



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Corso di Laurea Magistrale in  
Ingegneria dei Materiali  
A.a. 2021/2022

# **Sviluppo di materiali per stampa 3D tipo FDM a base di miscele di biopolimeri**

Relatore:  
Prof. Alberto Frache

Candidato:  
Giovanni Cristoforo

Correlatore:  
Prof. Rossella Arrigo

Luglio 2022



# Sommario

Capitolo 1.....	3
1.1 Biopolimeri e miscele di biopolimeri .....	3
1.1.1 Bioplastiche .....	3
1.1.1.1 Polimeri biodegradabili .....	5
1.1.1.2 Polimeri bio-based.....	6
1.1.2 PLA .....	8
1.1.2.1 Sintesi di PLA.....	9
1.1.2.2 Proprietà ed applicazioni di PLA .....	11
1.1.3 PBS .....	12
1.1.3.1 Sintesi di PBS.....	13
1.1.3.2 Proprietà ed applicazioni di PBS.....	14
1.1.4 PHBH .....	16
1.1.4.1 Sintesi di PHBH .....	17
1.1.4.2 Proprietà ed applicazioni di PHBH .....	17
1.1.5 Teoria delle miscele .....	18
1.1.6 Miscele di biopolimeri .....	21
1.1.6.1 Blend a base PLA.....	24
1.1.6.1.1 Blend binari.....	24
1.1.6.1.2 Blend ternari.....	26
1.2 Additive manufacturing.....	27
1.2.1 Stampa 3D tipo FDM .....	28
1.2.2 FDM con biopolimeri .....	30
1.2.3 FDM con blend di biopolimeri a base PLA.....	31
Capitolo 2 – Materiali e metodi.....	34
2.1 Materiali .....	34
2.2 Preparazione di blend e provini.....	34
2.2.1 Essiccatore Piovan .....	35
2.2.2 Estrusore bivate Thermofisher .....	35
2.2.3 Estrusore monovite 3devo .....	37
2.2.4 Stampante 3D .....	39
2.2.5 Pressa a piani caldi.....	43
2.3 Caratterizzazione dei materiali.....	44
2.3.1 Caratterizzazione termica – DSC.....	44

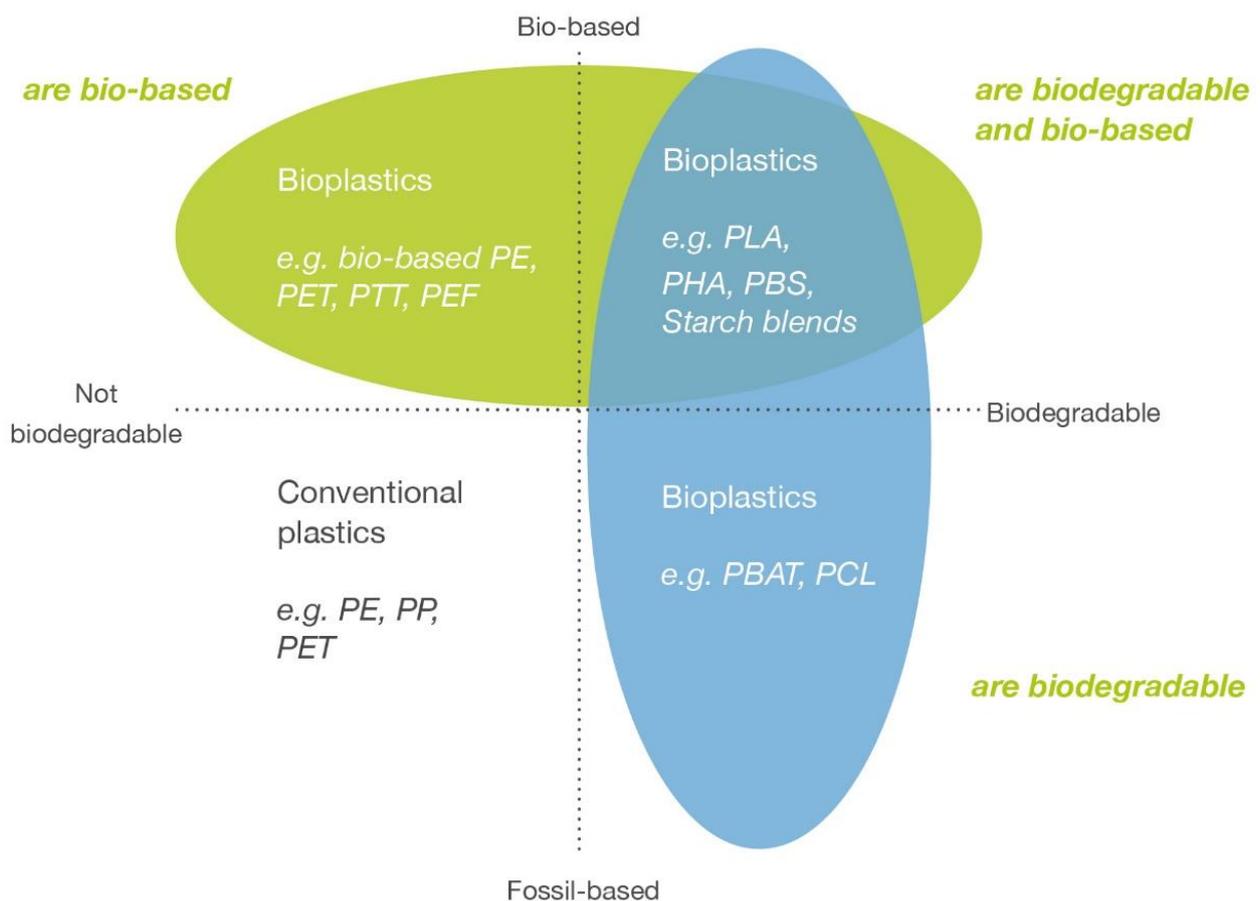
2.3.2 Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale .....	45
2.3.3 Caratterizzazione meccanica – Dinamometro.....	47
Trazione .....	47
Flessione .....	48
2.3.4 Caratterizzazione morfologica – SEM.....	49
Capitolo 3 – Risultati e discussione .....	51
3.1 Caratterizzazione termica (DSC) .....	51
3.2 Caratterizzazione reologica .....	54
3.3 Caratterizzazione meccanica .....	57
Prove di trazione.....	57
Prove di flessione.....	60
3.4 Caratterizzazione morfologica.....	62
Conclusioni .....	69
Bibliografia.....	71

# Capitolo 1

## 1.1 Biopolimeri e miscele di biopolimeri

### 1.1.1 Bioplastiche

Nell'ultimo decennio è aumentato esponenzialmente l'interesse verso la salvaguardia dell'ambiente non solo utilizzando oggetti derivanti da fonti rinnovabili, ma anche prodotti in grado di degradare in seguito allo smaltimento [1]. In accordo a *European Bioplastics*, il termine "bioplastiche" definisce una famiglia di materiali *bio-based*, biodegradabili o entrambi [2]. È quindi possibile distinguere questi polimeri in due grandi categorie, ovvero biodegradabili e non biodegradabili (figura 1.1, ovale verde), o in alternativa *bio-based* e fossil fuel-based (a seconda dell'origine delle materie prime da cui derivano; figura 1.1, ovale azzurro). La figura 1.1 mostra queste classificazioni. La famiglia dei biopolimeri è rappresentata dall'unione degli ovali.



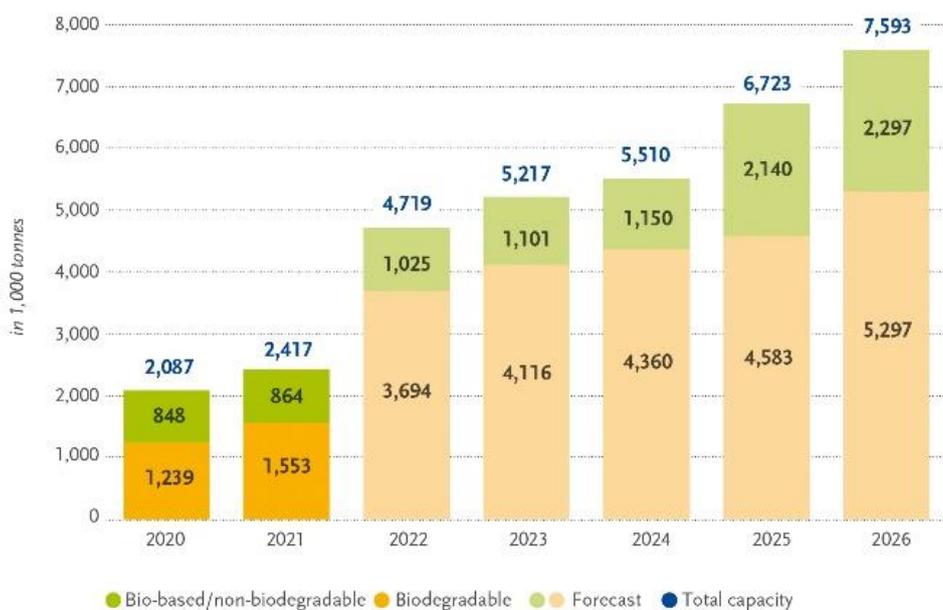
**Figura 1.1** – classificazione delle materie plastiche secondo origine della materia prima e biodegradabilità [2]

Nell'ottica di ricerca di soluzioni innovative ad impatto ambientale ridotto, l'utilizzo di biopolimeri comporta diversi benefici. Alcuni vantaggi derivanti dal loro utilizzo rispetto alle comuni plastiche sono:

- l'utilizzo "a cascata" della biomassa che è sfruttata dapprima come materia prima e successivamente in ambito di generazione energetica.
- la biodegradabilità, un valore aggiunto poiché permette il recupero a fine vita del prodotto.
- il risparmio di materia prima di origine fossile e la sua progressiva sostituzione.
- la riduzione delle emissioni di gas serra del prodotto, stimate da un parametro noto come *carbon footprint* [2].

Nonostante l'attenzione che stanno ricevendo, attualmente i biopolimeri occupano una porzione di mercato ancora molto poco consistente, corrispondente a meno dell'1% del totale: di 370 milioni di tonnellate di plastica prodotte nel 2021, solo 2,4 milioni di tonnellate sono biopolimeri. A differenza dell'andamento del mercato globale, il quale è in leggera decrescita, la loro quota è in continuo aumento come mostrato in figura 1.2 e, secondo le ultime previsioni di European Bioplastics e nova-Institute, supererà la soglia del 2% nel 2026 [3].

*Global production capacities of bioplastics*



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2021)  
 More information: [www.european-bioplastics.org/market](http://www.european-bioplastics.org/market) and [www.bio-based.eu/markets](http://www.bio-based.eu/markets)

**Figura 1.2** – andamento della produzione globale di biopolimeri [3]

La figura 1.3 invece mostra la quota di mercato del 2021 associata ai principali biopolimeri. La porzione principale del mercato (circa il 65%), associata a colori caldi, è occupata da polimeri biodegradabili. Il restante 35% è composto da tradizionali polimeri non biodegradabili (ad esempio poliolefine e poliammidi) derivanti da fonti rinnovabili.

### Global production capacities of bioplastics 2021 (by material type)

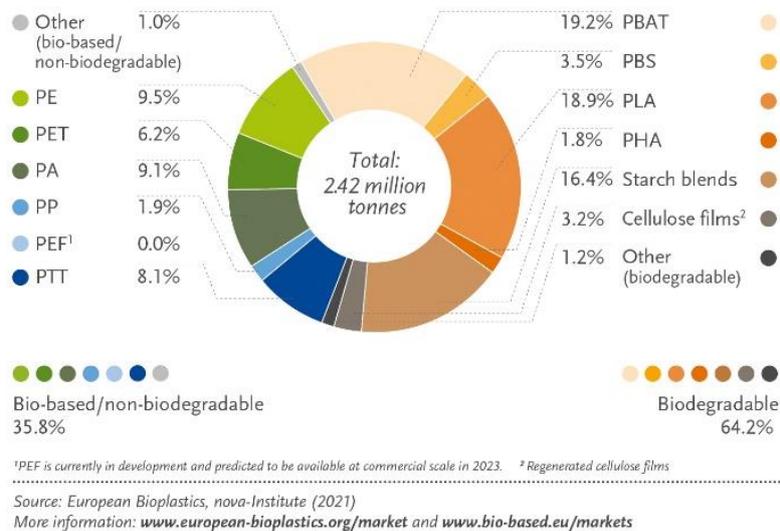
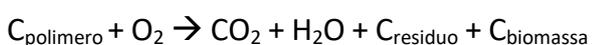


Figura 1.3 – produzione globale di biopolimeri del 2021 [3]

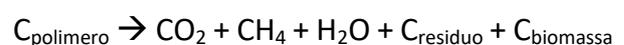
#### 1.1.1.1 Polimeri biodegradabili

I polimeri biodegradabili sono plastiche degradabili in cui la degradazione è il risultato dell'azione di microorganismi (batteri, funghi e alghe). Essi convertono la materia plastica in sostanze naturali come acqua, anidride carbonica e compost. In particolare, la biodegradazione di polimeri è un processo di degradazione chimica che avviene in seguito alla reazione tra le macromolecole polimeriche e le sostanze chimiche prodotte dai microorganismi (enzimi, ovvero proteine che catalizzano principalmente reazioni di idrolisi e ossidazione, e specie reattive come acidi, basi e perossidi) [1]. Il processo si sviluppa in due step: il primo stadio consiste nella frammentazione del polimero per azione di enzimi, raggi UV e altri agenti. Questo comporta la riduzione della lunghezza delle macromolecole. La seconda fase è la vera e propria biodegradazione, in cui i frammenti polimerici vengono assimilati dai microorganismi e convertiti in acqua e anidride carbonica. Un parametro chiave da cui dipende la biodegradabilità di un materiale è la sua struttura chimica. In secondo luogo, l'ambiente di reazione influenza la velocità ed il livello di biodegradazione. In particolare, essa dipende da diversi fattori, tra i quali la temperatura, la disponibilità di ossigeno, la concentrazione di microorganismi, la concentrazione di sali e il contenuto di umidità. La biodegradazione può avvenire in ambiente aerobico o anaerobico, a seconda della presenza di ossigeno nell'ambiente di processo. Di seguito sono riportati i generici schemi delle due reazioni:

Biodegradazione aerobica:



Biodegradazione anaerobica:



La notazione  $C_{\text{polimero}}$  può riferirsi sia al polimero sia ad un frammento di esso (derivante da precedenti meccanismi di degradazione). Per semplicità si considera che esso sia composto soltanto da carbonio, ossigeno ed idrogeno. La biodegradazione è completa quando non restano residui di polimero (indicati con  $C_{\text{residuo}}$ ), mentre la mineralizzazione è completa quando esso è totalmente

convertito in prodotti gassosi e sali. Quest'ultimo processo è molto lento in condizioni naturali perché parte del polimero in fase di biodegradazione è dapprima convertito in biomassa ( $C_{\text{biomassa}}$ ). Quindi, ciò che è misurabile quando si valuta la rimozione del polimero dall'ambiente è la completa biodegradazione [4].

Come evidenziato in precedenza, la biodegradabilità di un materiale dipende dall'ambiente in cui avviene la reazione di degradazione. Di conseguenza, non è sufficiente sostenere che un determinato polimero sia biodegradabile, ma è fondamentale precisare la normativa alla quale si fa riferimento. Infatti, per far fronte a questa problematica, negli anni sono state studiate normative specifiche per diversi ambienti al fine di definire la biodegradabilità dei materiali in essi [5]. In linea generale, le normative stabiliscono che un materiale è biodegradabile se rispetta le seguenti condizioni: può subire biodegradazione in un ambiente microbiologicamente attivo, non rilascia sostanze tossiche nell'ambiente e non presenta una concentrazione di metalli pesanti superiore alla metà del valore limite permesso per il compost dalla legislazione vigente. Nella tabella 1.1 sono riportati alcuni esempi di normative.

*Tabella 1.1 – esempi di normative che stabiliscono la biodegradabilità dei materiali [5]*

<i>Standard</i>	<i>Description</i>
AS 4736-2006	Biodegradable plastics – biodegradable plastic suitable for composting and other microbica treatment
ASTM D5209-92	Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials in the presence of municipal sewage sludge
ASTM D5338-98	Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions
DIN V 54900-2	Testing of compostability of plastics – Part 2: testing of the complete biodegradability of plastics in laboratory tests
EN 13432:2000	Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging
ISO 14851:1999	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – method by measuring oxygen demand in a closed respirometer
ISO 15314:2004	Methods for marine exposure ISO 16221:2001 water quality – guidance for the determination of biodegradability in the marine environment
CEN/TR 15822	Plastics: biodegradable plastics in or on soil-recovery, disposal and (under approval) related environment issues
AFNOR NF U52-001	Biodegradable materials for use in agriculture and horticulture-mulching products – requirements and test methods

#### 1.1.1.2 Polimeri bio-based

Il termine bio-based si concentra sull'origine delle materie prime. I polimeri bio-based sono plastiche che derivano interamente o parzialmente da materie prime rinnovabili indicate genericamente come biomasse. Una materia prima è rinnovabile se la sua velocità di rigenerazione è confrontabile o maggiore rispetto al suo tasso di consumo. Questo tipo di polimeri viene estratto direttamente dalla biomassa oppure deriva dai processi di fermentazione delle biomasse, svolti da microorganismi. La seconda via porta all'ottenimento dei *building blocks* (monomeri) di biopolimeri (ad esempio PLA e poliolefine) o direttamente ai polimeri (come nel caso dei polioidrossialcanoati)

[6]. La biomassa utilizzata come materia prima proviene in larga parte da colture di canna da zucchero, cellulosa e mais. I polimeri bio-based hanno un impatto ambientale contenuto perché l'anidride carbonica rilasciata alla fine del loro ciclo vitale viene assorbita dalle colture della stagione successiva. In termini pratici, però, ciò non rende automaticamente sostenibile un polimero bio-based: la sostenibilità dipende da diverse questioni, tra cui la materia prima, il processo di produzione e la gestione del prodotto alla fine della vita utile. C'è ancora molta confusione a livello globale sui processi di standardizzazione atti a definire un prodotto "bio-based". Nonostante ciò, alcune aziende hanno sviluppato in modo indipendente etichette che certificano l'origine rinnovabile della bioplastica[1]. Due esempi sono riportati nella figura 1.4.



Figura 1.4 – esempi di etichette indipendenti per polimeri bio-based [7]

Queste certificazioni sono basate su una metodologia di misura consolidata, ovvero l'analisi degli isotopi di carbonio. La componente bio-based di un biopolimero può essere determinata calcolando il numero di atomi di carbonio derivanti dal ciclo breve della CO<sub>2</sub>, ovvero dalla biomassa come materia prima. Tali atomi sono isotopi <sup>14</sup>C. La principale fonte di questo isotopo è la reazione tra i raggi cosmici e l'azoto: il prodotto di questa reazione è <sup>14</sup>C. L'isotopo, reagendo con l'ossigeno dell'atmosfera, forma <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> che viene successivamente assorbita dai vegetali nel processo di fotosintesi clorofilliana. Siccome il tempo di dimezzamento di <sup>14</sup>C è di circa 5700 anni, esso non è presente nei combustibili fossili; di conseguenza il rilevamento di <sup>14</sup>C in un polimero è indicativo del fatto che esso deriva da una materia prima rinnovabile [1]. In figura 1.5 è mostrata la distinzione delle materie prime che vengono utilizzate.

La maggior parte dei polimeri bio-based presenti sul mercato deriva da materie prime dette "di prima generazione" che includono biomasse edibili come mais, canna da zucchero, patate, grano e oli vegetali (*agro-based feedstocks*). La fermentazione degli zuccheri (della canna da zucchero) o l'idrolisi dell'amido (ad esempio derivato dal mais) producono etanolo, utilizzabile come feedstock per la sintesi di molti biopolimeri. Anche altre sostanze sono prodotte commercialmente in seguito a processi di fermentazione, ad esempio l'acetone, n-butanolo, alcuni poliidrossialcanoati e l'acido lattico.

Le materie prime "di seconda generazione" includono quelle risorse che non sono edibili o utilizzabili per l'alimentazione degli animali (*ligno-cellulosic feedstocks*). Possono essere colture non alimentari, sottoprodotti delle materie "di prima generazione" (ad esempio scarti del mais, della canna da zucchero e di patate) oppure grassi e oli da cucina esausti. Ad eccezione di questi ultimi, si tratta di prodotti composti principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina. La cellulosa è protetta da una barriera di lignina ed emicellulosa che deve essere rimossa per liberare la fase cellulosica. Questo processo è fondamentale affinché la cellulosa (e anche l'emicellulosa), in presenza di acidi o

**Bio-based plastics are made from a wide range of renewable **BIO-BASED** feedstocks.**



© European Bioplastics

**Figura 1.5** – classificazione delle materie prime per polimeri bio-based [8]

per via enzimatica, possa idrolizzare formando zuccheri. Essi vengono fermentati in presenza di microorganismi che producono i *building blocks* utili per la sintesi di polimeri. L'utilizzo di questa categoria di biomassa a livello industriale non è ancora avvenuto. Attualmente esse, insieme alla terza classe di feedstock, dominano la ricerca.

Le materie prime più innovative (“di terza generazione”) sono ancora nelle prime fasi di sviluppo. Consistono in biomassa di alghe e rifiuti organici sia industriali che urbani [1].

In base alla classificazione fatta ad inizio capitolo, i polimeri basati su materie prime rinnovabili sono considerati biopolimeri a prescindere dalla loro biodegradabilità. Di conseguenza, possiamo classificare i polimeri bio-based in base alla possibilità che vadano incontro o meno a biodegradazione.

Tra i non-biodegradabili troviamo polimeri che si distinguono dalle plastiche tradizionali per la materia prima da cui derivano. Alcuni esempi di questa categoria sono il bio-PE, il bio-PET e le biopoliammidi.

Al contrario, esempi di polimeri bio-based che sono anche biodegradabili sono il PLA e la famiglia dei PHAs (poliidrossialcanoati) [6].

### 1.1.2 PLA

L'acido polilattico, conosciuto come PLA, è il più studiato ed utilizzato tra i poliesteri alifatici di origine “bio”. È l'unico polimero, tra quelli prodotti in larga scala, che è bio-based, biodegradabile e biocompatibile. Esso si è dimostrato un potenziale candidato per la sostituzione di polimeri convenzionali (derivanti da fonti fossili), sia in ambito industriale che in quello biomedico. È

facilmente processabile con le tradizionali tecniche di lavorazione delle materie plastiche (stampaggio, filmatura, estrusione, filatura) [9]. Nella figura 1.6 è mostrata la sua struttura chimica.

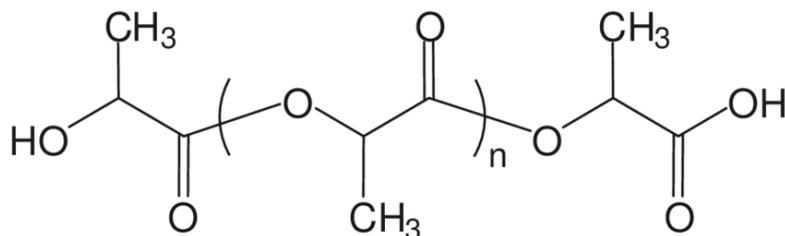


Figura 1.6 – struttura del PLA [10]

#### 1.1.2.1 Sintesi di PLA

L'unità costituente il PLA è l'acido lattico, una molecola chirale che consiste di due enantiomeri (acido L-lattico e D-lattico), mostrati nella figura 1.7. Esso si ottiene dalla fermentazione di zuccheri (ad esempio glucosio o disaccaridi) derivanti da fonti naturali rinnovabili, come la canna da zucchero e l'amido di mais. Il processo metabolico di determinati batteri, in ambiente anaerobico, converte gli zuccheri in energia e acido lattico. I batteri coinvolti nella fermentazione determinano la chiralità dell'acido lattico prodotto: la maggior parte dei batteri produce l'enantiomero L [11]. La prima sintesi del PLA avvenne nel 1932 grazie a Carothers, il quale ottenne PLA a basso peso molecolare

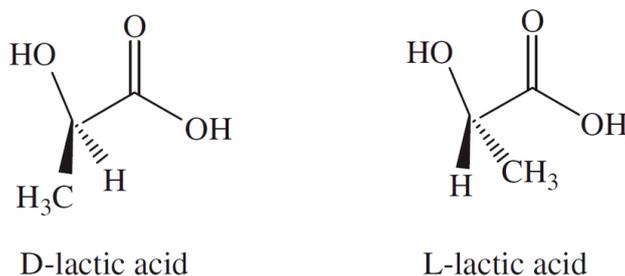


Figura 1.7 – enantiomeri dell'acido lattico [12]

scaldando l'acido lattico in vuoto e rimuovendo l'acqua di condensazione. Al giorno d'oggi è possibile seguire diverse vie per la sintesi di PLA ad alto peso molecolare. Esse richiedono un rigoroso controllo delle condizioni di processo (pressione, temperatura e pH), l'uso di catalizzatori e lunghi tempi per la polimerizzazione [9]. Le principali metodiche, mostrate nella figura 1.8, sono: la policondensazione con estensione di catena, la policondensazione azeotropica disidratante e la polimerizzazione con apertura di anello.

- a) Il processo di policondensazione con estensione di catena si sviluppa in due fasi. Durante il primo stadio, la condensazione di acido lattico porta alla formazione del prepolimero (PLA a basso peso molecolare) con concentrazione equimolare di gruppi terminali idrossilici e carbossilici; in seguito, per aumentare il peso molecolare del polimero, vengono aggiunti degli agenti accoppianti di catena o coadiuvanti che favoriscono l'esterificazione. Essi reagiscono preferenzialmente con uno dei due tipi di gruppi terminali. Gli agenti coadiuvanti di esterificazione hanno il vantaggio di garantire elevata purezza al polimero (assenza di

residui metallici, catalizzatori e oligomeri). Gli svantaggi sono l'uso di solventi infiammabili, l'ottenimento di sottoprodotti aggressivi verso il polimero e l'aumento del numero di step di reazione, purificazione e separazione. Alcune di tali problematiche sono

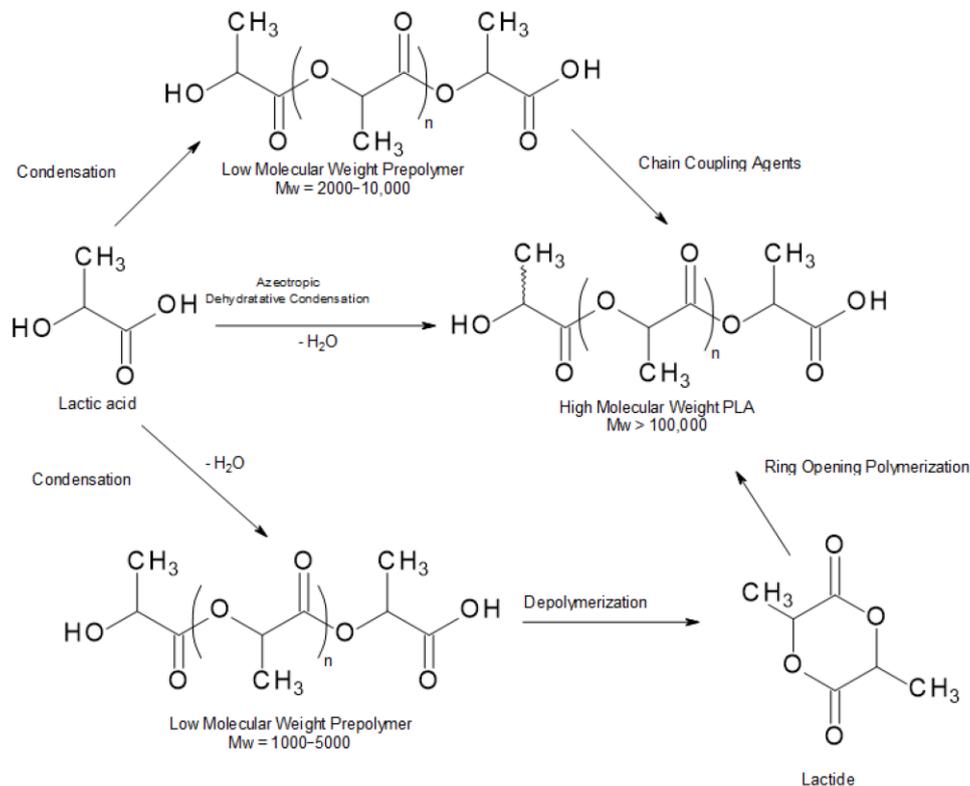


Figura 1.8 – vie per la sintesi di PLA [12]

state superate grazie all'uso degli estensori di catena. Le reazioni che li coinvolgono possono essere svolte direttamente nel fuso polimerico, richiedono concentrazioni inferiori di agenti (rispetto ai coadiuvanti di esterificazione) e non necessitano di ulteriori step di reazione. Il polimero finale, però, può ancora contenere agenti accoppianti che non hanno reagito (problematica seria nel caso essi non siano biodegradabili o bioassorbibili) e residui metallici. La rimozione dell'acqua prodotta durante la condensazione dell'acido lattico è complessa, in particolare quando il fuso polimerico ha una viscosità tale da rallentare la diffusione dell'umidità al suo interno. Di conseguenza, l'acqua intrappolata può rendere difficoltoso l'ottenimento di PLA ad alto peso molecolare (inibisce la policondensazione e provoca reazioni di idrolisi).

- b) A partire dal 1995, la Mitsui Chemicals Co. (Tokyo, Giappone) ha sviluppato un processo di sintesi finalizzato a rimuovere con maggior efficacia l'acqua. La policondensazione azeotropica disidratante consente di ottenere un prodotto con maggior peso molecolare senza l'uso di estensori di catena o adiuvanti di esterificazione, a scapito di tempi di reazione più lunghi. Il metodo consiste nello svolgere la policondensazione dell'acido lattico a 130°C in solvente ad alto punto di ebollizione. Esso forma un azeotropo con l'acqua che viene allontanato nel corso della reazione. La condensazione dell'azeotropo comporta la

separazione delle due fasi: il solvente viene recuperato e reimpresso nel reattore, mentre l'acqua viene rimossa. Alla fine di questo processo, si isola il PLA dal solvente. Elevate concentrazioni di catalizzatore permettono di ottenere pesi molecolari molto elevati ma abbassano la purezza del prodotto finale. Questo comporta la necessità di un ulteriore processo di purificazione, in particolare nel caso in cui l'applicazione prevista sia in campo biomedico.

