

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Studio di materiali polimerici a barriera
migliorata per il food packaging**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Claudio Gasparini

RELATORE

Prof.ssa Elisabetta Salatelli

CORRELATORE

Dott. Alberto Del Rio

ABSTRACT

Il mercato del food packaging è molto importante a livello mondiale e muove ogni anno centinaia di migliaia di dollari. La principale sfida che ci si pone è quella di creare un imballaggio a basso costo, che sia inerte nei confronti del prodotto alimentare, facilmente riciclabile e capace di preservare a lungo le caratteristiche organolettiche del prodotto in esso contenuto.

A tal fine occorre prestare particolare attenzione all'impermeabilità del materiale nei confronti dell'ossigeno, in quanto l'ossidazione è tra le principali cause che portano il cibo ad alterazioni indesiderate di gusto, odore o aspetto.

Per quanto riguarda i prodotti polimerici, la soluzione principalmente adottata e la più performante è la produzione di imballaggi multistrato, in cui uno dei componenti è un polimero ad elevata barriera all'ossigeno. Questi prodotti sono però abbastanza costosi se rapportati ai monostrato, oltre a impedire alcune scelte di design e sigillatura richieste dai consumatori.

La miscelazione in matrici organiche semplici (polipropilene e polietilene) di additivi in grado di diminuirne la permeabilità ai gas potrebbe rappresentare la soluzione ideale nei casi in cui l'utilizzo del solo polimero non assicuri una conservazione abbastanza lunga al prodotto, ma utilizzare un multistrato risulterebbe troppo costoso e non necessario.

A tal fine sono stati formati film di materiale polimerico contenenti additivi selezionati in base a costo, efficacia e *food compliance*. Sono stati utilizzati anche diversi compatibilizzanti al fine di garantirne una dispersione efficace nella matrice plastica, ma il processo produttivo utilizzato non è stato pienamente efficace e i prodotti ottenuti sono risultati per la maggior parte disomogenei e con difetti superficiali.

Ciononostante, alcuni additivi hanno migliorato in maniera sensibile l'impermeabilità della matrice nei confronti dell'ossigeno, portando a ipotizzare un ulteriore miglioramento di questo effetto una volta ottimizzato il processo.

Studi futuri permetteranno di capire quanto questi materiali migliorino effettivamente la durata degli alimenti in essi contenuti, al fine di comprendere quanto essi possano, in futuro, diventare un'alternativa valida alle attuali soluzioni utilizzate nel settore.

SOMMARIO

1. Introduzione	1
1.1 Food packaging	1
1.1.1 Packaging con materiali metallici.....	2
1.1.2 Packaging con materiali vetrosi.....	2
1.1.3 Packaging con materiali cartacei	3
1.1.4 Packaging con materiali plastici.....	3
1.2 Shelf life.....	4
1.2.1 Trasparenza alla luce	5
1.2.2 Resistenza alle sollecitazioni meccaniche.....	6
1.2.3 Inerzia nel contatto con l'alimento	6
1.2.4 Proprietà barriera a gas e vapori.....	7
1.3 Principali matrici polimeriche per packaging	12
1.3.1 PET	12
1.3.2 PS.....	13
1.3.3 PE.....	14
1.3.4 PP.....	15
1.3.5 EvOH	17
1.3.6 Bioplastiche	18
1.4 Principali tecnologie industriali per la formatura di packaging alimentare...	19
1.4.1 Estrusione.....	20
1.4.2 Stampaggio a iniezione	21
1.4.3 Soffiatura.....	22
1.4.4 Stampaggio	24
1.4.5 Tecniche per formatura di materiali multistrato	25
1.5 Tecniche utilizzate per il miglioramento della barriera all'ossigeno	26

1.5.1 Imballaggi multistrato	26
1.5.2 Coating	28
1.5.3 Additivi e blend	28
1.5.3.1 Proprietà barriera passive	30
1.5.3.2 Proprietà barriera attive (scavenging)	30
1.6 Additivi per migliorare la barriera all'ossigeno	31
1.6.1 Argille e idrotalciti	32
1.6.2 Polisaccaridi.....	34
1.6.3 Acido ascorbico e sorbitolo	36
1.6.4 Grafene e Grafite.....	38
1.6.5 Calcio carbonato	40
1.6.6 Metalli	40
1.6.7 Ossidi metallici	41
1.6.8 Blend polimerici	43
1.7 Compatibilizzanti.....	44
1.7.1 Compatibilizzanti polimerici (PP-g-MA, PP-g-DEM)	45
1.7.2 Stearati.....	47
1.7.3 Molecole organiche.....	47
2. Scopo della tesi.....	49
3. Parte sperimentale	53
3.1 Materiali utilizzati e miscele ottenute.....	53
3.2 Compounding dei masterbatch.....	54
3.3 Formatura dei FILM	57
3.3.1 Estrusione a testa piana (film casting)	57
3.3.2 Estrusione in bolla.....	59
3.4 Caratterizzazione dei film	61
3.4.1 Prove di permeabilità all'ossigeno.....	61

3.4.2 Prove meccaniche su strato sottile.....	63
3.4.3 Analisi termogravimetrica.....	64
3.4.4 Calorimetria differenziale a scansione.....	65
4. Risultati e discussione	67
4.1 Compounding dei masterbatch.....	67
4.2 Formatura per film casting.....	68
4.3 Formatura per estrusione in bolla.....	70
4.4 Analisi termogravimetrica	72
4.5 Calorimetria differenziale a scansione	73
4.6 Analisi meccanica su strato sottile	75
4.7 Analisi di permeabilità ai gas.....	76
5. Conclusioni	79
6. Bibliografia	81

RINGRAZIAMENTI UFFICIALI

Lo svolgimento di questo lavoro di tesi sarebbe stato impossibile senza tutte le persone che vi hanno aderito e collaborato. Si ringraziano quindi:

Innovamol s.r.l.s. e il Dott. Alberto Del Rio per aver proposto e finanziato il lavoro di tesi e ospitato parte del lavoro sperimentale presso le sue strutture;

Prof.ssa Elisabetta Salatelli del dipartimento di Chimica Industriale dell'Università di Bologna per la revisione dello scritto e per aver messo a disposizione i laboratori per svolgere analisi sui campioni;

Speedy Master s.r.l. di Formigine (Modena), e in particolare il Dott. Andrea Boccolari e il Dott. Francesco Petrillo, per aver ospitato parte del lavoro presso le strutture aziendali e per la consulenza tecnica e le conoscenze pratiche messe a disposizione durante la produzione dei campioni;

Il Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale agroalimentare dell'Università di Bologna, con sede a Cesena, e in particolare la Dott.ssa Valentina Siracusa e la Dott.ssa Nadia Lotti per aver effettuato analisi sui campioni e per aver aiutato, grazie alla loro esperienza in materia, nell'indirizzare le ricerche sui giusti binari.

1. INTRODUZIONE

1.1 FOOD PACKAGING

Col termine *food packaging* si intende l'insieme dei prodotti adibiti alla protezione di generi alimentari al fine di contenerli, proteggerli e favorirne la manipolazione e la consegna al consumatore preservandone le caratteristiche visive e organolettiche e presentandoli al meglio per invogliarne l'acquisto. Questo settore occupa circa il 50% del mercato globale degli imballaggi, che negli ultimi anni è stato in costante crescita e nel 2017 ha assunto un valore totale di 851 miliardi di dollari^[1].

La figura 1.1 evidenzia l'importanza del settore del packaging all'interno del mercato mondiale dei materiali plastici.

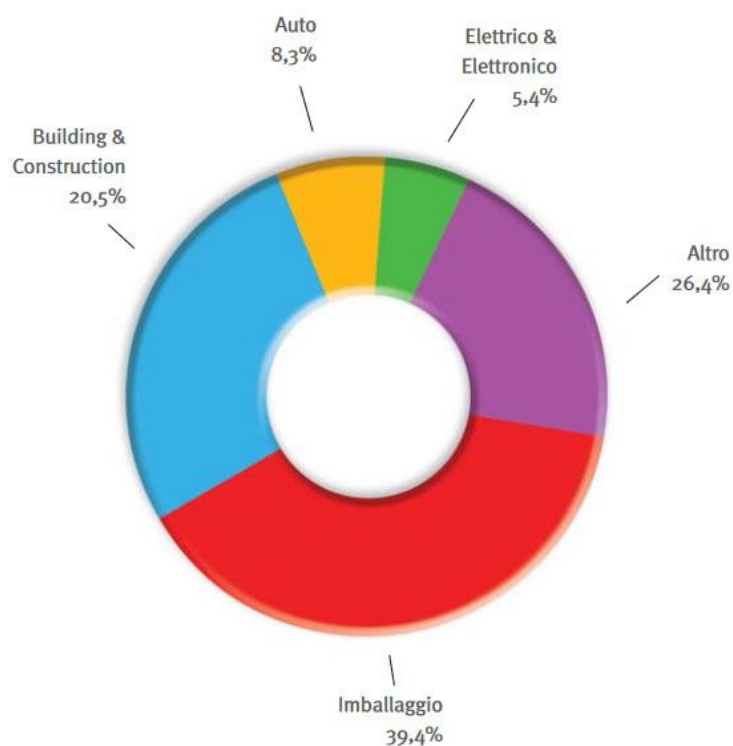


Figura 1.1: Suddivisione percentuale del mercato mondiale di prodotti polimerici

Oltre all'aspetto economico e di sicurezza per il consumatore, un'adeguata ricerca sull'imballaggio di cibi e bevande può anche ricoprire un ruolo ecologico, riducendo lo

spreco del prodotto alimentare e cercando di favorire lo sviluppo e la distribuzione di confezioni facili da riciclare o riutilizzare.

I diversi tipi di packaging che vengono realizzati sono classificati in base alla loro funzione e vicinanza con il prodotto ^[2].

- **PACKAGING PRIMARIO:** a diretto contatto con l'alimento, ha la funzione di proteggerlo a livello chimico fisico e preservarne le qualità e le caratteristiche (odore, umidità ecc...);
- **PACKAGING SECONDARIO:** esterno al precedente, serve a completare l'unità di vendita, fornendole resistenza meccanica per proteggerla durante le operazioni di imballaggio e trasporto;
- **PACKAGING TERZIARIO:** unità che agevolano il trasporto e la pallettizzazione.

Attualmente le principali classi di materiali utilizzate per la produzione di packaging sono il metallo, il vetro, la carta e i materiali plastici.

1.1.1 PACKAGING CON MATERIALI METALLICI

I materiali metallici, come alluminio o acciaio, sono molto versatili e facili da riciclare, inoltre uniscono alla facile lavorabilità ottime proprietà meccaniche e di barriera rispetto ai gas. I principali problemi a livello industriale riguardano il costo abbastanza elevato, la non trasparenza della confezione e la tendenza a essere corrosi da alimenti acidi.

Sono principalmente utilizzati sotto forma di lattine e contenitori open-top, ma vengono prodotti anche fogli e vaschette in alluminio.

1.1.2 PACKAGING CON MATERIALI VETROSI

L'efficacia del vetro come materiale per il packaging alimentare è nota da tempi antichissimi. La sua inerzia chimica e le elevatissime proprietà barriera lo rendono ottimo per la conservazione del cibo; in aggiunta a ciò il vetro è inodore, facilmente modellabile, rigido e totalmente riciclabile.

I principali svantaggi di questo materiale sono la fragilità, gli alti costi necessari per la produzione ed il peso elevato che ne aumenta i costi di trasporto.

All'interno del settore del *food packaging*, è principalmente utilizzato sotto forma di bottiglie e vasetti.

1.1.3 PACKAGING CON MATERIALI CARTACEI

Carta e cartone sono utilizzati da tempi più recenti rispetto al vetro, e devono il loro impiego al basso costo e alla facile riciclabilità. Tuttavia hanno pessime performance sotto l'aspetto della resistenza meccanica e delle proprietà barriera, per questo sono spesso modificati chimicamente o accoppiati a film sottili di un materiale differente (plastico o metallico).

Vengono principalmente utilizzati sotto forma di cartoni oppure per packaging secondario.

1.1.4 PACKAGING CON MATERIALI PLASTICI

I materiali plastici sono i più utilizzati nel settore del packaging. Offrono un'ampia gamma di soluzioni di design del prodotto finito grazie alla loro facile modellabilità. Gli imballaggi in materiale plastico sono caratterizzati in flessibili o rigidi: questi ultimi possono offrire anche una discreta resistenza meccanica.

Sono resistenti chimicamente, impermeabili e possono essere prodotti in fogli e lamine molto sottili, fornendo così leggerezza e trasparenza al contenitore.

L'ampia gamma di matrici polimeriche con cui è possibile lavorare e la possibilità di modificarle con vari additivi permettono di poter adattare le caratteristiche del prodotto finito alle specifiche necessità richieste da particolari alimenti. Nel caso si utilizzino matrici termoplastiche, il prodotto risulta anche facilmente riciclabile, con un'unica limitazione che potrebbe essere imposta dagli additivi aggiunti.

Il principale difetto dei materiali polimerici in questo settore riguarda le proprietà barriera ai gas. Spesso questi valori non risultano sufficientemente alti soprattutto per

sostanze sensibili, come l'ossigeno e il vapore acqueo, rischiando di compromettere prima del tempo previsto l'integrità e le caratteristiche del prodotto contenuto.

Una soluzione al problema attualmente molto utilizzata è la produzione di packaging multistrato, composto da sottili strati di materiali differenti, polimerici o non, tenuti insieme da appositi polimeri adesivi. Questa tecnica permette di unire alle proprietà di un materiale quelle di altri per ottenere le caratteristiche finali desiderate. Presenta però anche vari svantaggi, tra cui il costo più elevato, la perdita delle caratteristiche di riciclabilità (che potevano essere proprie di una delle matrici utilizzate) e l'impossibilità di utilizzare alcune tecniche di formatura e sigillazione del contenitore finito, andando quindi a limitarne le scelte, per quanto riguarda forma e aspetto, diminuendone potenzialmente l'appetibilità all'acquisto.

1.2 SHELF LIFE

La valutazione dell'efficacia di un determinato imballaggio nella conservazione di un genere alimentare è un argomento controverso e difficile da uniformare a livello internazionale. Diventa quindi fondamentale definire il concetto di *shelf life*, letteralmente "vita di scaffale". Esistono diverse definizioni di *shelf life*: ognuna sottolinea un particolare aspetto del problema a seconda della fase di vita del prodotto che si sta analizzando.

La definizione più generica e completa di *shelf life* la descrive come il periodo di tempo che corrisponde - in definite circostanze (packaging, trasporto, condizioni di conservazione, clima) - a una tollerabile diminuzione della qualità di un prodotto confezionato ^[2].

È importante notare alcuni elementi della definizione che contribuiscono a dare concretezza e uniformità a questo complesso concetto. Innanzitutto si evince come la durata del prodotto vada sempre rapportata alle condizioni di imballaggio e ambiente in cui esso si trova: è quindi evidente che sarà impossibile utilizzare un sistema di packaging che protegga in modo assoluto il prodotto e contemporaneamente non interagisca con esso durante trasporto e permanenza sullo scaffale.

È inoltre implicito che non si possa parlare di *shelf life* senza specificare le condizioni in cui è stata misurata. Ogni fase della vita del prodotto influisce sulla sua durabilità, dal tempo e metodo di trasporto alle condizioni ambientali interne e esterne all'imballaggio,

quindi anche la zona del mondo e la stagione in cui si trova influiranno sul valore assunto da questo parametro.

Infine nella definizione è particolarmente importante la parola “tollerabile” in quanto sottolinea come il decadimento qualitativo di un prodotto alimentare sia un fenomeno sostanzialmente impossibile da eliminare, fornendo così come limite di accettabilità il momento in cui questa perdita di qualità diventa non più accettabile. Si noti come il parametro valutato riguardi caratteristiche sensoriali e non caratteristiche fondamentali a livello merceologico, igienico-sanitario o nutrizionale. Quindi la *shelf life* di un alimento non corrisponde necessariamente alla sua “vita” reale.

Al fine di valutare con più precisione il comportamento del prodotto sono stati accettati i concetti di *shelf life* primaria e secondaria [2]. La prima si riferisce al prodotto in specifiche condizioni di confezionamento, stoccaggio e distribuzione, mentre la seconda considera invece solo la conservazione del prodotto una volta aperto (si parla anche di *shelf life* domestica). Il rapporto tra le due dà un’importante indicazione su quante volte viene incrementata la conservabilità del prodotto ad opera del confezionamento. Questo valore risulta sperimentalmente quasi sempre maggiore a 2 e spesso molto più alto fino a valori oltre il 10; a seconda di quanto è alto, i problemi di studio della *shelf life* si possono dividere in prodotto-dipendente e packaging-dipendente.

Il primo tipo si riscontra in tutti quei casi in cui il ruolo dell’imballaggio è passivo, limitandosi a isolare il prodotto dall’ambiente esterno. In questi casi la conservabilità dell’alimento dipende essenzialmente da caratteristiche intrinseche all’alimento stesso, come carica microbica, pH, presenza di inibitori e preservanti e altri. La *shelf life* packaging-dipendente identifica invece tutti quei casi in cui il mantenimento della qualità è influenzato dalle proprietà dell’imballaggio. È quindi il caso più tipicamente riscontrabile per quello che riguarda i materiali plastici.

Le proprietà dell’imballaggio che influenzano la durabilità dell’alimento sono varie ma se ne possono identificare 4 principali, di seguito elencate [2].

1.2.1 TRASPARENZA ALLA LUCE

La luce e le radiazioni UV provenienti dall’esterno hanno un importante effetto degradativo sul prodotto alimentare, accelerando la velocità con cui cambiano alcune sue

caratteristiche. Le principali reazioni che causano questo fenomeno sono quelle di fotodegradazione, ovvero reazioni in cui una molecola viene scissa in due o più molecole a più basso peso molecolare. Le radiazioni UV contribuiscono a fornire l'energia necessaria a far avvenire queste reazioni in tempi brevi, poiché spesso la reazione di degradazione è termodinamicamente favorita ma ha una cinetica molto lenta. In presenza di radiazione tende infatti a formarsi il radicale ossidrilico che è un importante iniziatore di reazioni radicaliche.

Quest'azione sinergica con l'ossigeno interessa svariati componenti specifici nel prodotto alimentare. Può infatti variare il colore dell'alimento (agendo sui pigmenti), irrancidirne il gusto (favorendo le reazioni di ossidazione di oli e grassi), perdere parte del contenuto in vitamine (A, B₂, B₆, B₉, B₁₂, C) e amminoacidi essenziali (triptofano, fenilalanina e istidina) e degradare anche alcuni tipi di proteine.

I principali accorgimenti attuati sul mercato per prevenire questi fenomeni sono l'aggiunta di antiossidanti al prodotto alimentare e il confezionamento in packaging, che presentano un importante effetto barriera contro le radiazioni visibili e soprattutto UV.

1.2.2 RESISTENZA ALLE SOLLECITAZIONI MECCANICHE

Urti e sollecitazioni meccaniche influiscono principalmente sull'aspetto estetico del prodotto alimentare, diminuendone l'appetibilità all'acquisto. I principali problemi si hanno con alimenti secchi che potrebbero sbriciolarsi e con frutta e verdura che anneriscono in caso di urti più o meno violenti.

In questo caso la funzione del packaging è fondamentale e occorre selezionare accuratamente non solo il materiale giusto (con l'adeguata resistenza meccanica) ma anche la forma del contenitore, tenendo conto del tipo di prodotto da proteggere.

1.2.3 INERZIA NEL CONTATTO CON L'ALIMENTO

Il diretto contatto con un prodotto destinato al consumo fa sì che il settore del *food packaging* debba essere accuratamente regolamentato da leggi che tutelino la salute del consumatore. Il 14 gennaio 2011 l'unione europea ha rilasciato un regolamento riguardante "i materiali e gli oggetti di materia plastica destinati a venire a contatto con i prodotti

alimentari”; in questo documento sono registrate quasi un migliaio di sostanze utilizzate come additivo o monomero per la produzione di *food packaging*.

Per ognuna di queste sostanze sono indicati i limiti di migrazione dal contenitore al prodotto conservato per assicurare la non pericolosità nei confronti del consumatore. Assumono quindi sempre maggiore importanza i test di migrazione effettuati sui materiali plastici affinché risultino idonei al contatto con i prodotti alimentari e possano essere immessi sul mercato.

1.2.4 PROPRIETÀ BARRIERA A GAS E VAPORI

La permeazione di gas e vapori attraverso l’imballaggio è sicuramente uno degli argomenti di studio più complessi e interessanti per chi si occupa di conservazione e risulta ancora più importante quando si parla di materiali polimerici, in quanto questi sono particolarmente soggetti al fenomeno.

Il passaggio di materia può avvenire verso l’esterno, spesso ad opera di O₂, vapore acqueo, CO₂ e altre piccole molecole organiche, oppure verso l’interno, causando la perdita di molecole a basso peso molecolare, come aromi e additivi appositamente addizionati al prodotto, ma anche l’alterazione dell’atmosfera modificata (spesso viene usato N₂, O₂ e CO₂) interna alla confezione, se presente.

Oltre alla perdita di aroma, il principale problema dovuto alla permeazione di gas deriva dal fatto che ogni alimento è sensibile alla concentrazione di uno o più gas o vapori (principalmente ossigeno e vapor d’acqua) all’interno dell’atmosfera di conservazione. Ad esempio, un’elevata concentrazione di O₂ favorirà l’irrancidimento di un prodotto ricco di oli o grassi, mentre un’elevata concentrazione di vapore potrebbe causare l’agglomerazione di un prodotto polverulento (es. zucchero di canna) o lo sviluppo microbico.

Altri alimenti possono invece subire degradazioni qualitative quando la concentrazione di gas è troppo bassa: la carne può perdere il caratteristico colore rosso se l’atmosfera è troppo povera di O₂ oppure i prodotti da forno rischiano un elevato essiccamento a concentrazioni troppo basse di vapore acqueo.

Per lo studio di questo problema complesso, lo scienziato inglese Charles R. Oswin ha ideato le cosiddette “finestre di Oswin”^[3], grafici che, considerando la resistenza

dell'imballaggio alla permeazione di O_2 e H_2O in scala logaritmica, individuano le migliori condizioni di conservabilità di un determinato alimento. In figura 1.2 ne è rappresentato un'esempio.

