



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
FACOLTÀ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA – SETTORE MATERIALI

**TESI DI LAUREA IN
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI
MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**PREPARAZIONE VIA SOLUTION CASTING DI
SISTEMI POLIMERICI NANOCOMPOSITI A
BASE DI AMIDO NATIVO.**

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatore: Dott.ssa Roberta Sulcis

Laureanda: Beatrice Valoppi

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011

Indice

INTRODUZIONE	2
CAPITOLO 1 – Stato dell’arte	4
1.1 Biopolimeri	4
1.1.1 Polimeri termoplastici a base di amido	5
1.2 Amido	5
1.3 Nanocompositi a matrice polimerica	7
1.3.1 Struttura dei silicati lamellari	8
1.3.2 Struttura e produzione dei nanocompositi	9
CAPITOLO 2 – Parte sperimentale	12
2.1 Materiali utilizzati	12
2.2 Preparazione dei materiali	13
2.3 Materiali preparati	16
2.4 Strumenti e tipi di analisi per la caratterizzazione	18
2.4.1 Pressa	18
2.4.2 Spettroscopia infrarossa	20
2.4.3 Diffrazione a raggi X ad alto angolo (WAXRD)	21
2.4.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	22
CAPITOLO 3 – Risultati e osservazioni	24
3.1 Analisi WAXRD	24
3.2 Analisi infrarossa	26
3.3 Analisi termica	29
CONCLUSIONI	38
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	40

Introduzione

Negli ultimi 20 anni, la produzione globale e l'uso di plastiche sintetiche è continuamente aumentata. Sul totale di produzione, il 40% circa è utilizzato per il packaging, settore nel quale i prodotti plastici sono impiegati per brevi periodi di tempo. Il fatto che solitamente non siano compostabili e che siano difficilmente riciclabili determina l'aggravarsi di problemi di carattere ambientale, come l'aumento dei rifiuti ed il loro smaltimento⁽¹⁾.

In termini di inquinamento, quindi, le plastiche usate per gli imballaggi rappresentano un rifiuto praticamente inestinguibile⁽²⁾.

I polimeri più utilizzati nel campo del packaging sono le poliolefine che vengono ottenute a partire da combustibili fossili, come ad esempio il petrolio.

I problemi ambientali generati da queste plastiche non sono quindi legati solo alla produzione di rifiuti non riciclabili, ma anche all'aumento del consumo di combustibili fossili.

La sempre più limitata disponibilità di queste risorse rende allora necessario trovare un'alternativa rinnovabile che sia ampiamente fruibile e che, alla fine dell'utilizzo del materiale, non contribuisca ad aumentare la quantità di gas serra già presenti nell'atmosfera o il confinamento in discarica.

Le plastiche ottenute da risorse di tipo biologico, come l'amido di mais o di patate, sono nella maggior parte dei casi biodegradabili in compost o nell'ambiente e questo permette di limitare l'acutizzazione dei gravi problemi ambientali che ci si stanno presentando.

Il progetto di ricerca, condotto dall'Associazione Civen e sostenuto dalla regione Veneto, nasce quindi dalla necessità di ridurre l'impatto ambientale dei prodotti attualmente utilizzati per l'imballaggio alimentare e mira alla ricerca di plastiche che siano contemporaneamente biodegradabili e in grado di competere con le tradizionali plastiche sintetiche.

Il progetto prevede più fasi, ognuna delle quali focalizzata sullo studio e sulla produzione di biopolimeri derivati da differenti risorse rinnovabili, come il poli(acido lattico) (PLA), i poli(idrossialcanoati) (PHAs) e l'amido plastificato (TPS).

In questa tesi ci si è concentrati sulla realizzazione di un materiale plastico a partire dall'amido nativo.

I polimeri a base di amido, essendo quest'ultimo dopo opportuni trattamenti un materiale termoplastico, hanno il vantaggio di poter essere sottoposti alle normali tecniche di

produzione utilizzate per i materiali polimerici. Allo stesso tempo, purtroppo, presentano alcuni limiti, di cui i principali sono:

1. elevata permeabilità all'acqua che porta al verificarsi di fenomeni di rigonfiamento;
2. elevata velocità di degradazione ad opera di batteri;
3. insoddisfacenti proprietà meccaniche e di processabilità.

Questi problemi potrebbero essere superati attuando processi o trattamenti particolari, come per esempio l'estrusione reattiva o l'applicazione di strati idrofobici sulla superficie, ma i prodotti ottenuti con queste tecniche risultano piuttosto costosi e non ancora soddisfacenti dal punto di vista delle proprietà.

L'impiego di opportune nanocariche sembra promettente nell'offrire la possibilità di superare tali aspetti negativi senza aumentare troppo il costo finale del prodotto⁽³⁾.

La combinazione di polimero biodegradabile e di nanoparticelle derivate dalle argille porta alla realizzazione di un materiale ingegneristico avente proprietà migliorate rispetto ai semplici TPS.

Si ha infatti un aumento delle proprietà meccaniche, come il modulo di Young, delle proprietà termiche e delle proprietà di barriera ai gas e ai vapori, ma anche la diminuzione dei fenomeni di rigonfiamento in acqua⁽⁴⁻⁵⁾.

Per avere dei buoni risultati, però, è necessario che le particelle inorganiche siano ben distribuite e disperse nella matrice polimerica; maggiore è l'interazione tra le due specie, migliori saranno le proprietà meccaniche e di barriera del sistema nanocomposito prodotto.

Il potenziamento delle proprietà del polimero, infatti, sembra sia correlato alla elevatissima area interfacciale esistente tra nanoparticelle e matrice.

Il lavoro svolto e riportato in questa tesi ha quindi come obiettivo quello di studiare sistemi nanocompositi in cui la carica inorganica sia ben distribuita e dispersa all'interno della matrice polimerica in modo da aumentare la superficie di contatto tra le due fasi, evidenziando l'effetto di altri additivi e le condizioni di preparazione.

Capitolo 1

Stato dell'arte

In questo capitolo si è inserito il progetto in un contesto di ricerca più ampio, che ha come obiettivo quello di trovare una risorsa rinnovabile alternativa al petrolio. Vengono inoltre descritti singolarmente i materiali utilizzati, soffermandosi su struttura, caratteristiche e proprietà. Ampio spazio è riservato all'analisi dei nanocompositi, alla matrice e alla nanocarica di cui sono costituiti, e ai più recenti risultati raggiunti nel campo delle nanotecnologie.

1.1 Biopolimeri

In seguito all'aumento di numerosi problemi ambientali e alla progressiva diminuzione della disponibilità di petrolio, è cresciuto l'interesse verso i biopolimeri, ovvero polimeri ottenuti da risorse rinnovabili.

In generale, i biopolimeri si possono classificare in tre categorie: i polimeri naturali (amido, proteine e cellulosa), i polimeri sintetici derivati da monomeri naturali (poli(acido lattico), PLA), i polimeri da fermentazione microbica (poli(-idrossi-butirato), PHB, e poli(-idrossialcanoati), PHAs).

Le bioplastiche sono nella maggior parte dei casi compostabili ⁽¹⁾, possono cioè essere riciclate attraverso il recupero organico e utilizzate poi come fertilizzanti.

Secondo la norma europea EN 13432 (e la corrispondente italiana UNI EN 13432), un materiale plastico è definito compostabile se presenta tutte le seguenti caratteristiche:

- biodegradabilità, proprietà per cui almeno uno stadio del processo di degradazione è dovuto all'azione di microorganismi;
- disintegrabilità, ovvero la possibilità di essere frammentato fino a dimensioni tali da essere invisibile nel compost finale;
- assenza di effetti negativi sul processo di compostaggio;
- concentrazioni di metalli pesanti assenti o entro i limiti stabiliti dalla norma stessa.

1.1.1 Polimeri termoplastici a base di amido

Tra i polimeri naturali sono importanti i polimeri termoplastici a base di amido, detti anche TPS. Sono sostanze termoplastiche omogenee ottenute dall'amido puro mediante una prima miscelazione con un solvente, che avrà la funzione di plastificante (molto spesso acqua e/o glicerolo), ed un successivo processo combinato di miscelazione e riscaldamento.

Durante questo trattamento di destrutturazione, i grani semicristallini dell'amido subiscono una trasformazione termomeccanica che porta alla formazione di un materiale polimerico amorfo e omogeneo.

I TPS sono attualmente poco utilizzabili in molte applicazioni a causa di alcuni loro limiti, i maggiori dei quali sono:

- elevata sensibilità all'acqua ⁽⁶⁾;
- scarse proprietà meccaniche ⁽⁶⁾;
- bassa processabilità.

Per ottenere un prodotto di accettabile qualità, risultano quindi necessari trattamenti o processi successivi che migliorino questi aspetti e che, contemporaneamente, non gravino sull'aspetto economico. L'applicazione delle nanotecnologie in questo campo sembra soddisfare entrambe queste esigenze ⁽⁷⁾.

La formazione di nanocompositi, combinando questi polimeri biodegradabili con particelle nanometriche di silicati stratificati, porta infatti a migliorare non solo le proprietà meccaniche e di barriera, ma anche quelle termiche ed elettriche senza incidere eccessivamente sul costo totale ⁽⁸⁾.

1.2 Amido

L'amido è un polisaccaride prodotto dalla maggior parte delle piante ed utilizzato come riserva energetica nelle cellule vegetali. Esso è immagazzinato in forma di granuli, aventi un diametro compreso tra 2 – 100 μm , ognuno dei quali è chimicamente e fisicamente eterogeneo. Al suo interno, infatti, sono presenti due tipi di polisaccaridi, l'amilosio e l'amilopectina, e si possono individuare sia regioni amorfe che cristalline.

L'amilosio e l'amilopectina sono entrambi polisaccaridi, ma si differenziano per la loro struttura. L'amilosio presenta una struttura lineare (*Figura 1.1*), dove le singole unità sono legate tra loro mediante il legame α -1,4.

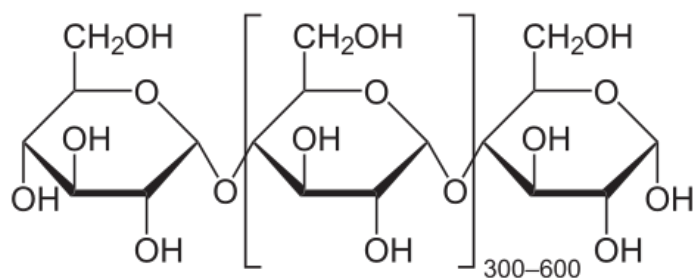


Fig.1.1 : struttura chimica dell'amilosio

La struttura lineare fa sì che il comportamento dell'amilosio sia simile a quello dei più comuni polimeri sintetici. Il peso molecolare di questo particolare polisaccaride varia a seconda della risorsa da cui l'amido viene prelevato e dalle condizioni di processo utilizzate in fase di estrazione. È in genere compreso tra 10^5 e 10^6 .

L'amilopectina (*Figura 1.2*), invece, è caratterizzata da una struttura ramificata costituita da piccole catene lineari, uguali a quelle dell'amilosio, a cui si allacciano le ramificazioni tramite legami di tipo α -1,6.

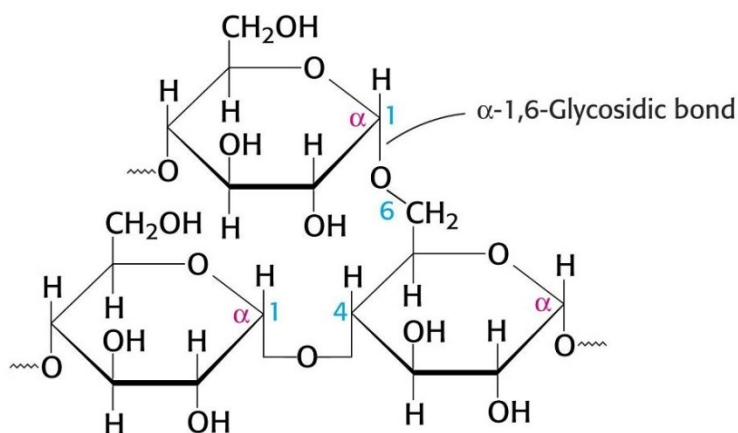


Fig. 1.2 : struttura chimica dell'amilopectina

Le grandi dimensioni dell'amilopectina (il suo peso molecolare oscilla tra 10^7 e 10^9) e le sue ramificazioni riducono la mobilità delle catene impedendo che esse si orientino e si avvicinino in modo tale da formare legami ad idrogeno sempre più forti.

Il rapporto tra amilosio e amilopectina, che dipende dall'origine dell'amido e da come questo è stato estratto, è importante perché, al variare di quest'ultimo, corrispondono nei materiali differenti caratteristiche e proprietà.

La maggior parte degli amidi sono semicristallini e il grado di cristallinità varia tra il 20% e il 45%. A formare la struttura ordinata sono per lo più le ramificazioni dell'amilopectina che si dispongono nella tipica conformazione a doppia elica, lunga circa 5 nm⁽⁹⁾.