- c) La polimerizzazione con apertura di anello è un metodo che consiste nel convertire il lattide in PLA. Inizialmente l'acido lattico viene policondensato ad alta temperatura in vuoto per ottenere PLA oligomero. Le catene corte di questo polimero vengono depolimerizzate in un ambiente a bassa pressione con un catalizzatore che favorisce la chiusura ad anello. Si forma quindi una miscela di L-lattide, D-lattide e *meso*-lattide (mostrati in figura 1.9) in diverse percentuali, a seconda della materia prima utilizzata.

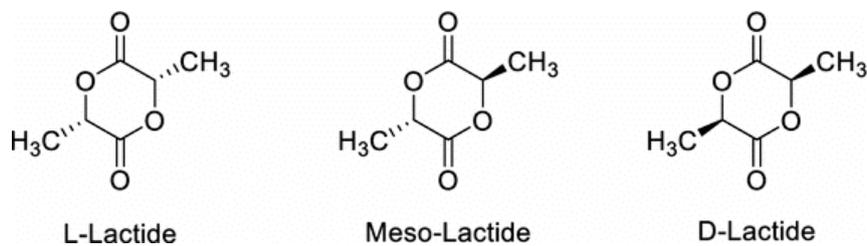


Figura 1.9 – stereoisomeri del lattide [13]

Da questa miscela vengono rimossi il *meso*-lattide, residui di acido lattico e umidità. Si recupera il lattide, che sarà prevalentemente composto da una forma enantiomerica (L o D), a seconda della chiralità della materia prima (acido lattico). Dopo la separazione, il lattide puro viene polimerizzato ad una temperatura tale da portare a fusione il lattide senza degradare il PLA attraverso la polimerizzazione con apertura di anello. Il PLA prodotto viene quindi separato dal lattide non reagito (circa 5%) e solidificato in pellets [12].

#### 1.1.2.2 Proprietà ed applicazioni di PLA

Le proprietà del PLA dipendono dalla sua stereochimica, dalla temperatura a cui viene lavorato, dal tempo di ricottura e dal peso molecolare. A livello industriale, il PLA è sintetizzato a partire da acido L-lattico, pertanto è in prevalenza PLLA. Attraverso l'utilizzo di specifici catalizzatori e il controllo della chiralità della materia prima, è possibile ottenere una determinata tatticità. La cristallinità del polimero è governata dal contenuto di forma L del polimero: il PLA con un contenuto di PLLA superiore al 90% presenta fase cristallina, mentre al di sotto di questa quantità è amorfo. Le temperature di fusione e di transizione vetrosa decrescono al diminuire del contenuto di PLLA, come è possibile osservare nella tabella 1.2. In generale, la temperatura di transizione vetrosa di questo polimero è compresa tra i 50°C e 60°C mentre la temperatura di fusione varia tra i 140 e i 180°C.

Tabella 1.2 – proprietà del PLA in funzione del contenuto di PLLA [4]

% L form of PLA	T <sub>g</sub> , °C, DSC	T <sub>m</sub> , °C, DSC	ΔH <sub>m</sub> , J/g	Density, g/cm <sup>3</sup>
100	60	184		
98	61,5	176,2	56,4	1,2577
92,2	60.3	158,5	35,8	1,2601
87,5	58	ND	ND	
80	57,5	ND	ND	1,2614
45	49,2	ND	ND	1,2651
ND: amorphous				

Le principali aree di impiego di questo materiale sono tre. Il primo campo è rappresentato da applicazioni in medicina, il secondo è il settore tessile e il terzo è l'ambito del food-packaging [12]. Nel primo caso, il PLA è largamente utilizzato grazie alle sue uniche proprietà di biodegradabilità, biocompatibilità e bioassorbibilità. In particolare, quest'ultima caratteristica gioca un ruolo importante perché permette all'oggetto di essere completamente assorbito dal corpo in tempi prefissati che vanno da qualche mese ad anni. È utilizzato in diverse applicazioni come stent, suture chirurgiche (come filamento), sistemi di trasporto e somministrazione di farmaci, in forma di chiodi e viti per il fissaggio di ossa e legamenti, nell'ingegneria tissutale e altro. Inoltre, essendo processabile con la tecnologia di *additive manufacturing*, è estremamente promettente per la realizzazione di impianti biomedici ad hoc in base ai dati anatomici dei pazienti [9].

Grazie all'eccellente capacità di essere filato, è utilizzato per realizzare abbigliamento sportivo, tappezzeria e strutture per applicazioni geotessili [12].

Infine, trova ampio utilizzo in forma di film, ma non solo, nel food packaging (che rappresenta circa il 70% del mercato di PLA). La cristallizzazione di PLA, se effettuata sotto stress meccanico, consente al film di rimanere trasparente ed essere utilizzato a contatto con gli alimenti (ideale per prodotti freschi e alimenti la cui qualità non è danneggiata dalla permeabilità all'ossigeno di PLA). Sempre nell'ambito di food packaging, questo polimero può essere termoformato per realizzare contenitori. La più grande spinta in questo senso l'ha ricevuta quando Walmart ha annunciato la vendita di alimenti in contenitori di PLA. Le scarse proprietà barriera sono la principale limitazione ad ulteriori espansioni in questo ambito. Per ovviare a tale problema, il PLA è stato miscelato con altri biopolimeri appetibili da questo punto di vista [9].

### 1.1.3 PBS

Il Polibutilene succinato è un poliesteri alifatico lineare semi-cristallino. Rientra nella categoria dei biopolimeri perché è biodegradabile [14]. La sua struttura molecolare è mostrata in figura 1.10. Le sue proprietà sono confrontabili con quelle delle comuni poliolefine. I primi lavori sulla sintesi di questo biopolimero e di altri poliesteri alifatici furono condotti da Carothers. Così come nel caso sopra riportato di PLA, a causa delle inadeguate condizioni di condensazione dell'epoca, il PBS ottenuto presentava un basso peso molecolare (inferiore a 5000 g/mol), elevata fragilità e difficoltà

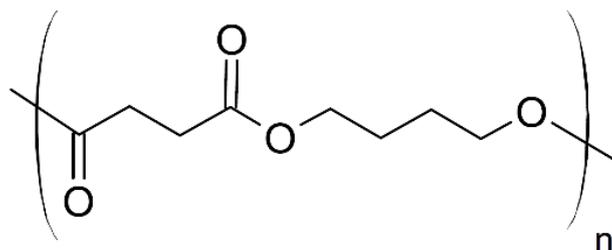


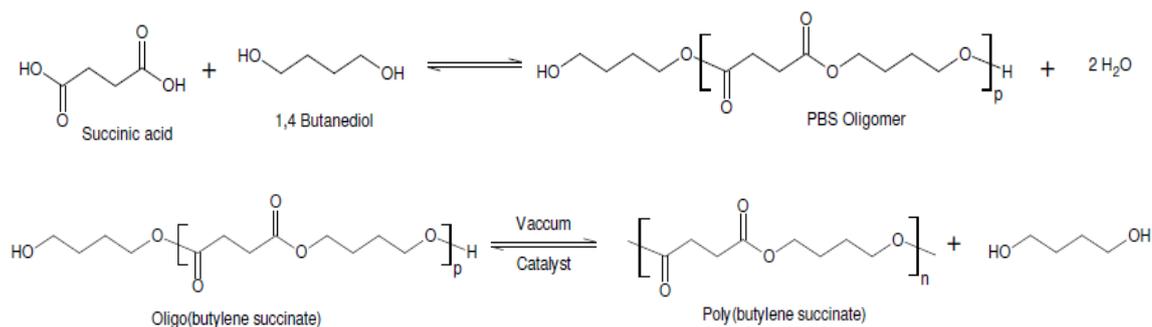
Figura 1.10 – struttura del PBS [15]

di lavorazione. Negli ultimi decenni, in risposta alle preoccupazioni ambientali riguardanti lo smaltimento dei rifiuti plastici urbani non degradabili, è stata data molta attenzione allo sviluppo di questi poliesteri alifatici, in quanto biodegradabili. A partire dagli anni '90, infatti, è stata avviata la produzione di PBS con peso molecolare adatto ad applicazioni pratiche [16].

#### 1.1.3.1 Sintesi di PBS

La sintesi del PBS può essere svolta con diverse tecniche a partire dai monomeri acido succinico (o dal dimetile succinato) e 1,4-butandiolo. Essi possono derivare sia da fonti fossili (nella maggior parte dei casi) che rinnovabili (in questo caso i monomeri derivano dalla fermentazione batterica). I metodi di sintesi principali sono:

- 1) Polimerizzazione diretta di acido succinico e butandiolo. Questo metodo di sintesi può essere svolto direttamente nel fuso polimerico (*direct melt polymerization*) oppure in soluzione (*solution polymerization*).
  - i) Nel caso di *direct melt polymerization*, il processo avviene in due stadi. Inizialmente si svolge la reazione di esterificazione tra acido succinico e butandiolo ad una temperatura di  $150 \div 200^\circ\text{C}$  a pressione atmosferica (o in basso vuoto). In seguito, a temperature più alte ( $220 \div 240^\circ\text{C}$ ) e in condizioni di vuoto spinto avviene la policondensazione. Il vuoto serve a favorire la rimozione di butandiolo (prodotto di reazione). Attraverso questo metodo è possibile ottenere PBS ad alto peso molecolare, a patto che vengano rispettate delle condizioni: rimozione di acqua durante l'esterificazione (altrimenti la policondensazione avviene in tempi più lunghi e questo crea il rischio di ottenere un prodotto con peso molecolare non sufficientemente alto), temperatura di esterificazione adeguata (alte temperature favoriscono sia la reazione, sia la formazione di sottoprodotti indesiderati come il THF (tetraidrofurano, prodotto dalla disidratazione del butandiolo), alto vuoto durante la policondensazione (al fine di rimuovere il butandiolo prodotto e le tracce di acqua) e utilizzo di catalizzatori ad alta reattività e inerti all'acqua. Attraverso lo studio di catalizzatori e l'adozione di tecniche più efficienti (ad esempio l'utilizzo di trappole fredde a  $-120^\circ\text{C}$  per favorire la condensazione del prodotto), questa sintesi ha permesso di ottenere PBS con pesi molecolari più alti di  $2 \cdot 10^5$  g/mol. Lo schema generale di questo processo è mostrato nella figura 1.11:



**Figura 1.11** – schema della policondensazione di PBS [17]

- ii) La *solution polymerization* è condotta dissolvendo i monomeri in solvente (ad esempio xilene). Lo svolgimento delle reazioni di esterificazione e condensazione in soluzione facilita la precipitazione di piccoli aggregati molecolari. Di conseguenza è possibile svolgere le reazioni a temperature più basse rispetto alla polimerizzazione diretta nel fuso, riducendo il fenomeno di degradazione ossidativa del PBS. L'abbassamento delle temperature aumenta i tempi di reazione ma facilita l'ottenimento di un prodotto con pesi molecolari di poco inferiori a  $3 \cdot 10^5$  g/mol.
- 2) Policondensazione seguita da estensione di catena. Questa tecnica consente di ottenere PBS con pesi molecolari che possono raggiungere i  $3 \cdot 10^5$  g/mol. Tale risultato deriva dall'aggiunta di uno stadio di estensione della catena rispetto alla *direct melt polymerization*. Le condizioni di processo non sono gravose come quelle di quest'ultima tecnica. La presenza degli estensori di catena riduce la biodegradabilità del polimero e la sua biosicurezza, di conseguenza il PBS prodotto con questa tecnica non può essere utilizzato in applicazioni a contatto con il cibo. Sono stati studiati diversi estensori di catena al fine di migliorare il peso molecolare del PBS. In seguito a queste ricerche è stato possibile comprendere che alcuni agenti accoppianti (ad esempio diisocianati e anidridi) sono adatti per il PBS con gruppi idrossilici terminali, mentre le catene che terminano con gruppi carbossilici possono essere estese tramite l'addizione di composti epossidici e ossazoline [14].

### 1.1.3.2 Proprietà ed applicazioni di PBS

Le proprietà fisiche del PBS sono confrontabili con quelle di altri polimeri termoplastici ampiamente utilizzati (in particolare PE e PP), per questo motivo la sua richiesta in vari settori è in costante crescita. Nella sua struttura chimica è presente un gruppo estere che lo rende sensibile all'azione dell'acqua, la quale può causare degradazione idrolitica [16]. Come detto in precedenza, questo polimero è semicristallino e le caratteristiche della sua cristallizzazione sono simili a quelle dell'HDPE: la temperatura di cristallizzazione influisce sulle dimensioni delle lamelle, le quali possono essere variate in seguito ad una ricottura [14]. A seconda delle condizioni di cristallizzazione, il PBS può presentare due differenti forme cristalline,  $\alpha$  e  $\beta$ . La prima è favorita quando il polimero solidifica da un fuso in assenza di stress e si presenta in forma di sferuliti, con

dimensioni e morfologia dipendenti dalla temperatura di cristallizzazione. Al contrario  $\beta$  si forma quando la solidificazione avviene sotto stress meccanico.

Al fine di processare al meglio il materiale, è importante conoscere le sue temperature caratteristiche. Esse sono influenzate dalla sua storia termica e dal peso molecolare medio. In generale, la temperatura di transizione vetrosa si attesta sui  $-30^{\circ}\text{C}$ , pertanto il polimero a temperatura ambiente si trova nello stato gommoso. La temperatura di fusione si trova in un intervallo che va approssimativamente da  $110^{\circ}\text{C}$  a  $116^{\circ}\text{C}$ . Il materiale può presentare il fenomeno della cristallizzazione a freddo a temperature comprese tra i  $60^{\circ}\text{C}$  e i  $90^{\circ}\text{C}$ . Nonostante le analisi termogravimetriche mostrino la buona stabilità termica del materiale (perdita di peso pari al 5% a  $325^{\circ}\text{C}$ ), è importante evidenziare che il materiale degrada sotto l'azione di stress meccanici a partire da  $200^{\circ}\text{C}$  (ad esempio durante l'estrusione).

Dal punto di vista meccanico, questo poliestere è confrontabile al polietilene a bassa densità [1]. La tabella 1.3 mostra un confronto tra PBS con differenti pesi molecolari.

*Tabella 1.3 – proprietà meccaniche di PBS in funzione di  $M_n$  [14]*

$M_n$	Yield strength (MPa)	Maximum tensile strength (MPa)	Elongation (%)
79,000	18.8	37.6	355
57,000	18.1	35.7	221
40,600	18.6	35.0	167
32,500	18.2	34.0	25.2

Si noti come il parametro maggiormente interessato dalla variazione di  $M_n$  sia l'allungamento a rottura, che aumenta di 14 volte quando il peso molecolare medio numerico passa da  $32500\text{ g/mol}$  a  $79000\text{ g/mol}$ .

I campi di applicazione del PBS includono il packaging alimentare, l'agricoltura, la pesca, la selvicoltura e l'ingegneria civile. Per quanto riguarda l'agricoltura, il PBS è utilizzato prevalentemente come sostituto dell'LDPE per i teli da pacciamatura, poiché la poliolefina, a fine vita, causa problemi ambientali (difficoltà di recupero dovuta alla frammentazione in microplastica). I biopolimeri come PBS possono essere degradati da microorganismi, riducendo l'impatto ambientale. Nel food packaging PBS è utilizzato principalmente come blend con PLA o composito. Molti ricercatori ritengono che il film abbia valide proprietà meccaniche e barriera per questo utilizzo. Nonostante ciò, una ricerca di Valentina et al. valuta questo utilizzo inopportuno, dal momento che ritiene il contatto con il cibo una possibile causa della degradazione della qualità degli alimenti. Infine, numerosi lavori di ricerca si sono interessati all'ambito biomedico. Il materiale ha dato riscontri negativi per applicazioni nella rigenerazione del tessuto osseo, a causa delle insufficienti bioattività e compatibilità con gli osteoblasti (Wang et al.), mentre risultati migliori sono stati ottenuti per la rigenerazione di tessuti molli (Li et al.): la velocità di degradazione del materiale è risultata ottimale per questo utilizzo. Inoltre, la miscelazione con il chitosano ha permesso di ottimizzare la bioattività del materiale che ha mostrato un incremento dell'attività antimicrobica e

antitumorale, un migliore assorbimento di proteine e maggiore velocità di crescita delle cellule, rispetto al PBS puro (Wang et al.) [14].

#### 1.1.4 PHBH

I poliidrossialcanoati (PHAs) sono una famiglia molto ampia di poliesteri microbici di natura termoplastica. Essi sono sintetizzati all'interno della struttura cellulare di diversi microorganismi procarioti (ad esempio i cianobatteri) sottoposti ad appropriate condizioni nutritive. I poliidrossialcanoati vengono accumulati in forma di granuli all'interno dei microorganismi fino al 90% del peso cellulare a secco [18]. La struttura generale di questi polimeri è riportata in figura 1.12.

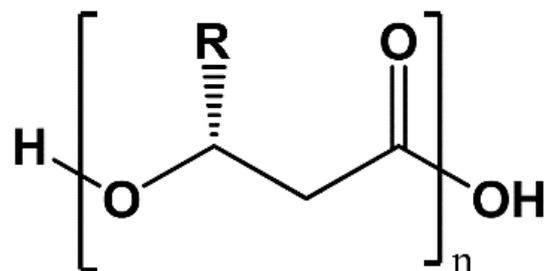


Figura 1.12 – struttura dei poliidrossialcanoati [19]

A seconda del numero di atomi di carbonio presenti nell'unità monomerica, i PHAs possono essere classificati in tre gruppi: a catena corta (3÷5 atomi di carbonio), a catena media (6÷14 atomi di carbonio) e a catena lunga. Alcuni esempi di unità monomeriche sono il 3-idrossibutirrato, il 3-idrossivalerato (entrambi a catena corta) e il 3-idrossiesanoato (a catena media). Al crescere della lunghezza della catena, diminuisce la cristallinità ma aumenta la flessibilità, di conseguenza la catena assume proprietà simili a quelle degli elastomeri. Il PHB (poliidrossibutirrato) è il più studiato di questa famiglia ma, dal momento che presenta alcuni svantaggi come eccessiva fragilità, difficoltà di lavorazione e bassa tenacità, la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di suoi copolimeri [20]. I polimeri utilizzati per questo scopo sono appartenenti alla stessa famiglia e hanno permesso di incrementarne le prestazioni. Due esempi di copolimeri sviluppati sono il PHBV, ovvero poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato) e il PHBH, ovvero poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossiesanoato), la cui struttura è mostrata nella figura 1.13.

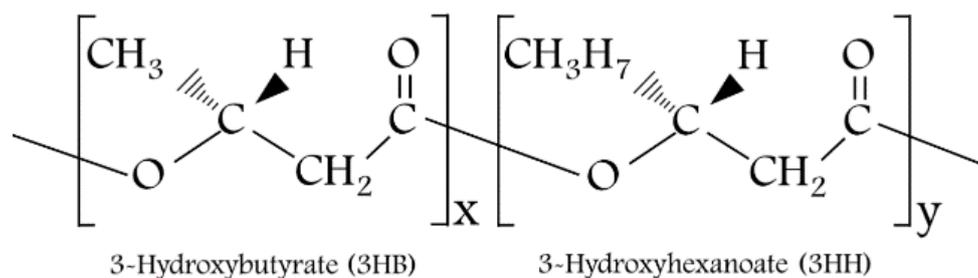


Figura 1.13 - struttura di PHBH [21]

I pedici x e y rappresentano il numero di unità monomeriche nella struttura del copolimero. È possibile modificarle, attraverso il controllo della sintesi, per ottenere le strutture macromolecolari desiderate.

#### 1.1.4.1 Sintesi di PHBH

Come riportato a inizio paragrafo, la sintesi di questa famiglia di polimeri avviene entro la struttura cellulare di diversi microorganismi. In generale, la sintesi di PHA a catena corta e media è complessa e si sviluppa in diversi stadi: inizialmente, una fonte carboniosa diffonde attraverso la membrana cellulare del microorganismo. Attraverso una serie di reazioni enzimatiche, essa viene convertita dapprima in un coenzima che, in presenza di enzimi come PHA-sintasi o PHA-polimerasi, polimerizza e forma il poliidrossialcanoato. Il polimero di sintesi dipende dal batterio che svolge la fermentazione [20]. La prima scoperta di un microorganismo in grado di produrre PHBH risale al 1989. *Rhodospirillum rubrum* si dimostrò efficace nella sintesi del polimero a partire da una fonte carboniosa chimicamente simile ad esso (acido butanoico o esanoico). Negli anni successivi, altri microorganismi sono stati scoperti essere attivi nella sintesi di PHBH a partire da diverse fonti ricche di carbonio (acidi grassi, oli, grassi naturali). Alcuni esempi di batteri utilizzati per la sintesi di PHBH sono: *Aeromonas caviae* FA440, *Aeromonas hydrophila* 4AK4 e *Aeromonas* sp. KC014. Recentemente, in seguito ad innovazioni nel campo della bioingegneria, sono stati sviluppati microorganismi geneticamente modificati finalizzati alla produzione di PHBH [18].

Le caratteristiche del prodotto (ad esempio il peso molecolare o il rapporto tra il numero di unità monomeriche HB e HH) dipendono da diversi fattori quali: condizioni ambientali, microorganismi coinvolti e fonte carboniosa utilizzata per la crescita batterica (ad esempio amminoacidi, acidi grassi o zuccheri). Il rapporto tra unità HB e HH del prodotto varia a seconda del batterio coinvolto nella fermentazione. Anche la capacità produttiva varia in base al batterio (in generale va circa dal 20% al 90% del peso a secco della cellula) [20].

#### 1.1.4.2 Proprietà ed applicazioni di PHBH

Il copolimero è composto da due unità monomeriche con caratteristiche differenti, 3HB e 3HH; pertanto, la comprensione delle sue proprietà è legata al comportamento dei monomeri. 3HH è un'unità monomerica a catena media (che causa ingombro sterico), mentre 3HB è a catena corta. Il polimero derivante da quest'ultima unità, ovvero PHB, è semicristallino ed è caratterizzato da rigidità e fragilità. Presenta una temperatura di transizione vetrosa attorno a  $-3^{\circ}\text{C}$ , fonde a circa  $170^{\circ}\text{C}$  e degrada sopra i  $200^{\circ}\text{C}$ . Al contrario, PHH è amorfo e la temperatura di transizione vetrosa si attesta sui  $-30^{\circ}\text{C}$ . La presenza di catene 3HH nel copolimero migliora notevolmente la processabilità, abbassando le temperature necessarie per la lavorazione, e le proprietà meccaniche, conferendo più flessibilità e tenacità. Nella figura 1.14 sono rappresentate le temperature di transizione vetrosa e di fusione di diversi gradi di PHBH in funzione del contenuto di 3HH. I dati sono ricavati da diversi articoli di ricerca. È evidente il ruolo delle catene 3HH che, per ogni incremento di 10% mol, riducono la  $T_g$  di circa  $4^{\circ}\text{C}$  e la  $T_m$  di  $40^{\circ}\text{C}$ .

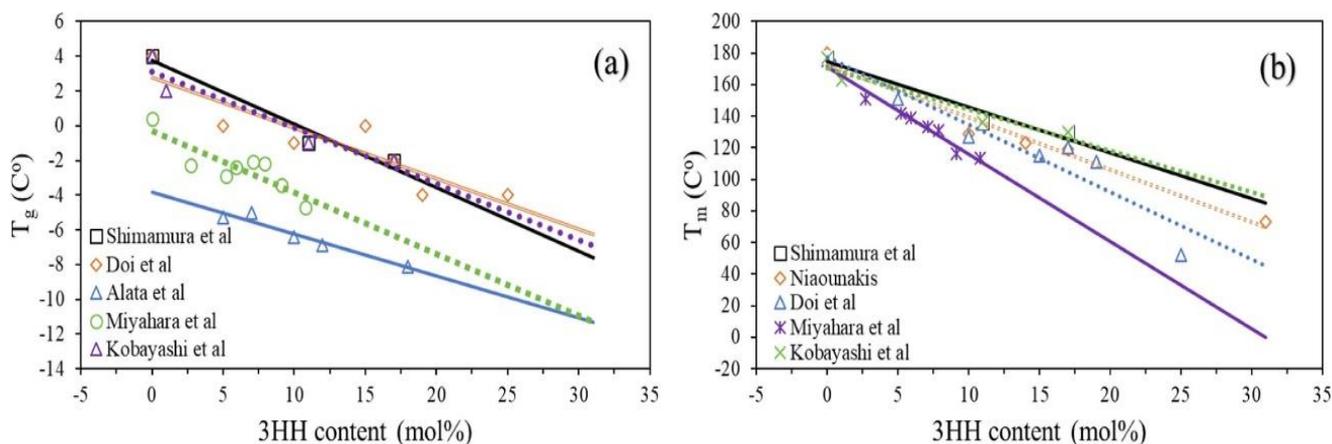


Figura 1.14 – dipendenza di  $T_g$  e  $T_m$  dal contenuto di 3HH [18]

Riguardo le proprietà meccaniche, il contenuto di 3HH è molto impattante su modulo elastico e allungamento a rottura. Infatti, la presenza di catene flessibili nella struttura macromolecolare consente di raggiungere deformazioni molto più elevate (passa da un comportamento fragile a deformazioni superiori al 400% quando il contenuto di 3HH è circa 10% mol. Allo stesso tempo il modulo elastico decade drasticamente (da circa 800 Mpa a 100MPa quando il contenuto di 3HH è 10% mol): oltre all'aumento della flessibilità della struttura, questa caduta è dovuta anche all'azione inibitoria (per ingombro sterico) che 3HH ha sulla cristallizzazione di 3HB.

A causa degli alti costi legati alla sintesi del polimero, lo sviluppo di prodotti a matrice PHBH è ancora nelle prime fasi. Il principale campo di applicazione è il packaging alimentare, poiché può andare a contatto con cibi e bevande. Negli ultimi due anni è oggetto di ricerca per l'ambito biomedico: sono numerosi gli studi in cui è utilizzato per la realizzazione, tramite 3D-printing, di scaffold per la rigenerazione tissutale. Siccome è risultato biodegradabile in numerosi ambienti (inclusi gli ambienti più ostili per questa caratteristica, come quelli marini) e compostabile (anche a livello domestico), in futuro potrebbe essere impiegato in modo profittevole per applicazioni che comportano un ciclo di vita del prodotto molto breve [18].

### 1.1.5 Teoria delle miscele

I blend polimerici esibiscono un particolare comportamento di fase a seconda delle interazioni che si instaurano tra i gruppi funzionali delle macromolecole. Tali interazioni determinano la compatibilità tra i componenti della miscela. La natura dei polimeri miscelati (amorfa o cristallina) gioca un ruolo importante sulla miscibilità: se almeno uno dei componenti è semi-cristallino, difficilmente si osserva miscibilità nelle regioni cristalline poiché, in generale, due polimeri non co-cristallizzano. È comunque possibile osservare miscibilità nelle regioni amorphe. Se invece i componenti sono entrambi amorfi, il sistema può presentare miscibilità ed essere monofasico (in questo caso le macromolecole dei due componenti sono intimamente miscelate a livello molecolare) o multifasico, con parziale o totale segregazione dei componenti nelle diverse fasi. Il comportamento è determinato dalla termodinamica e dalla cinetica dei possibili processi di smiscelamento. Si enunciano di seguito alcune definizioni riguardanti i blend polimerici:

- Miscela polimerica miscibile: è un blend omogeneo a livello molecolare. Ad esso è associato un valore di energia libera di miscelazione  $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$  e un valore positivo della derivata seconda ( $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$ ).
- Miscela polimerica immiscibile: è un blend polimerico la cui energia libera di miscelazione è  $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$
- Lega polimerica: è un blend polimerico immiscibile compatibilizzato, ovvero con interfaccia e morfologia modificate in seguito all'aggiunta di un compatibilizzante.

Negli anni sono stati riscontrati numerosi casi di miscibilità tra polimeri. Nonostante ciò, essi sono considerati delle eccezioni alla regola generale di immiscibilità polimerica: infatti, la maggior parte dei blend mostra morfologia multifasica. La miscibilità è guidata dalla termodinamica e la condizione necessaria (ma non sufficiente) perché avvenga la miscelazione è che  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$ , ovvero la variazione dell'energia libera di miscelazione deve essere negativa.

Esistono diverse teorie riguardo le miscele di polimeri; alcune di esse, basandosi sulla meccanica statistica, sviluppando l'idea che le molecole si dispongano casualmente in celle di dimensioni molecolari a formare un reticolo tridimensionale. Una di esse verrà presentata in questa trattazione: la teoria di Flory-Huggins, sviluppata nel 1941 da Huggins e, quasi contemporaneamente ed in modo indipendente, da Flory. Essa prende in considerazione un sistema a due componenti (indicati con 1 e 2) e l'equazione che la descrive è:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_1}{V_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \ln \phi_2 + \chi'_{12} \phi_1 \phi_2 \quad \left[ \text{with } \chi'_{12} \equiv \chi_{12}/V_{ref} \right]$$

*Equazione 1.1 – calcolo dell'energia libera di miscelazione*

dove R indica la costante dei gas, T la temperatura,  $\phi$  la frazione volumetrica dei componenti, V il volume molare e  $\chi$  il parametro di Flory-Huggins. I termini logaritmici, siccome i loro argomenti sono sicuramente compresi tra 0 e 1, sono negativi e quindi favoriscono la miscelazione. Questi contributi rappresentano l'entropia combinatoria di miscelazione, la quale è legata ai diversi modi in cui le macromolecole possono disporsi nel reticolo. Dal momento che sono presi in considerazione polimeri, i volumi molari assumono valori grandi e di conseguenza questo contributo entropico è poco significativo. La miscibilità, quindi, dipende fortemente dall'ultimo termine, il quale rappresenta la componente entalpica di mescolamento. Il parametro di Flory-Huggins modella l'interazione tra i due polimeri del blend ed è funzione di molte variabili, ad esempio temperatura, pressione, pesi molecolari e la loro distribuzione. Quando si considerano blend polimerici, si può osservare miscibilità soltanto quando il parametro di interazione  $\chi$  ed è inferiore ad un parametro critico  $\chi_{cr}$ , definito dall'equazione:

$$\chi'_{12,cr} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{V_1}} + \frac{1}{\sqrt{V_2}} \right)^2$$

*Equazione 1.2 – calcolo del parametro critico*

Come detto in precedenza, i volumi molari in gioco sono notevoli; pertanto,  $\chi_{cr}$  per i blend polimerici è circa pari a 0. Il parametro di Flory-Huggins determina quindi la miscibilità del sistema e il suo valore cambia a seconda delle condizioni considerate; infatti, due polimeri possono essere prevalentemente immiscibili con un intervallo di miscibilità ristretto a ben determinate condizioni. Abbiamo visto che non è sufficiente un valore negativo di  $\Delta G_m$  perché si realizzi una miscela “miscibile”, ma è fondamentale che  $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$  (ovvero la concavità della curva di  $\Delta G_m$  deve essere rivolta verso l’alto) nella finestra di composizione in cui  $\Delta G_m < 0$ . Sono riportati in figura 1.15 due grafici che riguardano proprio il caso di miscibilità parziale: il primo è un diagramma di fase temperatura-composizione, mentre il secondo, che è rappresentato a temperatura fissata, delinea l’andamento dell’energia libera di miscelazione in funzione della composizione. La separazione di fase avviene se si presenta la condizione seguente:  $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 = 0$ . Valutando tale condizione per le diverse temperature, è possibile ottenere una curva, detta spinodale, che nel diagramma temperatura-composizione corrisponde alla curva più interna. La curva che definisce una sorta di campana è detta binodale.

