici (es. WPC), per valutare se sono comparabili, e verificare l'effettiva biodegradabilità dei *blend* a base di polimero barriera e dei biocompositi. Sarà inoltre interessante approfondire caratteristiche specifiche come il comportamento al fuoco di questi ultimi.



# Nomenclatura

P	=	permeabilità ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{bar})$ )
D	=	coefficiente di diffusione di Fick ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
S	=	coefficiente di solubilità ( $\text{cm}^3 / (\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$ )
J	=	flusso del gas permeante ( $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$ )
$\Delta P$	=	gradiente di pressione (bar)
l	=	spessore (mm)
Q(t)	=	quantità totale (per unità d'area) di sostanza diffusa che ha oltrepassato il film nel tempo t ( $\text{cm}^3/\text{m}^2$ ); matematicamente è l'integrale sul tempo della grandezza gas TR
t	=	tempo (s)
d <sub>1,2,3</sub>	=	distanza interplanare (Å)

## Lettere greche

$\theta$	=	time-lag (s)
$\lambda$	=	lunghezza d'onda (Å)
$\theta_{1,2,3}$	=	angolo fra la luce diffratta e il piano cristallino (rad)





# Riferimenti bibliografici

- Altun, Y., Dogan, M., Bayramli, E. (2013). Effect of Alkaline Treatment and Pre-impregnation on Mechanical and Water Absorbtion Properties of Pine Wood Flour Containing Poly (Lactic Acid) Based Green-Composites, *J Polym Environ*, **21**,850–856
- Artzi, N., Khatua, B.B., Tchoudakov, R., Narkis, M., Berner, A., Siegmann, A.; Lagaron, J.M. (2005). Physical and chemical interactions in melt mixed nylon – 6/EVOH blends. *J. Macromol. Sci.,Part B: Phys.*, **43**, 605.
- Avella, M., Bogoeva-Gaceva, G., Buz̃arowska, A., Errico, M. E., Gentile, G., Grozdanov, A. (2008). Poly(lactic acid)-Based Biocomposites Reinforced with Kenaf Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 3542–3551
- Boaretti C. (2012). Sviluppo di blend polimerici per il miglioramento delle proprietà barriera di polimeri per il packaging alimentare. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali, Università di Padova*
- Bon D. (2004). Sintesi e caratterizzazione di materiali nanocompositi a matrice poliolefinica. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Università di Padova*
- Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceva, G., Gentile, G., Avella, M.,Errico, M.E., Srebrenkoska, V. Preparation and characterization of poly(lactic acid)/rice hulls Based biodegradable composites, *Journal of Polymer Engineering*
- Ferrarese E. (2013). Miglioramento delle proprietà barriera di polimeri per applicazioni nel packaging alimentare. *Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, Università di Padova*
- Gorrasi, G., Incarnato, L., Vittoria, V., Acierno, D. (2000). Structural characterization of nylon 6/EVOH system through transport properties, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, **39**, 79
- Gorrasi,G., Tammaro, L., Vittoria,V., Paul,M.A., Alexandre,M., Dubois, P. (2005) Transport properties of water vapor in polylactide/montmorillonite nanocomposites. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **43**, 565
- Katiyar, V., Gerds, N., Koch, C. B., Risbo, J., Hansen, H. C. B., Plackett, D. (2011). Melt Processing of Poly(L-Lactic Acid) in the Presence of Organomodified Anionic or Cationic Clays, *Journal of Applied Polymer Science* , 122, 112–125
- Michaels, A. S., W. R. Vieth, J. A. Barrie (1963). Diffusion of Gases in Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Physics*, **34** (1), 13
- Mokwena, K. K., J. Tang (2012), Ethylene Vynil Alcohol: a Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **52**, 640-650

- Ndazi, B. S., Nyahumwa, C., Tesha, J. (2007). Chemical and Thermal Stability of Rice Husks against Alkali Treatment, *BioResources*, 1267-1277
- Singh, A., W. J. Koros (1998). Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities. Polymers, Laminations & Coatings Conference, San Francisco, CA (U.S.A.)
- Weinkauf, D. H., D. R. Paul (1990). Effects of Structural Order on Barrier Properties in *Barrier Polymers and Structures*, edited by W. J. Koros (American Chemical Society, Washington, DC), **423**, 60
- Zongyan, G., Weiyang Z., Chong L. e Shujun C. (2013). Improving the Barrier Properties of Poly (Lactic Acid) by Blending with Poly (Ethylene-Co-Vinyl Alcohol), *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 52: 1-16

# Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare i miei genitori per il sostegno economico e morale in tutti questi lunghi anni di università.

Ringrazio il Prof. Michele Modesti per avermi dato la possibilità di svolgere questo lavoro e tutti coloro che mi hanno aiutato nella realizzazione della Tesi, in particolar modo il mio correlatore Ing. Stefano Besco per la disponibilità e il costante aiuto.

Ringrazio infine tutte le persone conosciute in questi mesi in laboratorio con cui ho passato un piacevole periodo e tutti gli amici con cui ho condiviso l'esperienza universitaria.