Si possono individuare tre tipi di cristallinità che variano a seconda del tipo di amido; il tipo-A è caratteristico dell'amido ricavato da cereali, il tipo-B tipico di amidi estratti da tuberi o ricchi di amilosio e il tipo-C è una struttura intermedia tra la A e la B⁽⁶⁾.

I grani di amido non sono solubili in acqua, ma possono assorbirla e, di conseguenza, presentare fenomeni di rigonfiamento.

Tutti i materiali a base di amido, durante il riscaldamento, presentano una transizione di fase che comprende vari fenomeni quali: rigonfiamento, gelatizzazione, fusione, cristallizzazione, decomposizione.

La gelatizzazione consiste nel rigonfiamento dei grani di amido da parte dell'acqua, che deve però essere presente in quantità sufficiente durante il riscaldamento. Il fenomeno della gelatizzazione determina il passaggio da una struttura ordinata e in parte cristallina ad una struttura disordinata con le caratteristiche di un gel.

La temperatura di gelificazione varia a seconda del tipo di pianta o tubero da cui è stato ricavato l'amido ed è compresa tra i 50 e 70°C.

Si è dimostrato che la completa gelatizzazione dell'amido richiede circa il 70% di acqua, percentuale che diminuisce se il riscaldamento avviene in contemporanea all'applicazione di sforzi di taglio. Questi, di conseguenza, favoriscono ed accentuano il processo⁽¹⁰⁾.

Durante il raffreddamento successivo alla gelatizzazione, si verifica il riarrangiamento delle molecole che porta all'ottenimento di uno stato più ordinato (o addirittura cristallino) rispetto allo stato iniziale amorfo da cui si parte. Tutti i cambiamenti che generano questa situazione vengono indicati con il termine retrogradazione.

Nella plastiche a base di amido, il processo della retrogradazione è da evitare perché modifica significativamente le proprietà meccaniche⁽¹¹⁾.

1.3 Nanocompositi a matrice polimerica

I nanocompositi sono una particolare classe di compositi in cui la carica dispersa all'interno della matrice polimerica presenta almeno una dimensione nanometrica ($1 \div 100$ nm).

A seconda di quante sono le dimensioni nanometriche della carica, possiamo individuare tre classi di particelle per cui si parla rispettivamente di:

- particelle isodimensionali se tutte e tre le dimensioni sono nanometriche;
- struttura allungata se due dimensioni sono nanometriche;
- struttura stratificata se solo una dimensione è nanometrica.

1.3.1 Struttura dei silicati lamellari

Tra tutte le nanocariche che possono essere utilizzate quelle ottenute a partire da argille naturali sono molto rilevanti perché caratterizzate da una struttura multistrato ordinata. Questa è infatti costituita da una sovrapposizione di lamelle, ognuna delle quali ha uno spessore nanometrico mentre larghezza e lunghezza sono dell'ordine del decimo di micron.

Questa struttura fa sì che i materiali argillosi possiedano un'elevatissima area superficiale⁽⁴⁾, caratteristica importante nel potenziamento delle proprietà del nanocomposito perché significa aumentare notevolmente l'area su cui è possibile creare legami tra le due fasi.

Le nanocariche lamellari più spesso utilizzate per la realizzazione di nanocompositi appartengono alla famiglia dei cosiddetti 2:1 fillosilicati, a cui appartiene anche la montmorillonite (MMT).

Il reticolo cristallino della MMT, caratteristico anche degli altri elementi appartenenti a tale classe, è rappresentato in *Figura 1.3*. Esso è costituito da uno strato ottaedrico centrale di allumina o magnesio combinato con due strati esterni tetraedrici di silice; ciascun strato è sistemato in modo tale che gli ioni ossigeno appartengano sia all'allumina che agli strati silicei.

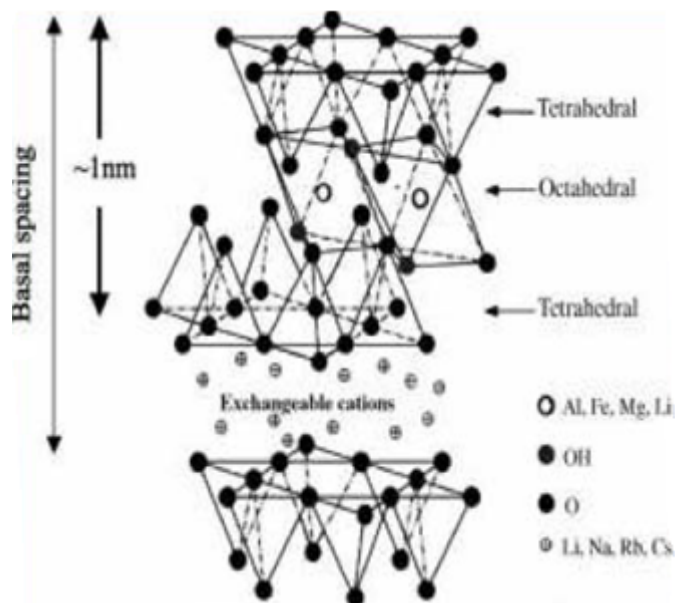


Fig. 1.3. Struttura di un fillosilicato 2:1.

La struttura sopra descritta individua una singola lamella di spessore nanometrico, distanziata dalle altre da una zona detta interstrato o spazio interlamellare. Qui possono essere presenti ioni, spesso cationi alcalini o alcalino-terrosi, necessari a controbilanciare

la carica negativa superficiale dovuta alle possibili sostituzioni dell' Al^{3+} con metalli bivalenti, come Fe^{2+} o Mg^{2+} .

Gli ioni interlamellari, capaci di legarsi alle molecole di acqua, rendono la carica idrofila e determinano una minore compatibilità con i materiali organici.

I cationi, però, possono essere facilmente scambiabili con altre specie chimiche grazie al fatto che le forze d'interazione nella zona interlamellare sono relativamente deboli. La possibilità di introdurre composti organici viene molto spesso sfruttata per modificare la carica in modo da renderla più compatibile con il polimero organico con cui è in contatto.

Vi è però un limite alla quantità di cationi che possono essere sostituiti. Per ogni fillosilicato si ha una relativa capacità di scambio ionico, CEC, che rappresenta il numero massimo di cationi interscambiabili ogni 100 gr. di materiale.

1.3.2 Struttura e produzione dei nanocompositi

La struttura dei nanocompositi è diversa a seconda dei componenti utilizzati (silicato, eventuale catione organico, matrice polimerica) e del loro grado di interazione. Si possono individuare tre tipi di strutture (Figura 1.4), caratterizzate da una sempre più crescente interazione tra matrice e rinforzo.

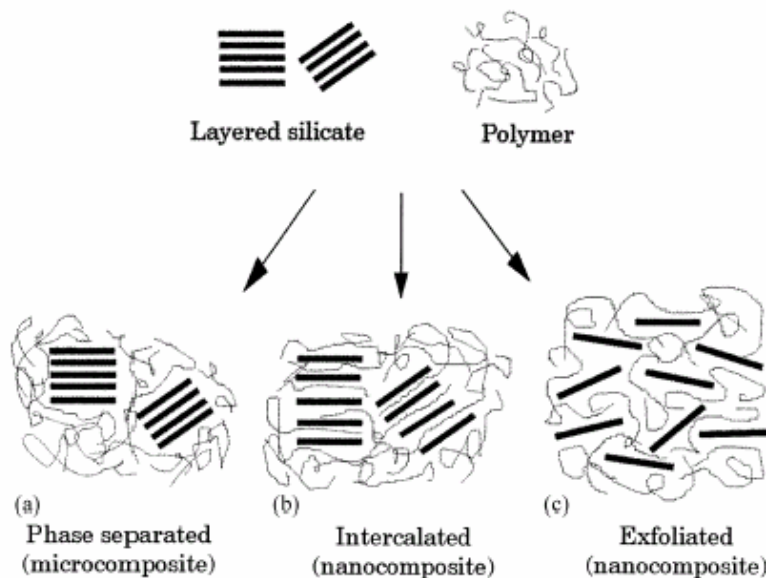


Fig 1.4. Schema di differenti tipi di compositi a seconda delle diverse interazioni tra polimero e fillosilicati. (a) Microcomposito a fasi separate; (b) nanocomposito intercalato; (c) nanocomposito esfoliato.

Se il polimero non è in grado di interagire con il silicato intercalandosi tra gli strati, si ottiene il cosiddetto microcomposito. In esso le due fasi, quella organica e quella

inorganica, continuano a rimanere separate e le proprietà non risultano potenziate rispetto a quelle dei microcompositi tradizionali.

Se invece il polimero è in grado di intercalare la nanocarica, si ottiene il nanocomposito che, a sua volta, si può distinguere in intercalato od esfoliato. Nella struttura intercalata, una o più catene di polimero si inseriscono tra gli strati del silicato che però mantiene comunque una struttura multistrato ordinata, caratterizzata dall'alternanza di strati polimerici ed inorganici.

Si parla invece di struttura esfoliata quando gli strati del silicato sono completamente ed uniformemente dispersi nella matrice.

Ad influenzare il tipo di struttura che si ottiene è anche il metodo di preparazione del nanocomposito.

Quelli utilizzati sono principalmente tre:

1. intercalazione del polimero in soluzione: consiste in un processo a due stadi. Nella prima fase il polimero e l'argilla vengono mescolati separatamente in uno stesso solvente che, perciò, deve essere in grado di sciogliere il polimero e contemporaneamente di diffondere nell'argilla.
Nella seconda fase, le due soluzioni vengono miscelate e il polimero si adsorbe alle lamelle che, dopo l'evaporazione o la precipitazione del solvente, si riavvicinano intrappolando il polimero al loro interno e formando così una struttura multistrato ordinata.
2. intercalazione per polimerizzazione in situ: consiste nel mescolare il silicato con il monomero (o una soluzione di esso) in modo tale che quest'ultimo penetri nello spazio interlamellare. Successivamente viene attivata la polimerizzazione mediante apporto di calore o tramite l'introduzione di un opportuno iniziatore, cosicché il polimero in crescita si trova già nell'interstrato.
3. sintesi nel fuso: è una tecnica che consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso. Il polimero termoplastico infatti viene portato ad una temperatura superiore a quella di transizione vetrosa e, una volta raggiunta la fusione, vengono aggiunte le particelle di argilla. Molto spesso, il riscaldamento del polimero è accompagnato dall'applicazione di sforzi di taglio.

Il fatto che non sia previsto l'utilizzo di solventi porta a vantaggi energetici ed ambientali.

Questo metodo di sintesi è molto interessante dal punto di vista industriale e si possono ottenere sia nanocompositi intercalati che esfoliati, sempre a patto che carica e polimero siano compatibili.

A seconda del tipo di tecnica utilizzata, si ottengono nanocompositi aventi proprietà e caratteristiche differenti. Quella per cui si raggiungono le migliori caratteristiche è, secondo Kojima e suoi collaboratori⁽¹²⁾ la polimerizzazione in situ perché permette una maggiore dispersione della carica.

Per questi stessi autori, la presenza omogenea della carica, anche in percentuali poco rilevanti, porta al miglioramento di proprietà meccaniche (resistenza a trazione e modulo elastico), termiche e antifiamma, di resistenza chimica (resistenza ad agenti chimici, permeabilità a gas e vapori), di riciclo e ottiche (aumento della trasparenza) rispetto ai polimeri puri o ai compositi tradizionali. Questo è stato dimostrato per la prima volta nei laboratori di ricerca della Toyota per nanocompositi Nylon - argilla.

Le proprietà e le caratteristiche di un nanocomposito dipendono quindi dalla compatibilità tra matrice e carica, dalla percentuale e dal grado di esfoliazione della carica stessa, dal metodo di sintesi e dalla struttura stessa del nanocomposito^(6,13).

In particolare, il grado di esfoliazione e la quantità di carica introdotta modulano le proprietà meccaniche, per le quali si riscontra un miglioramento all'aumentare del livello di omogeneità di nanocaricamento nella matrice.

In conclusione, fin dalle prime ricerche e sperimentazioni, si è osservato che i nanocompositi presentano numerosi vantaggi rispetto ai normali polimeri e questo ha fatto sì che essi acquistassero sempre più importanza nel panorama scientifico internazionale.

Capitolo 2

Parte sperimentale

L'attività sperimentale si è concentrata sia sulla preparazione di sistemi nanocompositi a base di amido nativo che sulla caratterizzazione dei materiali ottenuti.

L'amido termoplastico, ottenuto dalla miscelazione e dal riscaldamento di amido, acqua e glicerolo, costituisce la matrice polimerica le cui caratteristiche vengono modificate in base al tipo e alla quantità di carica aggiunta.

La tecnica impiegata per la produzione dei nanocompositi è la solution casting; questa permette di ottenere un film polimerico a partire da una soluzione del polimero in un solvente.

Come ultima fase si è svolto un lavoro di caratterizzazione. Ciascun campione, infatti, è stato sottoposto ad un'analisi di spettroscopia infrarossa per valutare le interazioni tra i componenti del nanocomposito, ad analisi di calorimetria a scansione differenziale per caratterizzarne il comportamento termico e a misure di diffrattometria ai raggi X per studiare la dispersione della carica nella matrice polimerica.