Nel diagramma di fase è possibile identificare tre zone con diversi comportamenti:

- Regione monofasica in cui si osserva miscibilità, esterna alla curva binodale
- Due regioni metastabili comprese tra la curva spinodale e la binodale
- Regione bifasica, compresa al di sotto della curva spinodale

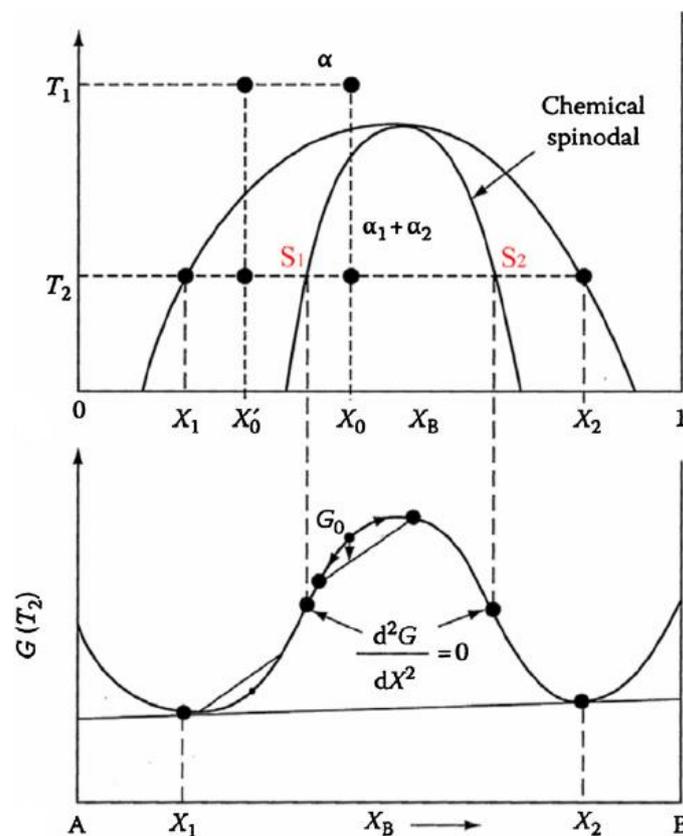
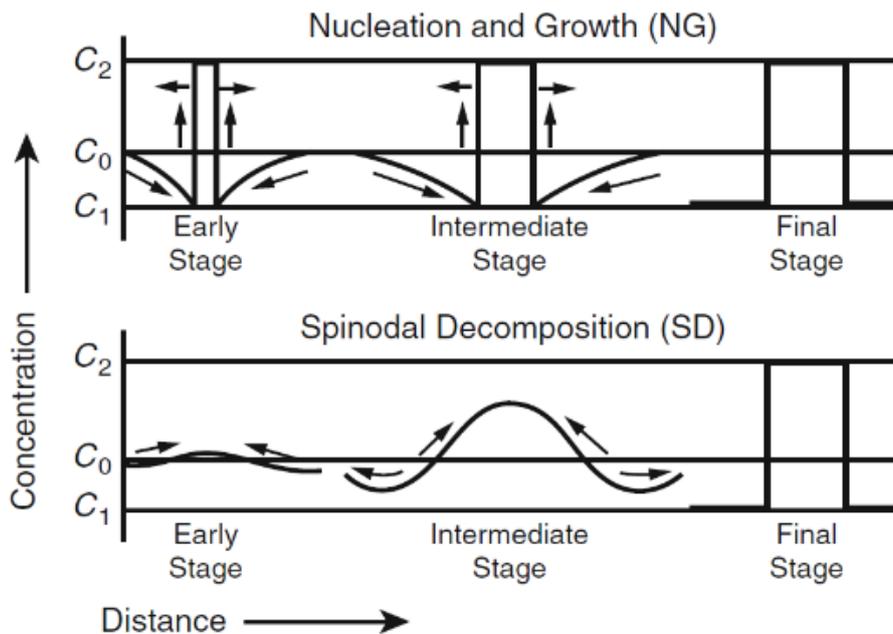


Figura 1.15 – diagramma temperatura-composizione (sopra) e diagramma energia libera-temperatura (sotto) [22]

Inoltre, si individua nello stesso diagramma il punto che corrisponde al massimo della campana: ad esso è associata una temperatura, la UCST (upper critical solution temperature). Oltre questa temperatura, il blend è totalmente miscibile mentre al raffreddamento il sistema può entrare, a seconda della composizione, nella regione sottostante la campana e mostrare quindi separazione di fase. Il diagramma riportato è teorico e non è rappresentativo di tutti i casi possibili: molti blend polimerici, infatti, hanno un diagramma di fase rovesciato rispetto a quello mostrato, ovvero formato da una campana rovesciata. In quel caso, la temperatura critica è associata al minimo della curva ed è definita LCST (low critical solution temperature) e il comportamento della miscela è inverso: a temperature inferiori alla LCST si osserva miscibilità totale del blend, mentre all'aumentare della temperatura si ha separazione di fase. L'osservazione di un comportamento o del reciproco dipende dalla natura dei polimeri che costituiscono il blend ed in particolare dalle interazioni che si instaurano tra le macromolecole. Il processo della separazione di fase avviene in due modi diversi, schematizzati nella figura 1.16, a seconda che le condizioni del sistema lo portino nella regione metastabile o in quella spinodale.



**Figura 1.16** – schematizzazione dei processi di nucleazione e crescita (in alto) e decomposizione spinodale (in basso)[22]

Nel primo caso, la separazione di fase avviene per nucleazione e crescita. Nel secondo caso avviene la decomposizione spinodale, un processo graduale, privo dello stadio di nucleazione, che inizia con la diffusione di atomi in corrispondenza delle interfacce; in queste zone si osservano variazioni di composizione che causano un abbassamento dell'energia libera del sistema. Di conseguenza, il processo avviene in modo spontaneo e continuo e si conclude con la separazione della miscela in isole interconnesse formate dai singoli componenti [22].

### 1.1.6 Miscele di biopolimeri

I blend polimerici sono miscele di due o più sostanze macromolecolari in cui ogni componente è presente almeno al 2% in peso. La richiesta di materiali sempre più performanti ha spinto i

ricercatori a sviluppare nuove soluzioni, ad esempio la miscelazione delle matrici polimeriche esistenti. Lo sviluppo delle miscele è avvenuto negli ultimi decenni ed è la conseguenza della volontà di migliorare le proprietà dei polimeri noti e di realizzare materiali con proprietà apparentemente incompatibili (ad esempio elevato modulo elastico e resistenza all'impatto, come nel caso del polistirene ad alto impatto). La realizzazione di un blend consente di manipolare, a seconda delle frazioni relative dei componenti e della metodologia con cui si realizza la miscela, le proprietà del materiale. Di conseguenza, in fase di progettazione, è possibile selezionare la miglior miscela per ottimizzare le proprietà di interesse [22]. Le combinazioni di polimeri per l'ottenimento di miscele sono svariate e hanno permesso di mettere in commercio prodotti innovativi con proprietà superiori. I risultati della ricerca e dello sviluppo a livello industriale sono stati così validi che attualmente le miscele polimeriche costituiscono circa il 30% del totale consumo dei polimeri [1].

Per quanto concerne i biopolimeri, la miscelazione è finalizzata principalmente ad espandere i campi di applicazione di tali polimeri per prodotti ad alto valore aggiunto (ad esempio per l'utilizzo in campo biomedico) o per prodotti continui realizzati in grandi quantità (ad esempio film per packaging alimentare, per il quale i biopolimeri sono sempre più richiesti). Esistono numerosi brevetti ed un'ampia letteratura scientifica riguardante i blend di biopolimeri. I primi studi su blend composti parzialmente da biopolimeri risalgono agli anni '70 e '80 ma, in quel caso, gli oggetti di studio erano miscele di poliolefine e biopolimeri (in particolare l'amido). Queste miscele non erano biodegradabili, pertanto si perdeva il valore aggiunto dato dalla presenza di un polimero biodegradabile. Più recentemente, la ricerca si è concentrata su miscele basate al 100% su biopolimeri [1]. Sono ora illustrati alcuni lavori di ricerca su blend a base di PBS, PHBH e PLA.

Per quanto riguarda il PBS, la maggior parte della letteratura scientifica riguardante i suoi blend è incentrata sulla miscelazione con PLA. Altri biopolimeri con cui è stato miscelato sono l'amido, alcune proteine, PBAT (ovvero poli(butilene adipato-co-tereftalato)), PCL (policaprolattone) e alcuni poliidrossialcanoati. Nel primo caso, il ruolo di PBS è quello di ovviare al problema principale di PLA, ovvero l'elevata fragilità. Alcuni studi verranno brevemente citati nel paragrafo sui blend a base PLA.

Per quanto riguarda i blend con poliidrossialcanoati, non sono numerosi gli articoli che ne indagano. In uno di essi, Ma et al. hanno rilevato la bassa compatibilità tra PHB(V) e PBS, che risulta evidente dalla grande dimensione delle particelle all'interno del blend e dalla scarsa adesione interfacciale tra le fasi. La compatibilizzazione con dicumilperossido ha permesso di diminuire notevolmente la taglia delle particelle di PBS disperse nella matrice e di migliorare le proprietà interfacciali [23]. Per estendere i campi di applicazione di PBS, Muthuraj et al. hanno investigato la miscelazione con PBAT. I risultati ottenuti sono dovuti all'eccellente compatibilità tra i polimeri, la quale è attribuita ad un prodotto di transesterificazione che si forma durante la miscelazione e che agisce da compatibilizzante. In tabella 1.4 sono riportati alcuni dati riguardanti i polimeri puri e le due miscele investigate: esse presentano resistenza a trazione confrontabile con PBS puro ed allungamento a rottura simile al PBAT. Quindi, l'effetto apportato dalla miscelazione è sinergico [24].

**Tabella 1.4** – proprietà tensionali di PBAT, PBS e loro miscele [24]

Samples	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)
Neat PBAT	596±23.3	18.6±0.2
Neat PBS	223±4.17	35.5±0.2
PBAT/PBS (60/40 wt%)	597±35.31	37.1±1.3
PBAT/PBS (70/30 wt%)	548±37.97	30±2.57

La letteratura scientifica sulle miscele di poliidrossialcanoati è abbastanza ampia ma sono pochi gli articoli che riguardano nello specifico PHBH. Anche in questo caso, la gran parte dei lavori di ricerca è incentrata sulla miscelazione con PLA. Altri polimeri con cui PHBH è stato miscelato sono PBAT e PCL. In entrambi i casi, l'obiettivo è stato quello di realizzare blend per favorire l'utilizzo del materiale per applicazioni di packaging: la maggior parte dei poliidrossialcanoati va incontro al fenomeno di cristallizzazione secondaria (o invecchiamento) che li rende fragili, limitandone le possibilità di utilizzo. Pertanto, la ricerca si è focalizzata inizialmente sull'additivazione con plasticizzanti, composti a basso peso molecolare che però sono soggetti alla migrazione superficiale. Per ovviare al problema si è giunti alla miscelazione con biopolimeri duttili come PBAT e PCL che non influiscono sulla biodegradazione nell'ambiente controllato di compostaggio. Il blend PHBH/PCL è stato investigato da Ivorra-Martinez et al. [25] in diverse composizioni (da 10% a 40%wt PCL). I risultati delle prove meccaniche sono riportati in tabella 1.5 e mostrano l'efficacia di PCL nel favorire un comportamento duttile: l'allungamento a rottura aumenta da 13,9% (PHBH puro, con un basso contenuto di catene 3HH) a 461% (60PHBH-40PCL). Inoltre, è ridotta la rigidità, poiché i moduli elastici di trazione e flessione diminuiscono. Lo studio dimostra anche l'incremento della resistenza all'impatto, che aumenta del 56% quando il contenuto di PCL è 10%wt. e supera il 100% quando PCL

**Tabella 1.5** – proprietà meccaniche delle miscele PHBH/PCL [25]

Code	$\sigma_t$ (MPa)	$E_t$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	$\sigma_f$ (MPa)	$E_f$ (MPa)
100PHBH-0PCL	16.0 ± 0.9	1022 ± 412	13.9 ± 1.3	29.5 ± 0.6	1029 ± 31
90PHBH-10PCL	14.4 ± 0.9	966 ± 22	19.4 ± 0.8	30.2 ± 1.7	966 ± 36
80PHBH-20PCL	13.4 ± 0.7	837 ± 29	67.9 ± 4.1	29.3 ± 1.5	946 ± 47
70PHBH-30PCL	13.3 ± 1.2	817 ± 29	308.3 ± 3.6	29.2 ± 1.0	813 ± 20
60PHBH-40PCL	14.0 ± 0.5	722 ± 52	461.0 ± 4.1	28.3 ± 1.1	802 ± 64
0PHBH-100PCL	12.2 ± 0.9	386 ± 22	No break	22.3 ± 0.3	354 ± 26

è presente in miscela al 40%wt.

La miscelazione di PHBH e PBAT è stata investigata da Zhang et al. ed ha fornito risultati confrontabili con il caso appena mostrato. La miscelazione si è dimostrata efficace nell'incrementare la resistenza meccanica e soprattutto la tenacità di PHBH, proprietà molto importante per il packaging. Inoltre, i risultati delle analisi reologiche (aumento della viscosità complessa, dello *storage modulus* e del *loss*

*modulus* rispetto ai polimeri puri) sono stati attribuiti agli entanglements e alle interazioni che si instaurano tra i due polimeri, che risultano essere compatibili [26].

### 1.1.6.1 Blend a base PLA

Nonostante i vantaggi precedentemente riportati del PLA, questo polimero soffre anche di notevoli svantaggi che ne restringono le possibilità di applicazione, ad esempio l'elevata rigidità, la limitata tenacità a frattura e la HDT (heat deflection temperature, una temperatura indicativa del limite di utilizzo la cui misura è standardizzata) [27]. Uno dei metodi sviluppati per superare gli aspetti negativi di PLA è la copolimerizzazione con monomeri tenaci, duttili o elastomerici. Questa tecnica è valida dal punto di vista delle proprietà sviluppate ma, nonostante in molte applicazioni biomedicali la qualità del prodotto è il criterio più stringente, nella maggior parte delle applicazioni ingegneristiche il prezzo del prodotto finale gioca un ruolo molto importante. Per questo motivo l'approccio più pratico e vantaggioso dal punto di vista economico è la miscelazione di PLA con altri polimeri. L'istogramma mostrato in figura 1.17 fornisce una panoramica sulla quantità di studi su diversi sistemi di miscele a base PLA effettuati anno per anno dal 1996.

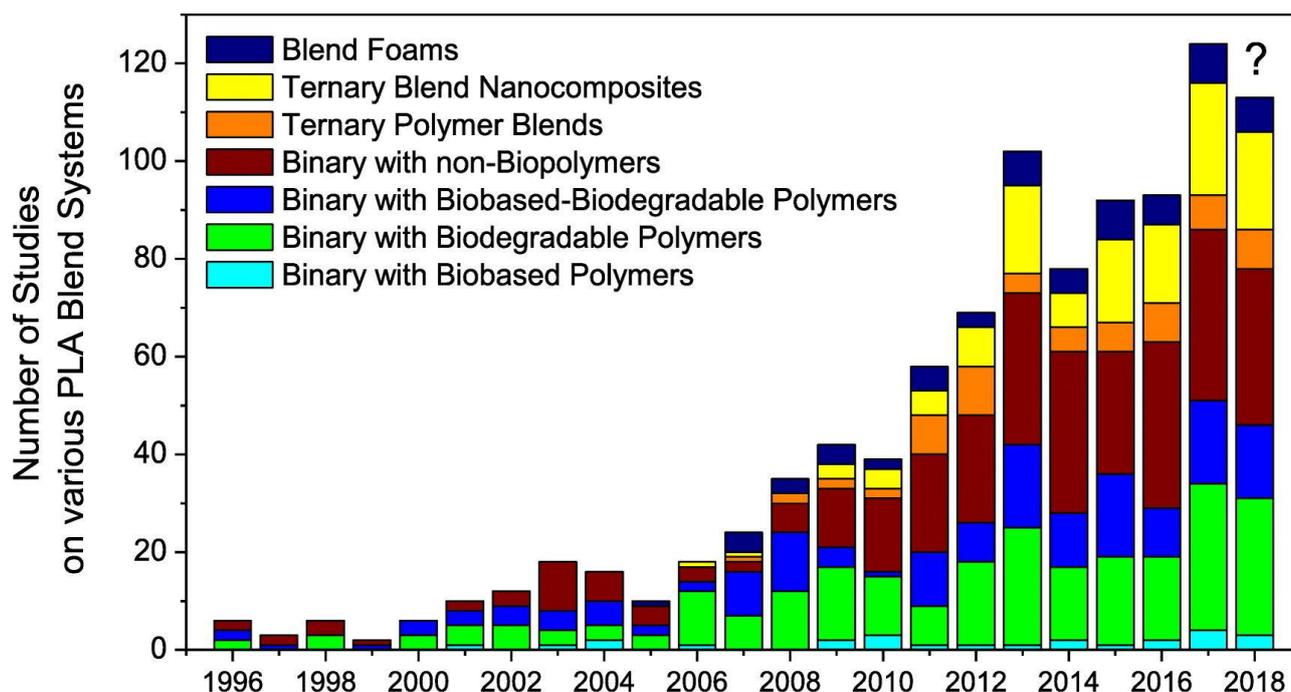


Figura 1.17 – numero di studi su blend a base PLA dall'anno 1996 [27]

#### 1.1.6.1.1 Blend binari

La maggior parte della letteratura scientifica è incentrata sulle miscele binarie, sia con biopolimeri che non (in particolare gomme, poliuretano e poliolefine). La suddivisione della quota relativa ai biopolimeri è mostrata in figura 1.18. All'incirca la metà degli articoli riguarda polimeri biodegradabili (non bio-based, ad esempio PCL, PBAT e PBS). Una porzione consistente di letteratura è dedicata ai blend con polimeri sia bio-based che biodegradabili, come amido e poliidrossialcanoati. Una quota molto minoritaria è rappresentata dalle miscele con polimeri bio-based non biodegradabili (poliolefine e poliammidi). I polimeri sui quali la ricerca si è concentrata

maggiormente sono il PCL, i poliidrossialcanoati e l'amido, naturale e termoplastico (indicato con TPS, è ottenuto miscelando ad alta temperatura l'amido naturale con acqua e/o glicerolo).

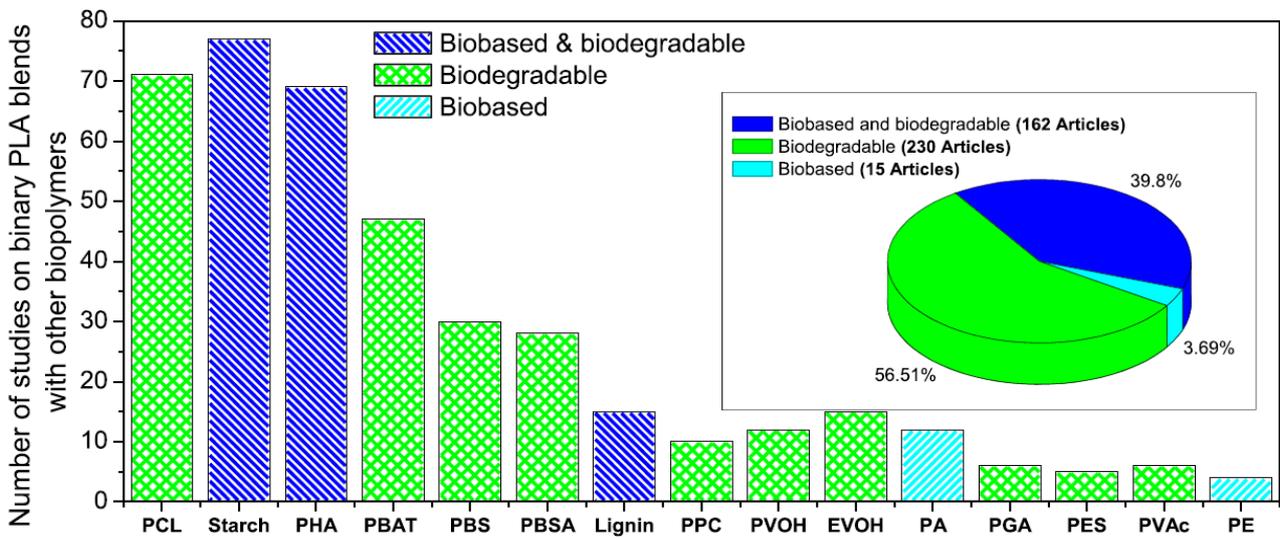


Figura 1.18 – numero di articoli su biopolimeri miscelati con PLA a partire dall'anno 1996 [27]

I blend PLA/PBS sono stati oggetto di numerose ricerche che ne hanno valutato la miscibilità, la morfologia, le proprietà meccaniche e interfacciali, la compatibilizzazione e altre caratteristiche. Sulla base dei risultati sperimentali, è possibile affermare che il blend è immiscibile in tutte le composizioni. Wu et al. [28] hanno investigato proprietà interfacciali e morfologia di diverse composizioni (da PBS20/PLA80 a PBS80/PLA20 con step composizionali di 10%wt). Le micrografie, come quelle mostrate in figura 1.19, dimostrano che la struttura è bifasica, costituita da gocce di fase secondaria di taglia micrometrica disperse nella matrice. Pertanto, questi polimeri sono immiscibili ed incompatibili termodinamicamente.

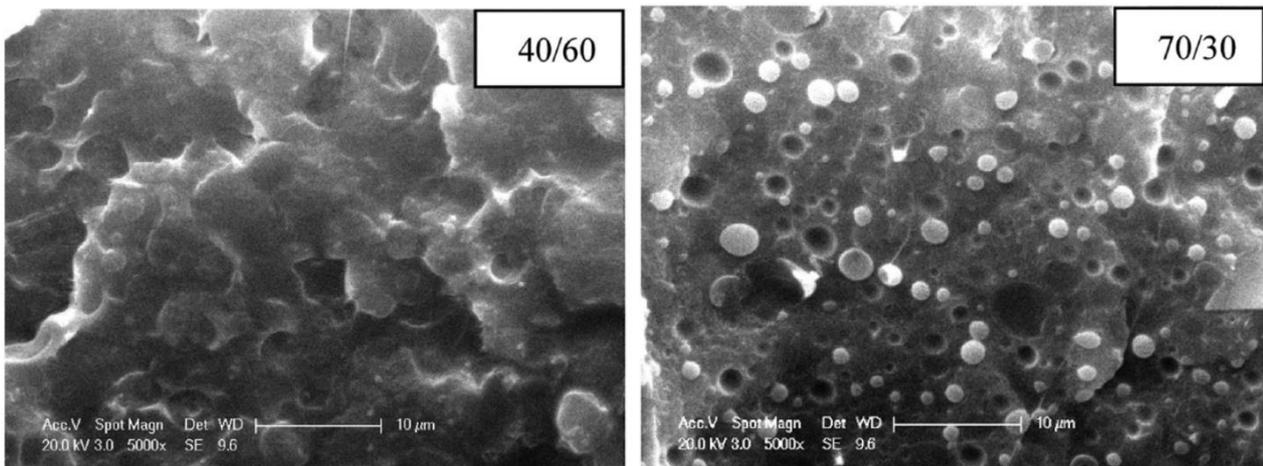


Figura 1.19 – micrografie delle miscele PBS/PLA studiate da Wu et al. [28]

In altri studi sono state prese in esame le proprietà meccaniche. Liu et al. hanno dimostrato che una quantità discreta di PBS (20% in peso) è sufficiente a modificare il comportamento del materiale da fragile a duttile e quindi ad incrementare l'allungamento a rottura da 25% a più del 200% [23].

Questo risultato sembra contrastante con lo studio di Deng et al. [29], il quale riporta un aumento della duttilità a 250% con il 10%wt di PBS. Tale risultato deriva dalla morfologia fibrillare che assume PBS quando è presente al 10%wt. Recentemente, Gigante et al. hanno sviluppato un blend per la realizzazione di film biocompatibili, ottenendo risultati soddisfacenti in termini di allungamento a rottura, flessibilità e resistenza al taglio rispetto al PLA puro. Inoltre, la biocompatibilità è risultata migliore rispetto all'alternativa *fossil-based*, ovvero LDPE [23].

Altri studi si sono incentrati sul miglioramento delle proprietà interfacciali dei polimeri e di conseguenza sulle proprietà meccaniche del blend, sviluppando miscele compatibilizzate.

Attualmente sono in commercio prodotti realizzati con questa miscela che vengono utilizzati nell'ambito della ristorazione. È possibile immaginare che il blend, in futuro, sarà ampiamente impiegato nel settore biomedico [30].

Al fine di ampliare i campi di applicazione di PLA sviluppando prodotti con adeguate proprietà meccaniche e fisiche e mantenendo la biodegradabilità, negli ultimi due decenni sono stati investigati blend di PLA e poliidrossialcanoati. La miscela la cui conoscenza è stata maggiormente approfondita è PLA/PHB. Diversi studi hanno mostrato che, quando uno dei due biopolimeri presenta un basso peso molecolare, la miscela è miscibile. All'aumentare del peso molecolare, questa caratteristica viene meno (miscibilità parziale) fino a scomparire (struttura bifasica) quando  $M_w$  è alto: questa conclusione è dimostrata dallo studio di Zhang et al. [31], il quale ha inoltre affermato la compatibilità tra i polimeri. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, Bartczak et al. [32] hanno dimostrato che la miscelazione di PLA con il 20%wt di PHB incrementa fino a 2 volte e 4 volte rispettivamente la resistenza all'impatto e la duttilità (allungamento a rottura). Altri studi, ad esempio quello di Armentano et al. [33] hanno riguardato l'additivazione con compatibilizzanti per ottenere materiali più tenaci e flessibili. Sono molto pochi gli studi che ne hanno investigato la miscelazione con PHBH. In generale, questi blend sono immiscibili ma presentano parziale compatibilità. Dal punto di vista meccanico, la presenza di PHBH garantisce maggior tenacità al materiale. È molto importante tenere in considerazione il fatto che il poliidrossialcanoato va incontro ad un fenomeno di invecchiamento piuttosto rapido che causa infragilimento del polimero e conseguente diminuzione della tenacità [27].

#### 1.1.6.1.2 Blend ternari

A partire dal 2008, la letteratura scientifica si è arricchita di diversi studi incentrati sulla morfologia e sulle caratteristiche di sistemi ternari a base di PLA, polimerici e ibridi (miscele binarie nanocomposite). Le miscele ternarie sono sistemi multifasici composti da tre polimeri e possono presentare un'ampia gamma di microstrutture. La presenza di interfacce multiple con diverse caratteristiche incide sulla complessità del sistema e influenza le sue proprietà. Il primo studio su una miscela ternaria avvenne con Sarazin et al. [34] che esaminarono le proprietà di un blend PLA/TPS/PCL. In seguito agli incoraggianti risultati (incremento dell'allungamento a rottura da circa 5% del PLA puro a 50% della miscela), questa ricerca fece da apripista per ulteriori analisi su blend identici (per polimeri utilizzati) o similari (ad esempio basati su PLA/TPS e un terzo polimero con

duttilità e tenacità superiori), come lo studio di Carmona et al. [35]: in questo lavoro sono state realizzate miscele composte al 33,3% da ogni polimero e da 2%wt di compatibilizzante. Gli additivi utilizzati per lo scopo sono stati anidride maleica, acido citrico e difenilmetano diisocianato (MDI). Il risultato più interessante è stato il netto miglioramento delle proprietà meccaniche per la miscela additivata con MDI, grazie al quale la resistenza a trazione e l'allungamento a rottura sono aumentati rispettivamente del 90% e del 1000%. La maggior parte dei lavori sulle miscele ternarie a base PLA ha coinvolto questi biopolimeri. Esempi di altri polimeri impiegati per la miscelazione ternaria sono EVA, PBAT, PC, PBS e PHBV. Proprio questi ultimi due biopolimeri sono stati investigati da Zhang et al. [36], i quali hanno realizzato miscele simili, dal punto di vista dei polimeri utilizzati, alle miscele ternarie investigate in questo lavoro di tesi. I polimeri utilizzati per i blend in questione sono PLA, PBS e PHBV, miscelati in quattro composizioni. I risultati hanno mostrato buoni miglioramenti delle prestazioni meccaniche non riscontrabili né nei polimeri puri né nei loro blend binari: la dispersione delle fasi secondarie di PHBV e PBS ha incrementato la flessibilità, la resistenza all'impatto e l'allungamento a rottura senza intaccare drasticamente modulo elastico e resistenza a trazione.

## 1.2 Additive manufacturing

L'*Additive Manufacturing* (AM, o produzione additiva) è una tecnologia finalizzata alla realizzazione di oggetti tridimensionali attraverso la deposizione di materiale strato per strato. I materiali impiegati dipendono dalla tecnologia di deposizione; in generale, per l'AM possono essere impiegati materiali di varia natura (metallica, ceramica, polimerica e anche composita). Affinché un processo possa essere classificato come una tecnica di AM, deve presentare tre principali passaggi:

1. L'utilizzo di un programma CAD (computer aided design) per realizzare il modello tridimensionale di interesse.
2. La conversione del modello 3D in un formato specifico per la macchina di AM. Questo passaggio viene svolto da software che definiscono il percorso che dovrà seguire la stampa e che effettuano lo *slicing* del modello 3D, ovvero la suddivisione dell'oggetto in modelli a strati interpretabili dalla macchina di stampa.
3. La conversione del modello 3D elaborato (G-code) nel prodotto finale. Questo passaggio è svolto dalla macchina di AM.

