



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria dei Materiale per l'Industria 4.0
A.a. 2024/2025
Sessione di Laurea Marzo 2025

Sviluppo di bioblends e relativo studio delle proprietà meccaniche indotte dal flusso elongazionale

Relatori:

Frache Alberto

Candidati:

Ianniello Francesca

Indice

Prefazione	4
1. Stato dell'arte	5
1.1 Biopolimeri: caratteristiche e applicazioni	5
1.1.1 PLA sintesi e proprietà	6
1.1.2 PHBH: sintesi e proprietà	8
1.1.3 PBS: sintesi e proprietà	11
1.1.4 PBAT: sintesi e proprietà	13
1.2 Teoria dei blend	16
1.2.1 Termodinamica dei blend polimerici	17
1.2.2 Morfologia dei blend polimerici	21
1.2.3 Reologia delle miscele	26
2. Materiali e Metodi	31
2.1 Materiali utilizzati	31
2.1.1 PLA	31
2.1.2 PHBH	32
2.1.3 PBS	33
2.1.4 PBAT	34
2.1.5 Synperonic PE/F87	35
2.2 Strumentazione per la realizzazione dei campioni	36
2.2.1 Estrusore bivate Thermofisher	36
2.2.2 Fustellatrice pneumatica AMSE	40
2.2.3 Pressa Collin P200T	41
2.3 Metodi di caratterizzazione	42

2.3.1 Prove di reologia	42
2.3.2 DSC	44
2.3.3 Dinamometro	46
3. Risultati e discussione	47
3.1 PLA/PBAT	48
3.2 PHBH/PBAT	54
3.3 PHBH/PBS	62
3.4 PLA/PBS	68
3.5 PLA/PHBH	81
Conclusione	94

Prefazione

In questo lavoro di tesi sono stati sviluppati dei blend polimerici binari a base PLA e PHBH con aggiunta di una percentuale variabile di fase dispersa tra PBS e PBAT. I blend sono stati successivamente sottoposti a filmatura per verificarne l'effettiva processabilità e valutare la qualità del prodotto ottenuto. L'obiettivo di questa tesi è ottenere un prodotto con una formulazione tale da mitigare la fragilità delle matrici senza compromettere proprietà meccaniche quali modulo di young e sforzo di snervamento. La calandratura ha avuto un ruolo cruciale nel miglioramento delle proprietà meccaniche, agendo direttamente sulla distribuzione e sull'interazione tra le fasi rigida e dispersa. Per comprendere meglio il contributo del processo di lavorazione, oltre ai film calandrati, sono stati analizzati anche estrusi non sottoposti a tale trattamento, così da poter isolare e quantificare l'effetto dello sforzo elongazionale sulla struttura e sulle prestazioni del materiale.

Lo studio si è articolato in diverse fasi sperimentali, a partire dall'analisi della filmabilità dei blend, individuando le condizioni ottimali di lavorazione per ciascuna formulazione. Successivamente, ogni film prodotto è stato sottoposto a una serie di caratterizzazioni per valutarne le proprietà termiche, reologiche e meccaniche. Tra le tecniche utilizzate, l'analisi calorimetrica differenziale (DSC), le prove reologiche e infine i test meccanici hanno consentito di valutare le prestazioni funzionali strutturali dei diversi blend. Per i sistemi più promettenti, sono stati inoltre studiati gli spettri dei tempi di rilassamento, con l'obiettivo di correlare in modo più dettagliato la morfologia del materiale alla composizione e al processo di lavorazione.

Dal punto di vista strutturale, il lavoro di tesi è suddiviso in tre capitoli. Il primo capitolo introduce il contesto generale della ricerca e fornisce un quadro teorico di riferimento utile alla comprensione dell'argomento. Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione dettagliata dei metodi sperimentali impiegati, sia nella fase di produzione dei film sia nelle successive fasi di caratterizzazione. Infine, il terzo capitolo raccoglie e discute i risultati ottenuti, mettendoli in relazione con le ipotesi iniziali e formulando le conclusioni finali dello studio.

1. Stato dell'arte

1.1 Biopolimeri: caratteristiche e applicazioni

L'inquinamento da plastica è una delle crisi ambientali più gravi del nostro tempo, aggravata dall'uso massiccio di materiali sintetici monouso e dalla loro gestione inefficace come rifiuti. La plastica, introdotta su larga scala dopo la Seconda guerra mondiale, ha rivoluzionato settori chiave come la medicina, l'industria e l'elettronica grazie alla sua versatilità e resistenza. Tuttavia, questa stessa durabilità è la causa principale della sua persistenza nell'ambiente: milioni di tonnellate di plastica finiscono ogni anno negli oceani, trasportate dai fiumi e dalle correnti marine, contaminando ecosistemi terrestri e acquatici. La frammentazione di questi rifiuti porta alla formazione di microplastiche, ormai rilevate ovunque, dalle profondità oceaniche alle vette montuose, con effetti devastanti sulla fauna e potenziali rischi per la salute umana [1].

Per affrontare questa emergenza, la ricerca ha sviluppato alternative sostenibili, per promuovere un'economia circolare e sostenibile puntando all'uso di materie prime alternative di origine biologica, nonché allo sviluppo di materiali biodegradabili come soluzione specifica all'interno di un sistema di economia circolare della plastica. I polimeri biodegradabili sono in grado di decomporsi sotto l'azione di microrganismi, trasformandosi in sostanze innocue all'ecosistema e possono avere origine naturale, essere sintetizzati microbiologicamente o prodotti chimicamente, e si suddividono in derivati petrolchimici e bio-based. Dal punto di vista chimico, la biodegradabilità è influenzata dalla struttura del materiale: mentre i polimeri alifatici si degradano facilmente ma hanno prestazioni meccaniche limitate, quelli aromatici offrono maggiore resistenza ma sono meno degradabili. In questo contesto, l'interesse della ricerca accademica e industriale si è focalizzato su diversi biopolimeri, tra cui l'acido polilattico (PLA), il PCL, il PHB, il PBS e il PBAT [2]. Tra questi, il PLA si distingue per le sue proprietà meccaniche comparabili a quelle di alcuni polimeri sintetici derivati da fonti fossili. Tuttavia, la sua elevata fragilità e le scarse proprietà barriera ne riducono le possibilità di utilizzo in alcune applicazioni. Per migliorare le sue prestazioni, sono state sviluppate diverse strategie, tra cui la modifica della sua struttura chimica attraverso reazioni di copolimerizzazione con vari monomeri e la realizzazione di blend a base di PLA mediante tecniche di melt blending, approccio largamente adottato in ambito industriale. L'obiettivo di questo lavoro è lo sviluppo di film in bio-blend in modo da combinare proprietà strutturali e sostenibilità ambientale avvicinandosi alle richieste del mercato globale.

1.1.1 PLA sintesi e proprietà

L'acido polilattico (PLA) è un polimero derivato da risorse rinnovabili e prodotto su larga scala per essere impiegato principalmente nei settori di packaging e biomedicale. La sintesi del PLA può avvenire a partire dall'acido lattico, unità di base, principalmente tramite tre processi: la policondensazione diretta dell'acido lattico, la condensazione azeotropica disidratativa e la polimerizzazione per apertura d'anello (ROP) del lattide [3]. L'acido lattico (LA) è prodotto principalmente dalla fermentazione di batteri di diversa natura, tra cui la più significativa è la famiglia del *Lactobacillus*, alimentata da nutrienti complessi che, tuttavia, aumentano il costo totale della produzione. La molecola di LA è chirale e presenta, come mostrato in *Figura 1.1.1*, due forme enantiomeriche, in natura l'acido lattico si trova prevalentemente nella forma L, mentre quello sintetizzato chimicamente può essere una miscela racemica di D e L [4].

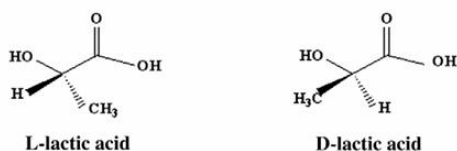


Figura 1.1.1 Forme enantiomeriche dell'acido lattico

Il processo di policondensazione consiste nella disidratazione dell'acido lattico fino all'ottenimento di oligomeri, che vengono successivamente polimerizzati in PLA, il processo è sempre accompagnato da una disidratazione parallela per evitare la degradazione a causa dell'umidità. La rimozione dell'acqua prodotta dalla condensazione dell'acido lattico è però ostacolata dalla lenta diffusione dell'umidità nella massa polimerica viscosa, limitando il peso molecolare raggiungibile e le caratteristiche del PLA, rendendo quindi il processo di policondensazione diretta poco utilizzato. Una soluzione venne proposta dalla Mitsui Chemicals Co che sviluppò il processo di condensazione azeotropica disidratativa, che utilizzando solventi con un alto punto di ebollizione consente un aumento del peso molecolare del PLA [5].

Infine, la polimerizzazione ad apertura d'anello (ROP) dell'estere ciclico del lattide è il metodo più diffuso per ottenere PLA di elevato peso molecolare. La ROP è una reazione tra il terminale reattivo di una catena polimerica e un monomero ciclico, che provoca l'apertura dell'anello portando alla formazione di una più lunga catena polimerica. La polimerizzazione ad apertura di anello del lattide fu eseguita per la prima volta da Carothers a metà del 1900, e successivamente, una serie di brevetti sviluppati da DuPont diede il via alla produzione su larga scala del PLA. La polimerizzazione può essere sia cationica che anionica. La prima è catalizzata da acido triflico (CF₃SO₃H) o triflato di

metile, suo derivato, portando alla formazione di un acido polilattico otticamente attivo senza racemizzazione come mostrato in *Figura 1.1.2* [6].

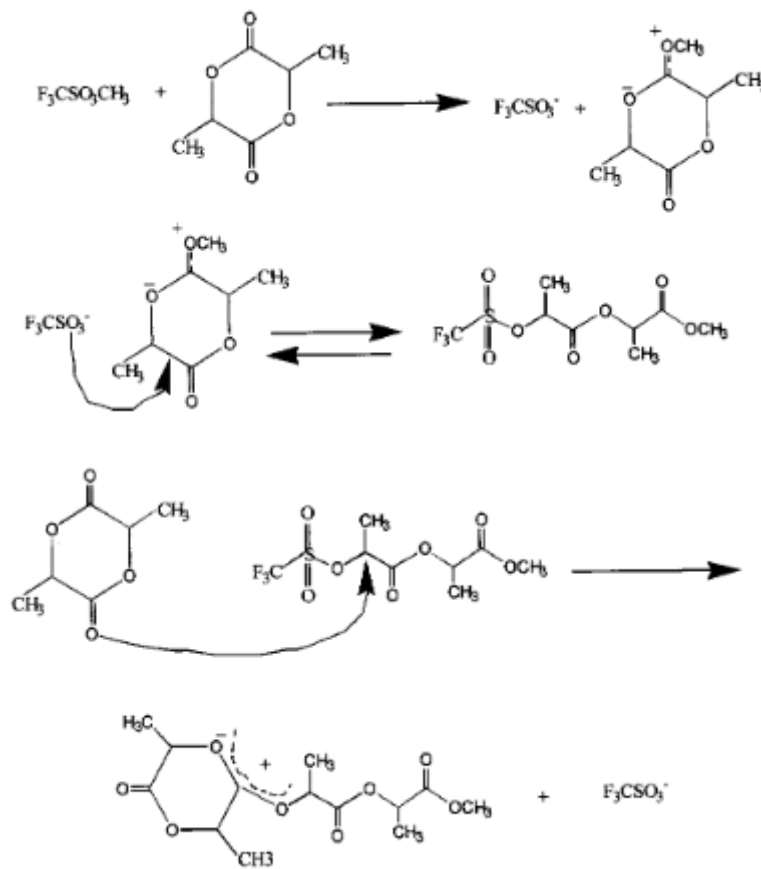


Figura 1.1.2 Polimerizzazione cationica ad apertura di anello per la produzione di PLA [6]

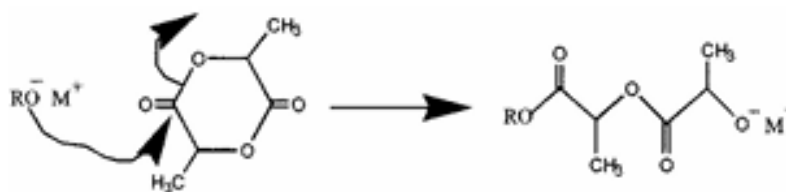


Figura 1.1.3 Polimerizzazione anionica ad apertura di anello per la produzione di PLA [6]

La polimerizzazione anionica procede per reazione nucleofila dell'anione con il carbonile che produce un gruppo finale alcossido responsabile della propagazione, il meccanismo è illustrato in *Figura 1.1.3* [6].

Per migliorare alcune delle proprietà del PLA, come la fragilità e la scarsa resistenza termica, vengono sviluppati blend con altri biopolimeri flessibili, tra cui il poli(butilene succinato) (PBS), il

poli(butilene adipato-co-tereftalato) (PBAT) e il polietilene glicole (PEG), che consentono di ottenere materiali con maggiore duttilità, resistenza agli impatti e una migliore lavorabilità, mantenendone la biodegradabilità.

1.1.2 PHBH: sintesi e proprietà

Il PHBH (3-idrossibutirrato-co-3-idrossiesanoato) è un copolimero di origine biologica appartenente alla famiglia dei poliidrossialcanoati. I PHA sono poliesteri che vengono sintetizzati all'interno della struttura cellulare di diversi microrganismi e si distinguono in SCL PHA, a catena corta, composti dai 3 ai 5 atomi di carboni, e MCL PHA a catena media, con 6-14 atomi di carbonio [3]. L'acido 3-idrossialcanoico compone le unità monomeriche dei PHA con formula illustrata in *Figura 1.1.4*, dove i gruppi funzionali R dipendono dal tipo di microrganismo impiegato per la sintesi. La biosintesi di questi polimeri avviene all'interno di un microrganismo tramite una serie di reazioni metaboliche, anaboliche e cataboliche, alimentate da una fonte di carbonio che viene convertita in idrossiacil-CoA, che funge da precursore per l'enzima PHA-polimerasi, responsabile della polimerizzazione.

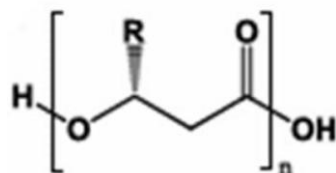


Figura 1.1.4 Struttura chimica del monomero del PHA

Tra le varianti dei PHA il poli-idrossibutirrato PHB ha una sintesi diretta e relativamente veloce tuttavia date le scarse proprietà meccaniche e la prossimità della temperatura di degradazione, che inizia a circa 200°C, a quella di lavorazione, 180°C, viene combinato con altri monomeri della famiglia PHA così da modellare le proprietà termiche e permetterne la lavorazione. I copolimeri più performanti sono il PHBV e il PHBH, quest'ultimo tuttavia è quello più promettente da un punto di vista industriale.

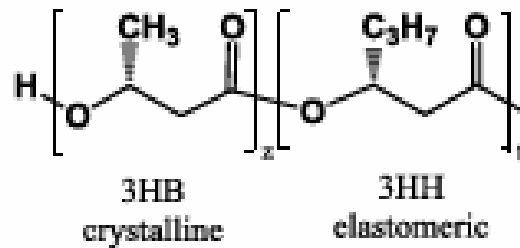


Figura 1.1.5 Struttura del PHBH composto da due unità: 3HB e 3HH responsabili rispettivamente dalla cristallinità e della flessibilità del polimero finale.

Il PHBH è costituito da due unità monomeriche: 3HB (3-idrossi-butirrato) e 3HH (3-idrossiesanoato), illustrate in *Figura 1.1.5*, che differiscono per proprietà termiche e meccaniche. Il 3HB è un monomero a catena corta derivato dall'acido 3-idrossibutirrico, composto da quattro atomi di carbonio e presenta proprietà termiche simili al polipropilene (PP); Il 3HH, invece, è un monomero a catena media derivato dall'acido 3-idrossiesanoico e presenta sei atomi di carbonio, con una catena laterale propilica (-C₃H₇) più lunga rispetto al gruppo metilico (-CH₃) del 3HB. La presenza di segmenti elastomerici riduce la regolarità delle macromolecole portando ad una riduzione della cristallinità e della temperatura di fusione, ampliando quindi la finestra di lavorazione. [3]

La copolimerizzazione può essere sia randomica (più diffusa) che a blocchi, con proprietà che variano in base alla struttura. Tripathi et al, conducendo uno studio su di un *copolimero a blocchi* con il 42% in moli di unità monomeriche di 3HH, osservarono due temperature di transizione vetrosa, intorno a -16°C, corrispondenti rispettivamente ai blocchi di 3HH e 3HB. Confrontando la temperatura con quelle degli omopolimeri PHB e PHH si osserva un aumento della T_g nelle unità 3HH rispetto all'omopolimero PHH (-28°C), attribuibile alle interazioni tra le catene polimeriche nei punti di connessione dei blocchi. Il picco di fusione è invece attribuibile alle sole unità di 3HB data la natura amorfa del PHH [7].

I *copolimeri randomici* di PHBH invece mostrano due punti di fusione ravvicinati a temperature inferiori. Questo può essere causato dall'incorporazione delle lunghe catene laterali delle unità 3HH nella struttura del 3HB ostacolando così la mobilità molecolare e riducendo l'efficienza dell'impacchettamento cristallino. La percentuale di comonomero 3HH influisce nettamente sul grado di cristallinità e sulle proprietà termiche del PHBH, come mostrato dalle curve in *Figura 1.1.6*.

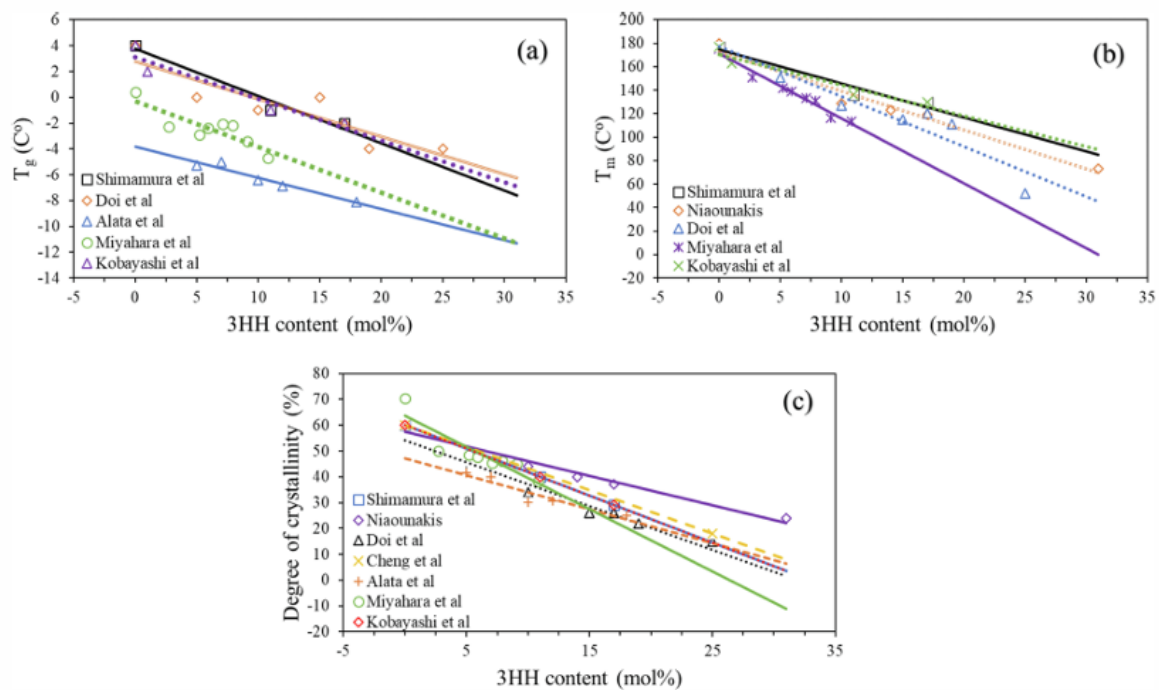


Figura 1.1.6 dipendenza della temperatura di transizione vetrosa T_g (a), della temperatura di fusione T_m (b) e del grado di cristallinità (c) dalla percentuale di unità 3HH [3]

All'aumentare della concentrazione di 3HH si ha una diminuzione della cristallinità, per cui l'allungamento a rottura cresce, mentre resistenza e modulo elastico si riducono, a causa della maggiore flessibilità introdotta nel materiale. Per migliorare le prestazioni del materiale e bilanciare la perdita di resistenza, si possono aggiungere fibre o nanocariche favorendo la nucleazione eterogenea e accelerando il processo di cristallizzazione.

Il contenuto di 3HH influenza anche la biodegradabilità del PHBH. Il processo di biodegradazione avviene in due fasi: inizialmente, enzimi esterni attaccano la superficie del materiale, avviando la scomposizione della struttura polimerica; successivamente, il materiale subisce una degradazione progressiva che dipende in gran parte dal grado di cristallinità. Con l'aumento del contenuto di 3HH, la cristallinità si riduce, rendendo il polimero più facilmente attaccabile dagli enzimi e accelerandone la degradazione. Tuttavia, quando la percentuale di 3HH supera il 15% in moli, la rugosità superficiale diventa molto bassa ostacolando l'adesione enzimatica e quindi rallentando il processo di decomposizione [3].

1.1.3 PBS: sintesi e proprietà

Il PBS (poli succinato di butilene) è un poliesteri alifatico ottenuto da unità monomeriche di acido succinico (SA) e 1,4 butandiolo (BDO), (*Figura 1.1.7*), ottenibile sia da fonti fossili che rinnovabili. L'interesse verso questo polimero è dovuto alla sua bio-derivabilità e alle sue proprietà meccaniche, quali modulo di Young e allungamento a rottura, confrontabili con PE e PP e superiori al LDPE [8].

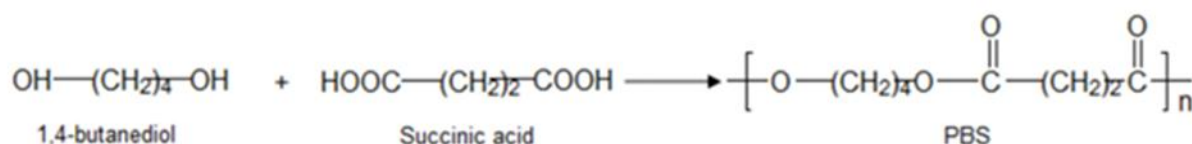


Figura 1.1.7 Sintesi del PBS partendo da unità di BDO e SA [9]

L'SA può essere ricavato dall'idrogenazione dell'acido maleico di origine fossile, *Figura 1.1.8*, o del 1,4-butanediolo, mentre il BDO può essere prodotto mediante l'idrogenazione del 1,4-butindiole, precedentemente ottenuto da acetilene e formaldeide. Per produzioni più sostenibili, l'SA può essere preparato tramite fermentazione, mentre il monomero BD può essere ottenuto da un organismo geneticamente modificato, questo permette di ottenere un prodotto finale bio-based.

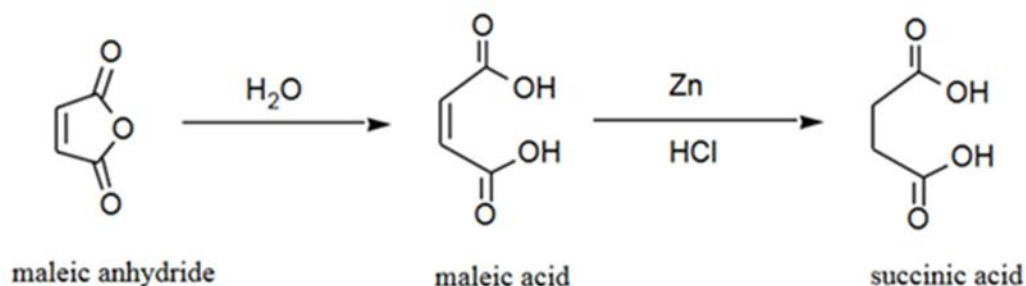


Figura 1.1.8 Reazione di idrogenazione dell'anidride maleica per ottenere acido succinico [9]

Una volta ottenuti i monomeri esistono due opzioni per la sintesi del PBS, la prima di derivazione fossile, basata su reazioni di policondensazione, la seconda di derivazione biologica che utilizza enzimi come catalizzatori della polimerizzazione.

La polimerizzazione a base petrolio può essere condotta attraverso una reazione di transesterificazione del succinato di dimetile con BDO in modo da formare oligomeri di PBS poi polimerizzati. Alternativamente si può produrre PBS tramite polimerizzazione diretta partendo da acidi dicarbossilici e dioli alchilici. La polimerizzazione diretta permette di ottenere PBS a medi e alti pesi molecolari se associata ad una fase di estensione della catena, raggiungendo valori di MW ~80.000 g/mol e MW ~250.000 g/mol [8,10].

Per il processo di transesterificazione un reattore in atmosfera N_2 , al fine di evitare ossidazione durante la reazione, viene riempito con i monomeri in rapporto stechiometrico o con un eccesso massimo del 10% di BDO e riscaldato fino a 150-190°C con agitazione termica. Alla transesterificazione segue una distillazione per eliminare i prodotti di reazione e una fase di policondensazione sottovuoto ad una temperatura maggiore di 190°C per polimerizzare gli oligomeri ed eliminare il BDO in eccesso prodotti durante la transesterificazione.

Il processo di polimerizzazione diretta, invece, può essere condotto sia nello stato fuso sia in soluzione. Nel primo caso la polimerizzazione avviene in due fasi:

- La reazione di esterificazione a temperature comprese tra 150°C e 200 °C, a pressione atmosferica o sotto un basso vuoto.
- la policondensazione viene effettuata sotto alto vuoto a una temperatura più elevata, 220–240 °C, per favorire la deglicolizzazione;

mentre per la polimerizzazione in soluzione, i monomeri vengono disciolti in un solvente, come xilene o decaidronaftalene ottimizzando la rimozione dei sottoprodotti a basso peso molecolare formati durante la reazione. [10]

L'opzione bio-based per la sintesi del PBS è invece la polimerizzazione enzimatica e presenta condizioni di reazione più blande, in generale le temperature di reazione sono inferiori a 100 °C, con tempi di reazione di 24 ore, e assenza di metalli residui. Sono utilizzate unità monomeriche di succinato di dietile e 1,4 butandiolo e la polimerizzazione è catalizzata dalla CALB (lipasi B di *Candida antarctica*) in un processo a singolo stadio. In questo caso, la temperatura di reazione influisce drasticamente sul peso molecolare (MW) del polimero [11].

Il PBS è semicristallino per cui le sue proprietà dipendono fortemente dalla frazione cristallina e dalla morfologia. La crescita dei cristalli a partire dalla fusione rilassata porta alla formazione di cristalli α , che si trasformano in cristalli β , con dimensioni del cristallo leggermente maggiori, sotto l'applicazione di stress.

Studi condotti da Signori et al su compositi di PBS e canapa hanno rilevato e quantificato una frazione amorfa rigida (RAF) nel PBS. Nei polimeri semicristallini, la RAF è costituita da segmenti di catena amorfi che sono accoppiati ai cristalli e quindi mostrano una mobilità inferiore rispetto alla fase amorfa bulk, spesso chiamata frazione amorfa mobile (MAF), alla stessa temperatura. La MAF è composta da porzioni di catena amorfa che subisce transizione vetrosa a T_g più basse rispetto la transizione vetrosa della RAF. Il PBS semicristallino mostra un allargamento della transizione vetrosa, che è stato attribuito alla presenza di diversi gradi di vincolo nella fase amorfa del PBS

semicristallino. La presenza di diversi gradi di vincolo nella fase amorfa non è peculiare del PBS, è stata osservata anche nel PLLA (acido poli-L-lattico). [12]

Le proprietà del PBS dipendono direttamente dal peso molecolare e dalla storia termica. La *Figura 1.1.9(b)* mostra le curve di calorimetria a scansione differenziale (DSC) del PBS con focus sul picco di cristallizzazione, a differenti velocità di riscaldamento. Riscaldando a velocità progressivamente maggiori l'intervallo di fusione aumenta, il primo picco si sposta a temperature più basse mentre il secondo picco non viene influenzato. Dal grafico in *Figura 1.1.9(a)*, si possono ricavare alcune temperature caratteristiche del PBS, la temperatura di transizione vetrosa (T_g) del PBS varia tra -40°C e -10°C , mentre il suo punto di fusione (T_m) è compreso tra 90°C e 120°C , la temperatura di cristallizzazione varia tra $70,1^\circ\text{C}$ e $82,1^\circ\text{C}$ in funzione della velocità di raffreddamento. L'entalpia di cristallizzazione del PBS è compresa tra $51,5\text{ J/g}$ e $53,7\text{ J/g}$, mentre la percentuale di cristallinità è stimata tra $24,5\%$ e $25,6\%$ [8].

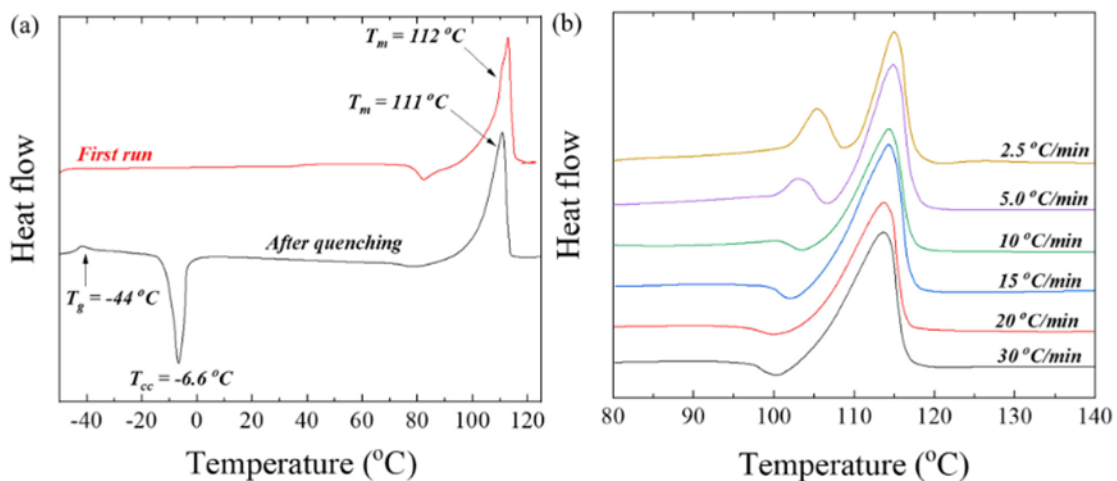


Figura 1.1.9 Curve DSC per un PBS con peso molecolare $M_w=190.000$ sottoposto a differenti trattamenti termici (a) e rispetto diverse velocità di riscaldamento (b) [8]

1.1.4 PBAT: sintesi e proprietà

Il PBAT è un co-poliesteri alifatico-aromatico ottenuto per policondensazione tra butandiolo (BDO), acido adipico (AA) e acido tereftalico (TA), di cui le strutture chimiche vengono rappresentate in *Figura 1.1.10*.

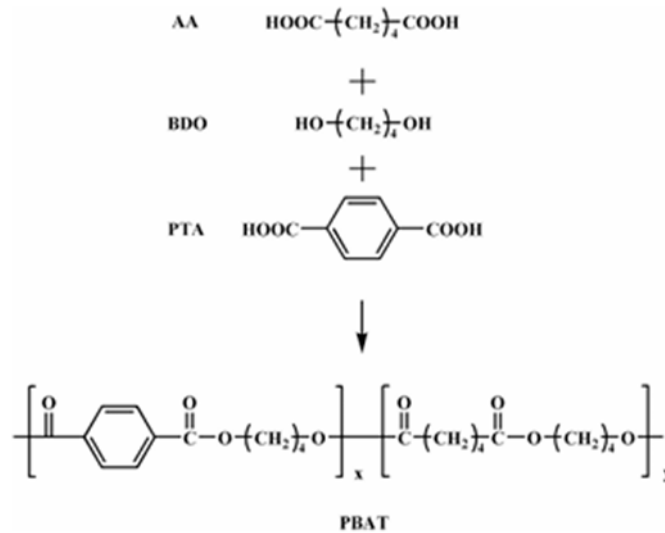


Fig. 1. Schematic diagram of synthesis of PBAT.

Figura 1.1.10 Schema di sintesi del PBAT [13]

La sintesi del PBAT si compone di due fasi, la formazione di oligomeri e la policondensazione. Il dimetil-tereftalato (DMT) e il BDO subiscono una reazione di transesterificazione per ottenere il poliestere butilene tereftalato, con l'emissione di metanolo nel processo, mentre l'acido adipico subisce una polimerizzazione con un eccesso di BDO per ottenere il poliestere butilene adipato di bassa lunghezza di catena. Come processo finale, i poliestere butilene adipato e butilene tereftalato subiscono una reazione di policondensazione in presenza di tetrabutossititanio (TBOT) per ottenere un copolimero casuale [14]. Il PBAT può essere anche sintetizzato a partire dal prodotto di degradazione a basso peso molecolare del PET post-consumo, poiché l'acido tereftalico è un segmento principale nella loro struttura di base. Questa è una buona strategia per sviluppare una nuova plastica convenzionale biodegradabile a partire dal rifiuto di polimeri non biodegradabili, che aggiunge valore al processo di riciclaggio riducendo sia l'inquinamento ambientale che il consumo di risorse fossili. [13]

Rispetto alla maggior parte dei poliesteri biodegradabili, come il PLA e il PBS, il PBAT mostra una maggiore flessibilità e proprietà meccaniche simili a quelle del polietilene a bassa densità (LDPE). Le proprietà meccaniche del PBAT sono molto influenzate dalla sua struttura finale. Questa presenta un segmento rigido dato dalle unità aromatiche di butilene tereftalato, e segmenti flessibili dati dalle unità di butilene adipato, per cui per modellare le proprietà meccaniche si può agire modificando chimicamente con una piccola quantità di estensori di catena e agenti ramificanti durante la sintesi. Lee et al. e Herrera et al. hanno riportato che il modulo di Young aumenta con l'incremento del contenuto di unità tereftalate, mentre l'allungamento a rottura diminuisce, mentre, con l'aumento del

peso molecolare, la resistenza alla trazione aumenta mentre l'allungamento a rottura diminuisce. [13,15]. Il PBAT ha una scarsa cristallinità essendo un copolimero random presenta zone amorphe molto estese. Da un'analisi sulla cristallinità condotta da Shi et al si è constatato che la struttura cristallina del materiale si forma tramite cristallizzazione mista delle unità di butilene tereftalato (BT) e butilene adipato (BA), questo processo è noto come co-cristallizzazione.

Come le proprietà meccaniche anche la biodegradabilità è molto influenzata dalla composizione del copolimero, in particolare dalla frazione di acido tereftalico (TA). Witt et al studiando la velocità di degradazione in dipendenza al contenuto di TA osservarono che sebbene la velocità di degradazione biologica diminuisse progressivamente con l'aumento della frazione di PTA nel copolimero, con un contenuto di circa il 50% in moli di PTA si può stimare che la velocità di degradazione sia comunque sufficiente affinché questi materiali siano adatti ai processi di compostaggio [15]. Un programma di test sulla compostabilità del PBAT è stato condotto dall'ente internazionale di certificazione Organic Waste System (OWS), in conformità con le normative EN 13432 e ASTM D6400, di cui alcuni risultati sono mostrati in *Figura 1.1.11*. In generale, si può affermare che il PBAT soddisfa pienamente i criteri di valutazione relativi alle caratteristiche del materiale, alla biodegradazione, alla disintegrazione e alla qualità del compost previsti da queste normative [15].