2.1 Materiali utilizzati

L'amido nativo utilizzato è estratto dalla patata ed è stato fornito da Avebe. Si presenta come polvere bianca ed è adoperato nella produzione di materiali adesivi.

Degli altri materiali adoperati si elencano le caratteristiche tecniche fornite dalle aziende produttrici.

Plasticante	Glicerolo, 99.6%
Produttore	Acros
Formula molecolare	$C_3H_8O_3$
Peso molecolare	92.09 u.m.a.
Densità	1.261 g/cm ³
Punto di ebollizione	290°C
Punto di fusione	18°C
Solubilità in acqua (20°C)	>500 g/L

Tab. 2.1 : dati da scheda tecnica del glicerolo.

Nanocarica	Dellite LVF
Produttore	Laviosa Chimica Livorno
Ione interlamellare	Na ⁺
Aspetto	Polvere bianca
Punto di fusione	1000-1250 °C
Densità in bulk	0,9 – 1,0 g/ml
PH (sol. 5%)	8 -11

Tab. 2.2 : dati da scheda tecnica della Dellite LVF.

Nanocarica	Cloisite 30B
Produttore	Southern Clay Products
Ione interlamellare	MT2EtOH ⁺ (metil diidrossietil di sego ammonio quaternario)
Distanza interlamellare	18.5 Å
Aspetto	Polvere biancastra
Granulometria	2 – 13 µm
Densità in bulk	1.98 g/cc

Tab. 2.3 : dati da scheda tecnica della Cloisite 30B.

2.2 Preparazione dei materiali

Per individuare il metodo di preparazione da seguire durante la sperimentazione è stato necessario valutare le diverse procedure descritte in letteratura.

In particolare, visto che la tecnica utilizzata è la solution casting, si è fatto riferimento a due articoli rispettivamente di Majdzadeh-Ardakani K. et al.⁽¹³⁾ e di Pandey J.K., R. P. Singh⁽¹⁴⁾.

I metodi descritti, così come i parametri di processo, sono differenti.

Nel primo vengono individuate tre fasi:

1. produzione dell'amido plastificato;
2. dispersione della carica in acqua distillata;
3. miscelazione delle due soluzioni.

Nella prima fase l'amido viene disperso in acqua distillata con l'aggiunta di una determinata quantità di glicerolo che varia a seconda della prova. La sospensione, sottoposta ad una continua agitazione meccanica, viene riscaldata a 70°C per 1h.

La sospensione di carica ed acqua, obiettivo della seconda fase, si ottiene semplicemente unendo i due componenti.

Ma, perché la dispersione della carica risulti omogenea, vengono individuati nell'articolo tre possibili metodi di miscelazione:

- agitazione meccanica per 1h;
- sonicazione a 20 kHz per 1h;
- agitazione meccanica per 30 min seguita dalla sonicazione per 30 min.

La sospensione della carica viene poi aggiunta alla soluzione acquosa di amido e glicerolo e si continua la miscelazione a 70°C per 10 min.

Il composto, dopo essere stato privato dei gas, viene nuovamente riscaldato alla stessa temperatura per altri 30 min e, successivamente, essiccato in stufa a 45°C per 24h.

Anche nel secondo articolo la carica viene aggiunta sotto forma di dispersione acquosa, ma l'attenzione è focalizzata sulle possibili sequenze di aggiunta degli elementi piuttosto che sul procedimento. Sono messi a confronto infatti i nanocompositi ottenuti seguendo lo stesso metodo, ma variando l'ordine di miscelazione dell'amido, del glicerolo e della dispersione acquosa della carica. L'articolo individua 4 sequenze d'introduzione:

1. (amido, acqua e glicerolo) + (carica);
2. (amido, acqua e carica) + (glicerolo);
3. (amido, acqua, glicerolo e carica);
4. (glicerolo e carica) + (amido).

In base ai risultati da loro ottenuti, l'esfoliazione della nanocarica si dimostra migliore nel secondo caso, cioè quando il plastificante viene aggiunto per ultimo.

Nella sperimentazione, si sono preparati i nanocompositi aggiungendo all'amido, all'acqua e al glicerolo la carica; in una prova di confronto, invece, il glicerolo è stato introdotto dopo aver miscelato amido, acqua e carica.

Per ciascuna sequenza è stato necessario individuare un preciso metodo di preparazione.

1. Primo metodo:
 - miscelazione e riscaldamento a 90°C per 1h dell'amido, acqua e glicerolo;
 - dispersione in acqua della carica mediante 1h di agitazione meccanica e 10 min di sonicazione;
 - aggiunta della dispersione alla soluzione acquosa di amido;
 - miscelazione e riscaldamento del composito a 90°C per 30 min;
 - essiccazione in stufa a 45°C per 24h.

2. Secondo metodo:

- dispersione dell'amido in acqua mediante agitazione meccanica per 30 min;
- dispersione della carica in acqua mediante 1h di agitazione meccanica e 10 min di sonicazione;
- miscelazione delle due dispersioni e riscaldamento a 90°C per 30 min;
- aggiunta del glicerolo;
- miscelazione e riscaldamento del composto a 90°C per 1h;
- essiccazione in stufa a 45°C per 24h.

La miscelazione e il contemporaneo riscaldamento del composto sono possibili mediante l'utilizzo di una piastra magnetica termo-riscaldante sulla quale viene posizionato un bagno di olio di silicone. Quest'ultimo viene utilizzato per rendere più omogeneo il riscaldamento del beaker in cui sono contenuti i reagenti.

La temperatura del bagno è mantenuta al valore desiderato mediante impiego di un vertex.

In *Figura 2.1* è rappresentato il sistema di riscaldamento e miscelazione utilizzato in laboratorio.



Fig 2.1 : piastra magnetica termo-riscaldata e beaker immerso nel bagno di olio di silicone.

2.3 Materiali preparati

La prima fase della sperimentazione si è concentrata sull'individuazione delle quantità ottimali di amido, acqua e glicerolo per la produzione dell'amido plastificato. In tutte le prove si è seguito il metodo 1 di pag. 14, senza però considerare la carica.

In *Tabella 2.4* si riportano le formulazioni relative ai campioni prodotti.

Numero prova	Amido		Glicerolo		H ₂ O	
	%	g	%	g	%	ml
1	100	2,00	25	0,50	1500	30
2	100	2,00	50	1,00	1500	30
3	100	2,00	25	0,50	2500	50

Tab. 2.4 : TPS prodotti per miscelazione e riscaldamento di amido, acqua e glicerolo.

In *Tabella 2.5* si elencano le prove effettuate aggiungendo alla miscela di amido, acqua e glicerolo la quantità di acqua che sarà poi necessaria per la dispersione della carica.

Questo è stato fatto per valutare gli effetti della successiva aggiunta di acqua alla soluzione di amido, glicerolo ed acqua.

Numero prova	Amido		Glicerolo		H ₂ O		Seconda aggiunta H ₂ O	
	%	g	%	g	%	ml	%	ml
4	100	2,00	25	0,50	1500	30	1000	20
5	100	2,00	50	1,00	1500	30	1000	20

Tab. 2.5 : TPS prodotti per miscelazione e riscaldamento di amido, acqua e glicerolo con successiva aggiunta di acqua.

Sulla base della qualità dei film ottenuti sono stati individuati come metodi di preparazione più idonei quelli dei campioni 2 e 5.

I film polimerici ottenuti da queste due prove risultano infatti omogenei e flessibili, a differenza del campione 4 che presenta una parte rigida ed una flessibile.

Dal confronto con il campione 2, la successiva aggiunta di acqua nel campione 5 non incide sull'omogeneità del film polimerico, ma piuttosto sulla sua flessibilità, aumentandola.

Per la successiva preparazione dei nanocompositi, quindi, si è scelto di utilizzare la formulazione base del campione 5.

A differenza delle prove precedenti, però, nei 20 ml di acqua viene dispersa una percentuale di carica differente per ciascun campione.

Per la produzione dei nanocompositi si sono messi a confronto i due tipi di cariche che si avevano a disposizione.

L'uso della cloisite 30B è stato impiegato per la produzione di un film nanocaricato ma poi abbandonato perché questo tipo di argilla non si disperde omogeneamente in acqua, né a seguito dell'agitazione magnetica né a seguito della sonicazione.

Questo si è infatti tradotto nella presenza di piccoli agglomerati visibili anche ad occhio nudo nel film.

Si riportano in *Tabella 2.6* le formulazioni relative ai nanocompositi ottenuti seguendo il metodo di preparazione 1 di pag. 14 ed introducendo differenti percentuali di Dellite LVF (5, 7 e 10% in peso rispetto all'amido nativo).

Numero prova	Amido		Glicerolo		H ₂ O		Dellite LVF		H ₂ O	
	%	g	%	g	%	ml	%	g	%	ml
6	100	2,00	50	1,00	1500	30	5	0,1	1000	20
7	100	2,00	50	1,00	1500	30	7	0,14	1000	20
8	100	2,00	50	1,00	1500	30	10	0,2	1000	20

Tab. 2.6 : campioni di nanocompositi usando differenti percentuali di Dellite LVF.

Un'ultima prova è stata realizzata seguendo il metodo di preparazione 2 di pag. 15. Si riporta in *Tabella 2.7* la formulazione del campione preparato aggiungendo dapprima la Dellite LVF alla miscela di amido ed acqua e di seguito il glicerolo.

Numero prova	Amido		H ₂ O		Dellite LVF		H ₂ O		Glicerolo	
	%	G	%	ml	%	g	%	ml	%	g
9	100	2,00	1500	30	5	0,1	1000	20	50	1,00

Tab. 2.7 : campione preparato aggiungendo il glicerolo alla miscela di amido, acqua e glicerolo.

Per ciascuno di questi campioni è stato realizzato un film mediante impiego di una pressa a piatti paralleli ed è stata effettuata una caratterizzazione mediante spettroscopia IR, un'analisi termica di calorimetria a scansione differenziale (DSC) ed un'analisi di diffrazione ai raggi X (WAXRD).

2.4 Strumenti e tipi di analisi per la caratterizzazione

2.4.1 Pressa

Mediante impiego di una pressa a piatti paralleli sono stati realizzati dei film sottili per ciascun campione preparato. Di seguito si riportano le caratteristiche tecniche dello strumento.

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

La pressa è costituita da due piastre: una superiore fissa ed una inferiore mobile. Quest'ultima viene schiacciata verso la prima con una forza regolabile tramite una valvola di controllo del pistone idraulico.

Entrambe le piastre sono riscaldate mediante resistenze elettriche e raffreddate mediante un flusso di acqua proveniente dalla linea di alimentazione del laboratorio.

Il materiale, precedentemente ridotto in piccoli pezzi, viene posto al centro tra le due piastre, protette entrambe da due film di propilene.

La pressatura si esegue con i seguenti parametri di lavoro:

- ✓ riscaldamento a 120°C e compressione a 20 bar per un tempo di 2 minuti;
- ✓ raffreddamento fino a 35°C, sempre a 20 bar, per un tempo di 10 minuti.

I film così ottenuti non sono stati utilizzati come provini per alcun tipo di caratterizzazione, ma sono serviti piuttosto ad osservare come il campione ottenuto per solution casting risponde alla pressatura.

Tale prova di pressofusione è stata utile per avere indicazioni sul comportamento del campione ad un eventuale successivo processo di termoformatura.



Fig. 2.2 : Pressa Collin 200 E.

2.4.2 Spettroscopia infrarossa

L'analisi spettroscopica dei campioni è stata effettuata mediante lo spettrometro FT-IR della Perkin Elmer rappresentato in *Figura 2.3*.

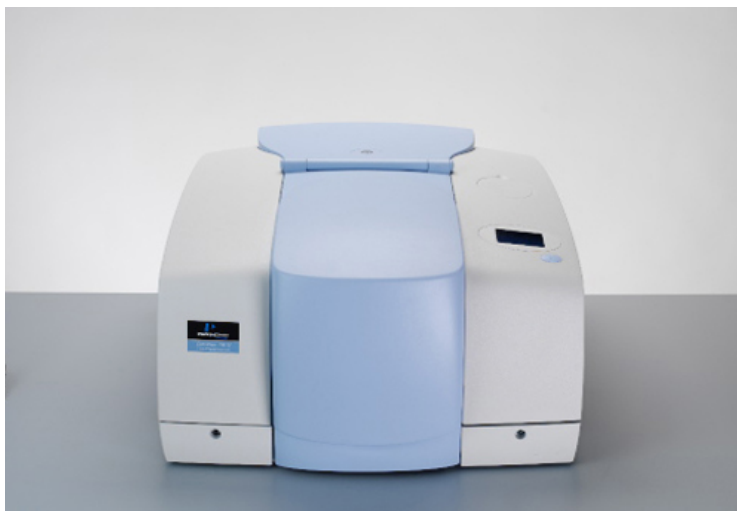


Fig. 2.3 : *Spettrometro Perkin Elmer.*

L'esame è stato realizzato in modalità riflettanza totale (ATR-IR). Per lavorare in modalità ATR è stato necessario utilizzare un particolare accessorio, l'Universal ATR Sampling Accessory della Perkin Elmer, rappresentato in *Figura 2.4*.