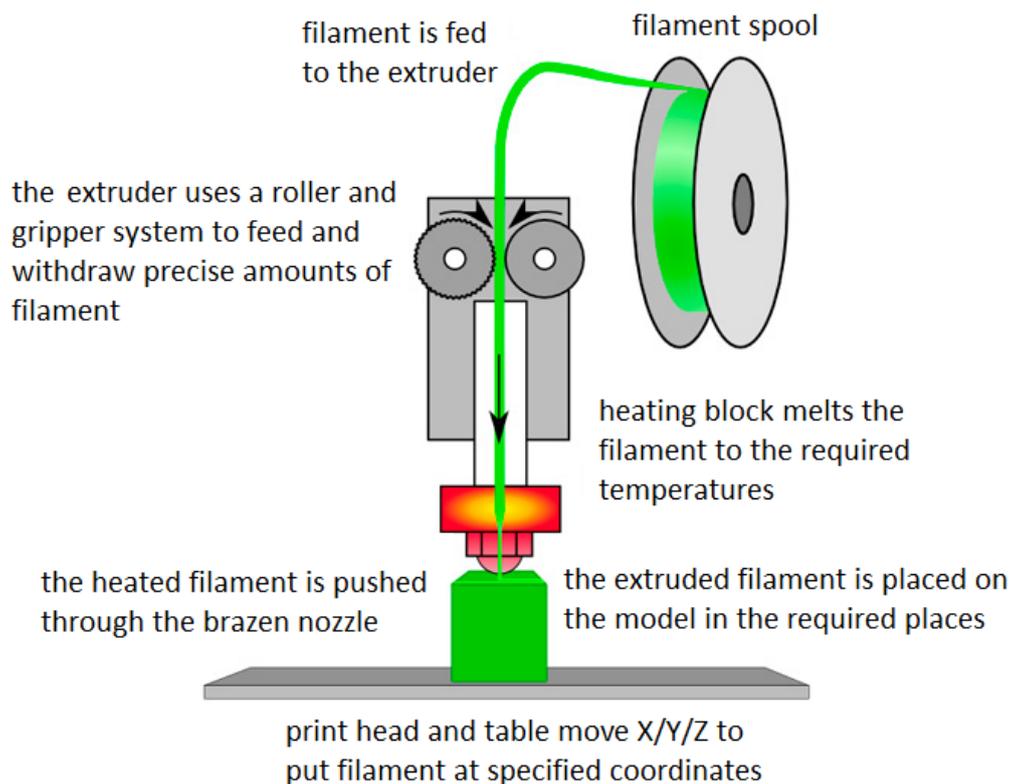
In accordo agli standard ASTM, i processi di produzione additiva sono classificati in sette categorie, ovvero:

- I. Tecniche di estrusione di materiale
- II. Tecniche di fusione di un letto di polveri
- III. Metodi di fotopolimerizzazione
- IV. Tecniche di *jetting*
- V. Metodi di *binder jetting*
- VI. Metodi di deposizione ad energia diretta
- VII. Tecniche di laminazione

Nonostante l'idea della fabbricazione additiva sia molto vantaggiosa in quanto garantisce estrema flessibilità di produzione e consente di realizzare pezzi complessi senza la necessità di ulteriori lavorazioni e scarti, esistono degli impedimenti che ne limitano lo sviluppo per la produzione di massa. I principali svantaggi di AM sono i vincoli dimensionali, imperfezioni superficiali e microstrutturali delle parti, costi elevati dei macchinari e tempi di produzione piuttosto lunghi. Attualmente l'AM trova applicazione principalmente in settori come l'aerospaziale, la biomedicina e l'automotive [37]. Si approfondisce ora una tecnica di fabbricazione additiva nota come FDM.

### 1.2.1 Stampa 3D tipo FDM

La modellazione a deposizione fusa (*fused deposition modelling* o FDM) è una tecnica di fabbricazione additiva sviluppata da Stratasys Inc. negli anni '90. Essa è basata sull'estrusione di materiale. È la metodologia di AM più semplice, affidabile e rapida per la realizzazione di manufatti polimerici (anche compositi); pertanto è stata sviluppata anche a livello industriale. Lo schema generale della macchina è mostrato in figura 1.20.



**Figura 1.20** – schematizzazione della stampa 3D tipo FDM[38]

L'alimentazione della macchina è costituita da un filamento polimerico termoplastico. Esso entra in un estrusore e viene trascinato, attraverso dei rulli controrotanti, verso la testa di estrusione. In prossimità dell'ugello di stampa è presente un sistema di riscaldamento che porta a fusione il filamento. L'ugello di stampa ha tre gradi di libertà, il suo movimento e la deposizione del materiale fuso avvengono secondo le istruzioni del file G-code. La costruzione del prodotto avviene strato per strato. Il file G-code è molto importante poiché contiene tutte le informazioni necessarie per la

fabbricazione. Esso è generato dal software di slicing (ad esempio Simplify3D), tramite il quale è possibile settare tutti i parametri relativi alla stampa. Alcuni di essi vengono illustrati di seguito:

- Direzione di costruzione: è il modo in cui è orientato l'oggetto sulla base su cui poggia rispetto agli assi X, Y e Z. Questo parametro influenza le proprietà meccaniche del manufatto.
- Temperatura: il software permette di impostare due temperature, relative al letto di stampa e all'ugello di stampa. Il bed può essere riscaldato per evitare problemi di distorsione dell'oggetto legati al gradiente termico a cui è sottoposto in seguito alla deposizione. L'ugello di stampa è riscaldato per fondere il materiale da depositare. È opportuno che questa temperatura garantisca la corretta viscosità del fuso.
- Densità di riempimento: è espressa in percentuale e descrive il volume teoricamente riempito dal materiale. Non è trascurabile l'effetto di questo parametro sulle proprietà meccaniche del pezzo stampato.
- Spessore del layer: è l'altezza lungo l'asse Z dello strato depositato e dipende dal diametro dell'ugello di stampa.
- Velocità di spostamento: è la distanza percorsa dall'ugello nell'unità di tempo lungo il piano X-Y nei momenti in cui non estrude materiale.
- Velocità di stampa: è la velocità con cui si muove la testina mentre viene estruso il polimero. La risoluzione dell'oggetto finito è inversamente proporzionale ad essa.
- Direzione del raster: è l'orientamento del pattern di deposizione rispetto all'asse X e può essere 0°, 45°, -45° e 90°. È possibile effettuare la deposizione a  $\pm 45^\circ$  (oppure a 0°/90°) per incrementare l'isotropia del pezzo stampato [37][39].

La tecnica FDM permette di stampare sia manufatti polimerici, sia compositi a matrice polimerica. I materiali che presentano le migliori performance per questo tipo di fabbricazione sono ABS (acrilonitrile-butadiene-stirene), PC (policarbonato), PEEK (polietere etere chetone) e PLA [40]. Nella tabella 1.6 sono mostrate alcune caratteristiche relative alla stampa FDM di PLA e ABS. Il termine *raft* indica un layer di base che talvolta viene stampato per favorire l'adesione tra l'oggetto e il *bed*.

*Tabella 1.6 – caratteristiche della stampa FDM per PLA e ABS [40]*

Property	PLA	ABS
Printing temperature (°C)	180–230	210–250
Build platform temperature (°C)	20–60	80–110
Raft	Optional	Mandatory
Strength	High	Medium
Flexibility	Brittle	Moderately flexible
Heat resistance	Low	Moderate
Biodegradability	Yes	No
Moisture absorption	Yes	Yes

Ad oggi non esistono modelli per prevedere la processabilità di un materiale con questa tecnica. Nonostante ciò, è evidente che alcune caratteristiche facilitano la stampabilità. Innanzitutto, è fondamentale che la materia prima di interesse sia filabile: come verrà mostrato successivamente, il materiale deve essere processato con un estrusore in grado di formare un filamento con diametro controllato e regolare nella lunghezza e con altre caratteristiche (ad esempio rugosità superficiale e circolarità) che ne permettono l'utilizzo per l'alimentazione della stampante. La scelta del diametro del filo viene fatta in base al diametro della testa di stampa utilizzata. Una volta realizzato il filamento, non è immediato ottenere una buona qualità di stampa: la ricerca delle condizioni ottimali di deposizione, svolta a partire dall'analisi visiva dei difetti, richiede tempo e diversi tentativi. Durante l'estrusione, il filamento è sottoposto ad una serie di stress di diversa natura ed intensità, sia di carattere meccanico che termico. Pertanto, per comprendere se un materiale sia adatto alla stampa FDM è di primaria importanza conoscere le sue proprietà reologiche e termiche. Innanzitutto, il filamento di alimentazione può essere soggetto al *buckling* (caratteristico di oggetti ad elevato rapporto di forma L/D come i fili), un fenomeno che consiste nella deformazione del filo, con possibilità di rottura di esso, in prossimità della testa di stampa: questo può avvenire quando la viscosità del fuso (nell'ugello di stampa) è così elevata da causare la deformazione del filo sovrastante. Inoltre, la buona esecuzione dell'estrusione è legata al comportamento del fuso nella testa di stampa, dove la velocità di deformazione è elevata: il comportamento non-Newtoniano (caratterizzato da *shear thinning*) delle materie prime permette che alle velocità di deformazione in gioco la viscosità del fuso sia moderata e ciò garantisce un'estrusione più agevole. È da tenere in considerazione però che il comportamento non-Newtoniano è allo stesso tempo legato al fenomeno noto come *die swelling* (ovvero rigonfiamento dell'estruso), che inficia sulla risoluzione dell'oggetto stampato. Una volta effettuata la deposizione, la qualità della stampa dipende dalla *zero-shear viscosity* e dalla velocità con cui viene raggiunta. Questa caratteristica indica la viscosità del materiale a velocità di deformazione prossime allo 0, ovvero quando è a riposo. Queste sono alcune delle caratteristiche che rendono processabile un materiale con la tecnica FDM: come mostrato, la realizzazione di un materiale adatto a questo tipo di stampa è complessa e dispendiosa [41].

### 1.2.2 FDM con biopolimeri

Recentemente i biopolimeri stanno trovando spazio nel campo della stampa 3D per la fabbricazione di componenti ad alto valore aggiunto in vari settori come la biomedicina, l'aerospaziale, l'automotive, l'industria alimentare, il tessile ed altri ancora. L'utilizzo di biopolimeri come materia prima per la tecnica FDM, oltre a sposare il concetto di sostenibilità, riduce l'evenienza di aspetti negativi talvolta legati all'uso di alcuni polimeri sintetici in applicazioni biomediche, ad esempio la scarsa adesione cellulare [42]. Oltre al PLA, che è tra i materiali più stampati con la tecnica FDM, un gran numero di biopolimeri è oggetto di ricerca. Nell'ultimo decennio è stata valutata la possibilità di stampa 3D per materiali cellulosici, lignocellulosici, emicellulosici, materiali a base di amido (in particolare l'amido termoplastico) ed altri [42]. Oltre ad essi, l'attenzione è stata posta su biopolimeri come PCL e alcuni poliidrossialcanoati.

Lo studio di Prasad et al. [43] è una rassegna di diversi lavori di ricerca riguardanti PCL. In particolare, esso include ricerche sull'utilizzo di PCL per la realizzazione di compositi e nanocompositi con la tecnica FDM per applicazioni biomedicali. Questo biopolimero è stato ingegnerizzato in diversi modi per migliorarne l'applicazione in questo campo, ad esempio tramite l'aggiunta di nanoparticelle di metalli di transizione, polimeri ed altri nanomateriali. La finalità di queste modifiche è la biomimetica della matrice extracellulare: in questo modo, tali materiali possono essere utilizzati per la fabbricazione di scaffold bioattivi in grado di favorire la rigenerazione dei tessuti.

Per quanto riguarda i poliidrossialcanoati, gran parte della letteratura sulla stampa FDM è dedicata ai compositi. Il rinforzo con cariche naturali è utile per modificare le proprietà meccaniche del materiale e soprattutto per ridurre i costi, siccome il prezzo di PHAs è molto elevato (prezzo medio di \$7/kg) [44]. Per applicazioni biomedicali, il prezzo di questi polimeri sale fino a \$10/kg. Kovalcik et al. [45] hanno valutato l'idoneità dei polimeri più studiati di questa famiglia, ovvero PHB, PHBV e PHBH per la stampa FDM di oggetti biomedicali. Dei tre, PHBH ha mostrato la migliore caratteristica di citotossicità (assenza totale) e le migliori caratteristiche reologiche per la stampa 3D. Inoltre, ha dimostrato di favorire la proliferazione cellulare e di degradare sotto l'azione dei fluidi corporei senza rilasciare prodotti dannosi. Pertanto, è ritenuto un materiale potenzialmente adatto per la realizzazione di scaffold con la tecnica FDM.

Come accennato precedentemente, il PLA è tra i polimeri più utilizzati per la tecnica FDM poiché è caratterizzato da elevata resistenza meccanica, buone proprietà reologiche, impatto ambientale contenuto ed economicità [46]. Nonostante ciò, soffre di alcune limitazioni legate all'estrema fragilità (allungamento a rottura molto basso), alla scarsa flessibilità degli oggetti stampati e alla bassa resistenza al calore che ne limita le possibili applicazioni. Essendo biocompatibile e processabile con la tecnologia FDM, questo biopolimero trova impiego nell'ingegneria tissutale e nella fabbricazione di impianti *custom-made*. In diversi lavori di ricerca, si è cercato di migliorare le sue caratteristiche meccaniche e biomediche realizzando compositi (ad esempio con aggiunte di fosfato tricalcico per indurre osteoconduttività), additivando con plasticizzanti (ad esempio PEG) oppure miscelando con altri biopolimeri [47]. Alcuni lavori sulle miscele di PLA per la stampa FDM sono illustrati nel paragrafo successivo.

### 1.2.3 FDM con blend di biopolimeri a base PLA

La preparazione di miscele di biopolimeri a base PLA per la stampa FDM è stata di rado investigata e ciò è dimostrato dalla limitata disponibilità commerciale di questo tipo di prodotti. Ad oggi, sono disponibili solo alcune miscele PLA/PHAs, caratterizzate da una buona tenacità a frattura e da costi elevati. Andrzejewski et al. [48] hanno studiato la miscelazione di PLA e PBAT per trovare un'alternativa valida a PLA/PHAs in termini di proprietà e di costo. I ricercatori hanno realizzato blend di diverse composizioni (PLA90/PBAT10, PLA80/PBAT20, PLA70/PBAT30), sia puri che compatibilizzati. In figura 1.21 sono mostrati i risultati delle prove a flessione realizzate su provini stampati con la tecnica FDM. All'aumentare del contenuto di PBAT, si nota la decrescita del modulo di flessione che implica maggior flessibilità della miscela. Allo stesso tempo, anche lo sforzo

flessionale massimo diminuisce. Il minimo di modulo flessionale e sforzo a flessione si ha per un contenuto di PBAT pari a 20%wt. Le miscele compatibilizzate, siccome mostrano un notevole incremento di viscosità, richiedono temperature molto più alte per la stampa 3D (da 200°C, indicati per il PLA, ad almeno 270°C). In generale, i migliori risultati di stampa e proprietà meccaniche (in

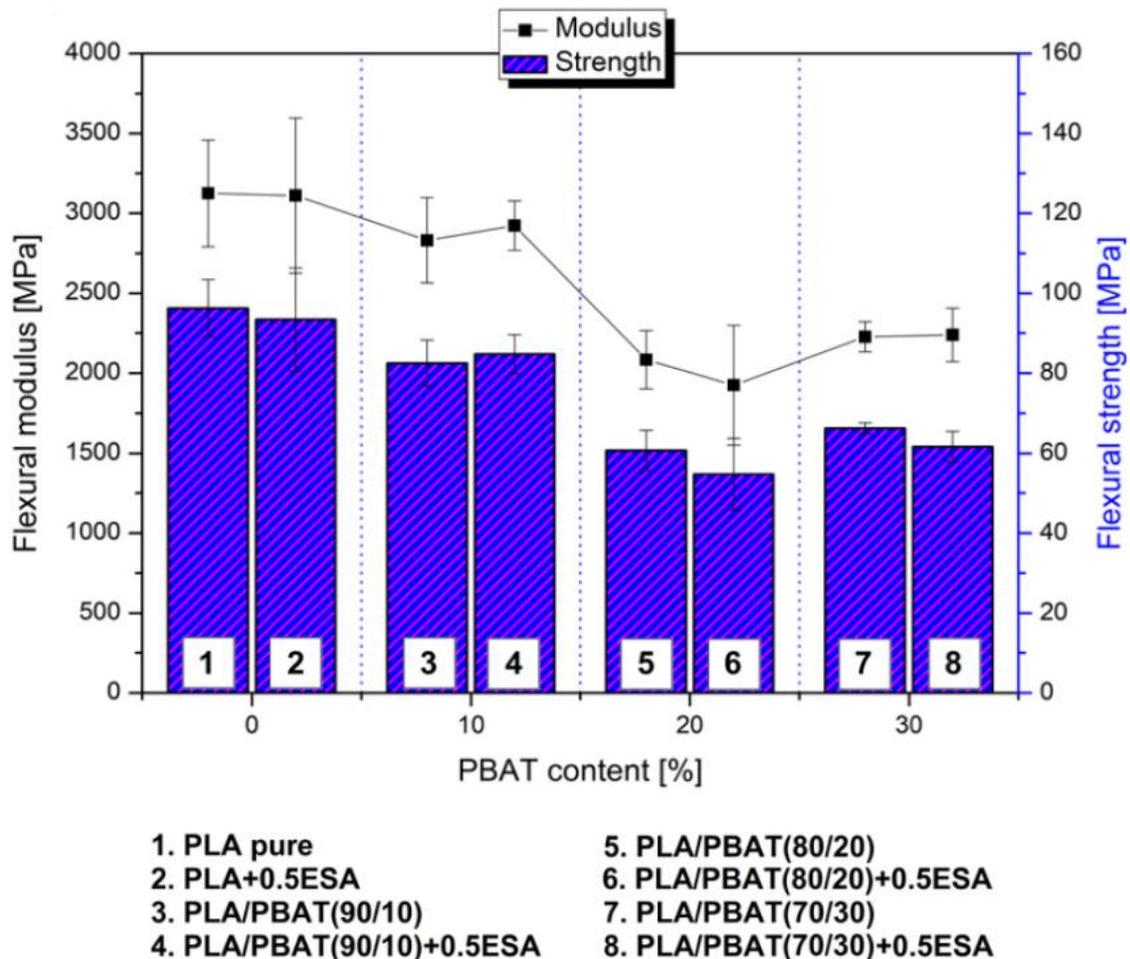


Figura 1.21 – proprietà flessionali delle miscele binarie studiate da Andrzejewski et al. [48]

particolare la resistenza all’impatto) sono stati ottenuti con la miscela PLA70/PBAT30. Successivamente Prasong et al. [46] hanno investigato miscele nanocomposite di PLA, PBAT, PBS e talco, le cui composizioni sono mostrate in tabella 1.7. Lo studio ha interessato le proprietà meccaniche, termiche, reologiche, superficiali (rugosità) e dimensionali. La presenza di PBS nella

Tabella 1.7 – composizioni delle miscele studiate da Prasong et al. [46]

PLA/PBAT/PBS/ nano talc	PLA (wt. %)	PBAT (wt. %)	PBS (wt. %)	nano talc (wt. %)
70/30/0/10	63	27	0	10
70/0/30/10	63	0	27	10
70/10/20/10	63	9	18	10

miscela binaria (70/0/30/10) ha aumentato la cristallinità di PLA e di conseguenza la resistenza al calore oltre alle proprietà meccaniche (tensionali e flessionali, mostrate in tabella 1.8) dei pezzi 3D-

*printed*. Comunque, l'elevato ritiro volumetrico (dovuto alla maggior cristallinità) causa rugosità superficiale, variazione dimensionale e *warping* (distorsione). La miscela ternaria, siccome presenta un contenuto di PBS minore, si è dimostrata la migliore in termini di accuratezza delle dimensioni, rugosità, resistenza al calore e proprietà meccaniche.

*Tabella 1.8 – proprietà flessionali delle miscele studiate da Prasong et al. [46]*

PLA/PBAT/PBS/ nano talc	Flexural Strength (MPa)		Flexural Modulus (GPa)	
	Horizontal	Vertical	Horizontal	Vertical
70/30/0/10	62.7 ± 1.29	16.8 ± 0.69	1.9 ± 0.14	1.1 ± 0.06
70/0/30/10	83.7 ± 1.23	24.2 ± 4.22	2.6 ± 0.01	1.5 ± 0.00
70/10/20/10	73.9 ± 1.07	26.0 ± 1.41	2.3 ± 0.12	1.5 ± 0.04

Kaygusuz et al. [49] hanno studiato le proprietà meccaniche, termiche e morfologiche di provini realizzati con la tecnica FDM a partire da un filamento di blend PLA/PHA (prodotto da Colorfabb, non è specificato di quale polimero si tratti). La composizione del filamento è 88PLA/12PHA. I provini sono stati stampati impostando diverse temperature dell'ugello di stampa (comprese tra 190°C e 260°C). Dal punto di vista microstrutturale, la temperatura di deposizione non ha un grande impatto. Al contrario, sono notevoli le variazioni osservate nel comportamento meccanico dei provini: temperature di stampa intermedie (200°C÷220°C) comportano prestazioni meccaniche superiori (allungamento a rottura superiore di 40 volte rispetto al PLA puro), mentre la stampa a 190°C e a 260°C causa rispettivamente scarsa adesione tra i layer depositati e degradazione del blend.

Infine, blend di PLA e PBS sono stati realizzati Ou-yang et al. per ottenere un materiale biodegradabile ad alta tenacità processabile con la stampa FDM. Le composizioni realizzate sono PBS80/PLA20, PBS60/PLA40, PBS40/PLA60, PBS20/PLA80. I dati ottenuti per i blend contenenti più del 40%wt di PLA risultano adatti per questo tipo di stampa. In particolare, le miscele PBS60/PLA40 e PBS40/PLA60 sono le composizioni ottimali perché non presentano distorsioni, hanno un'ottima tenacità a frattura e buona adesione tra i layer [50].

## Capitolo 2 – Materiali e metodi

### 2.1 Materiali

Per la realizzazione delle tre miscele esaminate nel lavoro di tesi, sono stati utilizzati i tre biopolimeri illustrati nel capitolo precedente, ovvero PLA, PBS e PHBH.

PLA è stato fornito da Ingeo™ con il nome commerciale di Ingeo biopolymer 3251D. Alcune sue caratteristiche fisiche sono mostrate in tabella 2.1.

*Tabella 2.1 – proprietà fisiche del PLA Ingeo 3251D riportate nella scheda tecnica*

Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	

PBS è stato fornito da Natureplast con il nome commerciale di PBE003. L'azienda dichiara nella scheda tecnica che il polimero è *bio-based* (la maggior parte del PBS prodotto a livello mondiale deriva da fonti non rinnovabili). Nella scheda tecnica sono riportate alcune caratteristiche del polimero tra cui: MFI = 4÷5 g/10min (190°C, 2,16kg), densità = 1,26 g/cm<sup>3</sup>.

PHBH è stato fornito dal Gruppo MAIP con il nome commerciale di lamNATURE B6 A13. Le caratteristiche più significative del polimero sono: MFR = 7 g/10min (165°C, 5kg) e densità = 1,20 g/cm<sup>3</sup>. Nonostante nella scheda tecnica non sia dichiarata la presenza di carica, un lavoro di tesi precedente nel quale è stato utilizzato lo stesso polimero ha rilevato la presenza di talco (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) in quantità molto contenuta (non rilevata dall'analisi TGA) [51].

Tutti i biopolimeri sono stati forniti in forma di pellet.

### 2.2 Preparazione di blend e provini

*Tabella 2.2 – composizioni delle miscele di biopolimeri realizzate*

MISCELA	PLA (% wt.)	PBS (% wt.)	PHBH (% wt.)	densità (g/cm <sup>3</sup> )
50/30/20	50	30	20	1,238
50/40/10	50	40	10	1,244
60/40	60	40	0	1,248

Le miscele preparate in questo lavoro sono tre, due ternarie ed una binaria. Le loro composizioni sono mostrate nella tabella 2.2. La densità riportata è puramente teorica ed è stata calcolata

secondo la formula  $\rho = \rho_{PLA} * X_{PLA} + \rho_{PBS} * X_{PBS} + \rho_{PHBH} * X_{PHBH}$ , dove X è la frazione in peso del polimero. Si illustrano di seguito i passaggi che hanno portato alla realizzazione delle miscele e dei provini utilizzati per le differenti analisi.

### 2.2.1 Essiccatore Piovan

La presenza di determinati gruppi funzionali (ad esempio il gruppo estere) nelle catene, rende questi biopolimeri soggetti alla degradazione idrolitica: durante la lavorazione ad alte temperature, l'umidità residua presente tra le macromolecole polimeriche causa la scissione dei legami. Pertanto, è di fondamentale importanza essiccare questi polimeri prima di qualsiasi processo svolto in temperatura. L'operazione è realizzata dall'essiccatore Piovan modello HR50, il quale permette di impostare tempo e temperatura di trattamento. Secondo le raccomandazioni espresse dalla scheda tecnica di PLA 3251D, per evitare problemi di degradazione idrolitica è importante che il contenuto di umidità residua sia inferiore a 100ppm. Pertanto, considerando le indicazioni della scheda tecnica e le curve di umidità residua-tempo di essiccazione, i pellets per la realizzazione delle miscele sono stati essiccati per 6 ore a 80°C. Questo procedimento è stato svolto anche prima di altre lavorazioni ad alta temperatura, illustrate in seguito.

### 2.2.2 Estrusore bivate Thermofisher

La miscelazione è stata effettuata tramite l'estrusore bivate Process11 di ThermoFisher Scientific. Esso è composto di due viti co-rotanti che ruotano all'interno di un cilindro riscaldato. Il rapporto L/D (L=lunghezza cilindro, D=diametro cilindro) è pari a 40. Attraverso il display di controllo, è possibile regolare la temperatura in sette zone del cilindro e la velocità di rotazione delle viti. Il corpo del cilindro presenta due ingressi per l'inserimento di polimero e carica e un foro per il degasaggio. Il display permette inoltre di controllare la pressione in testa. Per ogni miscela sono state pesate le corrette quantità di biopolimeri (preventivamente essiccati per 6 ore a 80°C) che sono state inserite in un dosatore volumetrico. Esso è posto al di sopra della prima bocca di carico del cilindro e immette materiale in essa, in modo da alimentare costantemente l'estrusore. All'uscita della testa di estrusione (freccia rossa, figura 2.1), la miscela si presenta in forma di filamento (figura). Esso viene fatto passare in una vasca contenente acqua (freccia gialla, figura 2.1) al cui termine è presente un soffio di aria compressa per asciugare parzialmente il filo e successivamente in una taglierina (freccia verde, figura 2.1) che pellettizza lo spaghetti. In figura 2.2 è mostrato il profilo delle viti di questo estrusore. Dopo una serie di iniziali tentativi, sono stati individuati parametri di processo adeguati a estrarre in modo efficiente la miscela. Tali parametri sono stati mantenuti costanti per tutti i blend. La velocità di rotazione delle viti è stata impostata a 100 rpm, mentre il profilo di temperatura è mostrato nella tabella 2.3.

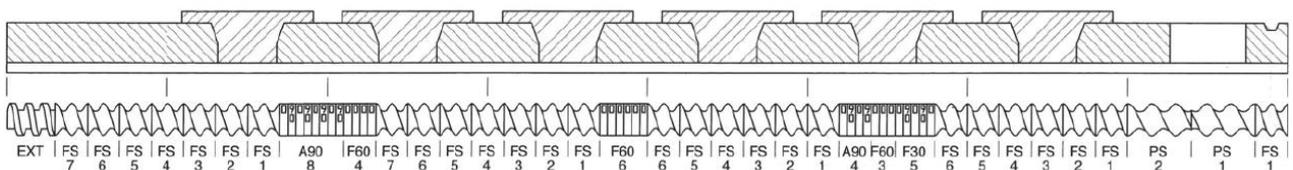
*Tabella 2.3 – profilo di temperatura impostato per l'estrusione dei blend*

Zona	1	2	3	4	5	6	7
Temperatura (°C)	100	175	175	175	180	180	180

Le zone sono numerate in ordine crescente andando dalla bocca di carico (zona 1) alla testa di estrusione (zona 7).



**Figura 2.1** – sistema di estrusione, raffreddamento e pellettizzazione delle miscele



**Figura 2.2** – profilo vite dell'estrusore Process 11

Il profilo delle viti utilizzate da questo estrusore è mostrato in figura 2.2. La singola vite è costituita da diversi elementi, ognuno con una propria funzionalità:

- PS → elementi di alimentazione (posti in corrispondenza della bocca di carico)
- FS → elementi di trasporto

- F30, F60, F90 → elementi di masticazione; i numeri indicano l'angolo di sfasamento tra due elementi successivi
- EXT → elemento di scarico

### 2.2.3 Estrusore monovite 3devo

Il processo di stampa 3D tipo FDM è molto stringente per quanto riguarda le caratteristiche del filo di alimentazione: esso deve essere liscio, a sezione circolare, non deve presentare variazioni dimensionali eccessive e deve avere un diametro il più costante possibile. In particolare, per la testina di stampa utilizzata, il diametro ottimale del filo di alimentazione è pari a 1,75 mm. Diametri troppo contenuti comportano la stampa di quantità non adeguate di materiale, mentre diametri superiori a 2 mm non entrano fisicamente nella testa di stampa 3D. Per questo motivo, è importante realizzare il filo con un estrusore in grado di seguire l'andamento del diametro ottenuto. L'estrusore utilizzato per questo scopo è The Next 1.0 di 3devo, un piccolo estrusore monovite. I pellets delle miscele (opportunamente essiccati per 6 ore a 80°C) sono inseriti nella tramoggia (con l'aiuto di un cilindro), raggiungono la vite che li trasporta lungo l'estrusore e giungono a fusione. Dalla testa di estrusione esce un filamento di materiale. A seconda della necessità, è possibile attivare un sistema di raffreddamento ad aria a potenza variabile. Il filo viene quindi indirizzato manualmente verso i rulli di trascinamento, sopra i quali è presente un sistema laser che misura in linea il diametro del filo ottenuto. Non appena il sistema si è stabilizzato (corrette dimensioni del filo, rilevate dal sistema di misura laser e manualmente con un calibro), il filamento viene fatto passare in un foro (*positioner*) e viene bloccato attorno alla bobina di raccolta (*winder*), che va azionata attraverso il pannello di controllo. È possibile regolare la sua velocità di rotazione. In figura 2.3 è mostrato un esempio di filamento raccolto attorno al *winder*.

Tramite il pannello di controllo si può agire su molti parametri dello strumento, tra i quali:

- Temperatura delle quattro zone della vite. La più importante è quella della zona di uscita del filamento, poiché influisce notevolmente sulla viscosità del fuso. Una temperatura troppo alta comporta difficoltà nell'ottenimento del diametro adeguato (viscosità troppo bassa), mentre temperature basse non portano a completa fusione i pellet. È stato definito un profilo di temperatura unico per la realizzazione dei filamenti, mostrato in tabella 2.4.