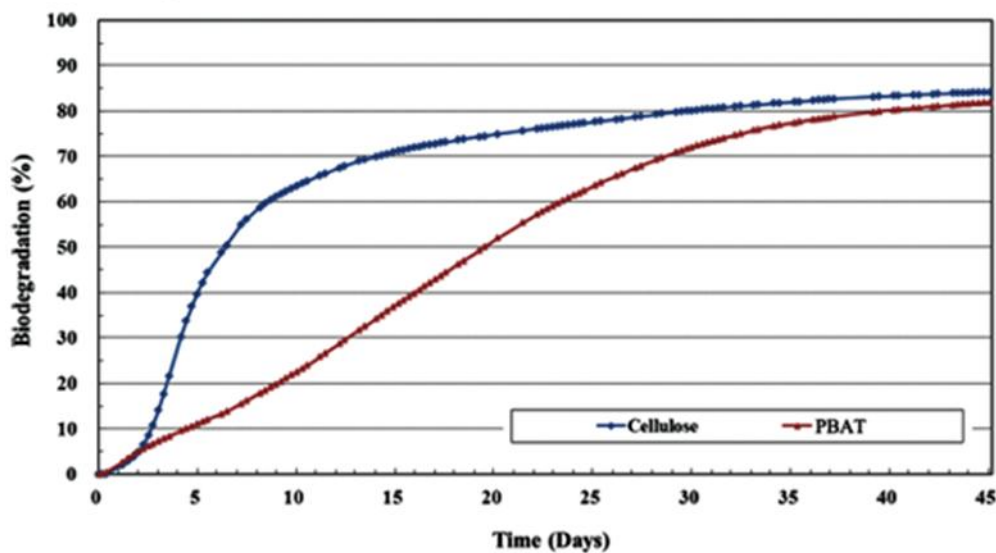


Figura 1.1.11 Test di biodegradabilità sul PBAT in condizioni standard. Si osserva che il PBAT degrada in modo lento e costante rispetto alla cellulosa [15]

Il PBAT viene utilizzato sottoforma di blend con altri polimeri biodegradabili soprattutto nei settori del packaging. L'azienda cinese di compound, KINGFA, ha sviluppato diversi materiali compostabili a base di PBAT, amido, PLA e altri. In particolare, i sacchetti per la spesa sviluppati da KINGFA, basati su miscele di amido e PBAT, sono ampiamente utilizzati nei supermercati di alto livello in

Cina, e i teli da pacciamatura basati su compositi di PBAT/PLA/nano-particelle. Quando applicati nel suolo, i film da pacciamatura sono poco sensibili all'acqua, alle alte temperature e alla radiazione UV, biodegradandosi completamente al termine della loro vita utile, con percentuali residue trascurabili nel suolo [15].

1.2 Teoria dei blend

I blend polimerici sono miscele di due o più polimeri in cui ciascun componente è presente in una percentuale minima del 2%. La loro realizzazione risponde alla crescente domanda di materiali con proprietà meccaniche, chimiche e funzionali ottimizzate, rappresentando una delle strategie industriali più efficaci per ottenere prodotti innovativi e performanti. I blend offrono infatti numerosi vantaggi: permettono di migliorare la resistenza meccanica, la lavorabilità e la stabilità termica, oltre a favorire il riciclo e la sostenibilità ambientale. Grazie alla loro versatilità, trovano applicazione in svariati settori, dalla produzione di materiali ingegnerizzati all'industria dei polimeri biodegradabili, rappresentando una soluzione efficace per lo sviluppo di materiali avanzati.

A differenza delle tradizionali miscele, la miscelazione dei polimeri coinvolge interazioni tra macromolecole, il cui grado di compatibilità è determinato principalmente dalla miscibilità. Questa dipende da fattori termodinamici e cinetici, tra cui l'energia libera di Gibbs: affinché si ottenga un blend omogeneo, il contributo entalpico deve essere negativo, favorendo la completa interazione tra le catene polimeriche. Quando ciò non avviene, si osserva una separazione di fase con la formazione di domini distinti. I polimeri coinvolti possono essere amorfi, semicristallini o una combinazione dei due. Tuttavia, la miscibilità avviene principalmente nelle regioni amorfe, poiché le aree cristalline tendono a mantenere la propria struttura ordinata.

Lo studio e l'ottimizzazione dei blend richiedono un approccio che coinvolge: l'analisi termodinamica, fondamentale per comprendere le condizioni di miscibilità e le interazioni tra i polimeri, la reologia che permette di valutare il comportamento del materiale in fase di lavorazione, determinando la processabilità della miscela, la morfologia, che fornisce informazioni sulla distribuzione delle fasi e sulla microstruttura del blend, e infine, l'uso di compatibilizzanti che rappresenta una strategia chiave per migliorare l'adesione tra le fasi nei sistemi immiscibili, favorendo la formazione di un materiale con proprietà meccaniche ed estetiche ottimali.

1.2.1 Termodinamica dei blend polimerici

Termodinamicamente i blend vengono classificati come miscibili (omogenei) o immiscibili (eterogenei), in base alla capacità dei componenti di formare un sistema monofasico sotto specifiche condizioni di processo. La miscibilità di un sistema è raggiunta quando sono soddisfatte due condizioni: la seconda legge della termodinamica, per cui l'energia libera di Gibbs della miscela, ΔG_m , intesa come combinazione del contributo entalpico ed entropico di miscelazione, risulta negativa,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0, \text{ e la seconda condizione per cui } \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} > 0.$$

Il primo modello sviluppato per descrivere la termodinamica di soluzioni polimeriche fu quello di Flory-Huggins, che calcola l'energia libera di miscelazione con un approccio reticolare. Considerato un sistema bifasico, il contributo entropico viene determinato attraverso metodi statistici (Equazione 1); mentre si assume che l'entalpia di miscelazione (Equazione 2) sia fortemente influenzata dalle interazioni intermolecolari tra le componenti, come le forze di dispersione e le interazioni specifiche, che rispettivamente ostacolano o favoriscono la miscelazione [16].

$$\frac{\Delta S_m}{RV} = - \left[\frac{\Phi_1 \ln \Phi_2}{V_1} + \frac{\Phi_2 \ln \Phi_1}{V_2} \right] \quad \text{Equazione 1}$$

$$\frac{\Delta H_m}{RTV} = \frac{\chi_{12}}{V_1} \Phi_1 \Phi_2 \quad \text{Equazione 2}$$

Con ϕ_i e V_i rispettivamente le frazioni volumetriche e i volumi delle due fasi del sistema, R la costante universale dei gas, T la temperatura e χ_{12} parametro di interazione di Flory-Huggins. Riscrivendo l'equazione dell'energia libera di Gibbs, questa si comporrà di tre termini:

$$\Delta G_m = RTV \left[\left(\frac{\Phi_1}{V_1} \right) \ln \Phi_1 + \left(\frac{\Phi_2}{V_2} \right) \ln \Phi_2 \right] + B \Phi_1 \Phi_2 \quad \text{Equazione 3}$$

$$B = \chi_{12} RT \left(\frac{V}{V_1} \right) \quad \text{Equazione 4}$$

I primi due termini logaritmici dell'Equazione 3 rappresentano l'entropia combinatoria di miscelazione mentre il terzo esprime l'entalpia. Il parametro χ_{12} di interazione tra i due polimeri descrive l'eccesso di energia libera di miscelazione. Combinando l'equazione di Flory-Huggins con

le condizioni critiche per la separazione di fase, Equazione 5, e assumendo costante il parametro di interazione, si ottiene la condizione di miscibilità critica, χ'_{cr} , Equazione 6.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \Phi_2^3} = 0 \quad \text{Equazione 5}$$

$$\chi'_{12,cr} \equiv \frac{\chi_{12,cr}}{V_1} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{V_1}} + \frac{1}{\sqrt{V_2}} \right)^2 \quad \text{Equazione 6}$$

Dato l'elevato peso molecolare dei polimeri, nei blend polimerici la condizione di miscibilità coincide con un parametro di interazione nullo:

$$\begin{aligned} V_2 &\rightarrow \infty; V_1 \rightarrow \infty \\ \chi_{12} &< \chi_{12,ar} = 0 \end{aligned} \quad \text{Equazione 7}$$

Le miscele polimeriche presentano solitamente un contributo entalpico positivo, non soddisfacendo le condizioni di cui sopra. Solo in presenza di alcune interazioni come deboli legami a idrogeno o trasferimenti di carica complessi, un blend polimerico può risultare miscibile [17].

La compatibilità delle miscele polimeriche può essere interpretata attraverso dei diagrammi di fase, come mostrato in Fig. 1.2.1, in cui si identificano tre regioni delimitate da due curve, la curva binodale, che corrisponde all'equilibrio tra la regione monofasica e bifasica, descritta in termini di potenziali chimici (Equazione 8) e la curva spinodale che determina la cinetica della separazione di fase (Equazione 9). La zona compresa tra le due curve binodali corrisponde a un sistema miscibile, caratterizzato da un'unica fase nei casi di elevata compatibilità. Tra le binodali e le spinodali si trova una regione metastabile, mentre oltre le curve spinodali si verifica la separazione di fase, tipica dei sistemi non compatibili. [18]

$$\Delta \mu_i^a = \Delta \mu_i^b \quad \text{Equazione 8}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_{p,T} = 0 \quad \text{Equazione 9}$$

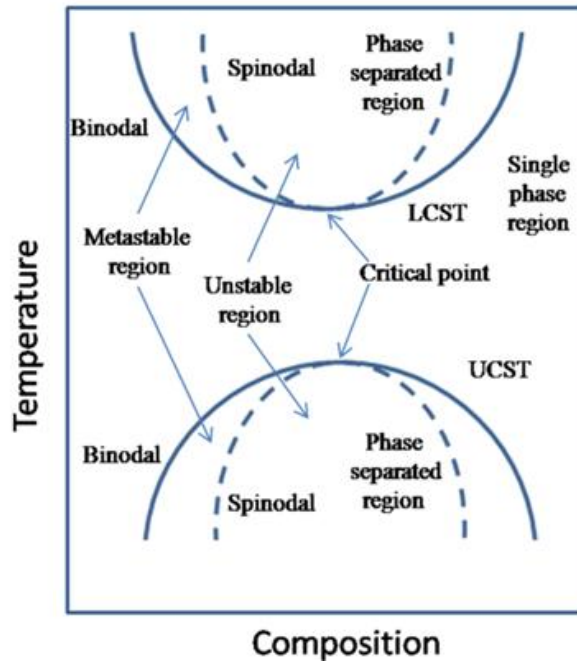


Figura 12.2.1 Diagramma di fase T-φ per miscele multicomponenti [18]

La separazione di fase avviene con cinetiche e meccanismi differenti nelle due regioni.

In un sistema inizialmente fuori equilibrio i fenomeni di diffusione indotti dall'agitazione termica favoriranno fluttuazioni locali della composizione, guidando il sistema verso configurazioni caratterizzate da un'energia libera di Gibbs minima. Per un sistema bifasico in condizioni soddisfacenti l'Equazione 10, è possibile osservare un fenomeno di diffusione up-hill, che conduce alla formazione graduale di un'interfaccia tra le due fasi, in questo caso tra i due polimeri, a causa di un processo di smiscelamento. Questo meccanismo, conosciuto come decomposizione spinodale, evolve nel tempo secondo una legge semilogaritmica, con un aumento dell'ampiezza delle fluttuazioni, la cui velocità è governata dal coefficiente di interdifferenza inducendo una morfologia co-continua, figura 1.2.2 (a,b).

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} < 0$$

Equazione 10

Per composizioni al di fuori della regione spinodale, in cui il sistema mantiene una stabilità locale o equivalentemente per cui

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} > 0$$

Equazione 11

le fluttuazioni composizionali vengono smorzate, dando origine al processo di nucleazione e crescita, caratterizzato dalla comparsa di particelle ad una concentrazione prossima all'equilibrio con aumento graduale di dimensione nel tempo, all'interno di una soluzione inizialmente omogenea. I meccanismi vengono illustrati in Figura 1.2.2 (b).

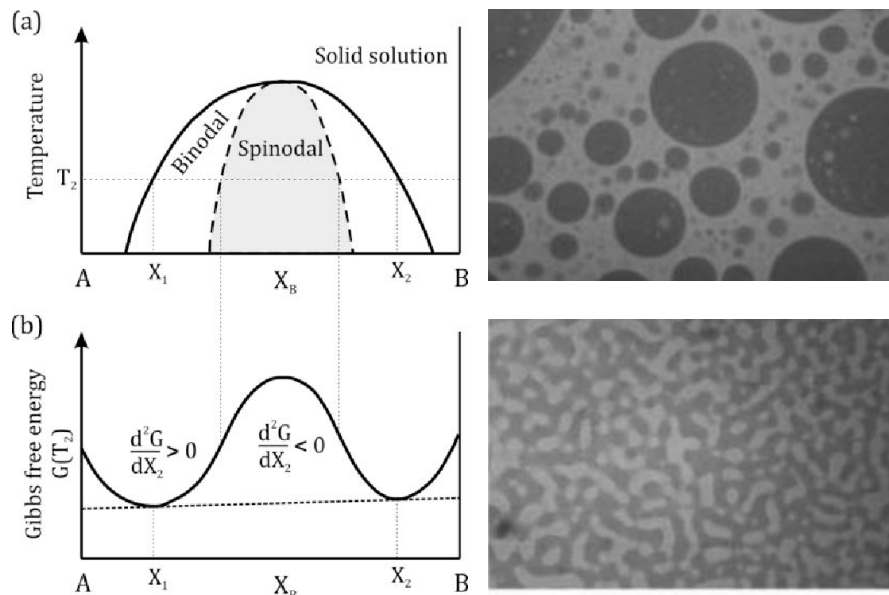


Figura 1.2.2 (a) Diagramma di fase $T-\phi$ e relativa funzione energia libera di Gibbs rispetto la composizione; (b) Esempi di separazione di fase ottenuti tramite nucleazione e crescita caratterizzate da gocce (in alto) e decomposizione spinodale caratterizzata da morfologia bicontinua (in basso) (Butler & Heppenstall-Butler 2003). [19]

Le curve binodali e spinodali si intersecano, come mostrato in figura 1.2.1, in due punti critici descritti dall'annullarsi della terza derivata di ΔG_m . Per sostanze a bassi pesi molecolari, dominate da interazioni di dispersione, tali intersezioni corrispondono a due temperature critiche: l'upper critical solution temperature (UCST), al di sopra della quale la soluzione è sempre miscibile, dunque, sempre monofasica, e la lower critical solution temperature (LCST), al di sopra della quale la soluzione andrà incontro a smiscelamento secondo uno dei due meccanismi descritti.

Nei sistemi polimerici si verifica una competizione tra le interazioni specifiche, che creano attrazione tra le molecole favorendo la miscibilità, e l'effetto del volume libero, che diventa predominante alle alte temperature, spingendo le catene polimeriche a separarsi. Questo equilibrio porta generalmente a un unico comportamento critico, tipicamente associato alla LCST [16,20].

1.2.2 Morfologia dei blend polimerici

La morfologia di una miscela polimerica dipende da diversi fattori, tra cui la reologia dei singoli componenti, la tensione interfacciale tra le fasi e lo stress esterno applicato durante il processo di lavorazione.

Un parametro fondamentale è la concentrazione relativa dei polimeri, che influisce direttamente sulla disposizione delle fasi all'interno della matrice. La fase dispersa in condizioni di equilibrio tende a formare gocce sferiche a causa della tensione interfacciale, tuttavia, all'aumentare della sua frazione volumica, il sistema può subire una transizione morfologica: si passa da una dispersione discontinua di particelle sferiche a una struttura co-continua, nella quale entrambe le fasi risultano interconnesse. Questa transizione avviene a una concentrazione critica nota come punto di inversione di fase, oltre il quale il polimero che inizialmente costituiva la fase dispersa diventa continuo e viceversa, *Figura 1.2.3*.

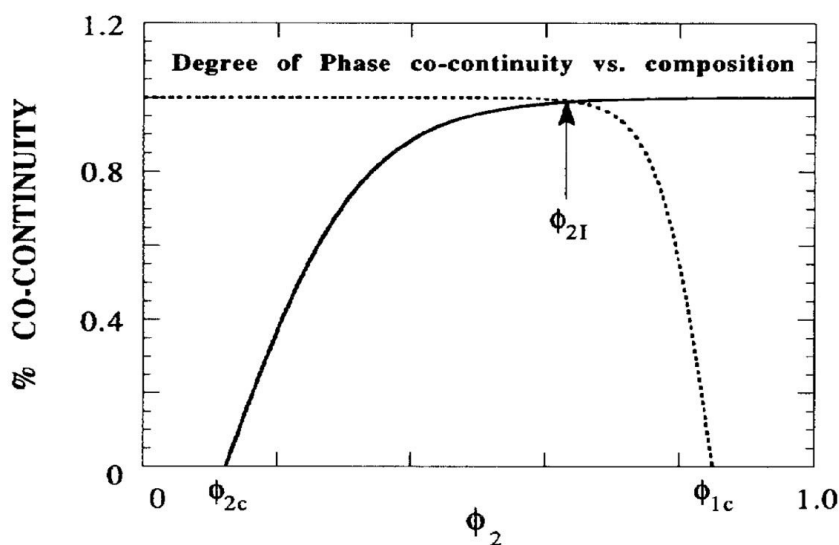


Figura 1.2.3 Rappresentazione schematica della dipendenza della co-continuità dalla composizione nel caso studio di un blend HDPE/PS [21]

Considerato un sistema binario, durante la miscelazione, le due fasi immiscibili interagiscono sotto l'effetto delle forze applicate, determinando la distribuzione e la forma della fase dispersa all'interno della matrice continua.

Gli studi sulla meccanica dei fluidi hanno dimostrato che il comportamento delle miscele polimeriche dipende dal tipo di campo di flusso a cui il sistema è sottoposto. In particolare, si distinguono: il flusso di taglio (shear flow), in cui gli strati di fluido scorrono parallelamente con velocità differenti, e il flusso elongazionale, caratterizzato da un allungamento unidirezionale del materiale. Durante questi processi, la fase dispersa si

presenta in forma di gocce non più sferiche ma deformate dallo sforzo applicato, immerse nella matrice continua.

Durante la deformazione competono due forze opposte: le forze idrodinamiche, che dipendono dalla viscosità della matrice e tendono a deformare o allungare le particelle disperse, e le tensioni interfacciali, che contrastano questa deformazione cercando di riportare le gocce alla loro forma sferica per minimizzare l'energia superficiale.

L'equilibrio tra queste due forze è descritto dal numero di capillarità (C_a), un parametro adimensionale che quantifica il grado di deformazione della fase dispersa in funzione della viscosità della matrice e della tensione interfacciale. La formulazione specifica di questo numero varia in relazione al tipo di flusso applicato e consente la previsione della dinamica morfologica delle miscele polimeriche. [22]

$$C_a = \frac{\eta_E \varepsilon R}{\Gamma_{dm}}$$

Equazione 12

$$C_a = \frac{\eta \dot{\gamma} R}{\Gamma_{dm}}$$

Equazione 13

Dove η_m ed η_e sono rispettivamente la viscosità di shear e la viscosità elongazionale, $\dot{\gamma}$ ed ε sono le velocità di deformazione indotta rispettivamente da flusso di shear e flusso elongazionale, Γ_{dm} è la tensione interfacciale tra la fase dispersa e la fase matrice ed R è il raggio della goccia.

Si può individuare una soglia critica al superamento della quale la tensione interfacciale non è più in grado di contrastare le forze idrodinamiche, portando alla rottura delle gocce e a una progressiva redistribuzione della fase dispersa. Questo fenomeno è descritto dal numero di capillarità critico (C_{acrit}) il cui valore dipende dal rapporto di viscosità (Equazione 14), tra la viscosità della fase dispersa (η_d) e quella della matrice continua (η_m).

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

Equazione 14

Grace et al. sulla base dell'analisi di Taylor per i fluidi newtoniani, hanno evidenziato come la soglia critica C_{acrit} sia strettamente legato al *rapporto di viscosità* tra la fase dispersa e la matrice, influenzando sia la deformazione che il meccanismo di rottura [23].

In particolare, la dipendenza di C_{acrit} dal tipo di campo di flusso applicato è rappresentata in *Figura 1.2.4*, mentre le diverse modalità di frammentazione della fase dispersa in funzione del rapporto di viscosità sono riassunte nella *Tabella 1*.

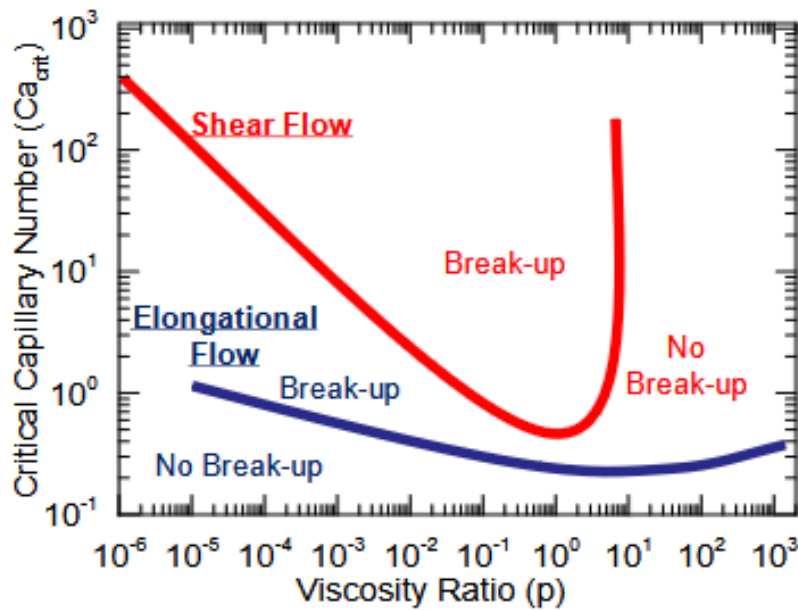


Figura 1.2.4 Sviluppo morfologico della fase dispersa in funzione del flusso esterno e del rapporto di viscosità [22]

Rapporto di viscosità p	Meccanismo di rottura	Descrizioni
0.1	<p>Tip streaming</p> <p>Necking</p>	<p>La rottura avviene alle estremità delle gocce deformate</p> <p>La goccia deformata si separa in due parti uguali</p>
$0.1 < p < 1$	<p>End pinching</p>	<p>La deformazione produce una forma a doppio lobo, dopodichè la rottura avviene in corrispondenza delle due gocce finali</p>
$1 < p < 3.8$	<p>Rayleigh break-up</p>	<p>Le instabilità interfacciali producono disturbi che provocano rottura della fibrilla in una linea di gocce</p>
$p > 3.8$	<p>No break-up</p>	<p>La rottura delle gocce sotto shear non avviene</p>

Tabella 1 Possibili meccanismi di rottura al superamento del numero di capillarità critico [22]

Un altro processo che influenza la morfologia della fase dispersa è la *coalescenza*, indotta dalle forze di Van der Waals, che avviene quando le gocce, sotto l'azione del flusso, si avvicinano fino a fondersi in un'unica particella di dimensioni maggiori. Questo fenomeno è particolarmente rilevante alle alte concentrazioni di fase dispersa, per cui si verifica un incremento delle interazioni tra le gocce.

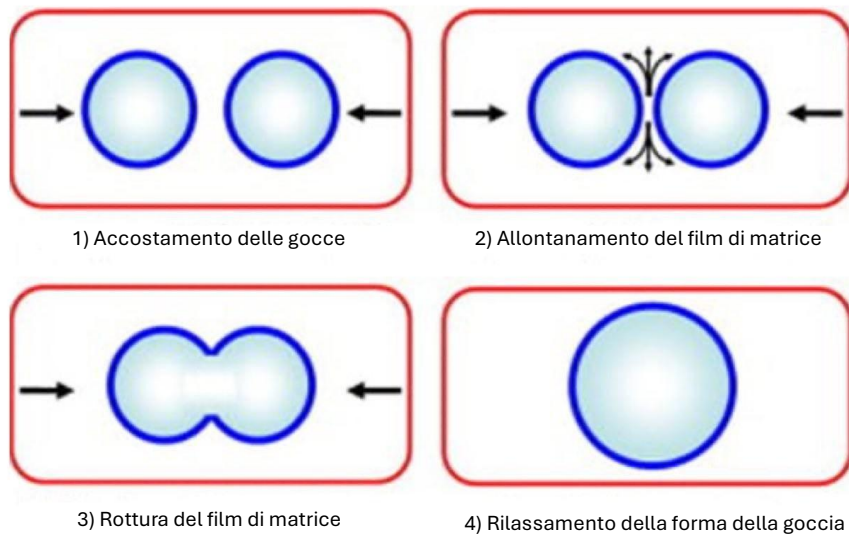


Figura 1.2.5 Meccanismo di coalescenza in un blend polimerico [24]

Il processo di coalescenza può essere descritto come una sequenza di fasi mostrate in *Figura 1.2.5*. Inizialmente, le gocce si avvicinano progressivamente allontanando il film di matrice che le separa spingendo il sistema verso una configurazione più compatta. Al raggiungimento della distanza critica il film di matrice subisce una rottura, permettendo così alle gocce di unirsi. Infine, la goccia risultante si adatta spontaneamente alla forma sferica, minimizzando l'energia superficiale, come nella micrografia d della *Figura 1.2.6*.

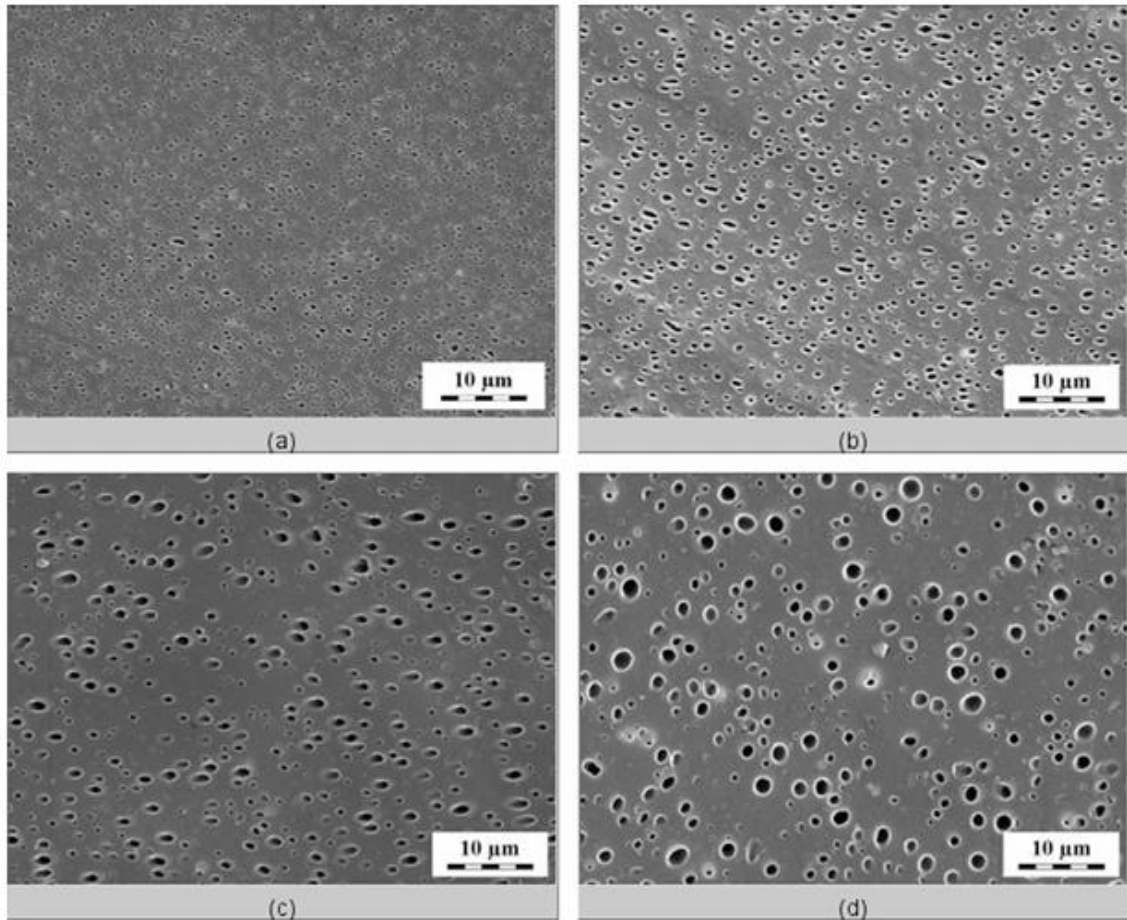


Figura 1.2.6 Micrografie della struttura di campioni del blend PP/PER (80/20) a diversi tempi di invecchiamento [24]

Nel processo di compounding, il flusso delle miscele polimeriche è influenzato da parametri operativi come il profilo vite, il profilo di temperatura, la velocità della vite e le condizioni di stiro. Durante l'estrusione, il flusso convergente all'interno del die genera forze elongazionali che tendono ad allungare le gocce della fase dispersa, che assumono forma fibrillare. Tali fibre possono disgregarsi in gocce più piccole nella zona del die, ma il flusso convergente può anche favorirne la coalescenza. L'effetto finale dipende dalla compatibilizzazione della miscela e dal comportamento specifico del flusso locale.

Nella zona del die, il flusso di taglio predomina, ma i meccanismi variano in base alla distanza dalle pareti. Al centro del canale prevale la coalescenza mentre vicino le pareti, dove il campo di shear è più intenso, si verifica la deformazione delle gocce in fibrille [22].

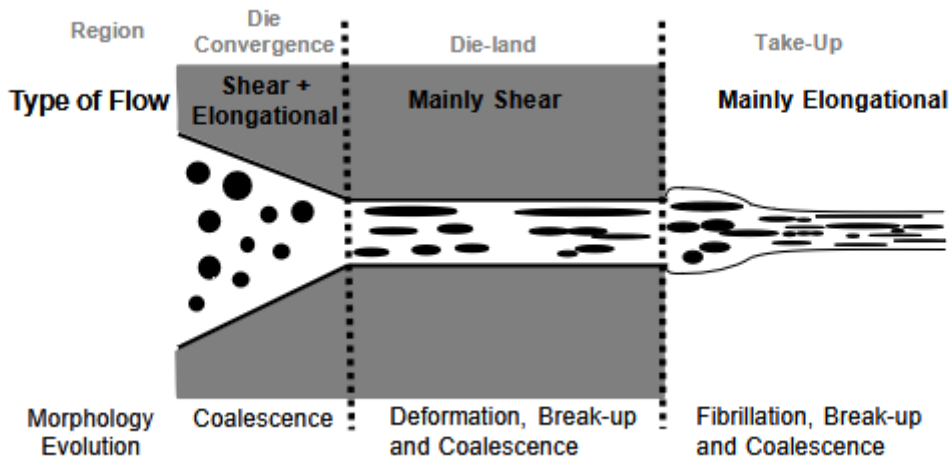


Figura 1.13.7 morfologia indotta da diversi tipi di flusso durante un processo di estrusione [22]

In processi come la filmatura o la filatura è poi da considerare anche la velocità di stiro applicata dopo l'estrusione, che ha un impatto significativo sulla morfologia finale dell'estruso. Gli studi di Li et al. su miscele HDPE/PET hanno evidenziato che un aumento del rapporto di stiro a caldo, modifica progressivamente la morfologia delle particelle: da sferiche a ellissoidali, e successivamente a strutture allungate fino a forme microfibrillari con l'aumentare del rapporto di stiro [25].

1.2.3 Reologia delle miscele

L'equilibrio termodinamico e la morfologia delle miscele polimeriche sono legati allo studio della reologia, in quanto l'applicazione di un flusso di forze esterne sul fuso influenza la deformazione della fase dispersa, risultando in prodotti con caratteristiche differenti a seconda della lavorazione. La modellazione del comportamento reologico delle miscele è complicata inoltre dalla presenza di una fase solida, nel caso il blend fosse caricato, o semplicemente dalle differenti temperature di lavorazione dei polimeri miscelati. Per gestire queste complessità, si utilizzano modelli semplificati: per i polimeri immiscibili si prendono a riferimento emulsioni e sospensioni, mentre per blend compatibilizzati si adottano modelli ispirati al comportamento dei copolimeri a blocchi [26].

In generale la descrizione delle proprietà di una miscela bifasica si basa sulla regola additiva per cui:

$$P = P_1 \Phi_1 + P_2 \Phi_2 + I_t \Phi_1 \Phi_2 \quad \text{Equazione 15}$$

Con P_1 e P_2 le proprietà dei singoli polimeri della miscela, Φ_1 e Φ_2 le frazioni volumetriche rispettivamente dei polimeri 1 e 2 del sistema, e I_t il coefficiente di interazione che descrive il livello di sinergismo e compatibilità termodinamica dei componenti del blend.

Si possono verificare tre casi:

- Se $I_t > 0$ il blend risultante avrà proprietà migliori rispetto alla media pesata delle componenti, in questo caso la miscela si dice sinergica
- Se $I_t = 0$ le componenti non hanno interazioni significative e le proprietà seguono una semplice legge additiva
- Se $I_t < 0$ la miscela è non sinergica e le proprietà finali sono inferiori rispetto la media pesata delle singole componenti.

Le miscele polimeriche immiscibili possono dunque esibire comportamenti **sinergici** quando l'interfase è forte e ben sviluppata, o **non sinergici** quando le fasi tendono a scivolare l'una sull'altra, creando discontinuità di velocità e stress all'interfaccia tra le fasi, come evidenziato in *Figura 1.2.8* [27].

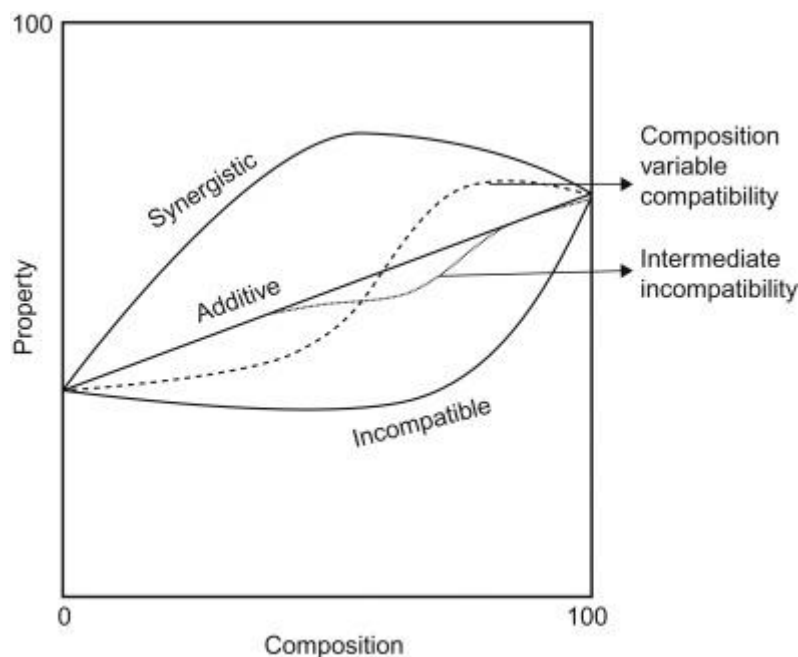


Figura 1.2.8 Variazione delle proprietà dei blend in funzione della composizione [28]

In letteratura sono molti i modelli atti a descrivere la relazione tra la viscosità di una miscela, le proprietà dei singoli componenti, la composizione del blend e le proprietà interfaciali.