Fig. 2.4 : *Universal ATR Sampling Accessory della Perkin Elmer.*

Il campione viene posizionato in modo tale che la parte da analizzare sia esattamente sopra il cristallo ATR, caratterizzato da un elevato indice di rifrazione.

Lo stretto contatto tra le due superfici è assicurato dalla possibilità di regolare la pressione con cui il campione viene schiacciato. L'aderenza ottimale tra le due superfici permette di ricavare spettri di ottima qualità e riproducibili.

In un tipico spettro infrarosso in ascissa si hanno i valori delle lunghezze d'onda caratteristiche della radiazione infrarossa incidente e in ordinata la percentuale di trasmittanza.

Ciascun picco presente nello spettro rappresenta l'assorbimento di una specifica quantità di radiazione incidente da parte di una determinata molecola del campione. La corrispondenza tra molecola e lunghezza d'onda assorbita è dovuta al fatto che a ciascun legame è associato un moto vibrazionale contraddistinto da una particolare frequenza che è la sola ad essere assorbita.

L'analisi IR, quindi, permette di ricavare informazioni riguardo ai legami chimici e ai gruppi funzionali presenti nel campione.

Da questi dati, nel caso di materiali nanocompositi, si possono estrarre indicazioni sul grado di interazione tra nanocarica e matrice in ciascun campione di cui si è determinato lo spettro di assorbimento.

Ciascun campione è stato schiacciato sul cristallo con la stessa pressione e per ogni analisi sono state effettuate 120 scansioni.

Gli spettri sono stati elaborati eseguendo delle correzioni automatiche sulla linea di base e applicando uno smoothing alla curva. E' stata inoltre effettuata una correzione ATR, che permette di correggere il non perfetto contatto tra il campione e il cristallo; si è attribuito a questo fattore il valore 1.

2.4.3 Diffrattometria a raggi X ad alto angolo (WAXRD)

L'analisi WAXRD consente di ricavare informazioni riguardo l'entità della dispersione delle lamelle del silicato all'interno della matrice polimerica.

Gli spettri di diffrazione dei singoli campioni sono stati ottenuti utilizzando un Bruker AXS D8 Advance, in dotazione all'Università di Padova, dipartimento di Ingegneria meccanica – settore materiali.

Da ciascun spettro è possibile ricavare la distanza interlamellare, d , tra gli strati di argilla applicando la legge di Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta,$$

dove θ è l'angolo d'incidenza (o di riflessione) del fascio di raggi X e λ è la lunghezza d'onda dei raggi X utilizzati (in questo caso, si è utilizzata la radiazione K_{α} del rame; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

2.4.4 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

L'esame delle caratteristiche e del comportamento termico di ciascun campione viene condotto utilizzando il modello Q2000 della TA Instruments (*Figura 2.5*).



Fig. 2.5 : Q2000 della TA Instruments.

La calorimetria a scansione differenziale si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra la capsula portacampione contenente il campione da esaminare e quella di riferimento, in genere vuota.

Le capsule portacampioni utilizzate sono fornite dalla TA Instruments.

Esse vengono posizionate all'interno della cella di riscaldamento (*Figura 2.6*) su due crogioli la cui temperatura è regolata dal programma di temperatura impostato che prevede due riscaldamenti intervallati da un raffreddamento.



Fig. 2.6 : trasporto del campione all'interno della cella.

Le prove sono state realizzate sotto flusso di azoto per evitare fenomeni ossidativi che potrebbero danneggiare i campioni durante il riscaldamento.

Prima di effettuare le analisi è però necessario eseguire la calibrazione dello strumento per la quale è stato usato come riferimento l'indio.

Per la calibrazione è stato impostato il seguente programma:

- range di temperatura: $-10^{\circ}\text{C} \div 200^{\circ}\text{C}$
- velocità di riscaldamento: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Per le analisi dei singoli campioni viene stabilito un programma che prevede 3 cicli:

1. Primo ciclo:

- Riscaldamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 200°C ;
- isoterma a 200°C per 2 min.

2. Secondo ciclo:

- Raffreddamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a -10°C ;
- Isoterma a -10°C per 2 min.

3. Terzo ciclo:

- Riscaldamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fino a 200°C ;
- Isoterma a 200°C per 2 min.

Di seguito verranno analizzati solo i primi cicli di ciascuna analisi perché in questi si osservano le differenze nel comportamento termico tra i vari campioni. Nel secondo e nel terzo ciclo non si riscontrano diversità in quanto la storia termica, costituita dal metodo di preparazione e dal primo riscaldamento, è la stessa per tutti i provini.

Capitolo 3

Risultati e osservazioni

3.1 Analisi WAXRD

In *Figura 3.1* sono stati riportati gli spettri di diffrazione relativi alla Dellite LVF e ai campioni contenenti la nanocarica pari al 5% (campione 6) e al 10% in peso (campione 8).

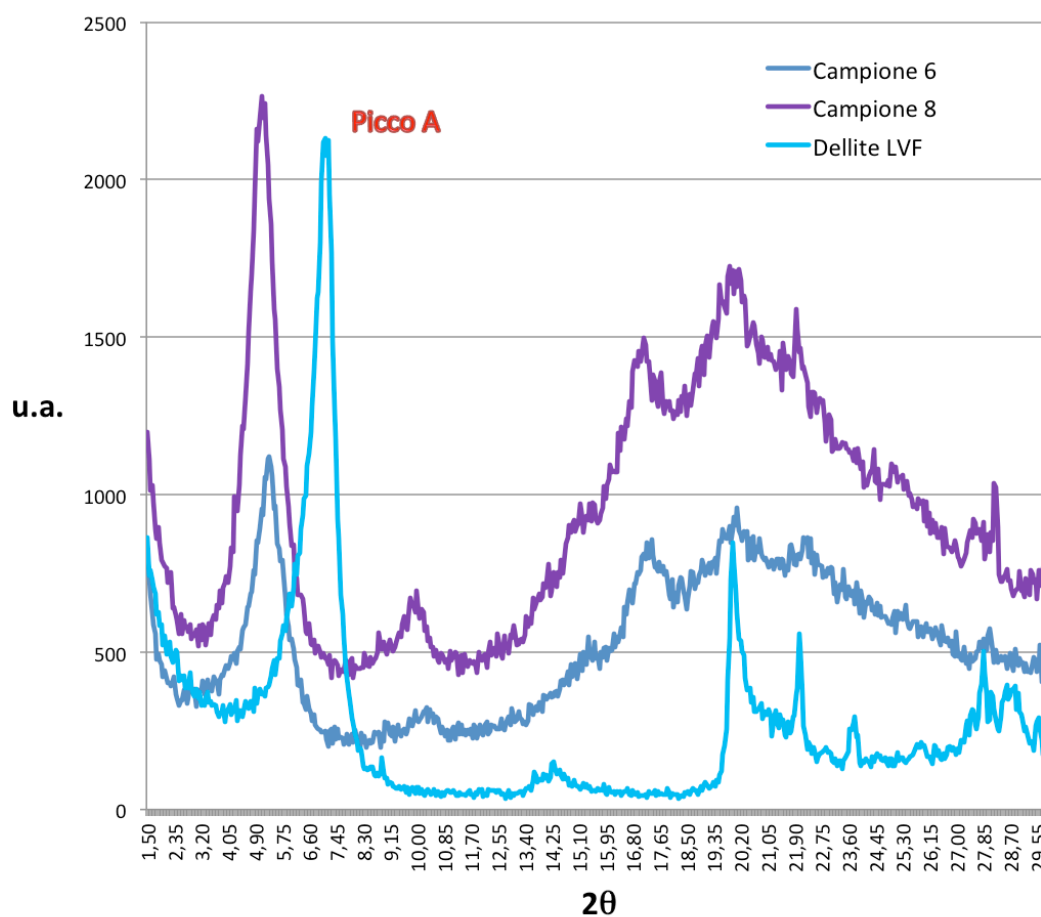


Fig. 3.1: *Diffattogrammi della carica e dei campioni 6 e 8, caratterizzati rispettivamente da 5 e 10% di nanocarica.*

Il diffattogramma della Dellite LVF presenta un picco a circa $2\theta = 7,0$ (picco A) che, mediante la legge di Bragg, permette di calcolare la distanza interlamellare caratteristica della carica e relativa ai piani 001.

Dalla legge di Bragg, infatti, si ha:

$$d_{001} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Per la Dellite LVF, allora, sostituendo ai parametri i dati ottenuti, la distanza tra i piani risulta essere pari a circa 12,4 Å.

Proprio per come è definita la distanza interlamellare nell'equazione precedente, ad una diminuzione dell'angolo θ corrisponde un aumento dello spazio interlamellare.

Lo spostamento del picco A verso angoli 2θ più piccoli negli spettri dei due nanocompositi indica quindi un aumento della distanza interlamellare che, in accordo con quanto affermano Yu L. e Chen L.⁽¹⁵⁾, si può attribuire all'intercalazione delle catene polimeriche nella struttura multistrato della carica.

In *Tabella 3.1* si riportano i valori della distanza interlamellare di ciascun campione espressa in Angstrom.

Tipo campione	2θ	d
		Å
Dellite LVF	7,10	12,4
Campione 6 (5%)	5,35	16,5
Campione 8 (10%)	5,10	17,3

Tab. 3.1: valori della distanza interlamellare.

In base ai dati ottenuti, l'aumento delle distanze interlamellari può essere attribuito all'intercalazione della matrice polimerica nello spazio interlamellare⁽¹⁵⁾, con formazione di un nanocomposito a struttura intercalata.

Il mancato raggiungimento di una struttura completamente esfoliata può essere dovuto al fatto che l'elevato numero di legami ad idrogeno tra le molecole di amido e quelle di glicerolo rendono difficoltoso il moto dell'intero aggregato e diminuiscono l'interazione tra la carica stessa e l'amido⁽¹⁴⁾.

3.2 Analisi infrarossa

In *Figura 3.2* si riporta lo spettro di assorbimento della Dellite LVF.

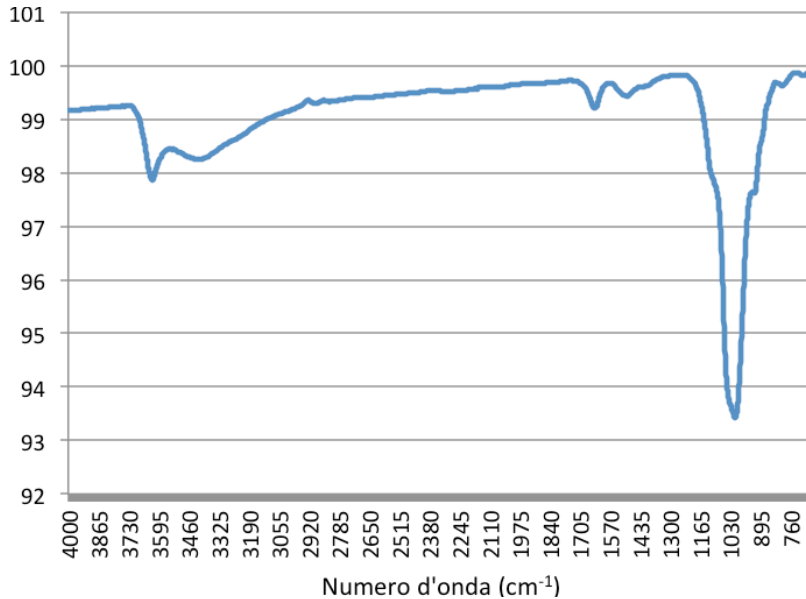


Fig. 3.2: spettro di assorbimento della Dellite LVF.

Nello spettro della Dellite LVF si osserva un segnale intorno ai 3620 cm^{-1} che risulta costituito da due picchi.

Riferendosi a quanto viene affermato da Liu H. et al. ⁽⁸⁾, il primo picco a 3627 cm^{-1} è attribuibile allo stretching del gruppo idrossilico libero sulla superficie della Dellite pura, mentre il secondo, compreso tra 3236 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} , è relativo allo stretching del legame $H - OH$ delle molecole d'acqua presenti nella zona interlamellare dell'argilla.

Il picco a 1633 cm^{-1} è attribuibile alla deformazione delle molecole di acqua nello spazio interlamellare, mentre quello a 1011 cm^{-1} è relativo allo stretching del legame $Si - O$.

In *Figura 3.3* si riportano gli spettri dell'amido nativo, estratto dalle patate, e dell'amido termoplastico, TPS.