**Tabella 2.4** – profilo di temperatura impostato per la produzione del filamento

Zona	1	2	3	4
Temperatura (°C)	130	140	170	180

- Percentuale di funzionamento delle ventole di raffreddamento. Regola la solidificazione del filamento. Data la loro posizione laterale, il raffreddamento non è uniforme a 360° e questo incide sulla circolarità del diametro. Pertanto, in un precedente lavoro di tesi è stato stampato un diffusore d'aria la cui funzione è distribuire in maniera più omogenea il flusso

d'aria che investe il filo. È fondamentale che il filo giunga ai rulli di trascinamento ad una temperatura prossima a quella ambiente, poiché se è troppo caldo l'azione dei rulli lo schiaccia fino a renderlo piatto, oppure si innesca un fenomeno di adesione con i rulli che rende impossibile la raccolta di filo. Proprio per quest'ultimo problema, in questo lavoro è stato utilizzato del teflon per ricoprire i rulli di trascinamento. La percentuale di funzionamento delle ventole utilizzata è 100% per le miscele ternarie, 50% per le miscele binarie e 20% per il PLA puro.

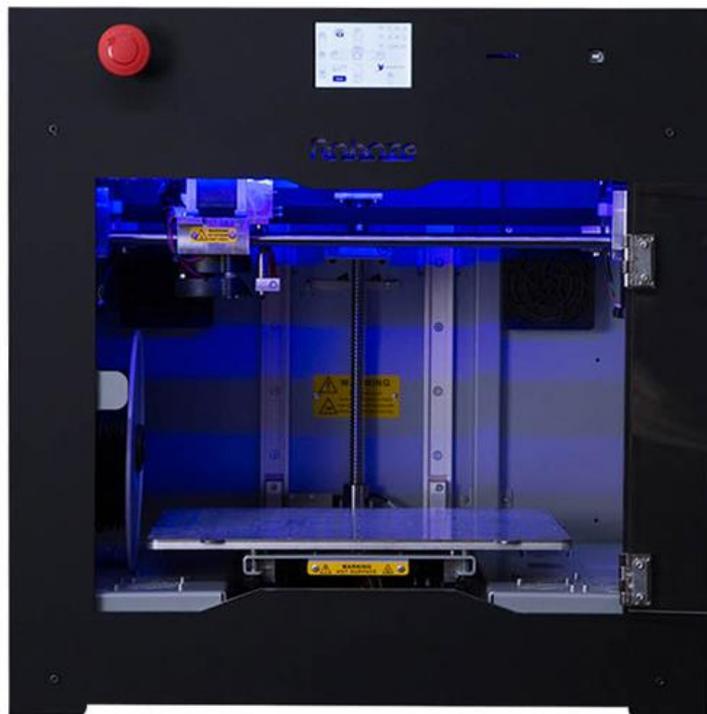
- Velocità di rotazione della vite. Il suo range di funzionamento è da 2 rpm a 15 rpm. Velocità elevate permettono di incrementare notevolmente la produttività a scapito della qualità del filo (dimensionale e superficiale). Pertanto, per questo lavoro di tesi è stata scelta una velocità contenuta, pari a 2,5 rpm, che ha permesso di ottenere un filo di buona qualità.
- Diametro del filo. È utile quando si impostano parametri automatici perché l'estrusore regola il suo lavoro in base al diametro prestabilito. È stato impostato a 1,75 mm.
- Velocità di rotazione dei rulli. È un parametro adimensionale che gestisce la rotazione dei rulli di trascinamento. In questo lavoro è stata impostata in modalità auto (si regola autonomamente per ottenere il diametro prescelto), ma può essere anche selezionata manualmente.



*Figura 2.3 – filamento della miscela PLA60/PBS40 avvolto sul winder*

#### 2.2.4 Stampante 3D

La stampante 3D utilizzata è il modello ONE della ROBOZE (figura 2.4). È uno strumento di dimensioni contenute, con un piatto di stampa di dimensioni 28 cm x 34 cm. Presenta una copertura superiore rimovibile per movimentare manualmente, dopo aver selezionato il comando necessario, la testina di stampa e per inserire il filo di alimentazione. Questa stampante è compatibile con ugelli di stampa di diametro 0,4 mm oppure 0,6 mm. Per questo lavoro, è stato utilizzato l'ugello di diametro 0,4 mm. Esso è riscaldato per garantire la fusione del materiale d'apporto e può raggiungere temperature fino a 300°C. Il supporto su cui è montato il piatto di stampa è magnetico e garantisce facilità di montaggio e rimozione del piatto. Quest'ultimo può essere ricoperto con diversi materiali per migliorare l'adesione dei pezzi stampati al supporto. In questo lavoro, è stato utilizzato un piatto di stampa ricoperto con carta poiché ha mostrato buone proprietà adesive con le miscele a base PLA.



*Figura 2.4 – stampante 3D ROBOZE ONE [52]*

Il display della stampante dà accesso a diverse azioni illustrate di seguito:

- Temperature. È possibile regolare la temperatura del letto di stampa (fino a max 100°C) e dell'ugello. Affinché non sorgano problemi, queste temperature devono essere uguali a quelle impostate nel software di slicing (che verrà illustrato brevemente in questo paragrafo). In questo lavoro, la temperatura dell'ugello è stata impostata a 200°C, mentre per il bed sono state utilizzate due temperature diverse, poiché si verificavano distorsioni significative durante la stampa: 60°C per la realizzazione dei provini ad osso di cane e 80°C per i provini dei test a flessione.

- **Movimentazione.** Questo comando permette di regolare la posizione della testa di stampa nel piano x-y e del piatto di stampa lungo l'asse z. Inoltre, è possibile azionare il controllo manuale della movimentazione: ciò è molto utile in fase di caricamento del filo.
- **Estrusione.** Questo comando permette di azionare i rulli che trascinano il filo all'interno dell'estrusore per guidarlo verso l'ugello (funzione "carico"). Prima di procedere ad una stampa, è necessario eseguire questo comando affinché la stampante sia correttamente alimentata. Inoltre, è possibile azionare i rulli in senso antiorario (funzione "scarico") per rimuovere il filamento.
- **Livellamento.** È una funzione fondamentale per la buona riuscita della stampa. Si effettua ogni volta che lo strumento viene acceso, oppure quando si cambia l'oggetto di stampa. Consiste nella regolazione dello spazio tra testina di stampa e letto. Si effettua facendo passare una lametta metallica di spessore micrometrico, indicato sulla lama (in questo caso da 25  $\mu\text{m}$ ), tra il letto di stampa (che deve essere alla temperatura di stampa) e l'ugello (che deve essere freddo) e modificando l'altezza del piatto tramite la regolazione di quattro viti (collegate ad altrettante molle) poste al di sotto del piatto. Questa taratura è svolta in quattro punti del letto di stampa. La finalità è ottenere la stessa "resistenza" al passaggio della lametta sotto la testina. La corretta esecuzione del livellamento garantisce buona qualità di stampa ed evita problemi di schiacciamento tra i diversi layer depositati.
- **Ventole.** È possibile azionare due ventole poste in prossimità della testina di stampa. In questo lavoro non sono state utilizzate.

Come accennato nel capitolo 1, la stampante 3D è in grado di processare il file G-code. Esso è l'output generato, in questo lavoro, dal software Simplify 3D, un programma in grado di elaborare un disegno 3D in input associandogli informazioni su dimensioni e parametri di stampa. L'interfaccia del software presenta cinque elementi principali:

- **Models.** È un riquadro nel quale è possibile aggiungere i file realizzati con l'ausilio di un programma CAD che si desiderano stampare e modificare le loro dimensioni.
- **Build Table.** È un piano che rappresenta il letto di stampa e gli oggetti selezionati nel riquadro "Models".
- **Processes.** Questo riquadro dà accesso ad un'altra schermata, illustrata successivamente, che permette di definire un lungo elenco di parametri di stampa.
- **Tool Bar.** Da questa barra è possibile agire principalmente sulla vista degli oggetti nel "Build Table" e aggiungere eventuali supporti ai pezzi.
- **Preview and Print.** Da qui si accede all'anteprima di stampa e al salvataggio del file G-code. L'anteprima mostra utili caratteristiche relative alla stampa come peso del pezzo stampato, lunghezza di filamento necessaria e tempo di stampa. Per avere queste informazioni è necessario inserire nell'apposito spazio la densità del materiale utilizzato.

Il riquadro "Processes" dà accesso ai parametri di stampa, divisi in 12 sezioni. Alcune di esse sono:

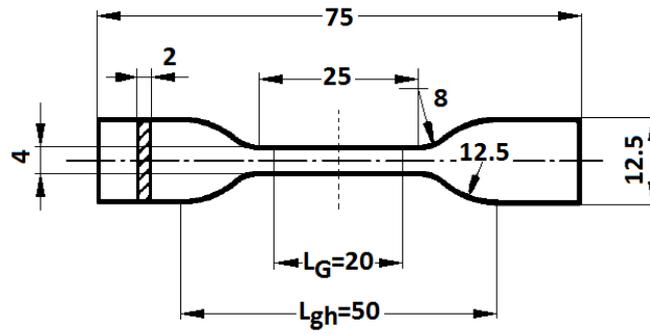
- Layer. Da qui è possibile definire lo spessore di ogni strato (in questo caso è pari a 0,2 mm) e il numero di perimetri esterni. Essi servono per stabilizzare la struttura e per distribuire meglio i carichi quando l'oggetto è sottoposto a stress meccanico.
- Additions. Questa voce permette di aggiungere il raft alla struttura, una piattaforma di supporto utile per migliorare l'adesione al piatto di stampa. Siccome in questo caso l'adesione è buona, non è stato necessario apportare questa aggiunta.
- Infill. Questa sezione include parametri relativi alla deposizione come percentuale e angolo di riempimento. Per questo lavoro sono rispettivamente pari a 100% e a  $\pm 45^\circ$  (motivo a griglia diagonale per conferire maggior isotropia ai provini).
- Temperature. Da questa finestra si definiscono le temperature dell'ugello di stampa e del bed. Esse dovranno anche essere inserite manualmente nella stampante 3D.
- Speeds. Qui si definiscono la velocità default di stampa (per questo lavoro impostata a 30 mm/s), le velocità di realizzazione del perimetro esterno e del riempimento interno (esprese come percentuale rispetto alla velocità di default).
- Other. Qui è possibile inserire la densità del materiale.

Una volta terminata la definizione di tutti i parametri, il file G-code viene salvato su un supporto esterno (scheda SD) che viene inserito nella stampante 3D.

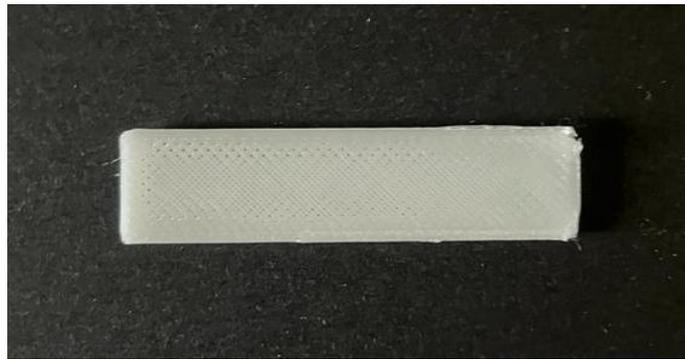
Prima di procedere alla realizzazione dei provini è stata eseguita qualche stampa di prova per comprendere quali fossero i migliori parametri per ottenere buona qualità dei pezzi. Alcuni di questi parametri sono stati riportati in questo paragrafo. La stampa dei provini è piuttosto semplice. Dopo che il letto di stampa ha raggiunto la temperatura richiesta, si esegue il livellamento. Successivamente si imposta la temperatura dell'ugello di stampa e, una volta raggiunta, si esegue il caricamento del filo (anche in questo caso è stato essiccato per 6 ore a 80°C e poi mantenuto, durante la stampa, in un essiccatore posto accanto alla stampante). Dopo un breve controllo sul corretto caricamento del filo, si procede alla stampa tramite il display dello strumento. Se non sorgono problematiche, a fine processo il provino viene rimosso dal piatto con l'aiuto di una spatola. In caso contrario, si arresta il processo, si rimuove il pezzo, si indaga la causa del fallimento e conseguentemente si apportano le modifiche necessarie ai parametri di stampa. Infine, si ricomincia il percorso dal caricamento del filo.

Con la stampante 3D sono stati realizzati provini ad osso di cane delle tre miscele per le prove di trazione. Le dimensioni dei provini sono state ricavate dallo standard ISO 527-2:2012 e sono riportate nella figura 2.5.

È stata effettuata anche la stampa di campioni per la prova a flessione (figura 2.6). In questo caso, oltre alle miscele, è stato utilizzato anche PLA puro. In accordo alla normativa ASTM D790-17, le dimensioni del provino per questa prova sono 50,8 mm x 12,7 mm x 1,6 mm. Per entrambe le tipologie di provini, il disegno CAD è stato realizzato con SolidWorks.

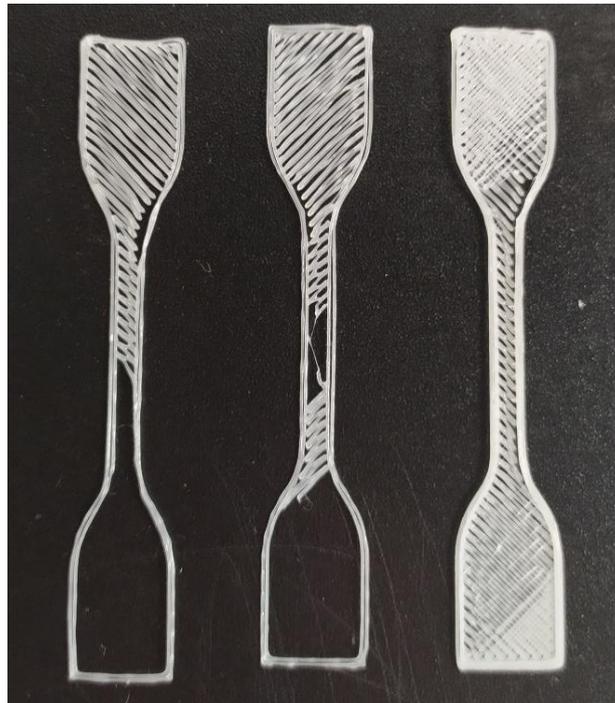


*Figura 2.5 – dimensioni del provino ad osso di cane (ISO 527/2-5A) [53]*



*Figura 2.6 – esempio di provino per prove a flessione*

Oltre ad una iniziale difficoltà di stampa dovuta alla distorsione dei provini (risolta alzando la temperatura del bed), non si sono presentati molti problemi di deposizione. In figura 2.7 sono mostrati alcuni scarti.



*Figura 2.7 – provini scartati*

Nel primo caso, la stampa è stata interrotta per la mancata adesione tra il primo layer e il perimetro in prossimità dell'inizio del tratto utile. Lo stesso problema si è presentato in forma minore nel provino centrale, che è stato affetto principalmente dall'assenza di deposizione di un terzo del tratto utile nel primo layer. Infine, l'ultimo provino ha sofferto in maniera molto marcata dello stesso problema, in quanto il secondo layer è quasi totalmente assente, se non nelle zone degli afferraggi. La mancata deposizione è causata da problemi nel caricamento del filo che, in brevi tratti, ha un diametro maggiore di quello ideale. Questo comporta difficoltà nel suo trascinamento da parte dei rulli all'interno dell'estrusore.

#### 2.2.5 Pressa a piani caldi

Per la realizzazione di dischetti per prove reologiche e di provini ad osso di cane è stata utilizzata la pressa P200T della Collin (figura 2.8).



*Figura 2.8 – pressa P200T per la stampa a compressione*

Essa è costituita da due piatti riscaldabili, uno fisso (superiore) ed uno mobile (inferiore), che servono a fondere e comprimere il materiale per conferirgli la forma dello stampo. Quest'ultimo viene posizionato tra due lastre metalliche, inserite tra i due piatti riscaldabili. Le lastre metalliche sono ricoperte da uno strato di teflon e uno di alluminio a contatto con lo stampo. Il processo di stampa a compressione inizia con il settaggio della temperatura delle piastre. Poi, gli stampi vengono riempiti con i pellet del materiale desiderato (opportunamente essiccati per 6 ore a 80°C).

A questo punto si posizionano le lastre (tra le quali sono presenti gli stampi) sul piatto mobile che viene avvicinato, tramite l'azionamento della chiusura della pressa, al piatto superiore. Quando la lastra superiore è in prossimità del piatto superiore, si effettua un preriscaldamento di qualche minuto per favorire la fusione dei pellet all'interno degli stampi. Al termine di questo step, si realizza il degasaggio manuale con l'apertura e la chiusura rapida dei piatti riscaldati. Questa azione si ripete per una decina di volte. A questo punto si effettua la stampa a compressione dei provini chiudendo la pressa e impostando la pressione desiderata. Al termine del tempo necessario per la stampa si interrompe il riscaldamento delle piastre, si aziona il circuito di raffreddamento ad acqua e, non appena la temperatura lo permette (inferiore a 90°C), si rimuovono le lastre metalliche dai piatti. Infine, si procede alla rimozione dei provini dagli stampi e ad una rapida analisi visiva di essi (per controllare se sono presenti bolle d'aria all'interno).

In tabella 2.5 sono riportate le condizioni alle quali è stata effettuata la stampa a compressione.

*Tabella 2.5 – parametri dello stampaggio a compressione*

Parametro	Tempo di preriscaldamento (min)	Tempo di pressata (min)	Temperatura piatti (°C)	Pressione (bar)
Valore	3	2	190	100

Per realizzare i provini utili per le prove reologiche è stato utilizzato uno stampo a quattro fori circolari con diametro di 25 mm e spessore di 1 mm. I provini ad osso di cane sono stati ottenuti grazie ad uno stampo con dieci fori, le cui dimensioni seguono la norma ISO 527-2:2012.

## 2.3 Caratterizzazione dei materiali

### 2.3.1 Caratterizzazione termica – DSC

La calorimetria a scansione differenziale, nota con l'acronimo DSC, è una tecnica che consente di misurare aspetti termici dei materiali. Essa consiste nel misurare la differenza dei flussi termici tra il campione ed un riferimento quando essi sono sottoposti ad una stessa rampa di temperatura. Permette di valutare temperature ed entalpie associate alle transizioni che si verificano nei materiali. Lo strumento di misura è DSC Q20 di TA Instruments. La preparazione della prova consiste nell'inserire il campione in un crogiolo di alluminio e inserirlo nell'alloggiamento dedicato nello strumento. Il campione deve avere un peso di circa 7 mg. Il riferimento rispetto al quale sono valutate le differenze termiche è un crogiolo di alluminio vuoto. In questo lavoro di tesi è stato utilizzato lo stesso programma termico per tutti i campioni esaminati. Esso consiste in tre rampe di temperatura: la prima è un riscaldamento da temperatura ambiente fino a 200°C, con una velocità di riscaldamento di 10°C/min, finalizzata a cancellare la storia termica del materiale. Ad essa segue un raffreddamento controllato fino a -50°C volto a valutare gli aspetti legati alla cristallizzazione del materiale. Infine, segue un ulteriore ciclo di riscaldamento da -50°C a 200°C, volto ad indagare

temperature ed entalpie caratteristiche. L'output della prova è una curva rappresentativa della velocità dei flussi di calore ( $dQ/dt$ ) in funzione della temperatura. Analizzando questa curva tramite un software specifico (TA Universal Analysis) possono essere ricavate numerose informazioni: le temperature di cristallizzazione, di transizione vetrosa, di cristallizzazione a freddo, di fusione e le entalpie di cristallizzazione, di cristallizzazione a freddo e di fusione. Inoltre, l'analisi DSC permette di valutare la cristallinità dei polimeri in esame. La frazione cristallina è calcolata secondo la formula  $\chi = [(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) * 100] / (\Delta H_{100} * X)$  dove  $\Delta H_m$  è l'entalpia di fusione,  $\Delta H_{cc}$  è l'entalpia di cristallizzazione a freddo e  $\Delta H_{100}$  è l'entalpia teorica di fusione del polimero 100% cristallino.

### 2.3.2 Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale

La caratterizzazione reologica delle miscele è stata svolta con il reometro rotazionale a piatti paralleli Ares, prodotto da TA Instruments (figura 2.9).



*Figura 2.9 – reometro rotazionale Ares*

Esso è costituito da due piatti: quello inferiore è collegato ad un motore che lo mette in rotazione, imponendo uno stress al provino. Il piatto superiore è collegato ad un trasduttore che registra la

risposta del campione. I piatti sono alloggiati all'interno della camera di prova, rivestita da materiale refrattario per mantenere costante la temperatura durante l'analisi. Il riscaldamento è garantito da resistenze presenti nella camera. L'atmosfera della camera è di azoto per evitare problemi di degradazione. Dal software di controllo dello strumento si impostano il tipo di prova e i parametri. Il provino, realizzato con la pressa a piani caldi ed essiccato per 6 ore a 80°C, è immesso tra i due piatti. Dopo la chiusura della camera, i piatti vengono man mano avvicinati tramite il software. Dopo un breve lasso di tempo utile per portare a fusione il dischetto, si avvia la prova. In questo lavoro di tesi sono stati effettuati due tipi di analisi: *dynamic strain sweep test* e *dynamic frequency sweep test*. La prima è svolta a temperatura e frequenza costanti ed è utile per individuare il campo di viscoelasticità lineare, ovvero il range di deformazioni nel quale i moduli  $G'$  e  $G''$  sono costanti. Il maggior valore di deformazione incluso in questa zona è scelto per effettuare la seconda prova. La *dynamic frequency sweep test* è svolta a temperatura e deformazione (scelta come appena illustrato) costanti. L'output di questa prova è l'andamento dei moduli  $G'$  (*storage modulus*),  $G''$  (*loss modulus*) e della viscosità complessa  $\eta^*$  in funzione della frequenza. L'analisi è svolta a frequenze decrescenti. Nelle tabelle 2.6, 2.7a e 2.7b sono illustrati i parametri utilizzati per le prove.

*Tabella 2.6 – parametri della prova di strain sweep*

Parametro	Valore
Temperatura (°C)	180
Frequenza (rad/s)	10
Range di $\gamma$ (%)	0,1 ÷ 300
Punti per decade	5

*Tabelle 2.7a e 2.7b – parametri delle prove di frequency sweep*

Parametro	Valore	Parametro	Valore
Temperatura (°C)	180	Temperatura (°C)	200
Deformazione (%)	30	Deformazione (%)	50
Range di $\omega$ (rad/s)	0,1 ÷ 100	Range di $\omega$ (rad/s)	0,1 ÷ 100
Punti per decade	10	Punti per decade	10

Sono state scelte tali temperature poiché sono pari alla temperatura con cui è stato estruso il filamento (180°C) e alla temperatura dell'ugello di stampa 3D (200°C).

### 2.3.3 Caratterizzazione meccanica – Dinamometro

Lo studio delle proprietà meccaniche è stato eseguito con il dinamometro 5966 Instron (figura 2.10). Sono state svolte la prova di trazione e la prova di flessione a tre punti. In entrambi i casi, è stato misurato con un calibro digitale lo spessore dei provini che poi è stato immesso come input nel software di controllo dello strumento.



*Figura 2.10 – dinamometro 5966 Instron*

#### Trazione

Per questa prova sono stati montati gli afferraggi per i provini ad osso di cane. La velocità di deformazione è impostata a 1 mm/min per tutta la prova. Dopo aver misurato lo spessore del provino, esso viene posizionato tra gli afferraggi. Per il corretto svolgimento della prova è necessario che l'asse del provino sia parallelo ai supporti dello strumento. Si avvia la prova che termina quando il provino arriva a rottura. L'output dello strumento è la curva sforzo-deformazione. L'analisi di tale curva con software appropriati permette di ricavare informazioni utili quali modulo elastico, deformazione a rottura, sforzo massimo e deformazione associata.

## Flessione

Per la prova di flessione a tre punti è stato necessario montare l'apparecchiatura mostrata in figura 2.11. Il test è stato eseguito seguendo le indicazioni della normativa ASTM D790-17, dal quale sono state ricavate le informazioni sulla dimensione dei provini (illustrate nel paragrafo 2.2.4) e sulle modalità della prova. La velocità di discesa della traversa mobile, sotto il quale è montato il pezzo che causa la flessione del provino, è calcolata come  $R = \frac{ZL^2}{6d}$ , dove  $Z=0,01$  (secondo la normativa),  $L$  è la lunghezza del supporto (pari a 25,4 mm) e  $d$  è lo spessore dei provini. Dati questi parametri, è stata impostata una velocità di discesa pari a 0,7 mm/min. Successivamente alla misurazione dello spessore, il provino viene posizionato sui due supporti in modo che sporga da essi in maniera uniforme. Si avvia la prova e si arresta quando la curva sforzo-deformazione, dopo aver superato il massimo, tende asintoticamente all'asse orizzontale. Le curve di output forniscono informazioni come modulo elastico a flessione, sforzo associato a  $\epsilon=3,5\%$ , sforzo massimo a flessione e deformazione associata.



*Figura 2.11 – sistema per la prova a flessione a 3 punti*

#### 2.3.4 Caratterizzazione morfologica – SEM

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di analisi finalizzata alla caratterizzazione morfologica e composizionale di materiali. Consiste in una serie di step: per prima cosa, si genera un fascio di elettroni per effetto termoionico. Attraverso una serie di bobine di deflessione e lenti elettromagnetiche, il fascio viene accelerato e focalizzato sul campione. Gli elettroni impattano sulla superficie del provino. Questa interazione genera una serie di segnali che, analizzati da specifici detector, forniscono importanti informazioni di diverso genere. Alcuni dei segnali che possono essere captati sono:

- Elettroni secondari. Essi fuoriescono dal campione in seguito ad un urto anelastico tra gli elettroni del fascio e quelli del provino in analisi, pertanto sono a bassa energia. Sono captati dal rilevatore Everhart-Thorley. Forniscono informazioni sulla topografia superficiale.
- Elettroni retrodiffusi. Derivano dall'interazione elastica tra gli elettroni del fascio e quelli del campione. Forniscono informazioni sulla composizione del campione. L'immagine prodotta da questa analisi perde tridimensionalità rispetto a quella degli elettroni secondari.
- Raggi X. Sono generati in seguito alle interazioni anelastiche tra gli elettroni del fascio e gli elettroni di orbitali interni degli atomi del campione. Provengono da livelli più profondi del campione e hanno bassa risoluzione spaziale; pertanto, non sono validi per valutazioni topografiche. L'analisi di questi segnali è nota come EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ed è di tipo composizionale. L'output dell'analisi è uno spettro formato da picchi a diverse energie, associati agli elementi presenti nel campione. In questo lavoro non è stata effettuata questa indagine chimica, dal momento che non sono presenti cariche.

Lo strumento utilizzato è il modello EVO 15 prodotto dalla ZEISS. In questo lavoro di tesi sono stati studiati campioni ricavati dai filamenti estrusi con 3devo (figura 2.12).



*Figura 2.12 – campioni per l'osservazione al microscopio elettronico*

In particolare, sono stati preparati tre provini per miscela che sono stati analizzati per indagare la morfologia della sezione longitudinale e di quella trasversale, la circolarità del filo, la regolarità del diametro nella lunghezza del filo e la rugosità superficiale. La preparazione dei provini consiste nell'eseguire la rottura fragile del filamento per esporre la superficie di interesse. Questo passaggio viene svolto immergendo per un breve lasso di tempo il filamento in azoto liquido e fratturandolo con l'aiuto di una taglierina. I provini vengono posizionati sul portacampioni, ricoperto con uno scotch adesivo. Per fissare solidamente i provini al supporto, si avvolge dello scotch di alluminio attorno ad essi, facendo attenzione a lasciare scoperta la superficie di analisi. Siccome i provini in questione non sono conduttivi, è necessaria la metallizzazione delle superfici (deposizione di un sottile strato di oro) per evitare accumuli di carica durante l'analisi.

## Capitolo 3 – Risultati e discussione

### 3.1 Caratterizzazione termica (DSC)

Le proprietà termiche di polimeri puri e miscele sono state valutate attraverso l'analisi calorimetrica a scansione differenziale. Ad una prima rampa di riscaldamento finalizzata a cancellare la memoria termica dei materiali sono seguiti un ciclo di raffreddamento ed uno di riscaldamento. Le prove sono svolte in un range di temperature compreso tra -50°C e 200°C. La rampa di riscaldamento utilizzata è di 10°C/min. Nelle figure 3.1 e 3.2 sono mostrati rispettivamente il ciclo di raffreddamento, dal quale sono ricavate temperature ed entalpie di cristallizzazione, e il ciclo di riscaldamento. In entrambi i grafici, le tre curve in alto si riferiscono ai polimeri puri, le altre tre alle miscele con contenuto di PHBH decrescente (da 20% a 0%).