Considerato un sistema bifasico composto da due polimeri A e B, Utracki et al collegarono la viscosità alla concentrazione tramite due contributi in grado di prevedere il discostamento sia negativo che positivo dall'idealità [29]:

$$\log \eta = \log \eta_L + \Delta \log \eta^E \quad \text{Equazione 16}$$

Con il primo termine che modella la deviazione negativa del blend (*Equazione 17*) derivato da Lin per un flusso telescopico, e il secondo termine (*Equazione 18*) derivato dal concetto di comportamneto simil- emulsione che descrive gli scostamenti positivi:

$$\log \eta_L = -\log \left\{ 1 + \beta [\Phi_A (1 - \Phi_A)]^{1/2} \right\} - \log \left(\frac{\Phi_A}{\eta_A} + \frac{1 - \Phi_A}{\eta_B} \right) \quad \text{Equazione 17}$$

$$\Delta \log \eta^E = \eta_{\max} \left[1 - \frac{(\Phi - \Phi_1)^2}{\Phi (1 - \Phi_1)^2 + \Phi_1^2 (1 - \Phi)} \right] \quad \text{Equazione 18}$$

Con β parametro dell'interlayer che controlla lo scivolamento tra i due layer, η_{\max} una costante empirica e ϕ_1 la frazione volumetrica di inversione di fase

E.U. Okoroafor et al diedero un significativo contributo per la definizione del ruolo dell'interfaccia, considerandola una vera e propria terza fase con caratteristiche e proprietà intrinseche, indagando l'effetto della deformabilità sulla reologia del blend. Proposero l'*Equazione 19* per determinare la viscosità della miscela:

$$\frac{1}{\eta_{\text{blend}}} = \frac{\phi_m}{\eta_m} + \frac{\phi_d}{\eta_d} + \frac{\phi_i}{\eta_i} + \lambda \left(\frac{\phi_d}{\eta_d} - \frac{\phi_m}{\eta_m} \right) \quad \text{Equazione 19}$$

dove η_{blend} è la viscosità della miscela, mentre η_m , η_d e η_i sono rispettivamente le viscosità della fase continua, della fase dispersa e dell'interfase; le frazioni volumetriche corrispondenti sono indicate come ϕ_m , ϕ_d e ϕ_i . Il parametro λ , definito come tempo di rilassamento, rappresenta la resistenza delle singole fasi alla deformazione in base all'entità delle sollecitazioni esercitate. Per basse sollecitazioni, questa deformazione incontra resistenza, mentre per sollecitazioni più elevate la deformazione avviene con maggiore facilità. [27]

Taylor estese l'analisi di Einstein con l'intento di definire il comportamento di un'emulsione di due liquidi Newtoniani, proponendo l'*Equazione 20*. Alla base della formulazione Taylor suppose che la tensione interfacciale fosse sufficientemente forte da mantenere le gocce sferiche, esaminando il

rapporto tra le forze viscoso e interfacciali. Tuttavia la viscosità delle emulsioni non includeva esplicitamente la tensione interfacciale come parametro.

$$\eta = \eta_m \left(1 + \frac{5p + 2}{2p + 2} \Phi \right)$$

Equazione 20

Con p definita dall'*Equazione 14* e Φ la frazione volumetrica della matrice.

Palierne propose poi un modello di emulsione che prendeva in considerazione la polidispersione di dimensioni di particelle e le proprietà interfacciali, arrivando all'equazione:

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi H(\omega)}{1 - 2\phi H(\omega)}$$

Equazione 21

Con:

$$H(\omega) = \frac{4(\alpha/R)[2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40(\alpha/R)[G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}$$

Equazione 22

Dove G_d^* e G_m^* sono i moduli complessi della fase dispersa e della matrice, rispettivamente, ϕ è la frazione volumetrica delle gocce con raggio R e α è la tensione interfacciale.

Il modello di Palierne si è rivelato particolarmente adatto a descrivere il comportamento viscoelastico dei blend polimerici fusi, dimostrando validità sia alle alte che alle basse frequenze, dove la tensione interfacciale influisce significativamente sulle proprietà del sistema [30]. Il suo modello ha introdotto un'espressione generale per il modulo di taglio complesso, tenendo conto della dimensione e della polidispersità delle particelle, oltre agli effetti di taglio e dilatazione dell'interfaccia [31].

L'*Equazione 21* è limitata alla viscoelasticità lineare, ossia al caso di flusso di taglio oscillatorio a piccole ampiezze. Pertanto, i cambiamenti morfologici durante il flusso, come la rottura o la coalescenza, non possono essere previsti dal modello.

Dal modello di Palierne, ignorando l'area e il rilassamento dell'interfaccia, e assumendo che le componenti dell'emulsione siano entrambi liquidi Newtoniani, assunzione valida quando la frequenza angolare è molto bassa, si riesce a calcolare il tempo di rilassamento dall'*Equazione 23* messo in relazione ai moduli di taglio tramite le equazioni integrali di Fredholm (*Equazione 24, 25*).

$$\lambda = \frac{R_V \eta_m (19k + 16) (2k + 3 - 2\Phi_i (k - 1))}{4\alpha (10(k + 1) - 2\Phi_i (5k + 2))}$$

Equazione 23

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d(\ln \lambda)$$

Equazione 24

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d(\ln \lambda)$$

Equazione 25

In cui gamma è il tempo di rilassamento [32].

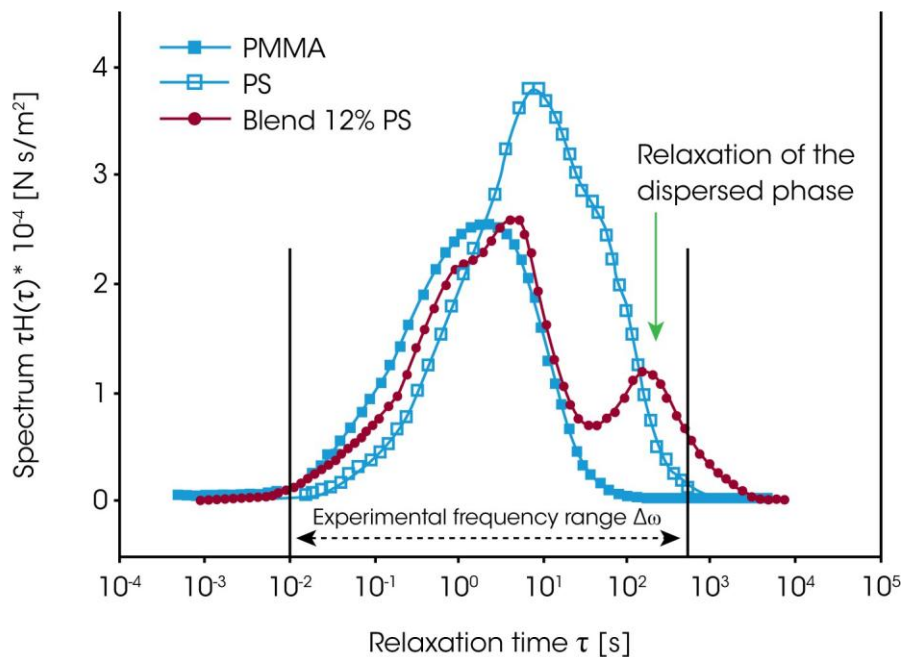


Figura 1.2.9 Spettro dei tempi di rilassamento del blend PMA/PS (88/12) confrontato con i tempi di rilassamento dei polimeri puri [33,34]

In Figura 1.2.9 si riportano gli spettri di rilassamento per un blend PMMA/PS al 12% di PS studiato da H. Gramespacher et al. al fine di dimostrare la forte influenza della tensione interfacciale sui tempi di rilassamento delle particelle disperse. Quando il 12% di PS viene disperso all'interno della matrice di PMMA, la miscela non segue semplicemente un comportamento intermedio tra i due polimeri puri; si osserva invece, una seconda regione di rilassamento a tempi più lunghi, evidenziata nel grafico

dalla freccia. Questo fenomeno suggerisce che la fase dispersa di PS all'interno del PMMA introduce nuovi effetti interfacciali che influenzano le dinamiche di rilassamento. Dal punto di vista pratico, questa variazione nei tempi di rilassamento ha implicazioni significative sia per le proprietà meccaniche che per la lavorabilità della miscela. Un rilassamento più lento potrebbe migliorare alcune caratteristiche come la resistenza alla deformazione sotto sforzi prolungati, ma potrebbe anche influenzare la processabilità del materiale, richiedendo condizioni di lavorazione specifiche [33,34].

2. Materiali e Metodi

In questo capitolo vengono riportati i materiali impiegati per la preparazione delle miscele polimeriche, con focus sulle loro proprietà fisiche e meccaniche. Inoltre, vengono illustrati gli strumenti e le tecniche utilizzate per la produzione e la caratterizzazione dei film realizzati.

2.1 Materiali utilizzati

Questa sezione si focalizza sui polimeri utilizzati per la preparazione dei blend, in cui il PLA e il PHBH sono impiegati come fasi matrici, mentre il PBS e il PBAT vengono utilizzati come fasi disperse. Va inoltre specificato che, nel caso del blend PLA/PHBH, il PHBH funge da fase dispersa, in contrasto con gli altri blend in cui il PHBH è impiegato come matrice.

2.1.1 PLA

Uno dei materiali utilizzati come matrice è il PLA 4042D Film Grade fornito da NatureWorks®, scelto per la sua eccellente lavorabilità e trasparenza, caratteristiche che lo rendono particolarmente adatto alla produzione di film plastici. Questa variante di PLA è tra le più diffuse in applicazioni di imballaggi alimentari e prodotti monouso, grazie anche alle sue proprietà ecocompatibili e alla capacità di biodegradarsi in tempi relativamente brevi. Il NatureWorks® PLA 4042D si distingue per una buona barriera all'ossigeno, che ne favorisce l'uso per l'imballaggio di alimenti sensibili all'ossidazione, e per una resistenza agli oli e ai grassi superiore rispetto ad altre varianti di PLA. Alcune delle proprietà principali di questo materiale, tra cui la resistenza alla trazione, la temperatura di fusione e la permeabilità all'ossigeno, sono riportate nella *Tabella 1*.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Specific Gravity	<u>1.24</u> g/cc	<u>1.24</u> g/cc	ASTM D1505
Moisture Vapor Transmission	<u>8.30</u> cc-mm/m ² -24hr-atm	<u>21.1</u> cc-mil/100 in ² -24hr-atm	ASTM D1434
Oxygen Transmission	<u>14.0</u> cc-mm/m ² -24hr-atm	<u>35.6</u> cc-mil/100 in ² -24hr-atm	ASTM E96
Carbon Dioxide Transmission	<u>76.0</u> cc-mm/m ² -24hr-atm	<u>193</u> cc-mil/100 in ² -24hr-atm	ASTM D1434
Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Film Elongation at Break, MD	160 %	160 %	ASTM D882
Film Elongation at Break, TD	100 %	100 %	ASTM D882
Secant Modulus, MD	<u>3.302</u> GPa	<u>478.9</u> ksi	ASTM D882
Secant Modulus, TD	<u>3.852</u> GPa	<u>558.7</u> ksi	ASTM D882
Elmendorf Tear Strength, MD	<u>0.591</u> g/micron	<u>15.0</u> g/mil	ASTM D1922
Elmendorf Tear Strength, TD	<u>0.512</u> g/micron	<u>13.0</u> g/mil	ASTM D1922
Film Tensile Strength at Break, MD	<u>110.1</u> MPa	<u>15970</u> psi	ASTM D882
Film Tensile Strength at Break, TD	<u>144.5</u> MPa	<u>20960</u> psi	ASTM D882
Thermal Properties	Metric	English	Comments
Melting Point	<u>150</u> °C	<u>302</u> °F	
Glass Transition Temp, Tg	<u>52.0</u> - <u>58.0</u> °C	<u>126</u> - <u>136</u> °F	ASTM D3417
Optical Properties	Metric	English	Comments
Haze	2.1 %	2.1 %	ASTM D1003
Gloss	90 %	90 %	20°; ASTM D1003
Processing Properties	Metric	English	Comments
Feed Temperature	<u>180</u> °C	<u>356</u> °F	
Adapter Temperature	<u>200</u> °C	<u>392</u> °F	
Die Temperature	<u>200</u> °C	<u>392</u> °F	
Melt Temperature	<u>202</u> - <u>218</u> °C	<u>396</u> - <u>424</u> °F	
Screw Speed	<u>20</u> - <u>100</u> rpm	<u>20</u> - <u>100</u> rpm	

Tabella 2

2.1.2 PHBH

Il PHBH, impiegato sia come matrice che come fase dispersa, è stato fornito dal gruppo MAIP con il nome commerciale IamNATURE B6 A13. Le analisi reologiche condotte su questo materiale evidenziano la presenza di una carica, sebbene in quantità estremamente limitata, il cui effetto sulle proprietà viscoelastiche del polimero risulta non trascurabile. In particolare, un lavoro di tesi precedente ha confermato tramite analisi EDS eseguite in [35], che tale carica è costituita da particelle di talco, impiegato in concentrazioni inferiori al 5% in peso. Questo riempitivo inorganico viene comunemente utilizzato come agente nucleante per favorire la cristallizzazione del polimero, migliorandone la stabilità termica. Alcune delle proprietà più rilevanti del PHBH IamNATURE B6 A13, vengono riportate in *Tabella 2*.

PROPRIETÀ GENERALI	BASIC PROPERTIES				
Contenuto di carica	Ash content	ISO 3451-1	%	Met. A	-
Densità	Density	ISO 1183-1	g/cm ³	23° Met. A	1.20
Indice di fluidità	Melt Mass Flow (MFR)	ISO 1133-2	g/10min	165°C; 5 Kg	7
Ritiro allo stampaggio long.	Parallel mould shrinkage	ISO 294-5	%		-
Ritiro allo stampaggio trasv.	Across mould shrinkage	ISO 294-5	%		-
PROPRIETÀ TERMICHE	THERMAL PROPERTIES				
CLTE longitudinale	CLTE parallel	ISO 11359	10 ⁻⁶ /K	23°-55°	-
CLTE trasversale	CLTE across	ISO 11359	10 ⁻⁶ /K	23°-55°	-
Temperatura di fusione	Melting point	ISO 11357	°C	DSC (10°C/min)	145
Temperatura di transizione vetrosa	Glass Transition Temp.	ISO 11357	°C	DSC (10°C/min)	2
Vicat, Temp. di rammollimento	Vicat, Softening Temp.	ISO 306	°C	1/5kg-50°C/h	128/99
Temp.di distorsione sotto carico	Heat Distorsion Temp.	ISO 75	°C	0.45/1.8 MPa	110/-
PROPRIETÀ MECCANICHE	MECHANICAL PROPERTIES				
Resistenza a snervamento	Stress at yield	ISO 527-1-2	MPa	v=50mm/min	-
Modulo elastico a trazione	Tensile Modulus	ISO 527-1-2	MPa	v=1mm/min	-
Carico di rottura a trazione	Tensile stress at break	ISO 527-1-2	MPa	v=50mm/min	25
Allungamento a trazione	Strain at break	ISO 527-1-2	%	v=50mm/min	5
Carico a flessione	Flexural strength	ISO 178	MPa	v=2mm/min	35
Modulo elastico a flessione	Flexural modulus	ISO 178	MPa	v=2mm/min	1.400
Urto Izod senza intaglio	Izod impact strength	ISO 180-1U	kJ/m ²	23°C	
Urto Izod con intaglio	Izod notched impact	ISO 180-1A	kJ/m ²	23°C	2,5
Urto Charpy con intaglio	Charpy notched impact	ISO 179/1eA	kJ/m ²	23°C	-

Tabella 3

2.1.3 PBS

Il PBS impiegato come fase dispersa all'interno delle matrici di PLA e PHBH è stato fornito dal gruppo MAIP con il nome commerciale ORIOS B7 M 29DF. Questo materiale si distingue per le sue caratteristiche di biodegradabilità e compatibilità ambientale. La sua formulazione è stata sviluppata in conformità con le normative vigenti in materia di sicurezza alimentare, garantendo l'idoneità all'impiego in packaging e contenitori destinati al contatto diretto con gli alimenti. Alcune delle proprietà del PBS vengono elencate in *Tabella3*.

PROPRIETÀ GENERALI	BASIC PROPERTIES				
Contenuto di carica	Ash content	ISO 3451-1	%	Met. A	-
Densità	Density	ISO 1183-1	g/cm ³	23° Met. A	1,24
Indice di fluidità	Melt Mass Flow (MFR)	ISO 1133-2	g/10min	190°C; 2,16Kg	4
Ritiro allo stampaggio long.	Parallel mould shrinkage	ISO 294-5	%		-
Ritiro allo stampaggio trasv.	Across mould shrinkage	ISO 294-5	%		-
PROPRIETÀ TERMICHE	THERMAL PROPERTIES				
CLTE longitudinale	CLTE parallel	ISO 11359	10 ⁻⁶ /K	23°-55°	-
CLTE trasversale	CLTE across	ISO 11359	10 ⁻⁶ /K	23°-55°	-
Temperatura di fusione	Melting point	ISO 11357	°C	DSC (10°C/min)	85
Temperatura di transizione vetrosa	Glass Transition Temp.	ISO 11357	°C	DSC (10°C/min)	-40
Vicat, Temp. di rammollimento	Vicat, Softening Temp.	ISO 306	°C	1/5kg-50°C/h	-/-
Temp.di distorsione sotto carico	Heat Distorsion Temp.	ISO 75	°C	0.45/1.8 MPa	55/-
PROPRIETÀ MECCANICHE	MECHANICAL PROPERTIES				
Resistenza a snervamento	Stress at yield	ISO 527-1-2	MPa	v=50mm/min	-
Modulo elastico a trazione	Tensile Modulus	ISO 527-1-2	MPa	v=1mm/min	-
Carico di rottura a trazione	Tensile stress at break	ISO 527-1-2	MPa	v=50mm/min	25
Allungamento a trazione	Strain at break	ISO 527-1-2	%	v=50mm/min	380
Carico a flessione	Flexural strength	ISO 178	MPa	v=2mm/min	-
Modulo elastico a flessione	Flexural modulus	ISO 178	MPa	v=2mm/min	250
Urto Izod senza intaglio	Izod impact strength	ISO 180-1U	kJ/m ²	23°C	-
Urto Izod con intaglio	Izod notched impact	ISO 180-1A	kJ/m ²	23°C	45
Urto Charpy con intaglio	Charpy notched impact	ISO 179/1eA	kJ/m ²	23°C	-

Tabella 4

2.1.4 PBAT

Il secondo polimero impiegato come fase dispersa è il PBAT, un co-poliestere fornito dal gruppo MAIP con il nome commerciale ORIOS B7T T108HT. Questo materiale è ottenuto attraverso la polimerizzazione dell'acido succinico ed è particolarmente indicato per processi di trasformazione quali lo stampaggio per soffiaggio e l'estrusione, grazie alle sue proprietà meccaniche e reologiche. La sua struttura chimica conferisce una buona flessibilità e resistenza agli urti, rendendolo un candidato ideale per applicazioni in ambito industriale e nel settore del packaging. Alcune delle sue proprietà fondamentali, tra cui densità, temperatura di fusione e comportamento reologico, sono riportate in *Tabella 4*.

PROPRIETÀ GENERALI	BASIC PROPERTIES				
Contenuto di carica	Ash content	ISO 3451-1	%	Met. A	-
Densità	Density	ISO 1183-1	g/cm ³	23° Met. A	1,25
Indice di fluidità	Melt Mass Flow (MFR)	ISO 1133-2	g/10min	190°C;2,16Kg	4
Ritiro allo stampaggio long.	Parallel mould shrinkage	ISO 294-5	%		-
Ritiro allo stampaggio trasv.	Across mould shrinkage	ISO 294-5	%		-
PROPRIETÀ TERMICHE	THERMAL PROPERTIES				
CLTE longitudinale	CLTE parallel	ISO 11359	10 ⁻⁶ /K	23°-55°	-
CLTE trasversale	CLTE across	ISO 11359	10 ⁻⁶ /K	23°-55°	-
Temperatura di fusione	Melting point	ISO 11357	°C	DSC (10°C/min)	115
Temperatura di transizione vetrosa	Glass Transition Temp.	ISO 11357	°C	DSC (10°C/min)	-
Vicat, Temp. di rammollimento	Vicat, Softening Temp.	ISO 306	°C	1/5kg-50°C/h	80/-
Temp.di distorsione sotto carico	Heat Distorsion Temp.	ISO 75	°C	0.45/1.8 MPa	80/-
PROPRIETÀ MECCANICHE	MECHANICAL PROPERTIES				
Resistenza a snervamento	Stress at yield	ISO 527-1-2	MPa	v=50mm/min	-
Modulo elastico a trazione	Tensile Modulus	ISO 527-1-2	MPa	v=1mm/min	-
Carico di rottura a trazione	Tensile stress at break	ISO 527-1-2	MPa	v=50mm/min	20
Allungamento a trazione	Strain at break	ISO 527-1-2	%	v=50mm/min	>400
Carico a flessione	Flexural strength	ISO 178	MPa	v=2mm/min	-
Modulo elastico a flessione	Flexural modulus	ISO 178	MPa	v=2mm/min	-
Urto Izod senza intaglio	Izod impact strength	ISO 180-1U	kJ/m ²	23°C	-
Urto Izod con intaglio	Izod notched impact	ISO 180-1A	kJ/m ²	23°C	-
Urto Charpy con intaglio	Charpy notched impact	ISO 179/1eA	kJ/m ²	23°C	-

Tabella 5

2.1.5 Synperonic PE/F87

Il Synperonic è stato impiegato in concentrazione dell'1%, come compatibilizzante all'interno del blend PLA/PHBH con composizione 70/30. Il Synperonic utilizzato è stato fornito da CRODA con nome commerciale Synperonic PE/F87, e si presenta in forma di flakes bianchi, con un coefficiente HLB >20.0, una densità a 25°C di 1.04 g/mol e un punto di fusione tra 44-56°C [36]. La serie Synperonic PE comprende gruppi di tensioattivi non ionici a copolimero tri-blocco, composti da ossido di polietilene e ossido di polipropilene (PEO/PPO), la sequenza è indicata in *Figura 1*. I prodotti di questa gamma si differenziano esclusivamente per il loro peso molecolare, il carattere idrofobo/idrofilo e il loro stato fisico, che può essere solido o liquido.

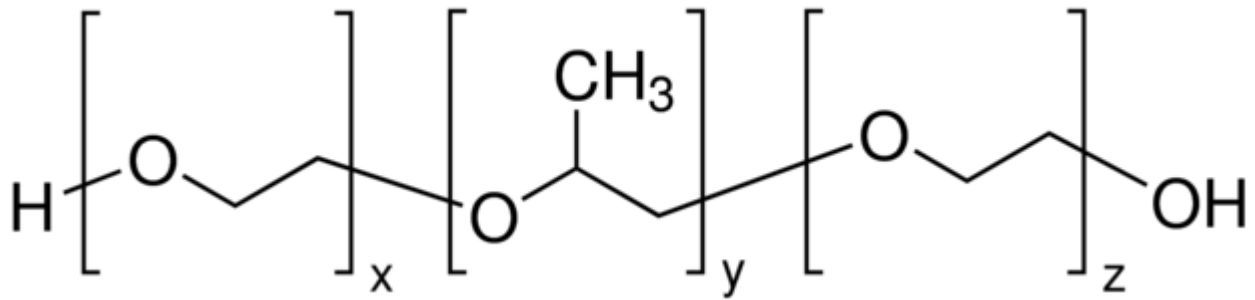


Figura 2.14 Unità monomerica tri-blocco del Synperonic composta da due unità di ossido di polietilene legate ad un'unità di ossido di polipropilene al centro.

2.2 Strumentazione per la realizzazione dei campioni

In questa sezione verranno riportate le attrezzature utilizzate per la produzione dei campioni in forma di film e di filamento per le analisi comparative.

2.2.1 Estrusore bivate ThermoFisher

Per la produzione dei film si è utilizzato un estrusore bivate co-rotante ThermoFisher modello Process 11, utilizzando una testa piana di larghezza 25 mm di spessore 1mm.



Figura 15.2.2 Testa piana per filmatura

Le viti dell'estrusore, mostrate in Figura 2.2.3, hanno un diametro di 11mm e si compongono di 8 zone divise tra elementi di alimentazione, trasporto, e masticazione. Il cilindro che accoglie le viti ha lunghezza di 40L/D e può essere riscaldato attraverso il pannello di controllo fino ad una temperatura di 350°C.



Figura 2.2.16 Vista dall'alto del profilo della vite dell'estrusore bivate Process 11 della TheromFisher

Essendo i materiali usati molto igroscopici è stato necessario effettuare uno step di essiccazione in stufa a 70°C per 24h prima delle estrusioni. La composizione dei blend è stata ottenuta attraverso la miscelazione meccanica dei polimeri, inizialmente in forma granulare. L'omogeneità della miscela, all'inizio grossolana, è stata successivamente perfezionata durante il processo di estrusione. Al fine di confrontare l'influenza del flusso elongazionale esercitato dalla testa piana si sono raccolti campioni di estruso calandrati e non calandrati estrusi nelle stesse condizioni termiche e meccaniche, e caratterizzati poi al reometro e tramite analisi DSC.

Il sistema di calandre impiegato per la realizzazione dei film si compone di due rulli contro-rotanti che vengono alimentati direttamente dalla testa piana e controllano lo spessore del film in base alla loro apertura, alla velocità di rotazione e alla distanza dalla testa piana; un terzo rullo responsabile dello stiramento del film, come è mostrato in *Figura 2.2.4*, e infine di una coppia di rulli di traino la cui velocità è regolabile come frazione della velocità dei primi tre rulli e che è responsabile, a seconda della velocità imposta, di un'ulteriore stiramento. Per le composizioni iniziali (85/15 per i film a base di PLA e PHBH con fasi disperse PBAT e PBS, e 70/30 per il blend PLA/PHBH), i campioni sono stati raccolti in forma di film e di pellet, per tutte le altre composizioni sono stati raccolti campioni in forma di film calandrati e non calandrati.



Figura 2.2.17 Sistema di rulli della calandra utilizzata per la produzione di film

Per l'estrusione di blend che presentavano il PBAT come fase dispersa si è usato un profilo di temperatura piatto a 180°C, mentre usando il PBS si è usato un profilo graduale a partire dai 120°C in corrispondenza della bocca d'ingresso fino ad arrivare ad una temperatura di 180°C, a causa di un ingombro creato dalla parziale fusione e adesione del pellet del PBS sulla parete del cono di alimentazione dell'estrusore.

In *Tabella 5,6,7* vengono riportati tutti i parametri utilizzati per le diverse estrusioni dei film, mantenendo le stesse condizioni di estrusione per le estrusioni dei filamenti e dei film non calandrati.

PLA/PBS	Portata coclea (g/h)	Rpm vite	T _{vite} (°C)	T _{die} (°C)	V _{stiro} (rpm)
75/25	230	200	120-160-170-180...	180	1,5
80/20	252	150	120-160-170-180...	180	1,5
85/15	224	200	120-160-170-180...	180	1,5
90/10	240	150	120-160-170-180...	180	1,5
100/0	460	150	180	180	1,5

Tabella 6

Per il blend PLA/PBS, (*Tabella 5*), si sono esplorate diverse composizioni in modo da valutare l'effetto della frazione di PBS sulle proprietà meccaniche e reologiche del blend.

	Portata (g/h)	v_{vite} (rpm)	T_{vite} (°C)	T_{die} (°C)	v_{stiro} (rpm)
PLA/PBAT 85/15	300	150	180	180	2
PHBH/PBS 85/15	370	150	120-160-170-180...	180	2
PHBH/PBAT 85/15	438	150	180	180	2

Tabella 7

Durante la filmatura si sono riscontrate numerose complessità principalmente relative ai blend con fase dispersa PBAT. Per il blend PLA/PBAT 85/15, ad esempio, si sono presentate difficoltà nella filmatura a causa della natura gommosa del PBAT e della differenza tra le temperature di fusione. I film sono stati prodotti stabilizzando la temperatura dei rulli della calandra soggetti a rapido surriscaldamento, tramite aria compressa, in modo da evitare fenomeni di adesione tra i rulli e il film in uscita. I film PLA/PBAT presentavano inoltre una scarsa finitura superficiale e scarse proprietà meccaniche motivi per cui si è scelto di concentrarsi sul blend PLA/PBS.

Allo stesso modo i film a base PHBH si presentavano molto gommosi e instabili per T maggiori alla temperatura ambiente. Sia per il processo di pellettizzazione che filmatura, il materiale aderiva rispettivamente all'utensile del pellettizzatore e ai rulli della calandra. Nel caso del pellet l'estruso è stato raccolto manualmente, portato a raffreddamento completo, in modo da avere un comportamento più fragile, e solo successivamente pellettizzato automaticamente. Modulando invece l'apertura e la temperatura dei rulli si è ottenuto un film accettabile per le prove meccaniche e reologiche con finitura superficiale scarsa nel caso del PHBH/PBS 85/15 e buona nel caso del PHBH/PBAT 85/15, *Tabella 6*.

Per il blend PLA/PHBH sono state analizzate due composizioni, 70/30 e 85/15. Poiché la composizione 70/30 ha mostrato le caratteristiche migliori, è stata ulteriormente studiata con l'aggiunta di una minima percentuale (1%) di Synperonic, copolimero non ionico utilizzato come compatibilizzante, al fine di valutare le variazioni delle proprietà rispetto al blend tal quale. I parametri utilizzati per l'estrusione sono riportati in *Tabella 8*.

PLA/PHBH	Portata (g/h)	v vite (rpm)	T _{vite} (°C)	T _{die} (°C)	V _{stiro} (rpm)
70/30	324	150	180	180	2
85/15	384	150	180	180	1,5
70/30 + 1% Syn	324	150	180	180	1,5

Tabella 8

2.2.2 Fustellatrice pneumatica AMSE

I film ottenuti sono stati successivamente sottoposti a un processo di sagomatura mediante una fustellatrice pneumatica AMSE, in *Figura 2.2.5*, al fine di ottenere provini di forma rettangolare con dimensioni di 90 × 10 mm, conformemente alle specifiche riportate nella norma ISO 527-1, per l'esecuzione delle prove di trazione.



Figura 2.2.18 Fustellatrice pneumatica AMSE con testa UNI EN ISO 627-1 2019

2.2.3 Pressa Collin P200T

È stato eseguito un set di prove di trazione su cinque campioni di PLA/PHBH 70/30 realizzati mediante stampaggio a compressione utilizzando la pressa a piatti piani P200T della Collin (Figura 2.2.5). Utilizzando uno stampo rettangolare con uno spessore di $300\mu\text{m}$ è stato realizzato un film da cui sono stati successivamente fustellati cinque provini di dimensioni 90×10 mm. Per facilitare la rimozione dei provini, le due piastre metalliche, da posizionare sopra e sotto lo stampo, sono state rivestite con fogli di alluminio.

La fase di stampaggio è stata preceduta dal caricamento di circa 2 g di materiale granulare all'interno dello stampo, fino al suo completo riempimento. Successivamente, lo stampo è stato inserito tra le lastre metalliche rivestite con fogli di alluminio, e poi sul piatto mobile della pressa. Dopo la chiusura della pressa, è stato eseguito un preriscaldamento di circa 3 minuti per favorire la fusione dei granuli, ed è stato effettuato un ciclo di degasaggio manuale, aprendo e chiudendo la pressa per 10 volte in modo da eliminare eventuali bolle d'aria intrappolate nel materiale.

Terminata questa fase, è stata applicata una pressione di 100 bar per un tempo di 2 minuti ad una temperatura di $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, corrispondente alla temperatura di estrusione. Infine, attraverso un circuito di raffreddamento, il sistema è stato portato a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, consentendo così l'estrazione dei provini e la successiva fase di taglio.



Figura 2.2.19 Pressa P200T della Collin usata per lo stampaggio a compressione

2.3 Metodi di caratterizzazione

In questa sezione vengono riportati le analisi per la caratterizzazione dei campioni.

2.3.1 Prove di reologia

Per le analisi reologiche è stato utilizzato il reometro a piatti paralleli Ares della TA Instrument, mostrato in *Figura 2.3.1*. Il piatto inferiore ha un solo grado di libertà rotazionale che gli permette di applicare la deformazione impostata al fuso, mentre il piatto superiore ha un grado di libertà traslazionale ed è dotata di trasduttori di pressione, che registrano la risposta del materiale alla forza applicata. Il gap tra i due piatti dipende sia dal comportamento dalla viscosità del materiale alla temperatura impostata per la prova che dalla quantità di materiale utilizzato, in generale non ci devono essere vuoti o bolle d'aria all'interno del fuso, e i piatti devono essere completamente ricoperti di materiale in modo da non falsare la prova. Dopo aver posizionato il materiale i piatti vengono chiusi in una camera a pareti refrattarie dotata di termocoppie per monitorare la temperatura nella camera e mantenerla costante.

Per questo lavoro tutte le prove sono state eseguite in atmosfera di azoto in modo da evitare fenomeni di termossidazione, e i materiali utilizzati sono stati precedentemente essiccati a 70° per una notte. Dapprima sono state eseguite delle prove di Dynamic Strain Sweep in un intervallo di frequenze 0.1-300 rad/s, per valutare l'intervallo di viscoelasticità lineare di η^* , G' e G'' , scegliendo di applicare uno strain del 20% per i campioni in forma di pellet, e il 10% per i film, *Figura 2.3.2*, nelle successive prove di Dynamic Frequency Sweep. Inizialmente si sono testati tutti i campioni ad una temperatura di 180°C, pari a quella di lavorazione, e in un intervallo di frequenze di 100-0.1rad/s; tuttavia, i blend con matrice PHBH mostravano una viscosità molto bassa non permettendo di eseguire una prova utile. Si è quindi optato per una temperatura di 160°C scegliendo un intervallo di 0.1-100rad/s per evitare i fenomeni di degradazione del PHBH dopo un certo tempo di prova. Per il PLA/PHBH si è scelta una temperatura di 180°C conducendo la prova in un intervallo 0.1-100rad/s. I parametri di prova per ogni blend vengono riportati in *Tabella 9*.



Figura 2.3.1 Reometro ARES della TA Instrument

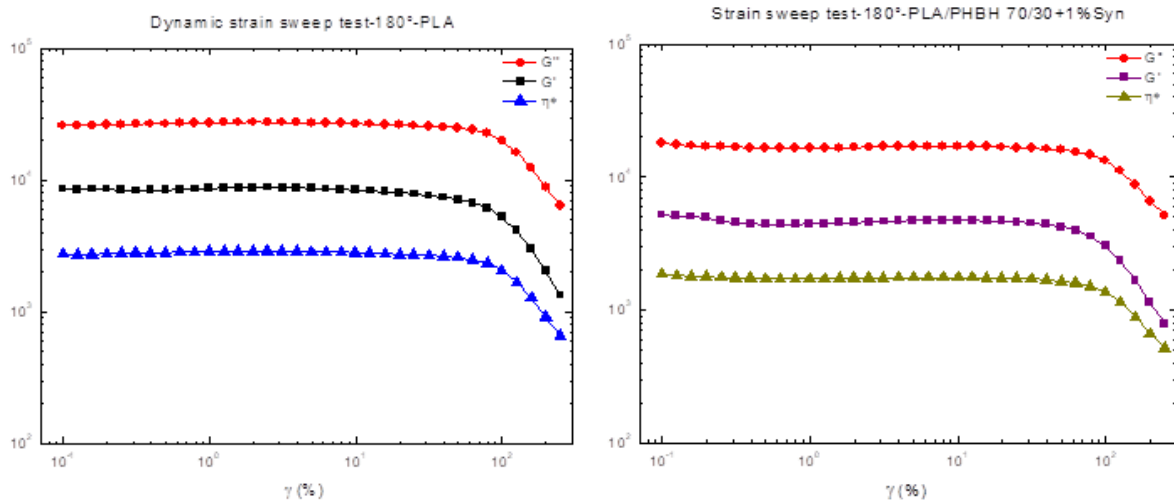


Figura 2.3.3 curve di strain per il PLA pellet puro /sulla sinistra) e strain sweep test per il film di PLA/PHBH 70/30 (sulla destra). Si è valutata la risposta di tutti i campioni e si è scelto un valore di strain che rientrasse nel tratto di viscoelasticità lineare del materiale

COMPOSTO	T (°C)	FREQUENCY (rad/s)	STRAIN (%)
PLA_PELLET	180	100-0.1rad/s	20
PLA_FILM	180	100-0.1rad/s	10
PHBH_PELLET	160	0.1-100rad/s	20
PHBH_FILM	160	0.1-100rad/s	10
PLA/PBAT 85/15_C	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBAT 85/15_NC	180	100-0.1rad/s	10
PHBH/PBAT 85/15_NC	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBAT 85/15_C	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBS 85/15_NC	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBS 85/15_C	160	0.1-100rad/s	10
PLA/PBS_85/15_NC	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBS_85/15-C	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBS 75/25_C	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBS_80/20_NC	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBS_80/20_C	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBS_90/10_NC	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBS_90/10_C	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PHBH_70/30_NC	180	0.1-100rad/s	10
PLA/PHBH_70/30_C	180	0.1-100rad/s	10
PLA/PHBH 70/30 1% Syn_C	180	0.1-100rad/s	10
PLA/PHBH 85/15_C	180	0.1-100rad/s	10
PLA/PHBH 85/15_NC	180	0.1-100rad/s	10

Tabella 9

2.3.2 DSC

Le analisi DSC sono state eseguite con il calorimetro Q20 TA Instrument (*Figura 2.3.4*). tutti i campioni sono stati testati in un range di temperature -80-100°C con una rampa di 10°C/min. Si ottengono 3 curve per ogni campione: la curva di primo riscaldamento (first heating) che racchiude

tutte le informazioni riguardanti il manufatto analizzato (pellet o film); la curva di raffreddamento (cooling) che è utile a valutare la capacità del materiale di cristallizzare; la curva di secondo riscaldamento (second heating) da cui si ricavano le proprietà termiche intrinseche del materiale.