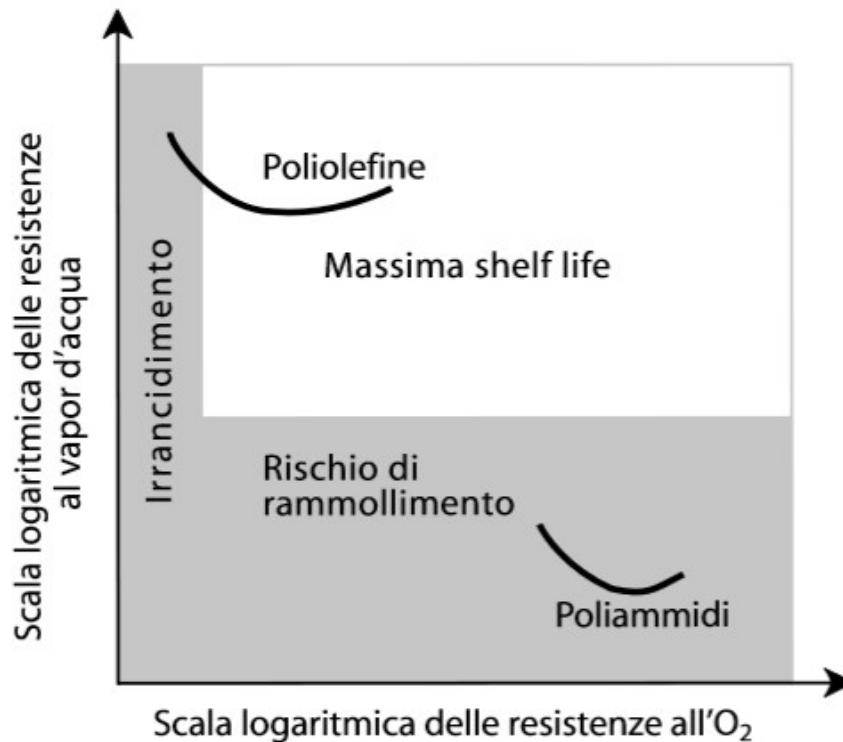


Figura 1.2: Finestra di Oswin per un prodotto dolciario secco

1.2.4.1 PERMEAZIONE IN MATRICI POLIMERICHE

Sotto l'aspetto fisico, il principale meccanismo di permeazione dei gas è un processo di diffusione attivata; per studiarlo occorre tenere conto della sua sensibilità a fattori come temperatura, spessore del film, superficie totale di scambio, differenze in pressione e concentrazione del permeato tra l'interno e l'esterno.

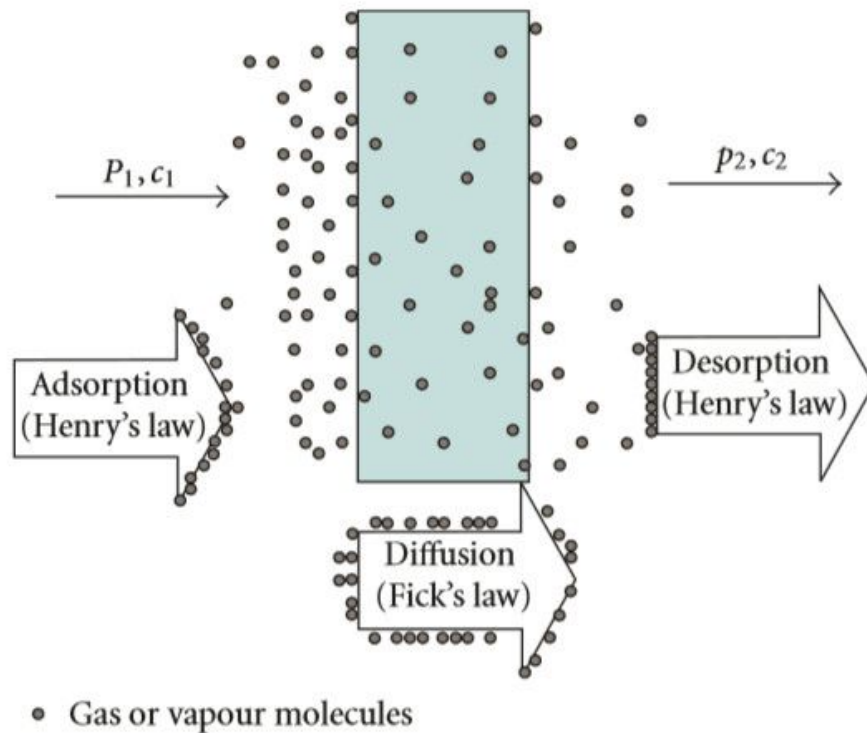


Figura 1.3: Rappresentazione grafica del meccanismo di permeazione di molecole gassose attraverso un film polimerico

Il processo globale, rappresentato graficamente in figura 1.3, può essere suddiviso in tre fasi fondamentali^[4]:

- ASSORBIMENTO, in cui il permeante si dissolve nella matrice polimerica dal lato in cui la sua concentrazione è maggiore. Questo processo è regolato dalla legge di Henry e la sua efficacia dipende essenzialmente dalla solubilità specifica del gas nella matrice polimerica. È importante notare come le molecole di gas siano insolubili nella fase cristallina del polimero, per cui la permeazione risulta possibile solamente attraverso le regioni amorfe.
- DIFFUSIONE del gas attraverso il film polimerico. La forza motrice di questo processo è il gradiente di concentrazione del permeante e la legge che lo descrive matematicamente è quella di Fick

$$J = -D * \Delta c$$

J = flusso di permeato

D = coefficiente di diffusione o diffusività. Indica la velocità con cui il permeante diffonde attraverso il polimero

Δc = differenza di concentrazione ai lati della barriera

Per diffusione praticamente monodimensionale (attraverso film sottili) il termine della concentrazione deve tenere conto dello spessore l del film, quindi la legge diventa

$$J = -D * \frac{\Delta c}{l}$$

Nel tipico caso in cui il permeante è un gas, è conveniente studiarne la pressione e non la concentrazione, trasformando ulteriormente la legge

$$J = -D * \frac{S * \Delta p}{l}$$

S = coefficiente di solubilità. Esprime la quantità di permeante nel polimero

Da questa legge è possibile ricavare il termine P , costante di permeabilità (o più semplicemente permeabilità)

$$P = D * S = -\frac{J * l}{\Delta p}$$

Un fenomeno di diffusione che segue queste leggi ha comportamento Fickiano. Esistono casi reali in cui questo comportamento non è seguito, come ad esempio quando lo stato stazionario viene raggiunto in tempi molto lunghi o ci sono interazioni tra il permeante e la matrice polimerica.

Il rapporto P/l (indicato con q) è invece la permeanza. Esso è detto anche *Transmission Rate* (TR) ed è un valore molto importante nello studio delle proprietà barriera di un materiale. Conoscendo TR è possibile calcolare PC (*Permeability coefficient*) che indica la quantità di gas permeante per unità di area e di tempo. Questo coefficiente è tipico di ogni coppia permeante/polimero e viene calcolato con la seguente equazione

$$PC = \frac{TR * l}{\Delta P}$$

ΔP = differenza di pressione parziale del gas tra interno e esterno del film polimerico.

Minori sono PC e TR, migliori sono le proprietà barriera del materiale considerato rispetto al gas o vapore studiato e quindi, in generale, più lunga è la *shelf life* del prodotto conservato all'interno.

- DESORBIMENTO, in cui il permeato “evapora” dalla matrice polimerica all’altro lato della membrana polimerica. Le leggi che regolano questo processo sono le stesse valide per la fase di assorbimento.

A livello industriale, se i polimeri più comuni non hanno sufficienti proprietà barriera, possono essere modificati con specifici additivi o utilizzati per formare imballaggi multistrato che uniscono le proprietà di due o più materiali diversi. Un'altra soluzione adottata è quella dell’imballaggio sotto atmosfera modificata: in questo caso viene aggiunto un gas (es: N₂) all’interno della confezione che diminuisce le pressioni parziali degli altri gas che potrebbero risultare dannosi per il prodotto.

Le proprietà barriera delle principali matrici polimeriche rispetto a ossigeno, azoto e anidride carbonica sono riassunte in tabella 1.1.

Tabella 1.1: Proprietà barriera delle principali matrici polimeriche rispetto a diversi gas

Materiale*	KPO₂^a	KPCO₂^a	KPN₂^a	PO₂^b	PCO₂^b	PN₂^b	O₂TR^c	CO₂TR^c	N₂TR^c
LDPE	190.000	70.000	63.000	9.500	3.500	3.150	1.985,5	1,75	2.457
HDPE	26.000	23.000	9.500	1.300	1.150	475	271,7	0,57	370,5
PP	62.000	210.000	8.000	3.100	10.500	400	647,9	5,25	312
PVA	830.000	31.000	–	41.500	1.550	–	8.673	0,77	–
EVOH (65% UR, 32% etilene)	20	–	–	1	–	–	0,21	–	–
PVDC	330	1.900	6.000	16,5	95	300	3,45	0,04	234
PTFE	2.800.000	650.000	86.000	140.000	32.500	4.300	29.260	16,25	3354
PET (40% cristallinità)	2.200	8.000	3.900	110	400	195	22,99	0,2	152,1
PET amorfo	3.800	20.000	–	190	1.000	0	39,71	0,5	–
PC	91.000	520.000	19.000	4.550	26.000	950	950,9	13,0	741
PA 6 (100% UR)	2.500	5.000	350	125	250	17,5	26,12	0,12	13,65
Cellophane (76% UR)	570	4.700	480	28,5	235	24	5,95	0,12	18,72

* Per il significato delle sigle, vedi il paragrafo 8.5

^a cm³ [STP] μm m⁻² bar⁻¹ 24h⁻¹

^b cm³ [STP] m⁻² bar⁻¹ 24h⁻¹, 20 μm

^c cm³ [STP] m⁻² 24h⁻¹, 20 μm in aria

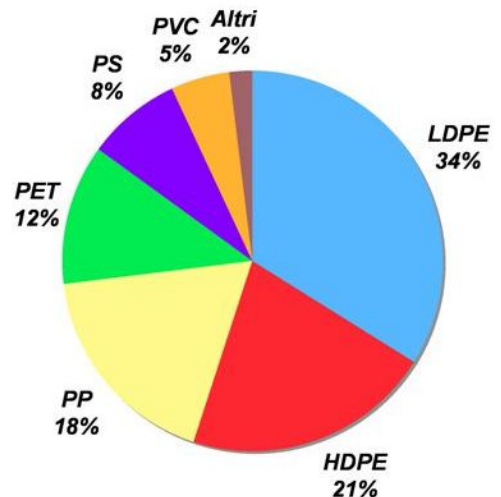
1.3 PRINCIPALI MATRICI POLIMERICHE PER PACKAGING

La prima (e principale) decisione che si deve compiere quando si progetta un imballaggio in materiale plastico è la scelta della matrice. I polimeri adatti sono molteplici, per cui è importante effettuare una scelta accurata, incentrata su vari fattori, come le proprietà barriera rispetto ai gas a cui il prodotto alimentare da conservare è più sensibile, le proprietà meccaniche e ogni altro parametro che contribuisce al raggiungimento della *shelf life* desiderata. Oltre a questi, dal punto di vista industriale devono necessariamente essere considerati altri parametri, come il costo, la lavorabilità e la possibilità di effettuare scelte di design per la confezione finale.

I materiali polimerici tradizionalmente impiegati nel packaging alimentare

- Polietilene a bassa densità (LDPE)
- Polietilene ad alta densità (HDPE)
- Polipropilene (PP)
- Polietilene tereftalato (PET)
- Polistirene (PS)
- Polivinilcloruro (PVC)

- Materiali a basso impatto ambientale, da fonti rinnovabili
PLA, PBS, PBAT



Source: Corepla 1999

Figura 1.4: Suddivisione del mercato del packaging alimentare in funzione della matrice polimerica

1.3.1 PET

Il polietilentereftalato (PET, formula di struttura in figura 1.5) è un poliesteri termoplastico adatto al contatto alimentare. Negli ultimi anni la sua produzione ha superato

i 20 milioni di tonnellate/anno: circa il 12% degli imballaggi è realizzato in questo materiale.

Viene prodotto tramite due possibili vie sintetiche: l'esterificazione ad alta temperatura tra acido tereftalico e glicole etilenico oppure la transesterificazione tra glicole etilenico e dimetiltereftalato, che avviene con formazione di metanolo. In entrambi i casi viene prodotto il bis-2-idrossietiltereftalato, che è il monomero che viene fatto polimerizzare attraverso una reazione di condensazione catalizzata da Sb_2O_3 . In base alla tecnica di produzione e alle sollecitazioni termiche a cui viene sottoposto, il PET può essere prodotto in forma amorfa, trasparente, oppure semi-cristallina, che risulta opaca e di colore bianco.

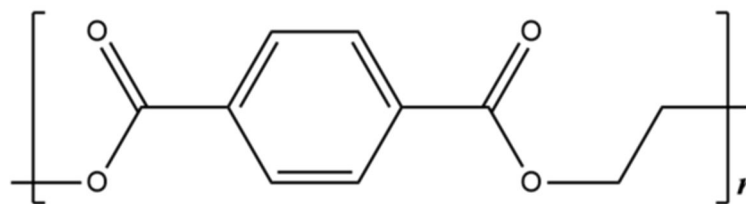


Figura 1.5: Formula di struttura del PET

Presenta un'alta resistenza chimica, facilità di stampaggio, basso costo e buone proprietà barriera nei confronti della CO_2 , per questo è principalmente utilizzato per la produzione di bottiglie e contenitori per bevande in genere ma ha anche altri impieghi minori nel settore alimentare.

Il PET puro è altamente riciclabile, sia per semplice macinatura e fusione, che con tecniche di depolimerizzazione (metanolisi e glicolisi) attualmente disponibili sul mercato.

1.3.2 PS

Il polistirene (PS, formula di struttura in figura 1.6) è un polimero aromatico termoplastico formato da più unità stireniche come unità ripetenti. A temperatura ambiente si presenta come un solido vetroso con una temperatura di transizione vetrosa di circa $100^\circ C$.

Viene prodotto attraverso la reazione di poliaddizione radicalica dello stirene che, a temperatura ambiente, è spontanea, anche se lentissima. Per migliorarne la cinetica vengono utilizzati composti perossidici che, generando facilmente specie radicaliche,

funzionano come iniziatori della reazione. A livello industriale la polimerizzazione può essere condotta in massa, in sospensione o in soluzione, variando tipo di impianto e temperatura. La tecnica con cui viene prodotto influisce sulla lunghezza media delle macromolecole e quindi sulla viscosità del fuso polimerico.

Utilizzando catalizzatori di Ziegler-Natta può essere prodotto in forma sindiotattica, altamente cristallina, la quale però non ha grande importanza a livello industriale.

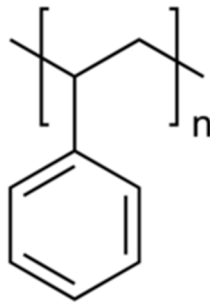


Figura 1.6: Formula di struttura del PS

Vista le sue scarsissime proprietà nei confronti dell'ossigeno, nell'industria del *food packaging* è principalmente utilizzato per il confezionamento di prodotti poco sensibili all'azione di questo gas, come le uova e lo yogurt.

Le proprietà barriera mediocri e la possibilità di essere usato con maggiore successo in molti altri campi (può essere anche realizzato in forma espansa, conferendo proprietà molto differenti) fanno sì che ricopra solo l'8% del mercato del *food packaging* polimerico.

1.3.3 PE

Il polietilene è il polimero più semplice e più comune nella vita quotidiana; è un materiale termoplastico formato a partire dall'etilene con processo di polimerizzazione radicalica, per coordinazione (catalizzatori Ziegler-Natta o Philips) o con catalizzatori metallocenici.

A seconda del metodo e delle condizioni di sintesi la catena principale può presentare più o meno ramificazioni: un numero maggiore porta a un minore impaccamento delle catene polimeriche e quindi a una minore densità del materiale. Secondo questo criterio il polietilene si può classificare (da densità minore a maggiore) in LLDPE, LDPE, MDPE, HDPE, UHMWPE. Più aumenta la densità più aumenta la rigidità del materiale, facendo

diminuire però la duttilità, per cui diversi tipi di polietilene hanno usi diversi sul mercato. La figura 1.7 rappresenta le differenze tra le catene macromolecolari di polietilene a diversa densità.

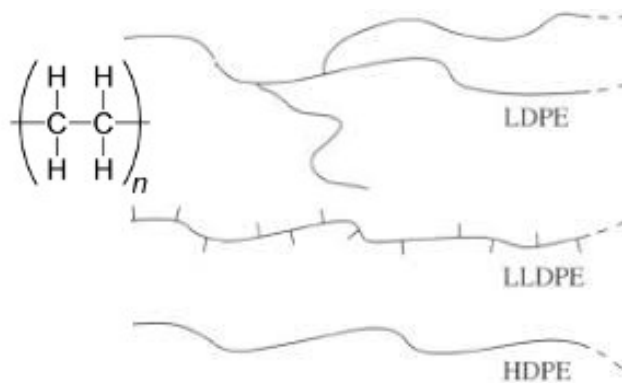


Figura 1.7: Rappresentazioni delle catene polimeriche di polietilene a diverse densità

In generale il polietilene è resistente agli agenti chimici (viene intaccato solo da acidi ossidanti e alogeni), resistente agli urti, atossico e non assorbe acqua e liquidi. Per questi motivi è molto utilizzato nel settore del *food packaging*: in polietilene sono prodotti flaconi, tappi, pellicole e anche molti rivestimenti interni degli imballaggi in carta e cartone.

Nonostante l'apparente semplicità, le tecnologie avanzate richieste al fine di ottenere un polimero della densità richiesta e con catene dell'adeguato peso molecolare rendono il polietilene un materiale più prezioso e dal valore aggiunto più elevato di molti altri polimeri, la sua elevata duttilità a livello di caratteristiche lo rende il polimero più utilizzato nel *food packaging*, ricoprendo circa il 50% del mercato mondiale.

Il principale problema, come per molte altre materie plastiche, rimangono le povere proprietà barriera a gas e vapori.

1.3.4 PP

Il polipropilene è un polimerico termoplastico tra i più diffusi; viene ottenuto dalla polimerizzazione di unità monomeriche di propilene. La catena principale presenta corte ramificazioni metiliche che, a seconda della loro disposizione, distinguono il polimero come atattico (metili disposti in modo casuale), isotattico (metili tutti dalla stessa parte

della catena) o sindiotattico (metili alternati). Le differenze tra i diversi tipi sono rappresentate in figura 1.8.

Il polipropilene isotattico, più interessante industrialmente per le sue proprietà, viene ottenuto con catalizzatori di tipo Ziegler-Natta o metallocenici. A seconda della percentuale di polipropilene isotattico, il prodotto ottenuto può anche presentarsi come un elastomero o essere adatto a essere filato sotto forma di fibra.

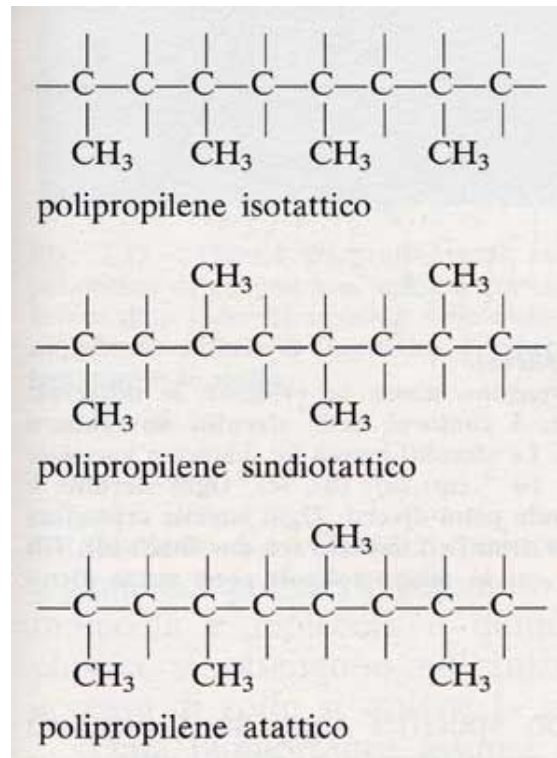


Figura 1.8: Rappresentazioni di tratti di catena di polipropilene con diverse tatticità

Il polipropilene presenta buone caratteristiche meccaniche, resistenza agli agenti chimici, è un ottimo isolante termico ed elettrico e non assorbe acqua. Per queste caratteristiche viene utilizzato per la produzione di pellicole, sacchetti, bottiglie e altri contenitori alimentari sia rigidi che flessibili. Nonostante le proprietà barriera (soprattutto nei confronti dell'ossigeno) siano scarse, il polipropilene ricopre circa il 18% del mercato mondiale del *food packaging*.

1.3.5 EvOH

La principale eccezione per quanto riguarda le scarse proprietà barriera dei materiali polimerici è l'etilene vinil alcol (EvOH, formula di struttura in figura 1.9). Infatti questo copolimero termoplastico presenta ottime proprietà barriera a O₂, CO₂ e a piccole molecole organiche (aromi del prodotto alimentare), a patto che sia protetto dall'umidità alla quale è molto sensibile e che ne peggiora rapidamente le caratteristiche. Per questo motivo (e per le sue modeste proprietà meccaniche) l'EvOH è praticamente sempre accoppiato ad altri polimeri impermeabili all'acqua e al vapore, come PP e PE, nel packaging multistrato.

Industrialmente viene prodotto dalla polimerizzazione di etilene e acetato di vinile per produrre l'etilene vinilacetato (EvA) che viene poi idrolizzato a etilene vinil alcol. Il motivo per cui non si procede con la polimerizzazione diretta tra etilene e alcol vinilico è che quest'ultimo risulta maggiormente presente nella sua forma tautomerica, l'acetaldeide.

Diverse percentuali dei due monomeri influenzano le caratteristiche del copolimero finito: percentuali inferiori di etilene migliorano le proprietà barriera, percentuali maggiori favoriscono invece la lavorabilità diminuendo la temperatura di fusione per i processi di estrusione.

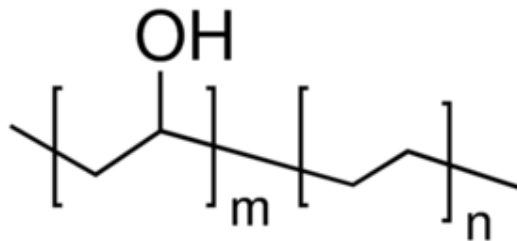


Figura 1.9: Formula di struttura dell'EvOH

Nonostante non venga quasi mai utilizzato come unico componente del packaging, l'EvOH è molto utilizzato nel settore in quanto rappresenta la soluzione più semplice e immediata per migliorare la barriera all'ossigeno delle confezioni, prolungando la *shelf life* del prodotto alimentare e diminuendo la velocità della crescita batterica.

