POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Studio di blend polimerici a base PLA: effetto di compatibilizzanti naturali



Relatori

prof. Rossella Arrigo prof. Alberto Frache

Candidato

Francesco Casamento

Ottobre 2019

Indice

1. Introduzione	1
2. Il problema dell'inquinamento causato dalla plastica	3
3. Bioplastiche e blend polimerici	7
3.1 Bioplastiche	7
3.1.1 Polimeri biobased	7
3.2 Polimeri biodegradabili, biodegradazione	8
3.2.1 Compostaggio	9
3.2.2 Normative e procedure di certificazione di biodegradabilità	9
3.3 PLA – Acido polilattico	10
3.3.1 Produzione di PLA	10
3.3.2 Lavorazioni, proprietà ed applicazioni del PLA	13
3.4 Altri biopolimeri	16
3.4.1 PBS	16
3.4.2 Poliidrossialcanoati (PHA)	18
3.4.3 Amido	20
3.5 Blend polimerici	22
3.5.1 Termodinamica delle miscele	23
3.5.2 Morfologia dei blend polimerici	27
3.5.3 Metodi per evidenziare la separazione di fase	28
3.5.4 Esempi di blend a base PLA	29
3.6 Compatibilizzazione	34
3.6.1 Utilizzo di nanocariche	34
3.6.2 Utilizzo di agenti compatibilizzanti	38
3.6.3 Funzionalizzazione dei polimeri	41
3.6.4 Compatibilizzazione reattiva	43
4. Materiali e metodi	45
4.1 Materiali	45
4.1.1 PLA	45
4.1.2 Polietilene	46
4.1.3 PBS	46
4.1.4 Croda Tween 80	47
4.1.5 Croda Span 80	47
4.1.6 Miscela di Tween 80 e Span 80	48

4.2 Preparazione dei blend	48
4.2.1 Formazione dei provini tramite stampaggio a compressione	51
4.3 Caratterizzazione dei materiali	51
4.3.1 DSC (Calorimetria differenziale a scansione)	51
4.3.2 DMA (Analisi dinamico-meccanica)	51
4.3.3 Reologia	52
4.3.4 SEM	52
5. Risultati	53
5.1 Blend PLA/LDPE	53
5.1.1 Blend PLA/LDPE senza aggiunta di compatibilizzante	53
5.1.2 Blend PLA/LDPE con aggiunta di compatibilizzante	61
5.1.3 Blend PLA/LDPE sottoposti a doppia lavorazione	70
5.2 Blend PLA-PBS	80
6. Conclusioni	93
Bibliografia	95
Ringraziamenti	99

1. Introduzione

Negli ultimi anni, l'interesse della ricerca scientifica verso i biopolimeri è notevolmente aumentato a causa delle leggi promulgate dalle autorità per fronteggiare l'inquinamento causato dalla plastica, che ha come effetto più evidente l'accumulo di rifiuti plastici nei mari. I materiali polimerici tradizionali presentano un insieme di caratteristiche come buone proprietà meccaniche, durabilità e basso prezzo che hanno fatto sì che venissero utilizzati in una grande varietà di oggetti di uso quotidiano, da semplici imballaggi a oggetti più grandi e pesanti. Tuttavia, la plastica rappresenta un pericolo per il nostro ecosistema a causa della sua resistenza alla biodegradazione.

Oggi, l'emergenza rifiuti viene affrontata dai vari governi con strategie diverse, spesso applicate sinergicamente: queste prevedono la prevenzione della produzione dei rifiuti, il riciclaggio e l'ottimizzazione dello smaltimento dei rifiuti. I biopolimeri rispondono bene all'ultimo punto: questi materiali sono plastiche che presentano il vantaggio della biodegradabilità, pertanto il loro smaltimento può avvenire facilmente negli impianti di compostaggio.

Tra i biopolimeri, uno dei materiali più utilizzati è l'acido polilattico (PLA). Questo materiale presenta un mix di proprietà che lo rendono paragonabile a molti polimeri termoplastici tradizionali. Il PLA presenta tuttavia alcuni svantaggi, su tutti l'elevata fragilità, che lo rendono poco idoneo per alcune applicazioni; al fine di migliorare questa ed altre proprietà, questo polimero può essere miscelato ad altri biopolimeri per ottenere dei blend polimerici in modo da ottenere le caratteristiche richieste dall'applicazione senza perdere il vantaggio della biodegradabilità.

In questa tesi, sono stati studiati blend polimerici binari aventi PLA come fase predominante. I blend sono stati ottenuti attraverso miscelazione con miniestrusore, e sono stati investigati e caratterizzati attraverso test di reologia, analisi DMA, DSC e microscopia elettronica SEM; i campioni utilizzati nei vari test sono stati ottenuti attraverso stampaggio a compressione. Per ottenere una migliore miscibilità tra i due polimeri, è stato utilizzato un nuovo sistema di compatibilizzanti; questo è a sua volta formato da due diversi reagenti naturali, uno fortemente idrofobico e l'altro fortemente idrofilico, ed è caratterizzato blend con diverse composizioni e contenenti compatibilizzanti a diversi HLB, la miscela che ha mostrato le variazioni più significative rispetto alla stessa formulazione senza compatibilizzante è stata investigata più approfonditamente, studiando il metodo di somministrazione dell'additivo e il suo effetto sulle proprietà termo-meccaniche del blend. È stato inoltre studiato un blend con analoga composizione i cui componenti polimerici sono stati sottoposti a doppia lavorazione, per analizzare le differenze rispetto al materiale ottenuto tramite una singola lavorazione.

Questi esperimenti sono stati effettuati per prima sul blend immiscibile composto da PLA e LDPE (polietilene a bassa densità), con l'obiettivo di studiare l'effetto del compatibilizzante su un sistema modello (polimero polare – polimero apolare). Gli stessi studi sono stati fatti successivamente su blend composti da PLA e PBS, entrambi biopolimeri; il blend è stato investigato attraverso analisi DMA, DSC, test reologici e microscopia elettronica confrontato ai costituenti puri e alla miscela non compatibilizzata per valutare l'effetto dell'additivo.

2. Il problema dell'inquinamento causato dalla plastica

Negli ultimi anni, gli effetti dell'inquinamento causato dalla plastica risultano sempre più visibili, per via dell'accumulo di rifiuti plastici nell'ambiente (principalmente nelle acque – mari, fiumi, laghi – ma anche nel suolo e nell'aria). Anche grazie all'avvento dei social media, sono sempre più in risalto agli occhi dell'opinione pubblica immagini dei rifiuti plastici negli oceani, che hanno portato alla formazione di vere e proprie isole di plastica e causano la morte di molti animali marini, come pesci, uccelli e tartarughe. Secondo i dati forniti dal WWF, ogni anno vengono gettati negli oceani 8 milioni di tonnellate di rifiuti plastici, e si prevede che nel 2050 ci sarà nei mari più plastica che pesci [1].

Uno degli effetti più lampanti dell'inquinamento incessante da parte dell'uomo è stato la formazione di un'isola di plastica nell'Oceano Pacifico, nota come Great Pacific Garbage Patch o Pacific Trash Vortex (mostrata in Figura 2.1). Si stima che questa enorme massa di rifiuti contenga tra 45 e 129 migliaia di tonnellate, di cui il 99.9% è costituito da rifiuti in plastica, e si espanda in un'area variabile da 700000 a 10 milioni di km² (ovvero di una grandezza variabile tra quella della penisola iberica e quella degli Stati Uniti). I rifiuti sono stati spostati dalle correnti e dai venti e si sono accumulati nella parte settentrionale dell'oceano; le stime inoltre prevedono che la quantità di rifiuti convergenti nell'isola aumenti, sempre in rialzo rispetto alle precedenti previsioni [2].



Figura 2.1. Isola di plastica nell'Oceano Pacifico. Si stima che in essa siano accumulati tra 45 e 129 mila tonnellate di rifiuti plastici in un'area che va da 700000 a più di 10 milioni di km²[2].

Effetti di un inquinamento di tale portata si hanno anche sulla fauna degli oceani. Animali come pesci, tartarughe e uccelli marini spesso rimangono intrappolati all'interno di rifiuti plastici (Figura 2.2), o peggio muoiono soffocati mangiando i detriti, che vengono confusi con alghe, meduse o altri organismi e vengono poi ritrovati nello stomaco degli animali (Figure 2.3, 2.4). Per mostrare la criticità della situazione attuale, gli stessi dati del WWF stimano che una tartaruga marina su due ha ingerito plastica, mentre il 90% di uccelli marini ha plastica contenuta nel loro stomaco [1].



Figura 2.2. Un granchio rimasto intrappolato in un bicchiere di plastica [3].



Figura 2.3. Una tartaruga marina cerca di mangiare un sacchetto di plastica. Le tartarughe confondono i sacchetti di plastica con le meduse, che fanno parte della loro normale alimentazione, e l'ingerimento del sacchetto può portare alla loro morte [1].



Figura 2.4. Un gabbiano mangia rifiuti plastici; si ipotizza che gli uccelli marini mangiano plastica non solo per la somiglianza con la loro normale alimentazione, ma anche per l'odore che i rifiuti hanno quando sono coperti da alghe [4].

Ad aggravare questa situazione, già critica, è la natura intrinseca della plastica prodotta da combustibili fossili, che nella maggior parte dei casi non è biodegradabile. Analisi su oggetti all'interno dell'isola di plastica nell'Oceano Pacifico hanno fatto emergere rifiuti prodotti anche prima degli anni 80, anni in cui ebbe inizio la produzione in larga scala di oggetti plastici. I tempi di smaltimento di alcuni manufatti in plastica sono mostrati in Figura 2.5, e vanno da 20 anni per un sacchetto di plastica, a centinaia di anni per oggetti più massivi; questi oggetti inoltre vanno frammentandosi nel tempo, rendendosi ancora più pericolosi per la fauna marina poiché possono essere ingeriti più facilmente. Dai dati mostrati in figura, è evidente che un aumento continuo della produzione di rifiuti che non riescono ad essere smaltiti non può che provocare un aumento dell'inquinamento degli oceani, poiché i tempi di smaltimento sono estremamente lunghi.



Figura 2.5. Tempi di smaltimento di alcuni oggetti in plastica nell'acqua marina [5].

Al fine di diminuire l'inquinamento, la ricerca scientifica e le istituzioni governative stanno cercando di sostituire la plastica derivata da combustibili fossili con alternative più ecosostenibili, cercando nello stesso tempo di sviluppare materiali che presentano gli stessi vantaggi della plastica. A partire dagli anni '60 del ventesimo secolo, la plastica è diventato un materiale essenziale e insostituibile nella vita di ogni giorno. Le materie plastiche sono entrate nel quotidiano e nell'immaginario collettivo per via del crescente utilizzo in una varietà sempre più ampia di applicazioni: stoviglie, imballaggi, ma anche moda, design e arte. Oggi, ovunque si guarda, sono presenti oggetti in plastica: imballaggi, applicazioni nei campi dell'edilizia, mobilità, salute, elettronica, agricoltura, sport e molti altri. Un grande vantaggio delle materie plastiche rispetto ad altri materiali come vetri è metalli è la leggerezza, dovuta alla densità sensibilmente più bassa. Inoltre, il fatto di poter sviluppare qualsiasi combinazione di proprietà e la facilità di sagomare gli oggetti in forme complesse ha favorito l'utilizzo delle materie plastiche in una grande varietà di applicazioni [6][7].

I produttori di manufatti plastici, insieme ai governi della maggior parte degli Stati europei, stanno provando ad arginare il problema dell'inquinamento da plastica attraverso varie strategie; queste possono essere riassunte nei seguenti punti:

- Prevenire la formazione di rifiuti. Questo aspetto si traduce in varie azioni che possono compiere gli stati i produttori e i consumatori. Gli Stati possono incentivare i cittadini al riutilizzo degli oggetti tramite politiche di sostegno del riuso (in Danimarca, ad esempio, il 98% delle bottiglie in commercio viene riutilizzato senza essere riciclato). I produttori possono invece diminuire la formazione di rifiuti attraverso varie azioni, soprattutto a livello di progettazione dell'oggetto (risparmio di materia prima, utilizzo di materiale riciclato, facilitazione delle attività di riciclo) e degli impianti di fabbricazione.
- **Riciclaggio dei rifiuti**. Questo punto può attuarsi con una sensibilizzazione e una attuazione della raccolta differenziata dei rifiuti.
- Ottimizzare lo smaltimento finale dei rifiuti. Questo è possibile sostituendo materiali con uno smaltimento difficile con analoghi materiali più semplici da smaltire. È in atto una progressiva sostituzione degli imballaggi in plastica tradizionale con plastiche biodegradabili.

Ad esempio, per quanto riguarda gli Stati dell'Unione Europea, il Parlamento Europeo ha approvato nel marzo 2019 in via definitiva una legge che vieta l'utilizzo dei seguenti oggetti monouso entro il 2021, che verranno progressivamente sostituiti con analoghi costituiti da materiali biodegradabili:

- posate di plastica monouso (forchette, coltelli, cucchiai e bacchette)
- piatti di plastica monouso
- cannucce di plastica
- bastoncini cotonati fatti di plastica
- bastoncini di plastica per palloncini
- plastiche ossi-degradabili, contenitori per alimenti e tazze in polistirolo espanso

La stessa legge fissa inoltre alcuni obiettivi di riciclaggio e impone una maggiore responsabilità per i produttori: il 90% delle bottiglie di plastica dovrà essere raccolto dagli Stati membri entro il 2029; inoltre, le bottiglie di plastica dovranno contenere almeno il 25% di contenuto riciclato entro il 2025 e il 30% entro il 2030 [8][9].

3. Bioplastiche e blend polimerici

3.1 Bioplastiche

I **biopolimeri** sono definiti dalla IUPAC come "macromolecole (incluse proteine, acidi nucleici e polisaccaridi) formato da organismi viventi" [10]. I biopolimeri comprendono polimeri prodotti da organismi viventi; questi sono spesso biodegradabili e alcuni di essi sono ideali per il compostaggio [11].

Secondo la definizione di European Bioplastics, "un materiale plastico è definito **bioplastica** se esso è a base biologica (biobased), biodegradabile, oppure presenta entrambe le proprietà" [12]. Le bioplastiche possono essere quindi biobased, biodegradabili, o entrambe, come mostrato in Figura 3.1. Va comunque sottolineato che attualmente nel mondo si consumano all'incirca 322 milioni di tonnellate l'anno di prodotti plastici tradizionali (nella figura, riquadro in basso a sinistra), senza considerare le fibre sintetiche (fonte PlasticsEurope). La capacità produttiva mondiale di bioplastiche è invece di 4,16 milioni di tonnellate l'anno (fonte European Bioplastics) [13].



Figura 3.1. Suddivisione delle varie tipologie di plastiche a seconda della biodegradabilità e della provenienza da fonti rinnovabili. Si evidenzia che le bioplastiche comprendono tutte le plastiche che sono biodegradabili, provenienti da fonti rinnovabili o che presentano entrambe le proprietà [12].

3.1.1 Polimeri biobased

Un materiale o un prodotto è detto **biobased** se esso è derivato – parzialmente o totalmente – dalla biomassa, ovvero piante. I polimeri biobased sono dunque tutti quelli derivanti da fonti rinnovabili. Le piante da cui provengono la maggior parte delle bioplastiche sono il mais, canna

da zucchero e cellulosa. Esempi di polimeri derivanti da fonti rinnovabili ma non biodegradabili sono il PE, PET o PVC biobased. Questi polimeri, seppur non biodegradabili, presentano comunque elevati vantaggi a livello ecologico, poiché sono a "zero Carbon footprint": con questa espressione, si intende che tutta la CO₂ rilasciata al termine del ciclo di vita viene "catturata" dalle nuove culture nella stagione successiva. Inoltre, questi presentano le stesse proprietà meccaniche dei loro analoghi derivanti da combustibili fossili, e possono essere riciclati meccanicamente negli stessi impianti.

L'analisi del contenuto biobased di un materiale viene normalmente effettuata tramite il metodo ASTM 6866. Questo metodo, ampiamente utilizzato nell'industria delle bioplastiche, distingue il carbonio derivato da biomassa da quello derivato da combustibili fossili. Il carbonio-14 (¹⁴C) è contenuto solo all'interno delle biomasse, mentre non è presente nei combustibili fossili poiché presenta un tempo di emivita di circa 5730 anni. Dal momento che la quantità di ¹⁴C presente nella biomassa è nota, la percentuale di carbonio derivato da risorse rinnovabili è facilmente calcolabile sul carbonio totale del campione.

3.2 Polimeri biodegradabili, biodegradazione

Un polimero è detto **biodegradabile** se il processo di degradazione avviene per l'azione di microorganismi presenti in natura, come batteri, alghe e funghi. Questi microorganismi producono specie chimiche che causano la degradazione della macromolecola: enzimi (proteine con $PM=10^3-10^6$ g/mol) che catalizzano reazioni come idrolisi o ossidazione, o specie reattive come acidi, basi o perossidi [14]. Polimeri sintetici possono essere biodegradabili, come ad esempio il PCL (policaprolattone), come al contempo polimeri derivanti da fonti rinnovabili possono non essere biodegradabili, poiché la biodegradabilità di un materiale dipende fortemente dalla sua struttura chimica.

La reazione di biodegradazione non dipende solamente dalla natura chimica del polimero, ma anche dall'ambiente in cui avviene la reazione. L'attività microbica, e di conseguenza la biodegradazione, è funzione dei seguenti fattori:

- presenza di microorganismi
- disponibilità di ossigeno
- quantità di acqua disponibile
- temperatura
- chimica dell'ambiente (pH, presenza di elettroliti, ...)

Gli ambienti in cui avviene la reazione di biodegradazione possono essere divisi in ambienti aerobici (disponibilità di ossigeno) e ambienti anaerobici (assenza di ossigeno). A seconda del tipo di ambiente, la reazione chimica di biodegradazione sarà differente:

Biodegradazione aerobica:

$$C_{\text{POLIMERO}} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + C_{\text{RESIDUO}} + C_{\text{BIOMASSA}}$$
(3.1)

• Biodegradazione anaerobica:

$$C_{\text{POLIMERO}} \rightarrow CO_2 + CH4 + H_2O + C_{\text{RESIDUO}} + C_{\text{BIOMASSA}}$$
(3.2)

Sono stati descritti in letteratura numerosi metodi per verificare la biodegradabilità di un polimero; dal momento che l'ambiente di biodegradazione prevede l'incubazione di un substrato polimerico con microorganismi o enzimi, i parametri che possono essere misurati non sono molto numerosi e sono pertinenti al substrato (di cui si possono monitorare l'esaurimento

o le proprietà superficiali), ai microorganismi (di cui si monitora la crescita) e ai prodotti di reazione [15].

3.2.1 Compostaggio

Un particolare tipo di biodegradazione è il **compostaggio**: questo è definito dalla ASTM nella norma ASTM D6400 come "un processo gestito che controlla la decomposizione biologica e la trasformazione di materiali biodegradabili in una sostanza simile all'humus chiamata compost". La procedura per determinare la compostabilità è normalizzata nella norma *ISO 14855 – Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions - Method by analysis of evolved carbon dioxide*. In questo test, il campione in esame viene miscelato con compost maturo e incubato in condizioni di batch a 58°C in condizioni ottimali di ossigeno e umidità. Il compost maturo agisce contemporaneamente alla matrice vettore, alla fonte di microrganismi e alla fonte di nutrienti. La miscela viene continuamente aerata con aria priva di anidride carbonica. L'aria di scarico viene analizzata per l'anidride carbonica prodotta, che viene misurata in continuo o ad intervalli regolari. La percentuale di biodegradazione è determinata dalla quantità netta di carbonio presente nel campione che è stata convertita in anidride carbonica. Per validare il test, è necessario condurre una prova parallela su un campione in cellulosa.

Un esempio di test di biodegradabilità in condizioni di compost è mostrato nella Figura 3.2, in cui viene misurata la biodegradabilità di campioni di cellulosa e di compositi a base di PLA nel lavoro svolto da M. Funabashi, F. Ninomiya, M. Kunioka.



Figura 3.2. Test di biodegradabilità su polveri di cellulosa, blocchi di PLA e blocchi di composito a matrice PLA con 30% di fibre di cotone in compost controllato a 58°C secondo la norma ISO 14855-2 [16].

3.2.2 Normative e procedure di certificazione di biodegradabilità

Affermare semplicemente che un materiale è biodegradabile è fuorviante, poiché le reazioni di biodegradazione dipendono fortemente dall'ambiente in cui avviene la reazione. È quindi necessario specificare le norme utilizzate per testare la biodegradabilità del materiale.

Nello sviluppo di materiali biodegradabili, la normalizzazione delle procedure di test ha un ruolo molto importante. Un motivo rilevante che testimonia l'importanza delle normative è che la biodegradabilità, che è uno dei vantaggi per cui questi materiali vengono sviluppati, non può essere testata dal cliente stesso. Le normative, oltre a verificare che tutte le procedure siano eseguite correttamente, hanno anche l'importante funzione di facilitare la comunicazione tra produttori, autorità e consumatori.

La normativa che viene utilizzata in Europa per verificare la compostabilità di un materiale è la norma *EN 13432 - Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.* Questa norma combina vari test, criteri e valori che un materiale per packaging deve rispettare per essere considerato come compostabile. Il test può essere descritto attraverso le seguenti fasi:

- 1. Caratterizzazione del materiale: identificazione e informazione dei differenti costituenti; contenuto di materia organica (deve essere maggiore o uguale del 50%), metalli pesanti (concentrazione massima definita per 11 elementi).
- 2. Biodegradazione: preferibilmente determinata dalla norma ISO 14855, o eventualmente da altri standard internazionali. Il materiale deve presentare un valore di biodegradazione non inferiore al 90%; i costituenti presenti sotto l'1% non devono essere valutati fin quando il totale di questi costituenti non rilevanti sia inferiore al 5%.
- 3. Disintegrazione: dopo un ciclo di compostaggio di 12 settimane, non oltre il 10% del peso originale del campione testato deve avere dimensioni superiori a 2 mm.
- 4. Qualità del compost: vengono analizzati alcuni parametri fisico-chimici e vengono effettuati test di ecotossicità per valutare la qualità del compost [15].