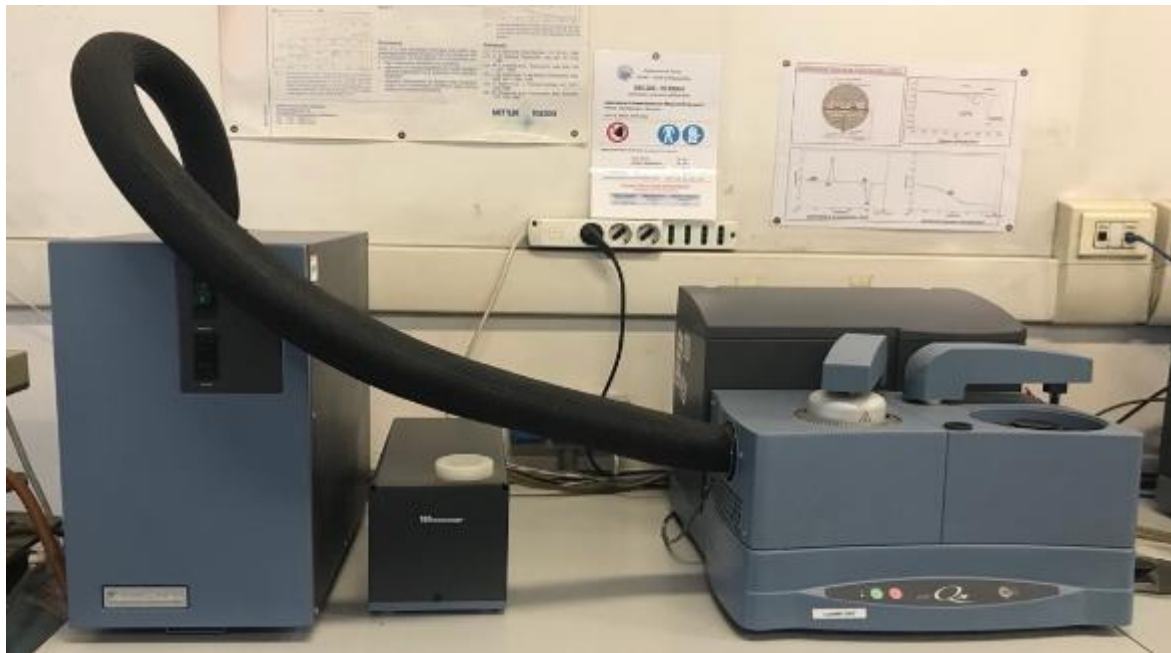


Figura 2.3.4 Calorimetro modello Q20 della TA Instrument

In questo lavoro di tesi sono stati analizzati tre tipi di campioni. In primo luogo, sono stati esaminati i polimeri di base delle miscele in forma di pellet, per i quali è stata studiata la curva di secondo riscaldamento al fine di determinare le proprietà intrinseche. Successivamente, per le matrici, è stato effettuato un processo di filmatura e, a partire dalla curva di primo riscaldamento, è stata analizzata l'influenza del processo sulla cristallinità del sistema. I blend sono stati quindi esaminati in forma di estruso, sia filmato e calandrato, sia estruso non calandrato. Per i campioni calandrati, sono state analizzate le curve di primo riscaldamento per valutare l'influenza della storia termomeccanica sulla struttura e la miscibilità dei sistemi, mentre per i campioni non calandrati, sono state analizzate anche le curve di di secondo riscaldamento al fine di ottenere le proprietà termiche intrinseche del blend. I risultati relativi alle temperature di fusione, (T_m), di cristallizzazione (T_c), di cold crystallization, (T_{cc}), di transizione vetrosa (T_g) e le rispettive entalpie vengono riportate successivamente nel *Capitolo 3*.

Il grado di cristallinità viene calcolato vicino al punto di fusione come:

$$\chi = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \quad \text{Equazione 26}$$

Dove ΔH_m è l'entalpia di fusione, ΔH_{cc} l'entalpia di cold crystallization e ΔH_m^0 l'entalpia di fusione relative a strutture al 100% cristalline delle fasi pure, riportate in *Tabella 10*.

	PLA	PHBH	PBAT	PBS	
ΔH°	93	146	114	110.3	(J/g)

Tabella 10

2.3.3 Dinamometro

Per i test di trazione è stato usato il dinamometro 5966 della Instron, con una cella di carico da 2kN, le clamp pneumatiche da 2kN con pressione di chiusura di 3bar, (Figura 2.3.5).

Le prove sono state eseguite utilizzando un metodo che prevedeva un precarico di 1N in modo che il campione non fosse flesso all'inizio della prova. Per le prime composizioni (85/15) si è utilizzata una velocità di trazione pari a 1 mm/s per il primo 1% di deformazione, al fine di calcolare in modo accurato il modulo di Young, per poi passare ad una velocità di 10 mm/s all'1% di deformazione del campione. Tuttavia, questo approccio si è rivelato inadeguato per i blend con una maggiore percentuale di fase duttile, poiché risultavano particolarmente sensibili alla variazione della velocità di deformazione. Di conseguenza, si è deciso di eseguire le prove di trazione a velocità costante di 1 mm/s. I parametri di interesse come modulo elastico (E), sforzo di snervamento (σ_y) e allungamento a rottura (ϵ_r) vengono riportate per ogni campione nel *Capitolo 3: Risultati e Discussione*.

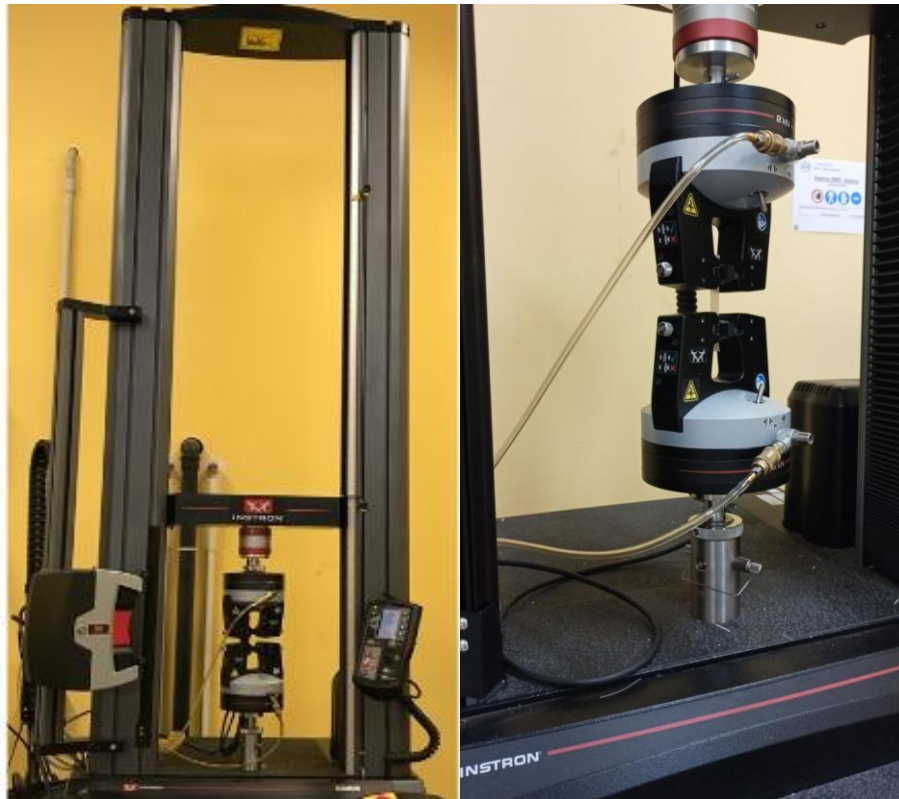


Figura 2.3.5 Dinamometro 5699 della Instron con cella di carico da 2kN e clamp da 2k

3. Risultati e discussione

In questa sezione vengono presentati i risultati delle analisi reologiche, calorimetriche e meccaniche condotte sui diversi blend oggetto di studio. Per le prove reologiche, si riportano i risultati ottenuti dal Dynamic Frequency Test, confrontando il comportamento della matrice polimerica con quello dei blend sottoposti alle due differenti condizioni di lavorazione, ovvero con e senza il processo di calandratura. Le analisi DSC sono presentate seguendo un approccio sequenziale, in primo luogo, viene esaminato il comportamento termico della miscela non calandrata rispetto ai due polimeri puri, analizzando il secondo riscaldamento di ciascun campione per comprendere come le proprietà termiche intrinseche del blend si discostino da quelle dei singoli costituenti. Successivamente, il confronto tra miscela calandrata e non calandrata viene condotto sulla base del primo riscaldamento, con l'obiettivo di valutare in che misura il processo di lavorazione influenzi la struttura morfologica e il grado di cristallinità del materiale. Infine, per le prove meccaniche, vengono riportate le curve sforzo-deformazione relative al set di campioni testati per ciascuna composizione, per poi procedere con un'analisi comparativa tra le diverse composizioni, evidenziando le variazioni nelle proprietà meccaniche indotte dalla composizione e dalla lavorazione.

3.1 PLA/PBAT

In letteratura si trovano numerosi esempi di blend a base di PLA con l'aggiunta di PBAT, poiché questo sistema ha dimostrato di migliorare significativamente le proprietà meccaniche critiche del PLA, soprattutto riducendone la fragilità. In questo lavoro si è sviluppato, tramite melt blending, una miscela PLA/PBAT all'85% di PLA. Di seguito i risultati relativi alle caratterizzazioni termiche, reologiche e meccaniche del blend.

Una misura indiretta della miscibilità e delle interazioni tra le fasi è stata condotta mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC). In *Figura 3.1.1* vengono confrontati i comportamenti termici delle fasi singole e del blend non calandrato, considerando il secondo riscaldamento in modo da annullare la storia termica e valutare le proprietà intrinseche dei sistemi. Il PLA si presenta totalmente amorfo, la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione che vengono presentate in *Tabella 11*. Il PBAT al contrario presenta un picco esotermico al raffreddamento che permette di calcolare un grado di cristallinità del 18%. Tuttavia, la fusione avviene in un range ampio, ciò fa pensare a diverse famiglie cristalline, con domini di diverse dimensioni. La transizione vetrosa del PBAT avviene ad una temperatura di -38°C , molto al di sotto della temperatura ambiente.

Dal confronto tra le fasi singole e il blend non calandrato, considerato soggetto esclusivamente a forze di taglio, emerge l'immiscibilità delle fasi, come evidenziato dall'assenza di variazioni nella temperatura di transizione vetrosa (T_g) del blend rispetto a quella del PLA. In un sistema miscibile, infatti, si osserverebbe una T_g intermedia tra quelle dei due polimeri. Durante il raffreddamento, il comportamento termico del blend è simile a quello del PLA. L'assenza di un picco di cristallizzazione esotermica suggerisce che l'aggiunta di PBAT non favorisce la cristallizzazione della matrice; al contrario, le macromolecole di PLA sembrano limitare la mobilità delle catene di PBAT, ostacolandone l'organizzazione. La presenza, invece, di un picco di ricristallizzazione nel blend, assente nei polimeri puri, è attribuibile, secondo Signori et al., alla cristallizzazione dei domini di PBAT, che inibita durante il raffreddamento, viene facilitata dall'incremento della temperatura in fase di riscaldamento [37]. Si osservano infine nel blend due temperature di fusione. Questo comportamento è frequente nei poliesteri e può essere associato ad una riorganizzazione dei cristalli in strutture più stabili che fondono ad una temperatura maggiore [38].

Curve DSC comparative PLA, PBAT PLA/PBAT 85/15 (NC)

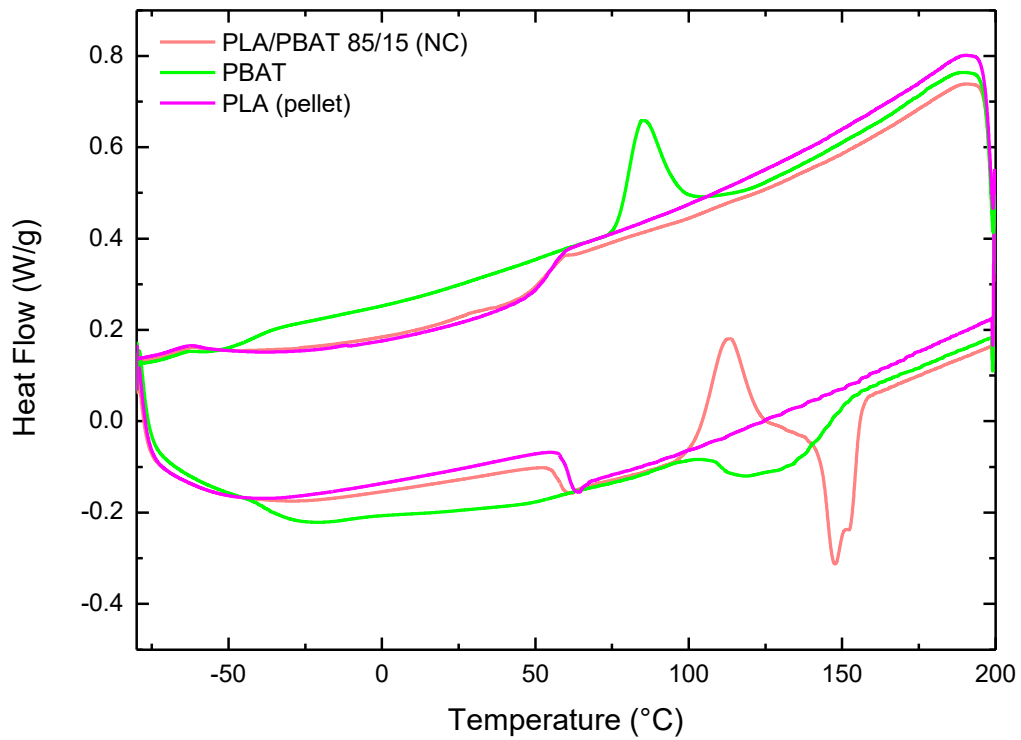


Figura 3.1.1 Confronto tra second heating di PBAT e PLA in forma pellet e del PLA/PBAT 85/15 non calandrato

	PLA/PBAT_NC	PLA	PBAT	
Tm	152	-	130	°C
Tg	58	61	-38	°C
Tc	-	-	-	°C
Tcc	113	-	-	°C
ΔHm	22	-	20.6	J/g
ΔHcc	18.45	-	-	J/g
χ	3.08	0	18	%

Tabella 19 Temperature di fusione, transizione vetrosa, cristallizzazione, ricristallizzazione relativi al cooling e al second heating del blend non calandrato confrontato la matrice e la fase dispersa in forma di pellet

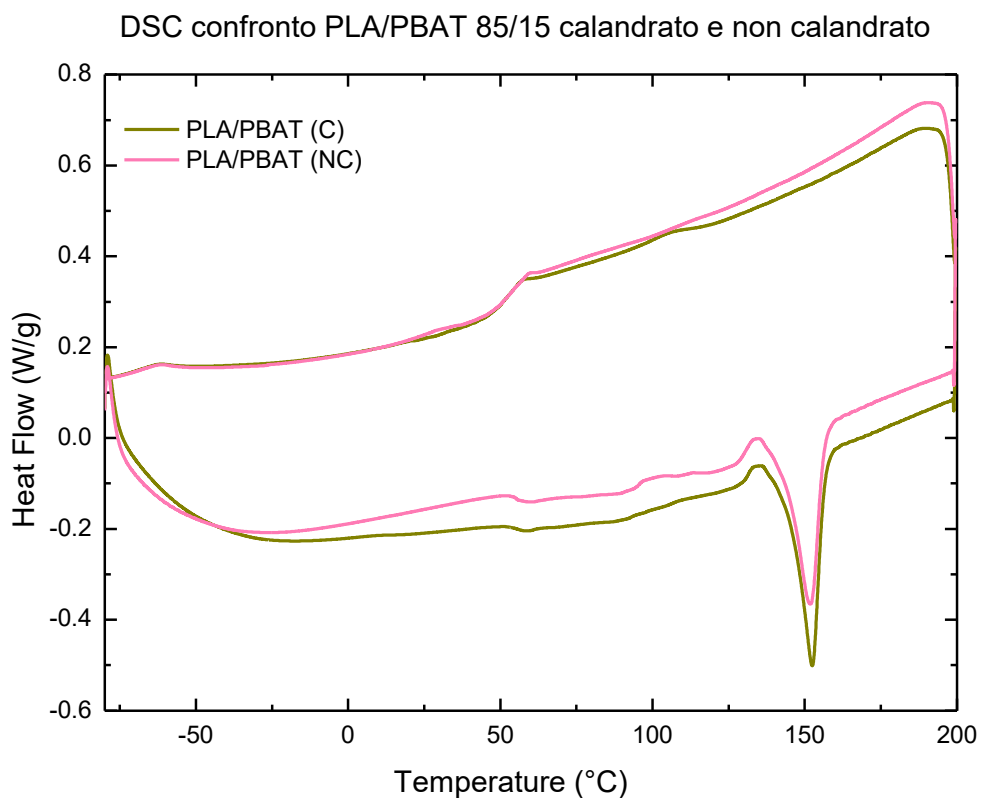


Figura 3.1.2 Confronto tra first heating e cooling relativi al blend PLA/PBAT 85/15 soggetto a calandratura (C) e lo stesso blend soggetto alla sola estrusione (NC)

Dal confronto mostrato in *Figura 3.1.2*, non emergono differenze significative tra le due miscele sottoposte a differenti processi di lavorazione, come anche evidenziato dai dati presentati in *Tabella 12*. Si osserva unicamente una lieve riduzione del grado di cristallinità nel blend non sottoposto a calandratura. Dunque, lo stress elongazionale applicato durante la fase di filmatura non sembra aver indotto un allineamento significativo delle catene polimeriche, suggerendo che l'orientamento molecolare ottenuto non sia stato sufficiente a modificare in modo rilevante la struttura cristallina del materiale.

	PLA/PBAT (NC)	PLA/PBAT (C)	
T_m	152	153	°C
T_g	55	55	°C
T_c	-	-	°C
T_{cc}	-	-	°C
ΔH_m	22.6	23.6	J/g
ΔH_{cc}	-	-	J/g
χ	24	25	%

Tabella 110 Proprietà termiche relative al first heating e al cooling dei blend PLA/PBAT 85/15 calandrato e non calandrato

In *Figura 3.1.3* vengono mostrate le curve di viscosità relative al film di PLA e ai PLA/PBAT 85/15 soggetti alle due diverse lavorazioni. Le curve sono state ottenute con una prova di dynamic frequency sweep al 10% di shear rate, in un intervallo di frequenze 100-0.1rad/s alla temperatura di lavorazione. I due blend mostrano lo stesso profilo, l'aggiunta del PBAT abbassa sensibilmente la viscosità di zero shear del PLA e anticipa il tratto di shear thinning.

Rispetto al PLA puro che esibisce uno spiccato comportamento newtoniano fino a frequenze di 10rad/s, il plateau newtoniano del blend è molto ridotto a favore di un comportamento non-Newtoniano. Tra il blend estruso e calandrato (c.) non si notano nette differenze rispetto il campione non calandrato (n.c.) se non un lieve anticipo dello shear thinning. I valori di viscosità di zero shear e le condizioni operative sono riportati in *Tabella 13*. Le curve relative al modulo G' (*Figura 3.1.4*) dei blend risultano sovrapponibili e si osserva il tipico andamento non monotono dei blend immiscibili, che può essere attribuito al contributo elastico dell'interfaccia. Inoltre, la curva G' dei blend presenta una pendenza minore rispetto a quella del PLA nella zona a basse frequenze. Tale comportamento può essere associato con le dinamiche di rilassamento delle particelle di fase dispersa. Inoltre, come mostrato da Shu-Ying Gu et al. in miscele PLA/PBAT a diverse composizioni, la perdita del comportamento terminale può essere attribuita alla formazione di una struttura contenente una maggiore densità di entanglements favorita dalla maggiore flessibilità delle catene polimeriche del PBAT. Infatti, essendo il PBAT un copolimero di butilene, adipato e tereftalato, le sue macromolecole

risultano più flessibili rispetto a quelle del PLA, il che porta a una maggiore densità di entanglements, conferendo quindi al fuso una maggiore deformazione elastica reversibile (G') a basse frequenze [39].

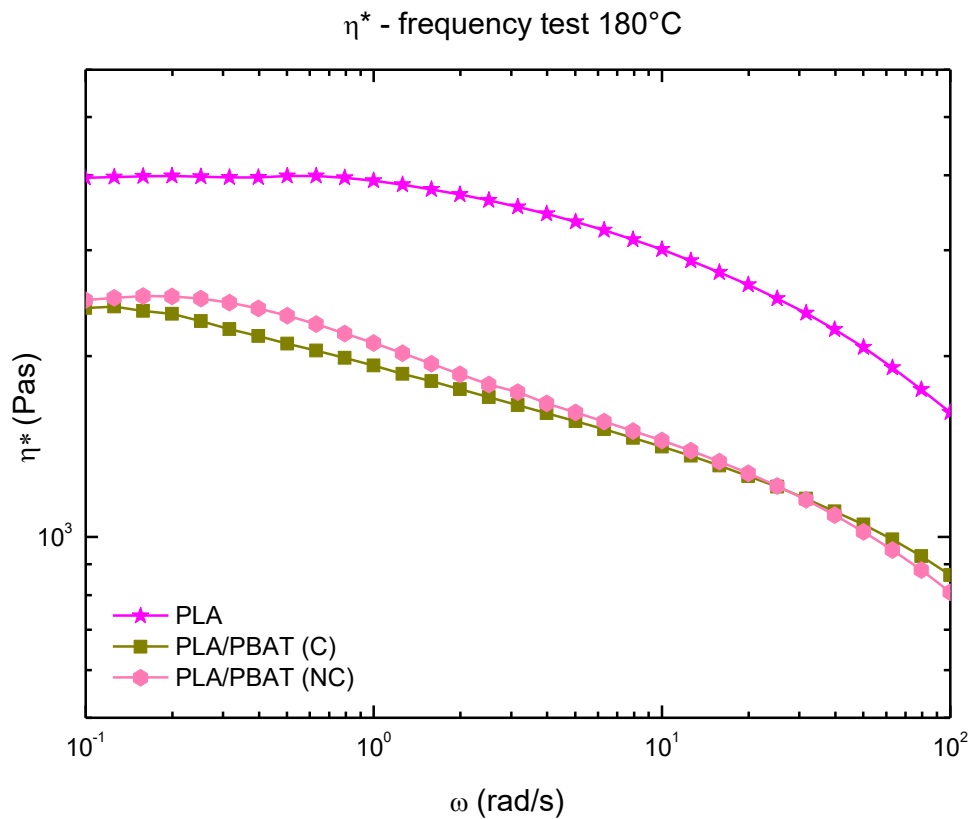


Figura 20.1.3 Curve di flusso relative a PLA, PLA/PBAT 85/15 calandrato e PLA/PBAT 85/15 non calandrato

	η_0 (Pas)	T (°C)	FREQUENCY (rad/s)	STRAIN (%)
PLA_FILM	4068.31	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBAT (C)	2405.3	180	100-0.1rad/s	10
PLA/PBAT (NC)	2696.43	180	100-0.1rad/s	10

Tabella 13 Valori della viscosità di zero shear e condizioni operative

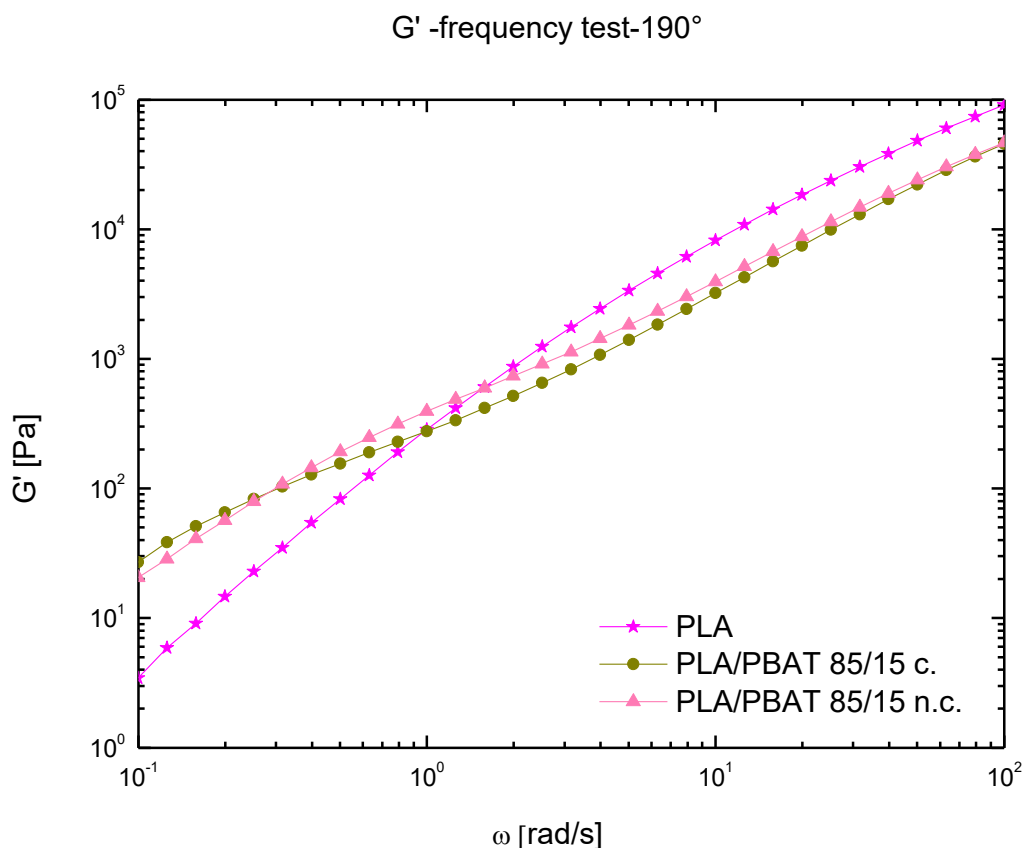


Figura 3.1.4 Curve dei moduli elastici G' relativi ai blend sottoposti alle due diverse lavorazioni e al film di PLA

Le prove meccaniche condotte sui film di PLA/PBAT 85/15 vengono presentate nella *Figura 3.1.5(a)*, mentre i risultati nella *Tabella 14*. Le curve presentano un tratto elastico con modulo piuttosto elevato, di circa 3,3 GPa e un punto di snervamento di 73Mpa. Dopo lo snervamento il blend presenta un comportamento di strain softening anche se non molto marcato dovuto alla riorganizzazione delle catene polimeriche che quindi comporta una riduzione dello stress applicato. Il blend si deforma plasticamente fino ad un massimo di 13% rompendosi a ridosso delle clamp per ogni prova. Dalle prove di trazione è evidente che il PBAT abbia indotto una maggiore duttilità e una maggiore resistenza a snervamento nel PLA; tuttavia, la presenza della fase dispersa è peggiorativa in termini di rigidità in quanto il blend presenta un modulo di Young minore, *Figura 3.1.5(b)*.

	E (Mpa)	σ_y (Mpa)	ϵ_r (%)
PLA/PBAT 85/15	3313,1± 219,3	73,48±6,3	13,43±4,3
PLA	6322±215	45,47	2,75±1,25

Tabella 14 Valori medi dei moduli, sforzi di snervamento e allungamenti a rottura del blend PLA/PBAT 85/15 e del film di PLA.

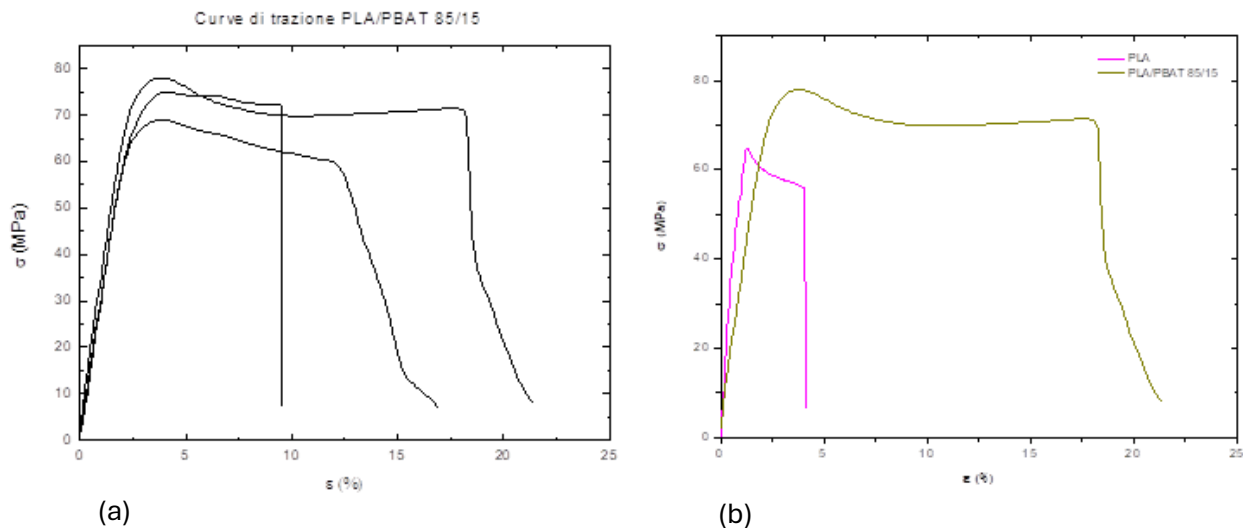


Figura 3.1.5 Curve di trazione del PLA/PBAT85/15 (a) e curve di trazione comparative tra fase matrice e blend(b)

3.2 PHBH/PBAT

In questo paragrafo vengono riportati e discussi i risultati relativi al blend PHBH/PBAT 85/15.

In *Figura 3.2.1* vengono riportate le curve DSC, relative al cooling e al second heating, del PHBH e del PBAT pellet, confrontandole con quelle del blend PHBH/PBAT 85/15 non calandrato. Il PHBH presenta due picchi di fusione associati ad una ricristallizzazione ed un picco esotermico di cristallizzazione molto netto. Questo comportamento bimodale della fusione è stato già osservato per questo copolimero negli studi di Volpini et al e Jiang et al. Tale comportamento è ricondotto alla presenza di cristalli che fondono e si riorganizzano in nuovi domini con un maggior ordine strutturale, che risultano più stabili e dunque fondono a una temperatura più elevata. In particolare, dagli studi di Jiang et al è emerso che la prima forma cristallina, che fonde a temperatura minore, presenta la stessa struttura della seconda forma cristallina, più stabile e che fonde a T_{m2} , con la sola differenza di avere uno spessore lamellare inferiore [39,40]. Tutti i valori relativi alle curve descritte vengono riportati in *Tabella 15*.

Analogamente al PHBH, il blend non mostra una temperatura di transizione vetrosa, confermando così l'immiscibilità del sistema. Tuttavia, il blend presenta un unico picco di cristallizzazione, spostato verso temperature più basse e con un'entalpia di cristallizzazione intermedia tra quelle delle due fasi rispetto al PHBH. Questa riduzione sia della T_c sia dell'entalpia potrebbe indicare un'interazione tra le catene del polimero principale e quelle della fase dispersa, tale da generare una

struttura più disordinata. Questo disordine impedirebbe al PHBH di cristallizzare nello stesso modo dell'omopolimero.

Inoltre, il grado di cristallizzazione, sia nel film che nell'estruso non calandrato, risulta inferiore rispetto a quello del PHBH, suggerendo che la presenza del PBAT abbia introdotto un maggiore disordine nella struttura del PHBH, ostacolandone la cristallizzazione. Durante il riscaldamento, i picchi di fusione si manifestano nelle stesse posizioni di quelli del PHBH, ma con un'intensità ridotta, coerentemente con l'inibizione della cristallizzazione.

	PHBH	PBAT	PHBH/PBAT (NC)	
Tm1	149	130	148	°C
Tm2	128	-	127	°C
Tg	-	-38	-	°C
Tc	52	85	46	°C
Tcc	-	-	-	°C
ΔH_m	54,5	20.6	44,09	J/g
ΔH_c	50	19	33,89	J/g
ΔH_{cc}	-	-	-	J/g
χ	37,3	18.0	30,2	%

Tabella 15 Valori di entalpia e cristallinità ricavati dal cooling e dal second heating del PHBH e PBAT in forma di pellet e del PHBH/PBAT non calandrato

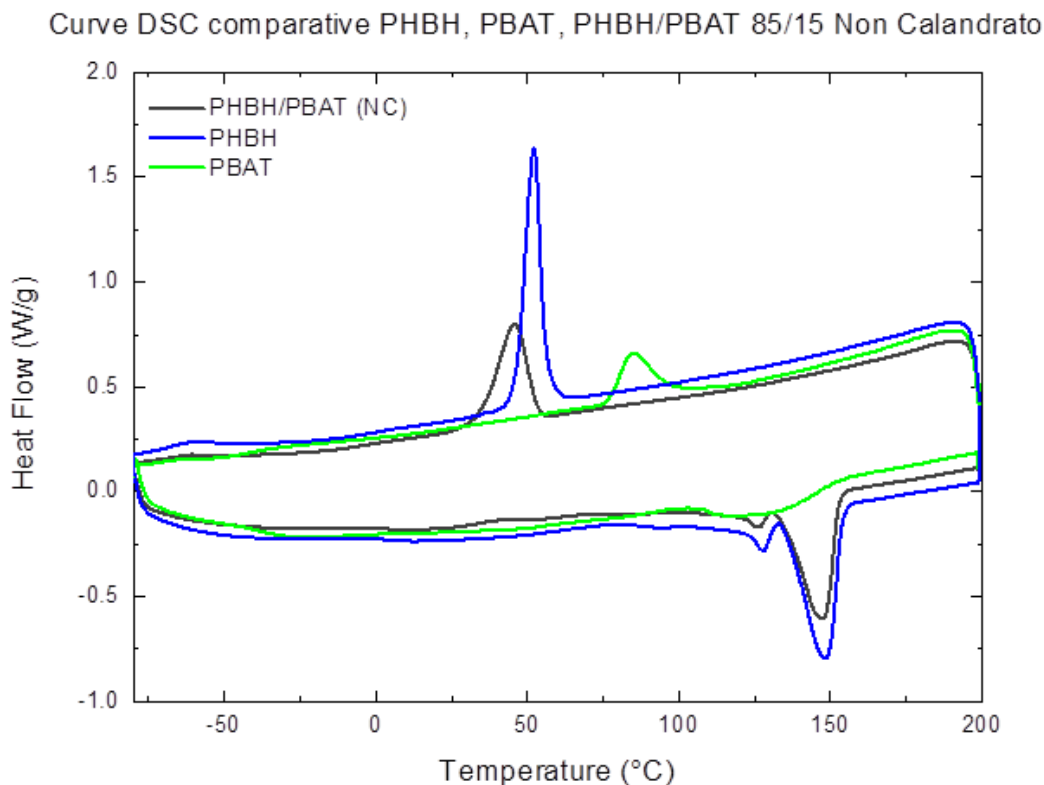


Figura 3.2.1 Confronto tra le curve di cooling e second cooling relativo al blend PHBH/PBAT non calandrato (NC) e al PHBH e al PBAT in forma di pellet

Confrontando i primi riscaldamenti dei blend calandrati e non calandrati in *Figura 3.2.2*, si osserva che i profili risultano quasi completamente sovrapponibili, con una temperatura di transizione vetrosa assente invece nel second heating, e un picco di cristallizzazione, che nel campione calandrato si manifesta a una temperatura ed entalpia inferiori rispetto a quella del film non calandrato, mentre il grado di cristallinità del film risulta superiore a quello del blend non calandrato. I valori vengono riportati in *Tabella 16*.