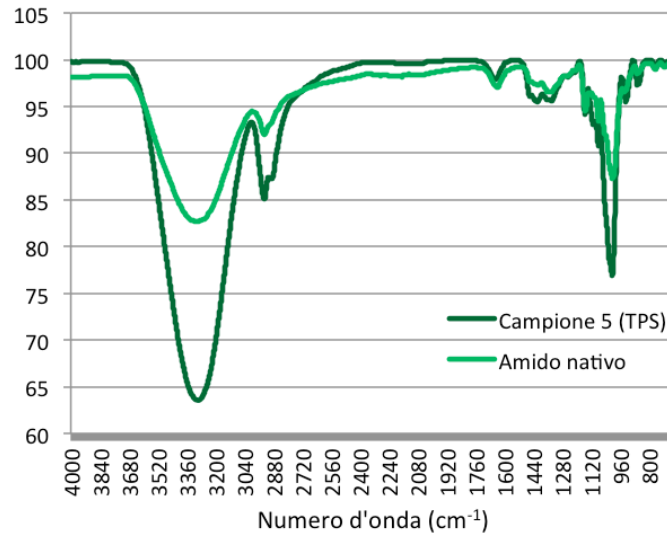


Fig. 3.3: spettri di assorbimento dell'amido nativo e dell'amido termoplastico.

Nell'amido nativo, in base alla letteratura scientifica^(16,17,18), il picco a 1152 cm^{-1} è attribuibile alle vibrazioni del legame $C - O - C$ che collega i diversi anelli della catena del polisaccaride ($C-O-C\ \alpha-1,4$), mentre a 1082 cm^{-1} si individua il picco attribuibile al legame $C - O - C$ presente all'interno degli anelli stessi. Il segnale relativo allo stretching del legame $C - OH$, la cui posizione in base alla letteratura dovrebbe essere attorno ai 1020 cm^{-1} , è presente come una spalla del segnale molto più intenso a 925 cm^{-1} , anche questo relativo al legame $C - O - C$ tra gli anelli dell'amido.

Con la plastificazione dell'amido, si ha la comparsa di un ulteriore picco, attorno a 1000 cm^{-1} , questo è in accordo con quanto osservato da altri autori⁽¹⁹⁾.

In *Figura 3.4* sono riportati gli spettri di tre campioni (denominati 6,7 e 8) caratterizzati da differenti percentuali di nanocarica introdotta (rispettivamente 5, 7 e 10% in peso). In questi campioni i segnali attribuibili alla nanocarica non sono visibili perché coperti dai picchi di assorbimento caratteristici dell'amido plastificato.

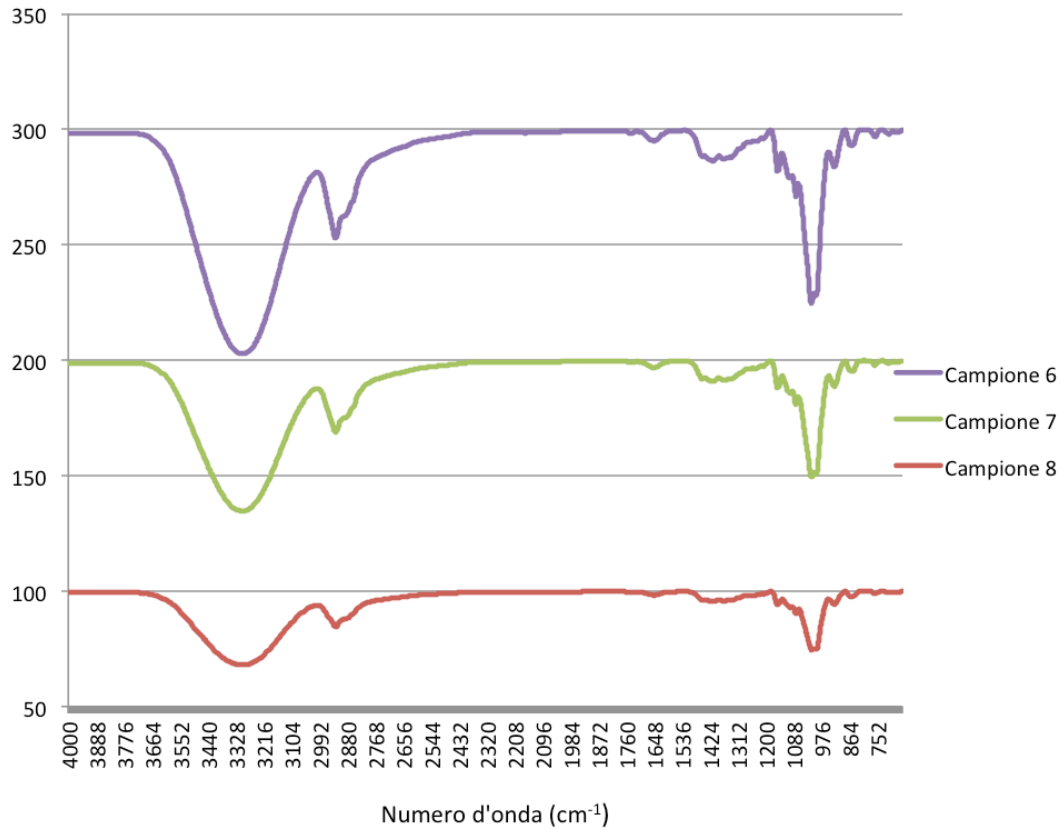


Fig. 3.4: *spettri di assorbimento di tre campioni caricati con percentuali diverse di Dellite LVF.*

In *Figura 3.5* si mettono a confronto gli spettri dell'amido termoplastico, campione 5, con quelli dei campioni 6, 7 e 8 caratterizzati da differenti percentuali di nanocarica, rispettivamente 5, 7 e 10%, limitando il grafico al range 1066 – 948 cm^{-1} .

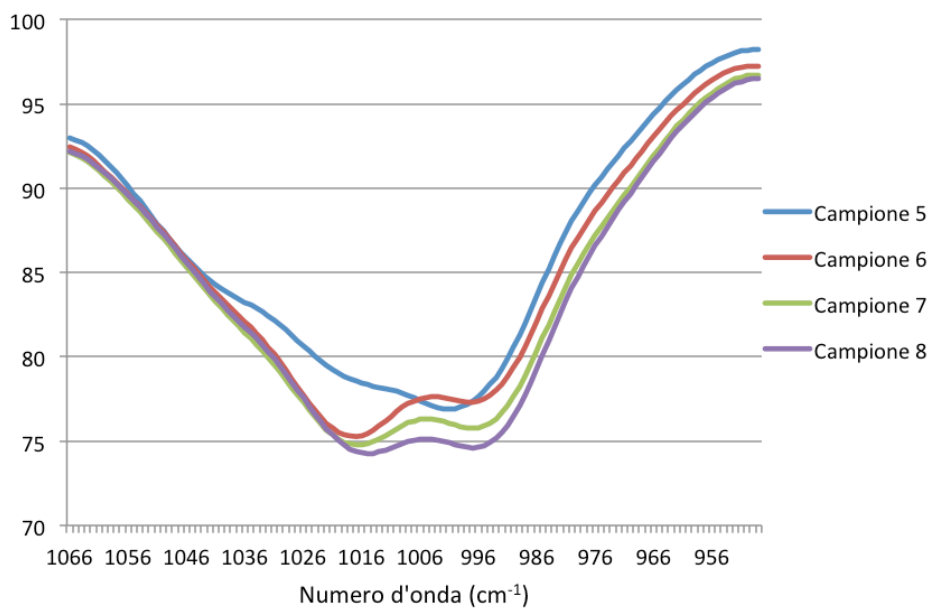


Fig. 3.5: *spettro dell'amido termoplastico(campione 5) a confronto con quelli di campioni caratterizzati da differenti percentuali di carica.*

Negli spettri dei nanocompositi si nota in questa zona la comparsa di un nuovo segnale nella zona 1014-1017 cm^{-1} che suggerisce la creazione di nuovi legami ad idrogeno tra le molecole di amido con i gruppi idrossilici attivi presenti sulla superficie della nanocarica. Questa ipotesi è in accordo con quanto già osservato in altri studi su nanocompositi a base di montmorillonite e amido plastificato^(8, 20, 21).

3.3 Analisi termica

Per ogni campione preparato in laboratorio è stata effettuata un'analisi DSC per caratterizzare i differenti comportamenti termici.

L'analisi sui campioni è stata effettuata su un intervallo di temperatura compreso tra -10 e 200°C.

Il range di temperatura è stato deciso a seguito di uno studio bibliografico da cui si sono ottenute informazioni riguardo le temperature caratteristiche dell'amido termoplastico.

La degradazione di quest'ultimo inizia secondo Schlemmer D. et al.⁽²²⁾ intorno a 294°C, mentre la temperatura di transizione vetrosa oscilla tra i 30 e i 90° C a seconda del contenuto di acqua presente nell'amido plastificato⁽²³⁾.

In base a quanto viene affermato da Yu L. e Christie G.⁽²³⁾ anche il fenomeno della gelatizzazione dipende dalla percentuale di acqua utilizzata; la temperatura di gelatizzazione per campioni con percentuali di acqua oltre il 30% si aggira intorno ai 70°C.

Per quanto riguarda i nanocompositi, invece, i dati ottenuti da Liu H. et al.⁽⁸⁾ indicano che la temperatura di transizione vetrosa oscilla tra i 40 e i 50°C al variare delle percentuali di carica e glicerolo, mentre la temperatura di fusione varia tra i 120 e i 130° C.

Oltre a fornire informazioni riguardo alle temperature caratteristiche del materiale, l'analisi DSC permette di conoscere l'entalpia associata alla transizione. L'integrale alla curva, infatti, è assimilabile all'entalpia del campione che, per quanto affermano Yu L. e Christie G.⁽²³⁾, è attribuibile in questo caso alla gelatizzazione dell'amido.

Dalle *Tabelle 2.4* e *2.5*, si può notare che i campioni 3 e 4 sono stati preparati introducendo i tre componenti nelle stesse proporzioni, ma, a differenza del campione 3, nel campione 4 una parte di acqua è stata aggiunta in una seconda fase.

In *Figura 3.6* è riportata la curva ottenuta dall'analisi DSC del campione 3; in *Figura 3.7* e *3.8* si riportano le curve rispettivamente della parte rigida e della parte flessibile del campione 4.

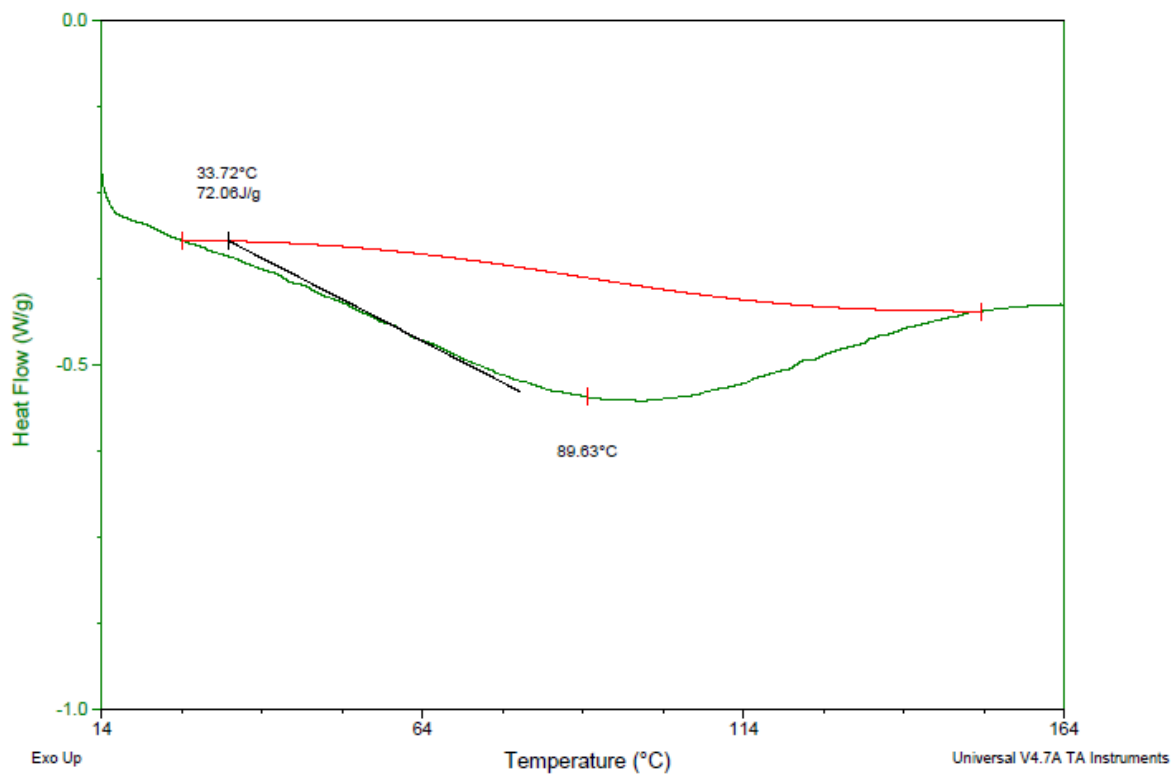


Fig. 3.6: Curva DSC del campione 3.