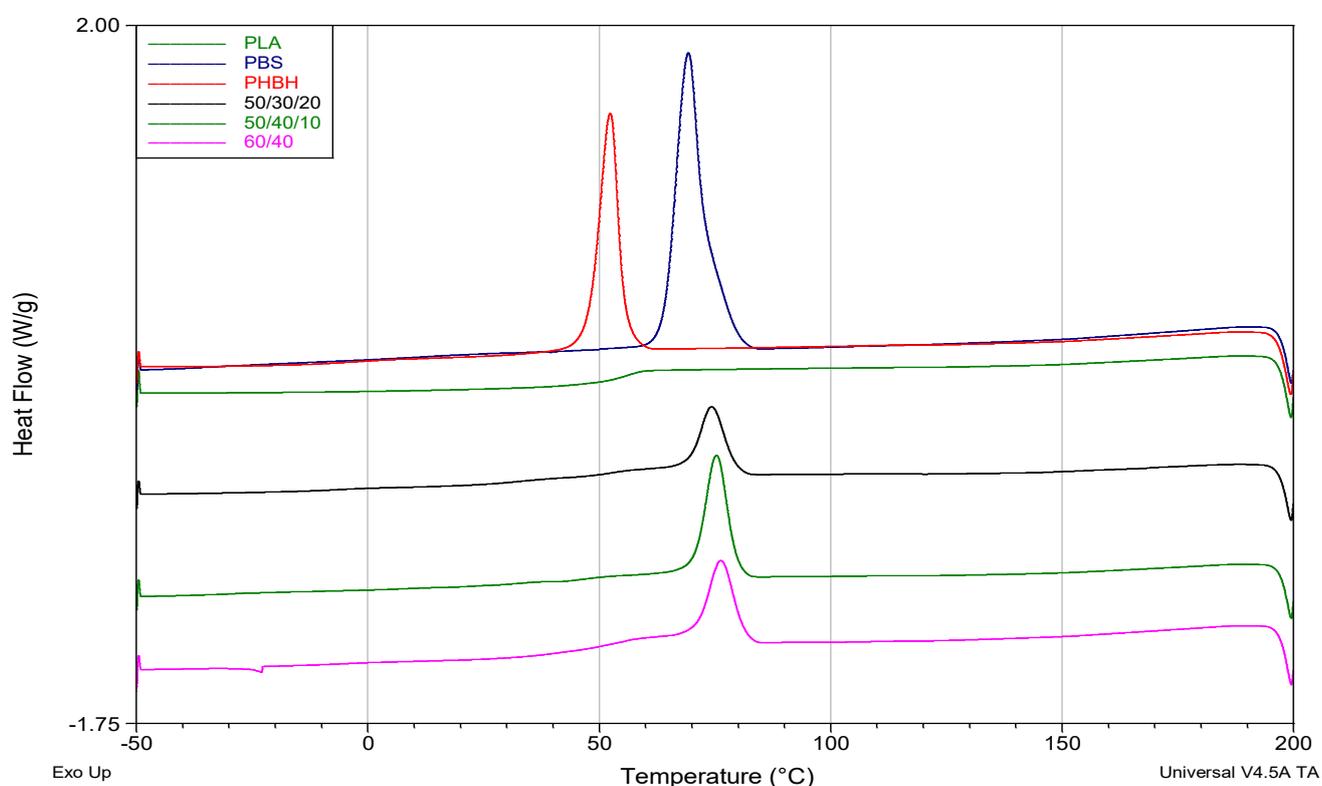


Figura 3.1 – grafici DSC relativi al ciclo di raffreddamento

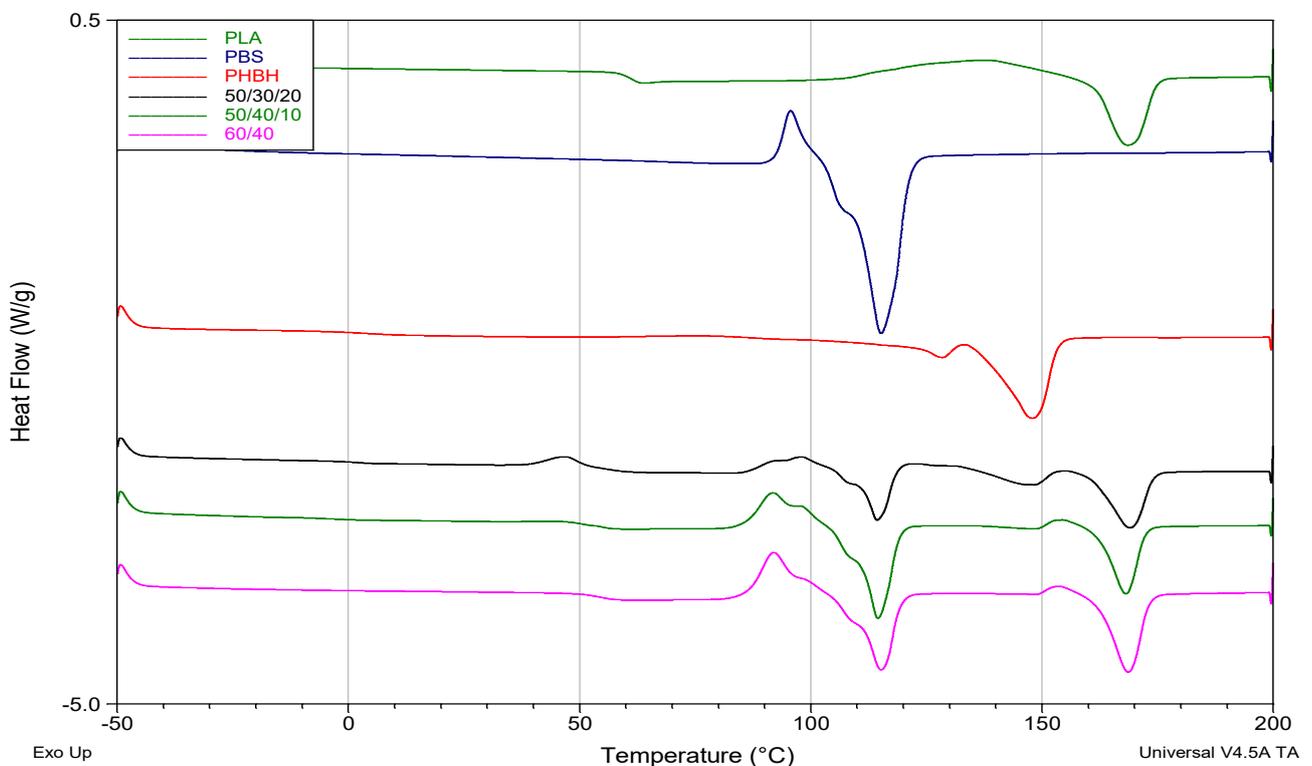
Di seguito sono riportate 4 tabelle riguardanti i polimeri puri e le 3 miscele. Per ogni miscela, seguirà un confronto tra i dati ricavati (temperature ed entalpie) per i singoli componenti e i polimeri puri. Le sigle associate ai dati estrapolati si riferiscono alla cristallinità ( $\chi_c$ ), alle temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ), cristallizzazione ( $T_c$ ), fusione ( $T_m$ ), cristallizzazione a freddo ( $T_{cc}$ ) e alle entalpie di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ), di fusione ( $\Delta H_m$ ) e di cristallizzazione a freddo ( $\Delta H_{cc}$ ). La cristallizzazione a freddo è un fenomeno che si può verificare in polimeri sottoposti a riscaldamento. Consiste in una parziale cristallizzazione dovuta al *folding* delle macromolecole, che ad una temperatura compresa tra quella di transizione vetrosa e di fusione sono mobili al punto di ripiegarsi e cristallizzare.

In tabella 3.1 sono mostrati i dati dei polimeri puri. Per quanto riguarda le  $T_m$ , l'analisi termica ha fornito risultati in linea con i dati riscontrabili in letteratura scientifica [4][14][18]. Sia PLA che PBS mostrano cristallizzazione a freddo a temperature di poco inferiori rispetto a quella di fusione. PHBH invece presenta un picco di fusione bimodale. Non è stato possibile osservare la transizione vetrosa di PBS (a circa  $-30^\circ\text{C}$ ). La valutazione del picco di cristallizzazione a freddo è importante perché influenza il calcolo della frazione cristallina. Essa è pari a  $\chi_c = [(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) * 100] / (\Delta H_{100} * X)$ , dove  $\Delta H_{100}$  è l'entalpia ideale di fusione del polimero 100% cristallino e X la frazione relativa del polimero

*Tabella 3.1 – dati relativi all'analisi DSC di polimeri puri*

Polimero	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_c$ (J/g)	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_{cc}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\chi_c$ (%)
PLA	59,4	-	-	168,6	30,0	137,5	24,7	5,7
PBS	-	69,2	69,5	115,1	80,2	95,6	11,8	62,0
PHBH	4,6	52,3	38,4	148,2	40,5	-	-	27,7

in questione (per i polimeri puri è pari a 1). I  $\Delta H_{100}$  relativi a PLA, PBS e PHBH sono rispettivamente pari a 93,1 J/g [11], 110,3 J/g [16] e 146 J/g [51].



*Figura 3.4 – grafici DSC relativi al secondo ciclo di riscaldamento*

La tabella 3.2 riguarda la miscela ternaria PLA50/PBS30/PHBH20. Dall'analisi delle curve di raffreddamento è evidente la scomparsa del picco di cristallizzazione di PHBH (osservabile in figura 3.1, curva rossa), mentre per PBS la temperatura associata aumenta di 5°C. Non è stato possibile osservare la transizione vetrosa del PLA. Le temperature di fusione dei polimeri in miscela restano pressoché invariate, così come la temperatura di cristallizzazione a freddo di PBS. Questo fenomeno di cristallizzazione invece sembra essere impedito per il PLA poiché avviene a una temperatura notevolmente superiore rispetto al polimero puro (passa da 137,5°C a 153,5°C) e con un rilascio di calore molto inferiore. La variazione maggiore si riscontra nelle frazioni cristalline: nel caso di PLA,

**Tabella 3.2** – dati relativi all'analisi DSC della miscela ternaria PLA50/PBS30/PHBH20

Polimero	Tg(°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Tcc (°C)	ΔHcc (J/g)	χc (%)
PLA	-	-	-	168,9	23,2	153,5	2,5	23,1
PBS	-	74,2	17	114,3	21,6	97,4	6,2	46,5
PHBH	1,2	-	-	147,4	7,4	-	-	25,3

la cristallinità aumenta di circa 17 punti percentuali; al contrario, la miscelazione causa la perdita di frazione cristallina di PBS (diminuzione di 15 punti percentuali). La cristallinità di PHBH rimane circa invariata.

**Tabella 3.3** – dati relativi all'analisi DSC della miscela ternaria PLA50/PBS40/PHBH10

Polimero	Tg(°C)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Tcc (°C)	ΔHcc (J/g)	χc (%)
PLA	54,1	-	-	168,1	20,7	153,5	2,5	39,1
PBS	-	75,2	22,4	114,4	34,0	91,7	16,5	39,7
PHBH	-4,3	-	-	149,1	2,6	-	-	17,8

In tabella 3.3 sono riportati i dati dell'altra miscela ternaria (PLA50/PBS40/PHBH10). Le curve di raffreddamento mostrano nuovamente l'aumento della T<sub>c</sub> di PBS (aumento di 6°C) e l'assenza del picco di cristallizzazione di PHBH. In questo caso la T<sub>g</sub> di PLA è osservabile e, rispetto al polimero puro, è inferiore di circa 5°C. La temperatura di transizione vetrosa di PHBH subisce una notevole diminuzione, passando da 4,6°C a -4,3°C. Le temperature di fusione dei tre polimeri rispettano il comportamento mostrato nella miscela precedente, infatti rimangono invariate. Anche la cristallizzazione a freddo di PLA avviene alla stessa temperatura. Il fenomeno si presenta ad una temperatura leggermente inferiore per PBS (91,7°C invece di 95,6°C). I gradi di cristallinità dei

polimeri in miscela subiscono variazioni non trascurabili: la frazione cristallina di PLA aumenta da 5,7% a 39,1%, mentre quelle di PBS e PHBH diminuiscono passando rispettivamente da 62% a 39,7% e da 27,7% a 17,8%. È possibile che il talco (presente in PHBH) abbia un effetto nucleante all'interno del blend: la cristallinità totale delle miscele ternarie è, in entrambi i casi, maggiore rispetto alla cristallinità del blend binario.

**Tabella 3.4** – dati relativi all'analisi DSC della miscela binaria PLA60/PBS40

Polimero	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
PLA	53	-	-	168,6	26,2	153,1	1,8	43,7
PBS	-	76,3	21,7	115,2	29	91,9	18,0	24,9

La tabella 3.4 mostra i dati estrapolati dai grafici DSC di raffreddamento e riscaldamento della miscela binaria. Dall'analisi delle curve di raffreddamento, si nota l'aumento della T<sub>c</sub> di PBS (da 69,2°C a 76,3°C). Anche in questo caso la cristallizzazione a freddo di PLA avviene alla stessa temperatura delle miscele ternarie. Il comportamento, quindi, è dovuto alla presenza di PBS, il quale rallenta e ostacola il *folding* macromolecolare di PLA. Al contrario, per PBS il fenomeno si manifesta a temperature leggermente inferiori con un rilascio di calore consistente. La T<sub>g</sub> di PLA diminuisce di circa 6°C. Non si osservano variazioni nelle temperature di fusione. Le frazioni cristalline dei due polimeri mostrano comportamenti opposti, in quanto PLA aumenta la sua cristallinità da 5,7% a 43,7%, mentre PBS perde una consistente porzione cristallina (37 punti percentuali).

Per tutte le miscele si osserva l'aumento della temperatura di cristallizzazione di PBS: è possibile che il PLA (o l'interfaccia tra i due polimeri) favorisca la nucleazione di cristalli di PBS. Comunque, la sua frazione cristallina diminuisce in tutti i blend.

In base al confronto tra dati riportati in letteratura scientifica [4] e i dati ricavati dalla prova (in particolare T<sub>g</sub> e T<sub>m</sub>), si ipotizza che il PLA utilizzato abbia un contenuto di PLLA all'incirca del 92%.

### 3.2 Caratterizzazione reologica

I blend sono stati caratterizzati dal punto di vista reologico. Come illustrato nel paragrafo 2.3.2, sono state svolte due diverse analisi. La prima (*dynamic strain sweep test*) è una prova preliminare per individuare il campo di viscoelasticità lineare. Successivamente è stata svolta la prova più significativa (*dynamic frequency sweep test*), finalizzata a ricavare l'andamento della viscosità complessa e dei moduli G' e G'' in funzione della frequenza. In figura 3.3 è mostrata la viscosità complessa delle miscele in funzione della frequenza, valutata a 180°C (pallini pieni) e a 200°C (pallini vuoti). L'analisi di questa curva può fornire informazioni sulla microstruttura dei blend. Nel caso delle miscele analizzate, la viscosità è influenzata da due effetti: il primo è quello della morfologia della miscela stessa, mentre il secondo è la presenza di talco (quindi interessa soltanto le miscele ternarie). Per le curve ottenute, è molto difficile valutare le modifiche reologiche correlate all'uno

o all'altro contributo. Si può però affermare che la presenza di talco abbia effetto sulla viscosità dal momento che essa aumenta man mano che incrementa il contenuto di PHBH.

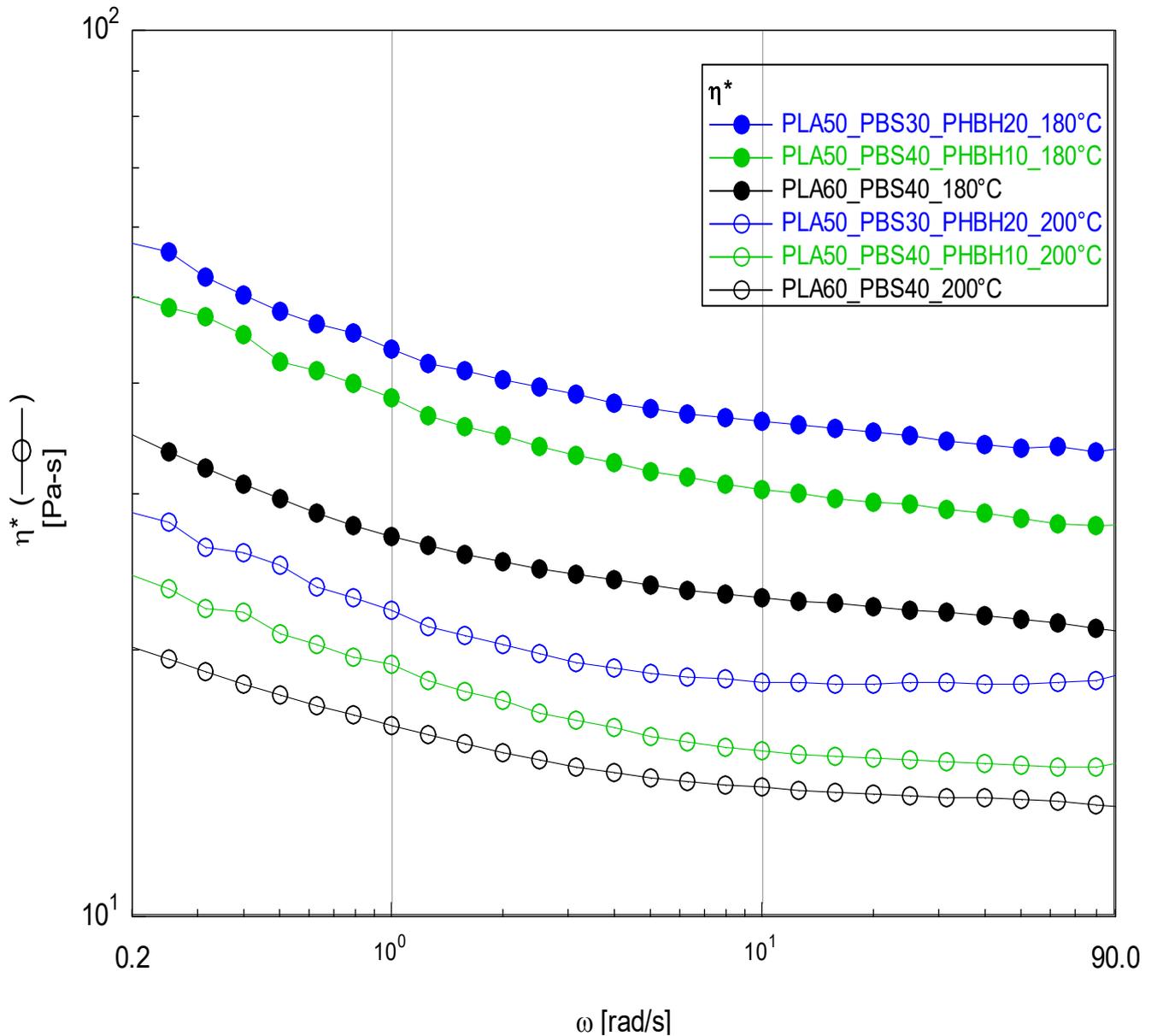


Figura 3.3 – prova di frequency sweep

Nonostante si tratti di sistemi complessi di diversa natura (miscela binaria non caricata e miscele ternarie caricate), l'andamento di  $\eta^*$  è lo stesso per tutti i blend: il comportamento non è Newtoniano e la viscosità, a basse frequenze, mostra un andamento di yield stress. Analizzando la curva relativa alla miscela binaria ed osservando la sua morfologia (figura 3.15), è possibile avanzare un'ipotesi: la risalita della viscosità a basse frequenze è correlabile alla morfologia della miscela, in quanto dalle immagini SEM risulta essere presente un'interfaccia di separazione tra la fase dispersa (PBS) e la matrice (PLA). Questo fattore morfologico potrebbe causare l'aumento di viscosità. Allo stesso tempo, l'interfaccia di separazione nelle miscele ternarie risulta meno evidente, la morfologia è più omogenea (figure 3.16a e 3.16b). Nei casi di questi blend, l'incremento di  $\eta^*$  a basse frequenze

potrebbe essere attribuito all'effetto nanofiller delle particelle di talco disperse. La quantità di carica in questi due materiali è così bassa da giustificare l'assenza di bruschi aumenti di viscosità e confermare l'ipotesi di tale effetto. Le considerazioni effettuate valgono sia per le prove a 180°C che per quelle a 200°C, dal momento che le evoluzioni delle curve sono quasi identiche. L'unica differenza è la traslazione delle curve verso valori di viscosità inferiori. Nelle figure successive sono invece riportati gli andamenti di  $G'$  (*storage modulus*, figure 3.4a e 3.5a) e  $G''$  (*loss modulus*, figure 3.4b e 3.5b) in funzione di  $\omega$ .

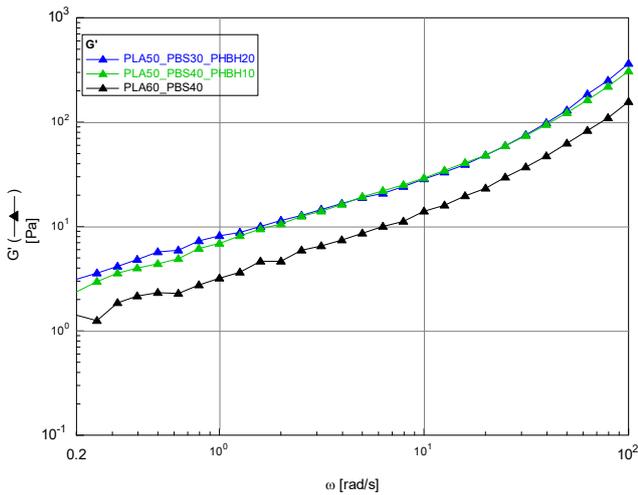


Figura 3.4a – andamento  $G'$  - frequenza a 180°C

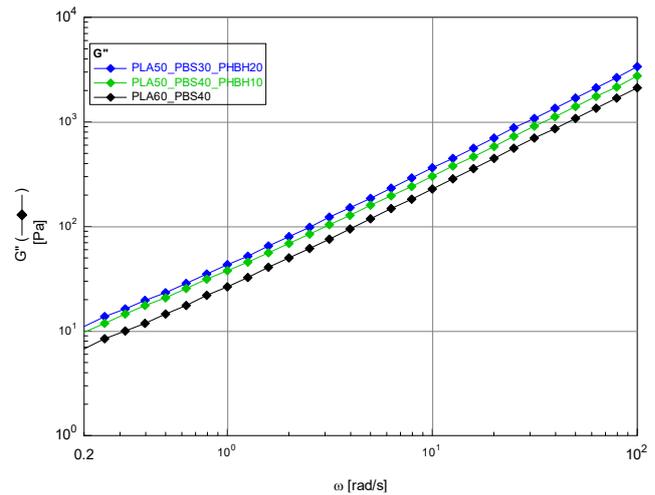


Figura 3.4b - andamento  $G''$  – frequenza a 180°C

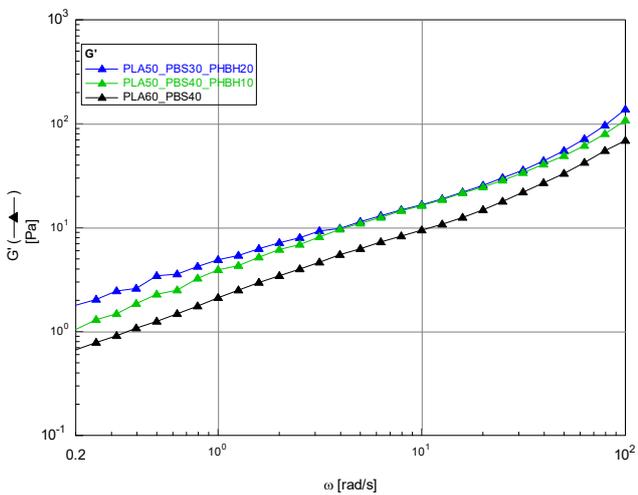


Figura 3.5a – andamento  $G'$  - frequenza a 200°C

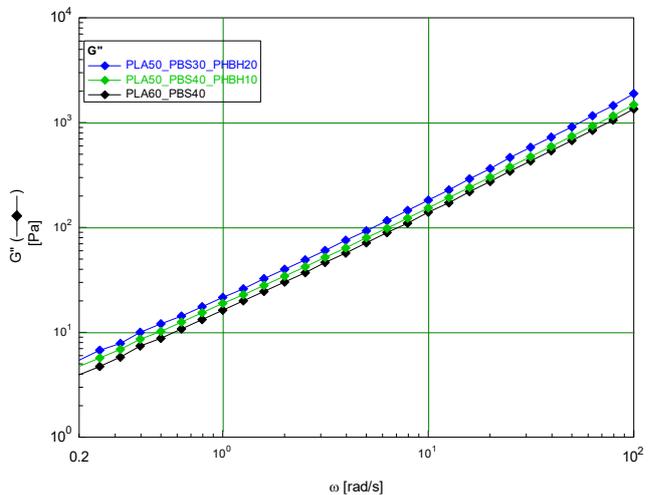


Figura 3.5b - andamento  $G''$  – frequenza a 200°C

La tendenza mostrata dai moduli è monotona crescente. Per tutto il range di frequenze analizzate e per entrambe le temperature,  $G''$  è maggiore di  $G'$ , pertanto la componente dissipativa (viscosa) prevale su quella elastica. Come nel caso della viscosità, non è semplice fare valutazioni di comparazione data la complessità del sistema. Comunque, il confronto con la letteratura scientifica su blend polimerici [54] permette di avanzare ulteriormente ipotesi sulla morfologia. Blend immiscibili con un'interfaccia netta tra matrice e fase dispersa hanno un tipico andamento di  $G'$  in

funzione di  $\omega$ : il modulo presenta una spalla a frequenze intermedie (figura 3.6, curva nera), dovuta al contributo di elasticità ulteriore legato all'interfaccia netta. Nessuna delle curve ottenute in questo lavoro di tesi ha un andamento simile; pertanto, è possibile desumere che le morfologie ottenute siano omogenee o comunque prive di interfacce nette.

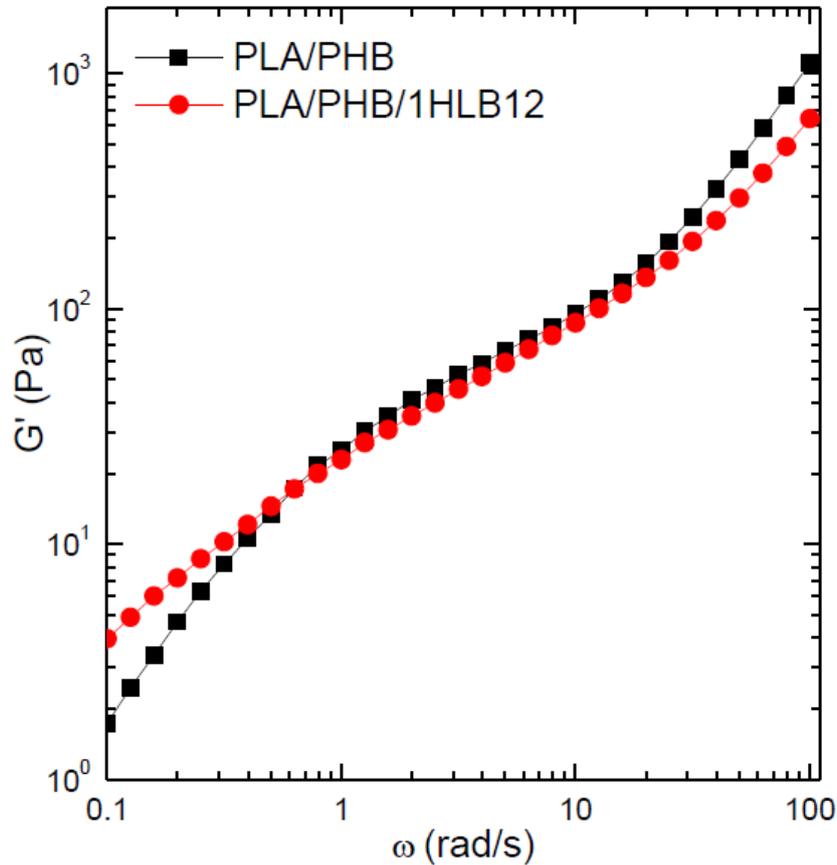


Figura 3.6 – grafico  $G'$  – frequenza di miscela con interfaccia netta (nera) e miscela compatibilizzata (rossa) [54]

### 3.3 Caratterizzazione meccanica

#### Prove di trazione

I risultati delle prove a trazione sono riportati nella tabella 3.5. In linea generale, le caratteristiche di trazione delle miscele sono comparabili a quelle del PLA [9][12], caratterizzato da grande fragilità e da allungamento a rottura estremamente contenuto. Il tipico comportamento di questi provini consiste, dopo l'iniziale tratto elastico, nel raggiungimento del massimo sforzo seguito dalla drastica caduta di esso e dalla rottura finale. Come si evince dalla figura 3.7, i campioni ottenuti con la pressa presentano moduli elastici molto simili tra di loro. Nonostante la presenza di carica, le miscele ternarie risultano meno rigide di quella binaria. L'aggiunta di PHBH nel blend riduce l'elevata fragilità di essi, aumentando di 0,5 punti percentuali l'allungamento al massimo sforzo. Quest'ultimo risulta massimo nelle miscele ternarie, nelle quali è superiore del 20% (PLA50/PBS30/PHBH20) e del 18% (PLA50/PBS40/PHBH10) rispetto alla miscela PLA60/PBS40.