3.3 PLA – acido polilattico

L'acido polilattico – PLA – è un poliestere biodegradabile e ottenuto da fonti rinnovabili come mais, patate e canna da zucchero. La biodegradabilità di questo polimero lo rende una promettente alternativa ecologica a molti polimeri sintetici tradizionali per alcune applicazioni, riducendo così la quantità di rifiuti solidi urbani.

Inizialmente, a causa del costo elevato e della bassa disponibilità, questo polimero era utilizzato unicamente in applicazioni biomediche, per cui era particolarmente adatto grazie alla sua biocompatibilità con il corpo umano. Successivamente, scoperta l'ottima processabilità del PLA e viste le proprietà ottiche, meccaniche, termiche e barriera, paragonabili a quelle di molti polimeri tradizionali come PP, PET e PS, le applicazioni di questo polimero si sono espanse in molti settori.

La grande limitazione del PLA è la bassa tenacità – quindi elevata fragilità – che ne limita l'utilizzo in alcune applicazioni; per questo motivo, la ricerca è focalizzata nello studio di blend di PLA con altri polimeri (biodegradabili o meno) o di compositi utilizzando fibre o micro- e nanoparticelle al fine di ottenere nuovi materiali con le proprietà desiderate. I blend di PLA con altri polimeri che sono stati oggetto di ricerca sono mostrati in Figura 3.3.

3.3.1 Produzione di PLA

Il PLA viene prodotto tramite la polimerizzazione del suo monomero, l'acido lattico (nome IUPAC: acido 2-idrossipropanoico), presente in due enantiomeri, acido L-lattico e acido D-lattico. La Figura 3.4 mostra le strutture chimiche del PLA e dei due enantiomeri dell'acido lattico.



Figura 3.3. Polimeri i cui blend con il PLA sono stati studiati (all'interno del cerchio rosso i polimeri non biodegradabili, in quello verde i polimeri biodegradabili) [17].



Figura 3.4. Struttura chimica dell'acido polilattico e dei due enantiomeri dell'acido lattico: acido Dlattico e acido L- lattico [17].

L'acido lattico è l'acido carbossilico in assoluto più ricorrente in natura; può essere ottenuto per sintesi chimica o per fermentazione di risorse naturali. La produzione di lattide per sintesi chimica si basa sull'idrolisi del lattonitrile (CH₃CHOHCN), ottenuto da acetaldeide e acido cianidrico, che porta a una miscela racemica di acido L- e acido D- lattico. Questa tecnica è tuttavia poco utilizzata, poiché non permette di ottenere unicamente l'enantiomero L-, ha costi elevati e limitata capacità produttiva. Per questi motivi, molto più comunemente l'acido lattico viene prodotto tramite fermentazione di risorse naturali, ovvero piante (principalmente mais, ma anche grano, canne da zucchero o rifiuti da agricoltura) che contengono amido. Il processo

di ottenimento dell'acido lattico tramite fermentazione di amido, utilizzato da NatureWorksLLC (precedentemente Cargill Dow), è mostrato in Figura 3.5. Si nota come l'acido lattico ottenuto tramite risorse naturali presenti quasi totalmente l'enantiomero acido L-lattico.

Una volta ottenuto l'acido lattico, dalla sua polimerizzazione si ottiene il PLA. La reazione di polimerizzazione avviene comunemente per policondensazione o per apertura di anello. Le possibili vie per ottenere il PLA sono mostrate in Figura 3.6.



Figura 3.5. Produzione di acido lattico tramite fermentazione di amido proveniente da risorse naturali [18].

Il processo utilizzato da Cargill Dow porta alla formazione di PLA ad alto peso molecolare attraverso la formazione di lattide, l'estere ciclico dell'acido lattico. Questo processo prevede i seguenti passaggi distinti, nessuno dei quali richiede un solvente organico:

- Formazione di acido lattico tramite fermentazione (in acqua, mostrato in Figura 3.5)
- Polimerizzazione di PLA per policondensazione; per ottenere successivamente il lattide, è importante che il PLA prodotto non raggiunga un elevato peso molecolare
- Depolimerizzazione controllata del PLA che porta alla formazione di lattide, che è mantenuto in forma liquida e purificato per distillazione
- Polimerizzazione per rottura di anello del lattide, da cui si ottiene PLA ad alto peso molecolare

Altri metodi utilizzati per la produzione di PLA prevedono l'impiego di chain extenders o di reazioni di graffaggio. Un metodo proposto da Mitsui Chemicals, invece, prevede la formazione di PLA per condensazione diretta, usando distillazione azeotropica per rimuovere continuamente l'acqua prodotta.



Figura 3.6. Processi di produzione di PLA ad alto peso molecolare [19].

3.3.2 Lavorazioni, proprietà ed applicazioni del PLA

I metodi di lavorazione del PLA sono tecnologie per la produzione di manufatti polimerici ormai ben consolidate per i polimeri termoplastici tradizionali. Le tecnologie più utilizzate prevedono la lavorazione del PLA allo stato fuso: estrusione, stampaggio a iniezione, injection blow molding, termoformatura, ma anche formatura di fibre.

Le proprietà di alcuni PLA disponibili in commercio sono elencate nella Tabella 3.1. L'insieme delle proprietà rendono questo polimero paragonabile ai tradizionali polimeri termoplastici. La temperatura di transizione vetrosa (T_g) del PLA varia tra 50 e 60°C, mentre il punto di fusione (T_m) è compreso tra 130 e 180°C; la variabilità di queste temperature caratteristiche dipende essenzialmente dalla sequenza delle unità ripetitive enantiomeriche (L e D). Il PLA enantiomericamente puro, con il solo acido L-lattico, presenta una T_g di circa 55°C e una T_m di circa 180°C. I PLA commerciali sono generalmente copolimeri di PLLA (poly(L-lactic acid)) e PDLLA (poly(D,L-lactic acid)). Il rapporto tra i due polimeri presenti influenza notevolmente la cristallinità e la T_m ; l'effetto è minore sulla variazione della T_g .

	Nature Works® PLA [6]	Nature Works® PLA Resin General purpose [8]	Biomer® L9000 [6]	Hycail HM 1011 [9]
Physical properties				
Melt flow rate (g/10 min)		10-30	3-6	2-4
Density (g/cm^3)	1.25	1.24	1.25	1.24
Haze	2.2			
Yellowness index	20-60			
Clarity		Transparent		
Mechanical properties				
Tensile strength at yield (MPa)	53	48	70	62
Elongation at yield (%)	10-100	2.5	2.4	3–5
Flexural modulus (MPa)		3828	3600	
Flexural strength (MPa)		83		
Notched Izod impact (J/m)		0.16		
Thermal properties				
HDT (°C)	40-45, 135			
Vicat softening point (°C)	_*		56	
Glass transition temperature (°C)	55-65			60-63
Melting point (°C)	120-170**			150-175

Tabella 3.1. Proprietà di alcuni PLA disponibili in commercio [18].

* Close to glass transition temperature.

** Amorphous and crystalline, respectively.

Un paragone tra PLA e alcuni polimeri tradizionali è mostrato in Tabella 3.2. Le proprietà meccaniche del PLA sono buone, paragonabili a quelle del polistirene. Come il polistirene, anche il PLA mostra infatti elevato modulo e resistenza, ma presenta anche una tenacità molto bassa, che può essere drasticamente aumentata tramite blending o copolimerizzazione.

Il numero di applicazioni industriali del PLA è in aumento sia per il costo, ora competitivo, che per la percezione positiva da parte dell'opinione pubblica dell'impatto ambientale del polimero. Il PLA oggi è utilizzato per la produzione sia di beni durevoli, ossia con un tempo di vita superiore ai tre anni, sia di beni non durevoli, come ad esempio in applicazioni di packaging.

	Tensile modulus (MPa)	Notch Izod impact (J/m)	Flexural modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PLA	3834	24.6	3689	4
Polystyrene	3400	27.8	3303	2
iPP	1400	80.1	1503	400
High density polyethylene	1000	128.16	800	600

 Tabella 3.2. Confronto di alcune proprietà meccaniche tra PLA (con purezza ottica 96%) e alcuni polimeri termoplastici tradizionali [15].

Il PLA è un polimero ideale per applicazioni nel settore biomedico grazie alla sua biocompatibilità con il corpo umano e alle buone proprietà meccaniche. È utilizzato nella costruzione di impianti anche perché la rimozione di questi non è necessaria dal momento che il polimero degrada nel tempo dando acido lattico, che viene naturalmente prodotto dal corpo umano e non ha effetti tossici. Il PLA viene impiegato nelle seguenti applicazioni biomediche:

- Impianti bioassorbibili in applicazioni ortopediche
- Sistemi di drug delivery, specialmente in copolimeri con PLGA (acido poli(lattico-coglicolico))
- Ingegneria dei tessuti
- Agenti antimicrobici: i polimeri antimicrobici hanno l'abilità di inibire la crescita di microorganismi (come batteri o funghi)
- Stent ureterali [17][20]

Un altro campo di applicazioni del PLA è il settore tessile. Tessuti in PLA vengono utilizzati nell'abbigliamento sportivo (grazie all'ottima gestione dell'umidità), articoli per la casa; non-tessuti vengono invece utilizzati per applicazioni geotessili e igieniche (salviette, pannolini) [21].

L'utilizzo del PLA in applicazioni di packaging ha conosciuto un aumento negli ultimi anni. Tuttavia, le limitate proprietà meccaniche e barriera presentano delle limitazioni del PLA per questo tipo di applicazioni, soprattutto nel settore food-packaging. Queste limitazioni possono essere superate tramite la formazione di blend di PLA e altri biopolimeri; un esempio di blend utilizzato per imballaggi ecosostenibili nel settore food è quello tra il PLA e il PHB (poliidrossibutirrato), biopolimero appartenente alla famiglia un dei PHA (poliidrossialcanoati). L'aggiunta del PHB migliora sia la resistenza meccanica che le proprietà barriera del materiale [22]. Alcune immagini di contenitori per cibo sono mostrate nelle Figure 3.7, 3.8.



Figure 3.7, 3.8. Contenitori alimentari in PLA [23][24].

3.4 Altri biopolimeri

Il PLA è sicuramente uno dei biopolimeri più utilizzati in un ampio ventaglio di applicazioni in cui è richiesta la biodegradabilità; tuttavia, come detto, l'elevata fragilità ne costituisce la più grande limitazione, che non lo rendono utilizzabile per certi impieghi. Per questo motivo si ricorre all'utilizzo di altri biopolimeri, o più comunemente alla creazione di blend polimerici, preferibilmente utilizzando biopolimeri per mantenere il vantaggio della biodegradabilità.

3.4.1 PBS

Il polibutilene succinato (PBS) e i suoi copolimeri sono polimeri termoplastici semicristallini appartenenti alla famiglia dei poliesteri alifatici che presentano eccellente biodegradabilità, processabilità e un buon bilancio di proprietà meccaniche che li rendono paragonabili a polimeri tradizionali come il polipropilene; le temperature di utilizzo variano circa da -20 a 100°C. Il PBS viene generalmente prodotto da fonti fossili, e solo raramente viene ottenuto da risorse rinnovabili; la struttura chimica di questo polimero è mostrata in Figura 3.9.



Figura 3.9. Struttura chimica del Polibutilene succinato [25].

Il polibutilene succinato viene sintetizzato per policondensazione tra acido succinico (acido 1,4-butandioico) e 1,4-butandiolo (BDO). La produzione di PBS viene descritta in Figura 3.10. L'acido succinico viene prodotto per idrogenazione dell'anidride maleica, la quale a sua volta deriva direttamente da combustibili fossili. È possibile ottenere acido succinico anche per fermentazione di fonti rinnovabili, ma questo metodo viene raramente utilizzato. Il BDO viene invece ottenuto tramite processi tradizionali da fonti fossili.

La sintesi del PBS può essere divisa in due step:

- Formazione di oligomeri: questa può avvenire per esterificazione di acido succinico e BDO oppure per transesterificazione di dimetil succinato e BDO.
- Policondensazione degli oligomeri con rimozione di BDO e sintesi di PBS ad alto peso molecolare.

Al fine di modificare le proprietà del materiale, sono disponibili molti esempi di copolimerizzazione del PBS con altre unità monomeriche, tra cui acido adipico e acido tereftalico [26][27].



Figura 3.10. Diagramma di produzione del polibutilene succinato [26].

Il PBS è un polimero altamente cristallino; presenta una temperatura di fusione di circa 115°C. La resistenza meccanica assume valori di 30-35 MPa, mentre il modulo elastico presenta valori compresi tra 300 e 500 MPa, a seconda del grado di cristallinità. Alcune proprietà meccaniche vengono riportate in Tabella 3.3, paragonate a quelle di alcuni polimeri tradizionali e a quelle del PLA. Il PBS è più tenace del PLA, ma meno rigido e resistente; le proprietà meccaniche sono simili a quelle di polipropilene e polietilene e per questo motivo può essere utilizzato per applicazioni in imballaggi flessibili o rigidi.

Items	PLA (LACEA)	PBS (Bionolle) #1000	PBSA #3000	PP MA210	HDPE	LDPE F082
Glass transition temperature (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	170–180	114	96	163	129	110
Heat distortion temperature (°C)	55	97	69	110	82	49
Tensile strength (Mpa)	66	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	4	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)		35-45	20–30	56	69	49

Tabella 3.3. Proprietà termiche e meccaniche del PBS paragonate ad alcuni biopolimeri e
polimeri tradizionali [26].

Il PBS mostra eccellente biodegradabilità ed è adatto alle tradizionali tecnologie di formatura tipiche dei polimeri termoplastici. Per questo motivo, si presta a sostituire le plastiche tradizionali in applicazioni nell'ambito dell'agricoltura, ingegneria civile e settori in cui è problematico il riciclo dei materiali dopo l'utilizzo. Il PBS viene anche utilizzato come

materiale per imballaggi, reti, sacchetti per il compost e altre applicazioni. La Figura 3.11 mostra alcuni articoli prodotti in PBS tramite injection molding.



Figura 3.11. Articoli in PBS prodotti tramite stampaggio a iniezione [26].

Il PBS è spesso noto con il nome di Bionolle, nome commerciale dato al polimero dall'industria giapponese Showa High Polymers; Showa è stata la principale produttrice di PBS fino al 2016, quando l'azienda ha deciso di terminare la produzione di questo materiale nel 2016.

3.4.2 Poliidrossialcanoati (PHA)

Per poliidrossialcanoati (PHA) si intende una famiglia di biopoliesteri presenti in natura e sintetizzati da vari microorganismi. I PHA hanno attirato l'interesse della ricerca scientifica e industriale per via delle loro caratteristiche di biodegradabilità, biocompatibilità, diversità chimica e la produzione a partire da fonti rinnovabili.

La struttura chimica generale di questa famiglia di biopolimeri è mostrata in Figura 3.12; il valore di x è uguale a 1 per tutti i polimeri con rilevanti applicazioni commerciali e il gruppo R può essere un idrogeno o una catena idrocarburica contenente fino a 15 atomi di carbonio in lunghezza. Una molecola di PHA contiene tipicamente da 600 a 35000 unità ripetitive; a seconda del numero di atomi di carbonio nel monomero, si parla di PHA a catena corta (scl-PHA, da 3 a 5 atomi di C), PHA a catena media (mcl-PHA, da 6 a 15 C) e PHA a catena lunga (lcl-PHA, più di 15 C).



Figura 3.12. Struttura chimica generale dei poliidrossialcanoati [18].

Sono stati identificati più di 150 polimeri appartenenti a questa famiglia, e questo numero continua ad aumentare, creando nuovi tipi di PHA attraverso modifiche chimiche-fisiche di PHA presenti in natura, o con la creazione di organismi geneticamente modificati adatti a produrre poliidrossialcanoati con gruppi funzionali specializzati

Il poli(3-idrossibutirrato), PHB, è il primo poliidrossialcanoato scoperto in natura. Venne trovato negli anni 20 dal batteriologo francese Lemoigne sotto forma di granuli all'interno di cellule batteriche; i granuli possono raggiungere elevate concentrazioni, fino anche al 90% del peso secco della massa batterica. Venne successivamente scoperto che i granuli di PHB avevano la funzione di riserva carboniosa per i batteri.

A partire dalla scoperta del PHB, sono stati scoperti più di 100 polimeri diversi appartenenti alla famiglia dei PHA. La produzione di questi polimeri, spesso a livello di laboratorio, utilizza due famiglie di batterie, che vengono classificate per le condizioni di coltura richieste per la sintesi del polimero: il primo gruppo richiede l'assenza di determinati nutrienti (azoto, fosforo, zolfo o magnesio), mentre il secondo gruppo non richiede l'assenza di nutritivi per la sintesi di PHA.

La produzione commerciale in larga scala di PHA utilizza tecnologie di fermentazione. Una vasca di fermentazione viene riempita con minerali e con il germe di fermentazione contenente i microorganismi; la fonte carboniosa viene alimentata a determinate velocità fino a quando non viene del tutto consumata e la crescita delle cellule e l'accumulo di PHA sono completati. Per procedere all'estrazione del polimero, le cellule vengono successivamente concentrate, essiccate ed estratte con un solvente ad alta temperatura; il PHA dissolto viene separato dagli ultimi residui cellulari e viene successivamente fatto precipitare attraverso l'aggiunta di un non-solvente. Il polimero, dopo ulteriori step di pulizia ed essiccamento, viene venduto normalmente sotto forma di pellet.

La famiglia dei poliidrossialcanoati mostra un'ampia varietà di proprietà meccaniche; a seconda della composizione del monomero il materiale può essere fragile e cristallino oppure elastico. Il PHB omopolimero presenta modulo elastico e resistenza meccanica vicini a quelli del polipropilene, ma a causa dell'elevata percentuale di cristallinità, risulta essere un materiale estremamente fragile. Inoltre, è un materiale termicamente instabile durante la lavorazione, poiché la degradazione termica ha luogo a temperature appena superiori al punto di fusione. Per questo motivo, sono stati fatti numerosi tentativi di copolimerizzazione del PHB con vari comonomeri per migliorarne le proprietà meccaniche. Esempi di copolimerizzazione sono il P(HB-co-HHx), noto con il nome commerciale di Nodax, e il P(3HB-co-3HV), Biopol, prodotti rispettivamente da Metabolix e Procter & Gamble; aumentando la percentuale di comonomero, si assiste in entrambi i casi a un aumento della tenacità del materiale; in Tabella 3.4 è mostrato il caso del P(3HB-co-3HHx). Il Nodax combina le proprietà termomeccaniche del polietilene,

come resistenza, flessibilità, tenacità ed elasticità, con le proprietà fisico-chimiche dei poliesteri, tra cui proprietà barriera.

Esempi di utilizzi dei PHA si trovano in applicazioni per imballaggi, specialmente sotto forma di film, e in prodotti per igiene in sostituzione di plastiche convenzionali [15][18][28].

Tabella 3.4. Temperatura di fusione, proprietà meccaniche e applicazioni del P(3HB-co-3HHx) al
variare della percentuale di 3HHx [18].

% C6 (hexanoate)	Melting point $T_{\rm m}$, °C	Melting point $T_{\rm m}$, °C		
0 (PHB)	180	Hard, brittle, crystalline		
4	150	Hard, some elasticity	moulded articles	
6	145	Hard, elastic, flexible	fibres	
10	125	Soft, elastic, flexible	films	
18	95	Soft, rubbery	coatings	

3.4.3 Amido

L'amido è un polimero naturale, secondo per disponibilità in natura solamente alla cellulosa. Prodotto tramite la fotosintesi di piante come mais, grano, patate, riso, l'amido è totalmente biodegradabile in una grande varietà di ambienti e permette lo sviluppo di manufatti degradabili adatti a specifiche richieste del mercato. La formazione di polimeri termoplastici basati sull'amido ha portato alla produzione di materiali con proprietà meccaniche che variano dalla flessibilità del polietilene alla rigidezza del polistirene: per questo motivo, i materiali basati sull'amido guidano il mercato dei polimeri da fonti rinnovabili.

L'amido è un polisaccaride formato a sua volta da due diversi polisaccaridi: l'amilosio, un polisaccaride lineare, e l'amilopectina, che presenta una struttura più ramificata (le due strutture sono riportate in Figura 3.13). L'amido si presenta nella sua forma naturale in granuli, che variano forma, taglia e proporzione tra i due costituenti a seconda dell'origine; normalmente, la percentuale di amilopectina varia tra il 70 e l'85%. Alcuni esempi di granuli di amido sono mostrati in Figura 3.14.

Misure di diffrazione di raggi X hanno dimostrato che i granuli di amido presentano una percentuale di cristallinità del 20-45%; la parte amorfa è composta da amilosio e residui di amilopectina, mentre le regioni cristalline sono dovute alla struttura a doppia elica dell'amilopectina, che cristallizza in domini lamellari. L'amido granulare è abbondante ed economico, ma il suo utilizzo in applicazioni di packaging è limitato da due fattori: questo materiale si disintegra in acqua e perde le sue proprietà in presenza di umidità, a causa delle proprietà idrofiliche impartite dai gruppi idrossilici; il secondo motivo è che l'amido, nella sua forma naturale, non ha carattere termoplastico: la sua degradazione termica avviene infatti prima del punto di fusione, a causa dei forti legami a idrogeno che tengono unite le molecole di amido.



Figura 3.13. Struttura chimica dei costituenti dell'amido: (a) amilosio e (b) amilopectina [18].



Figura 3.14. Microscopie ottiche di granuli di amido, provenienti da patata (micrografia a sinistra) e grano (destra) [18].

L'amido termoplastico (TPS, thermoplastic starch) si forma attraverso un processo noto come destrutturazione dell'amido naturale. Questo avviene riscaldando l'amido in un mezzo acquoso: in questo modo, il solvente riduce l'interazione i legami a idrogeno tra le molecole di amido, permettendo il passaggio a uno stato disordinato, adatto per essere processato. La destrutturazione dell'amido granulare è influenzata dalle condizioni di processo: temperatura e contenuto di plasticizzante (acqua o glicerolo).

Le proprietà fisiche dei TPS dipendono fortemente dalla quantità di plasticizzante presente, e anche dalla proporzione tra i diversi plastificanti utilizzati; il rapporto amido/plasticizzante influenza notevolmente anche le proprietà meccaniche. Sono sempre più comuni blend o compositi a base di amido, lavorando l'amido con altri polimeri biodegradabili come il policaprolattone, PLA, P(3HB-co-3HV). I materiali più utilizzati ottenuti con queste tecnologie sono noti con il nome commerciale di Mater-Bi, sviluppati dall'azienda italiana Novamont. La tecnologia Mater-Bi consiste nella distruzione della struttura cristallina dell'amido tramite l'incorporazione nella struttura di macromolecole, come alcuni poliesteri, capaci di formare un complesso con l'amilosio.