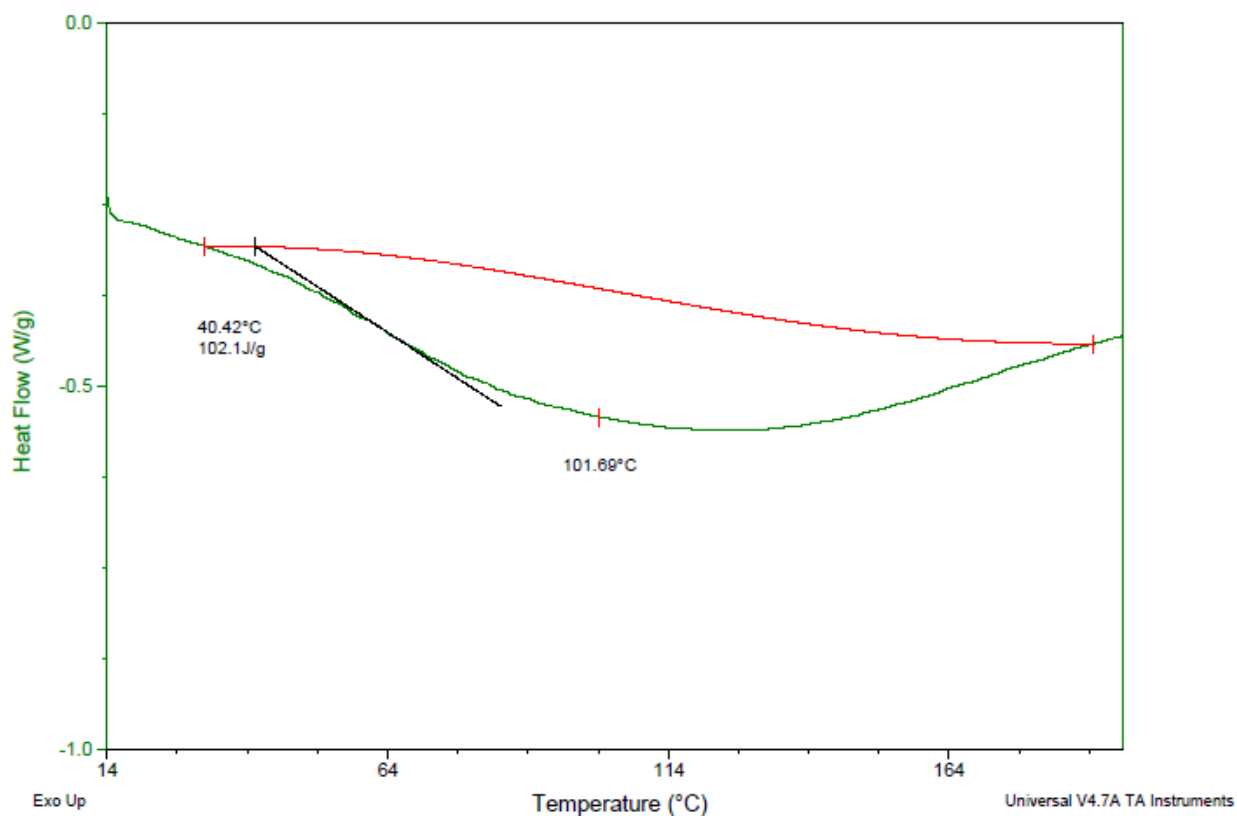


Fig. 3.7 Curva DSC della parte rigida del campione 4.

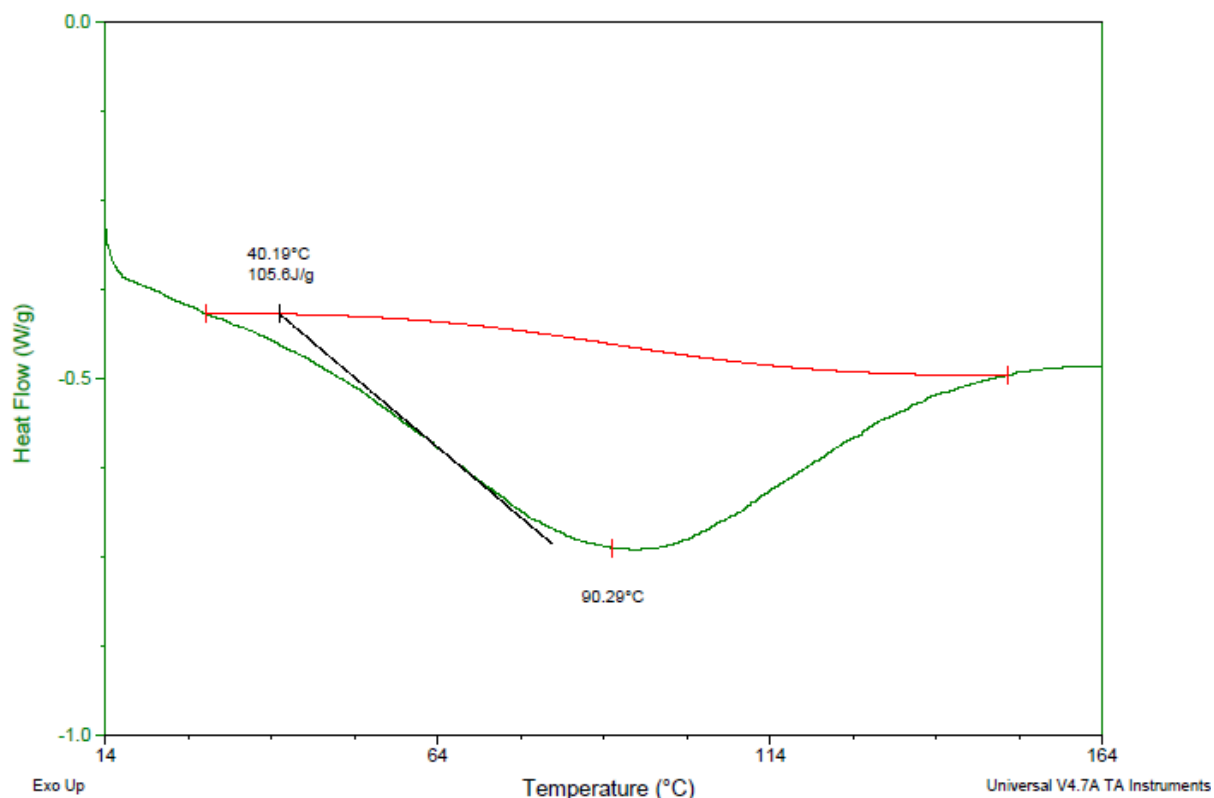


Fig. 3.8: Curva DSC della parte flessibile del campione 4.

I valori dell'entalpia segnati sui grafici sono calcolati rispetto al peso del campione analizzato. Si riportano in *Tabella 3.2* i dati dell'entalpia.

Campione	Entalpia (J/g)	Note
3	72,06	
4	102,1	Parte rigida
4	105,6	Parte flessibile

Tab. 3.2: Valori dell'entalpia.

Dal confronto dei valori dell'entalpia del campione 3 e della parte rigida del campione 4, si può affermare che la successiva aggiunta di acqua nella preparazione dei campioni determina un cambiamento nel materiale che si traduce in un aumento dell'entalpia del processo di gelatizzazione.

Il fatto che l'entalpia calcolata per la parte flessibile del campione 4 risulti maggiore di quella relativa alla parte rigida risulta coerente con quanto si è ricavato dall'analisi precedente. È probabile, infatti, che nella parte più flessibile del campione sia presente

una maggiore quantità di acqua determinando così una maggiore plasticità del film e un aumento dell'entalpia associato alla transizione.

Con l'analisi DSC è possibile valutare anche l'effetto che percentuali diverse di plastificante hanno sul comportamento termico.

Di seguito si confrontano i campioni 4 e 5, preparati con lo stesso metodo, ma caratterizzati rispettivamente da 25 e 50% in peso di glicerolo.

In *Figura 3.9* si riporta la curva DSC ottenuta dall'analisi del campione 5 e in *Tabella 3.3*.

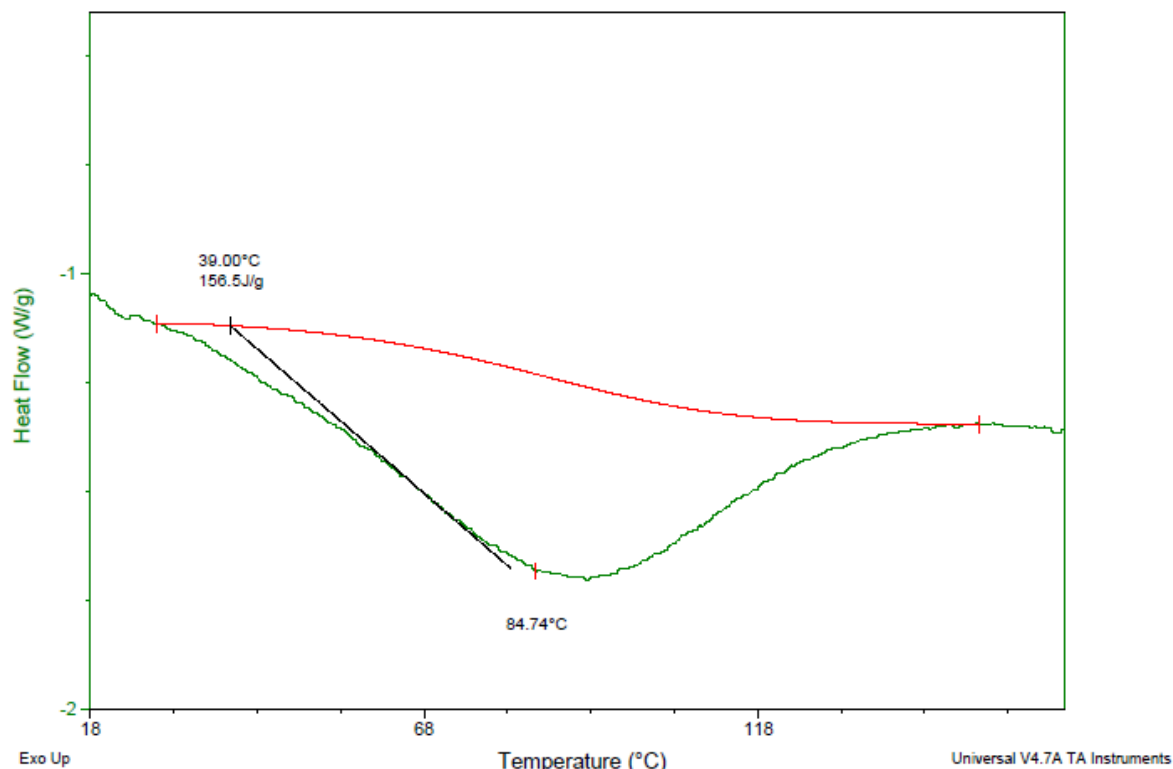


Fig. 3.9: Curva DSC del campione 5.

Campione	Entalpia (J/g)	Note
4	102,1	Parte rigida
4	105,6	Parte flessibile
5	156,5	

Tab. 3.3: Valori dell'entalpia.

Come è possibile osservare dai dati riportati in *Tabella 3.3*, all'aumentare della percentuale di glicerolo corrisponde un incremento del valore dell'integrale alla curva.

Quest'ultima affermazione non contraddice quanto è stato osservato per l'acqua perché quest'ultima, come il glicerolo, agisce da plastificante nel sistema nanocomposito.

Di conseguenza, generalizzando il concetto, è possibile ipotizzare che l'effetto del plastificante sia quello di aumentare l'entalpia di gelatizzazione dell'amido.

Un'ulteriore conferma a questa valutazione si ottiene mettendo a confronto i campioni 1 e 2, ottenuti senza la successiva aggiunta di acqua ed introducendo rispettivamente 25 e 50% in peso di glicerolo.

In *Figura 3.10* e *3.11* si riportano le curve DSC rispettivamente dei campioni 1 e 2; in *Tabella 3.4* i relativi valori dell'entalpia.