Tabella 3.5 – dati ricavati dalle prove di trazione

MISCELA	E ( MPa )	DEFORMAZIONE A SFORZO MASSIMO ( % )	SFORZO MASSIMO ( MPa )
PLA50/PBS30/PHBH20 3D-printed	1293 ± 38	2,8 ± 0,2	24,2 ± 1,2
PLA50/PBS30/PHBH20 compression molded	1419 ± 11	2,1 ± 0,2	25,6 ± 1,8
PLA50/PBS40/PHBH10 3D-printed	1217 ± 41	2,7 ± 0,2	22,4 ± 0,1
PLA50/PBS40/PHBH10 compression molded	1381 ± 39	2,1 ± 0,3	25,1 ± 2,9
PLA60/PBS40 3D-printed	1338 ± 62	2,7 ± 0,3	25,0 ± 2,3
PLA60/PBS40 compression molded	1472 ± 58	1,6 ± 0,1	21,3 ± 2,0

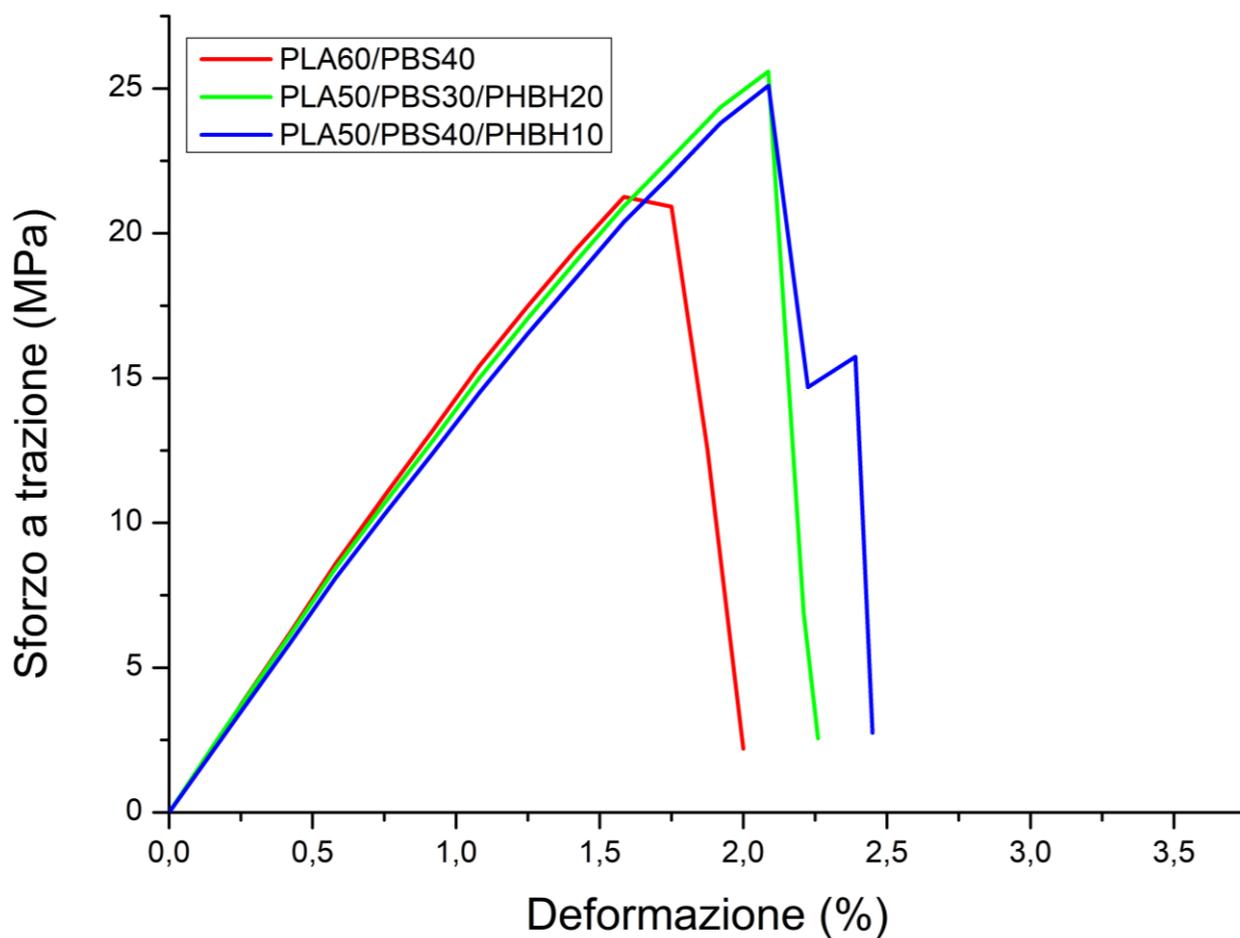


Figura 3.7 – grafici sforzo-deformazione di provini ottenuti con la pressa

Passando ora al confronto tra le miscele 3D-printed (figura 3.8), si nota come l'andamento dei moduli elastici sia lo stesso dei provini pressati, caratterizzato da una maggior rigidità della miscela binaria. I moduli elastici mostrano una diminuzione del 9% (PLA50/PBS30/PHBH20 e PLA60/PBS40) e dell'12% (PLA50/PBS40/PHBH10) rispetto ai provini pressati. La stampa 3D permette di ottenere maggiori deformazioni corrispondenti al massimo sforzo: gli incrementi rilevati sono di 0,7 (PLA50/PBS30/PHBH20), 0,6 (PLA50/PBS40/PHBH10) e 1,1 (PLA60/PBS40) punti percentuali. Il decorso delle prove sui campioni 3D-printed è caratterizzato, nella maggior parte dei provini testati, dal raggiungimento del massimo sforzo e dalla successiva rottura del perimetro esterno nel tratto utile (si ipotizza che l'adesione tra perimetro e riempimento sia inferiore all'adesione tra layer adiacenti). La rottura del provino nel tratto utile avviene nell'istante successivo e porta all'inevitabile decremento dello sforzo sostenuto.

Confrontando i dati con le analisi DSC, i valori dei moduli elastici delle miscele ternarie sono leggermente diversi dalle aspettative: ad un maggiore grado di cristallinità dei polimeri miscelati (PLA50/PBS40/PHBH10) corrisponde un minore modulo elastico. Infatti, la miscela PLA50/PBS30/PHBH20 risulta essere più rigida. Nonostante la minore cristallinità complessiva, il blend binario ha un modulo elastico ancora superiore. Si ipotizza che il comportamento sia dovuto alla maggior quantità di PLA in miscela (60%wt.).

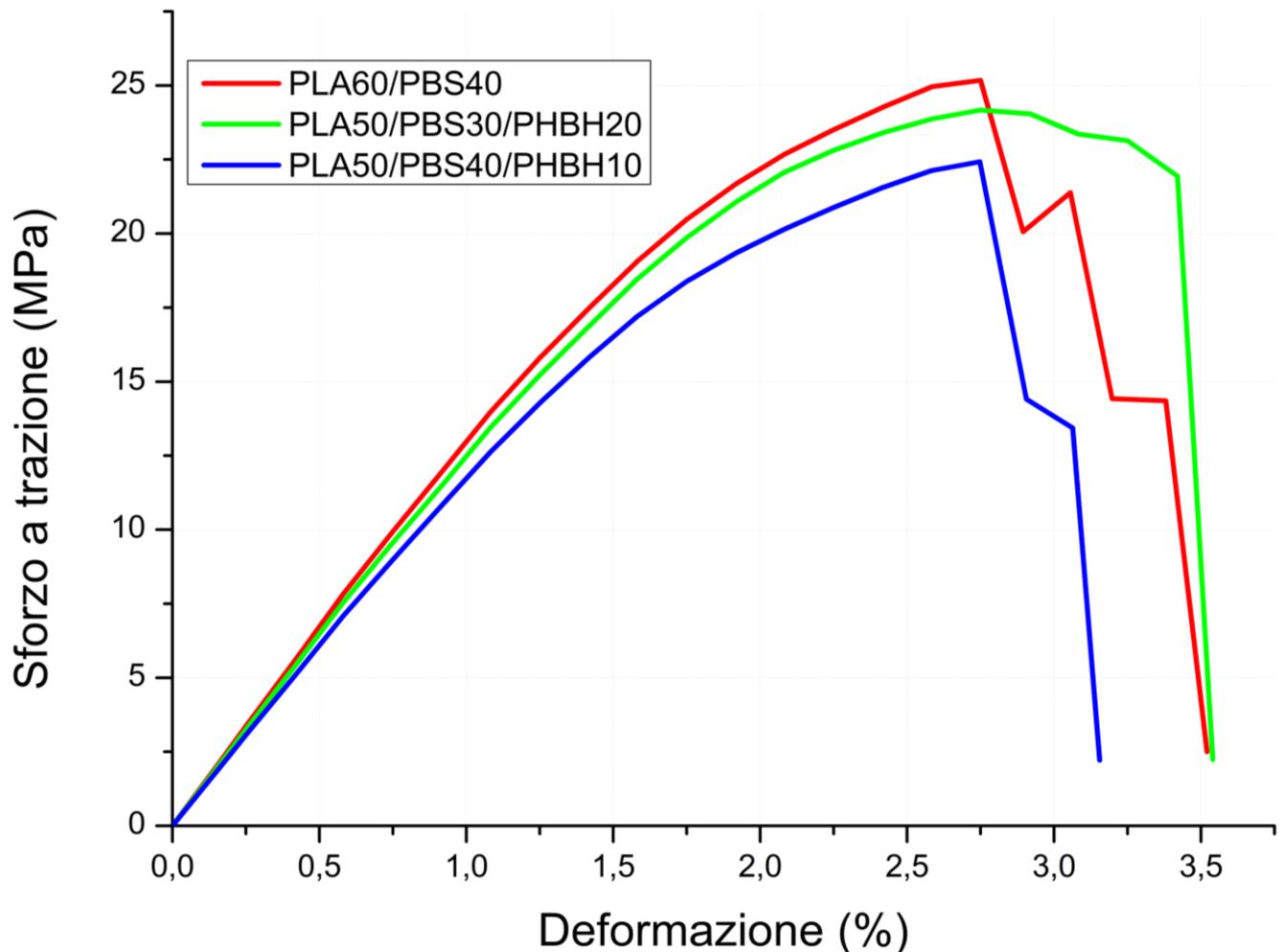


Figura 3.8 – grafici sforzo-deformazione di provini 3D-printed

In conclusione, tutte le miscele presentano un comportamento fragile caratterizzato da sforzi massimi che si attestano tra i 20 MPa e i 26 MPa e da deformazioni corrispondenti molto limitate (1,5% ÷ 3,0%). Nonostante la miscelazione di PLA con polimeri caratterizzati dal comportamento duttile, non sono stati osservati risultati particolarmente incoraggianti. Per quanto riguarda la stampa 3D, ciò è da attribuirsi, in parte, alle caratteristiche della tecnica: idealmente la deposizione consente di riempire tutto il volume del provino con la corretta quantità di materiale. Nella pratica, a causa rapida solidificazione e della non-idealità del filo, tutti i provini presentano porosità ed una massa inferiore a quella teorica (fornita dal software *Simplify3D* in base alla densità teorica del filo). Ciò è dimostrato dalla tabella 3.6, nella quale sono riportate le medie delle masse dei provini 3D-printed e la massa teorica.

**Tabella 3.6** – confronto tra massa reale e massa teorica dei provini a osso di cane

MISCELA	PLA50/PBS30/PHBH20	PLA50/PBS40/PHBH10	PLA60/PBS40
Massa reale (g)	1,41 ± 0,04	1,39 ± 0,09	1,46 ± 0,06
Massa teorica (g)	1,53	1,53	1,54
Variazione	-7,8%	-9,2%	-5,2%

#### Prove di flessione

L'analisi dei dati riguardanti questa prova è molto importante per l'obiettivo finale del lavoro di tesi, ovvero la ricerca di miscele di biopolimeri a base PLA caratterizzate da flessibilità. Nella tabella 3.7 sono riportati i dati estrapolati dalle prove di flessione, le cui curve sono mostrate in figura 3.9. La miscelazione di PLA con PBS e PHBH ha due conseguenze principali: lo sforzo massimo a flessione e la deformazione associata subiscono un notevole decremento, ma allo stesso tempo i blend risultano essere più flessibili (modulo elastico a flessione inferiore rispetto al PLA puro). Analizzando nel dettaglio i moduli elastici a flessione, le diminuzioni rilevate sono del 21% per la miscela binaria, del 36% per la miscela PLA50/PBS40/PHBH10 e del 23% per la miscela PLA50/PBS30/PHBH20. Quindi, anche il modulo elastico a flessione sembra essere legato alla cristallinità dei polimeri miscelati. Lo sforzo massimo sopportato è la caratteristica maggiormente influenzata dalla miscelazione: esso raggiunge 21,4 MPa per PLA e decade a 14,2 MPa (-34%) per la miscela binaria, a 13,0 MPa (-39%) per PLA50/PBS30/PHBH20 e a 11,9 MPa (-44%) per PLA50/PBS40/PHBH10. È ipotizzabile che le variazioni rilevate nei blend rispetto al PLA puro siano dovute alla presenza di

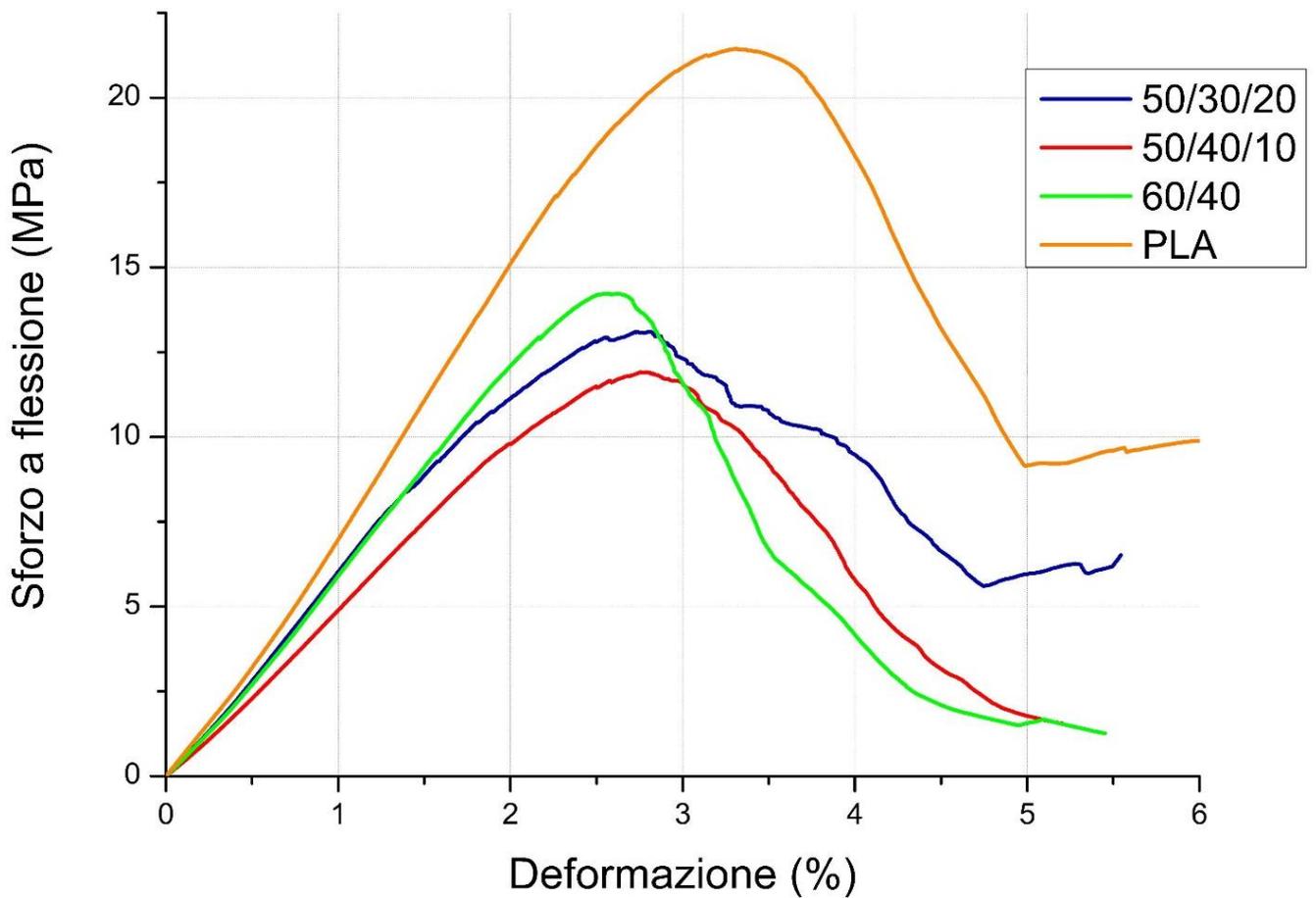


Figura 3.9 – grafici delle prove a flessione

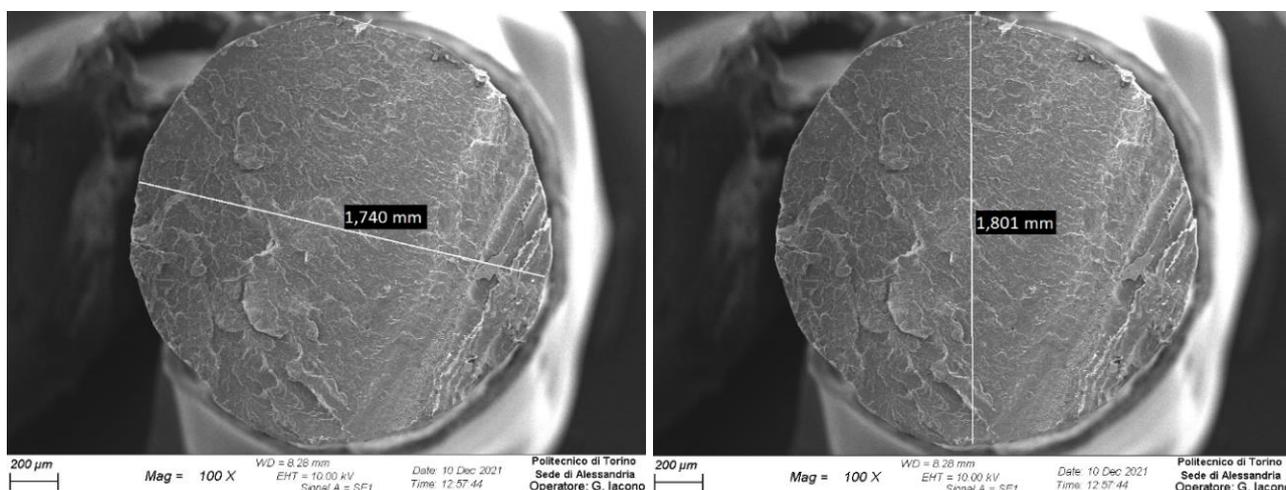
Tabella 3.7 – dati ricavati dalle prove di flessione

MISCELA	$E_{flex}$ (GPa)	$\sigma_{MAX}$ a flessione (MPa)	$\varepsilon$ a $\sigma_{MAX}$ (%)	$\sigma$ a $\varepsilon=3,5\%$ (MPa)
PLA	$0,77 \pm 0,23$	$21,4 \pm 4,6$	$3,31 \pm 0,55$	$21,3 \pm 4,4$
PLA50/PBS30/PHBH20	$0,59 \pm 0,13$	$13,0 \pm 3,2$	$2,84 \pm 0,49$	$10,7 \pm 5,0$
PLA50/PBS40/PHBH10	$0,49 \pm 0,07$	$11,9 \pm 1,9$	$2,76 \pm 0,15$	$9,1 \pm 1,4$
PLA60/PBS40	$0,61 \pm 0,07$	$14,2 \pm 1,0$	$2,62 \pm 0,14$	$6,7 \pm 2,8$

nuove interfacce tra i polimeri miscelati che, sebbene dalle rilevazioni microscopiche non risultino nette, inficiano sul comportamento a flessione del materiale. La presenza di polimeri caratterizzati da flessibilità rende effettivamente il materiale più flessibile (decremento del modulo elastico) ma allo stesso tempo lo indebolisce dal punto di vista degli sforzi sostenuti, a causa delle interfacce che si generano in seguito alla miscelazione. Oltre all'effetto legato alla morfologia dei blend, bisogna tenere in considerazione che lo sforzo sostenuto è correlabile all'adesione che si instaura tra layer adiacenti: è possibile che la deposizione di un singolo polimero (in questo caso PLA puro) permetta di ottenere una miglior interdiffusione tra le catene polimeriche di layer adiacenti (in particolare tra il layer in fase di deposizione ed il sottostante), mentre l'aggiunta di polimeri in miscela potrebbe rendere più difficoltoso questo processo.

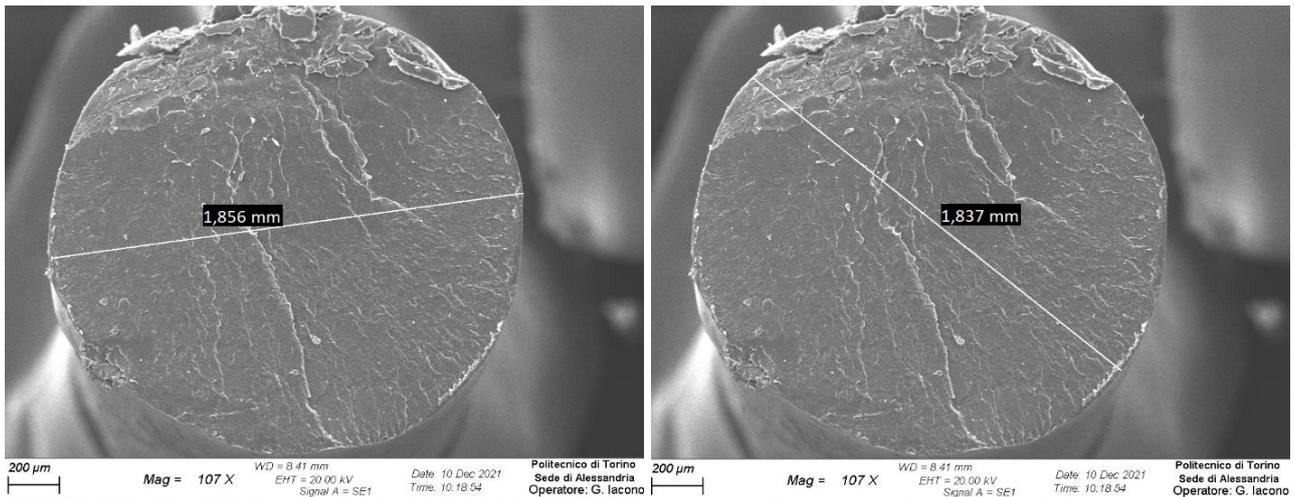
### 3.4 Caratterizzazione morfologica

La microscopia elettronica è stata impiegata per valutare la morfologia delle miscele e le proprietà del filo di alimentazione della stampante 3D. Queste ultime sono importanti poiché influiscono sulla stampa: è necessario che il filo sia il più possibile a sezione circolare, che presenti un diametro adeguato (1,75 mm) costante nella lunghezza e che la superficie sia liscia (rugosità superficiale contenuta). Per questo scopo è necessario controllare la buona esecuzione dell'estrusione e di conseguenza scegliere adeguatamente i parametri. Le valutazioni sulla circolarità dei fili sono mostrate nelle figure seguenti. La misurazione del diametro è stata effettuata in due direzioni. In



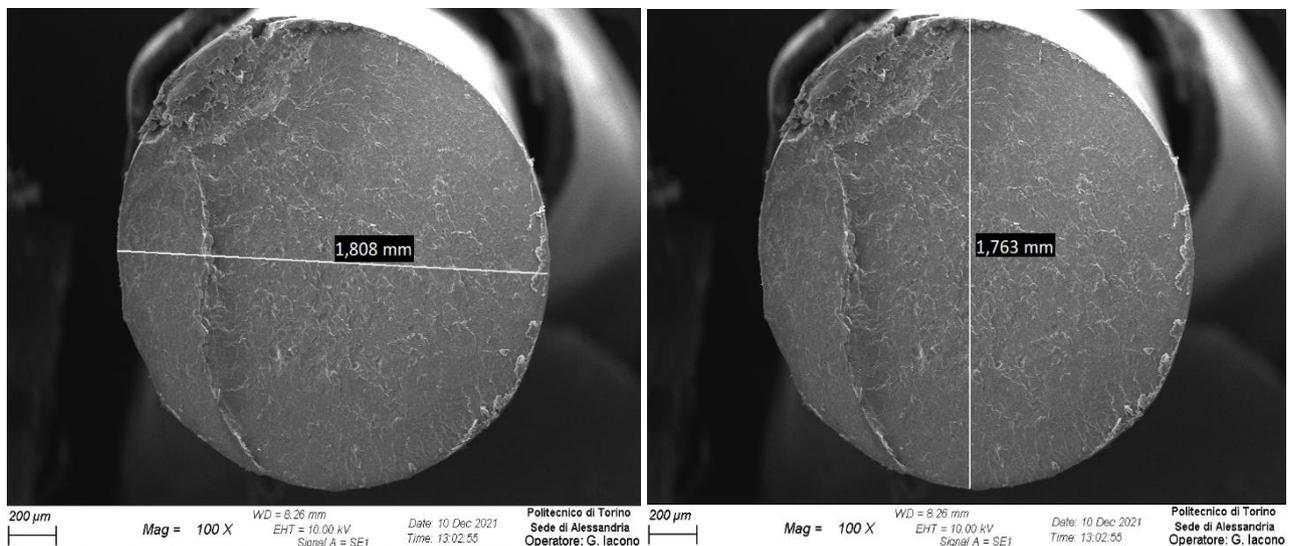
**Figure 3.10a e 3.10b** – misurazioni dei diametri del filo realizzato con PLA50/PBS30/PHBH20

tutti i casi valutati, i perimetri delle sezioni dei fili sono assimilabili a circonferenze: nonostante la differenza tra i diametri misurati non sia nulla per nessuna miscela, la forma ovale è comunque molto contenuta. La superficie analizzata del filo realizzato con la miscela PLA50/PBS30/PHBH20 (figure 3.10a e 3.10b) presenta un diametro quasi ideale di 1,74 mm. La differenza tra le due rilevazioni è la massima misurata per le tre miscele ed è pari a 0,061 mm.



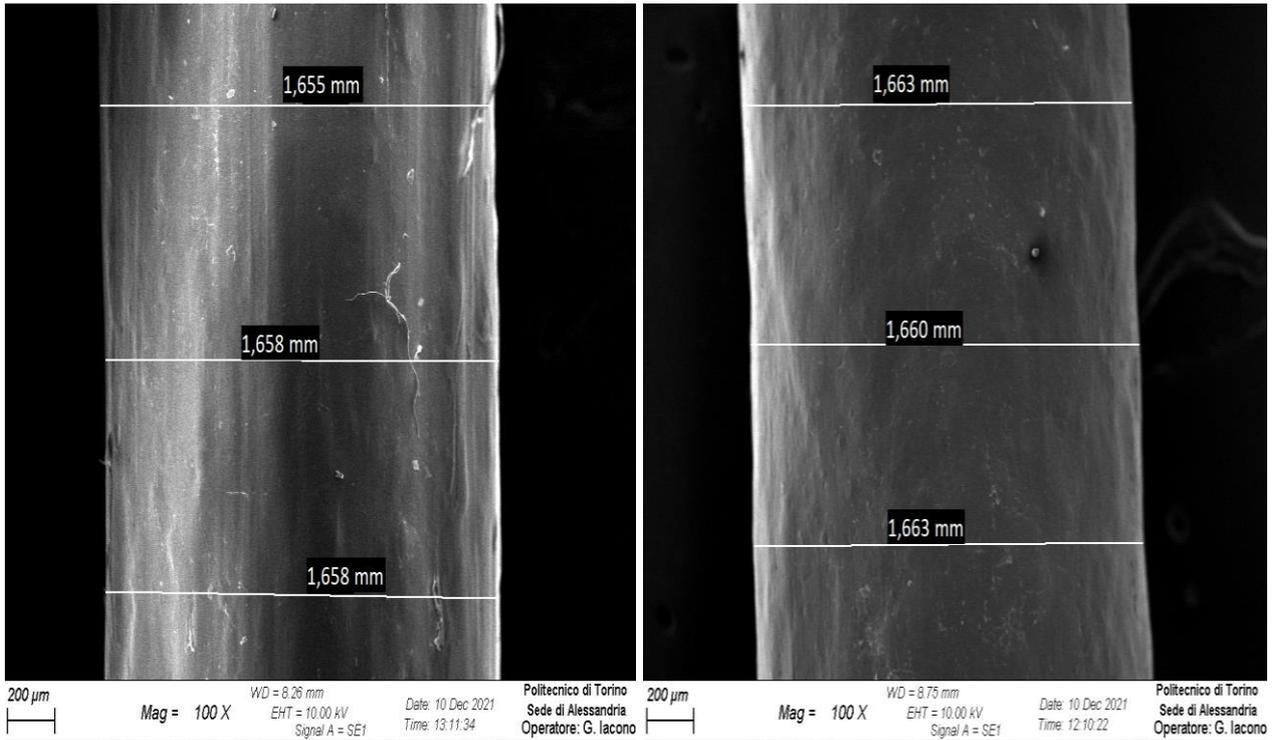
**Figure 5.11a e 3.11b** – misurazioni dei diametri del filo realizzato con PLA50/PBS40/PHBH10

Le figure 3.11a e 3.11b si riferiscono alla seconda miscela ternaria (PLA50/PBS40/PHBH10). Per questo blend la circolarità del filo è ottima, poiché la differenza tra i diametri misurati è pari a 0,019 mm. La misurazione del diametro della miscela binaria PLA60/PBS40 è mostrata nelle figure 3.12a e 3.12b. In questo caso il gap tra i diametri, misurati ortogonalmente, è pari a 0,045 mm. La regolarità del diametro nella lunghezza dei filamenti e la rugosità superficiale di essi sono state valutate su altre porzioni di filo. Le immagini elaborate dal microscopio sono mostrate nelle figure 3.13a, 3.13b e 3.14.



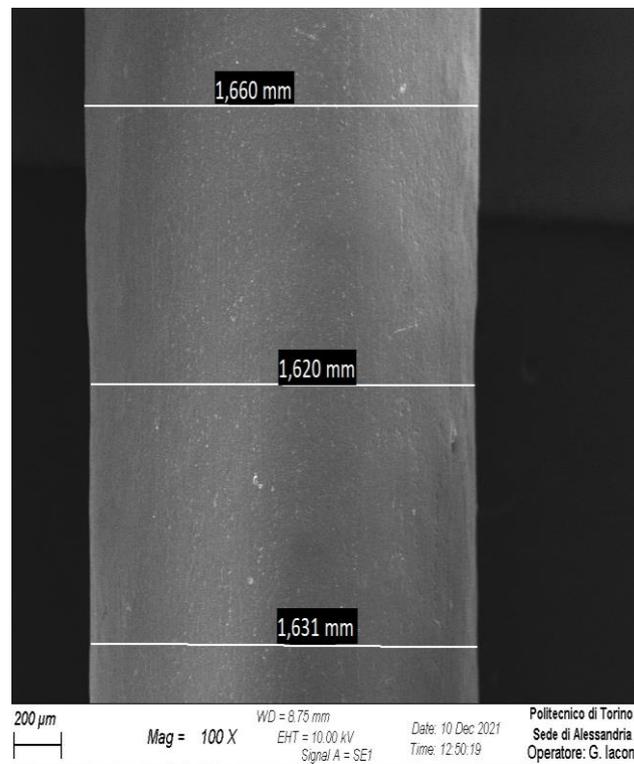
**Figure 3.12a e 3.12b** – misurazioni dei diametri del filo realizzati con PLA60/PBS40

Per quanto riguarda le miscele ternarie, la regolarità del diametro è molto buona. In entrambi i casi le misurazioni evidenziano una differenza tra le rilevazioni estremamente contenuta, pari a 0,003mm. A questo risultato si affianca una rugosità superficiale non ottimale, in particolare per la miscela PLA50/PBS30/PHBH20 (figura 3.13a), la quale presenta fibrille che fuoriescono dalla superficie. Al contrario, la rugosità è ottimale per la miscela binaria (figura 3.14) che però mostra maggior differenza tra le misurazioni del diametro nella lunghezza del filo. Infatti, lo scarto tra due rilevazioni è di 0,04mm. In generale, i diametri dei fili sono piuttosto regolari, si attestano attorno a



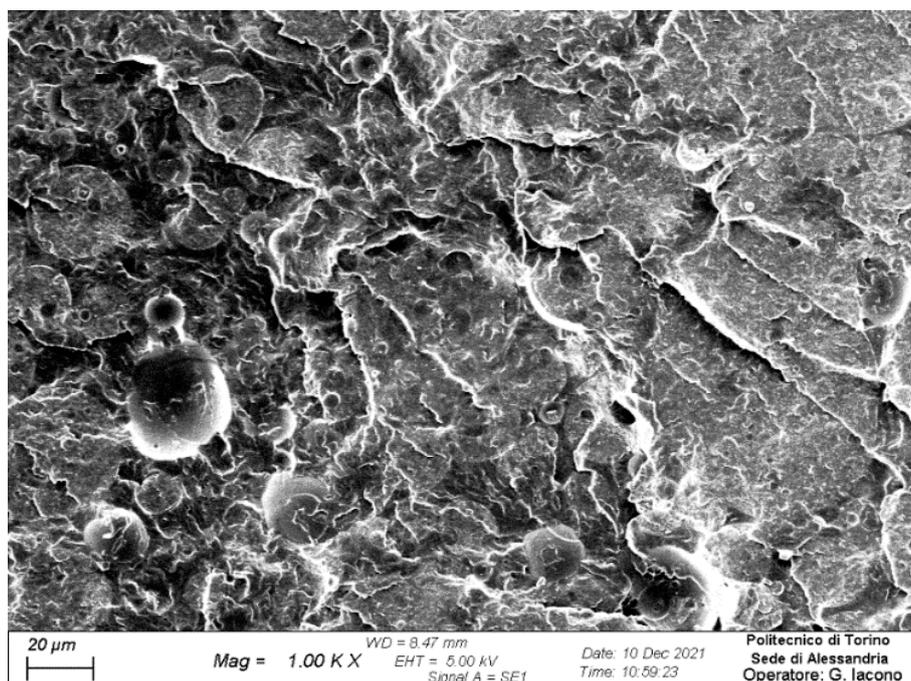
**Figura 3.13a e 3.13b** – valutazioni sulla costanza dei diametri di fili PLA50/PBS30/PHBH20 (a) e PLA50/PBS40/PHBH10 (b)

1,65 mm. Questo valore è inferiore rispetto a quello ideale (1,75 mm) ma è valido per l'utilizzo come materia prima della stampante. Concludendo, le caratteristiche valutate permettono di dire che tutti i filamenti sembrano essere idonei per l'alimentazione della stampante 3D.