Mater-Bi è utilizzato in molteplici applicazioni: architettura (teli, clip compostabili), shopper per la spesa e per la raccolta di rifiuti organici, settore alimentare (stoviglie, bicchieri, posate); alcuni oggetti in Mater-Bi sono mostrati in Figura 3.15 [15][18][29][30].



Figura 3.15. Oggetti in Mater-Bi (bicchieri, sacchetti) [30].

3.5 Blend polimerici

Nel settore dei materiali polimerici, l'utilizzo di resine pure è poco comune: infatti, oltre l'80% della produzione totale di plastica è costituita da leghe polimeriche, blend e materiali compositi; i blend polimerici da soli occupano il 36% della produzione totale [31]. Lo sviluppo dei blend è stato necessario a causa della domanda di materiali con proprietà apparentemente poco conciliabili in uno stesso polimero. È stato citato il caso del PLA, che presenta buone proprietà meccaniche in termini di rigidezza e resistenza, ma ha una fragilità troppo elevata per poter essere utilizzato in molteplici applicazioni.

I vantaggi dei blend possono essere divisi in due gruppi:

- **Miglioramento delle proprietà del materiale**. Attraverso i blend, si possono ottenere materiali con tutte le caratteristiche richieste a prezzi più bassi, o migliorare proprietà specifiche (è possibile rendere polimeri fragili più tenaci, migliorare la stabilità dimensionale e il modulo elastico di un polimero miscelandolo con uno più rigido e più resistente termicamente, aumentare la resistenza chimica di un polimero amorfo miscelandolo a uno semicristallino, ...).
- Miglioramento della processabilità. Ad esempio, l'incorporazione di un polimero con T_g minore rende possibile la lavorazione del polimero con transizione vetrosa più alta a temperature molto inferiori alla sua temperatura di degradazione (ad esempio, blend PS/PPE), oppure è possibile ridurre la pressione utilizzata nel processo di iniezione miscelando un polimero con uno a viscosità minore.

Definizioni

Si riportano le seguenti definizioni [31]:

- *Blend polimerico:* miscela di almeno due sostanze macromolecolari (polimeri o copolimeri), ognuna delle quali è presente in percentuale maggiore del 2% wt. Si parla di blend polimerico omologo se la miscela è composta da due polimeri omologhi.
- Blend polimerico miscibile: blend polimerico omogeneo fino a livello molecolare in cui l'energia libera di miscelazione è negativa: $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$, e la sua derivata seconda presenta un valore positivo: $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$. È un blend la cui dimensione dei domini è paragonabile alla dimensione di quella dei segmenti statistici macromolecolari.
- Blend polimerico immiscibile: blend polimerico che presenta energia libera di miscelazione positiva: $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$.
- *Lega polimerica:* blend immiscibile con interfacce e morfologia modificate tramite compatibilizzazione.
- *Compatibilizzazione:* processo di modificazione delle proprietà interfacciali in un blend polimerico immiscibile, che risulta nella riduzione della tensione interfacciale e nella stabilizzazione della morfologia desiderata. La compatibilizzazione può essere *chimica* (se ottenuta tramite incorporazione di un agente compatibilizzante, che di solito è un polimero o un copolimero), *fisica* (ottenuta tramite fenomeni fisici, come ad esempio trattamenti termici o irradiazione), *reattiva* (ottenuta tramite reactive processing, estrusione o injection molding).

3.5.1 Termodinamica delle miscele

Quando si studia la miscibilità di un blend binario, bisogna considerare in prima istanza se i due polimeri presenti sono amorfi o semicristallini. Se i due polimeri sono entrambi amorfi, allora è possibile avere un sistema monofasico o bifasico, con segregazione dei componenti totale o parziale nelle due fasi, in funzione del valore di energia libera di miscelazione. Se almeno uno dei due polimeri presenta una percentuale di cristallinità, la miscibilità è confinata alla fase amorfa, mentre raramente i due polimeri co-cristallizzano. Pertanto, lo studio termodinamico sulla miscibilità di due polimeri viene effettuato su due polimeri entrambi amorfi [11].

La morfologia di un blend è molto importante poiché essa è determinante nelle proprietà finali del materiale. Per questo motivo, questa viene spesso controllata tramite fenomeni di compatibilizzazione.

La grandezza di cui bisogna tenere conto per verificare se due polimeri sono miscibili o meno è l'energia libera di miscelazione:

$$\Delta G_{\rm m} = \Delta H_{\rm m} - T \Delta S_{\rm m} \tag{3.3}$$

Come riportato nelle definizioni precedenti, un blend polimerico è miscibile solo se l'energia libera di Gibbs assume valori negativi; la miscelazione avviene spontaneamente solo se $\Delta G_m \leq 0$. Questo tuttavia accade molto raramente, poiché spesso il ΔS_m è un valore piccolo (si ha a che fare con macromolecole), e il ΔH_m è spesso positivo. L'entalpia di miscelazione può assumere valori negativi se esistono interazioni tra i due polimeri. Un caso di blend miscibili contenenti PLA è stato studiato da A.J. Nijenhuis et al.: la miscela tra PLA e glicole polietilenico (PEO) infatti è risultata essere miscibile quando il PEO era presente al 50% wt. poiché misure DSC hanno mostrato una sola transizione vetrosa [32]. I metodi sperimentali con cui viene verificata la miscibilità di due polimeri saranno meglio analizzati successivamente.

Teoria di Flory-Huggins

La teoria di Flory-Huggins, che prende il nome dai due scienziati che la svilupparono nel 1942, è il modello più noto e utilizzato per lo studio della termodinamica delle miscele polimeriche. Questo modello rientra nella categoria delle teorie reticolari; queste teorie si basano sulle assunzioni che ogni elemento del sistema si disponga in un unico sito reticolare. Nel caso specifico di miscele polimeriche, ogni polimero è rappresentato da una serie di segmenti collegati tra di loro e disposti casualmente nel reticolo. Sotto queste ipotesi, è possibile ottenere un'equazione rappresentante l'energia libera di miscelazione per mole di reticolo; l'equazione è espressa in diverse forme equivalenti, di cui se ne riporta una:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left(\frac{\phi_A}{N_A}\right) ln\phi_A + \left(\frac{\phi_B}{N_B}\right) ln\phi_B + \chi_{FH}\phi_A\phi_B \tag{3.4}$$

con R = costante dei gas, ϕ = frazione in volume della specie i, N = grado di polimerizzazione, χ = parametro di interazione di Flory-Huggins.

Il contributo entropico dell'energia libera è rappresentato dalla somma dei due logaritmi e tiene conto dei diversi modi in cui le catene polimeriche possono impacchettarsi nel reticolo; questo contributo nel caso di blend polimerici è molto piccolo (N_i è un numero molto alto). Per questo motivo, la miscibilità o l'immiscibilità del sistema dipende in maniera preponderante dal termine $\chi_{FH}\phi_A\phi_B$.

Come detto, la condizione necessaria affinché il mescolamento avvenga spontaneamente è che $\Delta G_m \leq 0$; questa condizione tuttavia non è sufficiente perché la miscela sia stabile nei confronti della separazione di fase.

La condizione di totale miscibilità si ha quando la derivata seconda della curva dell'energia libera di miscelazione ΔG_m è positivo nell'intero intervallo di composizione: $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$; la curva in queste condizioni presenta sempre concavità verso l'alto. Nel caso di totale immiscibilità, l'andamento della curva presenta, invece, concavità verso il basso (quindi derivata seconda negativa) lungo tutto l'intervallo di composizione.

In Figura 3.16 è mostrato il caso di miscibilità parziale. Alle composizioni determinate dai punti di tangente comune alla curva di energia libera, la miscela si separa in due fasi; questa separazione di fase corrisponde alla curva di separazione binodale. Il limite della stabilità della termodinamica corrisponde ai punti di flesso della curva ΔG_m :

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} = 0 \tag{3.5}$$

I punti di flesso determinano la curva spinodale del diagramma di fase.



Figura 3.16. Grafico dell'energia libera di miscelazione e della temperatura in funzione della composizione della miscela nel caso di miscibilità parziale [33].

La Figura 3.17 mostra il diagramma di stato per miscele polimeriche in funzione della temperatura e della frazione in volume del secondo polimero. Sono presenti tre regioni corrispondenti a diversi gradi di miscibilità:

- 1. Al centro del diagramma, la regione di miscibilità in cui è presente una sola fase; il campo monofasico è separato dalla zona metastabile dalle curve binodali.
- 2. Quattro diverse regioni metastabili, comprese tra le curve binodali e le spinodali.
- 3. Le regioni bifasiche di immiscibilità, delimitate dalle spinodali.

Il diagramma mostra anche le temperature critiche di miscibilità: miscele omogenee possono subire separazione di fase in conseguenza sia di un abbassamento di temperatura (si parla di temperatura critica di miscibilità superiore, UCST, Upper Critical Solution Temperature), o di un innalzamento di temperatura (temperatura critica di miscibilità inferiore, LCST, Lower Critical Solution Temperature). I polimeri mostrano solo uno dei due comportamenti; comunemente, i blend polimerici mostrano solo LCST.



Figura 3.17. Diagramma di fase di miscele polimeriche con UCST e LCST [31].

La decomposizione spinodale è una trasformazione omogenea, ovvero non prevede lo stadio di nucleazione e quindi la formazione di una nuova interfaccia all'inizio del processo. La separazione di fase è dovuta al continuo movimento degli atomi, che causa piccole fluttuazioni di composizione che producono zone ricche di un componente e zone più ricche del secondo. Queste fluttuazioni, nel campo di decomposizione spinodale, causano una riduzione dell'energia libera; la riduzione di energia libera aumenta all'aumentare dell'ampiezza delle fluttuazioni, fino ad arrivare allo smiscelamento.

Nel campo metastabile, la formazione di una seconda fase avviene invece per fenomeni di nucleazione e crescita. In questo caso, piccole variazioni di composizione portano ad un aumento dell'energia libera ed il sistema diviene metastabile. L'energia del sistema può essere ridotta solo formando dei nuclei di composizione molto diversa da quella della matrice. L'evoluzione strutturale nel tempo dei due casi è mostrata in Figura 3.18.



Figura 3.18. Evoluzione temporale della separazione di fase in miscele polimeriche binarie. Nucleazione e crescita avvengono quando la miscela omogenea è nella regione metastabile del diagramma di fase, mentre si ha decomposizione spinodale all'interno della zona instabile [34].

3.5.2 Morfologia dei blend polimerici

Per la maggior parte dei blend polimerici, a causa dell'immiscibilità tra i componenti della miscela si sviluppano diverse morfologie. Queste possono essere molto diverse e dipendono sia da parametri interni, quali proprietà reologiche e tensione interfacciale (le viscosità dei due componenti giocano un ruolo fondamentale nella determinazione della morfologia, in particolare il rapporto tra la viscosità della fase minoritaria e quella presente in percentuale maggiore), sia da parametri esterni, quali la temperatura e il campo di forze applicate durante la lavorazione e la miscelazione. Un ulteriore parametro fondamentale è la composizione del blend.

La Figura 3.19 mostra lo sviluppo della morfologia di un blend di due polimeri (1, bianco, e 2, nero) al variare della frazione in volume del polimero 2. Per basse concentrazioni, il polimero 2 è la fase dispersa all'interno della matrice formata dal polimero 1; la fase dispersa all'equilibrio si presenta sotto forma di gocce sferiche per effetto della tensione superficiale. Aumentando la concentrazione del polimero 2, si può ottenere una morfologia dove coesistono due fasi continue; aumentando ulteriormente la concentrazione, il polimero 2 diventa la fase continua, mentre la fase dispersa è costituita dal polimero 1.

La fase dispersa può anche assumere la forma di gocce non sferiche durante la lavorazione del fuso dei due polimeri: spesso questa si trova sotto forma di ellissoidi, piastrine o anche fibrille; alcuni possibili sviluppi della morfologia del blend a partire dalla rottura delle gocce sono mostrati in Figura 3.20. Lo sviluppo della morfologia è in generale un fenomeno complesso, che tiene conto di fenomeni di formazione, rottura e coalescenza delle gocce, e recupero della forma (dovuto alla natura viscoelastica dei polimeri) [35].



Figura 3.19. Sviluppo della morfologia in un blend binario al variare della composizione del blend [35].



Figura 3.20. Possibili evoluzioni della morfologia della fase dispersa durante la lavorazione [35].

3.5.3 Metodi per evidenziare la separazione di fase

La termodinamica di un blend polimerico determina la miscibilità tra i due polimeri; questa a sua volta determina la morfologia del materiale, che ne influenza sensibilmente le proprietà e le performance. Per questo motivo, vengono utilizzati diversi metodi sperimentali per investigare la miscibilità.

I *metodi ottici* sono tecniche semplici e dirette che possono permettere la distinzione di fasi separate all'interno di un blend polimerico allo stato solido. Tramite questi metodi, è possibile distinguere le varie fasi se queste presentano una differenza di indice di rifrazione apprezzabile e se la dimensione dei domini delle varie fasi non è inferiore del limite di risoluzione della luce visibile. Misure di torbidità sono tra le più utilizzate, ma possono essere utilizzate solo se il polimero è parzialmente cristallino (le regioni cristalline diffondono la luce).

L'utilizzo di *metodi microscopici* è particolarmente utile per lo studio della morfologia del blend, piuttosto che per la determinazione della miscibilità. I metodi microscopici possono essere suddivisi in diverse categorie: microscopia ottica, microscopia elettronica a scansione (SEM), microscopia elettronica a trasmissione (TEM), microscopia a forza atomica (AFM), e modifiche di queste tecniche principali. Molte tecnologie di microscopia richiedono la preparazione del campione attraverso varie modalità, come metallizzazione, frattura o incisione. La microscopia ottica è caratterizzata dalla semplicità e velocità di utilizzo, ma ha risoluzione limitata e necessita di indurre contrasto tra le fasi; il SEM consente rapidità, elevati ingrandimenti, e analisi degli elementi in superficie tramite analisi EDS; il TEM, infine, offre la risoluzione più accurata, nel range dei nanometri, ma necessita lunghi tempi di preparazione e osservazione del campione [11, 31].

Una grandezza utile per misurare la miscibilità del sistema è la *temperatura di transizione vetrosa*, Tg. La Tg può essere misurata attraverso misure calorimetriche (tecnica DSC) o con esperimenti dinamico-meccanici (analisi DMTA). Per blend immiscibili, ci si aspetta che dai risultati delle misure siano visibili entrambe le Tg dei due componenti; nel caso blend miscibili, dalle misure invece dovrebbe risultare una sola Tg, poiché non esistono più fasi separate e le macromolecole dei vari componenti non sono più fisicamente distinguibili. È importante tenere a mente che da un punto di vista puramente termodinamico, non c'è relazione tra miscibilità e la presenza di un'unica transizione vetrosa; tuttavia, molti risultati sperimentali hanno mostrato tale corrispondenza [35].

La misura della transizione vetrosa è una misura dello stato di dispersione del sistema piuttosto che della sua miscibilità. Inoltre, la misura tramite analisi calorimetriche ha alcune limitazioni: ci deve essere una differenza tra i valori della T_g dei componenti polimerici della miscela di almeno 10°C, e le transizioni vetrose devono avvenire a temperature non vicine a

quelle a cui avvengono altri fenomeni; inoltre, la tecnica è sensibile nell'osservare domini di dimensioni superiori ai 100 angstrom. La tecnica DMTA invece riesce a discriminare la miscibilità ad una scala molto minore, riuscendo a mostrare un rilassamento sia sul modulo dissipativo G'' che sul fattore di perdita, tan δ [11].

3.5.4 Esempi di blend a base PLA

Il PLA è, come detto, un poliestere molto versatile, ma in molte applicazioni la sua principale debolezza, ossia l'elevata fragilità, deve essere superata per permetterne l'utilizzo. Per questo motivo, il PLA è spesso miscelato con polimeri duttili; l'utilizzo di polimeri biodegradabili nel blend con il PLA inoltre mantiene la biodegradabilità di tutto il materiale.

Nel contesto di crescita di interesse verso i polimeri biodegradabili provenienti da fonti rinnovabili, uno dei blend studiati più intensivamente è stato quello formato tra PLA e PBS [36-38]. L'aggiunta del PBS è volta a migliorare i principali limiti del PLA, ovvero: cristallizzazione lenta, bassa resistenza termica e fragilità. Gli studi su questo blend ne hanno mostrato l'immiscibilità attraverso varie tecniche. Lo studio di Yokohara et al. [36] si concentra su analisi reologiche, calorimetriche e morfologiche attraverso microscopia elettronica. Gli esperimenti reologici hanno mostrato come il blend abbia un comportamento reologico diverso da quello dei due polimeri: il PLA e il PBS, infatti, presentano un comportamento reologico detto terminale, che si evidenza con la pendenza dei moduli G'' e G' rispettivamente di 1 e 2 a basse frequenze, mostrato in Figura 3.21. Il comportamento reologico dei blend invece differisce in maniera progressivamente più marcata all'aumentare della percentuale di PBS. In particolare, è possibile notare nel grafico del modulo conservativo G' dei blend PLA/PBS con contenuto di PBS del 10% e 20% wt (Figura 3.22) una gobba nella zona a basse frequenze; tale gobba suggerisce la presenza di un tempo di rilassamento più lungo, associabile a processi di recupero della forma delle particelle che costituiscono la fase dispersa. Il processo di rilassamento avviene per effetto della tensione interfacciale tra la fase dispersa e quella continua. Anche gli studi di Bhatia et al. [37] e di Xu et al. [38] mostrano gli stessi risultati nell'andamento del modulo G' per blend PLA/PBS 80/20 wt.



Figura 3.21. Dipendenza dalla frequenza dei moduli G' (simboli vuoti) e G'' (simboli pieni) per (a) PLA (b) PBS [36].



Figura 3.22. Dipendenza dalla frequenza dei moduli G' (simboli vuoti) e G'' (simboli pieni) per (a) PLA/PBS 80/20 wt (b) PBS [36].

La morfologia del blend è stata studiata attraverso microscopia SEM; tutti gli studi evidenziano la tipica morfologia dei blend immiscibili; si riportano in Figura 3.23 le micrografie ottenute dallo studio di Yokohara et al. [36].



Figura 3.23. Micrografie SEM dei blend (a) PLA/PBS (80/20), (b) PLA/PBS (90/10), (c) PLA/PBS (95/5) [36].

Lo studio della cristallizzazione viene effettuato attraverso misure calorimetriche con la tecnica DSC (o anche MDSC, Modulated Differential Scanning Calorimetry [37]). Nello studio di Yokohara et al. [36], i cui risultati sono mostrati in Figura 3.24, si evidenzia come la temperatura di transizione vetrosa rimanga attorno a 60 °C, come prevedibile considerando l'immiscibilità del blend. Il picco di fusione del PBS non varia rispetto al PBS puro, mentre il picco di fusione relativo al PLA, in modo particolare quello a più alta temperatura è più

pronunciato; questo aspetto suggerisce che nei blend, i cristalli riescono a formare strutture maggiormente ordinate rispetto al PLA puro.



Figura 3.24. Curve DSC al riscaldamento (velocità di riscaldamento 2 °C/min) per PLA, PBS e i blend; la freccia verso l'alto indica la cold-crystallization mentre la freccia verso il basso indica la transizione vetrosa del PLA [36].

Effettuando il raffreddamento con una velocità di 2 °C/min, è possibile osservare attraverso analisi DSC e di microscopia ottica, che il PLA puro non riesce a cristallizzare (la velocità di raffreddamento è troppo alta); tuttavia l'aggiunta di PBS riesce a promuovere la cristallizzazione del PLA, con un picco nella curva DSC a circa 90 °C. In questo modo è possibile dimostrare che le gocce di PBS agiscono da agente nucleante per i cristalli di PLA. Il processo di cristallizzazione è stato osservato anche attraverso microscopia ottica alla stessa velocità di raffreddamento: cristalliti di PLA sono facilmente riconoscibili come punti più chiari.

Un esempio di blend immiscibile formato da due biopolimeri è il blend tra PLA e PBAT (poli butilene adipato-co-tereftalato), studiato da Jiang et al. [39]. Il blend è creato per migliorare la tenacità del PLA (che presenta un allungamento a rottura del 3%) miscelandolo con il PBAT che è un polimero molto più flessibile e tenace (allungamento a rottura del 710%). L'utilizzo di due polimeri biodegradabili inoltre non compromette la biodegradabilità del materiale. I risultati dell'analisi DMA, mostrati in Figura 3.25 in termini di variazione di tanð al variare della temperatura, mostrano i due picchi dei rispettivi polimeri: uno a circa -30°C relativo al PBAT e l'altro, relativo al PLA, attorno a 60°C. I picchi di rilassamento della tanð rappresentano la transizione vetrosa. Le temperature a cui avvengono le transizioni vetrose rimangono costanti al variare della concentrazione di PBAT, indicando la mancanza di interazioni molecolari tra i due polimeri e quindi la loro immiscibilità.



Figura 3.25. Diagramma tanδ – temperatura per vari blend PLA-PBAT; la transizione a basse temperature è ingrandita per maggiore chiarezza [39].

Il PLA viene spesso miscelato con biopolimeri appartenenti alla famiglia dei poliidrossialcanoati (PHA). Un esempio di blend è quello tra PLA e poli(idrossibutirrato-coidrossivalerato), PHBV, studiato da T. Gerard et al. [40]. Dei vari blend, preparati in varie proporzioni attraverso un miscelatore interno a 165°C, a 60 rpm e per 6 minuti, sono state studiate la morfologia attraverso microscopia SEM e le principali proprietà meccaniche (modulo di Young, resistenza a trazione, allungamento a rottura, resistenza a impatto). Le micrografie ottenute con il SEM hanno mostrato l'immiscibilità dei due polimeri in ogni composizione, e le particelle della fase minoritaria sono ben distinguibili (Figura 3.26). In particolare, sono stati individuati due insiemi statistici delle gocce della fase minoritaria, riguardanti particelle disperse (diametro medio di 1µm) e particelle unitesi per coalescenza (diametro medio di 5µm per la composizione 50/50 wt%). Per contenuti della fase minoritaria $\leq 10\%$ wt., sono state trovate solo particelle disperse, mentre per contenuti più alti, sono presenti entrambi gli insiemi di particelle. La presenza di basse percentuali di PHBV ha aumentato notevolmente l'allungamento a rottura, che raggiunge valori del 200% circa misurato dopo un paio di giorni; questo valore si abbassa drasticamente a qualche unità percentuali se misurato dopo un mese, a causa dell'invecchiamento del materiale.