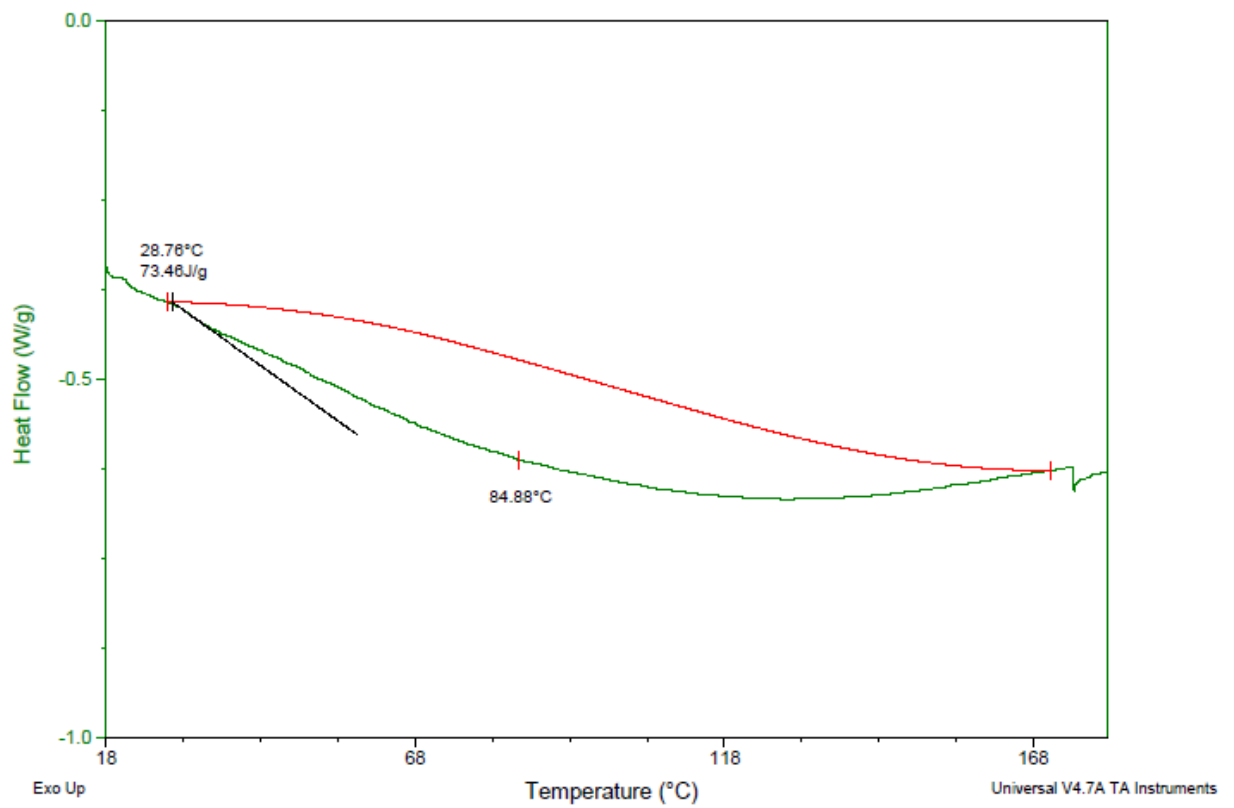


Fig. 3.10: Curva DSC del campione 1.

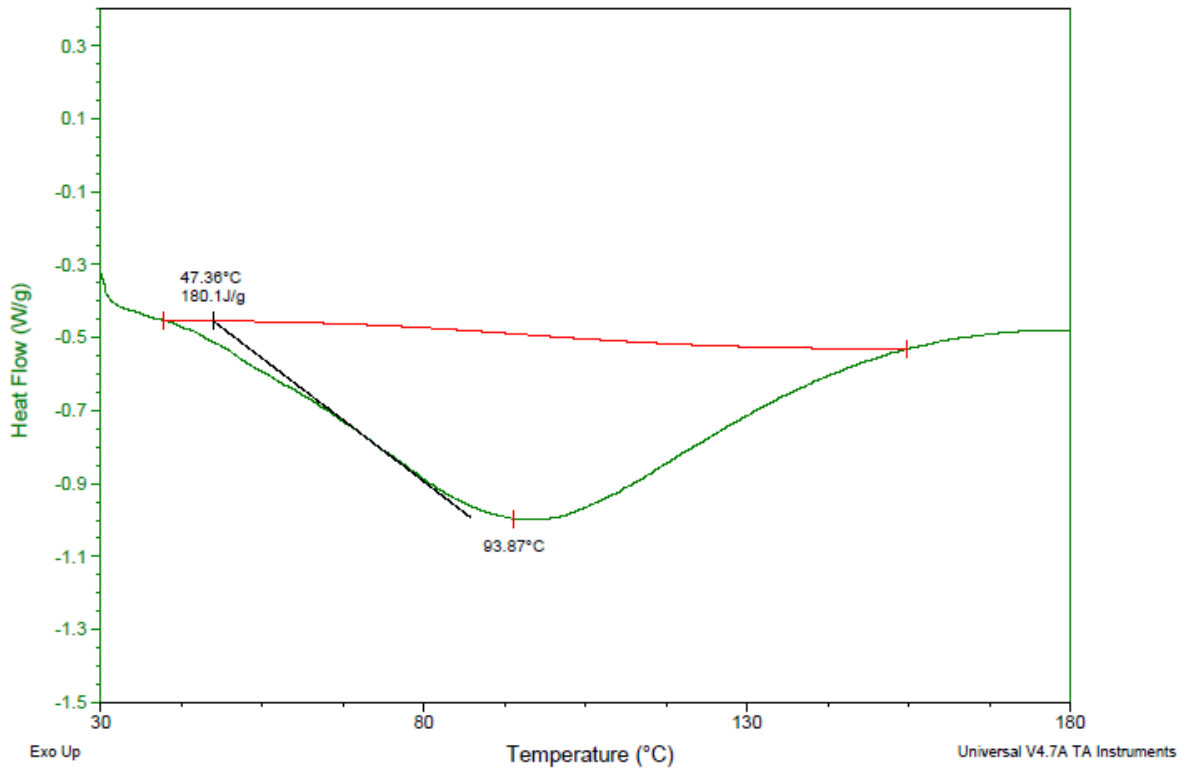


Fig. 3.11: Curva DSC del campione 2.

Campione	Entalpia
	(J/g)
1	73,46
2	180,1

Tab. 3.4: Valori dell'entalpia.

Il valore dell'integrale alla curva relativa al campione 2 risulta maggiore rispetto a quello calcolato per il campione 1, quest'ultimo caratterizzato da una percentuale di glicerolo pari alla metà di quella introdotta nel campione 2. I risultati ottenuti sono quindi in accordo con quanto si è precedentemente ipotizzato sul ruolo del plastificante.

Ad avere conseguenze sulle proprietà termiche dei nanocompositi è anche la quantità di carica introdotta nel sistema. Per valutare l'effetto della nanocarica si mettono a confronto i campioni 6, 7 e 8 contraddistinti da diverse percentuali di nanocarica. Come si vede dalla *Tabella 2.6*, per questi campioni si è introdotto rispettivamente il 5, 7 e 10% in peso di Dellite.

Si mostrano in *Figura 3.12, 3.13 e 3.14* le curve dei campioni 6, 7 e 8.

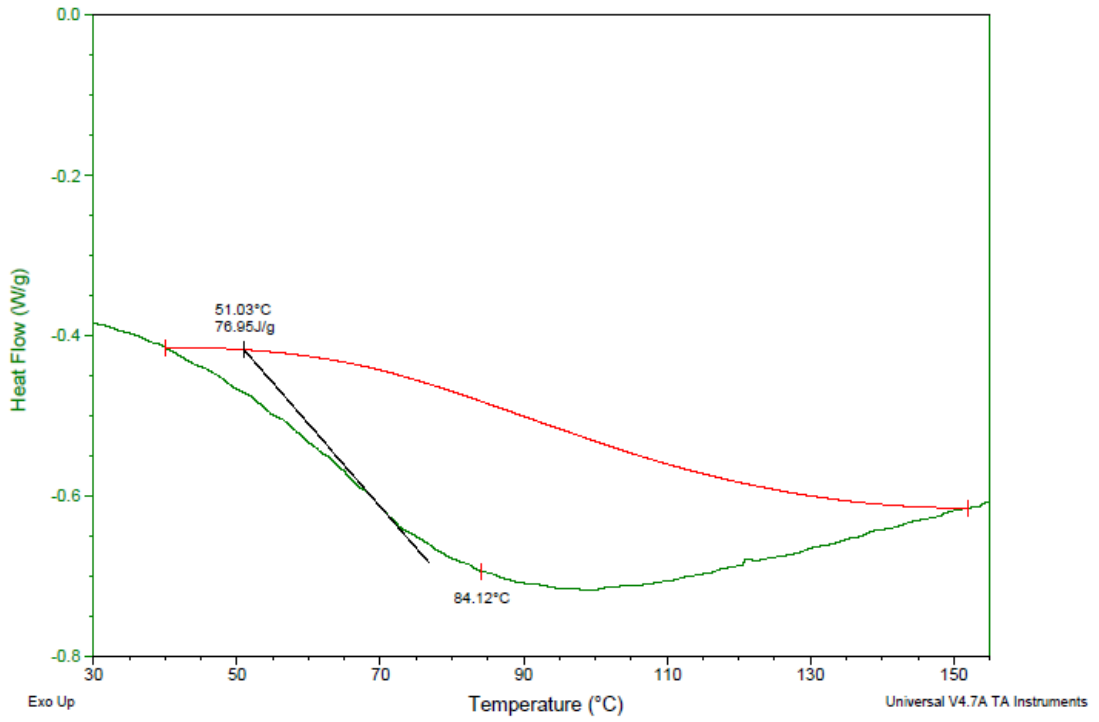


Fig. 3.12: *Curva DSC del campione 6.*

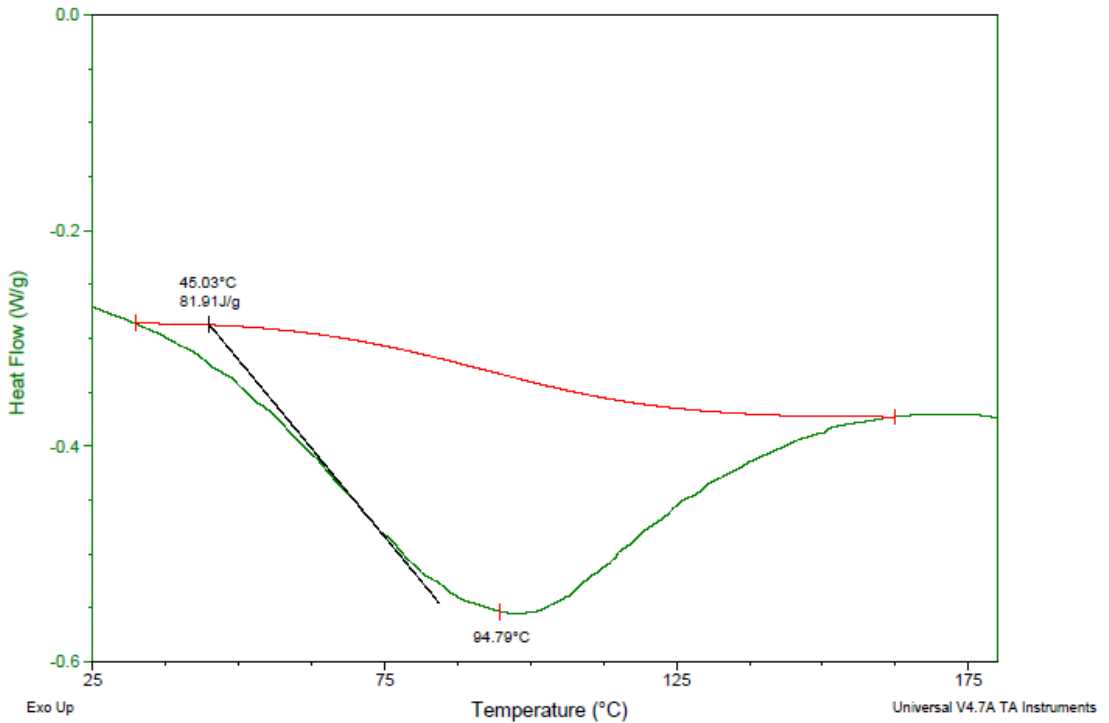


Fig. 3.13: *Curva DSC del campione 7.*

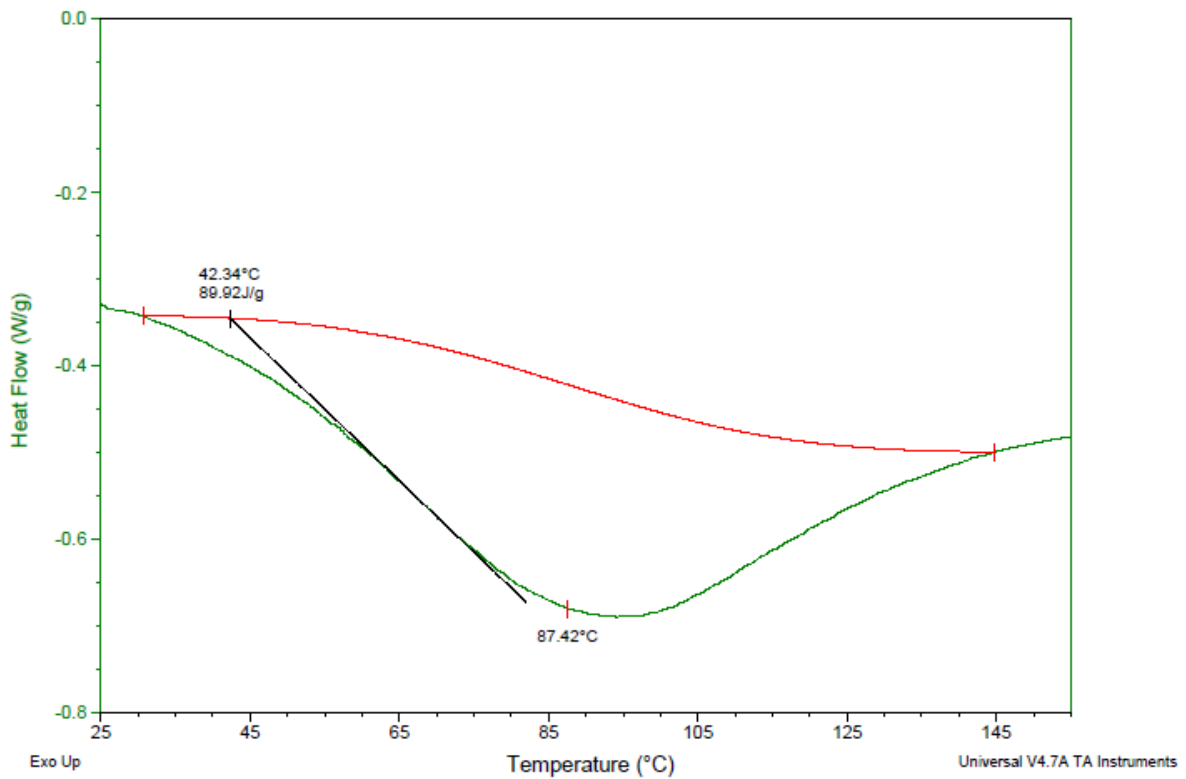


Fig. 3.14: Curva DSC del campione 8.