1.3.6 BIOPLASTICHE

Un importante settore nel mercato del *food packaging* è occupato da polimeri ottenuti da fonti biocompatibili, come possono essere processi fermentativi e mediati da microorganismi.

Attualmente questo mercato non è ancora molto diffuso, tuttavia è previsto che possa avere tasso di sviluppo molto elevato nei prossimi anni, grazie a incentivi internazionali, all'elevata sostenibilità ambientale e facilità di smaltirne i rifiuti, ma anche per via del graduale aumento dei costi dei prodotti del settore petrolchimico.

Molti monomeri classici, come etilene, propilene e altri, possono essere prodotti a partire da fonti rinnovabili, come amidi e zuccheri.

In altri casi le stesse fonti possono essere usate direttamente o, dopo un adeguato trattamento, come additivo o componente di un blend polimerico per la produzione di materiali plastici.

Prodotti ottenuti tramite queste tecniche tendono a essere caratterizzati da proprietà barriera molto variabili in funzione della formulazione e alta sensibilità all'acqua; sono quindi spesso utilizzati in coppia con altre matrici polimeriche.

Un altro modo di ottenere biopolimeri è produrre monomeri da processi fermentativi: il più importante di questa categoria è il PLA (acido polilattico). Questo viene prodotto a partire dall'amido che, per via fermentativa, produce acido lattico, il quale polimerizzando forma il PLA. L'acido lattico si può trovare in natura in due forme enantiomeriche (L e D) e solo la forma L, ottenibile per fermentazione, può permettere di ottenere il polimero cristallino; una miscela racema delle due, che si ottiene invece per via chimica, porta al polimero in forma amorfa.

Il PLA in forma cristallina ha buone caratteristiche meccaniche e discrete proprietà barriera, che spesso devono essere migliorate con vari additivi. Il PLA è altamente compostabile e risulta anche totalmente biodegradabile in seguito a idrolisi a temperature maggiori di 60°C.

Altri biopolimeri vengono invece prodotti direttamente dai microorganismi, come ad esempio il poliidrossialcanoato (PHA) e i suoi derivati. Sono prodotti da diversi generi di batteri come fonte carboniosa di riserva; a seconda del tipo di microorganismo che li ha prodotti possono avere unità ripetitive con catena più o meno lunga, influenzando sulle caratteristiche fisiche del prodotto finale, che può presentarsi sotto forma di polimero

termoplastico o elastomero. Le formule di struttura dei due polimeri sono rappresentate in figura 1.10.

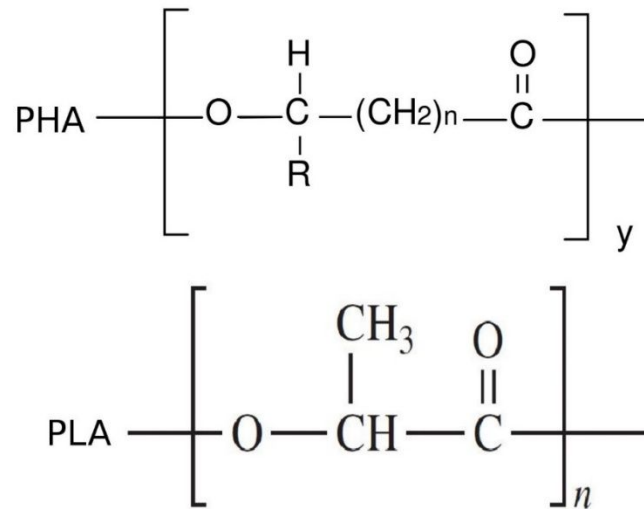


Figura 1.10: Formule di struttura di PLA e PHA

Sono perlopiù stabili all'UV, e poco permeabili all'acqua. Le proprietà meccaniche e barriera sono molto influenzate dal grado di cristallinità e dalla lunghezza della catena carboniosa nell'unità ripetitiva.

In generale i biopolimeri rappresentano un'alternativa ai polimeri classici soprattutto al fine di produrre prodotti finiti altamente biodegradabili e provenienti da fonti naturali e rinnovabili. I principali problemi che possono bloccare l'espansione di questo settore sono le caratteristiche meccaniche e termiche mediamente peggiori di quelle dei polimeri più utilizzati, oltre ai costi di produzione e di modifica degli impianti di produzione già esistenti, che potrebbero non essere compatibili con le caratteristiche reologiche di questi materiali.

1.4 PRINCIPALI TECNOLOGIE INDUSTRIALI PER LA FORMATURA DI PACKAGING ALIMENTARE

La forma, le dimensioni e l'aspetto del prodotto finito ricoprono un ruolo non trascurabile nell'industria del *f* e talvolta possono rappresentare l'elemento discriminante nella scelta della matrice polimerica con cui produrre la confezione.

Innanzitutto l'imballaggio deve apparire pratico e accattivante agli occhi del consumatore, per incentivare l'acquisto del prodotto alimentare. Le caratteristiche del packaging non influiscono però solamente sotto l'aspetto estetico: sono importanti al fine della *shelf life* del prodotto lo spazio di testa "vuoto" sopra il prodotto alimentare, il rapporto superficie/volume del contenitore (superfici meno estese e volumi interni maggiori fanno risentire meno della permeazione di gas all'interno del contenitore) [3] e anche le scelte effettuate per sigillare la confezione. Se una particolare tecnica di formatura impone la produzione di un packaging che può essere chiuso solo in maniera poco ermetica, lo scambio di materia avverrà principalmente attraverso il sigillo della confezione, rendendo inutili le proprietà barriera del materiale di cui è composto l'imballaggio.

1.4.1 ESTRUSIONE

L'estrusione è la principale tecnica di formatura di polimeri, infatti il 60% dei manufatti plastici viene realizzato in questo modo.

Si producono con questa tecnica tubi, profilati, lastre e filamenti. Per quanto riguarda il settore del packaging, le principali applicazioni riguardano la produzione di imballaggi flessibili: film sottili prodotti a testa piana (film casting) o in bolla (film blowing), se si vuole produrre un film dalla forma tubulare o preforme per bottiglie.

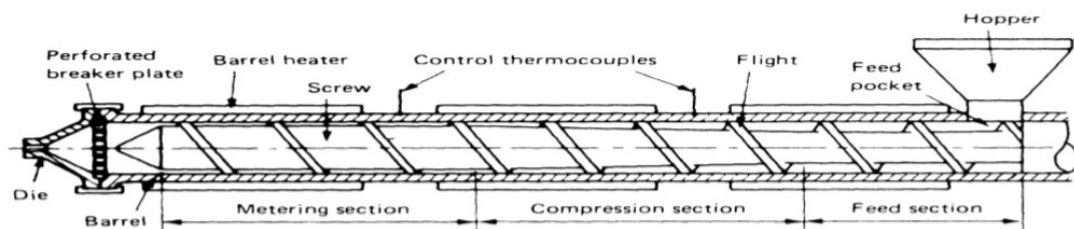


Figura 1.11: Schematizzazione di un estrusore monovite

Il polimero in pellets viene alimentato in continuo nell'estrusore tramite una tramoggia e spinto verso la testa di estrusione da una o due viti. Durante il percorso il polimero viene fuso termicamente e omogeneizzato dalla rotazione delle viti, al fine di garantire una composizione costante in uscita. Il polimero fuso arriva quindi alla testa di estrusione preformata, che ha lo scopo di dare la forma al prodotto finito; in seguito il

polimero viene raffreddato per permetterne la solidificazione. In figura 1.11 è schematizzato un tipico estrusore monovite. Spesso durante quest'ultima fase viene sottoposto a trazione per diminuire l'effetto del Post Extrusion Swelling, ovvero il rigonfiamento a cui sono sottoposti molti materiali polimerici in uscita dall'estrusore a causa delle loro caratteristiche viscoelastiche, che non permettono un rilassamento immediato dello sforzo a cui vengono sottoposti dal passaggio attraverso la testa di estrusione^[5].

A causa del principio stesso di funzionamento, questa tecnica viene essenzialmente utilizzata per la formatura di polimeri termoplastici; particolari macchine per coestrusione permettono l'estrusione di film multistrato, molto usati nell'industria alimentare per il confezionamento di vino e succhi di frutta.

1.4.2 STAMPAGGIO A INIEZIONE

Un'altra tecnica molto utilizzata è lo stampaggio a iniezione, con cui si possono produrre manufatti rigidi di svariate forme e dimensioni: nel *food packaging* è sfruttata per produrre vaschette, confezioni rigide e preforme per flaconi e bottiglie.

Il processo è discontinuo, quindi occorre utilizzare un volume calibrato di polimero, che viene fuso e omogeneizzato grazie a una vite reciprocata. Successivamente viene avvicinato uno stampo alla testa della vite, ne viene bloccata la rotazione e viene iniettato il polimero fuso all'interno dello stampo. In seguito viene staccato lo stampo e, mentre il polimero all'interno si raffredda e solidifica, viene fuso nuovo polimero per lo stampaggio successivo. Una macchina per stampaggio a iniezione è schematizzata in figura 1.12.

Gli stampi, che possono essere a singola impronta o multi-impronta, sono formati da una parte stazionaria e da una mobile, in modo da favorire il rilascio del polimero una volta solidificato^[5].

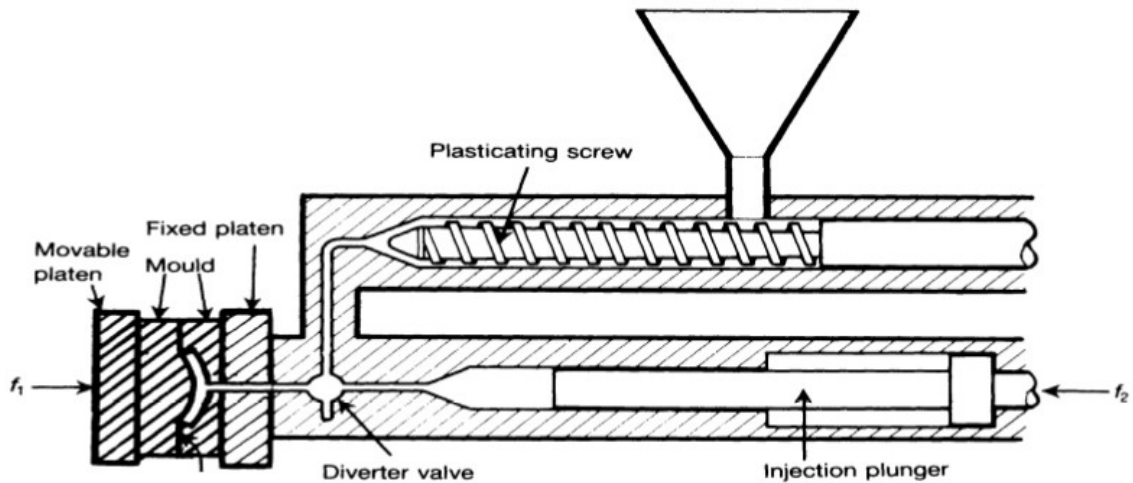


Figura 1.12: Schematizzazione di una macchina per stampaggio a iniezione

Lo stampaggio a iniezione è adatto per matrici termoplastiche, in caso di necessità di utilizzarlo per polimeri termoindurenti è necessario ricorrere al RIM (Reaction Injection Moulding), molto utilizzato per resine epossidiche e poliuretani.

In questo caso la polimerizzazione e la reticolazione della resina vengono fatte avvenire all'interno dello stampo grazie a un leggero riscaldamento.

1.4.3 SOFFIATURA

La tecnica della soffiatura è una delle più utilizzate per ottenere corpi cavi, come bottiglie e taniche, attraverso l'iniezione di aria all'interno del polimero allo stato fuso. A tal proposito deve essere innanzitutto prodotta una preforma, detta parison, una manichetta cava chiusa a una sola estremità. La soffiatura di gas all'interno di questa manichetta la farà espandere contro le pareti di uno stampo esterno che darà la forma voluta al prodotto finale.

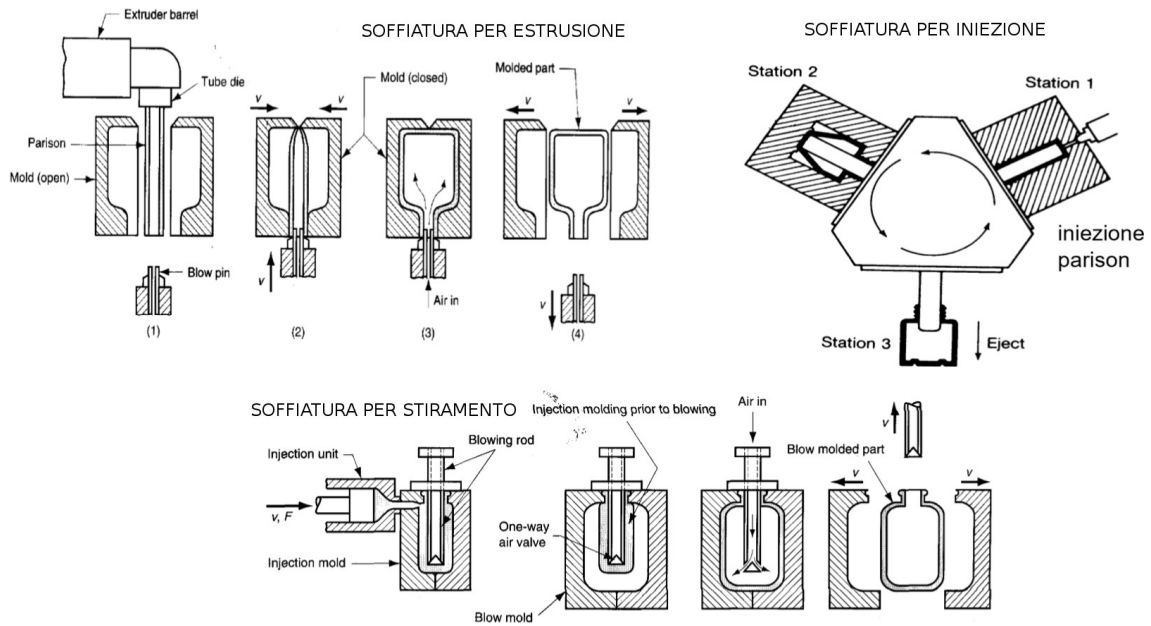


Figura 1.13: Rappresentazione dei diversi processi di soffiatura

Nella tecnica di soffiatura per estrusione il parison è formato in continuo dalla testa di estrusione e viene chiuso a un'estremità quando viene inserito nello stampo esterno; è una tecnica versatile perché permette di modificare lo spessore del polimero in modo agevole (modificando semplicemente la velocità di estrusione) al fine di ottimizzarne le proprietà, può però dare problemi di non uniformità dello spessore per via dell'azione della gravità sul parison, che deve uscire in verticale dall'estrusore per favorire l'inserimento nello stampo [5].

Una tecnica simile che elimina questo problema è la soffiatura per iniezione, che però funziona in discontinuo e ha il grande svantaggio di dover eseguire un doppio riscaldamento del polimero. In questa tecnica il materiale fuso viene iniettato in uno stampo che dà la forma al parison, successivamente viene posto in un secondo stampo, fuso nuovamente e insufflato con aria per farlo espandere e formare. Macchine che procedono per step, come una catena di montaggio, hanno aumentato la produttività di questo metodo senza però riuscire a raggiungere quella del metodo in continuo; inoltre il doppio riscaldamento causa un costo più elevato.

Sia nella soffiatura a estrusione che in quella a iniezione il parison deve avere la stessa lunghezza dello stampo nel quale viene soffiato: ciò causa un'espansione solamente nel senso radiale e uno stretching unilaterale delle molecole polimeriche.

È possibile ottenere uno stretching bidirezionale (e quindi migliori proprietà nel piano) utilizzando la tecnica dello stretch blow molding, o soffiatura per stiramento.

Questa tecnica funziona similmente alla soffiatura per iniezione ma la parete interna dello stampo per il parison è il tubo in cui passerà successivamente l'aria per il soffiaggio e presenta sul fondo, all'altezza dell'estremità chiusa del parison, una valvola a una via per lo sfogo dell'aria. Procedendo in questo modo, le lunghezze dello stampo e del parison non dovranno necessariamente essere uguali in quanto sarà sostituita solamente la parte esterna (mobile) dello stampo e l'espansione avverrà lungo due direzioni. In figura 1.13 sono schematizzati i diversi processi di soffiatura, evidenziandone le differenze.

Questa tecnica è molto utilizzata per il PET che si presenta opaco allo stato cristallino e perciò viene iniettato allo stato amorfo in uno stampo freddo, poi successivamente riscaldato a temperature intermedie tra T_g e T_f per evitare la ricristallizzazione e soffiato.

1.4.4 STAMPAGGIO

Le tecniche di stampaggio sono state tra le prime utilizzate storicamente per la formatura di materiali plastici per via della loro semplicità. Sono tuttora utilizzate per materiali termoplastici: l'esempio più comune è la produzione dei tappi per le bottiglie di acqua e bevande.

Le due tecniche di stampaggio più comuni sono lo stampaggio per compressione e lo stampaggio rotazionale ^[5].

Nello stampaggio per compressione una quantità dosata di polimero viene fusa in un estrusore e pressata in uno stampo fino al suo raffreddamento, al fine di farle mantenere la forma desiderata. Si differenzia dallo stampaggio a iniezione per il fatto che il polimero non viene iniettato nella forma, ma è la forma a essere chiusa sopra una certa quantità di polimero e pressata.

Lo stampaggio rotazionale viene utilizzato per la produzione di oggetti di grandi dimensioni e che non necessitano di dettagli troppo fini nella loro forma. In questa tecnica una quantità di polimero in polvere viene posto all'interno di uno stampo cavo capace di ruotare lungo due assi. Lo stampo viene riscaldato e contemporaneamente viene fatto ruotare velocemente; in questo modo il polimero, fondendo, viene spinto dalla forza centrifuga contro le pareti dello stampo. Proseguendo la rotazione ma interrompendo il riscaldamento, la plastica assumerà la forma interna dello stampo.

1.4.5 TECNICHE PER FORMATURA DI MATERIALI MULTISTRATO

A parte qualche eccezione (ad esempio la coestrusione) le tecniche precedentemente nominate sono utilizzabili per produrre manufatti composti da un singolo strato di matrice plastica, la quale può comunque essere rinforzata con additivi o cariche oppure essere una miscela di due differenti polimeri.

In svariati casi nell'industria polimerica è necessario accoppiare più strati di matrici diverse, opportunamente alternate a strati di resina adesiva per garantirne la saldabilità, al fine di ottenere particolari caratteristiche nel prodotto finito.

Per la produzione di questi sistemi multistrato si possono utilizzare alcune tecniche, le quali sono in certi casi utilizzate anche per applicazioni monostrato ^[5].

Un esempio è la calandratura, molto utilizzata per matrici in PVC, PET, PP e PE. Essenzialmente si basa sul passaggio di un semilavorato iniziale attraverso diversi rulli, alcuni dei quali riscaldati per favorirne la deformazione. Ogni rullo o coppia di rulli definisce lo spessore del prodotto finale e, modificando le velocità relative di due rulli, è possibile provocare anche uno stiramento del polimero. Grazie a questa tecnica vengono prodotti film e laminati, ed è possibile accoppiare più strati di matrici differenti utilizzando più calandre in serie, quindi sovrapponendo effettivamente gli strati di polimero una volta finita la loro formatura, per poi tornare a lavorarli con altre calandre per favorirne l'accoppiamento e l'uniformità.

Un altro processo molto utilizzato è la spalmatura. È un processo in linea che consiste nello spalmare tramite una lama il polimero fuso su un supporto, solitamente in materiale cartaceo o in tessuto. La pressione esercitata dalla lama definisce lo spessore del film polimerico, successivamente un passaggio in forno favorisce la reticolazione o l'evaporazione del solvente, solidificando la plastica. Il supporto viene poi rimosso e ha il solo scopo di rappresentare il primo strato del processo, andando a conferire l'aspetto superficiale desiderato nel prodotto. Una serie di più lame e forni permette di applicare diversi strati, anche di materiali e spessori differenti, ottenendo prodotti multistrato.

Per produrre oggetti di grandi dimensioni e che non necessitano di dettagli fini, è possibile utilizzare la termoformatura. In questa tecnica un foglio di materiale plastico, mono o multistrato, viene riscaldato e stirato leggermente prima di essere adagiato su una forma che si trova in presenza di una pompa da vuoto. Applicando il vuoto, il film polimerico aderirà alla forma sottostante e, una volta raffreddato, verrà rimosso ottenendo

il prodotto finale. I principali svantaggi di questa tecnica sono l'impossibilità di ottenere dettagli piccoli, a causa della differenza massima di pressione che non può superare il valore della pressione atmosferica, e il costo derivante dal doppio riscaldamento necessario, uno per la produzione del foglio polimerico e uno per la sua formatura.

1.5 TECNICHE UTILIZZATE PER IL MIGLIORAMENTO DELLA BARRIERA

ALL'OSSIGENO

Come già discusso in precedenza, la permeabilità ai gas è uno dei fattori che maggiormente influenzano la *shelf life* di un prodotto e, sfortunatamente, questo è uno degli aspetti in cui i materiali polimerici sono meno efficienti.

Se per l'anidride carbonica esistono matrici plastiche abbastanza performanti (l'esempio principale è il PET) per quanto riguarda l'ossigeno invece le soluzioni sono da ricercare nell'adeguata modifica della matrice. Questo perché i polimeri con più alta barriera all'ossigeno, principalmente EvOH e poliviniliden cloruro (PVDC), hanno scarse proprietà meccaniche e sono molto sensibili ad agenti esterni, il primo all'acqua e il secondo alla temperatura che causa la scissione dei legami tra carbonio e cloro, facendo perdere al materiale l'aspetto trasparente ideale per il packaging e rendendolo marrone.

È per questo che diventa fondamentale lo studio di tecniche per migliorare la barriera all'ossigeno delle altre matrici polimeriche, al fine di poter ottenere plastiche ideali per l'imballaggio dei prodotti alimentari^[6].

1.5.1 IMBALLAGGI MULTISTRATO

I film plastici multistrato sono materiali composti da diversi strati di polimeri differenti, tenuti insieme da appositi adesivi che favoriscono la compatibilizzazione tra le diverse matrici, che permettono di sfruttare le caratteristiche dei componenti al fine di ottenere un composito finito con qualità superiori e ottimizzate, non possibili da ottenere

in un classico approccio matrice/additivi. Un esempio di una possibile composizione di film multistrato è mostrato in figura 1.14.