Figura 3.26. Micrografie SEM per blend PLA/PHBV delle composizioni (a) 10/90, (b) 40/60, (c) 75/25, (d) 90/10 [40].

I blend descritti precedentemente risultano essere tutti immiscibili, come evidenziato da varie tecniche di analisi; questa è come detto precedentemente la casistica più comune nei blend polimerici. Un esempio di blend miscibile a base PLA è quello tra PLA e PEG (glicole polietilenico). Studi su questo blend hanno mostrato la miscibilità dei due polimeri, che può essere totale o parziale a seconda della concentrazione. Attraverso analisi DSC, riportate in Figura 3.27, si può vedere come la temperatura di transizione vetrosa diminuisca sensibilmente all'aumentare del contenuto di PEG. [41]



Figura 3.27. Analisi DSC per blend PLA-PEG; la freccia indica la transizione vetrosa del PLA [41].

3.6 Compatibilizzazione

Mentre la miscibilità è limitata a un gruppo di blend poco numeroso, la maggior parte dei blend polimerici è immiscibile. Il valore commerciale dei blend immiscibili è molto basso a causa di scarsi valori di alcune proprietà meccaniche, tra cui le proprietà a rottura (allungamento a rottura e resistenza) e resistenza all'urto. La causa è in genere da attribuire alla mancanza di adesione interfacciale tra le due fasi e allo scarso controllo della morfologia. Per questo motivo, molti blend polimerici richiedono un'azione di compatibilizzazione, definita come un processo di modificazione delle proprietà interfacciali in blend polimerici immiscibili, che ha come risultato la riduzione dell'energia interfacciale e la stabilizzazione della morfologia desiderata. Il risultato della compatibilizzazione di un blend polimerico immiscibile è una lega polimerica. Le proprietà di una lega polimerica dipendono dai suoi componenti, dalla loro concentrazione e dalla morfologia. Il processo di compatibilizzazione deve avere come risultato proprietà stabili e riproducili del blend polimerico. Quindi, la morfologia deve essere o stabile, immutata durante i vari step della formatura del materiale, oppure i suoi cambiamenti devono essere prevedibili correttamente.

Il processo di compatibilizzazione deve quindi svolgere tre compiti:

- Ridurre la tensione interfacciale per ottenere una dispersione più fine
- Stabilizzare la morfologia contro effetti termici o meccanici durante le varie fasi di processo
- Migliorare l'adesione interfacciale allo stato solido

Vengono di seguito elencate alcune delle tecniche di compatibilizzazione più utilizzate.

3.6.1 Utilizzo di nanocariche

L'incorporazione di nanoparticelle anisotropiche (ad esempio argille o nanotubi di carbonio) come additivi all'interno di blend polimerici ha la duplice funzione di migliorare le caratteristiche meccaniche del materiale in modo diverso rispetto alle cariche di dimensioni microscopiche e di abbassare la tensione interfacciale per tre tipi di interfacce:

- Polimero 1 Polimero 2
- Polimero 1 nanocarica
- Polimero 2 nanocarica

La presenza delle particelle inoltre può inibire la coalescenza tra due fasi diverse o tra le gocce della fase dispersa; questo può avvenire sia se queste si dispongono all'interfaccia, sia se si dispongono preferenzialmente in una delle due fasi. Sono stati proposti due meccanismi per il miglioramento morfologico del blend:

- 1. Compatibilità termodinamica. La componente organica è miscibile o quantomeno compatibile con entrambe le fasi, in questo modo l'energia libera di miscelazione ΔG_m diventa negativa, portando a una compatibilità tra i due componenti di per sé immiscibili dettata dalla termodinamica.
- 2. Compatibilità dinamica. Questo caso si verifica quando i due polimeri presentano una larga differenza nella loro polarità o nelle proprietà reologiche. In questo caso, la nanocarica si dispone nella fase con polarità maggiore o con viscosità minore. La localizzazione preferenziale della nanocarica cambia il rapporto tra le viscosità dei due componenti e in questo modo inibisce la coalescenza dei domini delle varie fasi durante la miscelazione del fuso [42].

Sono stati studiati vari casi di blend tra polimeri biodegradabili compatibilizzati tramite l'utilizzo di nanocariche. Uno di questi studi è focalizzato sul blend composto da PLA e policaprolattone, PCL, compatibilizzato tramite nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi carbossilici -COOH [42]. Il blend studiato ha la composizione PCL/PLA 70/30 wt, dove il PLA rappresenta la fase dispersa, ed è stato ottenuto tramite compounding unendo varie percentuali di nanotubi di carbonio (MWCNT, Multiwall Carbon Nanotubes). La caratterizzazione attraverso microscopia SEM mostra l'immiscibilità di tutti i campioni, che mostrano la tipica morfologia dei blend immiscibili (le micrografie sono riportate in Figura 3.28); i campioni con l'aggiunta di nanotubi di carbonio funzionalizzati (campioni b-e) mostrano una sensibile riduzione della dimensione media dei domini della fase dispersa, che passa da 21.5 a 6.3 µm. Inoltre, l'adesione interfacciale tra la fase dispersa e la matrice di PCL è migliorata. La micrografia (f) mostra invece il blend con l'aggiunta di nanotubi non funzionalizzati, che diminuiscono la dimensione delle particelle della fase dispersa, ma non migliorano l'adesione tra le due fasi.



Figura 3.28. Immagini SEM dei campioni del blend PCL/PLA 70/30 in peso; i vari campioni rappresentano (a) PCL/PLA senza nanotubi di carbonio, (b-e) PCL/PLA con aggiunta di MWCNT in quantità 0.2, 0.5, 1 e 2% wt, (f) PCL/PLA con 1% di MWCNT non funzionalizzati [42].

Attraverso la microscopia TEM, è stato possibile analizzare la disposizione dei nanotubi di carbonio nelle due fasi; come è visibile dalle immagini riportate in Figura 3.29, i nanotubi di carbonio funzionalizzati si dispongono all'interno della matrice in PCL e all'interfaccia. La disposizione preferenziale dei nanotubi di carbonio all'interno del PCL non è dovuta a una differenza di polarità tra i due polimeri, ma piuttosto a una grande differenza tra le proprietà reologiche tra PLA e PCL: quest'ultimo ha una viscosità molto inferiore rispetto al PLA $(\eta_{\rm PLA}/\eta_{\rm PCL} \approx 16)$. In questo modo, il rapporto tra le viscosità delle due fasi viene sensibilmente ridotto, e le gocce della fase dispersa in PLA possono rompersi più facilmente in gocce più piccole. La disposizione all'interfaccia tra le due fasi è invece dovuta all'affinità tra i gruppi carbossilici presenti sulla superficie delle nanocariche e i polimeri. Il campione (d) in Figura 3.29 mostra invece la micrografia TEM del blend con nanotubi non funzionalizzati; questi si dispongono come previsto nel PCL, in quanto fase meno viscosa. Tuttavia, la mancata funzionalizzazione delle nanoparticelle non permette una corretta dispersione e i nanotubi si trovano sotto forma di piccoli aggregati che non riescono a migrare all'interfaccia a causa della scarsa compatibilità con le fasi polimeriche. Si evince quindi che la morfologia finemente dispersa è determinata da effetti reologici, mentre l'adesione interfacciale è strettamente dovuta alla compatibilità tra fasi polimeriche e nanocariche: laddove questa è alta (campioni b-e in Figura 3.28), l'adesione tra le fasi è buona, mentre l'adesione interfacciale peggiora notevolmente se è la compatibilità è scarsa, (campione f).



Figura 3.29. Immagini TEM dei campioni del blend PCL/PLA 70/30 con MWCNT in quantità del 1% wt: (a-c) MWCNT funzionalizzati, (d) MWCNT non funzionalizzati [42].

Un altro esempio di blend con polimeri biodegradabili è quello tra PHBV e PLA, studiato da J. Gonzàlez-Ausejo et al. [43]. In questo studio il blend è stato compatibilizzato attraverso l'aggiunta di nanoparticelle fibrose di sepiolite, un fillosilicato idrato di magnesio. La composizione del blend studiato è stata fissata a PHBV / PLA 75/25% wt/wt e il contenuto di Sepiolite nei vari compositi è di 1, 2, 3 e 4 phr. Lo studio della morfologia di questo blend è effettuato tramite SEM (micrografie in Figura 3.30). In tutti i blend è chiaramente visibile la tipica morfologia bifasica dei blend immiscibili: il PLA è disperso sotto forma di gocce all'interno della matrice in PHBV. Le micrografie b-f riportano la morfologia dei campioni di blend con aggiunta di sepiolite. Le nanocariche appaiono distribuite uniformemente e omogeneamente nella fase continua in PHBV, che presenta viscosità inferiore rispetto al PLA. L'aggiunta di sepiolite diminuisce notevolmente la dimensione delle gocce di PLA, che passano da 0.63 µm nel blend non compatibilizzato, a 0.32 µm per concentrazioni di 4 phr di sepiolite, con un conseguente miglioramento della morfologia del materiale. La diminuzione della grandezza dei domini di PLA è dovuta all'aumento della viscosità del PHBV, che risulta in forze di taglio più intense durante la lavorazione allo stato fuso. Un altro effetto rilevante dovuto alla compatibilizzazione è un netto calo della presenza di particelle di grosse dimensioni, misurato attraverso il D90 delle gocce di PLA. Il motivo dell'assenza di gocce grandi è dovuto a una minore coalescenza tra le varie gocce di PLA, causata dall'aumento della viscosità. Dall'analisi diffrattometrica WAXS, i cui risultati sono mostrati in Figura 3.30 (f), si evidenzia che i picchi tipici del PHBV non sono influenzati né dalla presenza di PLA, che non cristallizza ma rimane amorfo, né dall'aggiunta di sepiolite.



Figura 3.30. Micrografie SEM del blend PHBV/PLA 75/25 wt (a) senza nanocariche (b-e) 1, 2, 3, 4% wt di sepiolite. (g) Distribuzione dei diametri dei domini di PLA nei vari materiali, (h) spettri WAXS per i vari blend [43].

3.6.2 Utilizzo di agenti compatibilizzanti

Un ulteriore metodo di compatibilizzazione prevede l'aggiunta alla miscela polimerica di un agente compatibilizzante che ha il ruolo di diminuire la tensione interfacciale, abbassando di fatto il valore di energia libera di miscelazione. Queste specie chimiche riescono a legarsi contemporaneamente a entrambi i polimeri tramite reazioni tipiche della specie considerata, creando quindi interazioni tra le macromolecole e abbassando il valore di tensione interfacciale. Tra gli agenti compatibilizzanti più utilizzati, vanno sicuramente citati gli estensori di catena e i copolimeri a blocchi.

Un esempio di compatibilizzazione tramite chain extender è stato studiato da F. Walha et al. [44]. Questo studio è focalizzato sulla compatibilizzazione del blend formato da PLA e poliammide 11 (PA11), anch'esso un polimero derivato da fonti rinnovabili. L'agente compatibilizzante utilizzato in questo caso studio è il Joncryl ADR®-4368, che è stato scelto poiché possiede gruppi reattivi (glicidile metacrilato e gruppi epossidici) che riescono a reagire sia con il PLA (nelle terminazioni idrossiliche o carbossiliche delle catene) sia con PA11 (nei gruppi amminici e carbossilici), come mostrato in Figura 3.31.



Figura 3.31. Reazioni previste tra Joncryl ADR®-4368 e (a) PLA, (b) PA11 [44].

Sono state valutate le morfologie dei seguenti campioni in varie composizioni:

- Blend PLA-PA11
- Blend PLA-PA11- Joncryl ADR®-4368, miscelati insieme
- Blend PLA-Joncryl ADR®-4368-PA11; in questo caso, il PLA è stato miscelato inizialmente con Joncryl ADR®-4368 e, al raggiungimento di un valore costante della coppia, è stata aggiunta PA11

La morfologia, studiata attraverso microscopia SEM, ha mostrato la totale immiscibilità tra i due polimeri, evidenziata dalla struttura a gocce tipica dei blend immiscibili. Il blend ottenuto miscelando tutti i componenti contemporaneamente ha mostrato la riduzione della dimensione media delle particelle disperse per via dell'abbassamento della tensione interfacciale, un restringimento della distribuzione delle dimensioni e una migliore dispersione, oltre a un miglioramento dell'adesione interfacciale (visibile dal decremento di vuoti all'interfaccia, dovuti all'estrazione di particelle disperse). Risultati interessanti sono emersi dallo studio del blend ottenuto pre-miscelando il PLA con Joncryl, e aggiungendo successivamente PA11. Il materiale ottenuto in questo modo presenta un'ottima adesione tra la matrice e la fase dispersa, visibile attraverso la scomparsa dei vuoti all'interfaccia. Risulta dunque che la migliore compatibilizzazione si ha modificando precedentemente le catene macromolecolari di PLA. A partire dalle viscosità dei due polimeri, la velocità di deformazione e il diametro medio delle particelle disperse, utilizzando un modello teorico (modello di Taylor) è stato possibile calcolare i valori di tensione interfacciale nei blend PLA/PA11 80/20 wt con aggiunta di Joncryl allo 0.7% wt. Questa analisi teorica ha confermato i risultati sperimentali, poiché i valori di tensione interfacciale calcolati passano da 2.57 mN/m per il blend non compatibilizzato a 1.61 mN/m per il blend ottenuto miscelando tutti i componenti insieme a 1.37 mN/m per il blend ottenuto modificando il PLA aggiungendo Joncryl. In Figura 3.32 si riportano le micrografie SEM per il blend 80/20 puro, con 0.7% wt Joncryl, aggiunto nei due modi descritti.



Figura 3.32. Micrografie SEM dei blend PLA/PA11 80/20, dall'alto al basso: senza Joncryl, con Joncryl aggiunto insieme a PLA e PA11, con PLA premiscelato con Joncryl [44].

Un altro tipo agente compatibilizzante utilizzato frequentemente nei blend polimerici è costituito da copolimeri a blocchi. La struttura di questi copolimeri è sintetizzata in modo che ognuno dei blocchi sia miscibile con uno dei due componenti del blend. I copolimeri utilizzati possono non solo essere a blocchi (struttura A-B-A-B-A) ma anche ad innesto (A-g-B). Allo

stesso modo dei chain extenders, questi agenti compatibilizzanti si dispongono all'interfaccia e svolgono il ruolo di tensioattivi, abbassando la tensione interfacciale tra le due fasi presenti nel blend e inibendo la coalescenza delle particelle della fase dispersa; l'effetto generale è che la fase minoritaria si disperde sotto forma di particelle piccole. Inoltre, il copolimero può aumentare l'adesione interfacciale attraverso segregazione all'interfaccia e legandosi con i rispettivi omopolimeri [11, 45-46].

Un esempio di compatibilizzazione tramite utilizzo di copolimero a blocchi è stato studiato da Anderson et al. [46] nel blend composto da PLA e polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) attraverso un copolimero a blocchi formato da PLLA e PE. L'utilizzo di polietilene nel blend serve sia per diminuire il costo del PLA che per migliorare la tenacità del PLA tal quale (la resistenza ad impatto del LLDPE è di 700 J/m, contro i 22 J/m del PLA). Il blend secondo la termodinamica è totalmente immiscibile, e anche la struttura dei due polimeri, totalmente apolare nel caso del LLDPE e polare nel caso del PLA, suggerisce la mancanza di interazioni tra le varie macromolecole che possano favorire la miscibilità. Per questo motivo, è stato utilizzato un copolimero a blocchi PLLA-PE. Inoltre, per verificare il meccanismo di compatibilizzazione a blocchi, sono stati utilizzati due copolimeri con stesso peso molecolare del blocco di PE (30 kg/mol) ma diversa massa del blocco di PLLA, in relazione al peso molecolare degli entanglement nel PLLA (circa 9 kg/mol): uno con blocco di 5 kg/mol, quindi inferiore al peso molecolare degli entanglement, l'altro con blocco con peso di 30 kg/mol, superiore al peso molecolare degli entanglement. Sono studiati quindi i blend PLA/LLDPE 80/20 wt/wt, senza copolimero a blocchi, con copolimero PLLA-PE (5-30) al 5% wt, e con copolimero PLLA-PE (30-30), sempre al 5% in peso. I campioni dei materiali ottenuti sono stati caratterizzati tramite microscopia SEM per lo studio della microstruttura (mostrate in Figura 3.33) e ne è stata studiata la resistenza a impatto. Tutti i blend presentano la tipica morfologia dei blend immiscibili; il blend senza compatibilizzante presenta particelle di fase dispersa di grosse dimensioni e interfacce chiaramente visibili, che denotano una scarsa adesione interfacciale. L'utilizzo del copolimero a blocchi PLLA-PE (5-30) ha causato un lieve calo della dimensione delle particelle della fase dispersa, a causa della presenza del copolimero all'interfaccia che inibisce la coalescenza. Utilizzando invece il copolimero PLLA-PE (30-30), la riduzione delle dimensioni delle particelle è stata molto più evidente. Si può quindi dedurre che la dimensione dei blocchi all'interno del copolimero sia determinante per avere un buon effetto di compatibilizzazione. Il copolimero con blocchi di PLLA più corti, (5-30), probabilmente non è in grado di legarsi efficacemente alla matrice di PLA a causa della dimensione dei blocchi, inferiori alla lunghezza degli entanglement della matrice. La diminuzione delle dimensioni delle gocce di LLDPE è dovuta alla disposizione all'interfaccia del copolimero che ne inibisce la coalescenza delle gocce di PE, ma la sua struttura chimica non permette di migliorare significativamente l'adesione tra le varie fasi, che si riflette in un aumento della resistenza a impatto non significativo. Al contrario, l'aggiunta del copolimero (30-30), oltre a diminuire sensibilmente le dimensioni delle particelle, aumenta notevolmente la resistenza a impatto, indice di una buona adesione interfacciale tra matrice e gocce, dovuta ai legami tra PLLA nel copolimero e matrice di PLA.



Figura 3.33. Immagini SEM delle superfici di frattura di (a) 80/20 PLA/LLDPE (b) 80/20/5 PLA/LLDPE/PLLA-PE (5-30) (c) 80/20/5 PLA/LLDPE/PLLA-PE (30-30) [46].

3.6.3 Funzionalizzazione dei polimeri

È possibile ottenere la compatibilizzazione utilizzando componenti recanti gruppi funzionali che possono reagire con le macromolecole di uno dei due polimeri, creando una catena che agisce da legante tra le due fasi [11]. Tra questi metodi di compatibilizzazione, uno dei più comuni è il graffaggio, che consiste nel legare l'agente compatibilizzante al polimero in modo da produrre un copolimero a innesto, in cui le molecole di compatibilizzante si addizionano alla macromolecola del polimero, formando delle ramificazioni. Una molecola utilizzata frequentemente in reazioni di graffaggio è l'anidride maleica (MA); questa molecola viene spesso preferita ad altre perché è facile da maneggiare, non è tossica e non tende a polimerizzare nelle normali condizioni di graffaggio, che avviene nel fuso polimerico utilizzando un iniziatore di radicali. Un noto utilizzo dell'anidride maleica è la funzionalizzazione delle poliolefine: questa reazione è spesso volta a compatibilizzare le poliolefine, macromolecole non polari, con cariche minerali frequentemente utilizzate come fibre di vetro, talco e mica. La reazione di graffaggio tra PLA e anidride maleica è mostrata in Figura 3.34.

$$R - O - R \xrightarrow{175^\circ C} 2 RO^{\bullet}$$
 (a)

 $\begin{array}{c} CH_3 \\ mO \\ -CH \\$

Figura 3.34. Reazione di graffaggio di PLA con anidride maleica; la reazione (a) mostra la formazione di radicali perossidi, che catalizzano la reazione di graffaggio (b) [47].

Un esempio di funzionalizzazione dei polimeri nell'ambito di blend tra polimeri biodegradabili è stato studiato da M. Huneault e H. Li nel blend tra PLA e amido termoplastico (TPS), ottenuto utilizzando glicerolo come agente compatibilizzante [48]. I blend sono stati preparati attraverso due metodi diversi: il primo metodo consiste nel graffaggio del PLA in un impianto dedicato all'estrusione reattiva. Il PLA-g-MA ottenuto, dopo essere stato pellettizzato, è stato miscelato con il TPS in parziale o totale sostituzione del PLA tal quale. Il secondo metolo invece prevede il graffaggio del PLA e la miscelazione con l'amido termoplastico in un unico impianto di miscelazione. È difficile prevedere i meccanismi che migliorano l'adesione

interfacciale tra amido e PLA per varie ragioni: lo stato plasticizzato dell'amido permette alle catene di amilosio e amilopectina di muoversi con grande libertà, avvicinandosi o allontanandosi all'interfaccia del blend; la presenza del glicerolo inoltre potrebbe interferire la reazione tra anidride maleica e amido, poiché la MA potrebbe legarsi preferenzialmente ai gruppi idrossilici del glicerolo; infine, un'eventuale residuo di umidità all'interno del TPS potrebbe causare l'apertura del ciclo dell'anidride maleica, riducendone la reattività. Le morfologie dei blend ottenuti senza aggiunta di MA e con l'aggiunta di MA/L101 (l'iniziatore perossido) in un unico step (secondo processo descritto) sono mostrate in Figura 3.35; la fase di amido è stata rimossa per migliorare il contrasto nelle micrografie. L'effetto della compatibilizzazione è evidente confrontando i due materiali: la morfologia del blend senza MA è molto grossolana, le dimensioni delle particelle di fase dispersa di TPS sono molto varie. In contrasto, la morfologia dei blend modificati vede la presenza di particelle quasi sferiche, con distribuzione di dimensioni quasi omogenea e di dimensioni molto inferiori (il diametro medio delle gocce varia da circa 14 µm nei blend non modificati con 27% e 43% di TPS, a circa 2 µm nei blend modificati con le stesse quantità di TPS). Questa significativa riduzione di dimensioni testimonia che le reazioni all'interfaccia diminuiscono la tensione interfacciale del blend PLAg-MA/TPS.