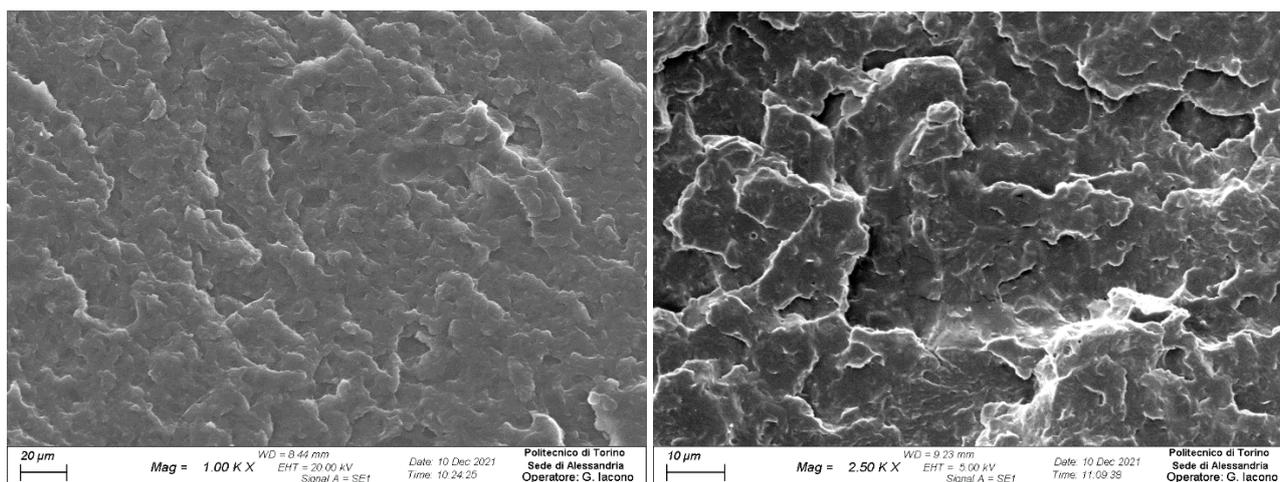
**Figura 3.14** – valutazione sulla costanza del diametro del filo PLA60/PBS40

Dal punto di vista morfologico, sono state analizzate le superfici delle sezioni trasversali e longitudinali. Nelle figure seguenti sono mostrate le sezioni trasversali dei filamenti.



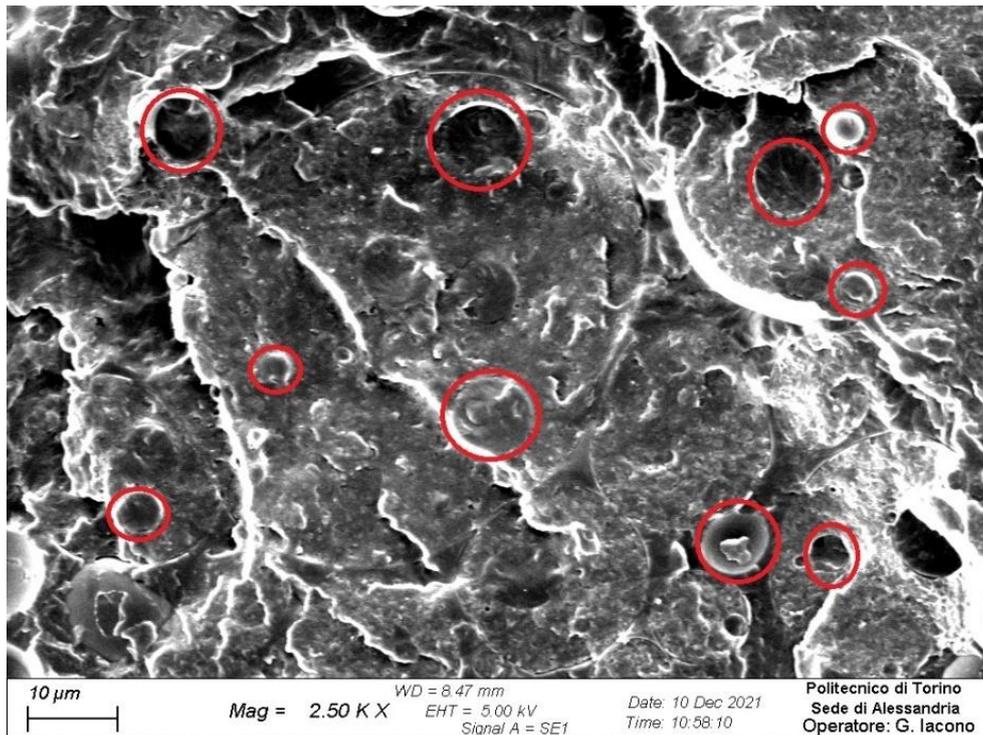
*Figura 3.15 – micrografia della sezione longitudinale del filo realizzato con la miscela binaria*

La miscela binaria (figura 3.15) presenta una tipica configurazione di blend polimerici immiscibili, caratterizzata da gocce di fase dispersa (PBS) immerse nella matrice di PLA. Sono sufficienti bassi ingrandimenti (1000x e 2500x) per osservare la differente morfologia che assumono i blend in seguito all'aggiunta di PHBH. Le miscele ternarie (figure 3.16a e 3.16b) presentano grande similarità tra di loro: esse sono caratterizzate da una superficie rugosa nella quale non è possibile distinguere



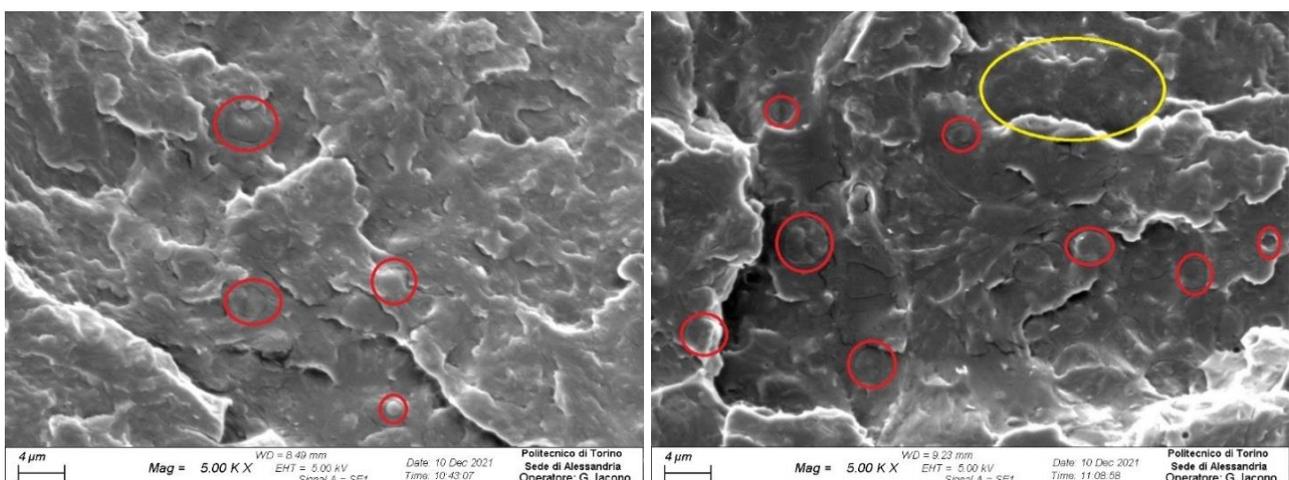
*Figure 3.16a e 3.16b – micrografie delle sezioni trasversali dei fili realizzati con PLA50/PBS40/PHBH10 (a) e PLA50/PBS30/PHBH20 (b)*

una morfologia multifasica. Inoltre, in esse non è evidente la presenza di lamelle di talco con cui è caricato PHBH. Nelle figure 3.17, 3.18a e 3.18b sono mostrate le micrografie ricavate a ingrandimenti superiori.



*Figura 3.17 – morfologia della miscela PLA60/PBS40 a 2500x*

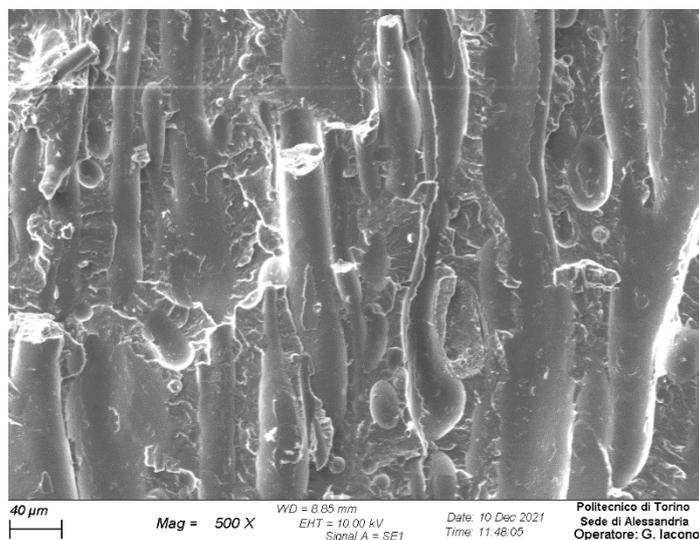
La figura 3.17 permette di fare valutazioni sulla taglia delle particelle di fase dispersa. Alcune di esse sono evidenziate dai cerchi rossi. I diametri delle gocce vanno da qualche unità di micron fino a 10  $\mu\text{m}$ . La maggior parte di esse sono state sezionate in seguito alla rottura fragile, alcune sono intatte (ad esempio nel cerchio in alto a destra) e altre ancora sono state rimosse dalla matrice e di loro resta soltanto la loro forma (ad esempio nel cerchio in alto a sinistra). Ad ingrandimenti superiori (5000x), si osserva separazione di fase anche nelle miscele ternarie (figure 3.18a e 3.18b). Le dimensioni della fase dispersa (indicata con cerchi rossi) sono inferiori rispetto alla miscela binaria: l'aggiunta di PHBH in miscela comporta un diametro massimo osservabile di circa 4  $\mu\text{m}$ . È possibile



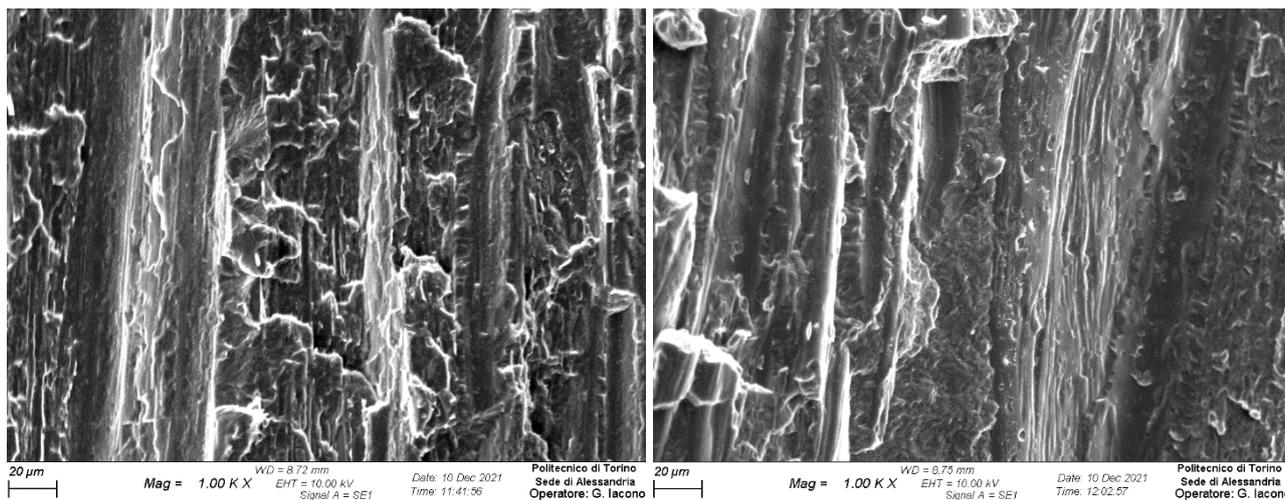
*Figure 3.18a e 3.18b – morfologia delle miscele PLA50/PBS40/PHBH10 (a) e PLA50/PBS30/PHBH20 (b) a 5000x*

che la diminuzione della taglia della fase dispersa sia in parte attribuibile ad un effetto di compatibilizzazione tra PLA e PBS, dato dalla presenza di PHBH. Confrontando le micrografie con i

dati ricavati dall'analisi DSC, è possibile avanzare un'ipotesi: i gradi di cristallinità dei tre polimeri nella miscela PLA50/PBS40/PHBH10 risultano essere inferiori rispetto all'altra miscela ternaria; di conseguenza, la fase amorfa del blend è più consistente. È possibile che, siccome la miscelazione tra polimeri avviene nella fase amorfa, questo blend abbia un grado di miscibilità non nullo. A supporto di ciò, si noti la differenza tra le concentrazioni di fase secondaria nelle due miscele: nel caso di PLA50/PB40/PHBH10 (figura 3.18a), le gocce disperse sono meno numerose rispetto alla seconda miscela ternaria (figura 3.18b), che invece presenta un'elevata concentrazione di fase dispersa (nella zona cerchiata di giallo) con dimensioni inferiori al micrometro. È possibile che nella miscela con 20%wt. di PHBH, la nucleazione di tale fase dispersa sia favorita dalla presenza di talco. La morfologia longitudinale è mostrata nelle figure seguenti.



**Figura 3.19** – micrografia della sezione longitudinale del filo PLA60/PBS40



**Figure 3.20a e 3.20b** – micrografie delle sezioni longitudinali dei fili realizzati con le miscele PLA50/PBS30/PHBH20 (a) e PLA50/PBS40/PHBH10 (b)

Tutte le micrografie mostrano la forte orientazione della struttura dei filamenti lungo la direzione di estrusione. Questi rilevamenti microscopici sembrano confermare alcune delle ipotesi avanzate in questo paragrafo: all'aumentare della quantità di PHBH in miscela, la morfologia che si ottiene è via

via più omogenea. Nella miscela PLA60/PBS40 (figura 3.19) è evidente la presenza di grossi “canali” all’interno della matrice. Nelle miscele ternarie, invece, questa struttura canalare va in parte a perdersi. La micrografia della miscela in cui il 10%wt. di PLA è stato sostituito con PHBH (figura 3.20b) dimostra una minor presenza delle strutture allungate. La sostituzione di un ulteriore 10%wt. di PBS con altrettanto PHBH (figura 3.20a) conferma ulteriormente le modifiche microstrutturali; infatti, la miscela esibisce una morfologia ancora più omogenea e quasi totalmente priva di strutture canalari.

## Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono state investigate tre miscele di biopolimeri (PLA, PBS e PHBH), una binaria (PLA60/PBS40) e due ternarie (PLA50/PBS40/PHBH10 e PLA50/PBS30/PHBH20). L'obiettivo è stato la ricerca di blend a base PLA caratterizzati da flessibilità e processabili con la tecnica FDM. Le miscele realizzate sono state oggetto di indagini di carattere termico, meccanico, reologico e morfologico.

In primo luogo, per quanto riguarda la processabilità con la tecnica FDM, il primo vincolo è la possibilità di realizzare il filamento di alimentazione della stampante. Le miscele realizzate in questo lavoro sono risultate adatte alla filatura ad una temperatura di 180°C. Inoltre, la microscopia elettronica ha fornito riscontri positivi per altre caratteristiche che influenzano la corretta esecuzione della stampa: il perimetro della sezione trasversale dei fili è assimilabile ad una circonferenza, la rugosità superficiale dei filamenti è molto contenuta (ottimale per la miscela binaria), il diametro è piuttosto costante nella lunghezza del filo, non mostra brusche variazioni ed è compreso nel range di valori adatto per la corretta alimentazione della stampante.

L'analisi DSC ha evidenziato in modo particolare variazioni riguardanti la cristallinità dei tre polimeri. Tutte le miscele mostrano un notevole aumento della frazione cristallina di PLA: la presenza di talco e di fase secondaria (con relativa interfaccia) favoriscono la nucleazione di cristalli di PLA; infatti,  $\chi_c$  di PLA aumenta di 17,4 punti percentuali (PLA50/PBS40/PHBH10) fino ad un massimo di 38,8 punti (PLA50/PBS30/PHBH20). Contemporaneamente, la cristallizzazione di PHBH ed in particolare di PBS è ostacolata.

Lo studio delle proprietà reologiche e le analisi micrografiche hanno permesso di avanzare qualche ipotesi sulla microstruttura dei blend. In particolare, dal confronto con un articolo di ricerca è stata supportata l'idea che nessuna delle miscele presenti un'interfaccia di separazione netta tra matrice e fase dispersa. Nel caso della miscela binaria, l'interfaccia di separazione c'è e potrebbe essere la causa dell'aumento della viscosità complessa a basse frequenze. Comunque, essa non è così netta. Lo stesso trend di  $\eta^*$  è seguito dalle miscele ternarie. Dal momento che l'aggiunta di PHBH rende ancora meno evidente la separazione di fase (le morfologie delle miscele ternarie sono più omogenee), l'aumento di  $\eta^*$  a basse frequenze trova giustificazione nell'"effetto filler" causato dal talco. La presenza di questa carica in PHBH motiva anche la traslazione delle curve di viscosità complessa verso l'alto.

Dal punto di vista meccanico, l'andamento mostrato dalle prove di trazione è lo stesso per tutte le miscele. Successivamente all'iniziale tratto elastico, i provini giungono a rottura fragile a deformazioni molto contenute. In particolare, i provini ottenuti con lo stampaggio a compressione sono più rigidi e fragili, mentre i provini 3D-printed hanno moduli elastici inferiori (-9% per la miscela binaria e PLA50/PBS30/PHBH20, -11% per PLA50/PBS40/PHBH10) e giungono a rottura a deformazioni leggermente superiori. Lo sforzo massimo sopportato dalle miscele non segue un andamento ben definito: per i provini pressati, esso è massimo per la miscela PLA50/PBS30/PHBH20

(25,6 MPa), mentre per i provini 3D-printed il maggior sforzo massimo è sostenuto dalla miscela binaria (25,0 MPa).

Il test più importante per l'obiettivo del lavoro di tesi è la prova di flessione a tre punti. Questa analisi ha fornito risultati contrastanti: da una parte, la ricerca di miscele più flessibili rispetto al PLA puro ha avuto esito positivo. Allo stesso tempo, però, gli sforzi sopportati dai provini hanno subito un drastico calo. Le scarse proprietà di flessione del PLA (caratterizzato sia a trazione che a flessione da rigidità,  $E_{flex} = 0,77$  GPa) sono state incrementate attraverso la miscelazione. La sostituzione di 40%wt. di PLA con altrettanto PBS comporta diminuzioni di modulo elastico a flessione e sforzo massimo sostenuto rispettivamente del 21% e 34%. La sostituzione di un ulteriore 10%wt. di PLA con PHBH permette di ottenere la miscela più flessibile: essa presenta un modulo elastico a flessione di 0,49 GPa (-36%), a scapito del minor sforzo massimo sostenuto (11,9 MPa, ovvero -44%). L'altro blend ternario (PLA50/PBS30/PHBH20) presenta un comportamento intermedio: il modulo elastico a flessione diminuisce del 23% e lo sforzo massimo sostenuto del 39%. Questa miscela, nonostante abbia un maggior contenuto di PHBH (caratterizzato da flessibilità), risulta essere più rigida dell'altra ternaria. È possibile che, nel comportamento a flessione, il talco sia responsabile della maggior rigidità di questa miscela.

In conclusione, nonostante questa prova fornisca risultati oggettivi, è importante tenere in considerazione che essi non hanno un valore assoluto. I dati estrapolati sono una buona indicazione per comprendere le proprietà dei materiali sviluppati, ma l'esito positivo della stampa e dell'utilizzo di oggetti con parti flessibili dipende da diversi fattori, ad esempio dalle caratteristiche dell'oggetto che si intende realizzare (in particolare dalla forma delle parti sottoposte a sforzi di flessione e dallo spessore di esse) e dalle caratteristiche degli sforzi a cui saranno soggette (intensità dei carichi e loro periodicità).

## Bibliografia

- [1] Niaounakis M., *Biopolymers: Processing and Products*, Elsevier, 2014, I edizione
- [2] European Bioplastics, *What are bioplastics?* URL: [https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP\\_fs\\_what\\_are\\_bioplastics.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/2016/publications/fs/EUBP_fs_what_are_bioplastics.pdf) [online]
- [3] <https://www.european-bioplastics.org/market/> [online]
- [4] Bastioli C., *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology Limited, 2005, I edizione
- [5] Bezirhan E., Duygu Bilgen H., *A Review: Investigation of Bioplastics*, Journal of Civil Engineering and Architecture, 9, 2015, 188-192
- [6] Ibrahim N.I., Shahar F.S., Sultan M.T.H., Shah A.U.M., Safri S.N.A., Mat Yazik M.H., *Overview of Bioplastic Introduction and Its Applications in Product Packaging*, Coatings, 11, 2021, 1423
- [7] <https://www.biobasedconsultancy.com/en/about-biobased/certification-and-ecolabels> [online]
- [8] <https://www.european-bioplastics.org/how-much-land-do-we-really-need-to-produce-bio-based-plastics/> [online]
- [9] Farah, Shady, et al., *Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review*, Advanced Drug Delivery Reviews, 107, 2016, 367–392
- [10] <https://bioplasticsnews.com/2019/07/02/all-you-need-to-know-about-pla/> [online]
- [11] Pretula J., Slomkowski S., Penczek S., *Poly lactides – Methods of synthesis and characterization*, Advanced Drug Delivery Reviews, 107, 2016, 3-16
- [12] Stefaniak K., Masek A., *Green Copolymers Based on Poly(Lactic Acid)—Short Review*, Materials, 14, 2021, 5254
- [13] [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-l-lactide-Meso-lactide-and-d-lactide-isomers\\_fig3\\_313112401](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-l-lactide-Meso-lactide-and-d-lactide-isomers_fig3_313112401) [online]
- [14] Jun X., Baohua G., *Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly(butylene succinate), and Applications*, Plastics from Bacteria. Microbiology Monographs, vol 14, 2010
- [15] <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PBS.html> [online]
- [16] Rafiqah S.A., Khalina A., Harmaen A.S., Tawakkal I.A., Zaman K., Asim M., Nurrazi M.N., Lee C.H., *A Review on Properties and Application of Bio-Based Poly(Butylene Succinate)*, Polymers, 13, 2021, 1436
- [17] [https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene\\_succinate](https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene_succinate) [online]
- [18] Eraslan K., Aversa C., Nofar M., Barletta M., Gisario A., Salehiyan R., Goksu Y.A., *Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBH): Synthesis, properties, and applications – A review*, European Polymer Journal, 167, 2022

- [19] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Poly-\(R\)-3-hydroxyalkanoate.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Poly-(R)-3-hydroxyalkanoate.svg) [online]
- [20] McAdam B., Brennan Fournet M., McDonald P., Mojicevic M., *Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristic* in "Polymers", 12, 2020, 2908
- [21] <https://bioplasticsnews.com/2020/07/01/kaneka-biopolymers-phbh/> [online]
- [22] Utracki L. A., & Wilkie C. A. (Eds.), 2002, *Polymer blends handbook* (Vol. 1, p. 2). Dordrecht: Kluwer academic publishers
- [23] Aliotta L., Seggiani M., Lazzeri A., Gigante V., Cinelli P., *A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability, and Applications*, *Polymers*, 2022, 14, 844
- [24] Muthuraj R., Misra M., Kumar Mohanty A.K., *Binary blends of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(butylene succinate): A new matrix for biocomposites applications*, *AIP Conference Proceedings* 1664, 150009 (2015)
- [25] Ivorra-Martinez J., Verdu I., Fenollar O., Sanchez-Nacher L., Balart R., Quiles-Carrillo L., *Manufacturing and Properties of Binary Blend from Bacterial Polyester Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and Poly(caprolactone) with Improved Toughness*, *Polymers*, 2020, 12, 1118
- [26] Zhang M., Diao X., Jin Y., Weng Y., *Preparation and characterization of biodegradable blends of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)*, *Journal of Polymer Engineering*, 2015, 36
- [27] Nofar M., Sacligil D., Carreau P.J., Kamal M.R., Heuzey M., *Poly (lactic acid) blends: Processing, properties and applications*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 125, 307-360
- [28] Wu D., Yuan L., Laredo E., Zhang M., Zhou W., *Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51, 2290-2298
- [29] Deng Y. & Thomas N.L., *Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects*, *European Polymer Journal*, 2015, 71, 534-546
- [30] Su S., Kopitzky R., Tolga S., Kabasci S., *Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review*, *Polymers*, 2019, 11, 1193
- [31] Zhang M., Thomas N.L., *Blending Polylactic Acid with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties*, *Advances in Polymer Technology*, 2011, 30, 67-79
- [32] Bartczak Z., Galeski A., Kowalczyk M., Sobota M., Malinowski R., *Tough blends of poly(lactide) and amorphous poly([R,S]-3-hydroxy butyrate) – morphology and properties*, *European Polymer Journal*, 2013, 49, 3630-3641
- [33] Armentano I., Fortunati E., Burgos N., Dominici F., Luzi F., Fiori S., Jiménez A., Yoon K., Ahn J., Kang S., Kenny J.M., *Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems*, *eXPRESS Polymer Letters*, 2015, 9, 583-596

- [34] Sarazin P., Li G., Orts W.J., Favis B.D., *Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch*, *Polymer*, 2008, 49, 599-609
- [35] Carmona V.B., Correa A.C., Marconcini J.M., Capparelli Mattoso L.H., *Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA)*, *Journal of Polymers and the Environment*, 2015, 23, 83-89
- [36] Zhang K., Mohanty A.K., Misra M., *Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties*, *Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4, 3091-3101
- [37] Mwema, F.M., Akinlabi, E.T. (2020). *Basics of Fused Deposition Modelling (FDM)* in *Fused Deposition Modeling*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology(). Springer, Cham.
- [38] <https://isd-soft.com/tech-blog/enoh-we-have-a-3d-printer-in-the-office-or-fdm-printing-basics/> [online]
- [39] Mohamed O.A., Masood S.H., Bhowmik J.L., *Optimization of fused deposition modelling process parameters: a review of current research and future prospects*, *Advances in Manufacturing*, 2015, 3, 42-53
- [40] Dey A. & Yodo N., *A Systematic Survey of FDM Process Parameter Optimization and Their Influence on Part Characteristics*, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2019, 3, 64
- [41] Arrigo R. & Frache A., *FDM Printability of PLA Based-Materials: The Key Role of the Rheological Behavior*, *Polymers*, 2022, 14, 1754
- [42] Liu J., Sun L., Xu W., Wang Q., Yu S., Sun J., *Current advances and future perspectives of 3D printing natural-derived biopolymers*, *Carbohydrate Polymers*, 2019, 207, 297-316
- [43] Prasad A. & Kandasubramanian B., *Fused deposition processing polycaprolactone of composites for biomedical applications*, *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019, 58, 1365-1398
- [44] Wasti S. & Adhikari S., *Use of Biomaterials for 3D Printing by Fused Deposition Modeling Technique: A Review*, *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8, 315
- [45] Kovalcik A., Sanfroniz L., Kalina M., Skopalova K., Humpolicek P., Omastova M., Mundliger N., Muller A.J., *Properties of scaffolds prepared by fused deposition modeling of poly(hydroxyalkanoates)*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 161, 364-376
- [46] Prasong W., Ishigami A., Thumsorn S., Kurose T., Ito H., *Improvement of Interlayer Adhesion and Heat Resistance of Biodegradable Ternary Blend Composite 3D Printing*, *Polymers*, 2021, 13, 740
- [47] Van den Eynde, M., Van Puyvelde, P. (2017). 3D Printing of Poly(lactic acid). In: Di Lorenzo, M., Androsch, R. (eds) *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*. *Advances in Polymer Science*, vol 282. Springer,
- [48] Andrzejewski J., Cheng J., Anstey A., Mohanty A.K., Misra M., *Development of Toughened Blends of Poly(lactic acid) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) for 3D Printing Applications: Compatibilization Methods and Material Performance Evaluation*, *Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8, 6576-6589

- [49] Kaygusuz B. & Ozerinc S., *Improving the ductility of polylactic acid parts produced by fused deposition modeling through polyhydroxyalkanoate additions*, Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136, 43
- [50] Ou-Yang Q., Guo B., Xu J., *Preparation and Characterization of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blends for Fused Deposition Modeling 3D Printing*, ACS Omega, 2018, 3, 14309-14317
- [51] Falomo M., *Development of ternary biopolymer blends: mechanical and rheological characterization* [Tesi di laurea], 2021, Politecnico di Torino
- [52] <https://www.elmec.com/3d/soluzioni/stampanti-3d/roboze-one.html> [online]
- [53] Romero A., Piovan M., Mainetti C., Stechina D., Mendoza S., Martìn H., Maggi C., *Tensile Properties of 3D Printed Polymeric Pieces: Comparison of Several Testing Setups*, Ingenieria e Investigación, 2021, 41
- [54] D'Anna A., Arrigo R., Frache A., *PLA/PHB Blends: Biocompatibilizer Effects*, Polymers, 2019, 11, 1416