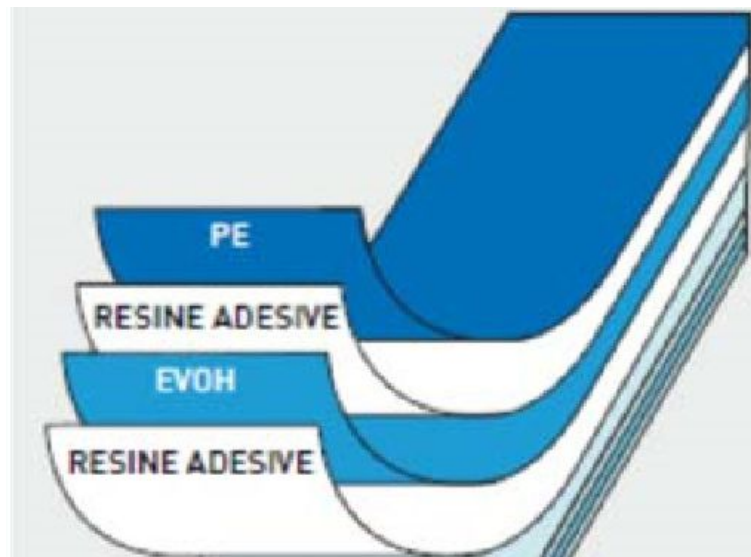


Figura 1.14: Esempio di composizione di un film multistrato

Materiali multistrato possono essere utilizzati per la produzione di packaging rigido o flessibile e solitamente i risultati ottenuti sono altamente soddisfacenti.

Nel mercato si trova attualmente una buona quantità di applicazioni realizzate con film multistrato, solitamente per unire le caratteristiche meccaniche di un polimero con buone proprietà meccaniche a quelle di uno con buone proprietà barriera. Gli strati adesivi tra una matrice e l'altra sono spesso composti da materiali polietilenici a bassa densità lineare o altri polimeri come l'EVA. È possibile anche realizzare materiali multistrato con film non polimerici, ne sono un esempio i cartoni comunemente in commercio per la conservazione del latte.

Tuttavia questa soluzione presenta anche alcuni lati negativi.

Prima di tutto i materiali multistrato sono difficili da riciclare perché ogni strato deve essere trattato in modo differente, al fine di garantirne un adeguato recupero, e la separazione tra i diversi componenti risulta difficile e costosa.

In secondo luogo la tecnologia multistrato non si adatta a diverse tecniche per la sigillatura dell'imballaggio. Questo potrebbe diminuire l'efficacia dell'effetto barriera oppure impedire alcune scelte di design che avrebbero potuto rendere il packaging più accattivante o funzionale per i consumatori.

L'ultimo aspetto che limita l'utilizzo del packaging multistrato è il costo, notevolmente più elevato rispetto a quello di una tecnologia monostrato.

1.5.2 COATING

La tecnica del *coating* polimerico si basa sull'applicazione di uno strato più o meno sottile di un determinato materiale sulla superficie della matrice polimerica. Il materiale con cui viene realizzato può essere dei più svariati: si possono applicare altri polimeri in soluzione, particelle metalliche disperse o film metallici, fibre utilizzate come rinforzi, molecole organiche più o meno complesse e anche semplici molecole inorganiche, come gli ossidi.

A seconda del tipo di materiale con cui si realizza e dello scopo finale a cui è volto, questo processo può essere realizzato con tecniche differenti, dalla coestrusione e cocalandratura a tecniche di spruzzatura o impregnazione automatiche o manuali.

Il *coating* è spesso utilizzato per modificare caratteristiche superficiali del prodotto finito, ma spesso è l'intero composito a risentirne: le proprietà barriera ne sono un esempio classico. Applicando un *coating* ad alta proprietà barriera sulla superficie di un film polimerico, l'impermeabilità al gas sarà garantita all'intero composito e non solamente allo strato superficiale.

Un vantaggio del *coating* è che se viene realizzato uno strato molto sottile (e con materiali non eccessivamente inquinanti o pericolosi), le ripercussioni a livello legislativo e di riciclaggio saranno minime in quanto per percentuali molto basse di additivo il composito realizzato potrà essere riciclato come se si trattasse della matrice plastica pura.

Il principale svantaggio di questa tecnica è dato dalle modalità di deposizione del *coating* che spesso sono complesse, realizzabili con macchinari costosi o molto difficili da automatizzare, rendendone minore l'appetibilità a livello industriale.

1.5.3 ADDITIVI E BLEND

L'aggiunta di additivi, o rinforzi, all'interno della matrice polimerica è uno dei settori più studiati e in cui più si opera al fine di ottimizzare le proprietà del prodotto finito. Si tratta dell'aggiunta all'interno della matrice polimerica di un altro materiale, organico o inorganico, che viene integrato nella struttura polimerica e modifica alcune caratteristiche della matrice.

Si parla invece di blend polimerici quando viene utilizzata la miscela di due polimeri differenti, entrambi in percentuale abbastanza elevata, come matrice polimerica. Anche in questo caso le proprietà dei due polimeri vengono modificate, ma le possibili interazioni tra le due fasi polimeriche rendono i risultati di questa tecnica diversi rispetto al multistrato.

Sia per gli additivi che per i blend polimerici gioca un ruolo fondamentale nella buona riuscita del prodotto finito la dispersione efficace tra i due componenti e la loro stretta adesione, per garantire l'uniformità delle proprietà del prodotto finito. La forte adesione tra le due fasi è particolarmente importante per le proprietà barriera in quanto se non viene raggiunta si potrebbero creare dei microvuoti tra le fasi che fungerebbero da cammini preferenziali per le molecole gassose, diminuendo drasticamente la barriera e rendendo inutile la presenza dell'additivo.

Al fine di ottenere adeguate caratteristiche di uniformità e dispersione, oltre che di coesione tra le fasi, occorre prestare particolare attenzione durante la fase di miscelazione dei materiali solidi prima che siano immessi nello strumento di formatura e durante il processo di fusione. Può inoltre aiutare utilizzare un elemento compatibilizzante: si tratta di molecole, spesso polimeri, aggiunti di solito in bassa quantità che presentano sia caratteristiche affini alla matrice che all'additivo (o all'altra fase polimerica, nel caso dei blend). Tendenzialmente questi compatibilizzanti si disporranno all'interfaccia tra i due componenti della miscela, assicurando una miglior dispersione dell'additivo nella matrice (in quanto risulterà più affine alla stessa quindi più mobile nel momento della fusione) e una maggior coesione tra le due nel prodotto finito.

Metodi e costi di produzione sono paragonabili con quelli delle matrici pure, motivo per cui l'additivazione e i blend polimerici sono molto utilizzati a livello industriale per un'ampissima gamma di applicazioni differenti.

Per additivi non particolarmente inquinanti e a concentrazioni basse (come accade di solito) non si hanno problemi di smaltimento e riciclaggio; non si può dire lo stesso per i blend polimerici, in quanto le tecniche di riciclaggio dei due componenti polimerici potrebbero essere anche molto diverse e le due fasi non sono facilmente separabili nel prodotto finito.

Per quanto riguarda l'additivazione volta al miglioramento della barriera ai gas si possono osservare due differenti meccanismi di funzionamento.

1.5.3.1 PROPRIETÀ BARRIERA PASSIVE

In questo caso, la proprietà barriera è determinata dalle caratteristiche fisiche di impermeabilità della fase dispersa nella matrice.

La presenza di una fase impermeabile (o con una permeabilità molto bassa) ad un determinato gas fa sì che il gas tenda a passare preferenzialmente nella matrice polimerica; un'accurata dispersione dell'additivo rende il cammino del gas nella matrice più tortuoso e difficile da percorrere, diminuendone la permeabilità.

Per questo motivo gli additivi più efficaci sono quelli in grado di occupare la maggior superficie senza dover essere aggiunti in grandi quantità, rischiando così di compromettere le proprietà meccaniche del composito ottenuto [7].

Una soluzione spesso adottata è quella di imporre uno stretching mono- o bi-assiale al composito in uscita dall'estrusore, al fine di ottenere delle particelle disperse di forma allungata o, ancora meglio, lamellare, aumentando così la superficie occupata perpendicolarmente alla direzione di permeazione del gas [8].

1.5.3.2 PROPRIETÀ BARRIERA ATTIVE (SCAVENGING)

Alcuni additivi, invece, interagiscono a livello chimico con i gas che stanno permeando la fase polimerica con meccanismi diversi, riducendo di fatto la quantità capace di attraversare il prodotto ma bloccando anche alcuni meccanismi di reazione radicalica che potrebbero avvenire nella matrice, causando la degradazione dei componenti e modificandone proprietà fisiche e aspetto [9] [10].

Composti che svolgono quest'azione agendo sull'ossigeno vengono chiamati oxygen scavengers e sono molto studiati, oltre a essere attualmente utilizzati per svariate applicazioni, nonostante non si trovino abitualmente nei materiali da *food packaging*.

La caratteristica fondamentale che li rende attivi è solitamente la presenza di un composto o un gruppo facilmente ossidabile da O₂ o da O radicale, senza che questa reazione modifichi i parametri più importanti che rendono l'oxygen scavenger utilizzabile. Ad esempio, se fosse utilizzato in una matrice plastica non dovrebbe, una volta ossidato, far assumere un colore indesiderato o modificare le proprietà meccaniche della matrice stessa.

Per questo motivo i principali scavengers attualmente utilizzati sono a base di ferro, vista la sua tendenza a formare ossidi, tuttavia sono note anche molecole organiche che esibiscono questo comportamento, come ad esempio l'acido ascorbico, attualmente utilizzato in alcuni casi come componente dell'atmosfera modificata interna all'imballaggio per proteggere l'alimento dall'ossidazione.

1.6 ADDITIVI PER MIGLIORARE LA BARRIERA ALL'OSSIGENO

Gli additivi studiati in letteratura per ottenere un miglioramento nella barriera all'ossigeno delle matrici polimeriche sono molteplici e appartenenti a classi di composti molto varie e differenti.

La tabella 1.2 riporta i principali additivi studiati per questa funzione sulle matrici polimeriche più utilizzate (principalmente PP e PE).

Tabella 1.2: Principali additivi e blend polimerici capaci di migliorare le proprietà barriera

	CLASSE	COMPOSTO	EFFETTO	
ADDITIVI	ORGANICI	ARGILLE E IDROTALCITI		FISICO
		BIOPOLIMERI	CELLULOSA	FISICO
			AMIDO	FISICO
			CHITOSANO	FISICO
		ALTRO	ACIDO ASCORBICO	SCAVENGER
			SORBITOLO	SCAVENGER
			GRAFENE/GRAFITE	FISICO
	INORGANICI	METALLI	ARGENTO	SCAVENGER
			RAME	SCAVENGER
			FERRO	SCAVENGER
		OSSIDI	OSSIDO DI ZINCO	FISICO
			OSSIDO DI TITANIO	FISICO
			SILICE	FISICO
	CALCIO CARBONATO		FISICO	
BLEND	BIOPOLIMERI	PLA	FISICO	
	SINTETICI	EvOH	FISICO	
		PVdF	FISICO	
		PLC	FISICO	

1.6.1 ARGILLE E IDROTALCITI

Le argille sono silicati dalla tipica struttura stratificata altamente impermeabili all'ossigeno. A seconda della morfologia e dei componenti si possono suddividere in diverse classi come, ad esempio, Montmorillonite, Bentonite, Cloisite (struttura in figura 1.15) ed altre. Questi minerali si trovano anche in natura e possono essere modificati organicamente (Organoclays) per conferire particolari caratteristiche che possono risultare utili in svariate applicazioni^{[11][12][13]}.

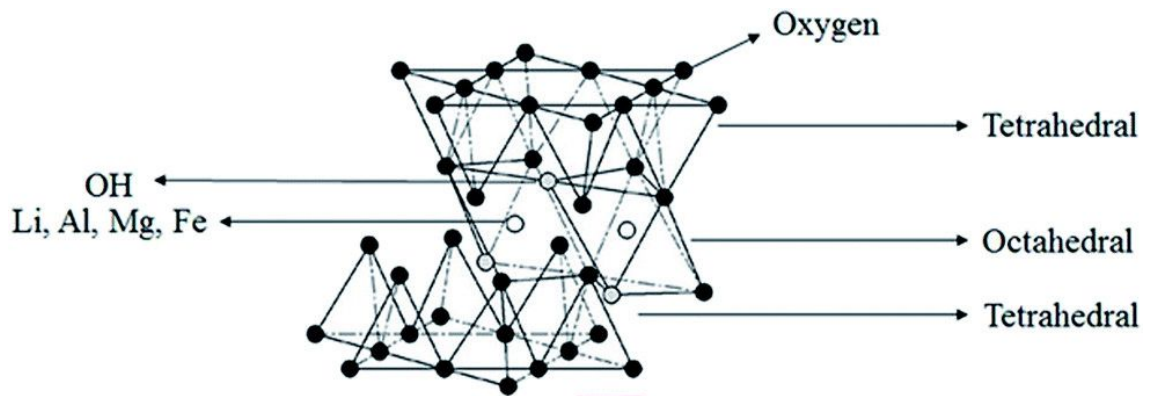
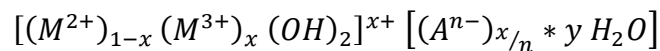


Figura 1.15: Struttura cristallina della cloisite, un'argilla di origine naturale

Le idrotalciti sono invece argille anioniche caratterizzate dalla formula tipica



Sono reperibili in natura ma sono anche sintetizzabili da precursori a basso costo. Dal punto di vista dell'applicazione come additivi per la barriera all'ossigeno hanno un comportamento analogo a quello delle argille^{[14][15]}.

L'azione di questi materiali è di tipo fisico (passivo), in quanto in matrice polimerica essi tendono a favorire l'intercalazione delle macromolecole tra i diversi strati di cui sono composti, causando, nelle giuste condizioni di concentrazione e affinità con la matrice, l'esfoliazione di questi strati. Si troveranno quindi dispersi nel polimero sotto forma di lamelle ad alto rapporto superficie/volume, rendendo più difficile per il gas diffondere attraverso la matrice (fenomeno del cammino tortuoso).

Per favorire l'esfoliazione (peel apart) si possono utilizzare diverse tecniche. La principale è quella di modificare l'argilla utilizzata prima di disperderla nella matrice polimerica. Questo processo può comprendere una attivazione della superficie del materiale al fine di aumentarne l'affinità col polimero oppure una intercalazione di piccole molecole organiche^[16] che aumentino la distanza tra gli strati favorendo l'ingresso delle macromolecole durante la fusione del composito.

Un altro possibile accorgimento è quello di utilizzare un compatibilizzante^[17], sempre al fine di aumentare l'affinità tra le fasi e favorire l'intercalazione, ed è essenziale garantire durante il processo di fusione una completa e corretta omogeneizzazione dell'additivo. Infine Swain et al.^[13] nel 2007 hanno studiato l'utilizzo di ultrasuoni per favorire l'esfoliazione di un'argilla (Cloisite 20A) additivata ad HDPE.

Le argille sono attualmente studiate in molti campi e quello dei polimeri (in particolare del *food packaging*) non è secondario. Si trovano già in commercio prodotti plastici additivati con questi materiali, anche se principalmente a base poliammidica, e sono ampiamente studiate tecniche per modificare le argille e integrare il loro effetto con quello di altri materiali (ad esempio sistemi combinati argilla/metallo).

Il miglioramento delle proprietà barriera è visibile già a concentrazioni modeste (2-5%), che spesso portano anche un lieve miglioramento delle proprietà meccaniche.

Il principale problema incontrato a livello industriale è la dispersione in matrice, raggiunta efficacemente soprattutto in scala più ridotta, ad esempio durante gli studi in laboratorio con tecniche di produzione non adatte a grandi quantità, come la sintesi in soluzione.

Inoltre occorre precisare che questi additivi sono efficaci esclusivamente quando si trovano in dimensioni nanometriche. Questo causa spesso problemi legislativi e di sicurezza sia nel momento della produzione del prodotto sia per l'immissione sul mercato, con restrizioni ancora più marcate nel momento in cui il manufatto sia destinato a entrare in contatto col cibo.

1.6.2 POLISACCARIDI

Sono polimeri di origine naturale composti da catene di almeno 20 unità di carboidrati uguali o diversi tra loro. Nell'industria polimerica sono ampiamente studiati come additivi ma anche per essere utilizzati in percentuale molto più alta, per ottenere dei veri e propri blend polimerici.

I principali polisaccaridi utilizzati come additivi per diminuire la permeazione dell'ossigeno nella matrice polimerica sono chitosano^{[18] [19]}, cellulosa^{[20] [21] [22] [23] [24]} e amido.

Il chitosano è composto da D-glucosammina e N-acetil-D-glucosammina legate linearmente da legami 1,4 β -glicosidici, come viene mostrato in figura 1.16. È studiato anche come matrice polimerica^[25] oppure come materiale per effettuare il *coating* di prodotti polimerici^[26], per via della sua alta resistenza meccanica. È studiato anche perché presenta modeste proprietà antimicrobiche^[27].

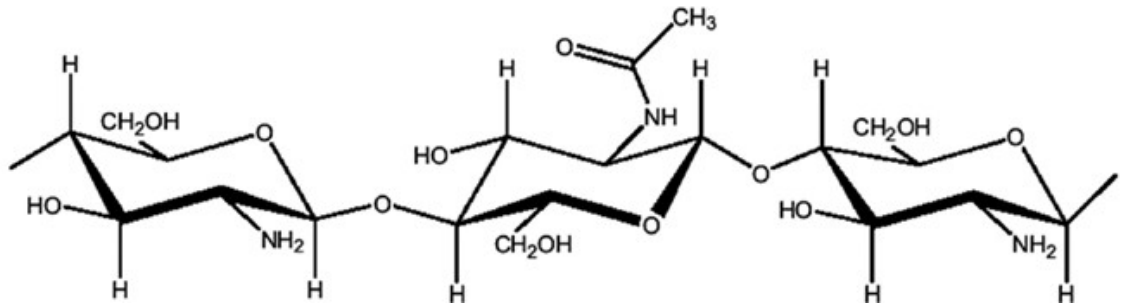


Figura 1.16: Struttura del chitosano

La cellulosa è formata da svariate unità di glucosio (da 300 a 3000) legate tra loro con un legame 1,4 β -glicosidico (figura 1.17) ed è il polisaccaride più studiato con funzione di additivo per polimeri. È disponibile in dimensioni nanometriche e in diverse morfologie [28][29], dai nanocristalli (CNC) alle nanofibre (CNF), e sono state studiate diverse tecniche di aggraffaggio a materiali polimerici, per favorirne la miscelazione con la matrice, e di funzionalizzazione per modificarne le proprietà.

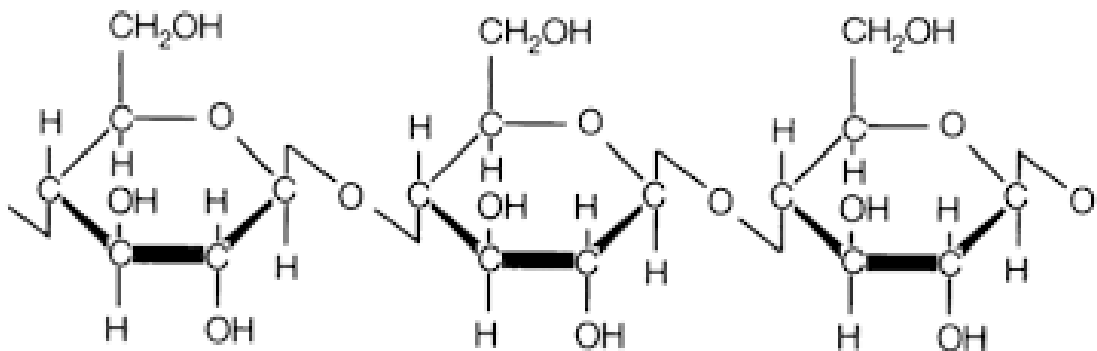


Figura 1.17: Struttura della cellulosa

L'amido è un polisaccaride di formula bruta $(C_6H_{10}O_5)_n$ ed è composto da una miscela di due biopolimeri: l'amilopectina e l'amilosio. Le molecole di glucosio sono unite da legami 1,4 α -glicosidici (figura 1.18). L'amido è già ampiamente utilizzato come matrice polimerica dal comportamento termoplastico [30][31][32], anche in blend con altri polimeri. I principali esempi sono il Mater-bi (Novamont) e Gaiylene (Roquette). Tramite un compatibilizzante può essere facilmente disperso nella fase polimerica ed è possibile anche ottenere composti ternari con le argille [33]. Un problema che può insorgere utilizzando l'amido riguarda la sua elevata igroscopicità.

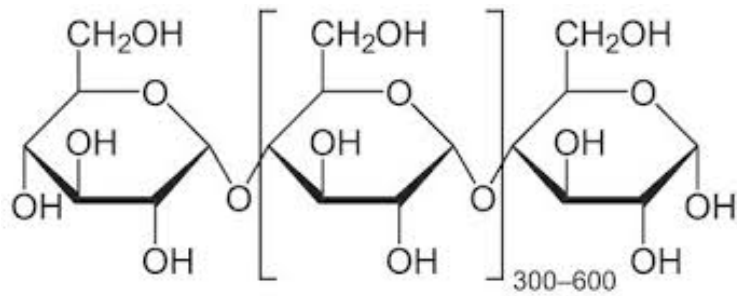


Figura 1.18: Struttura dell'amido

È possibile funzionalizzare i polisaccaridi al fine di facilitarne la dispersione in matrice^{[34][35]} o formare sistemi multicomponente con argille^{[36][37][38]} e metalli al fine di migliorare l'efficacia con cui modificano le proprietà della matrice polimerica.

Il sistema con cui i polisaccaridi diminuiscono la permeabilità dell'ossigeno attraverso la fase plastica è di tipo passivo: tendono a formare lamelle o, quanto meno, domini di dimensione allungata all'interno della matrice, aumentando la tortuosità del cammino che l'ossigeno deve percorrere^[21]. Tendono però a peggiorare in maniera abbastanza sensibile le proprietà meccaniche del prodotto finito, soprattutto se utilizzati in alte percentuali.

In generale, i polisaccaridi sono molto interessanti dal punto di vista ecologico e della *food compliance*. Sono molecole biocompatibili, riciclabili e ottenute da materie prime rinnovabili. I principali problemi a livello legislativo sorgono nel caso sia necessario utilizzarle in dimensioni nanometriche, come può capitare soprattutto per la cellulosa.