Figura 3.35. Morfologie dei blend TPS/PLA non modificati (a, c, e) e dei blend modificati nel processo con un solo step con anidride maleica e L101 (in quantità del 2 e 0.5% in peso rispetto al contenuto di PLA) [48].

Le analisi sul blend ottenuto tramite il processo in due step hanno invece mostrato che anche in questo caso la taglia delle particelle disperse di TPS è diminuita, ma l'effetto è risultato minore rispetto al blend ottenuto in una lavorazione. Inoltre, è stato anche mostrato che non ci sono stati miglioramenti morfologici sostituendo tutto il PLA con PLA-g-MA rispetto a sostituire solo il 20% del PLA tal quale con quello modificato.

3.6.4 Compatibilizzazione reattiva

I processi di compatibilizzazione possono essere divisi in due famiglie:

- Processi di compatibilizzazione fisica: la compatibilizzazione è ottenuta tramite l'aggiunta di specie chimiche (chain extenders, copolimeri a blocchi o graffati) o di nanoparticelle che presentano affinità con entrambe le fasi del blend polimerico.
- Compatibilizzazione reattiva: si ottiene tramite l'introduzione di specie che sono reattive con almeno una delle due fasi del blend.

La compatibilizzazione reattiva quindi prevede il miglioramento della miscibilità tra i due polimeri tramite la formazione di legami chimici tra le due fasi. Questo metodo è tuttavia poco utilizzato in campo industriale poiché il controllo del processo è molto difficile.

La Figura 3.36 riporta schematicamente il funzionamento della compatibilizzazione fisica e di quella chimica.



Figura 3.36. Schema della compatibilizzazione fisica e reattiva [49].

4. Materiali e metodi

4.1 Materiali

4.1.1 PLA

L'acido polilattico utilizzato è l'IngeoTM 3251D, prodotto da NatureWorks®. IngeoTM 3251D è adatto per stampaggio a iniezione, avendo Melt Flow più elevata rispetto agli altri IngeoTM prodotti da NatureWorks®. Le proprietà del materiale, ricavate dalla scheda tecnica fornita, sono riportate nella Tabella 4.1.

Proprietà fisiche	Valore e unità di misura	Norma/Commenti
Densità	1,24 g/cm ³	ASTM D792
Viscosità	2,5	viscosità relativa
Ritiro del fuso	0,003-0,005 cm/cm	
Melt Flow	30-40 g/10 min (carico di 2,16 kg, T=190°)	ASTM D1238
	70-85/10 min (carico di 2,16 kg, T=210°)	ASTM D1238
Proprietà meccaniche	Valore e unità di misura	Commenti
Resistenza a trazione	48,0 MPa	ASTM D638
Allungamento a rottura	2,5%	ASTM D638
Resistenza a flessione	83,0 MPa	ASTM D790
Resilienza Izod	0,160 J/cm	ASTM D256
Proprietà termiche	Valore e unità di misura	Commenti
Temperatura di fusione	160-170 °C	ASTM D3418
Temperatura di transizione vetrosa	55,0-65,0 °C	ASTM D3417
Proprietà ottiche	Valore e unità di misura	Commenti
Trasmissività, visibile	90%	

Tabella	4.1.	Proprietà	di In	geo TM	3251D.
---------	------	-----------	-------	-------------------	--------

Prima di ogni lavorazione, il PLA deve essere sottoposto a essiccazione per evitare degradazione durante la miscelazione ad alta temperatura e per poter confrontare le proprietà meccaniche a parità di condizioni di essiccamento. Per questo motivo, il PLA e i campioni di PLA sono stati essiccati durante la notte precedente alle lavorazioni in stufa sottovuoto a 70 °C.

4.1.2 Polietilene

Il polietilene utilizzato è l'ALCUDIA® PE022, prodotto da Repsol. È un polietilene a bassa densità (LDPE) con elevata tenacità. La Tabella 4.2, costruita con i dati forniti dalla scheda tecnica, riporta le principali proprietà del polimero.

Tabena 4.2. Tropicca di ALCODIA® I E022.					
Proprietà fisiche	Valore e unità di misura	Condizione del test	Norma		
Densità	0,915 g/cm3	23°C	ISO 1183		
Melt flow	70 g/10 min	190°C, 2,16 kg	ISO 1133		
Proprietà meccaniche	Valore e unità di misura	Condizione del test	Metodo del test		
Resistenza a trazione	8 MPa	fino a rottura	ISO 527-2		
Allungamento a rottura	120,0%	fino a rottura	ISO 527-3		
Modulo a flessione	100 MPa		ISO 178		
Durezza	40 -	Shore D	ISO 868		
Proprietà termiche	Valore e unità di misura	Condizione del test	Metodo del test		
Temperatura di fusione	105 °C		metodo internazionale		
Temperatura di rammollimento Vicat	75 °C	10N	ISO 306		

Tabella 4.2. Proprietà di ALCUDIA® PE022

4.1.3 PBS

Il PBS utilizzato è il NaturePlast PBI 003, fornito da NaturePlast. Le proprietà principali fornite dalla scheda tecnica sono presenti nella Tabella 4.3.

Analogamente al PLA, anche il PBS è stato sottoposto a essiccamento sottovuoto a 70 °C durante la notte per evitare idrolisi.

Tabella 4.3. 1 Topricia del 1 D5 Maturepiasi 1 D1 005.				
Proprietà fisiche Valore e unità di misu				
densità	1,26 g/cm ³			
melt flow	15-25 g/10 min (190 °C, 2,16 kg)			
Proprietà meccaniche	Valore e unità di misura			
resistenza a trazione	35 MPa			
resistenza a rottura	40 MPa			

Tabella 4.3. Proprietà del PBS Natureplast PBI 003.

proprietà meccaniche	Valori e unità di misura
allungamento a rottura	250,0%
Modulo a flessione	650 MPa
resistenza a impatto Izod	9,1 kJ/m2
proprietà termiche	Valori e unità di misura
temperatura di fusione	115 °C
HDT B (0,45 MPa)	94 °C

4.1.4 Croda Tween 80

L'additivo Tween 80 prodotto da Croda è un estere del sorbitano etossilato, basato sull'acido oleico, un acido grasso naturale. La struttura chimica di Tween 80, fornita da Croda, è mostrata in Figura 4.1. Questo additivo, liquido a temperatura ambiente, è un tensioattivo idrofilo.



Figura 4.1. Struttura chimica di Tween 80.

4.1.5 Croda Span 80

L'additivo Span 80, anch'esso prodotto da Croda, è un tensioattivo idrofobo la cui struttura chimica è mostrata in Figura 4.2. Essendo un estere del sorbitano, presenta una struttura molto simile all'additivo Tween 80, e come quest'ultimo è basato sull'acido oleico; la differenza è la mancanza di gruppi etossilati, che qui sono sostituiti da gruppi idrossili.



Figura 4.2. Struttura chimica di Span 80.

4.1.6 Miscela di Tween 80 e Span 80

Tween 80 e Span 80 agiscono come agenti compatibilizzanti dal momento che abbassano la tensione interfacciale tra le fasi polimeriche nel blend, permettendo quindi di ottenere una riduzione delle dimensioni delle particelle della fase dispersa, e migliorando la morfologia. Tween 80 e Span 80 sono tensioattivi rispettivamente idrofili e idrofobi; poiché si ha a che fare con miscele di polimeri con polarità molto diverse tra di loro, è stato ritenuto opportuno aggiungere come agente compatibilizzante una miscela dei due additivi.

Un sistema utilizzato per indicare l'idrofilicità o l'idrofobicità di un agente tensioattivo è il sistema HLB (Hydrophile-Lipophile Balance). Questo sistema assegna un numero a un agente tensioattivo o ad una miscela di più tensioattivi. Maggiore è il valore di HLB, maggiore è il comportamento idrofilo del tensioattivo; al contrario, più il valore di HLB è basso, maggiore è il comportamento idrofobo.

L'HLB di una miscela di tensioattivi A e B si ricava semplicemente con la regola delle miscele; se invece si vuole ottenere un HLB di valore X, e si vuole ottenere la percentuale in peso di ognuno dei due componenti, le Equazioni 4.1 e 4.2 forniscono la percentuale in peso dei componenti A e B da inserire nella miscela per ottenere l'HLB desiderato:

$$\% (A) = \frac{100 (X - HLB_B)}{HLB_A - HLB_B}$$
(4.1)

$$\% (B) = 100 - \%(A) \tag{4.2}$$

I valori di HLB di Tween 80 e Span 80, forniti da Croda, sono rispettivamente HLB_{TWEEN} = 15 e HLB_{SPAN} = 4.3. I due additivi sono stati miscelati per ottenere miscele con i seguenti valori di HLB: 14, 13, 12, 10, 9, 8. Le percentuali in peso dei due componenti sono state ottenute dalle Equazioni 4.1, 4.2 e la massa dei vari componenti è ottenuta su un peso totale di 2 g. I vari componenti sono stati pesati tramite pipetta e poi miscelati tramite agitatore magnetico. La Tabella 4.4 mostra i compatibilizzanti ottenuti, con i loro HLB e la loro composizione.

HLB della miscela	Tween 80 (g)	Span 80 (g)	Tween 80 (wt%)	Span 80 (wt%)
14	1,82	0,18	91	9
13	1,62	0,38	81	19
12	1,44	0,56	72	28
10	1,08	0,92	54	46
9	0,88	1,12	44	56
8	0,7	1,3	35	65

Tabella 4.4. HLB, composizione in peso e in % wt dei compatibilizzanti ottenuti.

4.2 Preparazione dei blend

Prima della miscelazione, i granuli di PLA e PBS sono stati essiccati durante la notte sottovuoto a 70°C. La miscelazione è stata effettuata tramite miniestrusore DSM Explore twin screw miniextruder. La camera di miscelazione ha un volume di circa 15 cm³, per questo motivo sono stati inseriti per ogni estrusione circa 15 g di granuli di polimero. I parametri di processo utilizzati sono i seguenti:

- Temperatura: 190 °C
- Velocità di rotazione delle viti: 50 rpm durante l'inserimento dei granuli, 100 rpm durante la miscelazione, 70 rpm durante l'estrusione
- Tempo di miscelazione a 100 rpm: 2 min
- Atmosfera protettiva di azoto

Al termine dell'estrusione, l'estruso è stato prelevato e successivamente ridotto in pellets.

Le composizioni dei blend PLA/LDPE ottenuti senza l'aggiunta di compatibilizzante sono mostrate in Tabella 4.5.

Nei blend compatibilizzati, il compatibilizzante è stato aggiunto sempre in quantità dell'1% del peso totale dei granuli di polimero inseriti nel miniestrusore. Il compatibilizzante è stato prima disciolto in acetone, poiché era troppo viscoso per essere facilmente inserito all'interno dell'estrusore, e inserito all'interno della camera di miscelazione tramite pipetta Pasteur quando circa la metà dei granuli di polimero erano stati inseriti. La Tabella 4.6 mostra la composizione dei blend e l'HLB del compatibilizzante utilizzato nei blend PLA/LDPE compatibilizzati.

Materiale	Nome blend	PLA (wt%)	LDPE (wt%)
	(100/0)	100	0
	(90/10)	90	10
	(70/30)	70	30
PLA/LDPE non compatibilizzato	(50/50)	50	50
	(30/70)	30	70
	(10/90)	10	90
	(0/100)	0	100

 Tabella 4.5. Blend PLA/LDPE senza aggiunta di compatibilizzante.

Tabella 4.6. Blend PLA/LDPE con aggiunta di compatibilizzante.

Materiale	HLB compatibilizzante	Nome blend	PLA (wt%)	LDPE (wt%)
	14	(90/10) HLB 14	90	10
PLA/LDPE compatibilizzato	13	(90/10) HLB 13	90	10
	12	(70/30) HLB 12	70	30
	10	(70/30) HLB 10	70	30
	9	(70/30) HLB 9	70	30
	8	(70/30) HLB 8	70	30

Il blend PLA/LDPE 70/30 con additivo avente HLB 12 è stato processato successivamente attraverso tre metodi di aggiunta dei compatibilizzanti differenti; questi metodi hanno tutti in comune una doppia lavorazione dei polimeri. Successivamente sono elencati questi tre metodi:

- 1. Metodo "simili". I polimeri vengono estrusi inserendo al loro interno gli additivi che presentano polarità più affine:
 - Estrusione di PLA + 1.03% wt Tween,
 - Estrusione di LDPE + 0.93% wt Span
 - Estrusione di (PLA + Tween) / (LDPE + Span) 70/30 wt/wt
- 2. Metodo "contrari". I polimeri vengono estrusi inserendo al loro interno gli additivi che presentano polarità meno affine:
 - Estrusione di PLA + 0.4% wt Span
 - Estrusione di LDPE + 2.4% wt Tween
 - Estrusione di (PLA + Span) / (LDPE + Tween) 70/30 wt/wt
- 3. Metodo "doppia lavorazione". PLA e LDPE vengono estrusi separatamente, pellettizzati, e poi miscelati nel rapporto 70/30 con l'inserimento dell'additivo:
 - Estrusione di PLA
 - Estrusione di LDPE
 - Estrusione di PLA/LDPE 70/30 wt/wt con compatibilizzante con HLB = 12 in quantità di 1% wt

In aggiunta ai blend PLA/LDPE 70/30 con compatibilizzante avente HLB 12 ottenuti per doppia lavorazione, è stato processato il blend PLA/LDPE 70/30 senza aggiunta di compatibilizzante ottenuto anch'esso lavorando i polimeri per due volte: PLA e LDPE sono stati estrusi da soli, successivamente sono stati pellettizzati e miscelati in proporzione 70/30.

I blend ottenuti per doppia lavorazione sono stati riportati in Tabella 4.7.

Materiale	Metodo di lavorazione	PLA (wt%)	LDPE (wt%)	Compatibilizzante (wt%)
	"Simili"	70	30	Tween 80 1,03% wt (nel PLA), Span 80 0,93% wt (nel LDPE)
PLA/LDPE 70/30 HLB 12	"Contrari"	70	30	Tween 80 2,4% wt (nel LDPE), Span 80 0,4% wt (nel PLA)
	"Doppia lavorazione"	70	30	Miscela di Tween 80 e Span 80 con HLB 12, 1% wt
PLA/LDPE 70/30	"Doppia lavorazione"	70	30	Non compatibilizzato

Fabella 4.7.	Blend PLA	/LDPE ottenuti	con doppia	lavorazione.
			11	

Le concentrazioni degli additivi Tween e Span nei diversi metodi sono state calcolate in modo che l'HLB totale sia uguale a 12.

I blend PLA/PBS studiati sono elencati in Tabella 4.8.

Materiale	HLB compatibilizzante	Nome blend	PLA (wt%)	PBS (wt%)
	no compatibilizzante	(80/20B)	80	20
PLA/PBS	12	(80/20B) HLB 12	80	20
	no compatibilizzante	(70/30B)	70	30
	12	(70/30B) HLB 12	70	30

Tabella 4.8. Blend PLA/PBS studiati.

B=biopolimero per distinguerlo dal precedente PE

4.2.1 Formazione dei provini tramite stampaggio a compressione

I provini da caratterizzare tramite prove DMA e analisi reologiche sono stati ottenuti tramite stampaggio a compressione. Lo stampaggio è stato effettuato utilizzando una pressa Collin P 200 T con i seguenti parametri di processo:

- Temperatura di stampaggio: 210 °C
- Tempo di pre-heating: 2 min
- 10 cicli di degasaggio
- Pressione di stampaggio: 100 bar
- Tempo di mantenimento della pressione: 2 min
- Raffreddamento sotto pressione con acqua fino al raggiungimento di 50°C

I provini ottenuti per analisi reologiche sono costituiti da dischetti di diametro di 25 mm e spessore di circa 1 mm. I provini utilizzati nelle prove DMA sono stampati in stampi quadrati delle dimensioni di 30 mm x 30 mm e spessore di circa 1 mm, e successivamente tagliati in rettangoli di dimensioni 6 mm x 30 mm dello stesso spessore.

4.3 Caratterizzazione dei materiali

4.3.1 DSC (Calorimetria differenziale a scansione)

Le prove sono state eseguiti su campioni pesati di circa 8 mg utilizzando Q20 TA Instrument (New Castle, DE, USA). Tutti gli esperimenti sono stati effettuati in azoto (20 ml min⁻¹). I campioni sono stati sottoposti al seguente ciclo termico:

- Riscaldamento da -50 a 200 °C per cancellare la storia termica del campione
- Raffreddamento da 200 a -50°C
- Secondo riscaldamento da -50 a 200 °C

Ciascun ciclo di riscaldamento/raffreddamento è stato eseguito con una rampa di velocità pari a 10 °C/min.

4.3.2 DMA (Analisi dinamico-meccanica)

Le prove DMA sono state eseguite utilizzando la macchina Q800 TA Instrument (New Castle, DE, USA). Le dimensioni dei campioni sono: 6 mm larghezza x 26 mm altezza x 1 mm spessore. Le prove sono state effettuate in un range di temperatura da 30°C a 100°C, con una rampa di riscaldamento pari a 3°C/min. Condizioni dei test: 1 Hz di frequenza in modalità strain-controlled con 15 m di ampiezza, 0.01 N di precarico, clamp Tensile.

I campioni, prima di essere sottoposti alla prova, sono stati sottoposti ad essiccamento durante la notte a 70 °C e sottovuoto.

4.3.3 Reologia

Il reometro utilizzato è ARES TA Instrument (New Castle, USA); è un reometro a piatti paralleli con diametro dei piatti pari a 25 mm; le prove sono state effettuate a 190 °C, con una distanza tra i piatti di circa 0.90 - 1 mm e sotto flusso di azoto per evitare la degradazione del polimero. Sono state eseguite le seguenti prove:

- Prova strain sweep, per misurare il campo di viscoelasticità lineare del blend, con frequenza pari a 100 rad/s e deformazione tra 0.1 e 100 %; vengono misurati i moduli conservativo e dissipativo G', G'', e il fattore di perdita tanδ.
- Prova frequency sweep: con il valore di deformazione ricavato dalla prova di strain sweep, vengono misurati la viscosità complessa η^* e i moduli G', G''.

Anche in questo caso, i campioni da analizzare sono stati essiccati durante la notte a 70 gradi e sottovuoto.

4.3.4 SEM

La morfologia superficiale delle miscele è stata osservata utilizzando un microscopio elettronico a scansione LEO-1450VP (tensione del fascio: 20 kV). Le osservazioni sono state eseguite sulle superfici radiali dei campioni, ottenute mediante frattura in azoto liquido.

5. Risultati

5.1 Blend PLA/LDPE

La scelta di studiare il blend PLA/LDPE è riconducibile a motivi teorici: questo blend, infatti, può essere considerato un sistema modello, composto da un polimero altamente polare (PLA) e uno con polarità molto bassa (LDPE). La grande differenza di polarità tra i due polimeri infatti esclude a priori interazioni forti tra le macromolecole, fattore determinante nella possibile miscibilità tra le due fasi polimeriche. Anche lo studio analizzato nel Capitolo 3 [46] ha mostrato totale immiscibilità tra i due polimeri.

La caratterizzazione del blend immiscibile PLA/LDPE è stata seguita dal tentativo di compatibilizzazione attraverso miscele dei due additivi tensioattivi Span 80 e Tween 80, in modo da poter verificare l'effetto dell'azione di compatibilizzazione su un blend totalmente immiscibile.

5.1.1 Blend PLA/LDPE senza aggiunta di compatibilizzante

I blend PLA/LDPE ottenuti presentano le seguenti composizioni in peso (rapporto PLA/LDPE wt/wt): 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100. Tutti i blend sono stati caratterizzati attraverso analisi DSC e DMA, mentre analisi reologiche sono state effettuate sui componenti puri e sui blend aventi composizione 90/10 e 70/30, poiché l'attenzione dello studio era rivolta principalmente ai blend aventi PLA come fase maggioritaria. La microscopia SEM è stata effettuata sul campione con composizione 70/30.

DSC

Come primo risultati delle analisi DSC, si riportano nelle Figure 5.1 e 5.2 i termogrammi dei componenti puri, PLA e LDPE. Nei grafici, sono riportate la curva di raffreddamento e quella del secondo riscaldamento, mentre non è stato riportato il primo riscaldamento, che è servito per eliminare la storia termica del campione.

Il termogramma del PLA puro è riportato in Figura 5.1. Dallo studio del grafico si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- Assenza di un picco di cristallizzazione al raffreddamento: il PLA non riesce a cristallizzare a causa della velocità di raffreddamento troppo elevata.
- Fenomeno di transizione vetrosa a una temperatura di circa 61 °C.
- Fenomeno della cold crystallization attorno a 100 °C; questo fenomeno consiste in un cambiamento della struttura fisica delle macromolecole, che porta ad un aumento del grado di cristallinità.
- Fusione del PLA a circa 169 °C; il picco attorno a 160 gradi potrebbe essere dovuto alla sovrapposizione tra fusione e cold crystallization.

Dallo studio DSC del polietilene a bassa densità, il cui grafico è riportato in Figura 5.2, possono essere tratte le seguenti conclusioni:

- Cristallizzazione al raffreddamento a circa 90 °C.
- Assenza del fenomeno di transizione vetrosa: l'analisi è stata effettuata da 50 a 200 °C, mentre la temperatura di transizione vetrosa del LDPE è a – 100 °C circa.
- Fusione a circa 105 °C.



Figura 5.1. Curva DSC del PLA; sono riportate la curva di raffreddamento e la curva del secondo riscaldamento, entrambe effettuate con una rampa termica di 10 °C/min.



Figura 5.2. Curva DSC del LDPE; sono riportate la curva di raffreddamento e la curva del secondo riscaldamento, entrambe effettuate con una rampa termica di 10 °C/min.