La riduzione della temperatura di cristallizzazione (T_c) e dell'entalpia di cristallizzazione suggerisce che, a seguito della calandratura, la mobilità locale delle catene polimeriche sia stata limitata, ritardando la formazione di nuclei cristallini stabili e spostando il processo di cristallizzazione verso temperature inferiori. Questo effetto porta alla formazione di strutture cristalline meno organizzate e termodinamicamente meno stabili, con una conseguente riduzione dell'energia rilasciata durante la cristallizzazione.

Curve DSC comparative PHBH/PBAT 85/15 Calandrato e Non Calandrato

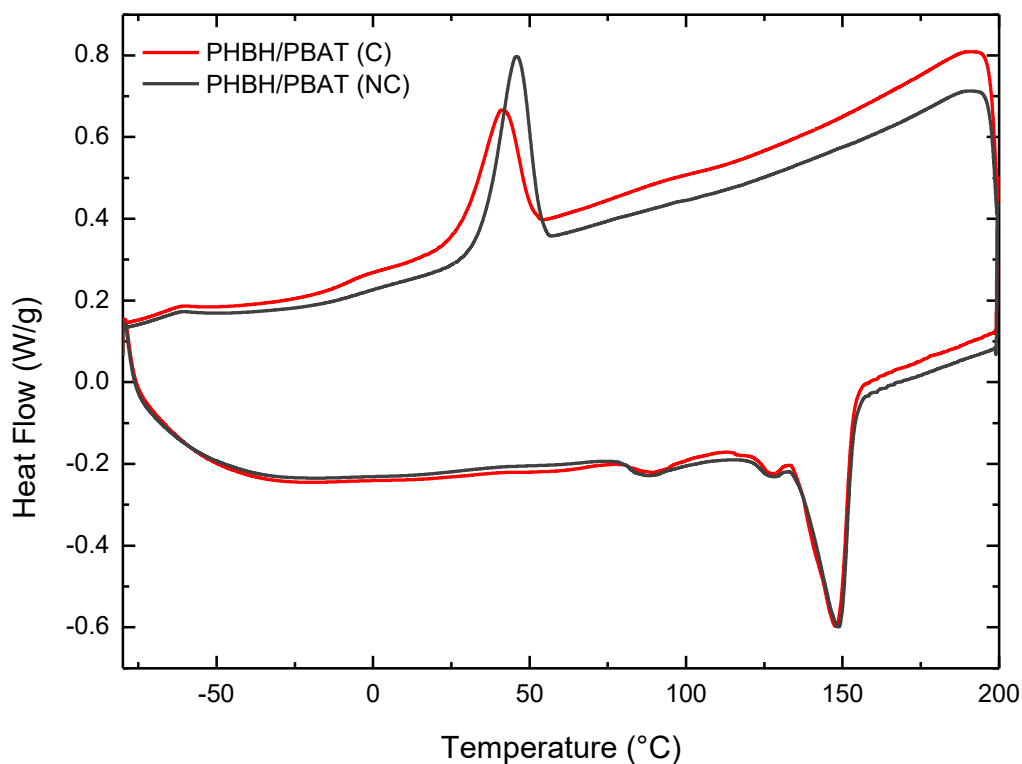


Figura 3.2.2 Curv DSC relative al PHBH/PBAT85/15 non calandrato (in grigio scuro) e calandrato (in rosso)

	PHBH/PBAT C	PHBH/PBAT NC	
Tm1	148	149	°C
Tm2	128	128	°C
Tg	82	82	°C
Tc	41	46	°C
Tcc	-	-	°C
ΔH_m	46.17	42.09	J/g
ΔH_c	26.76	33.96	J/g
ΔH_{cc}	-	-	J/g
χ	31,6	28,8	%

Tabella 16

Le analisi reologiche come descritto nel *Capitolo 2*, sono state condotte a 160°C, poiché a temperature superiori il PHBH tende a degradarsi. Le prove condotte sul PHBH in forma di pellet e film hanno evidenziato che il PHBH puro presenta un comportamento di yield stress, attribuibile alla presenza di talco nel materiale.

Il comportamento reologico del blend PHBH/PBAT 85/15 risulta particolarmente interessante, in quanto si osserva una netta differenza tra il blend calandrato e quello non calandrato. In *Figura 3.2.3*, sono riportate le curve di viscosità del film di PHBH confrontate con quelle del blend PHBH/PBAT 85/15, sia nella versione calandrata che non calandrata. Si nota in particolare che il processo di lavorazione determina una traslazione della curva verso valori di viscosità inferiori, senza modificarne il profilo complessivo. I valori numerici di riferimento sono riportati in *Tabella 17*. Tuttavia, il profilo reologico del blend si distingue da quello del PHBH puro, mostrando un plateau newtoniano quasi nullo e uno yield stress più marcato, suggerendo un'interazione tra le diverse fasi nonostante presenti all'interno del sistema.

L'amplificazione del comportamento non-Newtoniano potrebbe essere attribuito alla presenza delle interfacce tra PBAT e PHBH, oltre che alle interazioni di entrambe le fasi con le particelle di talco contenute all'interno del PHBH. Zhang et al. hanno caratterizzato film di PHBH/PBAT con diverse composizioni, riscontrando un comportamento reologico analogo a quello osservato in questo studio. Tale fenomeno è stato attribuito all'interazione tra le macromolecole di PHBH e PBAT, mediata da una reazione di transesterificazione avvenuta tra le due fasi allo stato fuso durante la lavorazione [41].

Le curve del modulo elastico G' , (*Figura 3.2.3*) non evidenziano il tipico flesso caratteristico dei blend immiscibili. In entrambe le condizioni di lavorazione, l'andamento dei moduli dei blend risulta molto simile a quello del PHBH.

A basse frequenze, il modulo di conservazione (G') dei blend risulta superiore rispetto a quello dei polimeri puri. Questo fenomeno è attribuibile alla presenza di interfacce tra le fasi e al rilassamento delle particelle disperse, che sottoposte a uno sforzo di taglio oscillatorio, conferiscono al sistema una maggiore risposta elastica rispetto ai polimeri puri.

A basse frequenze, infatti, il materiale viene deformato più lentamente, consentendo alle fasi disperse di rilassarsi e di opporre resistenza alla deformazione, con conseguente amplificazione dell'elasticità complessiva del sistema. Questo comportamento conferisce al blend una maggiore elasticità rispetto ai polimeri puri, in quanto la struttura interna contribuisce in modo più efficiente alla conservazione e redistribuzione dell'energia. Alle alte frequenze, invece, l'effetto delle interfacce e delle catene polimeriche lunghe risulta trascurabile, in quanto queste ultime, avendo

tempi di rilassamento più elevati, non sono in grado di adattarsi rapidamente alla deformazione applicata. In tale regime, la risposta reologica è dominata esclusivamente dalle catene polimeriche più corte, caratterizzate da tempi di rilassamento più rapidi, determinando un comportamento reologico simile a quello dei polimeri puri [42].

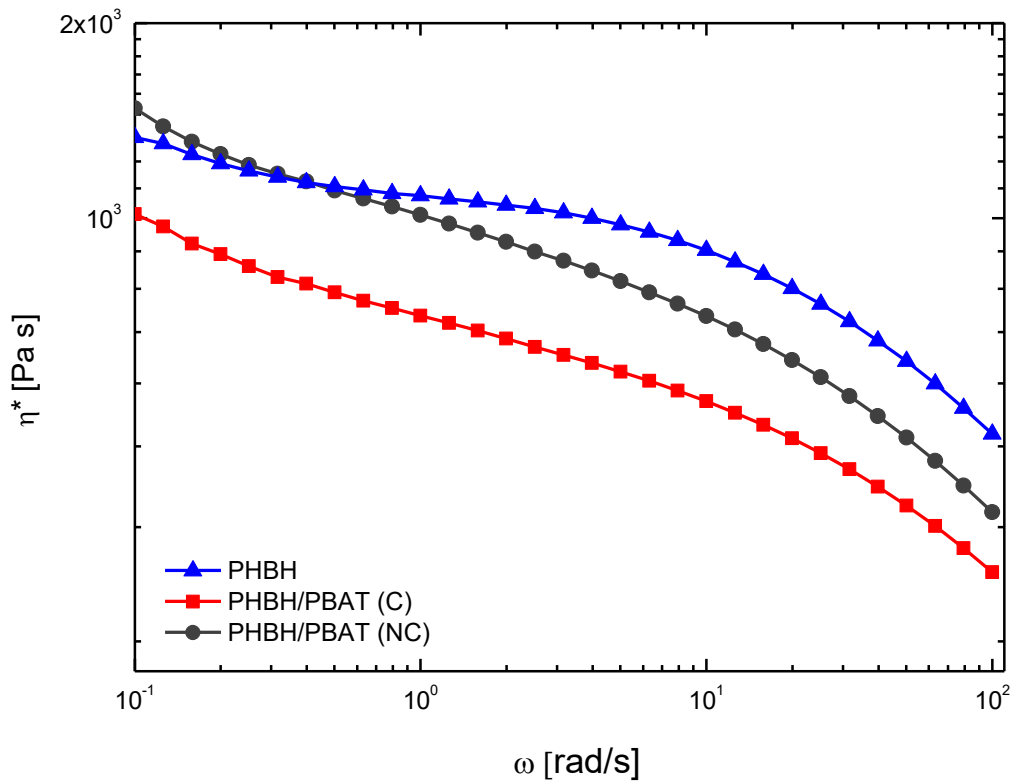


Figura 3.2.3 curve di flusso relative al film di PHBH puro e ai blend PHBH/PBAT 85/15 rispettivamente soggetto al processo di calandratura e non calandrato

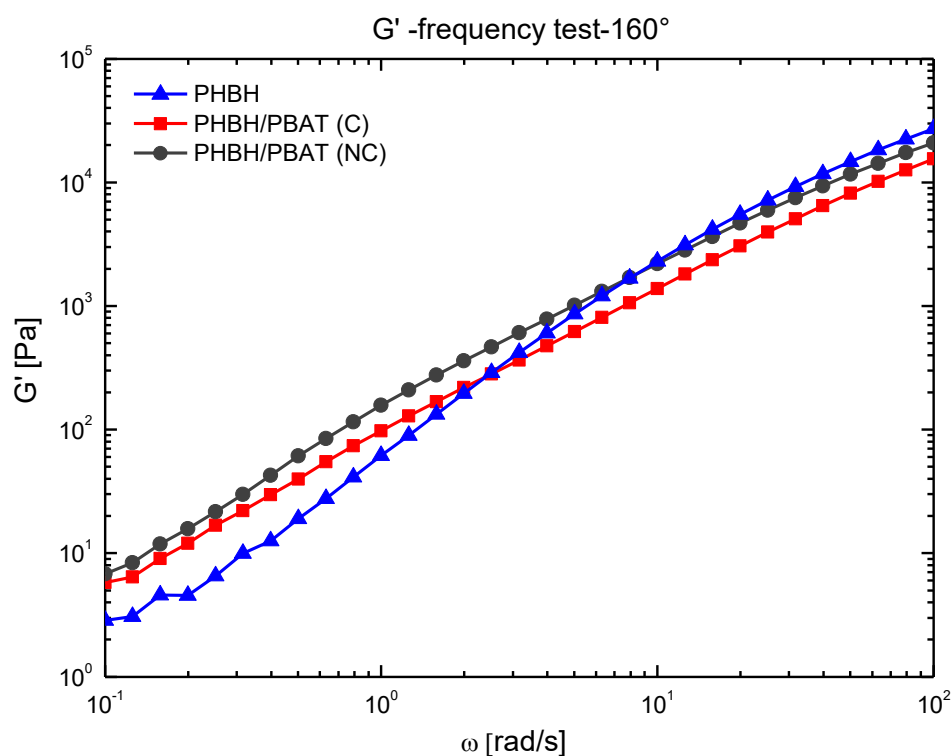


Figura 3.2.4 Curve comparative del modulo elastico G' relativo al film di PHBH puro e ai blend PHBH/PBAT 85/15 rispettivamente soggetto al processo di calandratura e non calandrato

COMPOSTO	η_0	T (°C)	FREQUENCY (rad/s)	STRAIN (%)
PHBH_FILM	1244.87	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBAT 85/15_NC	1656,40	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBAT 85/15_C	703.81	160	0.1-100rad/s	10

Tabella 17

Analizzando le curve di stress-strain, l'effetto complessivo del PBAT sul PHBH appare migliorativo. L'aggiunta di PBAT al PHBH, come suggerito dall'analisi delle curve di stress-strain in Figura 3.2.5 e dai valori riportati in Tabella 18, porta a un miglioramento del comportamento plastico del materiale, con un incremento dell'allungamento a rottura. Tuttavia, questa plastificazione è accompagnata da una significativa riduzione del modulo elastico, il che indica che la fase più gommosa di PBAT introduce una maggiore deformabilità ma a scapito della rigidità del materiale. Il PBAT, essendo un materiale più elastico e meno cristallino rispetto al PHBH, può ridurre la resistenza

alla deformazione iniziale, favorendo la mobilità delle catene del PHBH durante la trazione, portando a una maggiore deformabilità. La riduzione di rigidità del materiale è invece associabile alla minore cristallinità del sistema constatata dalle analisi DSC. Per quanto riguarda la rottura del materiale, essa è sempre avvenuta in corrispondenza del clamp, dove il materiale si è mostrato particolarmente fragile. Rispetto al blend PHBH/PBS, l'aggiunta del PBAT sembra migliorare l'allungamento a rottura del materiale, indicando che la combinazione dei due polimeri offre una maggiore capacità di deformarsi prima della rottura. Si è dunque provato ad indagare il comportamento dello stesso blend con una composizione contenente il 25% di PBAT. Tuttavia, questa composizione si è rivelata non filmabile a causa dell'instabilità del PBAT durante l'estrusione.

	E (Mpa)	σ_y (Mpa)	ϵ_r (%)
PHBH	3167,44±93,39	-	2,02±0,14
PHBH/PBAT 85/15	1151,45±96,9	23,58±2,49	10,28±3,31

Tabella 18

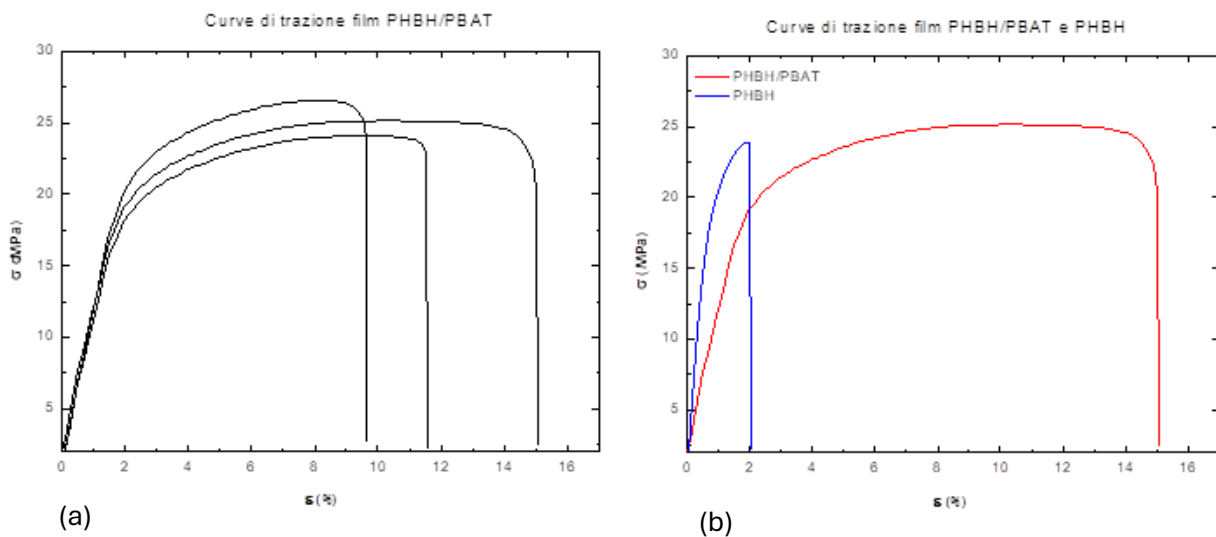


Figura 3.2.5 Curve di trazione del set di prove condotto sui film di PHBH/PBAT 85/15 (a) e confronto con il film di matrice pura

3.3 PHBH/PBS

Il PBS è un polimero semicristallino impiegato, analogamente al PBAT, come fase secondaria per migliorare la duttilità del PHBH, in particolare in questo studio si è sviluppata e caratterizzata una miscela con il 15% in peso di PBS. In *Figura 3.3.1* sono riportate le curve DSC relative ai polimeri puri in forma di pellet e al blend PHBH/PBS 85/15 non calandrato. Le temperature caratteristiche e le entalpie dei materiali, calcolate dal secondo ciclo di riscaldamento, sono riportate nelle *Tabelle 19*. Dal punto di vista termico, il PBS presenta un picco endotermico di fusione a temperatura inferiore rispetto al PHBH e un picco esotermico di ricristallizzazione è presente in prossimità di 0°C, la transizione vetrosa avviene a temperatura negativa, inoltre durante il raffreddamento, il PBS mostra un doppio picco esotermico, attribuibile alla cristallizzazione di differenti domini cristallini.

Il blend PHBH/PBS 85/15 non presenta un chiaro segnale di transizione vetrosa, analogamente a quanto osservato per il PHBH puro, suggerendo una sostanziale immiscibilità tra i due polimeri. La miscela presenta un unico picco di cristallizzazione, a una temperatura leggermente superiore rispetto al PHBH puro, ma con un'entalpia inferiore, così come il grado di cristallizzazione delle due fasi nel blend, evidenziando una riduzione di cristallinità rispetto agli omopolimeri. L'analisi del secondo riscaldamento mostra due distinti intervalli termici di fusione, un picco a basse temperature attribuibile alla fusione del PBS, che avviene con un'entalpia significativamente ridotta rispetto all'omopolimero, e due picchi a temperature più elevate, relativi alla fusione del PHBH. Ciò indica che, nella miscela, entrambe le fasi conservano le proprie caratteristiche termiche e si influenzano reciprocamente in termini di cristallizzazione. In particolare, la cristallizzazione del PBS risulta quasi completamente inibita dalla presenza delle macromolecole di PHBH, mentre la cristallizzazione del PHBH subisce solo una lieve riduzione, pertanto, rispetto al film di PHBH puro, si prevede una diminuzione della rigidità della miscela, in accordo con i risultati sperimentali ottenuti.

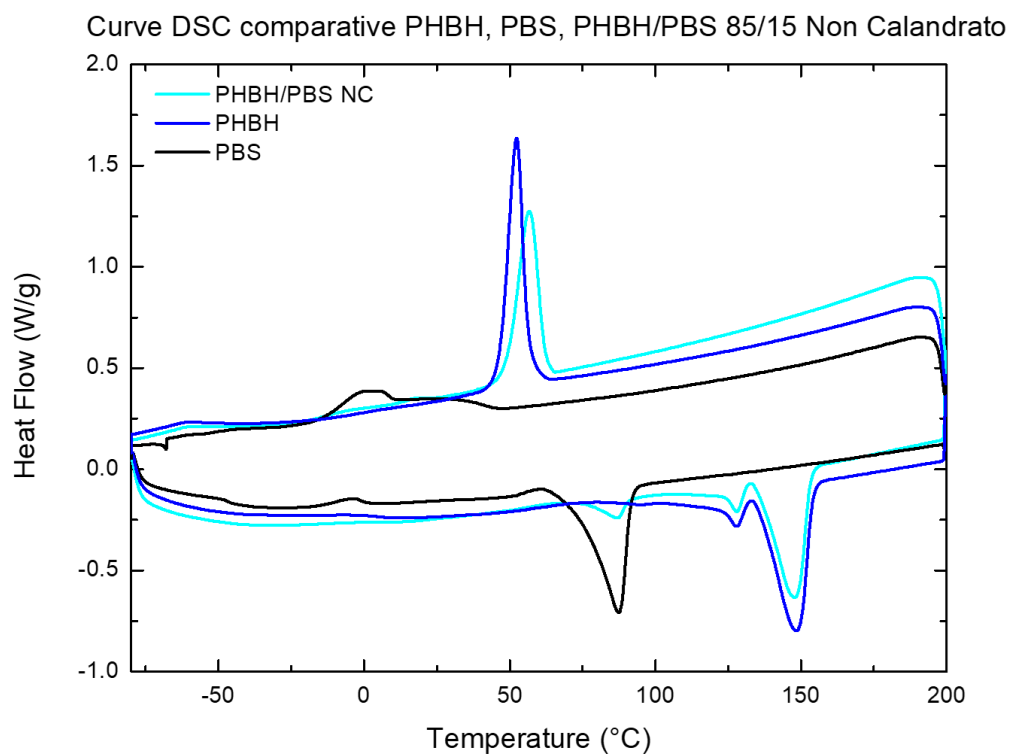


Figura 3.3.1 Confronto tra le curve di raffreddamento e di secondo riscaldamento del PHBH, PBS in forma di pellet e il blend PHBH/PBS con composizione 85/15 estruso ma non filmato

	PHBH	PBS	PHBH/PBS	
T _{m1} (PHBH)	149 ; 128	-	87	°C
T _{m2} (PBS)	-	87	148 ; 128	°C
T _g	-	-46	-	°C
T _{c1}	52	24	57	°C
T _{c2}	-	1	-	°C
T _{cc}	-	-3	-	°C
ΔH _m (PHBH)	54,5	-	45.1	J/g
ΔH _m (PBS)	-	46,33	5.65	J/g
ΔH _c	50	30	42.13	J/g
ΔH _{cc}	-	2,17	-	J/g
χ (PHBH)	37	-	30.8	%
X (PBS)	-	40	5.1	%

Tabella 19 Valori di temperature ed entalpie relative al second heating delle fasi matrice e dispersa in forma pellet e al blend non calandrato

In *Figura 3.3.2* vengono confrontati i blend sottoposti alle due diverse lavorazioni, i parametri relativi al primo riscaldamento e al raffreddamento vengono riportate in *Tabella 20*. Le curve DSC ottenute risultano complessivamente sovrapponibili, mostrando in entrambi i casi due distinti picchi di fusione bimodali. Il picco localizzato alle temperature più elevate è attribuibile alla fusione della fase di PHBH, e la sua natura bimodale è riconducibile, secondo Volpini e Jiang [39,40], a una riorganizzazione dei cristalli che porta alla formazione di due domini cristallini con morfologia lamellare, caratterizzati da differenze nello spessore e nella stabilità termodinamica delle lamelle. A temperature inferiori, entrambi i blend mostrano due picchi di fusione associati alla fase di PBS, i quali possono essere correlati a variazioni nella struttura dei domini cristallini indotte dal processo di estrusione. La principale differenza tra il blend non calandrato e quello sottoposto a stiramento riguarda il picco di cristallizzazione. In entrambe le miscele, il grado di cristallizzazione delle due fasi risulta significativamente ridotto rispetto a quello dei rispettivi omopolimeri, confermando un effetto di inibizione reciproca della cristallizzazione. Tuttavia, nel caso del film calandrato, tale riduzione risulta ancora più marcata indicando che il processo di calandratura potrebbe, in questo caso, avere un impatto peggiorativo sulle proprietà cristalline del materiale e, di conseguenza, sulle proprietà meccaniche.

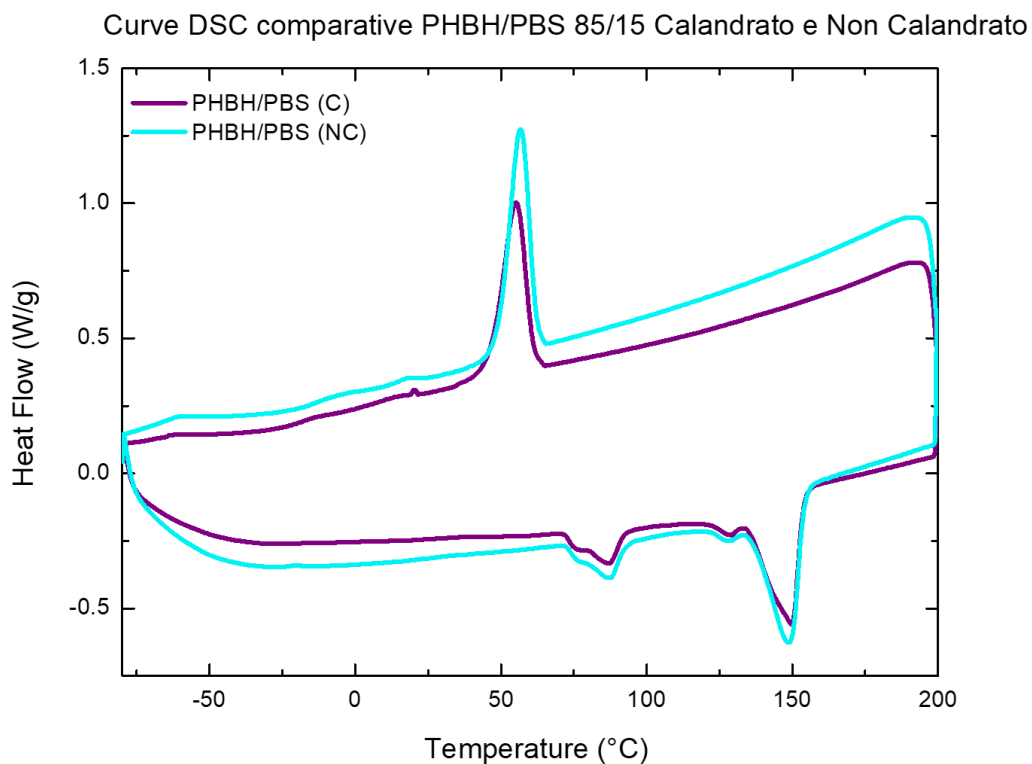


Figura 3.3.2 Confronto tra le curve di primo riscaldamento e raffreddamento delle miscele PHBH/PBS 85/15 nelle due diverse lavorazioni, semplice estrusione e filmatura.

PHBH/PBS 85/15 NC	PHBH/PBS 85/15 C
-------------------	------------------

T _m (PBS)	87	88	°C
T _m (PHBH)	149 ; 128	149 ; 128	°C
T _g (°C)	-	-	°C
T _c (°C)	57	55	°C
T _{cc}	-	-	°C
ΔH _m (PBS)	10,98	7.06	J/g
ΔH _m (PBHB)	49,86	39.9	J/g
ΔH _{cc}	-	-	J/g
χ (PBS)	9	6.4	%
χ (PHBH)	34	27.3	%

Tabella 20 Valori temperature ed entalpie relative al first heating del blend non calandrato e calandrato

L'analisi delle curve di viscosità (riportate in Figura 3.3.3) mette in evidenza un comportamento differente tra il film di PHBH e i blend PHBH/PBS 85/15 sottoposti a due diverse lavorazioni. In entrambi i casi, si osserva un anticipo della fase di shear thinning accompagnato da un aumento del comportamento non-Newtoniano a basse frequenze. In tale intervallo, la viscosità del blend risulta maggiore rispetto a quella dell'omopolimero, fenomeno attribuibile alla presenza della carica nel PHBH e all'interfaccia tra le fasi. Tuttavia, alle alte frequenze, la viscosità del blend decresce più rapidamente rispetto al PHBH puro. Questo comportamento suggerisce che il flusso elongazionale applicato durante la calandratura abbia favorito un orientamento delle macromolecole nella direzione di stiro, determinando una riduzione della densità di entanglements nel fuso. Di conseguenza, sollecitando il materiale ad alte frequenze, la resistenza allo scorrimento risulta ridotta. I dati relativi a questa analisi sono riportati in *Tabella 21*. Come osservabile in Figura 3.3.4 il blend filmato mostra un modulo G' più elevato rispetto agli altri sistemi nella zona terminale, suggerendo che la calandratura abbia favorito la rottura e dispersione delle particelle di PBS, aumentando quindi l'interfaccia tra le fasi e il comportamento solid-like del sistema. Inoltre, è plausibile che le particelle di fase dispersa siano state deformate dall'effetto del flusso elongazionale applicato durante la fase di calandratura contribuendo ad aumentare l'interfaccia di interazioni fra le fasi polimeriche.

A frequenze elevate, l'effetto dell'interfaccia tra le fasi diventa trascurabile, portando a valori di viscosità e modulo elastico G' simili a quelli della matrice.

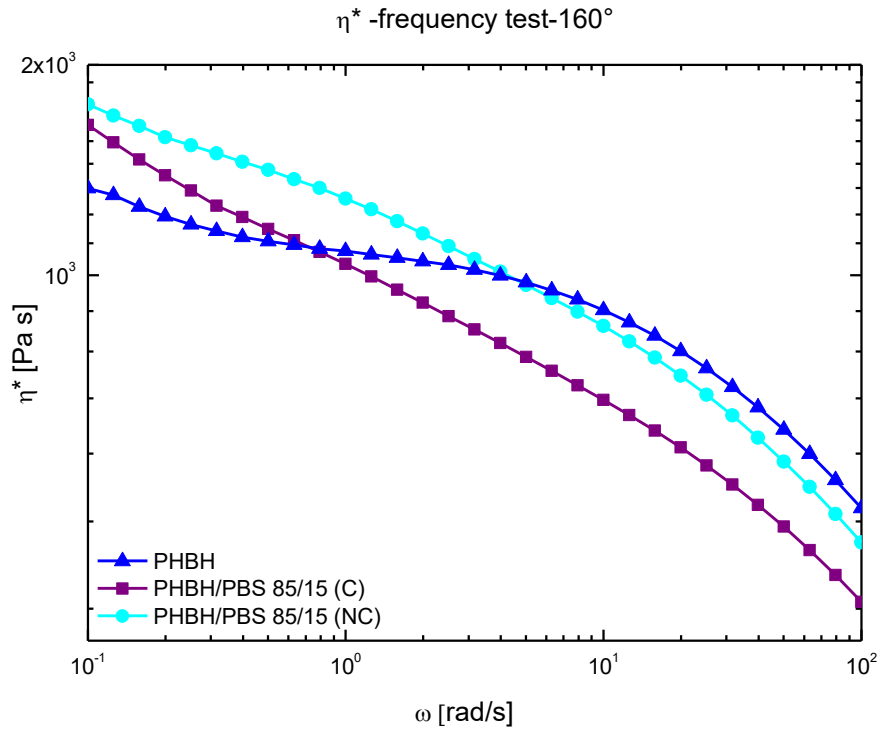


Figura 3.3.3 Curve di flusso del film phbh confrontato con film ed estruso non calandrato

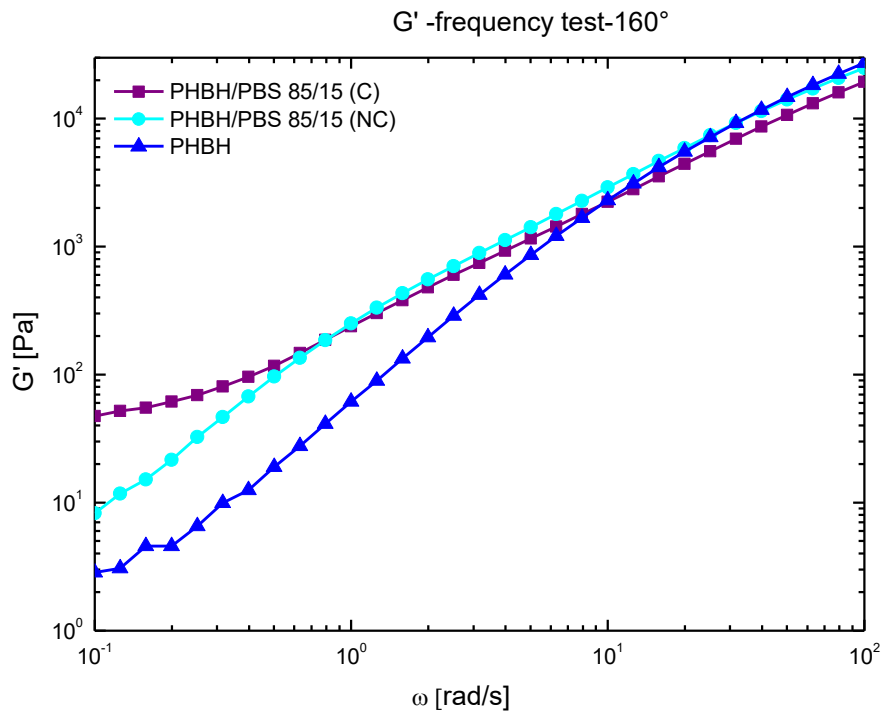


Figura 3.3.4 Modulo elastico G' del film PHBH confrontato con film ed estruso non calandrato

COMPOSTO	η_0	T (°C)	FREQUENCY (rad/s)	STRAIN (%)
PHBH_FILM	1244	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBS 85/15_NC	1238	160	0.1-100rad/s	10
PHBH/PBS 85/15_C	1028	160	0.1-100rad/s	10

Tabella 21 Valori di viscosità complessa e parametri di prova per il blend PHBH/PBS calandrato e non calandrato

La risposta meccanica ottenuta dalle prove di trazione è in linea con i risultati ottenuti dalle curve DSC; infatti, con la riduzione della cristallinità si riduce anche la rigidità mentre l'aggiunta di una fase duttile porta un lieve aumento della deformabilità a rottura, tuttavia non significativo come quello apportato dal PBAT. Inoltre, il blend non mostra un netto passaggio dalla zona elastica a quella plastica non permettendo il calcolo del punto di snervamento. In generale si può concludere che questo blend non mostri proprietà meccaniche particolarmente differenti dalla fase matrice. I valori vengono mostrati in *Tabella 22*.