Per questa classe di additivi una compatibilizzazione efficace è fondamentale^{[19][39]}^[40], vista la presenza di gruppi ossidrilici nelle unità monomeriche che li rendono poco affini alle matrici polimeriche.

1.6.3 ACIDO ASCORBICO E SORBITOLO

L'acido ascorbico (AA, formula di struttura in figura 1.19), noto anche come vitamina C, è un composto organico di formula bruta $C_6H_8O_6$ noto per le sue proprietà antiossidanti. È utilizzato nel settore del *food packaging* soprattutto come componente dell'atmosfera interna all'imballaggio per proteggere il prodotto alimentare

dall'ossidazione^{[41] [42] [43]}, ed è stato studiato anche come *coating* per prodotti plastici. È spesso difficile da incorporare in matrice polimerica a causa del suo basso punto di fusione.

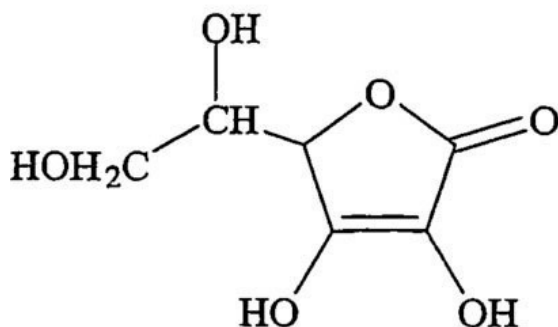


Figura 1.19: Formula di struttura dell'acido ascorbico

Il sorbitolo si ottiene per riduzione del carbonio aldeidico del glucosio per formare un altro idrossile, la sua formula di struttura è mostrata in figura 1.20. L'abbondanza di gruppi -OH lo rende molto affine a O₂ e H₂O. È infatti ampiamente studiato come scavenger di queste due molecole e anche come additivo alimentare per il suo potere zuccherante e la capacità di trattenere acqua, mantenendo il grado di umidità di alcuni alimenti che rischierebbero di seccarsi se esposti all'aria.

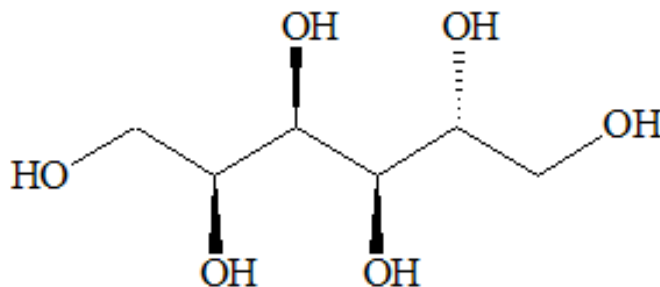
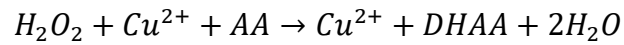
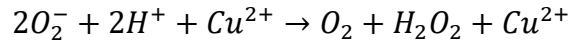
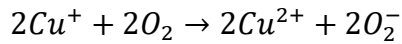
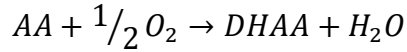


Figura 1.20: Formula di struttura del sorbitolo

Entrambi hanno effetto di sequestratori di ossigeno durante la sua diffusione all'interna della matrice polimerica. Per quanto riguarda l'acido ascorbico può essere utile aggiungere al sistema particelle di rame, che catalizza la reazione redox con un meccanismo che si suppone essere il seguente^[44]:



La reazione complessiva è



dove il DHAA è l'acido deidroascorbico.

La reazione produce H₂O per cui è importante utilizzare componenti polimerico non sensibili all'acqua oppure utilizzare anche un altro additivo che agisca da water scavenger, bloccandone la migrazione appena viene prodotta.

Acido ascorbico e sorbitolo sono due dei composti non metallici più importanti tra quelli con azione attiva relativamente al processo di diffusione dell'O₂. I principali problemi riguardano la resistenza termica, per l'acido ascorbico, e il peggioramento delle proprietà meccaniche del prodotto additivato con questi composti.

1.6.4 GRAFENE E GRAFITE

La grafite è un materiale composto da atomi di carbonio ibridati sp², che quindi tendono ad assumere geometria trigonale planare formando un reticolo esagonale bidimensionale. Ognuno di questi strati è sfalsato rispetto a quelli adiacenti e questi sono tenuti insieme da deboli interazioni di Van Der Waals, come si può notare in figura 1.21. La grafite è la forma più stabile in cui si può trovare il carbonio in condizioni standard e

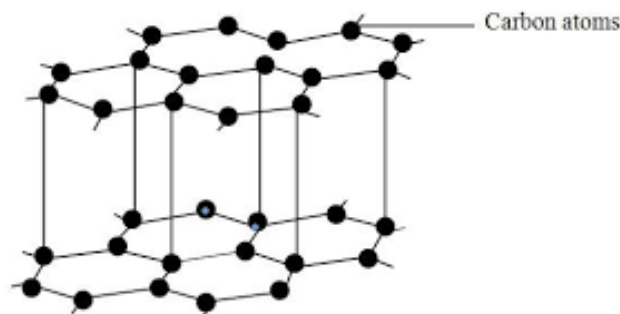


Figura 1.21: Schematizzazione della struttura atomica della grafite

ha caratteristiche anisotrope, differenti a seconda che vengano misurate parallelamente agli strati di atomi di carbonio o parallelamente ad essi.

Isolando chimicamente o meccanicamente un singolo strato di atomi di carbonio, questo viene chiamato grafene ed ha caratteristiche estremamente interessanti dal punto di vista applicativo.

È estremamente sottile (strato monoatomico di atomi di carbonio) ma nonostante ciò molto resistente meccanicamente e impermeabile ai gas. Inoltre le dimensioni nanometriche lo rendono trasparente alla vista, qualità molto importante per applicazioni come additivo per polimeri.

Sul mercato grafene e grafite possono essere trovati in alcune forme diverse a seconda di dimensioni, sostituenti e morfologia. Alcuni esempi sono le nanoplastre di grafite, l'ossido di grafite (di formula variabile: è grafite variamente sostituita da gruppi contenenti ossigeno) e l'ossido di grafene ridotto, ovvero il grafene ottenuto per sfaldamento dell'ossido di grafite che presenta alcune difetti e quindi proprietà peggiori.

Sia grafite che grafene sono funzionalizzabili superficialmente, e questa caratteristica può essere sfruttata per fornire caratteristiche specifiche al composito o per favorire la compatibilità e l'affinità tra l'additivo e la fase polimerica.

Dal punto di vista del miglioramento delle proprietà barriera, le caratteristiche principali che rendono questi materiali interessanti sono l'impermeabilità e la morfologia a strati, che è ideale per rendere la diffusione di gas lungo la matrice più difficile e quindi lenta^[45].

Grafene e grafite possono essere inseriti in matrice abbastanza facilmente, soprattutto quando utilizzati in dimensioni nanometriche. La principale sfida sta nel garantire un'adeguata esfoliazione della grafite^[46], ottenibile adottando varie tecniche. Lavorando tramite additivazione del polimero fuso (processi estrusivi o di stampaggio) occorre applicare alti sforzi e lavorare in presenza di compatibilizzante^{[47] [48] [49] [50]}. In alternativa è possibile effettuare una polimerizzazione intercalativa, ovvero intercalare molecole di monomero tra gli strati grafiteici e procedere solo successivamente alla polimerizzazione^[51]. In ogni caso è possibile favorire l'esfoliazione utilizzando grafite già intercalata con molecole dimensionalmente ingombranti che promuovono la separazione tra gli strati.

I principali problemi relativi a questi additivi sono il colore (solo per quanto riguarda la grafite non nanometrica), la compatibilità legislativa e di sicurezza (per via delle

dimensioni molto piccole) e soprattutto il costo che è molto elevato, rendendoli praticamente non considerabili da un punto di vista industriale.

1.6.5 CALCIO CARBONATO

Il calcio carbonato CaCO_3 è un sale abbondante in natura e dal basso costo già ampiamente utilizzato come carica per polimeri, con la finalità principale di ridurre il costo di produzione per unità di peso ma anche per migliorare alcune proprietà meccaniche.

È un solido bianco che spesso tende a opacizzare il prodotto finale, rovinandone in parte l'aspetto estetico.

Studi recenti hanno dimostrato come l'utilizzo di CaCO_3 nanometrico ad alta area superficiale, ricoperto di un opportuno compatibilizzante, migliori la barriera ai gas del polipropilene isotattico anche a basse concentrazioni [52] [53] [54] [55], oltre a evitare il problema estetico per via delle dimensioni ridotte delle particelle additivate. I compatibilizzanti con cui si sono ottenuti i risultati migliori sono acidi grassi [56], per l'interazione che gas come O_2 e CO_2 possono avere con le insaturazioni presenti sulla loro catena. La produzione di calcio carbonato a geometria e dimensioni definite e modificato superficialmente ne aumenta sensibilmente il costo che, tuttavia, rimane basso in relazione ad altri additivi e può essere riassorbito dalla minore concentrazione all'interno del prodotto finito, visto che si nota un miglioramento delle proprietà barriera già a partire dall' 1-2% di carica.

Le dimensioni nanometriche sono un problema per quanto riguarda la *food compliance*, per questo è necessario svolgere approfondite analisi di migrazione sul prodotto finito.

1.6.6 METALLI

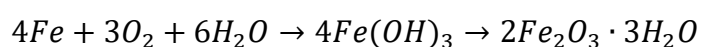
Materiali metallici sono già ampiamente studiati nell'industria del food packaging come principali costituenti dell'imballaggio oppure come *coatings* da accoppiare ad altri strati plastici o a base di carta e cartone (ad esempio l'alluminio che riveste internamente i cartoni del latte). *Coating* di questo tipo trasmettono le proprietà di trasparenza alla luce e

impermeabilità ai gas tipiche di un materiale metallico alla matrice alla quale sono applicati.

Sono molto studiati anche con la funzione di sequestratori di ossigeno, grazie alla capacità di formare ossidi semplicemente rimanendo esposti all'ambiente atmosferico, se in presenza di acqua anche sotto forma di vapore. Gli *scavengers* metallici attualmente più utilizzati sono a base di ferro, ma altri elementi posseggono proprietà simili, ma sono spesso inseriti nell'ambiente dove devono operare in apposite confezioni e non utilizzati direttamente nel packaging.

L'integrazione in matrice polimerica di nanoparticelle metalliche è già sfruttata al fine di produrre polimeri elettroconduttori. Dal punto di vista della barriera all'ossigeno potrebbero essere sfruttati come *oxygen scavenger* all'interno della matrice polimerica. Inoltre metalli come l'argento^[57] ^[58] ^[59] e il rame^[60] ^[61] nella loro forma nanometrica possiedono attività antibatterica che potrebbe prolungare i tempi di vita dei prodotti nei confronti della loro degradazione dovuta alla formazione di muffe e colonie batteriche.

La tipica reazione responsabile del consumo di ossigeno da parte di composti a base di ferro è la seguente^[62]:



Inserire nanoparticelle metalliche in matrice polimerica non è semplice, occorre supportarle su argille^[63], ossidi, nanotubi di carbonio^[64] o altri materiali. Questo può garantire la formazione di sistemi a tre componenti con alte prestazioni e proprietà ottimizzabili, tuttavia comporta anche un notevole aumento dei prezzi. Ancora una volta, la presenza di nanoparticelle è un limite all'applicabilità di questi additivi dal punto di vista della sicurezza e della *food compliance*.

1.6.7 OSSIDI METALLICI

Gli ossidi metallici sono solidi ionici studiati come cariche per materiali polimerici ma anche con funzioni di *coating* per via della loro impermeabilità nei confronti dei gas.

La possibilità di produrli in dimensioni nanometriche rende interessante il loro utilizzo come additivi, conferendo loro delle proprietà peculiari e che potrebbero essere sfruttate per il *food packaging*.

Un esempio è la silice SiO_2 che in dimensioni macroscopiche ha uno scarso effetto sul miglioramento della barriera fisica alla permeazione dei gas^{[65][66]}, a causa della forma sferica che assume in matrice polimerica, la quale non rende l'additivazione efficace in questo senso poiché non genera un cammino sufficientemente tortuoso da sfavorire la diffusione del gas nel mezzo plastico. Al contrario, la silice fumata (o silice pirogenica)^[67], prodotta direttamente in fiamma e di dimensioni nanometriche, sembra efficace nel miglioramento delle proprietà barriera.

Un altro ossido che sembra poter migliorare l'impermeabilità ai gas è l'ossido di zinco (ZnO). Sebbene quando utilizzato da solo l'effetto risulti molto debole, è possibile formare dei sistemi coordinati ossido/argilla che sembrano molto più efficaci nel ridurre la permeabilità dell'ossigeno attraverso la fase polimerica^[68]. È inoltre studiato come antimicrobico^{[69][70]}, tuttavia esistono alcune controversie a riguardo della sua sicurezza e occorrono studi più approfonditi a riguardo della tossicità^[71] e della diffusione^[72] dall'imballaggio al prodotto in esso contenuto.

Ampiamente utilizzato come *coating* è invece l'ossido di titanio (TiO_2), sfruttato per le sue caratteristiche antimicrobiche. Se inserito in matrice polimerica contribuisce a migliorare le proprietà barriera nei confronti dell'ossigeno^[73], le proprietà meccaniche e la barriera ai raggi UV. Alcuni studi recenti riguardano l'ossido di titanio in forma di fogli di dimensioni nanometriche, paragonandone le proprietà con quelle del grafene^[74].

A livello pratico però risulta abbastanza complicato da disperdere efficacemente in matrice polimerica con le tecniche più utilizzate a livello industriale, rendendo il suo utilizzo meno appetibile in grande scala. Inoltre quando additivato a un materiale plastico, tende a peggiorarne l'aspetto, opacizzandone la superficie. Per ovviare a questo problema si può utilizzare l'ossido in dimensioni nanometriche, incappando però nei problemi di sicurezza relativi a tali additivi.

In generale gli ossidi metallici sono additivi a basso costo ma con efficacia generalmente inferiore a quella di altri composti e con alcune difficoltà per quanto riguarda il *compounding* con le principali matrici polimeriche.

1.6.8 BLEND POLIMERICI

Un'ulteriore opzione è utilizzare blend polimerici costituiti da una fase, solitamente poco costosa, che deve conferire al manufatto finale un'adeguata resistenza meccanica e da un'altra, poco permeabile ai gas, che sarà responsabile delle proprietà barriera del prodotto.

Sono studiate moltissime combinazioni di polimeri: quelle più interessanti dal punto di vista applicativo e di costi contengono EvOH, PVdF (polivinilidene fluoruro) e PLA, anche per via dell'aspetto ecologico.

Il PLA è stato studiato per applicazioni speciali e prodotte in quantità inferiore, ad esempio nel settore medicale, per via del suo prezzo non competitivo su larga scala. È però dimostrato come in blend PP/PLA sia responsabile del miglioramento delle proprietà barriera nei confronti di vapor d'acqua e, con minore efficacia, ossigeno [75]. Blend di questo tipo possono essere prodotti in composizioni molto variabili per via dell'alta miscibilità tra le due fasi, inoltre è possibile additarli con argille o metalli [33] [73] [76] per migliorarne ulteriormente le proprietà barriera. Inoltre il blend risulta più biodegradabile del polipropilene puro, conferendo un ulteriore interesse dal punto di vista ecologico.

Il PVdF è attualmente utilizzato come *coating* per materiali plastici ed è noto per le sue elevate proprietà di barriera all'ossigeno. Viene anche utilizzato in blend polimerici al fine di ottenere prodotti finiti ad alta permittività dielettrica [77], ma è scarsamente studiata la possibilità di blend polimerici contenenti questo polimero da utilizzare nel settore del *food packaging*. Le principali cause sono la difficoltà nel trattamento di polimeri contenenti alogeni per motivi di tossicità e la difficile riciclabilità dei blend ottenuti.

L'EvOH rappresenta una delle possibilità più studiate e promettenti per ottenere blend polimerici ad elevate proprietà barriera. È attualmente utilizzato come strato impermeabile nelle tecnologie multistrato e sono ampiamente studiati blend polimerici, con polipropilene, in cui l'affinità tra le due fasi è assicurata dalla presenza di un opportuno compatibilizzante.

In sistemi di questo tipo è provato come la dispersione e la morfologia della fase di EvOH sia fondamentale per la proprietà barriera del prodotto finito [8] [78]. Il funzionamento è di tipo fisico, l'area superficiale dei domini impermeabile deve essere la massima possibile al fine di fornire il massimo impedimento alla diffusione dei gas attraverso il sistema. Per ottenere questo risultato il materiale in uscita da un estrusore viene sottoposto

a stretching biassiale; un compatibilizzante sufficientemente efficace è in grado di trasferire lo sforzo applicato ai domini di EvOH dispersi, allargandoli lungo due dimensioni e conferendo loro una morfologia lamellare.

A livello industriale lo stretching biassiale è difficile da applicare, mentre viene preferito uno stretching unidirezionale. In questo caso un compatibilizzante troppo efficace o in concentrazione troppo elevata tenderebbe a formare domini di EvOH molto sottili, a forma di aghi o fibre. Per questo è necessario ottimizzare tipo e quantità di compatibilizzante al fine di ottenere domini dispersi adeguatamente, di forma lamellare e con un'interfaccia con la matrice polimerica il più possibile regolare e senza microvuoti che favorirebbero la permeazione del gas [7].

Un'ultima possibilità è l'utilizzo di polimeri liquido-cristallini come componente del blend. Sul mercato ne sono presenti alcuni in grado di migliorare le proprietà barriera del prodotto finito grazie alla loro capacità di cristallizzare in una fase ordinata e impaccata a seguito di un raffreddamento veloce. In generale, inoltre, i polimeri liquido-cristallini contribuiscono a fluidizzare il polimero allo stato fuso, migliorandone la lavorabilità e permettendo di ottenere manufatti dai dettagli molto più piccoli e precisi. Il problema fondamentale in questo caso riguarda il costo elevato di questi polimeri, che ne limita le applicazioni a livello industriale.

In generale i blend polimerici sono interessanti per via della possibilità di ottimizzazione del prodotto al variare del polimero utilizzato, del compatibilizzante, delle tecniche di formatura, delle quantità relative tra le due fasi e dell'additivazione con altri materiali. Tuttavia il problema che ne blocca in parte lo sviluppo riguarda la riciclabilità dei prodotti finiti, composti da più fasi polimeriche distinte. Questo, oltre che un problema ecologico, lo è anche a livello legislativo e la produzione e il lancio sul mercato di manufatti composti da blend polimerici non riciclabili risultano più costosi e naturalmente meno incentivati dalle norme che regolano il mercato del *food packaging*.

1.7 COMPATIBILIZZANTI

Come detto in precedenza, i compatibilizzanti sono composti, spesso di natura polimerica, aggiunti in una formulazione matrice/additivo o in un blend al fine di rendere maggiore l'affinità tra le due fasi, migliorandone l'adesione interfacciale e la dispersione.

In generale sono aggiunti alla miscela in percentuali modeste e per essere efficaci devono avere i seguenti effetti sulla miscela^[7]:

- diminuire la tensione all'interfaccia tra le fasi, garantendo quindi una buona bagnabilità
- ridurre la dimensione delle particelle e stabilizzarle nei confronti dell'aggregazione
- assicurare una buona adesione tra le fasi e quindi un buon trasferimento degli stress meccanici tra esse
- cambiare il meccanismo di deformazione dei domini dispersi

Sono studiati molti tipi di compatibilizzanti che devono possedere caratteristiche affini sia a una fase che all'altra al fine di assicurare un'interazione efficace.

In generale una buona tecnica per ottenere un compatibilizzante è utilizzare la matrice polimerica stessa, o una affine, e aggarrarle molecole affini all'additivo o alla fase aggiunta in quantità minore. Con questa tecnica si ottengono composti come il PP-g-MA (polipropilene con aggraffata anidride maleica, identificato anche con la sigla MAPP) che è tra i più utilizzati per favorire l'additivazione delle più semplici matrici polimeriche, come polipropilene e polietilene. Altri compatibilizzanti noti e molto utilizzati sono il PP-g-DEM (polipropilene aggraffato con dietil maleato) o quelli a base SEBS (copolimero a blocchi stirene-etilene-butadiene-stirene)^[79].

Altri tipi di compatibilizzanti si basano su affinità polari nei confronti delle due fasi da miscelare, come, ad esempio, acidi grassi e i loro sali (stearati di calcio e di zinco).

Alternativamente sono utilizzate molecole organiche come esteri e ammine di acidi grassi ad alto peso molecolare, singolarmente o in miscela tra di loro. Questi prodotti commercialmente sono utilizzati singolarmente per fornire proprietà varie al prodotto plastico, ad esempio come antinebbia, antistatici o agenti per migliorare le proprietà reologiche del fuso polimerico.

1.7.1 COMPATIBILIZZANTI POLIMERICI (PP-G-MA, PP-G-DEM)

Questi copolimeri aggraffati sono ampiamente disponibili sul mercato sotto forma di polvere o pellets. Vengono prodotti per reazioni di tipo radicalico, con iniziatori

perossidici, in soluzione o allo stato fuso direttamente in un estrusore mediante un processo di estrusione reattiva^[80].

L'ottimizzazione delle quantità di iniziatore e anidride maleica (o dietil maleato) utilizzate determinano la resa di aggraffaggio (Grafting Yield, definita come $GY = [AM_{\text{aggraffata}}]/[AM_{\text{introdotta}}]$) e la distribuzione dei pesi molecolari delle macromolecole polimeriche ottenute. Questo perché i perossidi, oltre a favorire l'innesto della molecola organica sulla catena polimerica, possono portare a reazioni radicaliche interne alla catena che ne possono causare la scissione.

La compatibilizzazione avviene grazie ai gruppi maleici innestati che, per via della presenza degli atomi di ossigeno, hanno un'alta affinità nei confronti della superficie di additivi polari o che contengono atomi di idrogeno disponibili per ponti H oppure ancora caratterizzati da una superficie capace di instaurare interazioni elettrostatiche (vedi ad esempio le nanoargille). La catena polipropilenica è invece più affine alla fase polimerica del materiale composito; grazie a queste caratteristiche il compatibilizzante tenderà a disporsi all'interfaccia tra le due fasi, con un comportamento simile a quello micellare tipico dei tensioattivi in soluzione acquosa.

Il PP-g-MA (figura 1.22) è di gran lunga il compatibilizzante più studiato perché è efficace nei confronti di molti additivi e affine a quasi tutte le matrici polimeriche più comuni. Suoi analoghi modificati nell'innesto o nel polimero innestato (molto usato anche il SEBS per via delle sue caratteristiche tipiche di un elastomero che gli conferiscono un'alta bagnabilità e un'alta capacità di trasferimento dello sforzo) vengono perlopiù utilizzati per l'ottimizzazione del composito al fine di fornirgli caratteristiche leggermente differenti a quelle ottenute con il PP-g-MA.