La Figura 5.3, ingrandita in vari punti nelle Figure 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, mostra le curve DSC ottenute dalle analisi effettuate sui blend. Le analisi DSC sono state effettuate, oltre che sui polimeri puri, su tutti i blend studiati, aventi composizione PLA/LDPE (wt/wt) 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90. I risultati emersi dalle analisi testimoniano la completa immiscibilità dei due polimeri in tutte le composizioni studiate. Una prova della totale immiscibilità è il valore di temperatura a cui avviene la transizione vetrosa: come si evince dalla Figura 5.4, il valore di T_g è sempre intorno a 61 °C ed è legato alla transizione vetrosa del PLA. Il picco endotermico legato alla fusione del PLA, mostrato in Figura 5.5, rimane attorno a 169 °C e l'area sottesa dal picco è proporzionale alla quantità di PLA nel blend. Allo stesso modo, l'unico picco esotermico al raffreddamento è dovuto alla cristallizzazione del LDPE, e rimane alla stessa temperatura, attorno a 90°C, testimoniando che la presenza di PLA non influenza la cinetica di cristallizzazione del LDPE, né la presenza di LDPE favorisce la cristallizzazione del PLA, che

non può avvenire a velocità di raffreddamento così rapide. I valori delle temperature caratteristiche nei vari materiali sono riportati in Tabella 5.1.



Figura 5.3. Curve DSC dei blend PLA/LDPE con le composizioni wt/wt 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100.



Figura 5.4. Curve DSC dei blend PLA/LDPE con zoom su Tg della fase in PLA.



Figura 5.5. Curve DSC dei blend PLA/LDPE con zoom su fusione del PLA.



Figura 5.6. Curve DSC dei blend PLA/LDPE con zoom sul picco di cristallizzazione del LDPE.

Si può notare in Figura 5.7 come il picco esotermico dovuto alla cold crystallization del PLA si sovrapponga con il picco endotermico del LDPE; per questo motivo è risultato complicato il calcolo dell'entalpia relativa ai due fenomeni nei blend in cui i due picchi mostrano una sovrapposizione netta. I valori di entalpia di fusione del PLA e di cristallizzazione del LDPE sono invece riportati in Tabella 5.1.



Figura 5.7. Curve DSC dei blend PLA/LDPE con zoom su cold crystallization – fusione del LDPE.

Tabella 5.1. Temperature di transizione vetrosa, di cold crystallization del PLA e di cristallizzazione del LDPE nei blend PLA/LDPE non compatibilizzati con le composizioni wt/wt 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100.

Materiale	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _c (°C)	$H_{m, PLA}(J/g)$	Hc, PE (J/g)
PLA/LDPE 100/0	61,22	100,53	-	49,48	-
PLA/LDPE 90/10	61,31	100,45	91,05	40,01	8,274
PLA/LDPE 70/30	61,08	100,21	91,1	27,26	22,89
PLA/LDPE 50/50	61,62	99,79	90,02	20,11	56,51
PLA/LDPE 30/70	61,47	-	89,8	12,05	80,43
PLA/LDPE 10/90	62,65	-	89,81	3,175	84,10
PLA/LDPE 0/100	-	-	89,94	-	106,5

DMA

In Figura 5.8 è mostrata la variazione del modulo E' al variare della temperatura per i blend PLA/LDPE. L'analisi dinamico-meccanica è stata effettuata su tutte le composizioni dei blend e sono state effettuate tre prove per ciascun materiale.

In Tabella 5.2 sono mostrati i valori di E', a circa 35 °C, per tutti i materiali studiati. I valori dei moduli E' ottenuti sperimentalmente differiscono in maniera sostanziale da quelli calcolati tramite la regola delle miscele. Questo testimonia ulteriormente l'immiscibilità dei due polimeri: infatti, mentre le miscele completamente miscibili presentano proprietà meccaniche che variano linearmente con la composizione, le proprietà dei blend immiscibili dipendono fortemente dalla morfologia e dal tipo di interfaccia tra le varie fasi. Le proprietà meccaniche dei blend immiscibili sono assimilabili a quelle di materiali compositi rinforzati con particelle,

in cui le proprietà sono più vicine a quelle del polimero costituente la fase continua. Dai dati riportati in Tabella 5.2, la differenza più grande tra il valore teorico e quello sperimentale si ha per i blend di composizione PLA/LDPE 50/50 e 30/70; per questo motivo, è lecito ipotizzare che in questi materiali la fase continua sia costituita da LDPE, mentre il PLA costituisce la fase dispersa.



Figura 5.8. Grafico E' – temperatura per i blend PLA/LDPE 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90, 0/100 wt/wt.

Tabella 5.2. Moduli E'	dei blend PLA/LDPE calcola	ati sperimentalmente e attraversc) la regola
	delle miscele.		

Materiale	E' (sperimentale, MPa)	E' (regola delle miscele, MPa)	E'sperimentale/ G'miscele
PLA	3147	3147	1
PLA/LDPE 90/10	2795	2852	0,980
PLA/LDPE 70/30	1549	2262	0,685
PLA/LDPE 50/50	508	1672	0,304
PLA/LDPE 30/70	315	1082	0,291
PLA/LDPE 10/90	235	492	0,478
LDPE	197	197	1

Reologia

Le analisi reologiche sono state effettuate sui due polimeri puri e sui blend PLA/LDPE 90/10 e 70/30; le composizioni aventi maggiori quantità di LDPE non sono state studiate perché lo studio si concentra maggiormente sui sistemi aventi il PLA come fase maggioritaria.

Sono stati eseguiti due test su tutti i materiali:

- 1. *Strain sweep:* è stato effettuato applicando una frequenza costante di 100 rad/s per determinare il campo di viscoelasticità lineare dei materiali, ovvero il range di valori di deformazione γ in cui le proprietà misurate (G', G'' e tan δ) rimangono costanti; per tutti i materiali, il campo di viscoelasticità lineare si estende fino a valori di $\gamma \approx 30$ %.
- 2. *Frequency sweep:* sono state misurati i valori dei moduli conservativo e dissipativo e la viscosità complessa variando la frequenza da 100 a 0.1 rad/s, applicando una deformazione costante del valore di 30 %.

Tutti i test sono stati effettuati a 190 °C.

I valori di viscosità complessa al variare della frequenza sono mostrati in Figura 5.9. Per quanto riguarda l'andamento della viscosità, il PLA ha un comportamento reologico newtoniano, con la viscosità che presenta un plateau con valori attorno a 150 Pa·s a frequenze minori di 10 rad/s; il LDPE presenta invece un comportamento reologico più spiccatamente non-newtoniano, caratterizzato da una zona di shear-thinning ad alte frequenze e la mancanza del plateau a basse frequenze. I blend 90/10 e 70/30 presentano invece un comportamento diverso dai polimeri puri:

- Il blend 90/10 ad alte frequenze ha viscosità circa uguale a quella del PLA, però presenta una zona di shear thinning, meno accentuata di quella del LDPE, per poi presentare un plateau a basse frequenze, con valori di $\eta^* \approx 230$ Pa·s.
- Il blend 70/30 ha invece viscosità intermedia tra quella del PLA e del LDPE ad alte frequenze, ma presenta un comportamento reologico completamente diverso rispetto agli altri materiali: la curva della viscosità complessa ha infatti pendenza alta (in modulo) a frequenze basse ed alte, ma bassa a frequenze intermedie.

Un'altra grandezza viscoelastica lineare che presenta comportamento diverso nei blend è il modulo G', la cui variazione rispetto alla frequenza è mostrata in Figura 5.10: per entrambi i blend, il modulo conservativo ad alte frequenze ha valori intermedi rispetto ai due polimeri puri, ma a basse frequenze assume valori più alti. Questo è particolarmente rilevante nel blend 70/30, in cui il modulo G' presenta valori più alti già a valori di frequenza di circa 5 rad/s. L'incremento del modulo elastico conservativo a partire da frequenze intermedie è probabilmente dovuto al rilassamento delle particelle della fase dispersa. Nella regione ad alte frequenze, le gocce disperse, deformate dal flusso di taglio, non hanno abbastanza tempo per ritornare alla forma non deformata, e per questo motivo il modulo G' è intermedio tra quello dei due polimeri. A frequenze intermedie e basse, invece il rilassamento delle gocce disperse nella loro forma non deformata riesce ad avvenire, incrementando in questo modo la componente elastica. Il fenomeno è più importante nel blend 70/30 poiché la frazione in peso della fase dispersa è più alta rispetto al blend 90/10, dove il fenomeno di rilassamento della fase dispersa è presente, ma è meno visibile appunto perché la fase dispersa è presente in quantità minori.



Figura 5.9. Diagramma viscosità complessa – frequenza per i blend PLA/LDPE 100/0, 90/10, 70/30, 0/100.



Figura 5.10. Grafico G' – frequenza per i blend PLA/LDPE 100/0, 90/10, 70/30, 0/100.

5.1.2 Blend PLA/LDPE con aggiunta di compatibilizzante

I blend scelti per verificare l'efficacia dell'agente compatibilizzante sono quelli in cui il PLA è presente in percentuali maggiori, ovvero i blend PLA/LDPE 90/10 e 70/30. Il compatibilizzante, aggiunto sempre in quantità dell'1% wt, è una miscela tra i due tensioattivi Tween 80 (idrofilo) e Span 80 (idrofobo). Sono state utilizzate miscele con differenti HLB per le due composizioni: HLB 14 e 13 per il blend 90/10, HLB 12, 10, 9 e 8. Gli HLB sono stati scelti in modo che la composizione della miscela, tensioattivo idrofilo – tensioattivo idrofobo, si avvicinasse al rapporto tra polimero idrofilo (PLA) e idrofobo (LDPE) presenti nel blend in cui la miscela sarebbe stata utilizzata come compatibilizzante. La composizione delle miscele è stata riportata nella Tabella 4.4. Le miscele con HLB 9 e 8 sono state formulate in un secondo momento, sebbene presentino una composizione con un'elevata percentuale del componente non idrofilo, perché è stato notato che l'aumento della percentuale del tensioattivo idrofobo all'interno della miscela compatibilizzante cambiava l'andamento delle proprietà elastiche lineari e del comportamento reologico.

Le proprietà dei blend sono state nuovamente studiate attraverso DSC, DMA e analisi reologiche.

DSC

In Figura 5.11 e 5.12 sono riportate le curve DSC rispettivamente dei blend PLA/LDPE 90/10 e 70/30. I risultati ricavati dalle analisi DSC, riportati numericamente in Tabella 5.3, sono i seguenti:

- Blend 90/10. L'aggiunta del compatibilizzante porta a un lieve decremento della T_g (da 61.31 °C del blend non compatibilizzato a 59.64 °C (HLB 14) e 59.91 °C (HLB 13)). Nel blend compatibilizzato con HLB 13, il fenomeno di cold crystallization avviene a circa 2 °C in meno. Questi risultati mostrano che le temperature caratteristiche del materiale cambiano, ma non in maniera significativa.
- Blend 70/30. Anche in questo caso, il valore della T_g scende di qualche °C (maggiormente nel blend compatibilizzato con HLB 9, in cui la T_g si ha a 58.27 °C, contro i 61.08 del blend non compatibilizzato). I fenomeni della cold crystallization della fase in PLA e della cristallizzazione del PE avvengono alla stessa temperatura del blend non compatibilizzato; solo il blend 70/30 HLB 9 registra una variazione meno lieve della T_{cc}, da 100.21 °C a 96.59 °C. Anche nel caso del blend 70/30, la compatibilizzazione non ha portato ad una variazione significativa delle temperature tipiche del materiale.



Figura 5.11. Curve DSC dei blend PLA/LDPE 90/10 senza compatibilizzante, con compatibilizzante con HLB 14 e HLB 13.



Figura 5.12. Curve DSC dei blend PLA/LDPE 70/30 senza compatibilizzante, con compatibilizzante con HLB 8, 9, 10 e 12.

Tabella 5.3. Temperatura di transizione vetrosa, di cold crystallization del PLA e di cristallizzazionedel LDPE nei blend 90/10 e 70/30.

Materiale	T _g (°C)	Tcc (°C)	Tc (°C)
PLA/LDPE 90/10 HLB 14	59,64	97,81	90,52
PLA/LDPE 90/10 HLB 13	59,92	99,84	90,75
PLA/LDPE 70/30 HLB 12	59,59	99,24	90,53
PLA/LDPE 70/30 HLB 10	59,43	100,02	90,01

Materiale	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _c (°C)
PLA/LDPE 70/30 HLB 9	58,27	96,59	89,76
PLA/LDPE 70/30 HLB 8	59,26	97,95	90,08

DMA

Blend PLA/LDPE 90/10

I risultati delle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui blend PLA/LDPE 90/10 compatibilizzati sono mostrati in Figura 5.13, che mostra il grafico E' – temperatura.



Figura 5.13. Grafico E' – temperatura per i blend PLA/LDPE 90/10.

Dal grafico in figura, si ricava che i risultati più importanti sono due:

- Il blend che è stato compatibilizzato con la miscela di tensioattivi avente HLB 13 presenta modulo E' migliorato rispetto al blend non compatibilizzato e con valori di E' a bassa temperatura leggermente inferiori a quelli del PLA puro, mentre il compatibilizzante con HLB 14 non ha portato ad un aumento del modulo.
- Entrambi i compatibilizzanti hanno portato ad una variazione dell'andamento del modulo elastico all'aumentare della temperatura. Rispetto al blend non compatibilizzato, in cui il modulo E' – in maniera simile al PLA puro – decresce rapidamente intorno a 70 °C, la discesa del modulo E' avviene in maniera più graduale nei blend in cui è stato aggiunto l'agente compatibilizzante.

Blend PLA/LDPE 70/30

I risultati delle analisi effettuate sui blend con composizione PLA/LDPE 70/30 sono riportati in Figura 5.14. Il grafico, oltre a mostrare l'andamento del modulo E' dei blend 70/30, riporta anche il modulo dei due polimeri puri e la media pesata dei moduli dei due polimeri puri, in modo da poter confrontare i blend compatibilizzati non solo con la miscela di analoga composizione non compatibilizzata, ma anche con il modulo calcolato attraverso la regola delle miscele.



Figura 5.14. Grafico E' – temperatura per i blend PLA/LDPE 70/30.

Le considerazioni che possono essere tratte dai risultati riportati sono le seguenti:

- Tra i compatibilizzanti utilizzati, quello che porta ad un maggiore incremento del modulo E' a basse temperature è la miscela avente HLB 12: a circa 32 °C, il modulo del blend 70/30 HLB 12 è di circa 1860 MPa, superiore di circa 300 MPa rispetto al blend non compatibilizzato (1560 MPa) e di circa 200 MPa rispetto ai blend 70/30 con aggiunta di compatibilizzanti con HLB 8 (1617 MPa), 9 (1660 MPa) e 10 (1651 MPa). Da questi risultati, si può ipotizzare che il blend con aggiunta di compatibilizzante con HLB 12 dovrebbe presentare una morfologia migliorata rispetto agli altri blend, con le particelle di taglia dispersa di dimensioni minori e interfacce meno nette tra le due fasi. Tuttavia, il valore di modulo del blend 70/30 HLB 12 è nettamente inferiore rispetto a quello calcolato teoricamente; dai risultati delle analisi DMA e DSC si può dedurre che, per quanto migliorata, anche questo blend presenta la morfologia tipica dei blend immiscibili.
- Tutti i blend compatibilizzati presentano la curva del modulo E' che decresce più gradualmente rispetto al blend non compatibilizzato, come si è verificato anche per il blend 90/10. L'aggiunta del compatibilizzante rende l'andamento del modulo E' meno simile a quello del PLA (discesa netta attorno a 70 °C), e più simile a quello del LDPE.

Reologia

Blend 90/10

Come per i blend non compatibilizzati, sono stati effettuati il test di strain sweep e successivamente il test di frequency sweep. Lo strain sweep, effettuato a 190 °C e con una frequenza di 100 rad/s, ha mostrato che sia per il blend 90/10 HLB 14 che per il 90/10 HLB 13 il campo di viscoelasticità lineare si estende fino a una deformazione circa del 30 %. La prova di frequency sweep, eseguita a 190 °C, con $\gamma = 30$ % e con frequenze da 100 a 0.1 rad/s, ha misurato i valori di viscosità complessa, modulo conservativo e modulo dissipativo. I risultati, mostrati in Figura 5.15 (modulo G') e 5.16 (viscosità complessa), sono i seguenti:

- L'andamento del modulo G' ad alte frequenze è lo stesso per tutti i blend, mentre a frequenze intermedie e basse il blend 90/10 HLB 14 presenta valori di G' leggermente superiori rispetto a quelli del blend non compatibilizzato e del blend 90/10 HLB 13; il modulo dissipativo G'' invece rimane praticamente invariato con l'aggiunta del compatibilizzante.
- L'andamento della curva della viscosità è simile per il blend non compatibilizzato e il blend 90/10 HLB 14, con la curva di quest'ultimo che sembra traslata verso valori leggermente più bassi. Il blend 90/10 HLB 13 invece presenta valori di η^* più alti ad alte frequenze, per poi avere a basse frequenze un plateau più accentuato rispetto agli altri blend.



Figura 5.15. Grafico G' – frequenza per i blend PLA/LDPE 90/10 non compatibilizzato, HLB 13 e HLB 14.



Figura 5.16. Grafico η^* – frequenza per i blend PLA/LDPE 90/10 non compatibilizzato, HLB 13 e HLB 14.

Blend 70/30

Il test di strain sweep è stato eseguito con le stesse condizioni utilizzate per i blend 90/10 (T = 190 °C, ω = 100 rad/s) e anche in questo caso è risultato che il campo di viscoelasticità lineare si estende fino a una deformazione del 30 % circa per tutti i blend analizzati. Attraverso la prova di frequency sweep sono stati misurati il modulo conservativo (Figura 5.17), il modulo dissipativo e la viscosità complessa (Figura 5.18) al variare della frequenza.

Dai risultati emergono le seguenti considerazioni:

- Escludendo il blend 70/30 HLB 8, il cui modulo conservativo ha un andamento molto diverso rispetto a quello degli altri materiali, tutti i blend presentano il modulo conservativo con andamento simile a quello del blend non compatibilizzato, ovvero la curva di G' presenta una "gobba" a frequenze basse – intermedie. Il blend 70/30 HLB 10, rispetto agli altri, presenta la formazione di questa gobba a frequenza più alte. Tutti i blend compatibilizzati presentano comunque modulo più alto del blend non compatibilizzato a basse frequenze.
- Mentre la curva della viscosità complessa del blend non compatibilizzato ha come caratteristica una zona a frequenze intermedie a pendenza più bassa, e pendenze più alte a frequenze alte e basse, questo andamento è meno accentuato nei blend compatibilizzati. Il blend 70/30 HLB 10 ha la curva di η* con la pendenza più accentuata rispetto agli altri blend; i blend 70/30 HLB 12 e HLB 9 hanno comportamento reologico molto simile (si nota anche dal grafico del modulo G'), mentre la viscosità del blend 70/30 HLB 8 è più bassa rispetto a quella degli altri materiali analizzati.



Figura 5.17. Grafico G' – frequenza per i blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzato, HLB 12, 10, 9 e 8.



Figura 5.18. Grafico η^* – frequenza per i blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzato, HLB 12, 10, 9 e 8.

SEM

Tramite miscroscopia elettronica a scansione sono state indagate le morfologie dei blend PLA/LDPE 70/30 senza compatibilizzante e con l'aggiunta del compatibilizzante con HLB 12. È stato scelto di analizzare il blend con questo compatibilizzante poiché è quello che mostra l'aumento più significativo del modulo E' rispetto al blend non compatibilizzato. Nelle Figure 5.19, 5.20, 5.21, 5.22 sono mostrate le micrografie, effettuate a vari ingrandimenti, dei due materiali. Entrambi i materiali presentano la morfologia tipica dei blend immiscibili, con le particelle della fase dispersa in LDPE avente forma circa sferica all'interno della fase continua in PLA.

Nel caso della miscela senza compatibilizzante, mostrate nelle Figure 5.19 e 5.20, si può osservare che le gocce di LDPE presentano una distribuzione dimensionale molto ampia, con gocce che vanno da 1 a 65 μ m. Le interfacce sono visibili molto nettamente e l'adesione interfacciale non è sufficiente ad evitare il distaccamento della fase dispersa, come testimonia la presenza di numerosi vuoti nella superficie di frattura.

Nel blend 70/30 HLB 12, l'azione del compatibilizzante si riflette con la riduzione della taglia delle gocce di fase dispersa, che, come mostrato in Figura 5.21, raggiungono dimensioni poco inferiori a 30 μ m. La riduzione della tensione interfacciale tra le due fasi polimeriche ha quindi portato a una diminuizione delle dimensioni delle gocce di LDPE. L'effetto del compatibilizzante non sembra tuttavia migliorare l'adesione interfacciale tra le due fasi: anche la superficie di frattura del blend compatibilizzato mostra un grande numero di vuoti, dovuto al distaccarsi della fase dispersa dalla matrice.



Figura 5.19. Immagine SEM con ingrandimento 500x del blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzato; è mostrata la taglia di due gocce della fase dispersa, costituita da LDPE.


Figura 5.20. Immagine SEM con ingrandimento 250x del blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzato.



Figura 5.21. Immagine SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/LDPE 70/30 HLB 12; è mostrata la taglia di due gocce della fase dispersa in LDPE.



Figura 5.22. Immagine SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/LDPE 70/30 HLB 12; è visibile la presenza delle impronte delle gocce di fase dispersa.

5.1.3 Blend PLA/LDPE sottoposti a doppia lavorazione

Per studiare in modo più approfondito l'azione del compatibilizzante, è stato effettuato uno studio sul blend PLA/LDPE 70/30 compatibilizzato con la miscela avente HLB 12, che è stato il blend in cui si sono riscontrati i maggiori miglioramenti nel modulo E' in seguito all'aggiunta del compatibilizzante. La funzione dell'agente compatibilizzante è quella di abbassare la tensione interfacciale; in questo modo, migliorano l'adesione tra le due fasi e la morfologia, poiché una tensione interfacciale minore porta allo sviluppo di particelle di fase dispersa di taglia minore. Affinchè la tensione interfacciale si abbassi, il compatibilizzante deve posizionarsi in modo selettivo lungo le interfacce. Poiché l'agente compatibilizzante utilizzato è costituito a sua volta da due tensioattivi differenti, uno con comportamento spiccatamente idrofilo e l'altro spiccatamente idrofobo, si è pensato di miscelare in prima istanza i polimeri con uno dei due tensioattivi, per poi miscelare i polimeri modificati e ottenere il blend con la composizione e l'HLB del compatibilizzante desiderato. È stato quindi necessario trovare le concentrazioni esatte dei vari additivi da inserire all'interno di ciascun polimero; le composizioni dei vari blend sono riportate in Tabella 4.7. Sono stati inoltre preparati due blend, sempre aventi composizione 70/30, in cui entrambi i polimeri sono stati sottoposti a una prima estrusione da soli, per poi essere miscelati, in un caso con l'aggiunta del compatibilizzante, nel secondo caso senza l'aggiunta di compatibilizzante. In questo modo, è stato possibile analizzare le differenze tra singola e doppia lavorazione nel caso della miscela 70/30 non compatibilizzata, ed è stata anche analizzata l'azione del compatibilizzante su una miscela sottoposta a singola lavorazione e sulla miscela sottoposta a doppia lavorazione.