In Tabella 3.5 si riportano i valori dell'entalpia dei tre campioni.

Campione	Entalpia
	(J/g)
6	81
7	88,08
8	99,91

Tab. 3.5: Valori dell'entalpia calcolati.

Dall'analisi dei dati ottenuti, si nota che all'aumentare della percentuale di carica introdotta si verifica un aumento del valore dell'integrale della curva e quindi dell'entalpia associata alla transizione termica.

Il fatto che l'entalpia aumenti all'aumentare della percentuale di carica può essere attribuito ad un corrispondente aumento di cristallinità dei campioni. Al crescere dell'ordine molecolare, infatti, corrisponde un fabbisogno energetico sempre maggiore.

All'aumentare della nanocarica si ha quindi un aumento della cristallinità e da questo consegue che la nanocarica agisce come agente nucleante all'interno dei sistemi nanocompositi, in accordo a quanto già noto in letteratura per questi sistemi⁽²⁴⁾.

Il metodo di preparazione dei nanocompositi è un altro fattore da considerare nella valutazione delle caratteristiche termiche.

Infatti, confrontando le curve DSC dei campioni 6 e 9, preparati aggiungendo gli elementi nelle stesse proporzioni, ma variando la sequenza d'introduzione, si notano delle differenze.

Si riporta in *Figura 3.15* la curva del campione 9 e in *Tabella 3.6* i dati dell'entalpia.

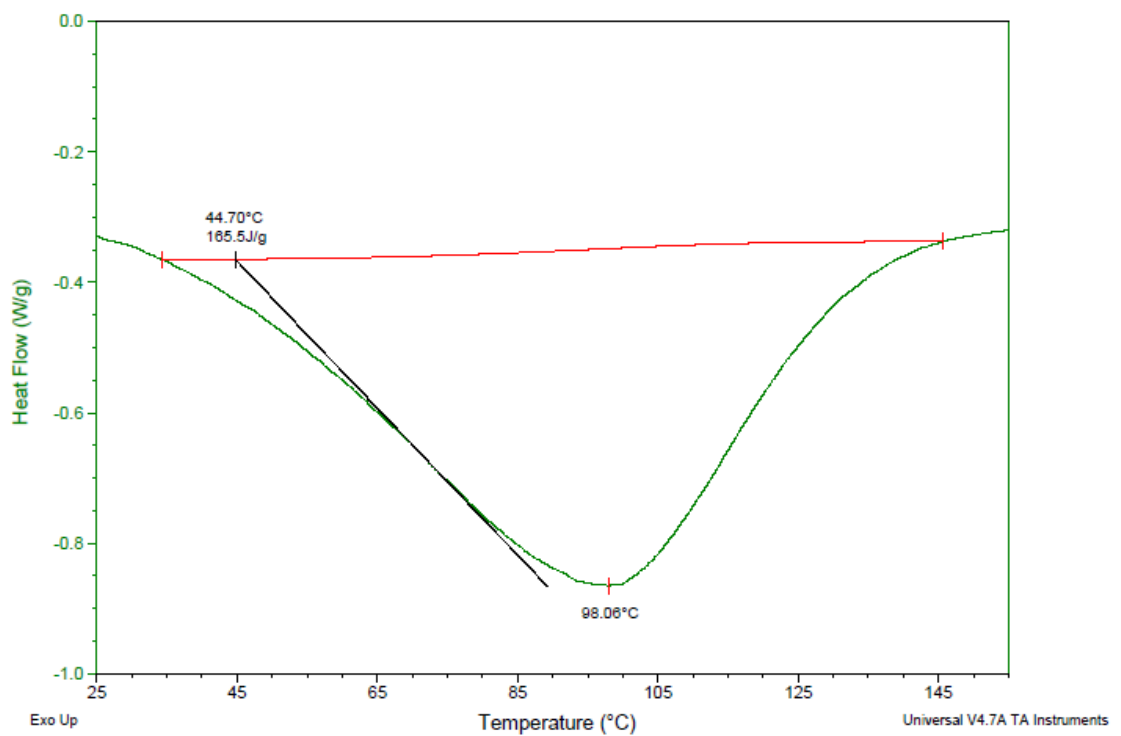


Fig. 3.15: Curva DSC del campione 9.

Campione	Entalpia (J/g)
6	81
9	174,21

Tab. 3.6: Valori dell'entalpia.

In questo caso, visto che nella preparazione dei campioni sono state utilizzate le stesse quantità di amido, glicerolo, acqua e nanocarica, è possibile ipotizzare che l'aumento di entalpia per il campione 9 sia dovuto principalmente al diverso metodo di preparazione seguito.

Conclusioni

L'argomento della tesi s'inserisce all'interno di un progetto di ricerca più ampio che ha come obiettivo lo studio di sistemi polimerici nanocompositi a base di amido in grado di sostituire le tradizionali plastiche derivanti da petrolio.

Molti polimeri derivanti da risorse rinnovabili sono caratterizzati dall'aver proprietà meccaniche e termiche inferiori ai polimeri derivanti dal petrolio; questo è uno dei fattori limitanti ad una diffusione massiccia del loro impiego. Così come suggerito in molti articoli scientifici, alcune prestazioni possono essere migliorate (in particolare il modulo di Young, la resistenza a trazione e flessione, la barriera a gas e vapori) introducendo nella matrice polimerica particelle di fillosilicati che possano disperdersi e distribuirsi uniformemente all'interno di essa. Per questi sistemi nanocompositi è però fondamentale lo studio della preparazione di questi materiali, mirato in particolare all'ottenimento di sistemi polimerici nanocompositi in cui la nanocarica sia ben dispersa nella matrice polimerica.

Il lavoro sperimentale svolto presso i laboratori di Civen si è articolato in due fasi:

1. studio della preparazione dell'amido termoplastico a partire dall'amido nativo;
2. studio della preparazione dei sistemi nanocompositi.

Dopo un'analisi dello stato dell'arte, la prima fase della sperimentazione si è concentrata sull'individuazione del metodo di preparazione e sulle quantità ottimali di amido nativo, glicerolo ed acqua in modo da ottenere un film polimerico flessibile ed omogeneo.

Nella seconda fase, invece, l'obiettivo è stato la realizzazione di sistemi nanocompositi per i quali ci fosse una buona interazione tra fase dispersa e matrice polimerica. La strategia per ottenere questo risultato ha previsto due azioni:

- variazione della percentuale di carica introdotta;
- variazione del metodo di preparazione dei campioni.

Si sono infatti effettuate delle prove utilizzando diverse percentuali di nanocarica (5, 7 e 10% in peso di Dellite) e una prova di confronto per la quale è stata seguita una differente sequenza d'introduzione dei componenti.

La successiva caratterizzazione con la spettroscopia infrarossa e la diffrattometria a raggi X ha permesso infine di verificare per tutti i nanocompositi l'ottenimento di una morfologia di tipo intercalato, cioè una morfologia per la quale le macromolecole di amido plastificato risultano penetrate tra gli strati della nanocarica.

Partendo da questo risultato, il passo successivo sarà cercare di produrre gli stessi sistemi nanocompositi con la tecnica del melt-blending che, rispetto alla solution casting, è maggiormente trasferibile ad una produzione di tipo industriale.

Sarà poi necessario sottoporre i sistemi nanocompositi a prove meccaniche e di barriera ai gas e vapori per valutare le prestazioni di questi sistemi polimerici a base di amido a morfologia intercalata per un possibile impiego nel campo del packaging a ridotto impatto ambientale.

Riferimenti bibliografici

1. Fischer H. R., J. J. De Vlieger (2009). Starch – Based Nanocomposites Using Layered Minerals. In: *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources* (Long Yu, Ed.), John Wiley & Sons, Inc. (U.S.A.).
2. Suprakas S. R., B. Mosto (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in Material Science*, **50**, p. 962 - 1079.
3. Progetto esecutivo redatto da Civen per la Regione Veneto.
4. Kalambur S. B., Rizvi S. SH (2004). Starch-based nanocomposites by reactive extrusion processing. *Polymers International*, **53**, p. 1413-1416.
5. Park H. – M., Li X., Jin C. – Z., Park C. – Y., Cho W. – J., Ha C. – S. (2002). Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids. *Macromolecular Material and Engineering*, **287**, p. 553-558.
6. Müller C. M. O., Borges Laurindo J., Yamaschita F. (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch – based films. *Industrial Crops and Products*, **33**, issue 3, p. 605 – 610.
7. Avella M., De Vlieger J. J., Errico M. E., Fischer S., Vacca P., Volpe M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nano composite films for food packaging applications. *Food Chemistry*, **93**, p. 467 - 474.
8. Liu H., D. Chaudhary, S. Yusa, M. O. Tade (2011). Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR,DSC and H NMR study. *Carbohydr Polym*, **83**, p. 1591 – 1597.
9. Yu L., L. Chen (2009). Polymeric Materials from Renewable Resources. In: *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources* (Long Yu, Ed.), John Wiley & Sons, Inc. (U.S.A.), p. 5.
10. Liu H., L. Yu, F. W. Xie, L. Chen (2006). Gelatinization of corn starch with different amylase/amylopectin content. *Carbohydr Polym*, **65**, p. 357 – 363.
11. Liu H., L. Yu, L. Chen, L. Li (2007). Retrogradation of corn starch after thermal treatment at different temperatures. *Carbohydr Polym*, **69**, p. 756 – 762.
12. United States Patent No.4889885 assigned to Toyota Motor Company, Japan, 1989.

13. Majdzadeh-Ardakani K., A. H. Navarchian, F. Sadeghi (2010). Optimization of mechanical properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Carbohydr Polym*, **79**, p. 547 - 554.
14. Pandey J.K., R. P. Singh (2005). Green nanocomposites from renewable resources: Effect of plasticizer on the structure and material properties of clay – filled starch. *Starch/Stärke*, **57**, p. 8 – 15.
15. Yu L., L. Chen (2009). *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources* (Long Yu, Ed.), John Wiley & Sons, Inc. (U.S.A.), p. 376.
16. Pigorsch E. (2009). Spectroscopic Characterisation of Cationic Quaternary Ammonium Starches. *Starch/Stärke*, **61**, p. 129 – 138.
17. Kizil R., J. Irudayaraj, K. Seetharaman (2002). Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, p. 3912 – 3918.
18. Katayama N., M. Kondo, M. Miyazawa (2010). Study on molecular structure and hydration mechanism of Domyoji-ko starch by IR and NIR hetero 2D analysis. *Journal of Molecular Structure*, **974**, p. 179–182.
19. Iizuka K., T. Aishima (1999). Starch Gelation Process Observed by FT-IR/ATR Spectrometry with Multivariate Data Analysis. *Journal of food science*, **64**, p. 653 – 658.
20. Ding Q. – B., P. Ainsworth, A. Plunkett, G. Tucker, H. Marson (2006). The effect of extrusion conditions on the functional and physical properties of wheat-based expanded snacks. *Journal of Food Engineering*, **73**, p. 142-148.
21. Huang M. F., J. G. Yu, X. F. Ma (2004). Studies on the properties of montmorillonite – reinforced thermoplastic starch composites. *Polymer*, **45**, p. 7017 – 7023.
22. Schlemmer D., Angelica R. S., Sales M. - J. A. (2010). Morphological and thermomechanical characterization of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites. *Composite Structure*, **92**, p. 2066 – 2070.
23. Yu L., G. Christie (2001). Measurement of starch thermal transitions using differential scanning calorimetry. *Carbohydr Polym*, **46**, p. 179 – 184.
24. Pozsgay A., T. Fráter, L. Papp, I. Sajó, B. Pukánszky (2002). Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science*, **41**, p. 1249 – 1265.