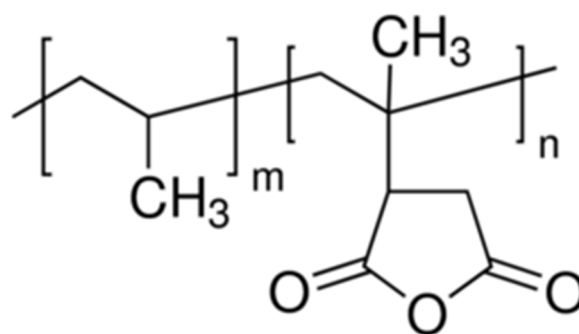


Figura 1.22: Struttura del PP-g-MA

1.7.2 STEARATI

Possono essere utilizzati come compatibilizzanti anche sali dell'acido stearico (formula si struttura in figura 1.23) o di altri acidi grassi. La loro efficacia dipende dalla presenza nella molecola di una parte idrofoba, ovvero la lunga catena di atomi di carbonio, e di una idrofila, ovvero la coda polare costituita dal gruppo acido salificato. Viene preferito l'utilizzo dei sali rispetto agli acidi grassi per via della maggiore idrofilicità della loro parte terminale.



Figura 1.23: Formula di struttura dell'acido stearico

Rispetto ai compatibilizzanti di origine polimerica sono caratterizzati da un minor costo e da maggiori proprietà lubrificanti, che rendono il fuso polimerico meno viscoso e quindi più facile da lavorare. A livello industriale stearati di calcio e zinco sono ampiamente utilizzati come stabilizzanti, distaccanti e nelle reazioni di vulcanizzazione delle gomme.

Quando vengono sfruttati come compatibilizzanti, vengono spesso usati in miscela 50:50 e sono particolarmente indicati quando l'additivo da inserire in matrice polimerica è di origine inorganica.

1.7.3 MOLECOLE ORGANICHE

Alcune molecole organiche sono utilizzate come compatibilizzanti grazie alla loro capacità di favorire la dispersione degli additivi nella matrice per via delle loro spiccate capacità bagnanti e spesso sono utilizzate per impartire al prodotto finale anche alcune proprietà specifiche, agendo per esempio come antistatici o antinebbia, caratteristiche utili anche nel settore del *food packaging*.

Possono essere utilizzati singolarmente ma spesso vengono utilizzati in coppia per formare uno strato bifasico di compatibilizzante all'interfaccia tra additivo e matrice, in modo da poterne ottimizzare l'affinità.

In questa categoria sono molto utilizzate molecole organiche a medio-alto peso molecolare, spesso contenenti catene sature di 12-18 atomi di carbonio e cicli eteroatomici, perlopiù ottenute da fonti vegetali. Sono utilizzati a tale scopo ammine, esteri e molecole solfonate. Danno i risultati migliori quando utilizzati per compatibilizzare additivi organici. In figura 1.24 è rappresentato l'ATMER 100, un estere del sorbitano di origine vegetale utilizzato anche come compatibilizzante per polimeri.

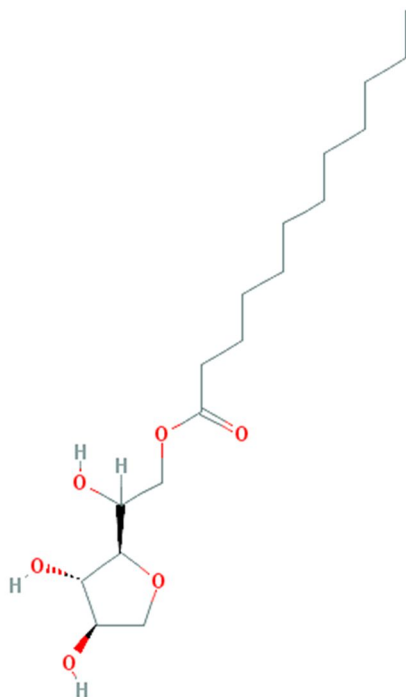


Figura 1.24: Formula di struttura dell'ATMER 100, un compatibilizzante organico

2. SCOPO DELLA TESI

Il progetto alla base del presente lavoro di tesi è nato da un'esigenza industriale individuata dall'azienda Innovamol Srls (Modena) relativamente al miglioramento della shelf life dei prodotti alimentari per consentire un loro export più versatile e vantaggioso da parte delle industrie alimentari. Molti prodotti alimentari, infatti, richiedono viaggi abbastanza lunghi e quindi alti tempi di permanenza dell'alimento all'interno dell'imballaggio.

Le soluzioni attualmente applicate prevedono la formazione di packaging plastici monostrato poco performanti, che conferiscono una bassa *shelf life* al prodotto. Tali soluzioni sono adatte per una distribuzione che copre brevi distanze, per la quale la resistenza alla degradazione propria del prodotto alimentare può risultare sufficiente per la sua conservazione, senza avere bisogno di imballaggi dalle performances molto elevate e quindi dall'alto costo. Questa soluzione ha il vantaggio dei costi molto ridotti, che permettono quindi di vendere il prodotto alimentare a un prezzo concorrenziale, favorendone il successo sul mercato.

Dall'altro lato si possono utilizzare imballaggi multistrato. Questa soluzione è utilizzata per alimenti particolarmente deperibili o che necessitano di rimanere all'interno della confezione per lungo tempo, spesso a causa dell'esportazione verso destinazioni lontane.

Sicuramente questa tecnica permette di ottenere imballaggi ad altissime performances, che possono conferire al prodotto *shelf life* molto elevate, tuttavia risulta molto costosa ed è utilizzata solamente se rappresenta l'unica soluzione efficace per un certo prodotto oppure se può permettere l'ingresso in un nuovo mercato che possa garantire un guadagno sufficiente a giustificarne l'alta spesa. Imballaggi multistrato risultano quindi altamente sconvenienti nel caso in cui l'alimento in essi contenuto abbia un valore aggiunto ridotto, incorrendo nel rischio che il prezzo del prodotto finito sia fortemente influenzato dal costo dell'imballaggio. Inoltre, i film multistrato non permettono scelte ampie per quanto riguarda forma, sigillo e altre caratteristiche della confezione, limitando fortemente le possibilità estetiche conferite alla confezione stessa e, di conseguenza, il posizionamento nel mercato di prodotti che richiedono particolari attenzioni relativamente alle catene distributive più appropriate per la loro vendita.

Poiché entrambe le soluzioni risultano non applicabili al fine di poter espandere l'import-export, la ricerca è stata volta verso lo sviluppo di un prodotto dalle caratteristiche intermedie, ovvero con un costo contenuto ma che possa conferire al prodotto una *shelf life* prolungata rispetto alle semplici tecnologie monostrato. Si è individuato come parametro principale per ottenere questo risultato il miglioramento delle proprietà barriera.

Il prodotto ottenuto deve quindi rispettare alcuni parametri fondamentali:

- la matrice polimerica deve essere il più possibile semplice e nota all'industria della formazione di materiali plastici per il *food packaging*
- gli additivi utilizzati devono rispettare parametri legislativi sulla *food compliance* e sulla sicurezza durante la lavorazione industriale
- le tecniche di formatura devono essere tra le più comuni utilizzate nel settore del *food packaging*, come stampaggio a iniezione o estrusione, al fine di evitare un investimento iniziale troppo elevato per l'acquisto di macchinari specifici per questa applicazione
- il costo del materiale deve essere contenuto, il più possibile paragonabile con quello della matrice utilizzata
- il prodotto finale deve essere facilmente riciclabile

Si è deciso quindi di utilizzare come matrici polimeriche PP e PE e sono stati selezionati alcuni possibili additivi da impiegare. In tabella 2.1 sono indicate le caratteristiche principali che hanno influito sulla scelta degli additivi da utilizzare.

Tabella 2.1: Selezione degli additivi da utilizzare per il compounding

Additivo	Selezione	Motivazione e note
Argille	NO	Proprietà soddisfacenti in dimensioni nanometriche, ma criticità per la <i>food compliance</i> e l'utilizzo in ambito industriale
Polisaccaridi	SI	Utilizzati amido, cellulosa e acetato di cellulosa. Non utilizzabili in dimensioni nanometriche
Acido ascorbico	SI	
Sorbitolo	SI	
Grafene e grafite	NO	Problemi di costi molto elevati e di sicurezza nel contatto con prodotti alimentari
CaCO ₃	SI	Già utilizzato industrialmente quindi accettato come additivo, non utilizzabile però in dimensioni nanometriche
Metalli e ossidi	NO	Problemi legislativi e di <i>food compliance</i>
Blend polimerici	NO	Problemi di riciclaggio nel momento in cui sono presenti più fasi polimeriche in percentuali non trascurabili

Inoltre, per ridurre le quantità da trattare e per operare con un sistema più simile a quello utilizzato industrialmente, si è pensato di produrre un masterbatch (MB), ovvero un composito con alta percentuale di additivo che dovrà essere poi miscelato con la matrice polimerica in proporzioni note per ottenere il prodotto finale: per via della sua facilità di lavorazione a bassa temperatura è stato utilizzato PE.

Ogni additivo è stato miscelato con due compatibilizzanti, PP-g-MA e un prodotto già utilizzato industrialmente (una miscela di stearati di calcio e zinco in rapporto 1:1 oppure una miscela di esteri a lunga catena chiamati ATMER 100 e ATMER 116), per studiare anche l'effetto che la scelta del compatibilizzante porta sulle caratteristiche del prodotto finito.

3. PARTE SPERIMENTALE

3.1 MATERIALI UTILIZZATI E MISCELE OTTENUTE

Da letteratura si evince come già a carichi modesti di additivo (1,5-2%) si possano ottenere miglioramenti sensibili nelle proprietà barriera del prodotto finito. Inoltre al fine di ottenere risultati soddisfacenti occorre prestare anche attenzione al rapporto additivo/compatibilizzante (filler/coupler, F/C). Il rapporto ideale sarebbe quello che permette di ottenere uno strato sottile ma continuo di compatibilizzante attorno alla superficie dei domini di additivo dispersi nella matrice polimerica: secondo uno studio condotto sulla cellulosa nanocristallina come rinforzo per polipropilene, questo rapporto ottimale sembra essere vicino a 7,5:1.

Per definire la composizione desiderata nei prodotti finiti si è deciso di aggiungere gli additivi al 3% in modo da assicurare una variazione apprezzabile nelle proprietà del polimero e di utilizzare un rapporto F/C di 3:1 per evitare che un'eventuale scarsa adesione tra le due fasi possa compromettere l'efficacia dell'additivo aggiunto.

La preparazione delle miscele per la produzione dei masterbatches è stata effettuata presso le strutture di Innovamol Srls (Modena). In particolare, al fine di garantire una buona omogeneizzazione della miscela solida, i componenti disponibili sotto forma di pellets sono stati accuratamente macinati e, una volta aggiunte tutte le polveri nelle quantità stabilite, si è proceduto a un'energetica miscelazione meccanica. Particolare attenzione è stata posta alle miscele contenenti ATMER come compatibilizzante in quanto si presenta come un liquido molto viscoso, rendendo difficile la sua omogeneizzazione con gli altri componenti (solidi).

I pellets di masterbatch ottenuti dopo l'estrusione sono stati aggiunti in rapporto definito alla matrice polimerica (PP o PE), anch'essa sotto forma di pellets di simili dimensioni per favorirne l'adeguata miscelazione.

Per evitare di aggiungere un carico di additivo troppo elevato durante il primo passaggio, rischiando così di compromettere le proprietà e la lavorabilità del prodotto polimerico, è stato scelto di aggiungere i composti in percentuale non troppo elevata, nonostante ciò costringa ad aggiungere più masterbatch alla matrice polimerica durante la formatura del prodotto finito. Tra le varie possibilità di composizione del masterbatch si è deciso di operare con concentrazioni dell'additivo del 15% (mantenendo il

compatibilizzante in rapporto 3:1 quindi al 5%), miscelando poi il composto ottenuto alla matrice in proporzione 20% / 80% per ottenere la concentrazione della carica nel prodotto finito al 3 %, come desiderato.

I prodotti ottenuti sono stati siglati e la loro composizione è indicata nella tabella 3.1.

Tabella 3.1: Composizione delle formulazioni destinate al compounding

SIGLA	FILLER	COUPLER	% FILLER nel MB	% COUPLER nel MB	% PE nel MB	% FILLER nel prodotto finito	% COUPLER nel prodotto finito
A1	Cellulosa	PP-g-MA	15	3	82	3	1
A2	Cellulosa	Miscela ATMER	15	3	82	3	1
B1	Acetato di cellulosa	PP-g-MA	15	3	82	3	1
B2	Acetato di cellulosa	Miscela ATMER	15	3	82	3	1
C1	Amido	PP-g-MA	15	3	82	3	1
C2	Amido	Miscela ATMER	15	3	82	3	1
D1	Calcio carbonato	PP-g-MA	15	3	82	3	1
D2	Calcio carbonato	Miscela stearati	15	3	82	3	1
E1	Acido ascorbico	PP-g-MA	15	3	82	3	1
E2	Acido ascorbico	Miscela ATMER	15	3	82	3	1
F1	Sorbitolo	PP-g-MA	15	3	82	3	1
F2	Sorbitolo	Miscela ATMER	15	3	82	3	1

3.2 COMPOUNDING DEI MASTERBATCH

Il *compounding* delle miscele ad alta concentrazione di additivo è stato effettuato con un estrusore monovite presso la Speedy Master s.r.l. di Formigine (Modena).

La miscela di polveri, dopo opportuna omogeneizzazione, viene introdotta in una tramoggia che permette di inserirla gradualmente, in quantità controllata e costante, all'interno dell'estrusore, dove viene miscelata da una vite mentre attraversa zone a

temperature differenti. Durante questo percorso, la miscela viene fusa e alla fine della vite il materiale viene fatto passare attraverso una testa di estrusione che ne definisce forma e dimensioni. In questo caso specifico è stato ottenuto sotto forma di un filo di qualche millimetro di diametro. L'estrusore presenta sulla sua superficie esterna, nella zona dove avviene il primo riscaldamento, uno sfiato che permette la fuoriuscita di eventuali sostanze gassose o vapori che si producono durante la fusione della massa polimerica.



Figura 3.1: Vasca di raffreddamento in uscita dall'estrusore utilizzato per il compounding

All'uscita dell'estrusore è posizionata una vasca piena d'acqua (figura 3.1) nella quale viene immerso il polimero al fine di ottenere un raffreddamento più veloce. In seguito, una coppia di rulli porta il materiale, ormai cristallizzato, verso la zona della macchina che si occupa del taglio (figura 3.2).



Figura 3.2: Zona di taglio del filo polimerico e produzione dei pellets

Un rullo sagomato “a scalini” ruota con velocità omogenea a quella di raccolta del polimero, provocandone uno schiacciamento contro una parete esterna che ne causa la rottura. In questo modo sono stati ottenuti tutti i composti additivati sotto forma di pellets.

Temperature, velocità della vite e dell'ingresso del polimero proveniente dalla tramoggia sono controllate da un pannello elettronico, che dà inoltre informazioni riguardanti la pressione applicata al materiale fuso e lo sforzo compiuto dalla vite.

Il controllo accurato delle temperature permette di ottimizzare la fusione del composto; nel caso in cui la fluidità risulti troppo elevata è possibile impostare nell'ultimo settore di vite, quello appena precedente alla testa di estrusione, un valore di temperatura inferiore a quelli precedenti per far iniziare il raffreddamento già all'interno della macchina.

Il rapporto tra le velocità di ingresso e della vite permette di modificare il tempo di permanenza del polimero all'interno dell'estrusore e lo spessore del materiale in uscita.

Modificando questi parametri occorre far attenzione a non aumentare eccessivamente lo sforzo compiuto dalla vite.

3.3 FORMATURA DEI FILM

I pellets ottenuti sono stati aggiunti in un determinato rapporto alla matrice polimerica, anch'essa sotto forma di pellets, prima di procedere alla formatura tramite estrusione.

Sono state utilizzate due diverse matrici, ognuna delle quali è stata processata da un diverso strumento. I composti con matrice polipropilenica sono stati lavorati con un estrusore a testa piana per film casting, quelli con matrice polietilenica tramite un processo di estrusione in bolla.

Il processo in bolla è in generale più performante di quello a testa piana perché è più veloce e necessita di meno materiale, oltre a produrre film più sottili e più omogenei. Il motivo per cui questo processo non è stato utilizzato anche per il PP risiede nella più alta temperatura di fusione del polimero e nelle sue proprietà reologiche che rendono difficile la lavorazione con questa tecnica.

3.3.1 ESTRUSIONE A TESTA PIANA (FILM CASTING)

I composti a base polipropilenica sono stati preparati miscelando i masterbatch ad alta concentrazione di additivo con la matrice in rapporto 1:4, dopodiché sono stati processati con un estrusore della Labtech modello LBCR-150 (figura 3.3).



Figura 3.3: Estrusore per film casting Labtech LBCR-150

Dopo essere passati in una tramoggia dotata di un miscelatore e un dosatore, che garantisce di lavorare con una portata controllata e costante, i pellets plastici vengono immessi nella parte dello strumento dove avviene la fusione, suddivisa in zone a



Figura 3.4: Dettaglio della testa di estrusione

temperature diverse, attraverso cui la massa polimerica viene trasportata da una coppia di viti corotanti che ne assicurano anche un'efficace omogeneizzazione.

In questa fase della lavorazione è fondamentale controllare le temperature, oltre che le velocità del dosatore e di rotazione delle viti, al fine di ottenere un prodotto in cui l'additivo è ben disperso e che non tenda a rompersi o generare difetti durante il raffreddamento.

In questo caso il polimero fuso esce da una testa di estrusione stretta e larga (figura 3.4) e viene fatto passare attorno a una coppia di rulli che ne assicurano il mantenimento della forma durante il raffreddamento. Infine viene avvolto da un ultimo rullo, la cui velocità di rotazione è indipendente da quella degli altri e viene utilizzato, oltre che per la raccolta del prodotto, anche per applicare uno stretching unidirezionale concorde alla direzione di estrusione al film ottenuto.

Il prodotto finito ha la forma di un film di spessore variabile nell'ordine delle centinaia di micrometri e una larghezza di circa una decina di centimetri.

3.3.2 ESTRUSIONE IN BOLLA

La tecnica dell'estrusione in bolla è stata utilizzata per la formatura dei composti a base polietilenica (LDPE), miscelando i pellets di masterbatch con quelli della matrice in rapporto 1:4 in un estrusore Labtech modello LE20-30/C (figura 3.5).

Il funzionamento della zona dove avviene la fusione è analogo a quello dell'estrusore a testa piana per film casting: la differenza principale è rappresentata dalla testa di estrusione. In questo caso il fuso polimerico viene fatto uscire dalla macchina attraverso una fessura a forma di circonferenza. All'interno è presente un ugello da cui viene soffiata aria compressa che è responsabile del rigonfiamento del polimero durante il suo raffreddamento all'aria, causando uno stretching delle molecole in direzione perpendicolare a quella di estrusione. Il prodotto che si ottiene è a forma di manica. Un dettaglio della testa di estrusione e della soffiatura è visibile in figura 3.6.



Figura 3.5: Estrusore in bolla LE20-30/C



Figura 3.6: Dettaglio della testa di estrusione e dell'ugello di soffiatura

Per evitare che il prodotto finito abbia spessori differenti lungo la stessa sezione, il processo di soffiaggio viene condotto in verticale, per questo il polimero viene raccolto da un rullo posto esattamente sopra la testa di estrusione.

La portata di aria soffiata internamente al polimero in uscita determina, oltre al già citato stretching molecolare, anche il diametro del manufatto finito e lo spessore del film, in relazione anche alla quantità di polimero fuso per unità di tempo. Il film polimerico può assumere spessori inferiori rispetto a quello prodotto per estrusione a testa piana.

3.4 CARATTERIZZAZIONE DEI FILM

I film polimerici ottenuti sono stati caratterizzati con tecniche differenti al fine di valutarne l'applicabilità come materiali per la produzione di *food packaging* e l'entità del miglioramento delle proprietà barriera nei confronti dell'ossigeno.

Le prove meccaniche, quelle di permeabilità all'ossigeno e le prove IR sono state svolte in collaborazione con il Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Unibo d'indirizzo Agroalimentare di Cesena.

3.4.1 PROVE DI PERMEABILITÀ ALL'OSSIGENO

La misura di permeabilità è stata eseguita con il metodo manometrico utilizzando lo strumento Permeance Testing Device, type GDP-C (Brugger Feinmechanik, GmbH), seguendo le norme ASTM 1434-82 (Standard test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting), DIN 53 536, in accordo con la norma ISO/DIS 15 105-1 e seguendo le procedure riportate sul manuale Gas Permeability

Testing Manual (Registergericht München HRB 77020, Brugger Feinmechanik GmbH).

Lo strumento è mostrato in figura 3.7.



Figura 3.7: strumento utilizzato per le prove di permeabilità

La misura di permeabilità si basa sul principio manometrico. Il film polimerico viene inserito nello strumento a separazione delle due parti della cella di permeazione. Prima dell'inizio del test la parte inferiore viene evacuata; la parte superiore viene riempita con il gas durante l'analisi. La permeazione del gas attraverso il polimero genera un aumento di pressione nella zona inferiore. Un termostato assicura la stabilità della temperatura durante l'analisi.

Misurando l'aumento di pressione della zona inferiore, e sapendo il suo volume, la temperatura e l'area attraverso cui è permesso il passaggio del gas, è possibile ricavare la permeabilità del materiale nei confronti del gas utilizzato.

Le condizioni operative a cui sono state svolte le analisi sono le seguenti:

- Temperatura: 23°C
- Flusso di gas: 100 cm³/min
- Umidità relativa 0%
- Area campione: 78,5 cm²

Sono state eseguite due serie diverse di analisi, utilizzando come gas ossigeno e anidride carbonica.

Le misure eseguite vengono poi standardizzate in funzione dello spessore del film plastico, misurato tramite il misuratore digitale Digital Dial Indicator (MarCator 1086 type, Mahr GmbH Esslingen, Germany), eseguendo 3 misure in zone diverse del film polimerico e calcolandone il valore medio.