Sono stati prodotti quattro blend, tutti sottoposti a doppia lavorazione:

- Blend PLA/LDPE 70/30 HLB 12 "simili": il PLA, che è un polimero polare e idrofilo, è stato estruso miscelandolo con il Tween 80, tensioattivo idrofilo e quindi con polarità simile al polimero; allo stesso modo il LDPE è stato estruso miscelandolo con il tensioattivo avente la stessa polarità, lo Span 80. I polimeri modificati, dopo essere stati pellettizzati, sono stati miscelati per ottenere il blend.
- Blend PLA/LDPE 70/30 HLB 12 "contrari": in questo caso, i polimeri sono stati estrusi in miscela con il tensioattivo avente polarità ad essi opposta, quindi il PLA è stato estruso con lo Span e il LDPE con il Tween. Anche in questo caso, i polimeri modificati sono stati pellettizzati e successivamente miscelati nelle proporzioni corrette.
- Blend PLA/LDPE 70/30 HLB 12 "doppia lavorazione": sia il PLA che il LDPE sono stati estrusi senza l'aggiunta di compatibilizzante, poi pellettizzati e infine miscelati aggiungendo solo in questo step il compatibilizzante, che è stato ottenuto miscelando nelle giuste proporzioni i due tensioattivi. La prima estrusione è stata necessaria per sottoporre i due polimeri a una doppia lavorazione complessiva, sebbene la prima non li abbia modificati tramite l'aggiunta di una specie chimica, in modo da poter paragonare il materiale ottenuto ai due descritti precedentemente.
- Blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzato "doppia lavorazione": PLA e LDPE sono stati estrusi, pellettizzati e infine miscelati nella proporzione di 70/30 wt/wt.

Nei blend "simili" e "contrari", quindi, il polimero viene mescolato con il compatibilizzante durante entrambe le lavorazioni, mentre nel blend "doppia lavorazione" il compatibilizzante è inserito in miscela solo durante una delle lavorazioni.

Si è pensato che, modificando i polimeri tramite lavorazione con i tensioattivi con polarità opposta alla loro, durante la formazione del blend – nella seconda miscelazione – l'additivo potesse "percepire" la presenza del polimero con polarità affine, esserne attratto e in questo modo facilitare la mobilità del polimero in cui era presente; la speranza era quindi di migliorare in questo modo la miscibilità, e con essa le proprietà del materiale (blend "contrari").

DSC

Le curve DSC dei blend ottenuti sono mostrate in Figura 5.23. La Tabella 5.4 riporta i valori delle temperature di transizione vetrosa, di cold crystallization e di cristallizzazione del LDPE nei vari materiali analizzati. Da questi risultati, emerge che i tre blend in cui è stato aggiunto il compatibilizzante presentano temperature caratteristiche molto vicine tra di loro, paragonabili a quelle del blend 70/30 con HLB 12 ottenuto tramite singola lavorazione. Le temperature caratteristiche sono inferiori di circa 1-2 °C rispetto al blend 70/30 non compatibilizzato prodotto tramite singola lavorazione, e in assoluto il blend che presenta il valore più basso di T_g è quello denominato "contrari". Il blend 70/30 non compatibilizzato prodotto tramite doppia lavorazione presenta invece temperature caratteristiche molto vicine all'analogo blend ottenuto per singola lavorazione, superiori rispetto a quelle dei blend compatibilizzati. Per questo motivo, il picco di cold crystallization è spostato a temperature più alte e si sovrappone più nettamente con il picco endotermico relativo alla fusione del LDPE, che è quindi meno accentuato rispetto ai blend compatibilizzati.



Figura 5.23. Curve DSC dei blend PLA/LDPE 70/30 HLB 12 ottenuti con doppia lavorazione.

Tabella 5.4. Temperatura di transizione vetrosa,	di cold crystallization del PLA e di cristallizzazione
del LDPE nei blend PLA/LDPE 7	0/30 ottenuti con doppia lavorazione.

Materiale	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	$T_{\mathfrak{c}}(^{\circ}C)$
PLA/LDPE 70/30 HLB 12 "simili"	59,98	99,87	91,37
PLA/LDPE 70/30 HLB 12 "contrari"	58,64	99,12	90,67
PLA/LDPE 70/30 HLB 12 "doppia lavorazione"	59,68	99,21	90,0
Blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzato "doppia lavorazione"	61,13	100,51	91,79

DMA

Le analisi dinamico-meccanice sono state effettuate su tre campioni per ogni materiale. In Figura 5.24 è mostrato il grafico del modulo E' in funzione della temperatura per i quattro materiali analizzati.

Dai risultati emerge che a basse temperature il valore del modulo E' è molto vicino per tutti i blend analizzati, variabile da 1600 a 1700 MPa e con il blend "contrari" che presenta il valore di modulo più alto. Ad alte temperature, invece, il blend compatibilizzato "doppia lavorazione" presenta valori leggermente più alti rispetto agli altri materiali. Già era stato precedentemente notato nel confronto tra blend non compatibilizzati e blend compatibilizzati che l'aggiunta del compatibilizzante causava una decrescita più graduale del modulo E' all'aumentare della temperatura. In questo caso, i blend "simili" e "contrari", in cui i polimeri sono stati miscelati con agenti compatibilizzanti in entrambe le miscelazioni, mostrano una decrescita del modulo ancora più graduale rispetto al blend "doppia lavorazione", in cui il compatibilizzante è stato miscelato ai due polimeri solo in una delle due miscelazioni. Il blend 70/30 non compatibilizzati ottenuti tramite una singola lavorazione.



Figura 5.24. Grafico E' – Temperatura per i blend PLA/LDPE 70/30 ottenuti tramite doppia lavorazione.

In Figura 5.25 è invece riportato il grafico E' – temperatura nel caso dei blend 70/30 non compatibilizzati ottenuti tramite singola e doppia lavorazione (linea continua) e i blend 70/30 compatibilizzati con HLB 12, con i polimeri sottoposti a singola e doppia lavorazione (linea tratteggiata). Da questo grafico è possibile constatare che la compatibilizzatione ha avuto un effetto rilevante sul materiale sottoposto ad una singola lavorazione: il valore del modulo nel blend sottoposto a singola lavorazione è notevolmente aumentato a basse temperature con l'aggiunta del compatibilizzatione del blend sottoposto a doppia lavorazione ha portato a una lieve diminuzione del modulo a basse temperature; in entrambi i casi, l'aggiunta del compatibilizzante ha portato alla variazione dell'andamento della curva del modulo E', già citata precedentemente, che decresce più dolcemente rispetto al materiale non compatibilizzato.

Un altro aspetto interessante da analizzare è che il blend 70/30 non compatibilizzato presenta modulo più alto quando è lavorato due volte rispetto al blend lavorato una sola volta; il modulo presenta valori maggiori fino a circa 73 °C. Questa differenza di valori del modulo potrebbe essere causata da una migliore morfologia del blend sottoposto a doppia lavorazione, oppure a una maggiore cristallinità dovuta alla degradazione delle catene polimeriche, che in quanto più corte risultano più semplici da cristallizzare.



Figura 5.25. Grafico E' – Temperatura per i blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzati ottenuti tramite singola e doppia lavorazione (linea continua), e i blend 70/30 compatibilizzati con HLB 12 ottenuti tramite singola e doppia lavorazione (linea tratteggiata).

Reologia

Come per gli altri materiali studiati, le analisi reologiche efettuate comprendono il test di strain sweep e quello di frequency sweep. Il test di strain sweep, effettuato a 190 °C e con una frequenza costante di 100 rad/s, ha permesso di stabilire il range di deformazione in cui il materiale mostra comportamento viscoelastico lineare; tutti e tre i blend analizzati hanno mostrato valori circa costanti di G', G'' e tanò fino a valori di deformazione del 50%. Il test di frequency sweep è stato effettuato a 190 °C, con una deformazione costante del 50% e con frequenze da 100 a 0.1 rad/s e ha misurato i valori di G', G'' e η^* .

Dai risultati, mostrati nelle Figure 5.26 e 5.27, emerge che tra i quattro blend analizzati, quelli in cui è stato aggiunto il compatibilizzante presentano comportamento reologico molto simile tra di loro, mentre il blend 70/30 non compatibilizzato ottenuto tramite doppia lavorazione mostra un comportamento reologico completamente differente. In particolare, le curve di viscosità complessa dei blend "simili" e "contrari" sono quasi sovrapposte, mentre il blend 70/30 HLB 12 con doppia lavorazione presenta valori di η^* più bassi, andamento della curva di η^* analogo ai materiali precedentemente citati; i tre blend compatibilizzato, invece, presenta un comportamento non newtoniano. Il blend non compatibilizzato, invece, presenta un comportamento reologico più spiccatamente newtoniano, con la zona di shear thinning presente solo ad alte frequenze.

Per quanto riguarda il grafico del modulo G', riportato in Figura 5.27, tutti i blend compatibilizzati mostrano valori di G' molto vicini e un andamento del modulo simile tra di loro, ovvero l'andamento tipico dei blend immiscibili, con un leggero picco a frequenze intermedie, leggermente più accentuato per il blend "contrari" e appena visibile nel blend "doppia lavorazione". Il blend non compatibilizzato, invece, presenta anche in questo caso un andamento completamente diverso: il modulo non presenta il picco a frequenze intermedie ma continua a decrescere uniformemente lungo tutto l'intervallo di frequenze analizzate, con un lieve decremento della pendenza della curva a basse frequenze. Questo andamento del modulo potrebbe essere indice di una morfologia migliore rispetto agli altri materiali analizzati.



Figura 5.26. Grafico η^* – frequenza per i blend PLA/LDPE 70/30 sottoposti a doppia lavorazione.



Figura 5.27. Grafico G' – frequenza per i blend PLA/LDPE 70/30 sottoposti a doppia lavorazione.

Anche in questo caso, risulta interessante un paragone tra i blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzati ottenuti tramite singola e doppia lavorazione, e i blend 70/30 compatibilizzati con HLB 12 ottenuti tramite singola e doppia lavorazione. La curva della viscosità complessa è mostrata in Figura 5.28. Entrambi i blend ottenuti tramite doppia lavorazione presentano valori di η^* inferiori rispetto ai materiali ottenuti per singola lavorazione, come auspicabile visto che la degradazione dovrebbe causare un abbassamento del peso molecolare delle macromolecole. Considerando i blend non compatibilizzati, il blend con doppia lavorazione presenta, oltre a viscosità minori, anche un comportamento più newtoniano del materiale con singola lavorazione. L'aggiunta del compatibizzante alla miscela lavorata due volte ha causato un cambiamento del comportamento reologico, che da newtoniano è diventato spiccatamente non newtoniano.

Per quanto riguarda il modulo G' dei materiali analizzati, riportato in Figura 5.29, è possibile notare come tutti i materiali presentino l'andamento tipico dei blend polimerici immiscibili, con il picco a frequenze intermedie, ad eccezione del blend 70/30 non compatibilizzato ottenuto tramite doppia lavorazione. Apparentemente, sembra quindi che la morfologia del blend non compatibilizzato sia stata migliorata maggiormente da una doppia lavorazione piuttosto che tramite l'aggiunta del compatibilizzante; inoltre, l'aggiunta del compatibilizzante alla miscela non compatibilizzata lavorata due volte sembrerebbe peggiorarne la morfologia.



Figura 5.28. Grafico η* – frequenza per i blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzati ottenuti tramite singola e doppia lavorazione e i blend 70/30 compatibilizzati con HLB 12 ottenuti tramite singola e doppia lavorazione.



Figura 5.29. Grafico G' – frequenza per i blend PLA/LDPE 70/30 non compatibilizzati ottenuti tramite singola e doppia lavorazione e i blend 70/30 compatibilizzati con HLB 12 ottenuti tramite singola e doppia lavorazione.

SEM

La morfologia dei blend 70/30 non compatibilizzato ottenuto tramite doppia lavorazione e 70/30 con HLB 12 ottenuto per doppia lavorazione è stata investigata attraverso la microscopia SEM, per verificare l'effetto della doppia lavorazione sul blend, confrontato rispetto all'analogo ottenuto tramite singola lavorazione, e per confrontare l'effetto della compatibilizzazione su un blend lavorato una o due volte.

La morfologia del blend 70/30 non compatibilizzato ottenuto per doppia lavorazione è mostrata nelle Figure 5.30 e 5.31. Da entrambe le figure, è possibile notare che la superficie di frattura presenta meno vuoti rispetto al blend analogo ottenuto tramite singola lavorazione; questo potrebbe indicare una migliore adesione interfacciale tra fase continua e particelle di fase dispersa, che si sono distaccate dalla matrice in numero minore. Inoltre, le particelle di fase dispersa presentano dimensione minore rispetto al blend lavorato una sola volta; come mostrato in Figura 5.30, le gocce presentano un diametro massimo di circa 25 μ m, contro i circa 70 del blend con singola lavorazione. La distribuzione della dimensione delle gocce sembra inoltre meno eterogenea rispetto al caso del blend lavorato una sola volta.



Figura 5.30. Immagine SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/LDPE non compatibilizzato ottenuto tramite doppia lavorazione; è mostrata la taglia di due gocce della fase dispersa in LDPE.



Figura 5.31. Immagine SEM con ingrandimento 500x del blend PLA/LDPE non compatibilizzato ottenuto tramite doppia lavorazione.

La morfologia del blend 70/30 compatibilizzato con HLB e preparato in due lavorazioni è mostrata nelle Figure 5.32 e 5.33. Dalle immagini, si può notare che la superficie di frattura è meno regolare rispetto al materiale non compatibilizzato. La presenza di vuoti lungo la superficie di frattura è minore rispetto ai materiali preparati tramite singola lavorazione, aspetto che potrebbe indicare una migliorata adesione interfacciale. Una caratteristica che risulta evidente dalle micrografie è però la grande disomogeneità delle gocce di fase dispersa, che presentano una grande varietà di forme e dimensioni: è possibile vedere in Figura 5.33 che alcune particelle di fase dispersa presentano dimensioni anche superiori a 100 μ m.

In conclusione, basandosi sui risultati ottenuti, si può affermare che l'azione di compatibilizzazione ha portato effetti positivi nel caso di blend ottenuti tramite singola lavorazione, mentre il compatibilizzante non è stato efficace quando utilizzato con i polimeri sottoposti a doppia lavorazione.



Figura 5.32. Immagine SEM con ingrandimento 2500x del blend PLA/LDPE compatibilizzato con HLB 12 ottenuto tramite doppia lavorazione.



Figura 5.33. Immagine SEM con ingrandimento 250x del blend PLA/LDPE compatibilizzato con HLB 12 ottenuto tramite doppia lavorazione.

5.2. Blend PLA-PBS

Dopo aver analizzato in dettaglio il blend PLA-LDPE, "sistema modello" in quanto contenente un polimero fortemente polare (PLA) e uno apolare (LDPE), lo studio del lavoro di tesi si è focalizzato sul blend tra PLA e PBS, entrambi polimeri biodegradabili. Il PBS è un poliestere alifatico e presenta una polarità maggiore rispetto al polietilene per via della presenza di gruppi carbonili lungo la catena principale della macromolecola. Dalla scheda tecnica fornita, inoltre, è riportato che il PBS esibisce una buona miscibilità con il PLA.

Sono stati studiati i blend aventi composizione PLA/PBS wt/wt 80/20 e 70/30, in modo da avere il PLA come fase maggioritaria; a differenza del blend PLA/LDPE è stato ritenuto più opportuno studiare il blend con composizione 80/20 piuttosto che 90/10, poiché in quest'ultimo caso la percentuale di PBS all'interno della miscela sarebbe stata troppo bassa. I blend sono stati preparati sia senza l'aggiunta di agente compatibilizzante che con l'aggiunta di compatibilizzante; per entrambe le composizioni, il compatibilizzante utilizzato è stato la miscela formulata in modo da presentare un HLB complessivo pari a 12, in quanto questo HLB ha mostrato i migliori miglioramenti delle proprietà meccaniche del blend tra PLA e LPDE analizzato precedentemente e mostra un rapporto tra frazione idrofila e frazione idrofoba vicino al rapporto tra polimero idrofilo (PLA) e idrofobo (PBS) presenti nel blend. Il compatibilizzante è stato aggiunto in quantità dell'1 % wt.

In questo caso, a differenza del LDPE, non è stato studiato il PBS puro, in quanto non sarebbe stato possibile analizzarlo nelle stesse condizioni operative degli altri materiali, a causa della sua viscosità molto bassa, che non ha permesso una sua estrusione.

Tutti i materiali ottenuti sono stati caratterizzati tramite DSC, DMA, analisi reologiche e microscopia SEM.

DSC

In Figura 5.34, ingrandita nelle Figure 5.35, 5.36, 5.37, 5.38 sono riportati i termogrammi dei blend PLA/PBS 80/20 e 70/30, con e senza compatibilizzante, insieme alla curva del PLA puro; le curve riportate sono nuovamente quelle relative al raffreddamento e al secondo riscaldamento.



Figura 5.34. Curve DSC del PLA puro, dei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e dei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.

I risultati che emergono dalle analisi DSC sono i seguenti:

- Assenza di picchi di cristallizzazione al raffreddamento: in questo caso, oltre al PLA, neanche il PBS riesce a cristallizzare a causa della velocità di raffreddamento troppo elevata.
- La transizione vetrosa del PLA, che avviene a 61 °C circa per il componente puro, nel caso di tutti i blend analizzati ha luogo a temperature più basse, riportate numericamente in Tabella 5.5 e mostrate in Figura 5.35. La transizione vetrosa, inoltre, avviene a temperature leggermente inferiori per i blend con aggiunta di compatibilizzante rispetto ai blend non compatibilizzati.
- Anche il fenomeno della cold crystallization, mostrato in Figura 5.36, che ha luogo a circa 100 °C nel PLA puro, avviene a temperature più basse nei blend. Nuovamente, questo fenomeno avviene si verifica a temperature superiori per i blend non compatibilizzati rispetto ai blend con aggiunta di compatibilizzante. Inoltre, a parità di composizione del blend, risulta che l'entalpia del fenomeno di cold crystallization è più bassa nel blend compatibilizzato, come mostrato in Tabella 5.6.
- In Figura 5.36 è visibile inoltre il picco endotermico dovuto alla fusione del PBS che ha luogo a circa 114 °C per tutti i materiali analizzati, come mostrato nella Tabella 5.5; le entalpie di fusione sono riportate in Tabella 5.6.
- La fusione del PLA, riportata in Figura 5.37, avviene a temperature leggermente inferiori rispetto al polimero puro. Le temperature di fusione e le entalpie di fusione del PLA nei vari materiali sono riportate rispettivamente in Tabella 5.5 e 5.6.
- Intorno a -10 °C, come visibile in Figura 5.38, i blend contenenti l'agente compatibilizzante esibiscono un leggero picco esotermico, dell'ordine di 1.1 J/g per il blend 70/30 e di circa 1.7 J/g per il blend 80/20.

Da questi risultati, si può dedurre che i polimeri mostrano miscibilità parziale e questa è ulteriormente migliorata tramite l'aggiunta dell'agente compatibilizzante.



Figura 5.35. Transizione vetrosa del PLA puro, dei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e dei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.



Figura 5.36. Fenomeni di cold crystallization e fusione del PBS nei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e nei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.



Figura 5.37. Fusione del PLA nel PLA puro, nei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e nei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.



Figura 5.38. Picco esotermico visibile a basse temperature nei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 con compatibilizzante HLB 12.

Tabella 5.5. Temperatura di fusione del PLA e del PBS, temperatura di transizione vetrosa e di cold crystallization nel PLA puro, nei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e nei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.

T _{m,PLA} (°C)	T _{m,PBS} (°C)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)
169,24	-	61,22	100,53
168,17	114,17	55,63	93,30
167,77	113,96	54,70	91,10
168,11	114,17	55,63	94,31
168,19	114,50	53,74	91,08
	Т _{m,PLA} (°С) 169,24 168,17 167,77 168,11 168,19	Tm,PLA (°C) Tm,PBS (°C) 169,24 - 168,17 114,17 167,77 113,96 168,11 114,17 168,19 114,50	$T_{m,PLA}$ (°C) $T_{m,PBS}$ (°C) T_g (°C)169,24-61,22168,17114,1755,63167,77113,9654,70168,11114,1755,63168,19114,5053,74

Materiale	ΔH _{m,PLA} (J/g)	$\Delta H_{m,PBS} (J/g)$	$\Delta H_{cc} (J/g)$
PLA/PBS 80/20	40,52	11,32	24,31
PLA/PBS 80/20 HLB 12	41,42	10,57	20,11
PLA/PBS 70/30	33,67	19,62	21,79
PLA/PBS 70/30 HLB 12	34,61	19,88	18,52

Tabella 5.6. Entalpie relative alla fusione del PLA e del PBS, e alla cold crystallization nel PLA puro, nei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e nei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.

DMA

I risultati delle analisi dinamico-meccaniche effettuate sui blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza aggiunta di compatibilizzante e 70/30 e 80/20 con aggiunta di compatibilizzante avente HLB 12 sono mostrati in Figura 5.39, in cui si riporta la variazione del modulo E' al variare della temperatura per i materiali analizzati. Anche in questo caso, sono stati analizzati tre campioni di ogni materiale ed è stata riportata la media delle tre curve; nel grafico è riportata anche la curva relativa al PLA puro.

L'aggiunta del compatibilizzante ha portato a un leggero aumento del modulo E' a basse temperature, sia per la formulazione 70/30 che per quella 80/20. Nel caso della miscela 80/20, l'aggiunta del compatibilizzante ha anche portato a un cambiamento dell'andamento della curva di E', che decresce più dolcemente nel blend compatibilizzato rispetto alla miscela non compatibilizzata, che ha un andamento del modulo più simile a quello del PLA puro. Quest'ultimo effetto è meno netto nella miscela 70/30, dove anche il blend non compatibilizzato presenta una decrescita del modulo E' all'aumentare della temperatura più graduale rispetto al caso del PLA puro.