	E (Mpa)	σ_y (Mpa)	ϵ_r (%)
PHBH	3167±93	-	2,02±0,14
PHBH/PBS 85/15	1384±66	-	4,05±0,4

Tabella 22

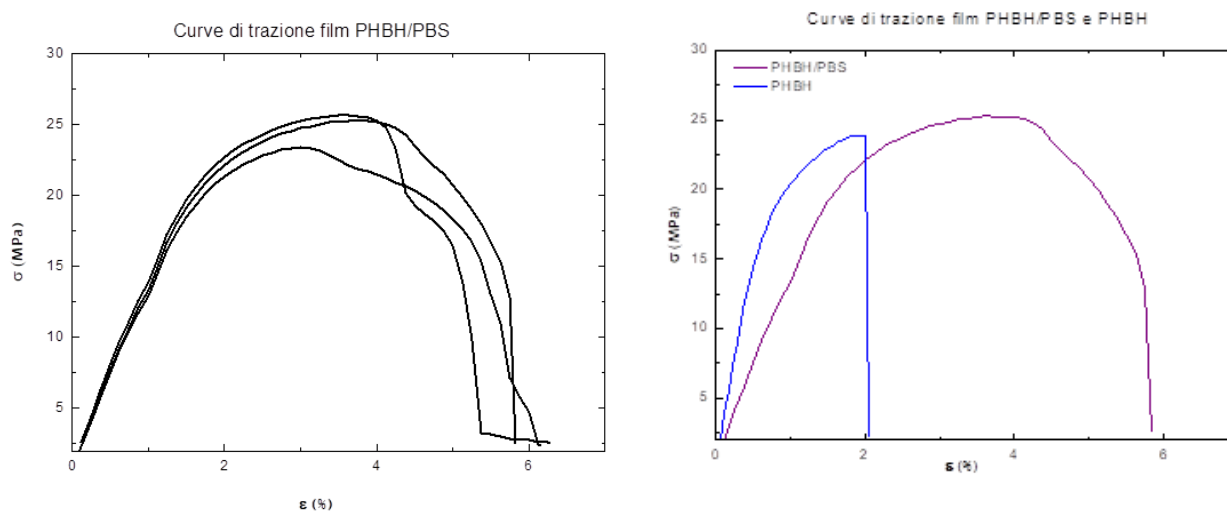


Figura 3.3.5 Curve di trazione per il blend PHBH/PBS poi confrontato nel grafico a destra con la curva di trazione del film di PHBH

3.4 PLA/PBS

Tra i blend con fasi disperse duttili studiati, il PLA/PBS ha dimostrato la migliore lavorabilità e le migliori proprietà meccaniche raggiunte. Di questo blend sono state esplorate le composizioni 75/25, 80/20, 85/15 e 90/10. Di seguito verranno confrontate le analisi DSC, reologiche e meccaniche analizzando come la crescente percentuale di fase dispersa abbia influenzato il comportamento del PLA. Per il blend migliore si è poi fatta un'analisi dei tempi di rilassamento.

Nelle *Figure 3.4.1 e 3.4.2* sono riportate rispettivamente le curve di primo riscaldamento (first heating) e di raffreddamento relative alle diverse composizioni analizzate. L'analisi termica evidenzia la presenza di due distinti picchi endotermici: il primo, localizzato a temperature più elevate, è attribuibile alla fusione della matrice polimerica di PLA, mentre il secondo, situato a temperature inferiori, è associato alla fusione della fase dispersa di PBS. Quest'ultimo, tuttavia, risulta particolarmente irregolare e di complessa interpretazione, si suppone a causa della sovrapposizione di diversi fenomeni termici, tra cui la fusione dei domini di PBS e la transizione vetrosa del PLA. Con l'incremento della percentuale di fase dispersa, la transizione vetrosa del PLA diviene progressivamente meno evidente, suggerendo un certo grado di miscibilità tra i due polimeri. In particolare, nella miscela contenente il 25% in peso di PBS, la transizione vetrosa del PLA non risulta più rilevabile, e in quell'intervallo di temperatura emerge un picco endotermico regolare e bimodale, indicativo della fusione di due distinti domini cristallini di PBS. Fino alla composizione 80/20, si osserva la presenza di un ulteriore picco endotermico, attribuibile al fenomeno di ricristallizzazione del PLA. Questo segnale appare particolarmente marcato e ben definito nel film costituito da PLA puro, ma con l'aumentare della frazione di PBS si sposta progressivamente verso temperature inferiori, mentre l'entalpia di cold crystallization si riduce. Questo comportamento evidenzia una diminuzione della capacità del PLA di riorganizzarsi in strutture cristalline, a favore della crescita del picco di fusione del PBS. Tale effetto è riconducibile all'azione delle particelle di PBS, che limitano la mobilità delle macromolecole di PLA, impedendo loro di riorganizzarsi in domini ordinati durante il processo di riscaldamento. Il confronto tra le curve di primo riscaldamento dei blend filmati e quelle dei sistemi non calandrati suggerisce che questa riduzione della mobilità possa essere direttamente associata agli effetti del flusso elongazionale generato durante il processo di filmatura. Tale fenomeno risulta particolarmente evidente nella miscela con composizione 80/20, come mostrato nella *Figura*

3.4.3, in cui vengono messe a confronto le curve di primo riscaldamento e di raffreddamento tra i blend soggetti alle due differenti lavorazioni.

Il picco di ricristallizzazione del blend sottoposto a filmatura risulta significativamente meno intenso rispetto a quello del blend che ha subito esclusivamente il processo di estrusione. Nelle composizioni intermedie, la determinazione accurata del grado di cristallinità risulta complessa, poiché la sovrapposizione tra la fusione del PBS e la ricristallizzazione del PLA rende difficoltosa una separazione netta dei rispettivi contributi termici. I valori delle temperature di fusione delle due fasi, unitamente a una stima indicativa delle entalpie e del grado di cristallinità, sono riportati nella *Tabella 23*. L'analisi delle curve di raffreddamento evidenzia, inoltre, l'assenza di fenomeni di cristallizzazione per tutte le composizioni esaminate.

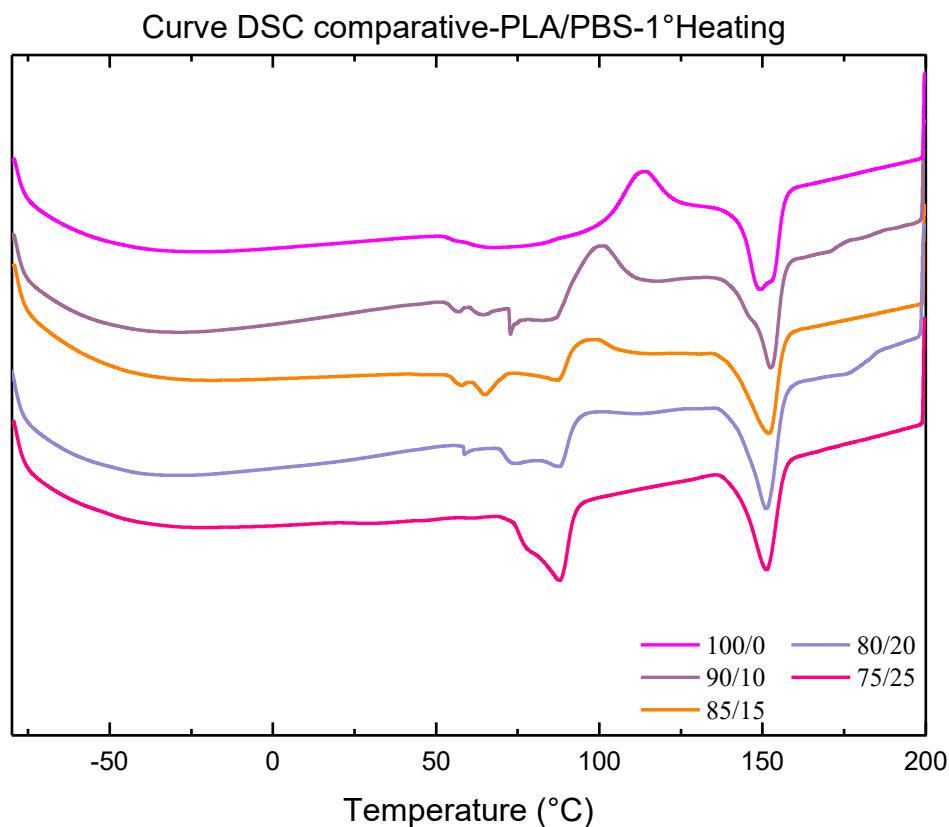


Figura 3.4.1 Curve relative al first heating del blend PLA/PBS nelle composizioni 90/1, 85/15, 80/20 e 75/25 confrontate con il film di PLA puro

	PLA	90/10	85/15	80/20	75/25	
Tm (PBS)	-	87.6	87.6	88	88	°C
Tm (PLA)	149	152	152	151	151	°C
Tg	54	-	-	-	-	°C
Tcc	113	99.4	95.8	-	-	°C
ΔH_m (PLA)	22.6	22.27	24.29	26.04	23	J/g
ΔH_{cc}	19.32	12.41	6.87	-	-	J/g
χ (PLA)	3.5	10.9	18.7	25.8	24.7	%

Tabella 23 Valori calcolati dalla curva di first heating per i film di PLA/PBS

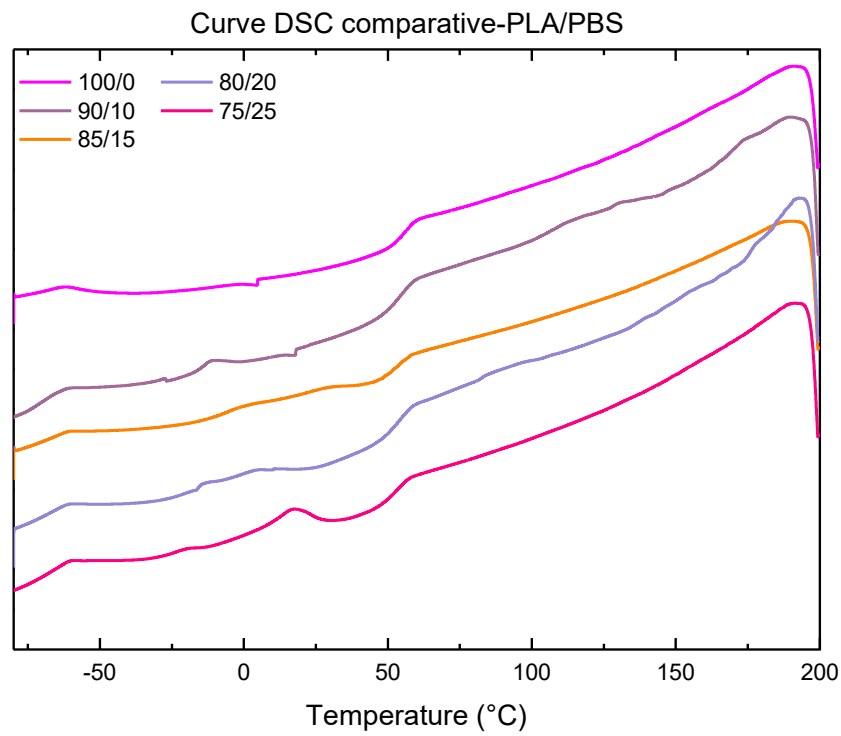


Figura 3.4.2 Curve relative al raffreddamento del blend PLA/PBS nelle composizioni 90/1, 85/15, 80/20 e 75/25 confrontate con il film di PLA puro

Curve DSC comparative per la composizione 80/20 calandrata e non calandrata

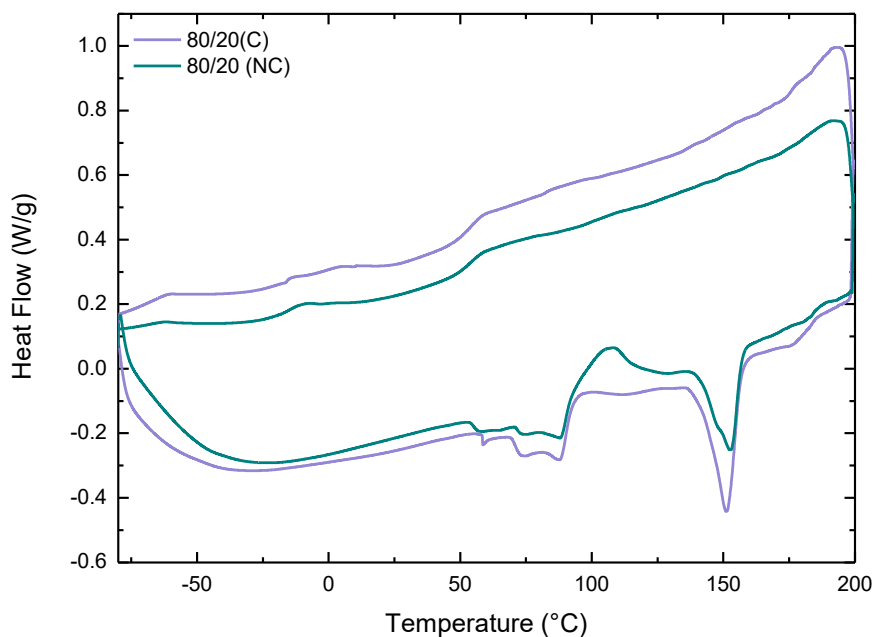


Figura 3.4.3 Confronto tra le curve DSC del PLA/PBS con composizione 80/20 soggette a filmatura (C) ed estrusione senza lo step di calandratura (NC)

Il confronto tra le analisi DSC dei pellet di PBS e PLA con le curve dei blend non calandrati, considerando le sole curve di raffreddamento e di secondo riscaldamento, consente di ottenere i valori riportati in *Tabella 24*. I blend presentano proprietà termiche intermedie tra quelle dei due polimeri puri, mostrando due distinti picchi di fusione: il primo, localizzato a temperature inferiori, è attribuibile alla fusione della fase dispersa di PBS, mentre il secondo, a temperature più elevate, corrisponde alla fusione della matrice di PLA. Rispetto al PLA puro, i blend evidenziano la presenza di un picco di ricristallizzazione, tuttavia, la misura accurata dell'entalpia risulta influenzata dalla sovrapposizione di diversi fenomeni termici, tra cui la transizione vetrosa del PLA, la sua ricristallizzazione e la fusione del PBS, introducendo un errore nella stima della baseline, di conseguenza, i valori riportati in *Tabella 24* devono essere considerati approssimativi. Dal punto di vista qualitativo, tuttavia, l'entalpia di cristallizzazione del PLA rimane pressoché costante, suggerendo che la presenza della fase dispersa di PBS non ostacoli significativamente il processo di ricristallizzazione delle catene macromolecolari del PLA. Un'altra osservazione rilevante riguarda la progressiva scomparsa del doppio picco di fusione del PLA all'aumentare della frazione di PBS. Nelle composizioni con una maggiore percentuale di PLA, il picco di fusione di questa fase appare bimodale, mentre con l'incremento della frazione di fase dispersa si osserva un'omogeneizzazione dei domini cristallini del PLA, che porta alla fusione a una singola temperatura. Seguendo lo stesso

andamento, l'aumento della fase dispersa determina una progressiva riduzione del grado di cristallinità della fase continua.

Curve DSC comparative tra PLA/PBS non calandrat e pellet di PLA e PBS

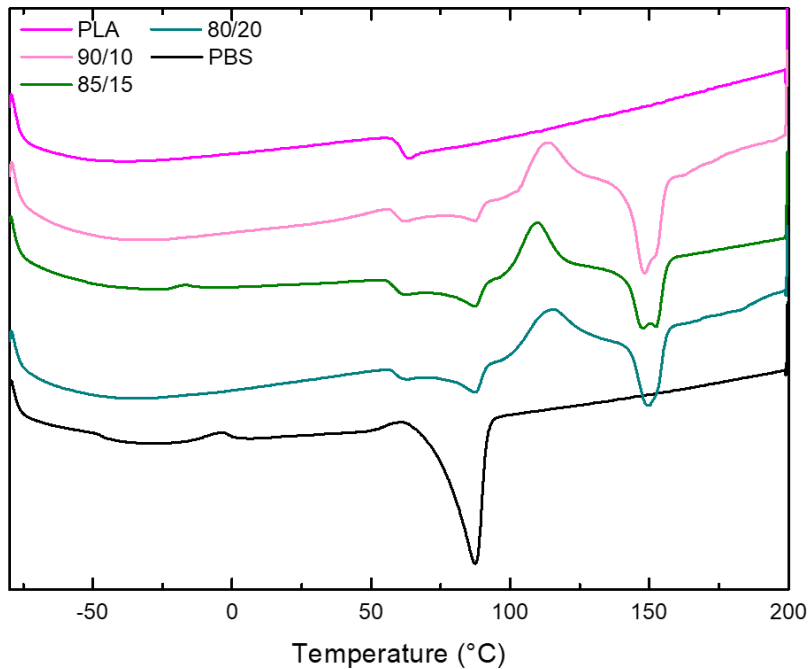


Figura 3.4.4 Confronto tra le curve di second heating del blend PLA/PBS nelle composizioni 90/10, 85/15 e 80/20 e i pellet di PLA e PBS puri

Curve DSC comparative tra PLA/PBS non calandrat e pellet di PLA e PBS

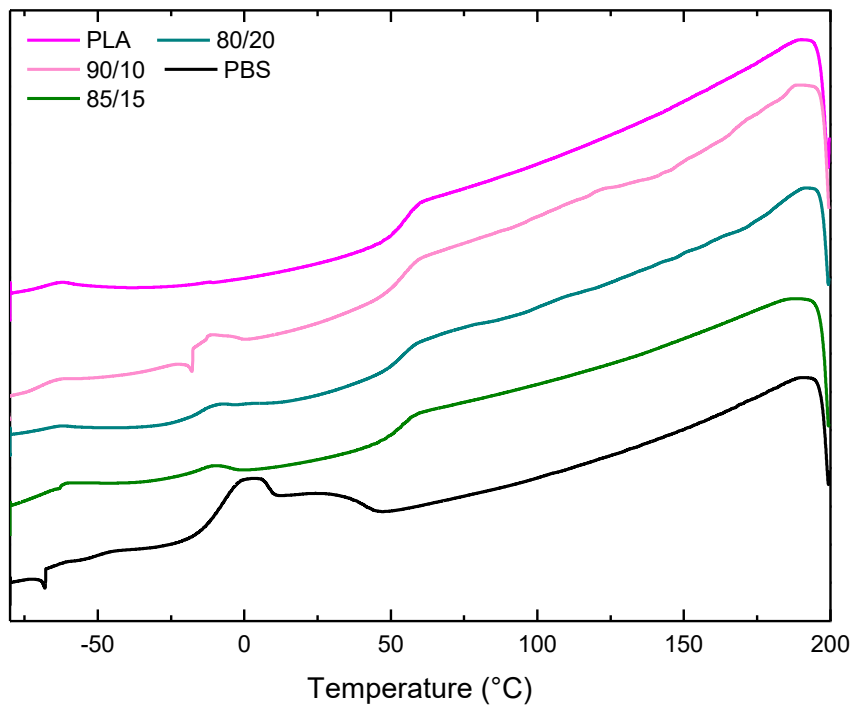


Figura 3.4.5 Confronto tra le curve di cooling del blend PLA/PBS nelle composizioni 90/10, 85/15 e 80/20 e i pellet di PLA e PBS puri

	PBS	85/15	80/20	90/10	PLA	
T _m (PLA)	-	152.54	150	148	149	°C
T _m (PBS)	87	87.68	88	88	-	°C
T _g	-46	59.12	59	59	-	°C
T _{cc}	-3	109.29	114	113	-	°C
T _c	1	-	-	-	52	°C
ΔH _m (PLA)	-	21.18	20.85	25.20	54.5	J/g
ΔH _m (PBS)	46.33	5.78	6.94	-	-	J/g
ΔH _{cc}	2.17	16.6	18.28	16.71	-	J/g
χ (PBS)	40	4.9	2.7	-	-	%
χ (PLA)	-	5.24	6.29	9.1	37	%

Tabella 24 Valori calcolati dalla curva di second heating per gli estrusi non calandrati (NC) di PLA/PBS non calandrati e per i pellet di PLA e PBS

In *Figura 3.4.5* sono riportate le curve di viscosità relative alle diverse composizioni del blend PLA/PBS, confrontate con quella del film di PLA puro. L'analisi reologica evidenzia che i blend presentano un comportamento reologico simile tra loro, con un progressivo shift verso viscosità inferiori all'aumentare del contenuto di PBS nella miscela. Rispetto alla curva di viscosità del PLA puro, tutte le miscele mostrano un comportamento non-Newtoniano a basse frequenze, attribuibile alla risposta dell'interfaccia tra le due fasi, in *Tabella 25* vengono riportati i valori di viscosità di zero shear ricavati.

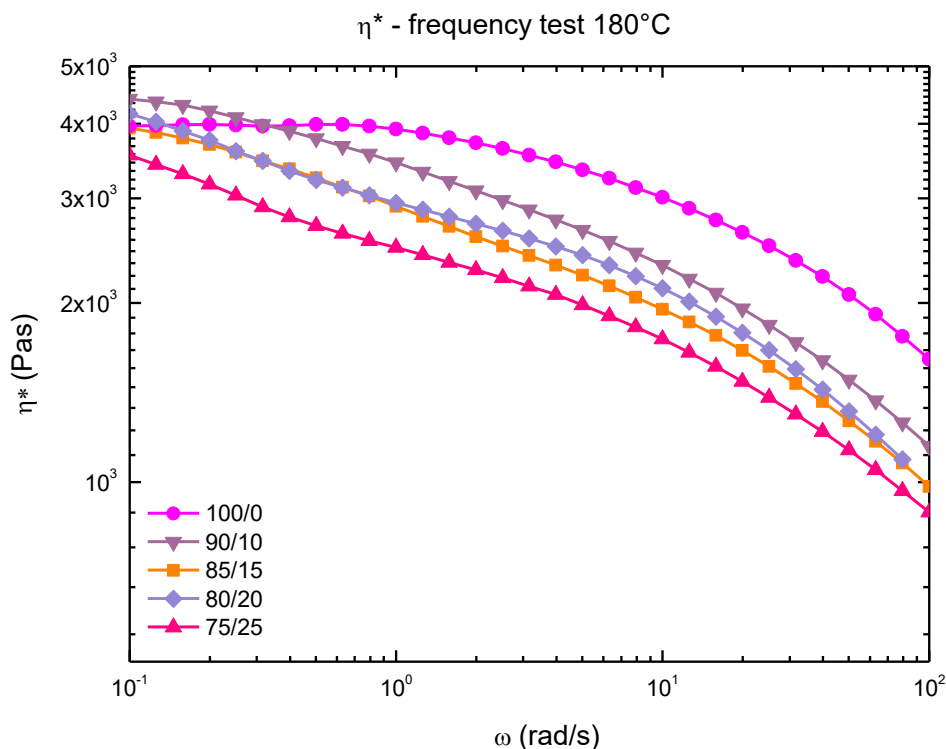


Figura 3.4.5 Curve di flusso del blend PLA/PBS nelle diverse composizioni ottenute da una prova di frequency sweep

COMPOSTO	η_0 (Pas)
PLA_FILM	4068.31
PLA/PBS 75/25_CALANDRATO	2542.21
PLA/PBS_80/20_CALANDRATO	3054.49
PLA/PBS_85/15-CALANDRATO	3799.74
PLA/PBS_90/10_CALANDRATO	5155.73

Tabella 25

Per quanto concerne i moduli elastici (riportati in Figura 3.4.6), questi presentano il classico andamento dei blend immiscibili, con un modulo leggermente maggiore a basse frequenze per le composizioni 80/20 e 75/25. Al diminuire del contenuto di fase dispersa, la variazione di pendenza della curva del modulo G' si sposta a frequenze maggiori e diventa progressivamente meno apprezzabile fino alla miscela di composizione 90/10, per la quale la curva è praticamente monotona. Poiché tale effetto potrebbe essere legato ad una variazione nella morfologia del sistema per tale composizione è stata eseguita l'analisi dei tempi di rilassamento.

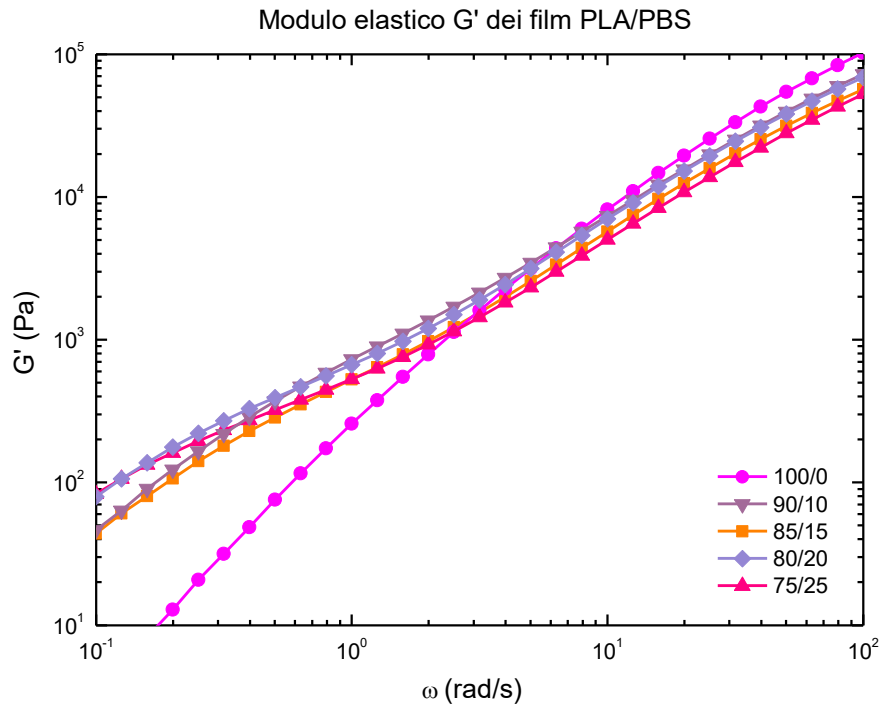


Figura 3.4.6 Curve reologiche del modulo elastico G' del blend PLA/PBS nelle diverse composizioni ottenute da una prova di frequency sweep

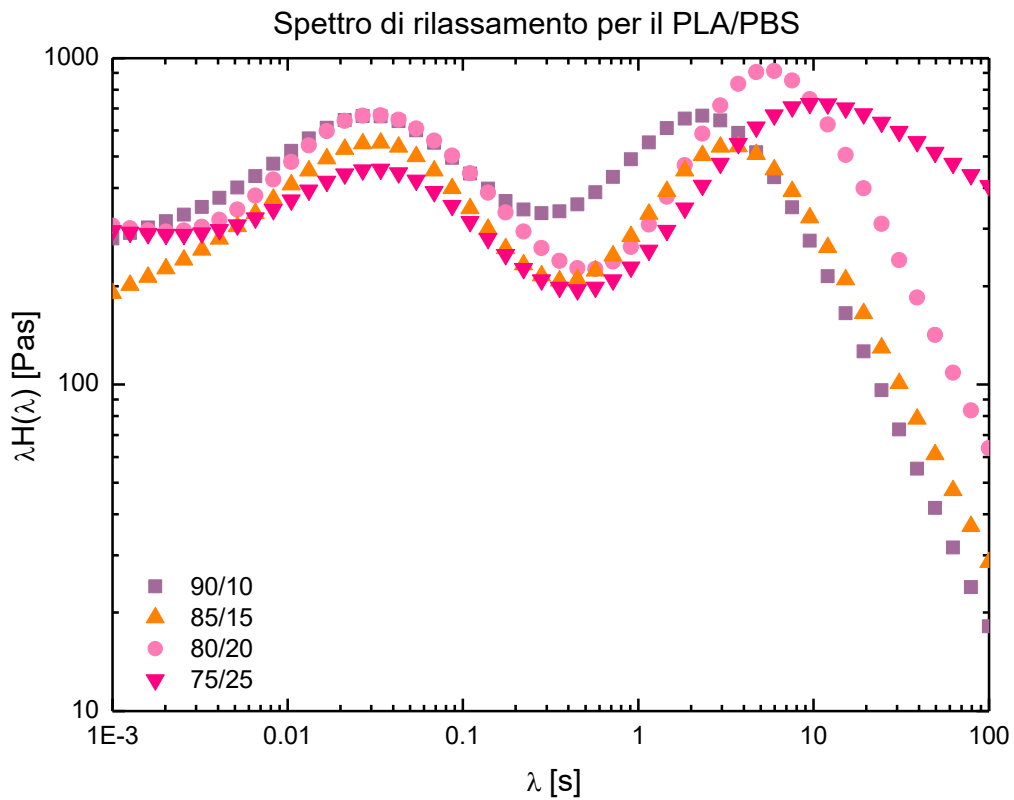


Figura 3.4.6 Spettro dei tempi di rilassamento dei blend PLA/PBS

L'analisi delle curve di rilassamento evidenzia, per ogni miscela, la presenza di due distinti picchi. Il primo, localizzato a tempi di rilassamento più brevi, è attribuibile al rilassamento delle catene polimeriche della matrice, mentre il secondo, caratterizzato da tempi di rilassamento più lunghi, è associato al rilassamento delle particelle di fase dispersa [44]. Osservando l'evoluzione del rilassamento all'aumentare del contenuto di fase continua, si rileva una progressiva riduzione dei tempi di rilassamento delle particelle di fase dispersa, che potrebbe indicare una diminuzione delle loro dimensioni. La composizione 75/25, oltre a presentare un picco di rilassamento spostato verso tempi più elevati, mostra una coda estesa che suggerisce l'esistenza di una popolazione di particelle caratterizzata da una distribuzione dimensionale ampia, con una frazione significativa di particelle di dimensioni tali da non riuscire a rilassarsi completamente nel tempo della prova. Confrontando le composizioni 80/20 e 85/15, si osservano differenze significative in termini di intensità e ampiezza del picco. La composizione 85/15 in particolare presenta una distribuzione più ristretta dei tempi di rilassamento e un'intensità del picco inferiore rispetto alla 80/20, suggerendo una maggiore uniformità della morfologia della fase dispersa. L'analisi della composizione 90/10 rivela una ulteriore riduzione dell'ampiezza del picco, che porta ad ipotizzare una distribuzione dimensionale ancora più omogenea delle particelle disperse. Inoltre, il marcato abbassamento a tempi più brevi del picco secondario suggerisce una generale riduzione della dimensione media delle particelle, confermando una più efficace distribuzione della fase dispersa all'interno della matrice continua. Queste osservazioni indicano che l'ampiezza e la posizione dei picchi non dipendono esclusivamente dalla percentuale volumetrica della fase dispersa, bensì dalla morfologia del blend e dai fenomeni di rottura e coalescenza che influenzano la distribuzione dimensionale delle particelle. Come verrà mostrato la distribuzione e la dispersione delle particelle di PBS all'interno della matrice influenza significativamente anche la risposta meccanica del sistema.

Le prove di trazione sono state effettuate per ogni film con una velocità costante di 1mm/s. Tutte le composizioni hanno dimostrato un netto miglioramento rispetto il film di PLA in termini di allungamento a rottura, con netto miglioramento al diminuire della fase dispersa e un generale diminuzione della rigidità. In *Tabella 26* sono riportati i valori medi di modulo elastico, sforzo di snervamento e deformazione a rottura per ciascuna composizione, successivamente rappresentati graficamente negli istogrammi in *Figura 3.4.12*.

Per la composizione 75/25, riportata in *Figura 3.4.7*, la curva sforzo-deformazione mostra, dopo lo snervamento, un tratto di strain hardening caratterizzato da una crescita della resistenza alla trazione applicata, suggerendo che il materiale, anziché rompersi immediatamente, subisca una redistribuzione delle tensioni interne. Questo fenomeno è solitamente dovuto ad una riorientazione

progressiva delle catene polimeriche, lungo la direzione della deformazione applicata. Man mano che la deformazione aumenta, questo allineamento diventa più marcato, inducendo un fenomeno di indurimento per orientazione [43]. La presenza del PBS migliora la mobilità delle catene polimeriche di PLA, facilitandone l'orientamento lungo la direzione della deformazione applicata. Questo permette alle catene di PLA di riorganizzarsi meglio sotto sforzo, con uno strain hardening più evidente rispetto le altre composizioni (*Figura 3.4.11*).

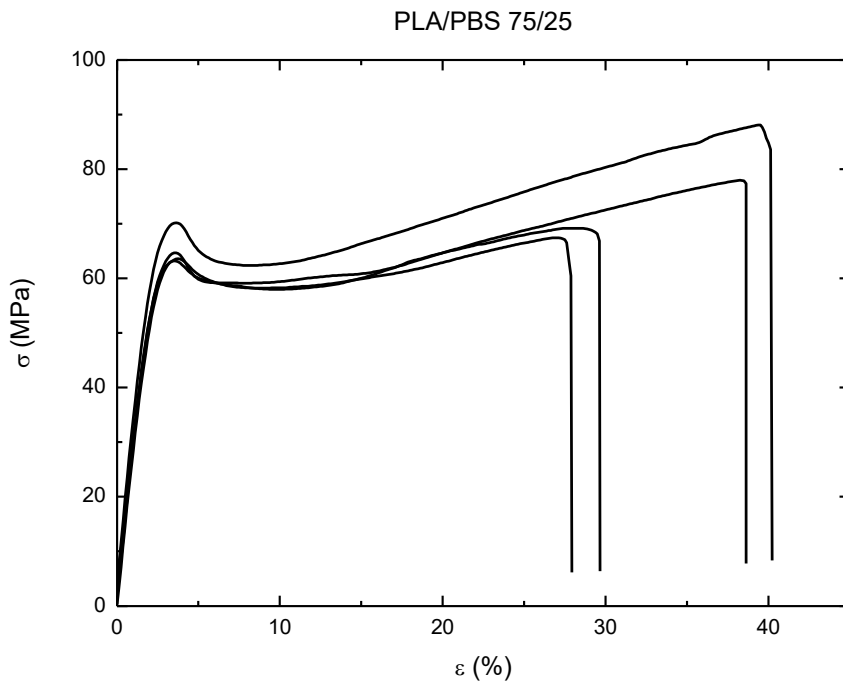


Figura 3.4.7 Curve σ - ϵ relative al blend PLA/PBS con composizione 75/25

Le curve di trazione del blend PLA/PBS 80/20 evidenziano un comportamento più duttile rispetto alla composizione 75/25. Dopo una fase elastica iniziale il materiale raggiunge un picco di snervamento ben definito, oltre il quale la deformazione plastica si manifesta in modo irregolare, inoltre, sebbene sia presente un certo indurimento per orientazione, l'effetto è meno pronunciato rispetto al blend con una maggiore frazione di PBS. Questi fenomeni potrebbero essere attribuiti alla ridotta quantità di PBS, che limita la capacità del materiale di dissipare energia e di riorganizzarsi sotto sforzo, rendendo il flusso plastico meno uniforme.

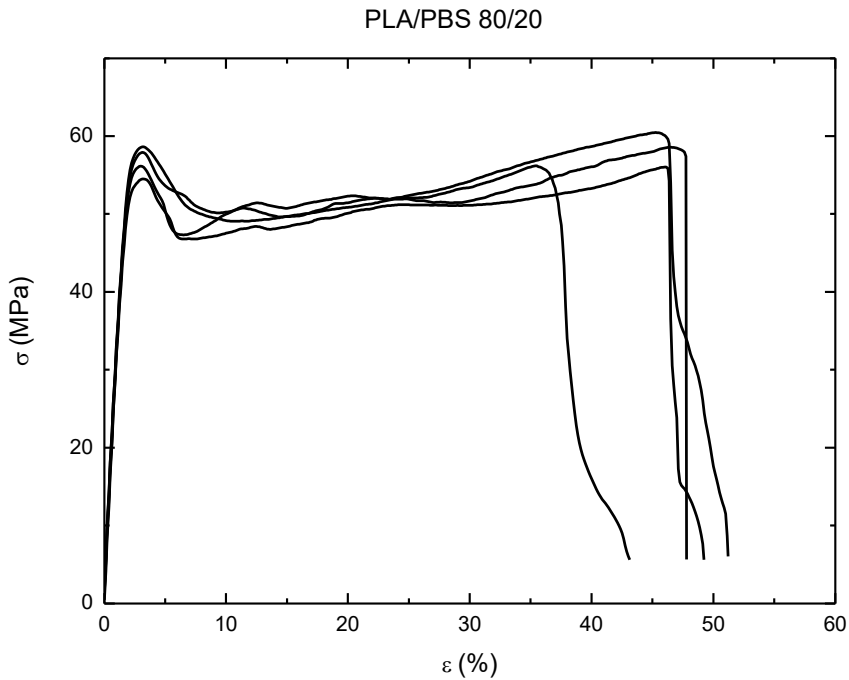


Figura 3.21.8 Curve σ - ε relative al blend PLA/PBS con composizione 80/20

Le curve di trazione del blend PLA/PBS 85/15 mostrano un comportamento meccanico simile alla composizione 75/25 ma con uno strain hardening meno marcato. La rigidezza risulta maggiore rispetto le due composizioni descritte mentre l'allungamento a rottura non subisce variazioni significative. Complessivamente, la composizione 85/15 sembrerebbe confermare che la riduzione del PBS penalizza la capacità del blend di sostenere deformazioni elevate, aumentandone la fragilità complessiva.