3.4.2 PROVE MECCANICHE SU STRATO SOTTILE

Le prove meccaniche sono state eseguite direttamente sui film polimerici prodotti, secondo la normativa ASTM 882-09. A tale proposito devono essere ottenuti campioni polimerici di spessore non superiore ai 250 μm e di superficie rettangolare con dimensioni 5x 0,5 cm. I campioni devono avere uno spessore il più possibile omogeneo e non devono presentare imprecisioni e frastagliature lungo i bordi che potrebbero essere dei punti di rottura prioritaria, andando a falsare la misura dello strumento.

Un estremo del campione viene fissato alla parte stazionaria dello strumento, mentre l'altro alla parte mobile. Quest'ultima viene allontanata, tramite un motore, a velocità costante e controllata fino alla rottura del campione. Nel caso specifico, la cella di carico applica una forza di 500 N e la velocità di allontanamento è mantenuta costante a 50 mm/min

Misurazioni sulla distanza tra i due morsetti di aggancio del campione e sullo sforzo compiuto per l'allontanamento della parte mobile dello strumento permettono di ottenere informazioni circa alcune proprietà meccaniche del campione analizzato. In particolare si possono valutare il modulo elastico, lo stress (massimo sopportabile e a rottura) e l'allungamento (massimo e a rottura).

Sono state svolte prove lungo due direzioni diverse, la Machine Direction (MD), che è la direzione di uscita del film polimerico dall'estrusore, e la Cross Direction (CD), perpendicolare alla precedente. Questo perché eventuali stretching subiti dal polimero possono modificarne l'allineamento delle catene polimeriche e delle molecole di additivo, conferendo al prodotto finito proprietà meccaniche differenti a seconda della direzione in cui vengono misurate.

3.4.3 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

L'analisi termogravimetrica (TGA) permette di valutare la stabilità termica di una specie polimerica e il processo degradativo che porta alla formazione di prodotti volatili.

L'analisi viene condotta tramite una termobilancia capace di misurare variazioni nel peso del campione durante il suo riscaldamento operato da un forno programmabile in grado di variare la temperatura in modo costante nel tempo.

L'intero processo è condotto sotto atmosfera controllata, modificando la percentuale di ossigeno al fine di favorire o impedire i fenomeni ossidativi. Quest'analisi può essere utilizzata anche per valutare la quantità di additivo presente nella matrice polimerica, identificando a quale temperatura avviene la sua decomposizione e l'entità della perdita in peso che ne consegue. È possibile anche rilevare la presenza di acqua nel composto analizzato, dando informazioni sulla sua igroscopicità o sulla presenza di acqua di cristallizzazione.

I risultati dell'analisi sono espressi in funzione di peso e temperatura, costruendo un grafico chiamato termogravigramma. Questo grafico si presenta come una curva che parte dal valore massimo di peso del campione e tende a diminuire all'aumentare della temperatura con un tipico andamento "a gradini", dove ogni variazione di massa



Figura 3.8: Termobilancia utilizzata per le analisi termogravimetriche

corrisponde a una degradazione della specie polimerica o comunque alla perdita di un composto volatile.

Le analisi termogravimetriche sono state condotte con uno strumento TA Instruments modello SDT-Q600 (figura 3.8). La programmata di temperatura prevede una rampa di riscaldamento di 20°C/min da circa 30°C a 600°C. Le analisi sono state effettuate in atmosfera ossidate (aria) e i campioni (circa 10,00 mg) sono stati introdotti in crogioli di platino.

3.4.4 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è un'altra tecnica di analisi termica molto utilizzata per campioni polimerici, metallici o ceramici.

All'interno di una camera ad atmosfera controllata vengono posti due crogioli identici, uno vuoto e uno riempito con il campione da analizzare. In seguito i due crogioli vengono scaldati in modo controllato fornendo loro la stessa quantità di calore nel tempo. Misurando tramite termocoppie le temperature raggiunte dai due sistemi in analisi, si possono notare differenze di temperatura imputabili a fenomeni chimici avvenuti nel campione analizzato, in particolare se questi fenomeni sono esotermici innalzeranno la temperatura del crogiolo contenente il campione più velocemente rispetto a quello vuoto, se sono endotermici avverrà l'esatto opposto. Lo strumento misurerà quindi la minore o maggiore quantità di calore da fornire al campione rispetto al riferimento, affinché la differenza di temperatura tra i due resti costante.

Nel caso dei polimeri questa tecnica è utilizzata per avere informazioni circa le variazioni di fase all'interno del materiale, come la transizione vetrosa, la fusione e la cristallizzazione.

Per queste analisi è stato utilizzato un calorimetro differenziale a scansione modulato TA Instruments Q200 (figura 3.8) collegato a un sistema di raffreddamento RCS. La programmata di temperatura prevede, dopo aver portato i campioni a -90°C, un riscaldamento costante a 20°C/min fino a 200°C, un successivo raffreddamento a 20°C/min fino a tornare a -90°C e un ultimo riscaldamento analogo al primo (20°C/min fino a 200°C). L'analisi è stata effettuata in atmosfera inerte (azoto) in crogioli di alluminio contenenti circa 5,00 mg di campione.



Figura 3.9: Strumento utilizzato per le analisi DSC

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 COMPOUNDING DEI MASTERBATCH

È stato possibile ottenere pellets ad alta concentrazione di additivo per ognuna delle miscele prodotte. I prodotti ottenuti sono osservabili in figura 4.1.

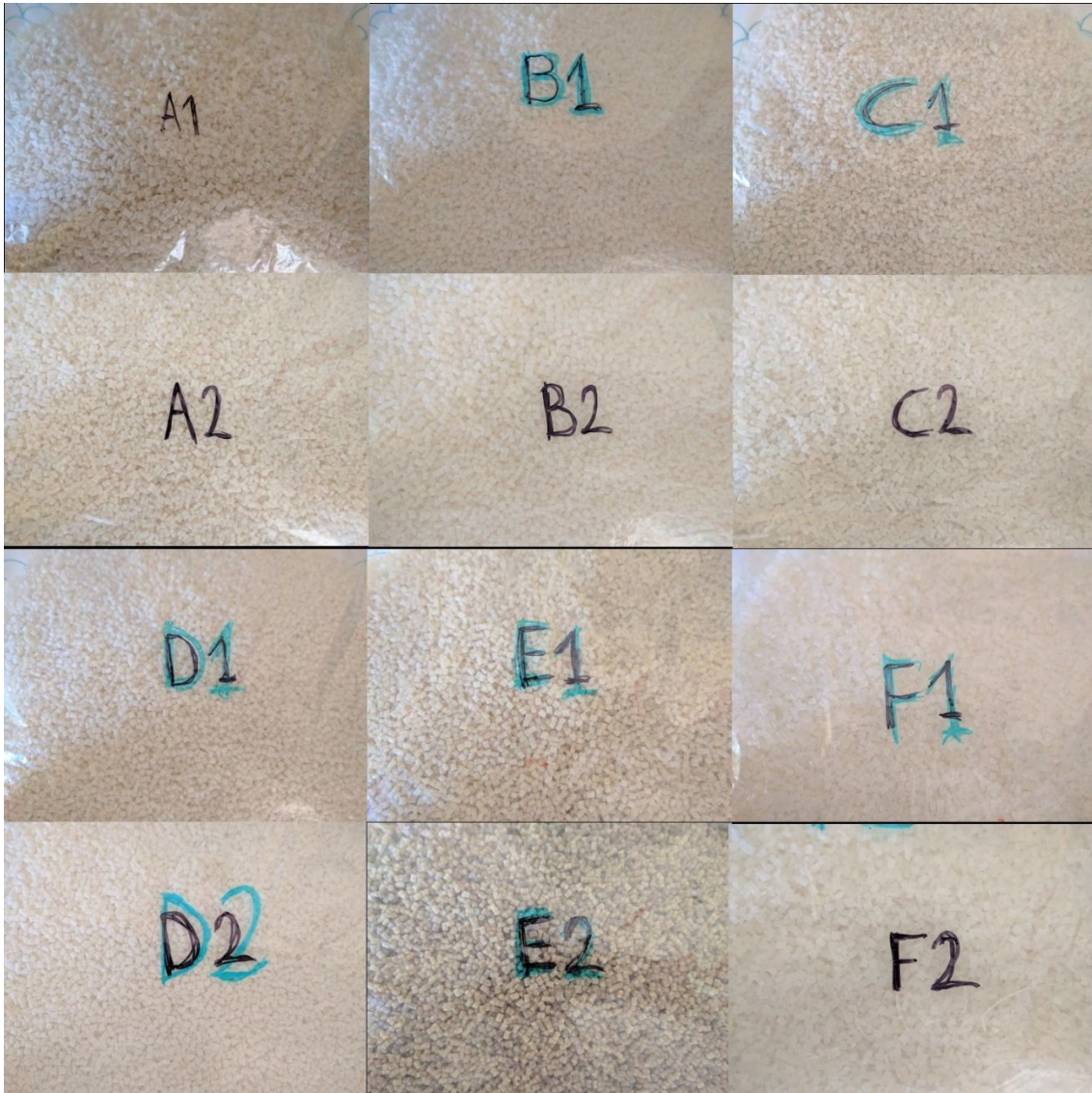


Figura 4.1: Pellets ottenuti dopo il compounding

I composti sono stati estrusi settando inizialmente le varie zone della vite a temperature di 150, 160, 170 e 170 °C. Durante il *compounding*, alcune miscele hanno

presentato comportamenti anomali che non hanno tuttavia impedito di ottenere i prodotti desiderati.

Le miscele C1 e C2, a base di amido, hanno rilasciato una notevole quantità di vapore acqueo, probabilmente a causa dell'elevata igroscopicità dell'additivo presente. Per garantire un'omogeneizzazione efficace e un'adeguata miscelazione, che poteva essere compromessa dalla presenza di acqua nella vite, sono state aumentate le velocità di vite e dosatore e i composti sono stati processati due volte.

Le miscele E1 ed E2, contenenti acido ascorbico, hanno prodotto dei pellets di colore marrone, probabilmente a causa della degradazione dell'additivo (sensibile alle alte temperature) durante il processo di estrusione. Il prodotto non presentava tuttavia difetti morfologici evidenti, per cui non è stato scartato durante questa prima fase.

Le miscele F1 e F2, contenenti sorbitolo, si sono rivelate estremamente fluide allo stato fuso, con conseguenti difficoltà nella lavorazione e nella formatura dei pellets. In particolare per la miscela F2 è stato necessario abbassare le temperature delle diverse zone dell'estrusore a temperature di 130, 140, 150, 160 °C per poter ottenere un prodotto accettabile. Si è inoltre notato come, durante la lavorazione, il materiale fuso risultasse oleoso e unto al tatto, probabilmente a causa dello stesso motivo che lo rendeva troppo fluido.

Le formulazioni che contenevano additivi che si sospettava essere igroscopici (A1, A2, B1, B2, C1, C2) sono state accuratamente essiccate in forno alla temperatura di 110°C per 2 ore precedentemente a ogni successiva lavorazione.

4.2 FORMATURA PER FILM CASTING

I masterbatch prodotti sono stati miscelati con polipropilene in percentuale del 20% sulla quantità totale di materiale caricato nell'estrusore.

I parametri fondamentali per l'estrusione sono stati ottimizzati utilizzando polipropilene puro, cercando di ottenere un film plastico omogeneo e senza imperfezioni visibili. Si è cercato di lavorare a temperature abbastanza basse al fine di evitare la degradazione termica degli additivi aggiunti.

Le temperature selezionate nelle varie zone dell'estrusore sono state di 175, 194, 195 e 198 °C e si è cercato durante tutte le prove di mantenere lo sforzo della vite sotto il 70/80%.

I maggiori problemi sono stati evidenziati dalle formulazioni additivate con acido ascorbico (E1 e E2). La decomposizione termica che si sospettava durante la fase di *compounding* si è ulteriormente accentuata durante il processo di formatura a causa delle temperature di lavorazione maggiori. Il materiale in uscita dalla testa piana dell'estrusore risultava di un colore marrone molto intenso e totalmente irregolare, evidenziando una degradazione termica molto avanzata. I film ottenuti sono stati quindi scartati, evidenziando le difficoltà di lavorazione di questo additivo.

Tutti gli altri additivi hanno permesso di ottenere film abbastanza omogenei, sebbene alcune formulazioni abbiano evidenziato alcuni problemi di dispersione e dissoluzione in matrice, evidenziati dalla presenza di puntini bianchi all'interno della fase polimerica che risulta invece omogenea e trasparente. In particolare questa disomogeneità è evidente nei campioni contenenti polimeri di natura biologica (B1, B2, C1, C2 e in minor misura A1 e A2) mentre i film additivati con calcio carbonato risultano omogenei ma opachi. Le formulazioni F1 e F2, contenenti sorbitolo, hanno permesso di ottenere i prodotti migliori dal punto di vista dell'estetica, risultando trasparenti e presentando solamente qualche difetto superficiale.

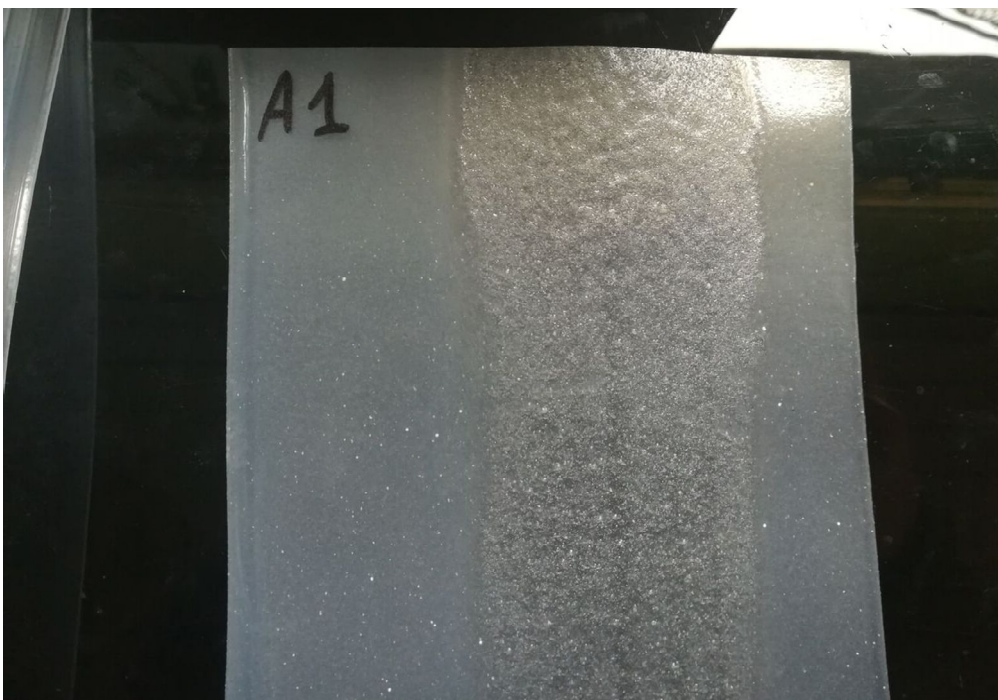


Figura 4.2: Dettagli dell'irregolarità superficiale rilevata nei film prodotti per film casting

Tuttavia quasi tutti i film ottenuti presentavano un'irregolarità fisica nella direzione longitudinale del film prodotto: per una larghezza di circa 3-4 cm il film è risultato più sottile, ruvido e irregolare (come si può notare per il materiale A1 in figura 4.2). Probabilmente la causa di ciò è stata la bassa temperatura di lavorazione che ha causato un raffreddamento non ottimale e non uniforme per tutta la larghezza del film.

Questa difettosità ha reso impossibile svolgere analisi meccaniche e, più importante, prove per le proprietà barriera. I campioni sono quindi stati scartati e la metodica di formatura per film casting abbandonata.

4.3 FORMATURA PER ESTRUSIONE IN BOLLA

I campioni prodotti con l'estrusore in bolla sono risultati in generale più uniformi e meno difettosi rispetto a quelli prodotti per film casting.

In questo caso i pellets ottenuti dal processo di *compounding* sono stati miscelati con LDPE in percentuale del 20% sul totale del composto processato.

Le temperature nelle varie zone della vite di estrusione sono state impostate a 120, 125, 130 e 135 °C, mentre le velocità di vite e la portata d'aria di soffiaggio sono state modificate per ogni campione al fine di cercare di ottenere uno spessore del film vicino ai 100 µm.

Anche in questo caso i campioni E1 ed E2 sono stati soggetti a decomposizione termica, per cui i film ottenuti da queste formulazioni sono stati scartati.

I campioni ottenuti sono risultati tutti superficialmente omogenei, ma come nell'estrusione in testa piana i campioni contenenti cellulosa, acetato di cellulosa e amido sono caratterizzati da una dispersione in matrice non efficace, presentando dei puntini bianchi all'interno del film, altrimenti trasparente e omogeneo, come si può notare in figura 4.3.



Figura 4.3: Immagine dei film ottenuti per estrusione in bolla

Particolari problemi sono stati riscontrati durante la lavorazione del campione F2 che utilizzava come additivo sorbitolo e come compatibilizzante la miscela di esteri (ATMER). Durante l'estrusione la vite, anche se impostata sulla velocità massima, non era in grado di trasportare il composto lungo varie zone a temperature diverse e fino alla testa di estrusione. Questa rotazione a vuoto era evidenziata dal bassissimo valore di sforzo della vite nonostante l'alta velocità.

La vite è stata pulita processando LDPE puro e durante questa pulizia è stato notato come fossero presenti gocce di un liquido giallastro e oleoso sulla testa di estrusione, identificandolo come la causa del funzionamento anomalo dello strumento. In prima approssimazione, è possibile che questo liquido fosse il compatibilizzante, molto simile in aspetto, e che esso fosse causa anche delle difficoltà durante il *compounding*. È stato

comunque raccolto un campione durante la pulizia della vite, sebbene le percentuali di additivo e compatibilizzante in esso contenute siano inferiori a quelle previste (3%).

4.4 ANALISI TERMOGRAVIMETRICA

Dai termogrammi registrati sono state ottenute diverse informazioni.

Per ottenere la temperatura di inizio decomposizione esistono metodi differenti: in questo caso si è deciso di individuare tale temperatura sul grafico attraverso il metodo dell'onset point.

Calcolando invece la derivata del peso di campione in funzione della temperatura, è possibile individuare la temperatura alla quale la reazione di degradazione è più veloce.

La massa presente al termine dell'analisi permette di calcolare la percentuale di materiale residuo al termine della combustione.

I risultati dell'analisi termogravimetrica sono riassunti in tabella 4.1

Tabella 4.1: Risultati dell'analisi termogravimetrica

CAMPIONE	T inizio decomposizione	T decomposizione massima	RESIDUO
PE	364,7	399,0	---
A1	336,5	367,1	---
A2	363,8	454,2	5,07%
B1	350,4	369,7	0,82%
B2	356,1	408,7	1,59%
C1	383,5	440,0	---
C2	351,3	394,8	---
D1	367,1	387,6	2,30%
D2	374,0	463,4	2,67%
F1	349,0	403,2	1,54%
F2	353,6	385,3	---

Come ci si aspettava, gli additivi utilizzati non influiscono sensibilmente sulle proprietà termiche del polietilene a bassa densità, utilizzato come matrice.

Tuttavia si può notare come tutti i campioni di natura biologica (cellulosa, acetato di cellulosa, amido e sorbitolo) tendano a diminuire la temperatura di inizio decomposizione del materiale. Questo trend non è rispettato solo dal campione C1.

Al contrario, i campioni contenenti calcio carbonato aumentano leggermente la stabilità alla combustione.

Per quanto riguarda i compatibilizzanti, le analisi evidenziano come l'utilizzo di PP-g-MA diminuisca la temperatura di inizio combustione per ogni additivo rispetto all'utilizzo dei compatibilizzanti industriali (ATMER e stearati). Ancora una volta, l'unica coppia di campioni a non rispettare questo andamento è quella contenente amido (C1 e C2).

Come preventivabile, si ha una quasi totale assenza di residui di combustione, essendo gli additivi perlopiù organici. L'unico dato che non rispetta questa previsione è quello del materiale A2, ma l'alta percentuale di residuo raggiunta (non dovrebbe superare il 3%, percentuale a cui è stato introdotto l'additivo stesso in matrice) fa pensare a un errore durante l'analisi.

Sono interessanti invece i residui dei campioni D1 e D2, contenenti calcio carbonato (inorganico). I residui di additivo intorno al 2,5%, confermati anche da un'evidente presenza di solido bianco nei crogioli alla fine dell'analisi, evidenziano un'aggiunta in matrice efficace ma non ottimale, facendo pensare a una leggera perdita di additivo durante le varie lavorazioni a cui è stato sottoposto il materiale.

Infine, il termogramma di F2 sembra evidenziare un piccolo scalino durante la combustione, che provoca una variazione di pendenza della curva. Potrebbe essere dovuto alla combustione differente di due fasi distinte e potrebbe confermare come, in questa formulazione, il compatibilizzante a base esterea (ATMER) tenda a smiscelarsi dalla matrice polimerica a caldo, come ipotizzato durante l'estrusione in bolla.

4.5 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE

Per quanto riguarda le analisi DSC, sono stati considerati solamente il primo raffreddamento del campione e il suo secondo riscaldamento. Dai termogrammi ottenuti

sono state ricavate le temperature di fusione e cristallizzazione e i relativi ΔH (espressi in J/g).

Non è stato possibile osservare le temperature di transizione vetrosa (T_g) in quanto il valore per il LDPE è di circa -110°C , temperatura non raggiungibile dal sistema di raffreddamento dello strumento.

I dati ottenuti sono raccolti in tabella 4.2.

Tabella 4.2: Risultati ottenuti dall'analisi DSC

CAMPIONE	T fusione ($^\circ\text{C}$)	ΔH fusione (J/g)	T cristallizzazione ($^\circ\text{C}$)	ΔH cristallizzazione (J/g)
PE	110,8	115,5	100,3	121,0
A1	110,9	98,7	99,9	104,8
A2	111,2	98,4	99,5	102,1
B1	109,8	115,0	100,9	120,6
B2	111,4	100,5	100,0	100,8
C1	110,0	109,0	100,7	115,3
C2	111,5	97,2	98,4	105,5
D1	110,8	110,6	99,7	116,8
D2	110,9	114,1	99,7	116,5
F1	110,5	115,0	100,5	117,1
F2	111,5	115,5	100,1	122,1

Analogamente a quanto osservato a seguito delle analisi termogravimetriche, gli additivi utilizzati non provocano variazioni sensibili nelle temperature di fusione e cristallizzazione dei materiali analizzati.