Figura 5.39. Grafico E' – temperatura del PLA puro, dei blend PLA/PBS 70/30 e 80/20 senza compatibilizzante e dei blend 70/30 e 80/20 con HLB 12.

Reologia

I materiali analizzati sono stati inizialmente sottoposti alla prova di strain sweep, effettuata variando la deformazione applicata ad una temperatura di 190 °C e una frequenza costante pari a 100 rad/s; tramite questo primo test, è stato determinato il campo di viscoelasticità lineare, che si estende per tutti i materiali fino a una deformazione attorno al 50%. Successivamente, è stata effettuato il test di frequency sweep: sono state misurati i moduli conservativo e dissipativo e la viscosità complessa dei materiali, a 190 °C, con una deformazione costante $\gamma \approx 50\%$ e una frequenza da 100 a 0.1 rad/s.

I risultati della prova di frequency sweep sono mostrati in Figura 5.40, che riporta la variazione del modulo conservativo G' e della viscosità complessa η^* per i vari blend analizzati. Il modulo G' presenta in tutti i materiali un andamento simile a quello riscontrato nei blend PLA/LDPE, ovvero con un picco a frequenze intermedie-basse dovuto al rilassamento delle particelle della fase dispersa. Questo picco è più marcato nei blend 70/30, il cui modulo è più basso ad alte frequenze rispetto alle formulazioni 80/20 ma più alto a frequenze basse. La curva della viscosità complessa presenta per entrambe le formulazioni una zona a frequenze intermedie con pendenza più elevata, mentre a frequenze basse ed alte la pendenza è inferiore. Per i blend 80/20, a basse frequenze si ha quasi un plateau del valore di η^* ; questo plateau è limitato a un range di frequenze molto più stretto per i blend con composizione 70/30.

L'effetto del compatibilizzante nei singoli blend è invece mostrato nelle Figure 5.41 e 5.42, che riportano le curve di viscosità complessa e modulo conservativo rispettivamente nel caso dei blend 70/30 e 80/20, con e senza compatibilizzante. L'aggiunta del compatibilizzante in entrambi i casi abbassa leggermente i valori di η^* senza modificare l'andamento della curva; allo stesso modo, i blend con aggiunta di compatibilizzante mostrano valori di modulo leggermente più bassi in determinati range di frequenze. Queste variazioni, tuttavia, sono davvero poco significative, specialmente nel blend con composizione 70/30.



Figura 5.40. Grafico G' – temperatura (triangoli) e η^* - temperatura (rombi) per i blend PLA/PBS 80/20 e 70/30, non compatibili e con compatibilizzante avente HLB 12.



Figura 5.41. Grafico G' – temperatura (triangoli) e η^* - temperatura (rombi) per i blend PLA/PBS 70/30, non compatibilizzato e con compatibilizzate avente HLB 12.



Figura 5.42. Grafico G' – temperatura (triangoli) e η^* - temperatura (rombi) per i blend PLA/PBS 80/20, non compatibilizzato e con compatibilizzante avente HLB 12.

SEM

Tutti i materiali sviluppati sono stati analizzati tramite microscopia SEM per investigare la morfologia ottenuta. Una prima osservazione riguarda la frattura dei campioni, effettuata dopo aver immerso i campioni in azoto liquido: rispetto ai blend PLA/LDPE, i blend PLA/PBS sono stati più difficile da fratturare in maniera fragile. I campioni fratturati sono frammenti dell'estruso e la superficie di frattura è perpendicolare alla direzione di estrusione, ad eccezione del materiale PLA/PBS 70/30 senza compatibilizzante, la cui superficie di frattura contiene invece la direzione di estrusione del materiale.

La morfologia dei campioni è mostrata nelle Figure 5.43-5.50. La morfologia del blend PLA/PBS 70/30 senza aggiunta di compatibilizzante, mostrata nelle Figure 5.43 e 5.44, è quella tipica dei blend immiscibili, in cui coesistono una fase continua – PLA – e una dispersa – PBS. Rispetto ai blend PLA/LDPE precedentemente analizzati, tuttavia, si può notare una migliore adesione interfacciale, a giudicare dallo spessore ridotto delle interfacce e dalla presenza di poche impronte dovute al distaccarsi delle particelle di fase dispersa, e una dimensione delle particelle in PBS (qui viste con una forma quasi fibrosa, poiché la frattura è avvenuta lungo la direzione di estrusione) ridotta, rispetto al caso del LDPE.

Il blend 70/30 con aggiunta di compatibilizzante con HLB 12 è mostrato nelle Figure 5.45 e 5.46. Anche in questo caso, si può notare come le interfacce tra le due fasi presentino spessore ridotto; non sono inoltre presenti molti vuoti all'interfaccia mentre le particelle di fase dispersa presentano una taglia massima di circa 10 μ m, leggermente maggiore rispetto al blend non compatibilizzato. L'aggiunta del compatibilizzante non sembra aver determinato grandi cambiamenti nella morfologia del blend.



Figura 5.43. Microscopia SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/PBS 70/30 non compatibilizzato; è possibile vedere la dimensione delle particelle in PBS.



Figura 5.44. Microscopia SEM con ingrandimento 2500x del blend PLA/PBS 70/30 non compatibilizzato.



Figura 5.45. Microscopia SEM con ingrandimento 2500x del blend PLA/PBS 70/30 con aggiunta di compatibilizzante con HLB 12.



Figura 5.46. Microscopia SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/PBS 70/30 con aggiunta di compatibilizzante con HLB 12; è possibile vedere la dimensione delle particelle in PBS.

La morfologia del blend 80/20 non compatibilizzato è mostrata nelle Figure 5.47 e 5.48. Anche in questo caso, è possibile notare come la separazione tra le due fasi sia decisamente meno netta rispetto al blend PLA/LDPE: sono presenti pochi vuoti lungo la superficie di frattura, che indica una buona adesione interfacciale, e lo spessore delle interfacce tra matrice e fase dispersa è molto basso. La taglia delle particelle, infine, è dell'ordine di qualche µm.

Le micrografie del blend 80/20 con aggiunta di compatibilizzante avente HLB 12 sono infine mostrate nelle Figure 5.49 e 5.50. Anche in questo caso, si può notare una dimensione ridotta delle particelle della fase in PBS, una buona adesione interfacciale per l'assenza di molte impronte lungo la superficie di frattura e uno spessore ridotto delle interfacce tra le due fasi. Apparentemente, neanche in questo caso l'aggiunta del compatibilizzante ha comportato variazioni significative rispetto al blend non compatibilizzato.



Figura 5.47. Microscopia SEM con ingrandimento 2500x del blend PLA/PBS 80/20 non compatibilizzato.



Figura 5.48. Microscopia SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/PBS 80/20 non compatibilizzato.



Figura 5.49. Microscopia SEM con ingrandimento 2500x del blend PLA/PBS 80/20 con aggiunta di compatibilizzante con HLB 12.



Figura 5.50. Microscopia SEM con ingrandimento 1000x del blend PLA/PBS 80/20 con aggiunta di compatibilizzante con HLB 12.

6. Conclusioni

In questa tesi sono stati studiati blend polimerici aventi PLA come costituente maggioritario. I blend studiati sono quelli PLA/LDPE, analizzato in quanto "sistema modello" di miscela immiscibile, costituito da un polimero fortemente polare – PLA – e uno fortemente apolare – LDPE, e il blend PLA/PBS, composto da polimeri entrambi biodegradabili. I blend sono stati preparati tramite miscelazione in miniestrusore ed analizzati tramite tecniche DSC, DMA, analisi reologiche e microscopia SEM. L'obiettivo dello studio di tesi è stato di verificare l'efficacia dell'azione di compatibilizzazione sulle proprietà del blend polimerico.

In prima istanza è stato studiato il blend tra PLA e LDPE, nelle composizioni wt/wt 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 e 0/100. L'analisi DSC è stata effettuata su tutte le formulazioni del blend e ha mostrato la totale immiscibilità dei due polimeri, determinabile dalla mancata variazione delle temperature caratteristiche del PLA (T_g , T_{cc}) misurate nei blend. Le analisi DMA, condotte anch'esse su tutte le formulazioni, hanno mostrato come i valori del modulo E' calcolato sperimentalmente non variano in maniera proporzionale ai moduli dei due polimeri puri. Le analisi reologiche, condotte sui componenti puri e sui blend PLA/LDPE 90/10 e 70/30, hanno evidenziato che i blend presentano un comportamento reologico differente dai polimeri puri, che si riflette in un andamento diverso nella curva del modulo G', che presenta un picco a frequenze basse-intermedie dovuto al rilassamento delle particelle di fase dispersa, e nella curva di viscosità complessa.

Il compatibilizzante utilizzato è formato da una miscela di due tensioattivi di origine naturale, chiamati Tween 80 e Span 80, specie di natura rispettivamente idrofila e idrofoba; la formulazione della miscela è stata sviluppata in modo che il rapporto tra parte idrofila e parte lipofila, espresso quantitativamente attraverso l'indice HLB, fosse paragonabile alla composizione del blend, composto da un polimero fortemente polare e uno fortemente apolare. L'azione del compatibilizzante è stata verificata sui blend PLA/LDPE 90/10 e 70/30 wt, utilizzando varie formulazioni della miscela di compatibilizzante.

L'aggiunta di compatibilizzante ha portato in generale a un lieve decremento delle temperature caratteristiche del PLA e a una variazione dell'andamento del modulo E', che ha mostrato una discesa più graduale all'aumentare della temperatura rispetto ai blend non compatibilizzati, mentre solo alcune formulazioni del compatibilizzante hanno portato a miglioramenti sensibili del modulo elastico e a modifiche del comportamento reologico. Per quanto riguarda il blend 90/10, la compatibilizzazione non ha portato a grandi variazioni del comportamento reologico, mentre il modulo elastico è aumentato apprezzabilmente con l'aggiunta di compatibilizzante con HLB 13. Relativamente al blend 70/30, il comportamento reologico è cambiato più nettamente con l'aggiunta di compatibilizzanti con HLB 10 e 8, mentre il modulo E' è sensibilmente migliorato con l'aggiunta di HLB 12. Per verificare l'azione del compatibilizzante sulla morfologia del materiale, sono state investigate tramite microscopia SEM le morfologie dei blend 70/30 non compatibilizzato 70/30 con HLB 12. Le analisi hanno mostrato che l'aggiunta del compatibilizzante ha avuto come effetti la sensibile riduzione di taglia delle particelle di fase dispersa, mentre l'adesione interfacciale è risultata insoddisfacente in entrambi i materiali, a causa di un elevato numero di vuoti lungo la superficie di frattura, dovuto al distaccamento delle particelle di fase dispersa.

Per analizzare in modo più approfondito l'azione del compatibilizzante, sono stati preparati quattro blend tramite una doppia lavorazione. L'obiettivo di questa analisi era di verificare se a seconda del metodo di aggiunta del compatibilizzante i risultati sarebbero stati diversi, l'effetto

di una degradazione sul blend non compatibilizzato, e verificare eventuali differenze tra gli effetti della compatibilizzazione sul materiale non lavorato e sui polimeri degradati da una prima lavorazione. Il blend studiato è stato quello avente composizione PLA/LDPE 70/30, compatibilizzato con HLB 12.

I risultati hanno mostrato che modificando i polimeri aggiungendo durante la prima estrusione il compatibilizzante con polarità affine, o con polarità contraria, non si hanno differenze rilevanti; le proprietà analizzate sono inoltre risultate molto vicine al blend prodotto tramite doppia lavorazione in cui il compatibilizzante è stato aggiunto durante la seconda lavorazione. Il blend non compatibilizzato ottenuto tramite due lavorazioni ha mostrato un aumento del modulo E' rispetto al blend analogo preparato in una singola lavorazione, e ha riportato un cambiamento netto del comportamento reologico. L'azione di compatibilizzazione si è rivelata non efficace sul blend ottenuto tramite doppia lavorazione, che mostra proprietà migliori e presenta una morfologia migliorata rispetto al materiale analogo sottoposto a singola lavorazione, ma anche rispetto al blend sottoposto a due lavorazioni e compatibilizzato.

Successivamente, l'attenzione dello studio si è focalizzata sul blend PLA/PBS. Le composizioni analizzate sono PLA/PBS 80/20 e 70/30 wt/wt; i blend sono stati studiati senza l'aggiunta di compatibilizzante e compatibilizzati tramite la miscela con HLB 12. Attraverso i risultati delle analisi DSC, tutti i blend mostrano una diminuzione delle temperature caratteristiche del PLA, più significativa rispetto al blend PLA/LDPE. L'aggiunta del compatibilizzante ha portato a un'ulteriore diminuzione di queste temperature, seppur minima. I risultati delle analisi DMA hanno mostrato che i blend compatibilizzati presentano modulo E' leggermente superiore a basse temperature, mentre a temperature più alte il modulo decresce più gradualmente rispetto ai blend non compatibilizzati; questa differenza è comunque meno netta rispetto ai blend PLA/LDPE. Le analisi reologiche hanno mostrato che i blend presentano il comportamento reologico tipico dei blend polimerici immiscibili, e l'aggiunta del compatibilizzante non ha portato a variazioni significative dell'andamento delle curve di G' e η^* . La morfologia di tutti i materiali, indagata tramite microscopia SEM, ha mostrato che le particelle di fase dispersa presentano una dimensione minore rispetto al caso del blend PLA/LDPE, un'interfaccia tra le due fasi meno marcata e una buona adesione interfacciale. visibile dalla presenza di pochi vuoti lungo la superficie di frattura. L'aggiunta del compatibilizzante non ha portato a modifiche apprezzabili della morfologia rispetto ai blend non compatibilizzati.

Bibliografia

- 1. https://www.wwf.org.uk/fight-plastic-pollution
- 2. https://www.maritimeherald.com/2019/the-island-of-garbage-in-the-pacific-is-already-bigger-than-3-countries/
- 3. https://www.theguardian.com/global-development/2019/apr/04/marine-plastic-pollution-costs-the-world-up-to-25bn-a-year-researchers-find
- 4. https://www.sciencemag.org/news/2016/11/why-do-seabirds-eat-plastic-they-think-it-smells-tasty
- 5. https://www.wwf.org.au/news/blogs/the-lifecycle-of-plastics#gs.ymdxvb
- 6. https://www.plasticseurope.org/it/about-plastics/what-are-plastics
- 7. http://www.corepla.it/la-storia-della-plastica#
- 8. http://www.europarl.europa.eu/news/it/press-room/20190321IPR32111/il-peconferma-il-divieto-d-uso-della-plastica-usa-e-getta-entro-il-2021
- 9. https://www.plasticseurope.org/it/resources/market-data
- 10. https://goldbook.iupac.org/terms/view/B00661
- 11. A. Frache, Tecnologia dei Materiali Polimerici. Dispense del corso, A.A. 2017/2018.
- 12. https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/
- 13. http://assobioplastiche.org/mondo.html
- 14. A. Frache, Degradazione e riciclo dei Materiali Polimerici. Dispense del corso, A.A. 2018/2019.
- 15. Bastioli C., 2005, Handbook of Biodegradable Polymers, Rapra Technology Limited
- 16. Funabashi M., Ninomiya F., Kunioka M., 2009. Biodegradability Evaluation of Polymers by ISO 14855-2, Int. J. Mol. Sci., 10, 3635-3654
- 17. Castro-Aguirre E., Iñiguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R., 2016. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Advanced drug delivery reviews*.
- 18. Rudnik E., 2008, Compostable Polymer Materials, Elsevier
- M.H. Hartmann, High molecular weight polylactic acid polymers, in: D.L. Kaplan (Ed.), Biopolymers From Renewable Resources, Springer, Heidelberg/Berling 1998, pp. 367– 411.
- 20. Pawar R., Shidosia S., 2014. Biomedical applications of Poly(Lactic Acid), *Recent Patents on Regenerative Medicine* 2014, *4*, 40-51
- 21. Avinc O., Khoddami A., 2009. Overview of Poly(Lactic Acid) (PLA) Fibre, Fibre Chemistry, Vol. 41, No. 6.
- 22. Arrieta M.P., Samper M.D., Aldas M., Lopez J., 2017. On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications, *Materials*
- 23. https://www.bakeryandsnacks.com/Article/2013/11/27/AMR-research-on-PLA-food-packaging-2020
- 24. https://www.goodstartpackaging.com/
- 25. https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene_succinate
- 26. Xu J., Guo B., 2010. Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization, *Biotechnol. J. 2010, 5, 1149–1163*
- 27. Xu J., Guo B., 2009. Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications
- 28. Tan G., Li L., Ge L., 2014. Start a Research on Biopolymer Polyhydroxyalkanoate (PHA): A Review, *Polymers*, *6*, 706-754;

- 29. Nafchi A., Karim A., 2013. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects, *Starch*, 65, 61–72
- 30. http://materbi.com/
- 31. Utracki L.A., 2002, Polymer Blends Handbook, Kluwer Academic Publishers
- 32. Nijenhuis A.J., Colstee E., Grijpma D.W., Pennings A.J., 1996. High molecular weight poly(l-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, *Polymer Volume 37, Issue 26, 1996, Pages 5849-5857*
- 33. MacKnight, W. J., & Karasz, F. E., 1989. Polymer Blends, Comprehensive Polymer Science and Supplements, 111–130
- 34. Xue L., Zhang J., Yanchun H., 2012. Phase separation induced ordered patterns in thin polymer blend films, *Progress in Polymer Science* 37 564-594
- 35. Münstedt H., 2016, *Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials - Filled Polymers and Polymer Blends*, Hanser Publishers
- 36. Yokohara T., Yamaguchi M., 2008. Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS, *European Polymer Journal 44 (2008) 677–685*
- 37. Bhatia A., Gupta R., Bhattacharya S., Choi H. J., 2007. Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application, *Korea-Australia Rheology Journal Vol. 19, No. 3, November 2007 pp. 125-131*
- Xu L., Huang H., 2011. Linear Viscoelastic Behaviors of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Succinate) Blends
- 39. Jiang L., Wolcott M., Zhang J., 2005. Study of Biodegradable Polylactide/ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *Biomacromolecules 2006*, *7*, 199-207
- 40. Gerard T., Budtova T., Podshivalov A., Bronnikov S., 2014. Polylactide/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends: Morphology and mechanical properties, *eXPRESS Polymer Letters Vol.8, No.8 (2014) 609–617*
- 41. Sheth M., Kumar R., Davé V., Gross R., McCarthy S., 1996. Biodegradable Polymer Blends of Poly (lactic acid) and Poly (ethylene glycol)
- Wu D., Zhang Y., Ming Z., Yu W., 2009. Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ε-caprolactone)/Polylactide Blend, *Biomacromolecules* 2009, 10, 417–424
- 43. Gonzàlez-Ausejo J., Gàmez-Pérez J., Balart R., Lagaròn J.M., Cabedo L., 2017. Effect of the Addition of Sepiolite on the Morphology and Properties of Melt Compounded PHBV/PLA Blends, *Polymer Composites 40*
- 44. Walha, F., Lamnawar, K., Maazouz, A., Jaziri, M., 2016. Rheological, morphological and mechanical studies of sustainably sourced polymer blends based on poly(lactic acid) and polyamide 11, *Polymers 8(3),61*
- 45. Na Y., He Y., Shuai X., Kikkawa Y., Doi Y., Inoue Y., 2002. Compatibilization Effect of Poly(E-caprolactone)-b-poly(ethylene glycol) Block Copolymers and Phase Morphology Analysis in Immiscible Poly(lactide)/Poly(E-caprolactone) Blends, *Biomacromolecules 2002, 3, 1179-1186*
- 46. Anderson K., Lim S., Hillmyer M., 2003. Toughening of Polylactide by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene, *Journal of Applied Polymer ScienceVolume 89, Issue 14*
- 47. Ma P., Jiang L. Ye T., Dong W., Chen M., 2014. Melt Free-Radical Grafting of Maleic Anhydride onto Biodegradable Poly(lactic acid) by Using Styrene as A Comonomer, *Polymers 2014*, 6(5), 1528-1543
- 48. Huneault M., Li H., 2007. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends, *Polymer 48 (2007) 270-280*

49. Petrus J., Kucera F., Jancar J., 2019. Online monitoring of reactive compatiblization of poly(lactic acid)/polyamide 6 blend with different compatibilizers, *Journal of Applied Polymer Science 136(39):48005*

Ringraziamenti

La fine di questa Tesi segna anche la conclusione di un periodo molto importante della mia vita, e per questo motivo voglio ringraziare tutti coloro che hanno fatto parte di questi cinque anni.

In primo luogo, desidero ringraziare i miei due relatori, Alberto Frache e Rossella Arrigo, per la disponibilità che hanno mostrato fin da quando ho richiesto di svolgere la tesi con loro, momento in cui avevo ancora molti esami da superare e un Erasmus alle porte, e poi durante tutto il lavoro di tesi, in cui non mi sono mai sentito solo ma sempre aiutato quando c'è stata la necessità. Ringrazio tutto il gruppo del Disat di Alessandria e in particolare Alessandra D'Anna, che mi ha aiutato assiduamente durante gli esperimenti, e che insieme a Rossella mi ha tranquillizzato quando ne ho avuto bisogno.

Grazie ai miei genitori, che mi hanno sempre dato totale libertà e appoggio nella scelta dei miei studi, seppure abbiano comportato il fatto di andar via da casa presto, e mi hanno supportato moralmente ed economicamente.

Ringrazio i miei fratelli, che mi hanno sempre fatto sentire la loro vicinanza anche da lontano; ringrazio tutti i miei parenti e in particolare la mia famiglia di Asti: i miei zii, che in questi cinque anni mi hanno sempre trattato quasi come un figlio, nonostante non ci conoscessimo così bene prima che iniziasse l'università, e mi hanno sostenuto sempre, e i miei cugini.

Voglio ringraziare tutti i miei amici per aver condiviso momenti di divertimento e felicità in questi anni, ma anche e soprattutto per avermi supportato in momenti difficili; ognuno a modo suo è stato molto importante per me.

Ringrazio infine Davide, che mi ha spronato a dare sempre il meglio di me in questi mesi, che con la sua vicinanza e la sua determinazione mi ha dato la forza e le motivazioni necessarie, e soprattutto mi ha fatto riscoprire sentimenti che non provavo da tanto tempo.

Grazie di cuore a tutti,

Francesco