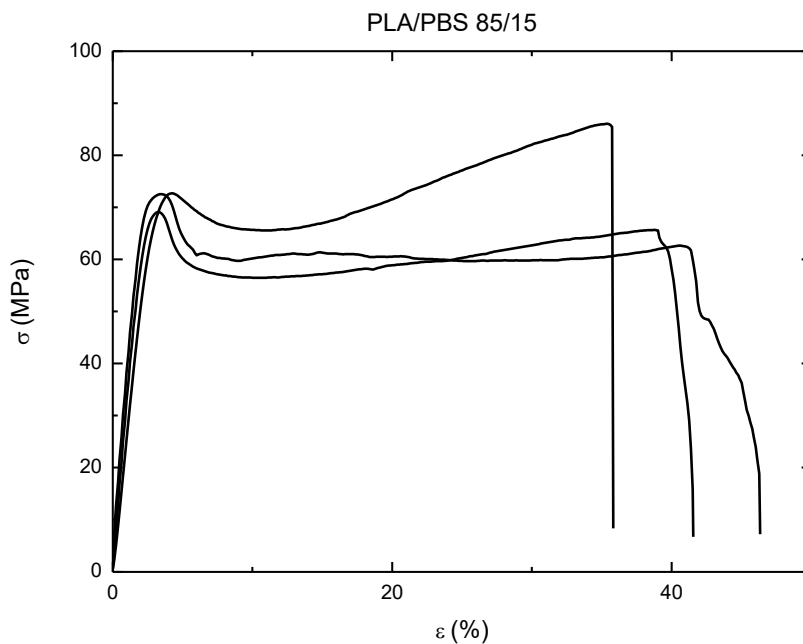


Figura 3.4.9 Curve σ - ε relative al blend PLA/PBS con composizione 85/15

La composizione 90/10 mostra un comportamento meccanico atipico rispetto alle formulazioni precedenti, evidenziando un allungamento a rottura estremamente elevato, con valori che raggiungono il 140%. Tale risultato si ottiene indipendentemente dalla preparazione del provino come riportato in *Figura 3.4.10*. La risposta meccanica del blend PLA/PBS 90/10 è caratterizzata da una riduzione della rigidità e dello sforzo di snervamento, come riportato in *Tabella 17*, inoltre mostra una transizione elastoplastica poco lineare, caratterizzata da cali improvvisi dello sforzo seguiti da un plateau plastico esteso e relativamente piatto fino a rottura. Rispetto alle altre composizioni, il tratto plastico appare particolarmente instabile, suggerendo una ridotta omogeneità nella distribuzione delle sollecitazioni all'interno della matrice polimerica. Per una comprensione maggiore del comportamento di questo blend, è stata condotta un'analisi dello spettro di rilassamento, al fine di correlare le caratteristiche strutturali con le risposte meccaniche, (Figura 3.4.6).

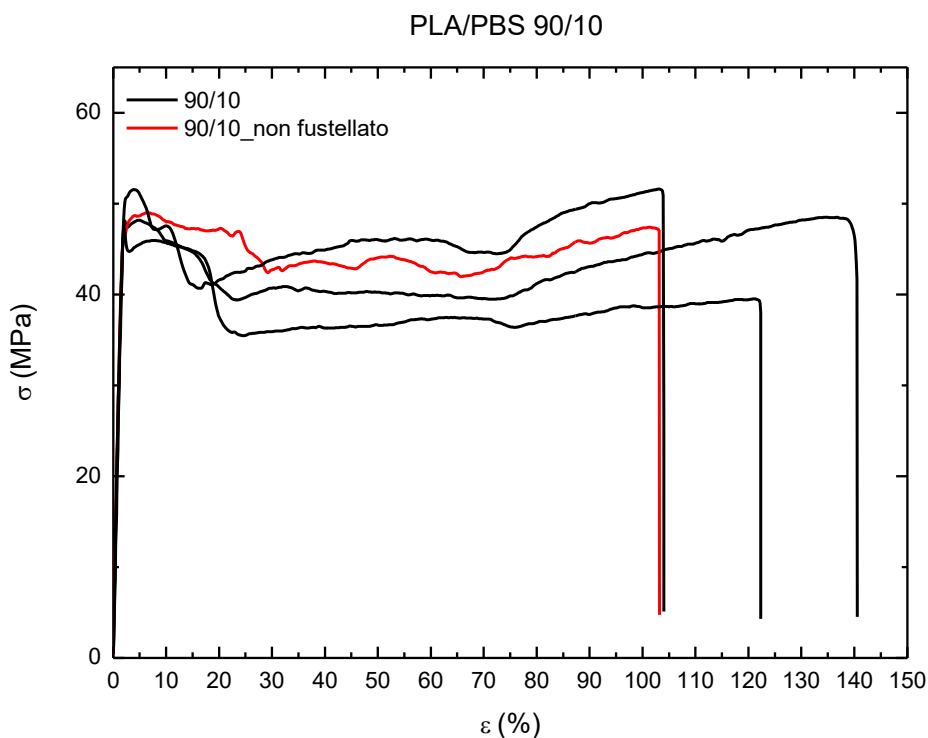


Figura 3.4.10 Curve σ - ϵ relative al blend PLA/PBS con composizione 90/10, in rosso viene riportata la curva per il campione non soggetto alla fustellatura

COMPOSIZIONE	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_r (%)
PLA/PBS_75/25	3043±171	65,4 ± 3.25	33,72±6,16
PLA/PBS_80/20	3337±60	56,8±1,85	36,85±16,11
PLA/PBS_85/15	3253±428	71,43±2,04	38,46±2,74
PLA/PBS_90/10	2963±51	48,99±1,58	116,42±14,51
PLA	6322±215	45,47	2,75±1,25

Tabella 26

In *Figura 3.4.12*, sono confrontate le risposte meccaniche delle diverse composizioni, selezionando i campioni con il massimo allungamento a rottura in modo da rappresentare il limite prestazionale di ciascun blend e dimostrare fino a che punto il materiale può deformarsi in quella specifica formulazione.

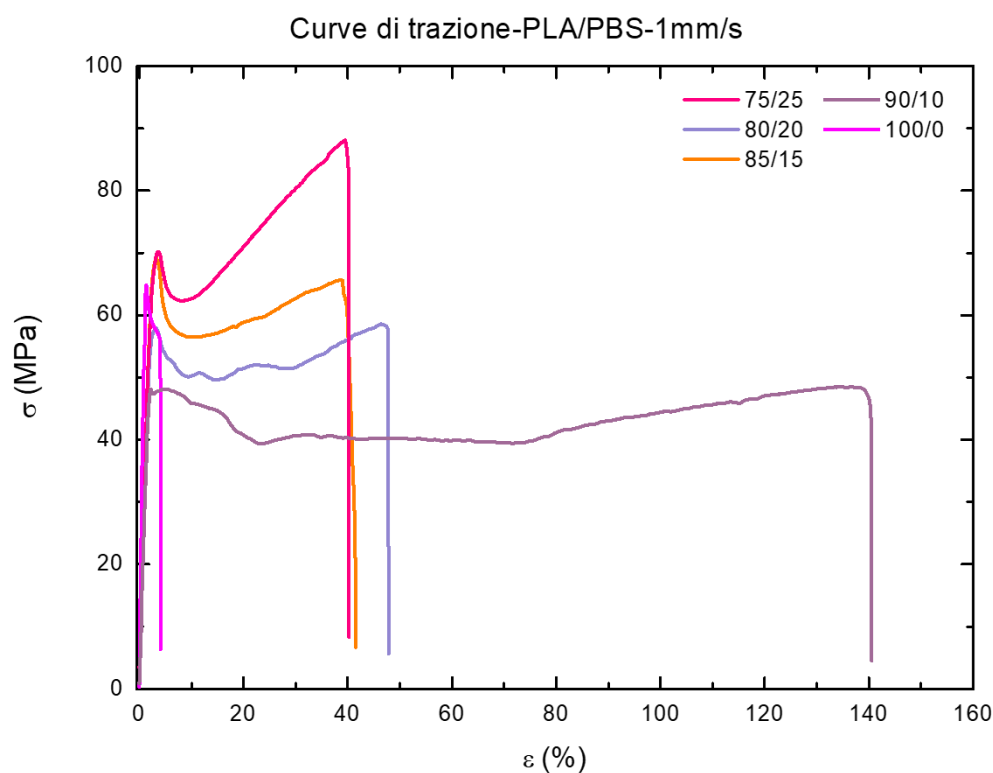


Figura 3.4.11 Curve σ - ϵ comparative delle composizioni del blend PLA/PBS

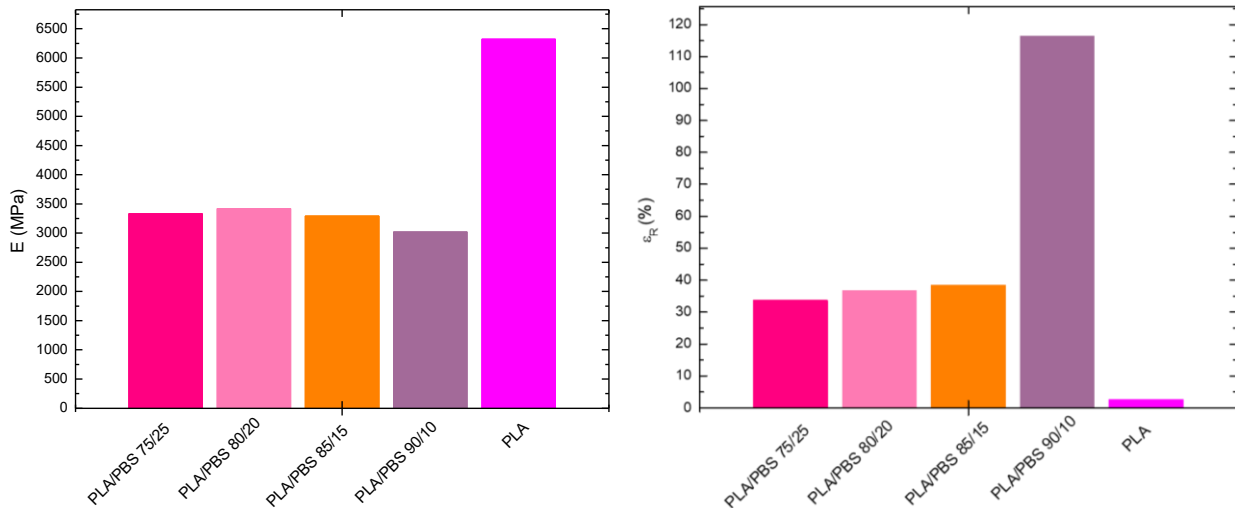


Figura 3.4.12 Istogrammi relativi ai moduli elastici (a sinistra) e agli allungamenti a rottura (a destra) dei blend PLA/PBS

3.5 PLA/PHBH

Il blend PLA/PHBH è costituito esclusivamente da fasi rigide e, in questo studio, è stato analizzato nelle composizioni 70/30 e 85/15, considerando anche l'effetto dell'aggiunta dell'1% di *Synperonic* nella miscela con il 30% di PHBH. Questo sistema ha suscitato un crescente interesse nella letteratura scientifica per il suo potenziale utilizzo come bioplastica sostenibile, con particolare attenzione alla miscibilità, compatibilità e proprietà meccaniche. È stato ampiamente dimostrato che il PLA e il PHBH non sono miscibili e mostrano una scarsa interazione per cui il blend che ne risulta è solitamente additivato con compatibilizzanti di diversa natura al fine di ottenere un blend con caratteristiche meccaniche significative [45,46].

In Figura 3.5.1 sono riportate le curve DSC relative al primo riscaldamento (a) e al raffreddamento (b) delle due formulazioni considerate, confrontate con le curve dei film delle fasi pure. L'analisi termica evidenzia che il blend 85/15 presenta un unico picco endotermico associato alla fusione e alla transizione vetrosa del PLA, senza mostrare alcun picco di cristallizzazione, in accordo con la natura amorfa della fase matrice. Dato che le temperature di fusione del PHBH e del PLA sono molto simili, l'entalpia di fusione può essere utilizzato come indicatore qualitativo dell'interazione tra le due fasi. L'incremento della frazione di PHBH nel sistema determina infatti un aumento dell'entalpia di fusione, che si avvicina progressivamente a quella del PHBH puro, suggerendo la presenza simultanea di domini cristallini di entrambe le fasi. Tuttavia, l'entalpia di fusione è intermedia tra il PHBH e il PLA, e considerando anche l'assenza nel blend di picchi di cristallizzazione, è possibile ipotizzare che il PLA inibisca la cristallizzazione del PHBH. Inoltre, all'aumentare della frazione di PHBH, il

picco di ricristallizzazione del PLA si sposta progressivamente verso temperature inferiori e diventa molto meno netto, fino a risultare completamente assente nella composizione 70/30. Questo comportamento può essere attribuito alla presenza delle particelle di PHBH, che ostacolano la mobilità delle macromolecole di PLA e ne limitano la capacità di riorganizzarsi in strutture cristalline. Nel blend 70/30 si osserva, inoltre, la comparsa di un ulteriore picco esotermico, che può essere interpretato come il risultato della sovrapposizione delle transizioni vetrose delle due fasi e della ricristallizzazione del PLA, evidenziando la reciproca interferenza tra le due componenti. I valori di riferimento per l'analisi termica sono riportati in *Tabella 27*.

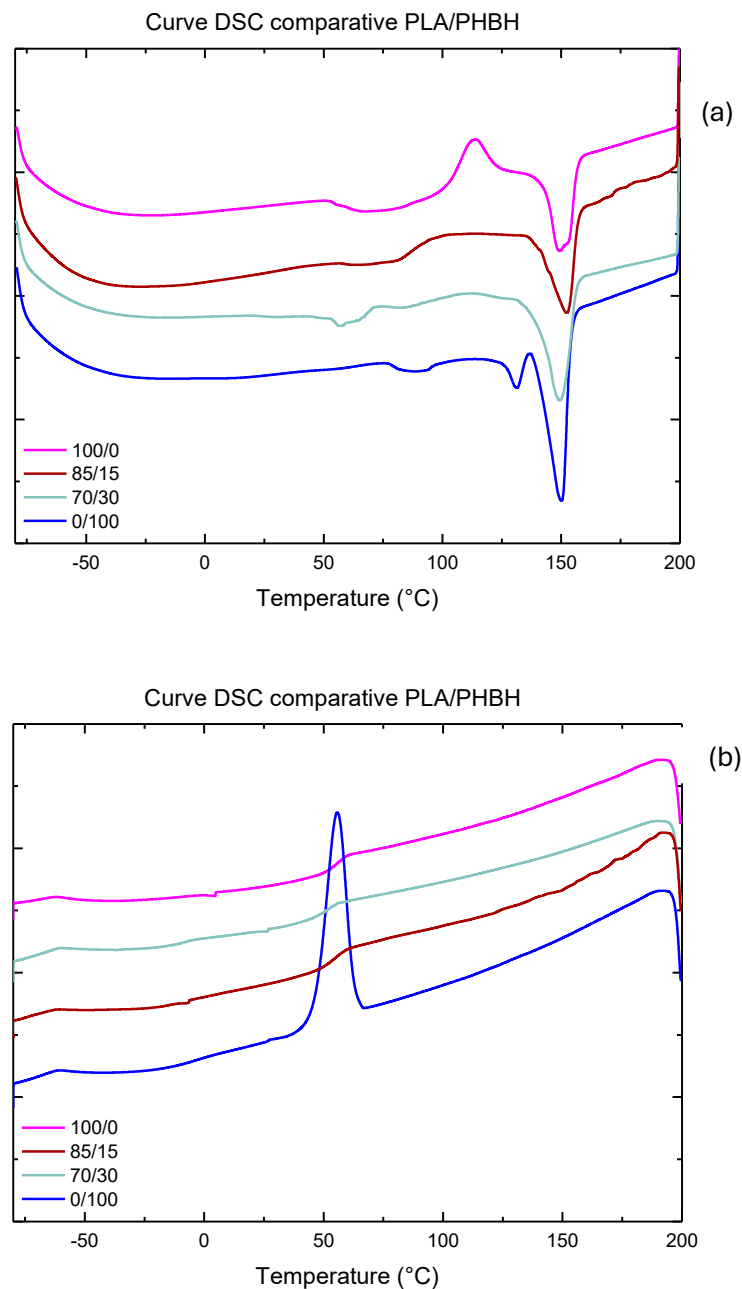
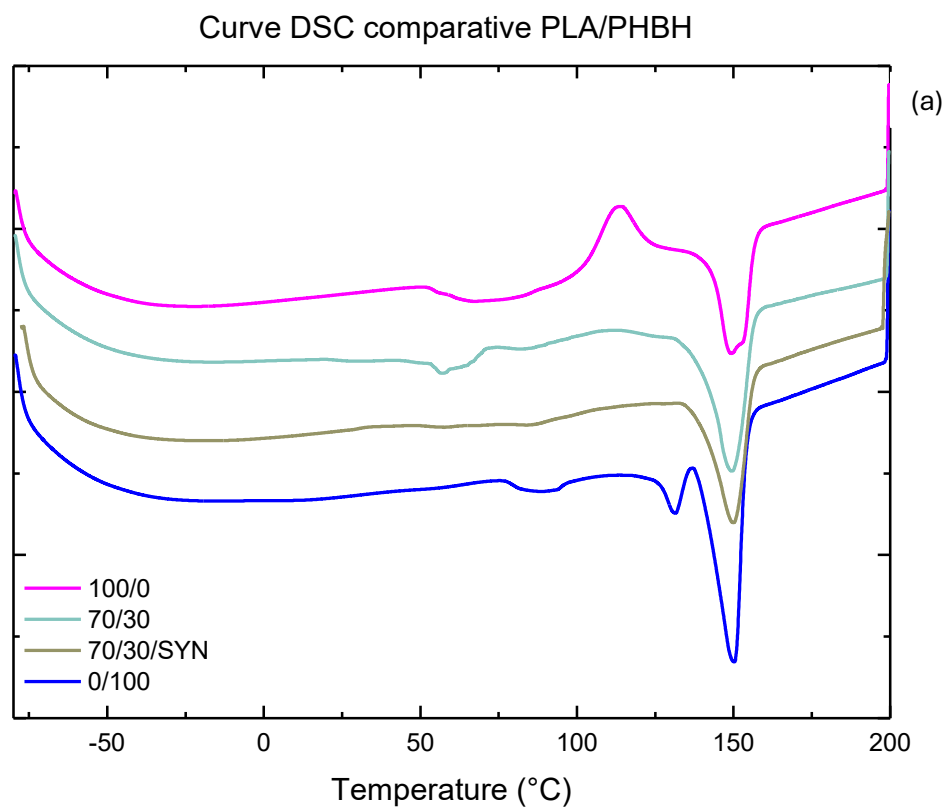


Figura 3.5.1 Curve DSC di first heating del PLA/PHBH nelle composizioni 70/30 e 85/15 (a); curve di colling relativo agli stessi blend (b). Viene fatto il confronto con le curve DSC di PLA e PHBH filmati

In Figura 3.5.2 sono riportate le curve DSC relative al riscaldamento (a) e al raffreddamento (b) per il blend PLA/PHBH nella composizione 70/30, sia in forma pura che con l'aggiunta dell'1% di Synperonic, confrontate con le curve DSC dei film delle fasi pure. L'analisi termica evidenzia come la cristallizzazione del PHBH risulti significativamente inibita dalla presenza del PLA, come dimostrato dall'assenza di un picco esotermico durante il raffreddamento nei blend analizzati. Esaminando il primo riscaldamento, il blend compatibilizzato non mostra alcun fenomeno termico nel range 30-60°C, a differenza del blend non caricato. Ciò suggerisce che la temperatura di transizione vetrosa sia influenzata dalla presenza di Synperonic, indicando una modifica nelle interazioni tra le fasi. I picchi di fusione si manifestano a temperature pressoché coincidenti tra le due formulazioni, mentre l'entalpia di fusione risulta maggiore nel blend privo di compatibilizzante. Questo comportamento suggerisce che il Synperonic favorisca una maggiore interazione tra le due fasi, influenzando l'organizzazione strutturale del sistema e alterandone le proprietà termiche.



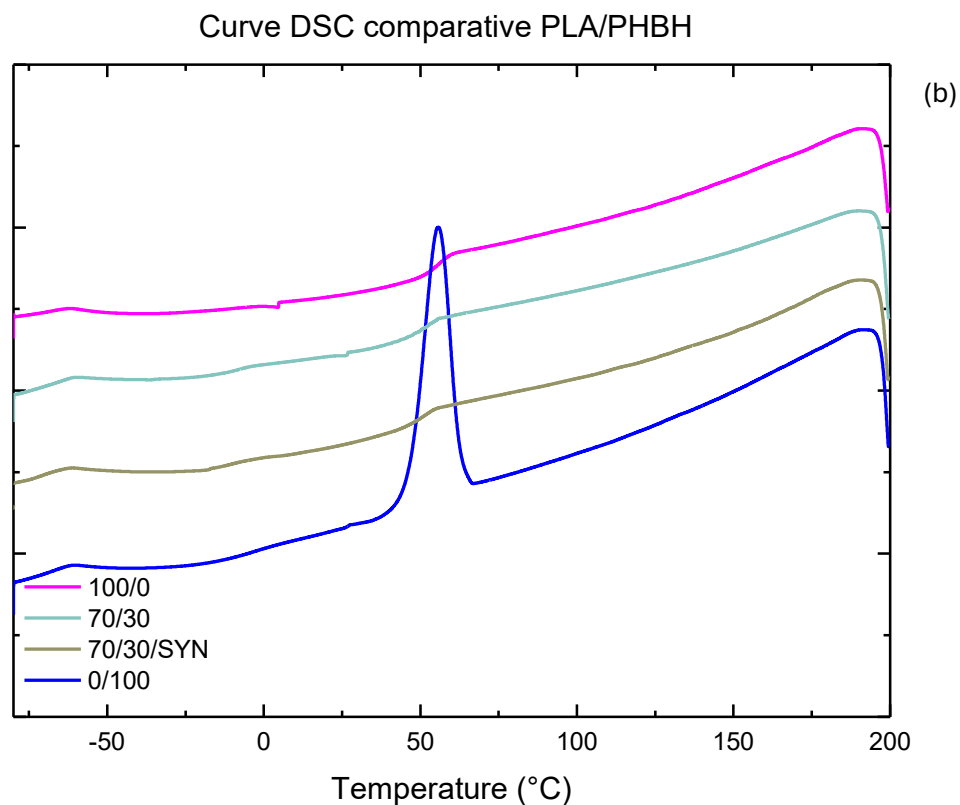


Figura 3.5.22 Curve DSC di first heating del PLA/PHBH semplice e caricato con l'1% con Synperonic (a); curve di colling relativo agli stessi blend (b). Viene fatto il confronto con le curve DSC di PLA e PHBH filmati

PLA/PHBH	100/0	85/15	70/30	70/30/SYN	0/100	
T _m	149	152	149	150	131 ; 150	°C
T _g	59	-	55	-	79.8	°C
T _c	-	-	-	-	55	°C
T _{cc}	113	-	-	-	-	°C
ΔH _m	22.6	25.9	40.8	29.3	51.8	J/g
ΔH _{cc}	19.3	-	-	-	-	J/g
χ (PLA)	3.5	27	43	31	-	(%)
χ (PHBH)	-	17	28	20	35	(%)

Tabella 27

L'analisi delle proprietà reologiche del blend PLA/PHBH, riportata in *Figura 3.5.3*, evidenzia come la viscosità sia fortemente influenzata dalla composizione della miscela. In particolare, per la composizione 85/15, la viscosità a zero shear è molto prossima a quella del PLA puro, mentre il

comportamento di yield stress, caratteristico del PHBH impiegato, risulta meno marcato rispetto alle altre formulazioni, come confermato dai valori riportati in *Tabella 28*. Con l'aumento della percentuale di PHBH, si osserva una riduzione della viscosità a zero shear e un incremento della deviazione dal comportamento newtoniano alle basse frequenze, indicando una maggiore influenza della fase dispersa sulla risposta reologica del sistema. L'effetto del *Synperonic* come compatibilizzante non sembra alterare significativamente il profilo reologico del blend PLA/PHBH 70/30, poiché le curve di viscosità del sistema compatibilizzato e di quello non caricato risultano pressoché sovrapponibili. Tale comportamento suggerisce che l'aggiunta dell'1% di *Synperonic* non modifichi in modo rilevante le interazioni tra le catene polimeriche nel fuso, almeno per quanto riguarda la risposta viscoelastica globale del sistema.

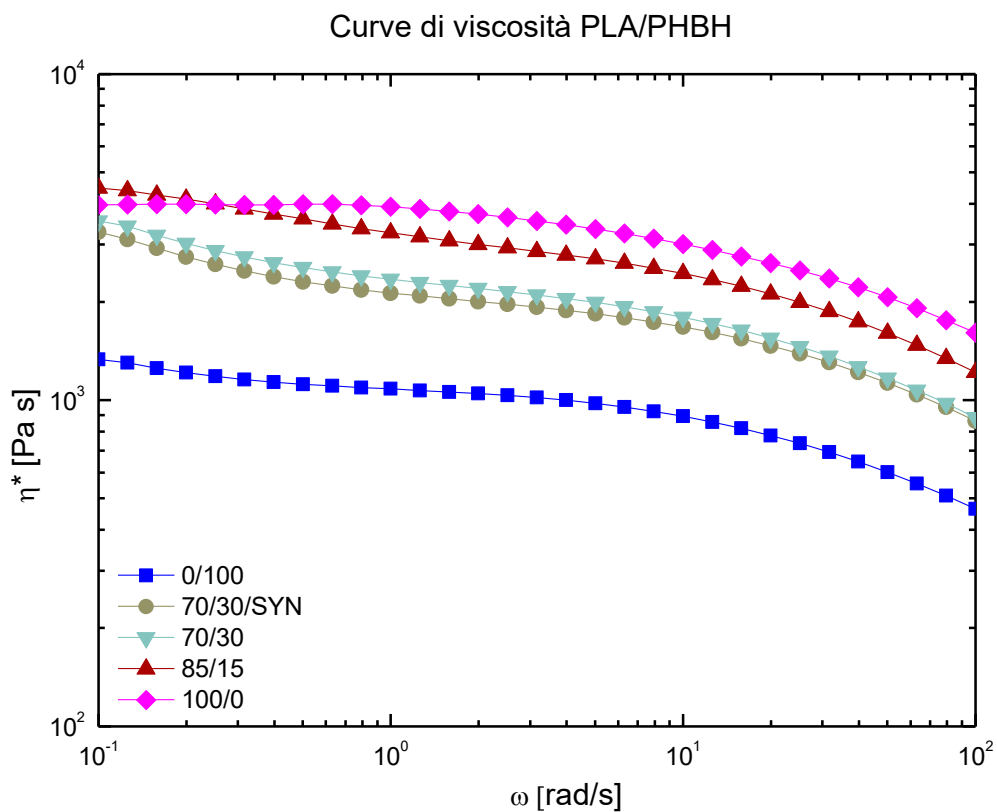


Figura 3.5.3 Curve di viscosità relative ai blend PLA/PHBH confrontate con i film ricavati dagli omopolimeri PLA e PHBH

COMPOSTO	η_0	T (°C)	FREQUENCY (rad/s)	STRAIN (%)
100/0	4068.31	180	100-0.1rad/s	10
70/30	2273.35	180	0.1-100rad/s	10
70/30/SYN	2045.73	180	0.1-100rad/s	10
85/15	3259.09	180	0.1-100rad/s	10
0/100	1244.87	160	0.1-100rad/s	10

Tabella 28

L'analisi del modulo elastico G' , riportata in *Figura 3.5.4*, evidenzia un comportamento distintivo tra le diverse composizioni del blend PLA/PHBH. In particolare, nella regione a basse frequenze, tutte le miscele (indipendentemente dalla composizione) mostrano valori del modulo elastico maggiori rispetto a quelli di entrambi i componenti, indicando la presenza di interfacce di separazione fra le due fasi polimeriche che generano un contributo di over-elasticità.

Inoltre, guardando alle differenze fra le diverse miscele, per la formulazione 85/15, si osserva una riduzione di G' alle basse frequenze e un andamento monotono rispetto alle altre composizioni, le quali risultano invece sovrapponibili. Questa diminuzione del modulo elastico potrebbe essere attribuita a una più scarsa dispersione della fase dispersa. Quest'ultima, a sua volta, potrebbe essere conseguenza di fenomeni di coalescenza che riducono la superficie specifica tra le fasi e, di conseguenza, il contributo dell'interfaccia alla risposta meccanica del materiale. Diversamente, nelle composizioni con una percentuale di PHBH più elevata, il comportamento reologico è quello tipico dei blend immiscibili, caratterizzato da un lieve incremento del modulo elastico alle basse frequenze. Questo effetto può essere attribuito ad una migliore dispersione della fase dispersa.

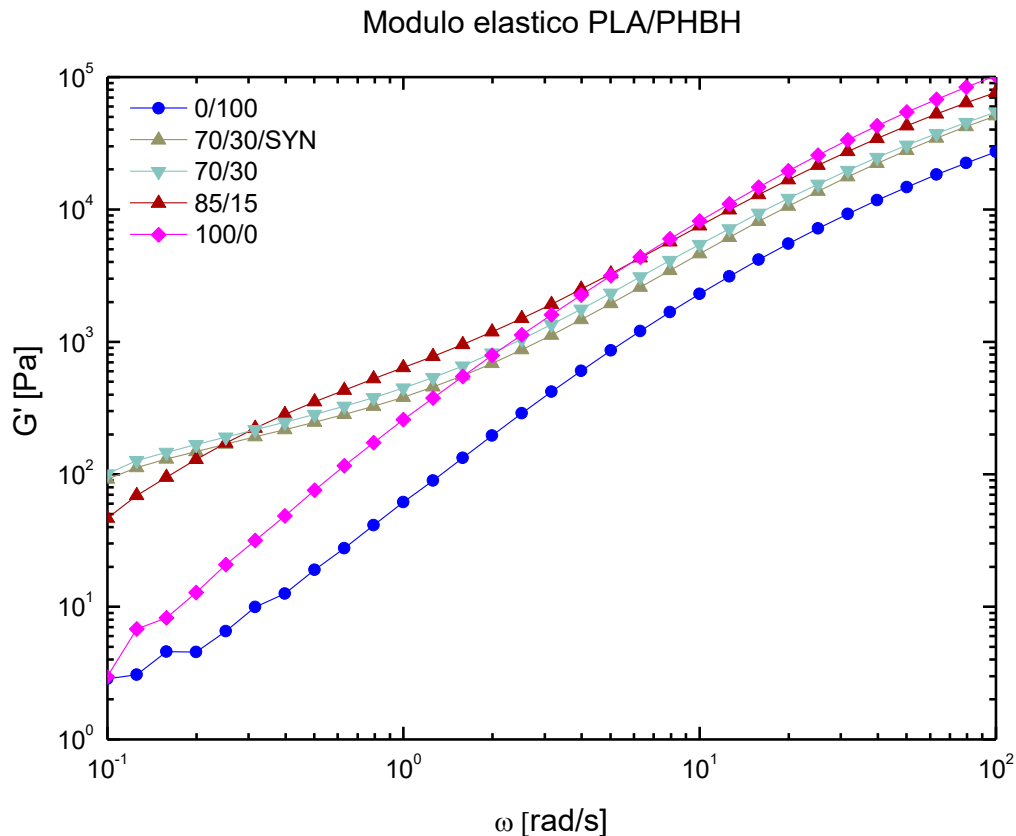


Figura 3.5.4 Curve reologiche relative al modulo elastico G' dei ben PA/PHBH confrontati con i film di PLA e PHBH

L'analisi delle curve di viscosità rivela un comportamento inatteso, poiché l'introduzione del compatibilizzante non determina variazioni significative rispetto al blend non compatibilizzato. Questo risultato appare particolarmente interessante, in quanto era previsto un effetto del compatibilizzante sulla dispersione della fase secondaria più pronunciato, che avrebbe potuto portare ad un incremento dell'interfaccia tra le due fasi e una conseguente modifica delle proprietà reologiche del sistema. Si è approfondito il comportamento del sistema esaminando lo spettro dei tempi di rilassamento dei blend PLA/PHBH 70/30 e 70/30 con aggiunta di Synperonic, come riportato in Figura 3.5.5. Entrambe le formulazioni presentano due distinti picchi di rilassamento, riconducibili a due popolazioni di specie dinamiche con differenti modalità di rilassamento. Il primo picco, associato ai tempi di rilassamento più brevi, è attribuibile alla matrice, mentre il secondo, caratterizzato da tempi di rilassamento più lunghi, è rappresentativo delle inclusioni di fase dispersa. La presenza di due distinti massimi suggerisce che il sistema presenti una struttura non co-continua, in caso contrario infatti non si osserverebbero tempi di rilassamento specifici [44].

Un aspetto rilevante che emerge dal confronto è che nel blend 70/30 non compatibilizzato, il secondo picco, associato alla fase dispersa, risulta meno intenso e localizzato a tempi più bassi rispetto a quanto osservato nel sistema contenente Synperonic. Questo fenomeno suggerisce che l'aggiunta del compatibilizzante non favorisca un miglioramento della dispersione della fase minoritaria, bensì induca la formazione di particelle di dimensioni maggiori, caratterizzate da un rilassamento più lento. Questo comportamento implica che il Synperonic promuova fenomeni di coalescenza o impedisca fenomeni di rottura delle particelle di fase dispersa: in ogni caso le analisi suggeriscono che nel blend non compatibilizzato la fase dispersa si presenta sotto forma di particelle più piccole, con un rilassamento più rapido. Pertanto, l'effetto del *Synperonic* non si traduce in una maggiore stabilità della fase dispersa, ma sembra alterare il bilanciamento della morfologia del sistema che potrebbe avere implicazioni dirette sulle proprietà meccaniche e reologiche del materiale, influenzando la sua risposta agli stress applicati.

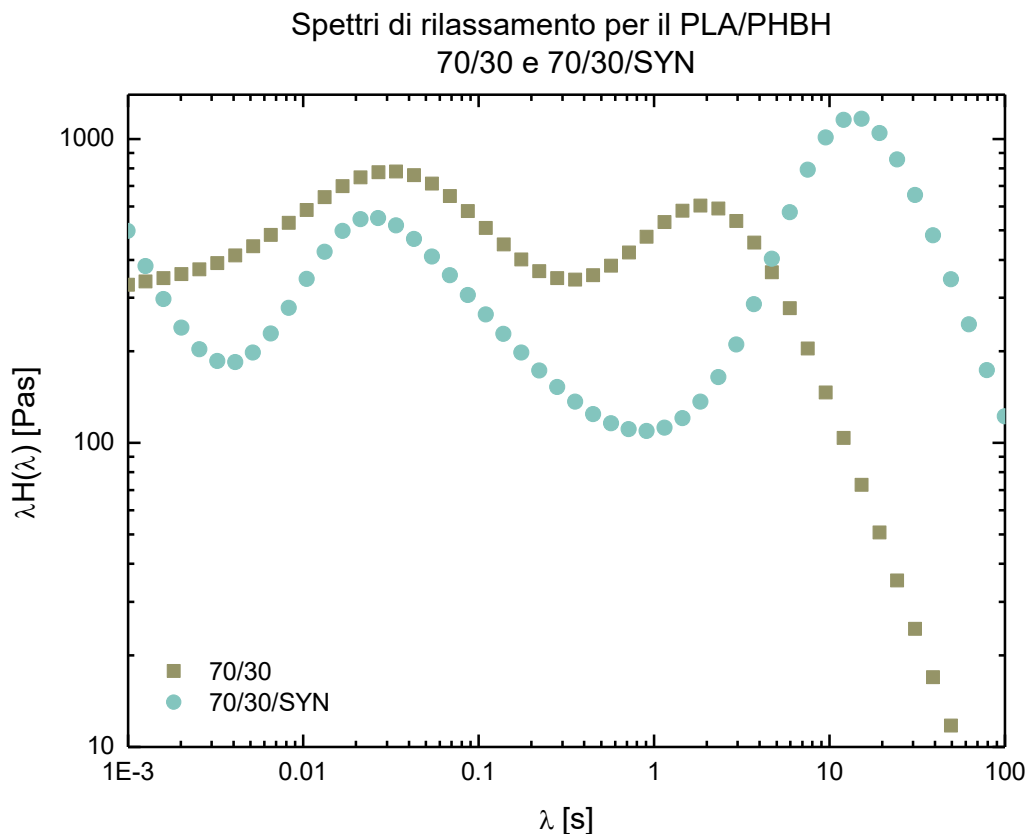


Figura 3.5.5 Spettro dei tempi di rilassamento per il blend PLA/PHBH analizzando l'effetto del compatibilizzante

I risultati delle prove meccaniche sui blend PLA/PHBH sono riportati in *Figura 3.5.6 (a, b)*, mentre i parametri di modulo elastico, sforzo di snervamento e allungamento a rottura sono riassunti in Tabella 29. L'analisi delle curve di deformazione evidenzia un comportamento meccanico significativamente differente rispetto ai polimeri puri, i quali presentano un'elevata rigidità e un allungamento a rottura limitato, tipicamente dell'ordine di pochi punti percentuali.

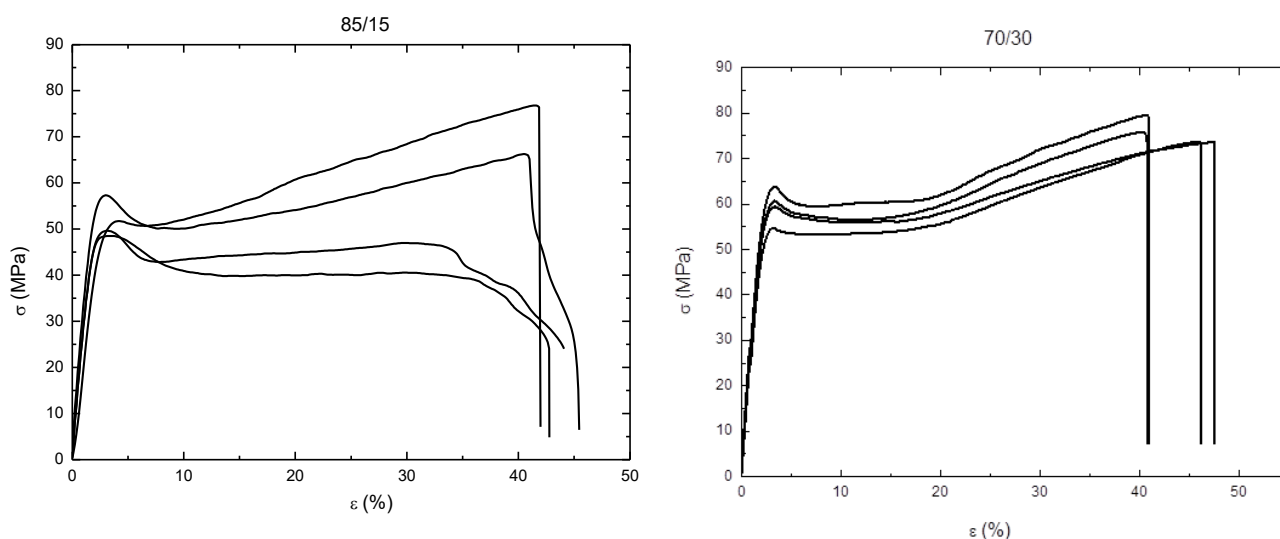


Figura 3.5.6 Curve di trazione per il blend 85/15 (sulla sinistra) e 70/30 (sulla destra)

Dal confronto grafico in Figura 3.5.7 emerge che le miscele 85/15 e 70/30 mostrano un incremento sostanziale dell'allungamento a rottura rispetto le fasi pure. In particolare, la composizione 70/30 presenta una rigidità intermedia tra le due fasi e una resistenza allo snervamento superiore rispetto al blend 85/15, risultando simile a quella del PLA. Inoltre, alle alte deformazioni, il blend PLA/PHBH 70/30 manifesta un marcato effetto di strain hardening, suggerendo una maggiore capacità di assorbire energia prima della frattura.

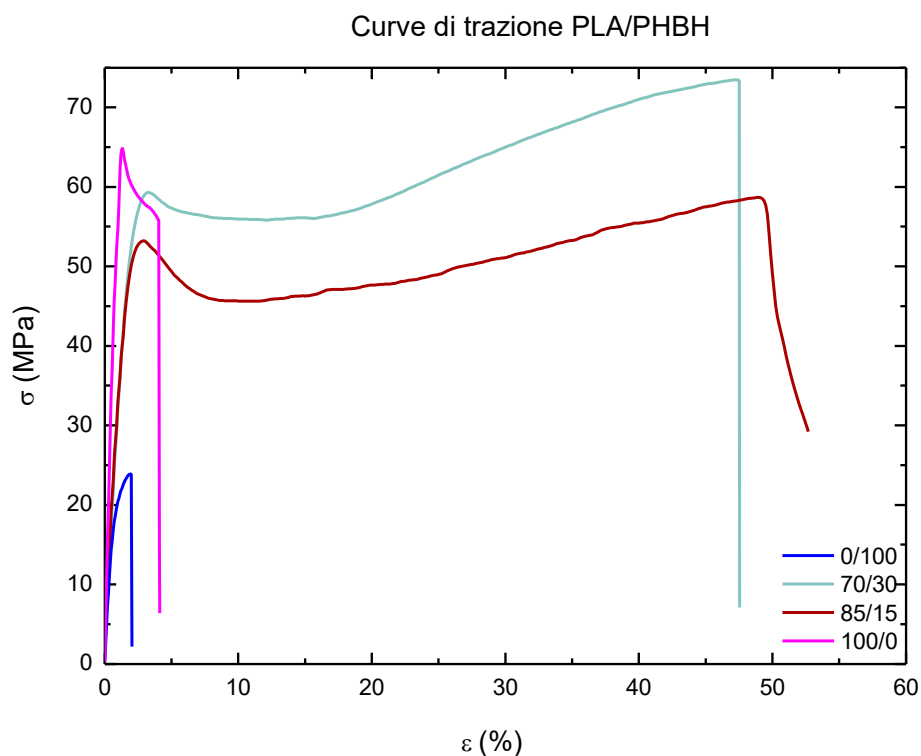


Figura 3.5.7 Confronto tra le curve stress-deformazione dei film ricavati dai blend 70/30 e 85/15 e dalle fasi pure PLA e PHBH

Il confronto tra i blend compatibilizzati e non compatibilizzati mostra che il sistema compatibilizzato presenta una rigidità maggiore, pur evidenziando valori di deformazione comparabili a quelli del blend non compatibilizzato. Questo comportamento del blend 70/30 supporta l'ipotesi di un'interazione sinergica tra le due fasi fragili, indotta dalla morfologia ottenuta dalla lavorazione che induce, come anche confermato dallo spettro dei tempi di rilassamento tra il blend filmato e il blend non sottoposto invece a flusso elongazionale (Figura 3.5.8), un miglioramento significativo nella dispersione della fase dispersa traducendosi così in una risposta meccanica del sistema inaspettata, come riportato in Figura 3.5.9 e negli istogrammi in *Figura 3.5.10*, (i valori vengono riportati in *Tabella 29*). Tale ipotesi è stata ulteriormente validata dal confronto tra il campione filmato e un campione dello stesso blend ottenuto mediante stampaggio a compressione. Come mostrato in *Figura 3.5.11*, la marcata differenza nelle proprietà meccaniche tra i due campioni dimostra che il flusso elongazionale modifica l'organizzazione strutturale del materiale inducendo una risposta meccanica che si discosta in modo significativo da quella prevedibile sulla base delle proprietà delle singole fasi. Questo comportamento anomalo suggerisce che le proprietà finali del blend non siano semplicemente una combinazione delle caratteristiche delle matrici, ma derivino da un effetto sinergico che amplifica le prestazioni meccaniche del sistema.

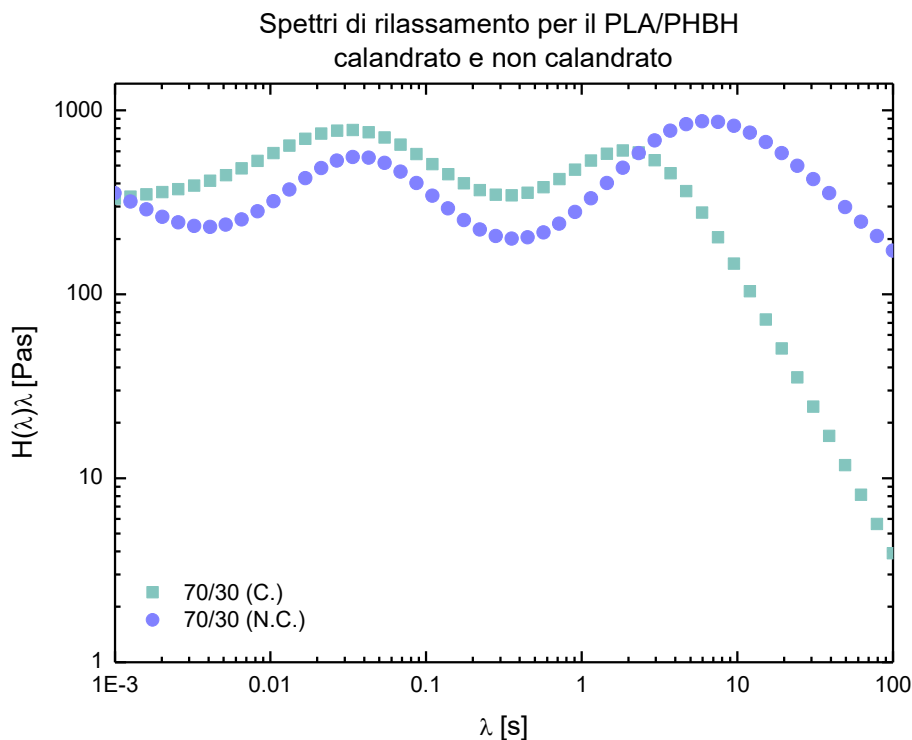


Figura 23.5.8 Spettro dei tempi di rilassamento del blend 70/30 soggetto a calandrate e dello stesso blend non soggetto a sforzi elongazionali di alcun tipo

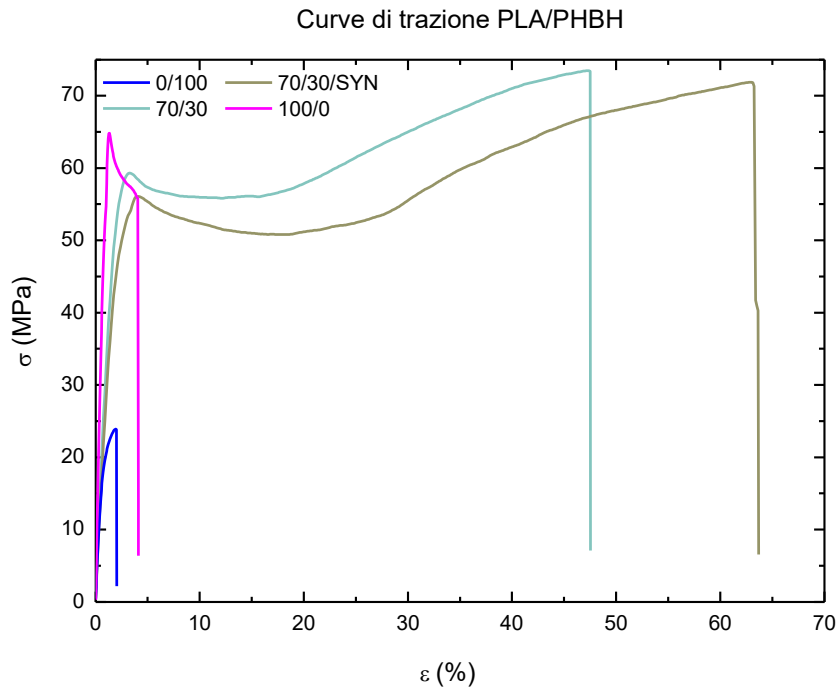


Figura 3.5.9 Confronto tra le curve di trazione del blend PLA/PHBH per analizzare l'effetto del compatibilizzante sulle proprietà meccaniche del sistema

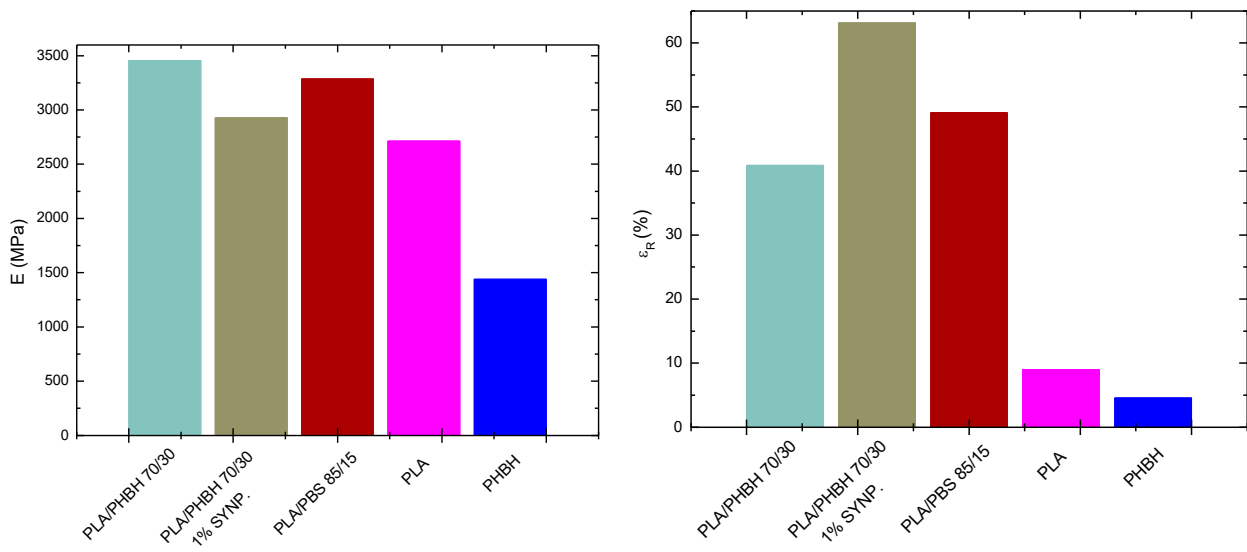


Figura 3.5.10 Istogrammi relativi al modulo di Young (E) e alla deformazione a rottura dei blend PLA/PHBH e alle fasi PLA e PHBH relativi

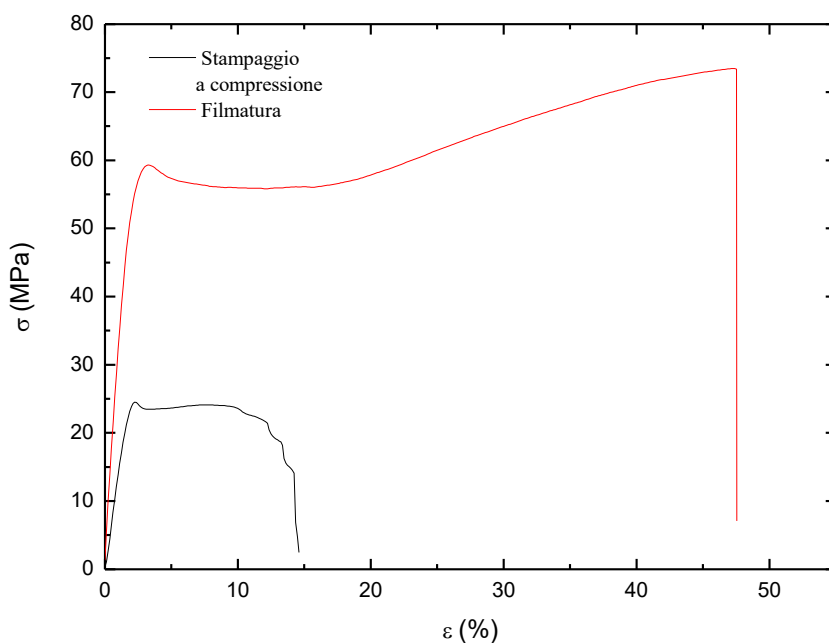


Figura 3.5.11 Curve di trazione per il sistema PLA/PHBH 70/30 stampato a compressione e filmato evidenziando la netta differenza ottenuta dalla lavorazione di filmatura

Infine, un ulteriore confronto tra le proprietà meccaniche, ottenute tramite due metodi di prova differenti e illustrato in *Figura 3.5.12*, ha evidenziato l'effetto della velocità di deformazione sulla risposta del materiale. In particolare, utilizzando una velocità costante di 1 mm/s e confrontandola con un regime variabile, in cui la velocità di deformazione passa da 1 a 10 mm/s all'1% di deformazione, si osserva un miglioramento delle prestazioni meccaniche, in particolare per quanto riguarda l'allungamento a rottura. Questo fenomeno può essere attribuito alla maggiore possibilità di riorganizzazione delle fasi a basse velocità di deformazione, che favorisce probabilmente la coalescenza sia tra le fasi del blend che tra le particelle di copolimero aggiunto. Al contrario, a velocità di deformazione più elevate, il Synperonic si localizza più efficacemente all'interfaccia, favorendo un processo di plasticizzazione più pronunciato rispetto a quanto osservato a velocità di deformazione più basse.

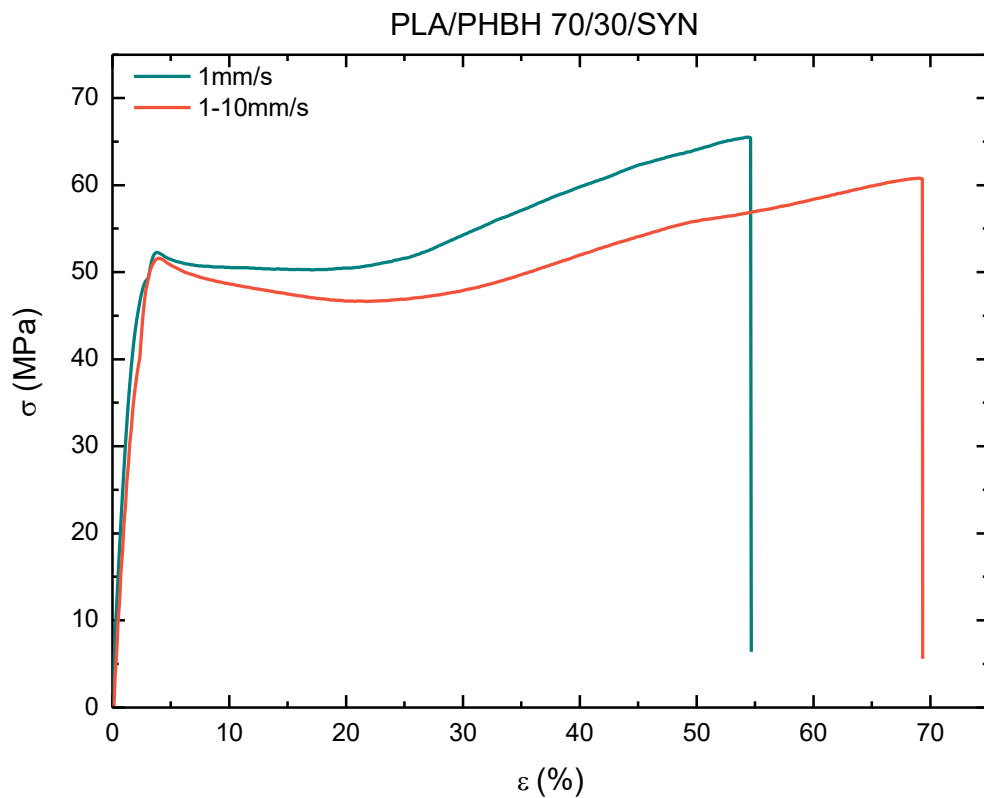


Figura 3.5.12 Confronto tra le curve di trazione del PLA/PHBH 70/30/SYN ottenute tramite i due metodi di prova descritti

	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_r (%)
0/100	1439±41	-	4,55±0,33
70/30	3455±190	63,7±3,63	40,88±2,54
70/30/SYMP.	2927±29	56,09±2,28	63,14±8,71
85/15	3285±160	53,21±3,43	49,13±6,41
100/0	6322±215	45,47	2,75±1,25

Tabella 29

Conclusione

L'inquinamento causato dalla plastica rappresenta una delle principali minacce per l'ecosistema, rendendo necessaria l'adozione di soluzioni innovative per la salvaguardia dell'ambiente. In questa tesi si è posto l'obiettivo di sviluppare nuovi sistemi polimerici di origine biologica e biodegradabili, con proprietà meccaniche utili ad ampliare le loro potenziali applicazioni principalmente nel settore del packaging, particolarmente impattante a livello ambientale.

A tal fine, sono stati progettati quattro sistemi binari combinando fasi rigide, come il PLA e il PHBH, con fasi duttili, quali PBS e PBAT, al fine di migliorare la plasticità delle matrici. In particolare, si è poi studiata la miscela PLA/PHBH per valutare l'interazione tra le due fasi rigide sia allo stato puro sia con l'aggiunta di Synperonic, un copolimero triblocco con funzione di tensioattivo non ionico. Successivamente, si è analizzata la filmabilità di ogni miscela mediante film casting, così da comprendere l'effetto degli sforzi elongazionali sulla morfologia e sulle proprietà meccaniche.

Le formulazioni ottenute sono state caratterizzate attraverso analisi calorimetriche (DSC), reologiche e meccaniche e successivamente confrontate con i rispettivi campioni non filmati, in modo da distinguere l'influenza della fase dispersa da quella del processo di lavorazione. I risultati hanno evidenziato che il blend PLA/PBAT nella composizione 85/15 presentava difficoltà di filmatura, con una finitura superficiale non ottimale e proprietà meccaniche inferiori rispetto alla matrice di partenza. Analogamente, il PHBH, quando miscelato con il PBS nella composizione 85/15, ha mostrato eccessiva fragilità e una superficie disomogenea, mentre un miglioramento significativo è stato osservato sostituendo il PBS con il PBAT mantenendo la stessa proporzione.

Tra le diverse miscele analizzate, il sistema PLA/PBS ha mostrato le proprietà meccaniche e funzionali più promettenti ed è stato quindi caratterizzato in modo più approfondito per composizioni crescenti della fase dispersa (90/10, 85/15, 80/20 e 75/25). I test meccanici hanno rivelato un comportamento inaspettato: al diminuire della percentuale di PBS, le proprietà meccaniche miglioravano, con un picco di allungamento a rottura del 140% per la composizione contenente il 90% di PLA. Un'analisi dettagliata dello spettro dei tempi di rilassamento ha evidenziato una dispersione più omogenea delle particelle di fase dispersa all'interno della matrice, contribuendo a una più efficace plasticizzazione della stessa.

Il blend PLA/PHBH è stato invece esaminato nelle composizioni 85/15 e 70/30, rivelando, in quest'ultimo caso, un'interazione particolarmente efficace tra le due fasi rigide. Ciò ha portato alla formazione di un sistema caratterizzato da una rigidità simile a quella del PLA, ma con una duttilità

insolitamente elevata per entrambi i costituenti, raggiungendo un allungamento a rottura massimo del 41%. Questa particolare risposta meccanica è stata attribuita alla morfologia sviluppata sotto flusso elongazionale, come confermato dal confronto tra le curve di trazione del materiale filmato e quelle di un campione dello stesso blend ottenuto per stampaggio a compressione. L'analisi ha infatti rivelato differenze significative sia in termini di modulo elastico sia di allungamento a rottura. Inoltre, lo spettro dei tempi di rilassamento del PLA/PHBH 70/30, confrontato prima e dopo la calandratura, ha mostrato la comparsa di una nuova popolazione di particelle di fase dispersa con tempi di rilassamento inferiori rispetto al blend non calandrato, suggerendo un effetto di raffinazione della morfologia durante la lavorazione.

L'aggiunta di Synperonic, contrariamente alle aspettative, non ha modificato in modo sostanziale le proprietà meccaniche del sistema, se non per un incremento della plasticizzazione, che ha portato a un aumento dell'allungamento a rottura fino al 63%. Tuttavia, tale effetto è stato accompagnato da una riduzione del modulo elastico e dello sforzo di snervamento, suggerendo che il tensioattivo favorisca la mobilità delle catene polimeriche senza incidere significativamente sulla coesione strutturale del blend.

Nel complesso, i risultati ottenuti dimostrano che l'interazione tra le fasi nei sistemi studiati non segue un semplice comportamento additivo, ma dà origine a proprietà meccaniche non lineari, spesso superiori a quelle attese sulla base delle caratteristiche delle singole matrici. Questo fenomeno, osservato in particolare nei blend PLA/PBS 90/10 e PLA/PHBH 70/30, indica che il flusso elongazionale esercitato durante la lavorazione gioca un ruolo cruciale nel modulare le prestazioni finali del materiale, aprendo prospettive interessanti per l'ottimizzazione di biopolimeri con caratteristiche competitive rispetto alle plastiche di origine fossile.

Bibliografia

- [1] <https://www.nationalgeographic.it/ambiente/2020/01/tutto-quello-che-ce-da-sapere-sull'inquinamento-da-plastica>
- [2] Kanwal, A., Zhang, M., Sharaf, F. et al. Polymer pollution and its solutions with special emphasis on Poly (butylene adipate terephthalate (PBAT)). *Polym. Bull.* 79, 9303–9330 (2022).
- [3] Eraslan, Kerim & Aversa, Clizia & Nofar, M.Reza & Barletta, Massimiliano & Gisario, Annamaria & Salehiyan, Reza & Alkan, Yonca. (2022). Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH): synthesis, properties, and applications - A Review. *European Polymer Journal.* 167.
- [4] Su, Shen & Kopitzky, Rodion & Tolga, Sengül & Kabasci, Stephan. (2019). polymers Review Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review. *Polymers.*
- [5] Stefaniak, K.; Masek, A. Green Copolymers Based on Poly(Lactic Acid)—Short Review. *Materials* 2021, 14, 5254.
- [6] Garlotta, Donald. (2001). A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment.*
- [7] Tripathi, L., Wu, L.-P., Chen, J., & Chen, G.-Q. (2012). Synthesis of Diblock copolymer poly-3-hydroxybutyrate -block-poly-3-hydroxyhexanoate [PHB-b-PHHx] by a β -oxidation weakened *Pseudomonas putida* KT2442. *Microbial Cell Factories*, 11(1), 44.
- [8] Barletta, Massimiliano & Aversa, Clizia & Ayyoob, Muhammad & Gisario, Annamaria & Hamad, Kotiba & Mehrpouya, Mehrshad & VAHABI, HENRI. (2022). Poly(butylene Succinate) (PBS): materials, processing, and industrial applications.
- [9] Rafiqah SA, Khalina A, Harmaen AS, Tawakkal IA, Zaman K, Asim M, Nurrazi MN, Lee CH. A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate). *Polymers (Basel)*. 2021 Apr 29;13(9):1436. doi: 10.3390/polym13091436. PMID: 33946989; PMCID: PMC8125033
- [10] Peñas MI, Pérez-Camargo RA, Hernández R, Müller AJ. A Review on Current Strategies for the Modulation of Thermomechanical, Barrier, and Biodegradation Properties of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Random Copolymers. *Polymers.* 2022.
- [11] Azim, H.; Dekhterman, A.; Jiang, Z.; Gross, R.A. *Candida antarctica* lipase B-catalyzed synthesis of poly(butylene succinate): Shorter chain building blocks also work. *Biomacromolecules* 2006, 7, 3093–3097.
- [12] Di Lorenzo, M. L., Androsch, R., & Righetti, M. C. (2017). Low-temperature crystallization of poly(butylene succinate). *European Polymer Journal*, 94, 384–391.
- [13] Mahata, Denial & Karthikeyan, Sangeetha & Godse, Rahul & Gupta, Virendra. (2021). Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Polyester Synthesis Process and Product Development. *Polymer Science, Series C.* 63.
- [14] Itabana, Blessing & Mohanty, Amar & Dick, Phil & Sain, Mohini & Bali, Atul & Tiessen, Mike & Lim, Loong-Tak & Misra, Manjusri. (2024). Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) – Based Biocomposites: A Comprehensive Review. *Macromolecular Materials and Engineering.* 309. 10.1002/mame.202400179.

- [15] Jiao Jian, Zeng Xiangbin, Huang Xianbo, An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume 3, Issue 1, 2020.
- [16] Patterson, D. (1982), Polymer compatibility with and without a solvent. *Polym Eng Sci*, 22: 64-73.
- [17] Manias, E., Utracki, L.A. (2014). Thermodynamics of Polymer Blends. In: Utracki, L., Wilkie, C. (eds) *Polymer Blends Handbook*. Springer, Dordrecht.
- [18] Ajitha A.R., Sabu Thomas, Chapter 1 - Introduction: Polymer blends, thermodynamics, miscibility, phase separation, and compatibilization, Editor(s): Ajitha A.R., Sabu Thomas, *Compatibilization of Polymer Blends*
- [19] Hsieh, Chia-Wen. (2010). Effect of molecular structure on the viscoelastic properties of cellulose acetate in a ternary system.
- [20] D'Anna, Alessandra (2022), Fully bio-based polymer blends: optimization of processing aspects and influence of compatibilizers. Development of strategies to properties improvement.
- [21] L.A. Utracki; On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. *J. Rheol.* 1 November 1991; 35 (8): 1615–1637.
- [22] García-Masabet V, Santana Pérez O, Cailloux J, Abt T, Sánchez-Soto M, Carrasco F, MasPOCH ML. PLA/PA Bio-Blends: Induced Morphology by Extrusion. *Polymers*. 2020.
- [23] Grace†, h. P. (1982). Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. *Chemical Engineering Communications*, 14(3–6), 225–277.
- [24] I. Fortelný, J. Jůza, B. Dimzowski, Coalescence in quiescent polymer blends with a high content of the dispersed phase, *European Polymer Journal*, Volume 48, Issue 7, 2012.
- [25] Li, Z.-M.; Li, L.-B.; Shen, K.-Z.; Yang, M.-B.; Huang, R. In-situ microfibrillar PET/iPP blend via slit die extrusion, hot stretching, and quenching: Influence of hot stretch ratio on morphology, crystallization, and crystal structure of iPP at a fixed PET concentration. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2004, 42, 4095–4106.
- [26] Lyngaae-Jørgensen, J. (1993). Rheology of polymer blends. In: Folkes, M.J., Hope, P.S. (eds) *Polymer Blends and Alloys*. Springer, Dordrecht.
- [27] Okoroafor, E.U, J.-P. Villemaire, and J.-F. Agassant. “The Viscosity of Immiscible Polymer Blends: Influences of the Interphase and Deformability.” *Polymer (Guilford)* 33.24 (1992): 5264–5271.
- [28] Chandran C. Sarath, Robert A. Shanks, S. Thomas, Chapter 1 - Polymer Blends, Editor(s): Sabu Thomas, Robert Shanks, Sarathchandran Chandrasekharakurup, *Nanostructured Polymer Blends*, William Andrew Publishing, 2014, Pages 1-14,
- [29] L.A. Utracki; On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. *J. Rheol.* 1 November 1991; 35 (8): 1615–1637.

- [30] Carreau, P.J., Bousmina, M., Aji, A. (1994). Rheological Properties of Blends: Facts and Challenges. In: Ghiggino, K.P. (eds) Progress in Pacific Polymer Science 3. Springer, Berlin, Heidelberg.
- [31] Bousmina, M. Rheology of polymer blends: linear model for viscoelastic emulsions. *Rheol. Acta* 38, 73–83 (1999).
- [32] Dean Shi, Guo-Hua Hu, Zhuo Ke, R.K.Y. Li, Jinghua Yin, Relaxation behavior of polymer blends with complex morphologies: Palierne emulsion model for uncompatibilized and compatibilized PP/PA6 blends,
- [33] <https://www.tainstruments.com/applications-notes/mixing-rules-for-complex-polymer-systems/>
- [34] Gramespacher, H., & Meissner, J. (1992). Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. *Journal of Rheology*, 36(6), 1127–1141.
- [35] Fully bio-based polymer blends: optimization of processing aspects and influence of compatibilizers. Development of strategies to properties improvement, Alessandra D'Anna
- [36] <https://msds.crodadirect.com/>
- [37] Signori, Francesca & Coltelli, Maria & Bronco, Simona. (2009). Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polymer Degradation and Stability*. 94. 74-82. 10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.004.
- [38] Volpini, Valentina & Giubilini, Alberto & Corsi, Lorenzo & Nobili, Andrea & Bondioli, Federica. (2022). Characterization of biocompatible scaffolds manufactured by fused filament fabrication of poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyhexanoate). *Royal Society Open Science*. 9. 10.1098/rsos.211485.
- [39] Gu, Shu-Ying et al. “Melt Rheology of Polylactide/Poly(Butylene Adipate- Co-Terephthalate) Blends.” *Carbohydrate polymers* 74.1 (2008): 79–85. Web.
- [40] Jiang L, Morelius E, Zhang J, Wolcott M, Holbery J. 2008 Study of the poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting and melt processing. *J. Compos. Mater.* 42, 2629–2645.
- [41] Zhang, M., Diao, X., Jin, Y., & Weng, Y. (2016). Preparation and characterization of biodegradable blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Journal of Polymer Engineering*, 36(5).
- [42] Casamento, Francesco & D'Anna, Alessandra & Arrigo, Rossella & Frache, Alberto. (2021). Rheological behavior and morphology of poly(lactic acid)/low-density polyethylene blends based on virgin and recycled polymers: Compatibilization with natural surfactants. *Journal of Applied Polymer Science*. 138. 10.1002/app.50590.
- [43] Stachurski, Z.H. “Strength and Deformation of Rigid Polymers: The Stress–Strain Curve in Amorphous PMMA.” *Polymer (Guilford)* 44.19 (2003): 6067–6076. Web.
- [44] D'Anna, Alessandra & Arrigo, Rossella & Frache, Alberto. (2019). PLA/PHB Blends: Biocompatibilizer Effects. *Polymers*. 11. 1416. 10.3390/polym11091416.

[45] Jin, Yujie & Guo, Jing & Cheng, Hongda & Li, Yi & Han, Changyu. (2024). Supertoughened biodegradable poly(L-lactic acid) by multiphase blends system: Crystallization, rheological and mechanical properties. *Thermochimica Acta*. 739. 179810. 10.1016/j.tca.2024.179810.

[46] Andrea Basolo, PLA/PHBH compounding by twin-screw extrusion: simulation-based evaluation of the processing parameters. <http://webthesis.biblio.polito.it/id/eprint/17274>