Tutti i campioni additivati presentano invece calori di fusione e cristallizzazione per grammo inferiori rispetto a quelli del PE puro, evidenziando la fusione di una quantità inferiore di sostanza. La principale eccezione è data dai campioni additivati con sorbitolo (F1 e F2), a causa della temperatura di fusione dell'additivo utilizzato, di 94°C , paragonabile a quella del PE. Ciò causa una sovrapposizione dei segnali della matrice e dell'additivo, e i calori di fusione e cristallizzazione misurati risultano più simili a quelli del PE puro.

4.6 ANALISI MECCANICA SU STRATO SOTTILE

Le analisi meccaniche sono state condotte presso il CIRI agroalimentare di Cesena, con la gentilissima collaborazione della professoressa Siracusa.

Non è stato possibile analizzare i prodotti A2 e F2 per via della loro irregolarità.

Sono stati misurati i valori di modulo elastico (E), stress massimo (σ^M) e allungamento massimo (ε^M), stress a rottura (σ^B) e allungamento a rottura (ε^B). Ognuno di questi valori è stato misurato lungo due direzioni: quella di estrusione (machine direction, MD) e quella ad essa perpendicolare (cross direction, CD).

I risultati ottenuti sono raccolti in tabella 4.3.

Tabella 4.3: Risultati ottenuti dalle analisi meccaniche su strato sottile

CAMPIONE	E_{CD}	E_{MD}	σ^M_{CD}	σ^M_{MD}	ε^M_{CD}	ε^M_{MD}	σ^B_{CD}	σ^B_{MD}	ε^B_{CD}	ε^B_{MD}
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)	(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
PE	377	402	21	19	524	455	20	19	525	456
A1	341	336	9	9	7	22	9	9	19	49
B1	497	497	13	14	6	7	10	13	46	159
B2	323	254	7	8	10	218	7	8	328	225
C1	386	403	11	12	7	17	9	12	38	140
C2	303	389	9	11	14	16	6	6	59	92
D1	453	457	16	14	491	362	16	14	491	384
D2	440	466	15	15	481	390	15	15	485	394
F1	482	380	20	19	650	593	20	18	651	593

I dati ottenuti evidenziano scarse proprietà meccaniche per alcuni campioni (A1, B1, B2, C1, C2) per i quali i valori di allungamenti e stress non sono paragonabili con quelli riscontrati per gli altri film.

I campioni che hanno presentato questo peggioramento evidenziano, all'interno del film, dei puntini bianchi, probabilmente di additivo non adeguatamente miscelato. Questi domini non polimerici agiscono probabilmente come punti di rottura preferenziali,

inducendo la formazione di una crepa nel materiale e abbassandone quindi notevolmente le proprietà meccaniche.

Dai dati raccolti sui campioni più omogenei si può evincere come i materiali presentino moduli elastici leggermente migliori di quelli del PE puro e, a parte F2, in generale più alti nella direzione di estrusione.

Questo andamento viene invertito per quanto riguarda gli allungamenti e gli stress, massimi e a rottura, per cui i valori nella MD sono più bassi che quelli nella CD.

Ciò è presumibilmente dovuto al leggero stretching che il materiale subisce in uscita dall'estrusore, che causa un'orientazione preferenziale delle molecole del polimero e degli additivi nella direzione di estrusione.

4.7 ANALISI DI PERMEABILITÀ AI GAS

Queste analisi sono state condotte presso il CIRI agroalimentare di Cesena, con la gentilissima collaborazione della professoressa Siracusa.

Analogamente a prima non sono state effettuate le analisi per i film A2 e F2. Sono state effettuate analisi di permeabilità sia per l'ossigeno che per la CO₂.

Sono stati ricavati valori di GTR (Gas Transmission Rate), espressi in cm³/m²*day*bar, e normalizzati rispetto allo spessore del film analizzato: valori inferiori di GTR sono rappresentativi di un materiale che presenta una migliore proprietà barriera.

Tabella 4.4: Risultati ottenuti dalle prove di permeabilità

CAMPIONE	SPESSORE (μm)	O2-GTR normalizzata	Variazione % rispetto al PE	CO2-GTR normalizzata	Variazione % rispetto al PE
PE	52	17,63	-	59,80	-
A1	122	19,68	+12%	59,17	-1%
B1	84	24,66	+40%	50,82	+15%
B2	102	24,85	+41%	55,28	-8%
C1	96	12,72	-29%	34,87	-43%
C2	112	16,06	-9%	42,90	-28%
D1	67	14,74	-16%	46,48	-22%
D2	64	14,27	-19%	43,22	-28%
F1	46	13,45	-24%	42,90	-28%

Nella tabella 4.4 sono stati raccolti i risultati ottenuti; occorre tenere presente che essi non dipendono solamente dall'additivo utilizzato ma anche dall'efficacia della sua dispersione in matrice.

Per questo, i risultati negativi delle formulazioni A1, B1 e B2 per quanto riguarda la barriera all'ossigeno potrebbero essere dovuti alle evidenti difficoltà nella miscelazione degli additivi, testimoniata dall'aspetto dei film ottenuti in cui sono presenti dei domini di additivo sotto forma di puntini bianchi. Queste disomogeneità possono presentare dei microvuoti all'interfaccia col polimero che fungono da cammino preferenziale per le molecole gassose, peggiorando notevolmente le proprietà barriera.

Il risultato migliore è quello del materiale siglato con C1, additivato con amido e che utilizza come compatibilizzante PP-g-MA.

Questa formulazione porta a un abbassamento della velocità di permeazione dell'ossigeno del 29% rispetto al PE puro, risultato ottenuto nonostante la presenza dei domini di additivo precedentemente descritti, sintomo di una dispersione in matrice non ottimale.

Per quanto riguarda i campioni D1, D2 e F1, gli additivi utilizzati si dimostrano efficaci portando a buoni miglioramenti delle proprietà barriera. La loro performance

rimane comunque inferiore a quella di C1 nonostante la dispersione in questi campioni sia migliore, come testimonia l'aspetto trasparente e omogeneo.

Analizzando i campioni con lo stesso additivo, si deduce un effetto non costante causato dal tipo di compatibilizzante utilizzato: per alcuni campioni il PP-g-MA assicura un miglioramento delle proprietà barriera maggiore rispetto al compatibilizzante industriale, per altri avviene l'esatto opposto.

5. CONCLUSIONI

Sono stati prodotti film polimerici utilizzando una tecnica che prevede una macinazione e una miscelazione meccanica tra i componenti allo stato solido, seguita da una lavorazione in due fasi dei materiali: prima sono stati prodotti i masterbatch ad alta concentrazione di additivo e in seguito sono stati prodotti i film polimerici miscelando questi masterbatch alle matrici polimeriche (PP e PE).

Questa procedura ha portato alla formazione di film che presentavano diversi difetti, soprattutto per quanto riguarda gli additivi organici.

I film a base polipropilenica erano caratterizzati da una grande irregolarità superficiale, che ha compromesso la possibilità di analizzarne le proprietà meccaniche e barriera. Molti additivi hanno inoltre portato alla produzione di film caratterizzati dalla presenza di punti bianchi all'interno della matrice polimerica (trasparente), identificati come domini di additivo non adeguatamente miscelato.

Al fine di migliorare la dispersione sarebbe possibile pensare di utilizzare additivi di dimensioni nanometriche, incorrendo però in problemi e limitazioni legislative per quanto riguarda la lavorazione e l'utilizzo di queste sostanze a diretto contatto con prodotti alimentari.

Le analisi di permeabilità hanno evidenziato come, nonostante imperfezioni nei film prodotti, alcuni additivi (amido, carbonato di calcio e sorbitolo) abbiano portato effettivi miglioramenti alle proprietà barriera (fino al 30%) della matrice in cui sono stati aggiunti (PE).

Dai risultati di TGA e DSC si è visto come gli additivi utilizzati non abbiano influito sulle caratteristiche termiche della matrice, mentre si è assistito a un peggioramento delle proprietà meccaniche nei film risultati non omogenei, evidenziato da prove di resistenza meccanica eseguite direttamente su film sottili.

Studi successivi saranno volti all'ottimizzazione delle formulazioni (quantità di additivo e compatibilizzante), del processo pre-*compounding* (macinazione e miscelazione meccanica) e della produzione dei film (temperatura e condizioni di estrusione). Modifiche efficaci di questi parametri permetterebbero di ottenere film più omogenei e con una miglior dispersione dell'additivo, migliorando l'aspetto estetico, evitando il peggioramento delle proprietà meccaniche e, possibilmente, diminuendo ancora più la permeazione di ossigeno al loro interno.

Grazie ai risultati ottenuti è stato possibile individuare additivi a basso costo efficaci nel miglioramento delle proprietà barriera che, nello stesso tempo, non sono soggetti a particolari restrizioni legislative per quanto riguarda la loro lavorazione e il loro utilizzo nel campo alimentare.

Al fine di poter prevedere un effettivo utilizzo di questi prodotti nel mercato, occorrerà verificare quanto i materiali ottenuti migliorino la *shelf life* dei prodotti alimentari in essi contenuti e paragonarne il costo e le applicazioni con le soluzioni già presenti sul mercato.

È prevedibile anche uno sviluppo di miscele ternarie contenenti, oltre alla matrice polimerica, due additivi con azione sinergica e un opportuno compatibilizzante, al fine di ottenere materiali finiti molto più performanti e impermeabili ai gas.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1]. <https://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-global-packaging-to-2022>
- [2]. L. Piergiovanni, S. Limbo; “shelf Packaging – Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti”, cap. 15; Springer; 2010
- [3]. L. Piergiovanni, S. Limbo; “Food Packaging – Materiali, tecnologie e qualità degli alimenti”, cap. 17; Springer; 2010
- [4]. V. Siracusa; “Food packaging permeability behaviour: a report”; *International journal of polymer science*; 2012
- [5]. N. G. McCrum, C. P. Buckley, C. B. Bucknall; *Principles of polymer engineering*; Oxford science publications; 1998
- [6]. J. Lange et al.; “Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging – a review”; *Packaging technology and science*; 2003
- [7]. A. Ait-Kadi et al.; “High performance structured polymer barrier films obtained from compatibilized polypropylene/ethylene vinyl alcohol blends”; *Polymer engineering and science*; 2007
- [8]. J. H. Yeo et al.; “Rheological, morphological, mechanical and barrier properties of PP/EvOH blends”; *Advances in polymer technology*; 2001
- [9]. P. Maul; “Barrier enhancement using additives”; Pira international conference; 2005
- [10]. L. Vermeiren et al.; “Development in the active packaging of foods”; *Trends in food science & technology*; 1999
- [11]. R.N. Choi et al.; “Preparation and properties of polypropilene/clay nanocomposites for food packaging”; *Journal of food science*; 2011
- [12]. M. Šupová, G. S. Martynková; “Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review”; *Science of advanced materials*, 2010
- [13]. S. K. Swain, A. I. Isayev; “Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: rheology, structure and properties”; *Polymer*, 2007
- [14]. F. R. Costa et al.; “Layered double hydroxide based polymer nanocomposites”; *Advanced polymer science*; 2008
- [15]. Q. Wang et al.; “Polypropylene/layered double hydroxides nanocomposites”; *Journal of materials chemistry*; 2012
- [16]. M. Pannirselvam et al.; “Oxygen barrier property of polypropylene-polyether treated clay nanocomposite”; *Express polymer letters*; 2008
- [17]. J. I. Velasco et al.; “Polypropylene/Clay Nanocomposites: Combined Effects of Clay Treatment and Compatibilizer Polymers on the Structure and Properties”; *Journal of applied polymer science*; 2006

- [18]. F. Li et al.; “Tunable green oxygen barrier through layer-by-layer self-assembly of chitosan and cellulose nanocrystals”; *Elsevier*; 2013
- [19]. F. Amri et al.; “Mechanical, morphological and thermal properties of chitosan filled polypropylene composites: the effect of binary modifying agents”; *Elsevier*; 2013
- [20]. D. Bagheriasl et al.; “Properties of polypropylene and polypropylene/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blend/CNC nanocomposites”; *Elsevier*; 2005
- [21]. S. S. Nair et al.; “High performance green barriers based on nanocellulose”; *Sustainable chemical processes*; 2014
- [22]. L. Petersson, K. Oksman; “Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nanoreinforcement”; *Composite science and technology*, 2006
- [23]. V. Khoshkava; “Polypropylene (PP) nanocomposites incorporating nanocrystalline cellulose (NCC)”; Tesi di dottorato; università di Montreal, Canada; 2013
- [24]. Y. Habibi et al.; “Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly and applications”; *Chemical Reviews*, 2010
- [25]. A. Khan et al.; “Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films”; *Elsevier*; 2012
- [26]. M. Kurek et al.; “Barrier properties of chitosan coated polyethylene”; *Journal of membrane science*; 2012
- [27]. L. Qi et al.; “Preparation and antibacterial activity of chitosan nanoparticles”; *Carbohydrate research*; 2004
- [28]. V. Khoshkava, M. R. Kamal; “Effect of Cellulose Nanocrystals (CNC) Particle Morphology on Dispersion and Rheological and Mechanical Properties of PP/CNC Nanocomposites”; *Applied materials and interfaces*; 2014
- [29]. F. Li; “Development of nanomaterials for food packaging”; Tesi di dottorato; università di Milano, Italia; 2012
- [30]. N. R. Savadkar, S. T. Mhaske; “Synthesis of nano cellulose fibers and effects on thermoplastics starch based films”; *Elsevier*; 2012
- [31]. O. Vilpoux, L. Averoux; “Starch-based plastics”; *Technology, use and potentiality on Latin American starchy tubers*; cap.18
- [32]. A. M. Walker et al.; “Polyethylene/starch blends with enhanced oxygen barrier and mechanical properties: Effect of granule morphology damage by solid-state shear pulverization”; *Elsevier*; 2007
- [33]. A. Sorrentino et al.; “Potential perspective of bio-nanocomposites for food packaging applications”; *Trends in food science and technology*; 2007
- [34]. G. Rodionova et al.; “Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: improvement of barrier properties for packaging applications”; *Cellulose*; 2011
- [35]. S. Spoljaric et al.; “Polypropylene-microcrystalline cellulose composites with enhanced compatibility and properties”; *Elsevier*; 2009

- [36]. M. Avella et al.; "Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications"; *Food chemistry*; 2005
- [37]. R. Tessier et al.; "Development of novel melt-compounded starch-grafted polypropylene/polypropylene-grafted maleic anhydride/organoclay ternary hybrids"; *Express polymer letters*; 2012
- [38]. G. Laufer et al.; "Clay–Chitosan Nanobrick Walls: Completely Renewable Gas Barrier and Flame-Retardant Nanocoatings"; *Applied materials and interfaces*; 2012
- [39]. H. M. Hassanabadi et al.; "Polypropylene reinforced with nanocrystalline cellulose: Coupling agent optimization"; *Journal of applied polymer science*; 2015
- [40]. J. Qiu et al.; "Compatibilization of polypropylene/corn starch plasticized with diethanol amine"; *Advanced materials research*; 2013
- [41]. A. Niki; "Action of ascorbic acid as a scavenger of active and stable oxygen radicals"; *The american journal of clinical nutrition*; 1991
- [42]. A. L. Brody et al.; "The use of oxyfign scavengers and active packaging to reduce oxygen within internal package environments"; Technical report; 1995
- [43]. R. I. Dave, N. P. Shah; "Effectiveness of Ascorbic Acid as an Oxygen Scavenger in Improving Viability of Probiotic Bacteria in Yoghurts Made with Commercial Starter Cultures"; *Elsevier*; 1997
- [44]. R. Souza Cruz et al.; "Oxygen scavengers: An approach on food preservation"; Structure and function of food engineering; cap. 2; 2012
- [45]. Y. Cui et al.; "Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites"
- [46]. J. R. Potts et al.; "Graphene-based polymer nanocomposites"; *Elsevier*; 2011
- [47]. K. Kalaitzidou et al.; "Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets"; *Elsevier*, 2007
- [48]. K. Kalaitzidou et al.; "Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites"; *Composites*; 2007
- [49]. N. Li et al.; "Oscillatory shear-accelerated exfoliation of graphite in polypropylene melt during injection molding"; *Chinese journal of polymer science*; 2013
- [50]. K. Wakabayashi et al.; "Polypropylene-graphite nanocomposites made by solid-state shear pulverization: Effects of significantly exfoliated, unmodified graphite content on physical, mechanical and electrical properties"; *Elsevier*; 2010
- [51]. Y. Huang et al.; "Polypropylene/Graphene Oxide Nanocomposites Prepared by In Situ Ziegler-Natta Polymerization"; *Chemistry of materials*; 2010
- [52]. M. Avella et al.; "Nucleation activity of nanosized CaCO₃ on crystallization of isotactic polypropylene, in dependence of crystal modification, particle shape and coating"; *European polymer journal*; 2006
- [53]. M. Avella et al.; "iPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships"; *Macromol. Symp.*; 2006
- [54]. M. Avella et al.; "Innovative Packaging for Minimally Processed Fruits"; *Packaging technology and science*; 2007

- [55]. M. Y. A. Fuad et al.; “Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites – effects of processing techniques and maleated polypropylene compatibiliser”; *Express polymer letters*; 2010
- [56]. M. Avella et al.; “Polymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Applications”; *Bio-nanotechnology*; cap. 11; 2013
- [57]. S. H. Jeong et al.; “The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer/silver fibers”; *Journal of materials science*; 2005
- [58]. R. Kumar et al.; “Polyamide/Silver Antimicrobials: Effect of Filler Types on the Silver Ion Release”; 2005
- [59]. J. J. Wu et al.; “The synthesis of nano-silver/polypropylene plastics for antibacterial applications”; *Current applied physics*; 2012
- [60]. H. Palza et al.; “Antimicrobial polymer composites with copper micro- and nanoparticles: Effect of particle size and polymer matrix”; *Journal of bioactive and compatible polymers*; 2015
- [61]. K. Delgado et al.; “Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent”; *Letters in applied microbiology*; 2011
- [62]. J. Miltz, M. Perry; “Evaluation of the Performance of Iron-based Oxygen Scavengers, with Comments on their Optimal Applications”; *Packaging technology and science*; 2005
- [63]. M. A. Busolo, J. M. Lagaron; “Oxygen scavenging polyolefin nanocomposite films containing an iron modified kaolinite of interest in active food packaging applications”; *Innovative food science and emerging technologies*; 2012
- [64]. Q. He et al.; “Electromagnetic Field Absorbing Polypropylene Nanocomposites with Tuned Permittivity and Permeability by Nanoiron and Carbon Nanotubes”; *The journal of physical chemistry*; 2014
- [65]. V. N. Dougnac et al.; “Effect of particle diameter on the permeability of polypropylene/SiO₂ nanocomposites”; *Elsevier*; 2010
- [66]. X. Tan et al.; “Polypropylene/Silica Nanocomposites Prepared by In-Situ Melt Ultrasonication”; *Polymer composites*; 2009
- [67]. V. Vladimirov et al.; “Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties”; *Composites science and technology*; 2006
- [68]. P. Atayev, M. Oner; “Effect of incorporation of clay and zinc oxide nanoparticles on oxygen barrier properties of polypropylene sheet”; *Journal of plastic film and sheeting*; 2013
- [69]. C. Silvestre et al.; “Preparation and characterization of isotactic polypropylene/zinc oxide microcomposites with antibacterial activity”; *Polymer journal*; 2013
- [70]. P. J. P. Espitia et al.; “Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications”; *Food bioprocess technology*; 2012
- [71]. S. Pasupuleti et al.; “Toxicity of zinc oxide nanoparticles through oral route”; *Toxicology and industrial health*; 2012

- [72]. J. Liu et al.; "Migration and Characterization of Nano-zinc Oxide from Polypropylene Food Containers"; *American journal of food technology*; 2016
- [73]. N. Abbas Ali, F. T. Mohammed Noori; "Gas Barrier Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites Films"; *Chemistry and materials research*; 2014
- [74]. L. Wang, T. Sasaki; "Titanium Oxide Nanosheets: Graphene Analogues with Versatile Functionalities"; *Chemical reviews*; 2013
- [75]. N. Ployetchara et al.; "Blend of polypropylene/polylactic acid for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties"; *Energy procedia*; 2014
- [76]. H. Ebadi-Dehaghani et al.; "On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: A molecular dynamic simulation approach"; *Polymer testing*; 2015
- [77]. Z. M. Dang et al.; "Novel High-Dielectric-Permittivity Poly(vinylidene fluoride)/Polypropylene Blend Composites: The Influence of the Poly(vinylidene fluoride) Concentration and Compatibilizer"; *Journal of applied polymer science*; 2007
- [78]. K. Khanah Mokwena, J. Tang; "Ethylene vinyl alcohol: A review of barrier properties for packaging shelf stable foods"; *Critical reviews in food science and nutrition*; 2012
- [79]. E. Passaglia et al. "Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene) -b-styrene triblock copolymer (SEBS)"; *Elsevier*; 2000
- [80]. F. Berzin et al.; "Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion: Effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics"; *Journal of polymer engineering*; 2013

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio tutte le persone che mi hanno aiutato, anche inconsapevolmente, nella stesura di questa tesi e durante questi anni di sforzi, impegno e soddisfazioni.

Ringrazio la mia straordinaria famiglia, che non mi ha mai fatto mancare il suo appoggio e mi ha sempre sostenuto, festeggiando con me nei momenti migliori e strigliandomi quando rallentavo troppo il ritmo. Ciò che ho fatto finora è in gran parte merito (o colpa) vostro.

Ringrazio i miei nonni che mi hanno insegnato ad apprezzare la semplicità e l'etica del lavoro di cui vado tanto fiero.

Ringrazio Alberto, che mi ha sopportato durante questo periodo e mi ha aiutato in ogni passaggio di questo lavoro, trasmettendomi sicurezza e ottimismo durante ogni istante. Auguro il meglio a te e ai tuoi progetti e spero che le collaborazioni iniziate con questo progetto continuino e siano produttive. Keep going.

Ringrazio la Professoressa Salatelli che anche in un momento difficile ha dimostrato sempre instancabile impegno e un'enorme disponibilità, senza mai perdere il sorriso. Anche quando sono entrato nel suo ufficio in difficoltà e pervaso dal pessimismo, ne sono sempre uscito sicuro e orgoglioso di ciò che stavo facendo e per questo la ringrazio ancora di più.

Rinnovo il ringraziamento al Dott. Andrea Boccolari di Speedy Master s.r.l. per la disponibilità continua e l'aiuto che ci ha fornito e al Dott. Francesco Petrillo per aver messo a nostra disposizione la sua grande conoscenza pratica e aver reso leggere quelle ore frenetiche passate in azienda. Continua a insistere che ce la fai, tifo per te!

Rinnovo il ringraziamento anche alla Professoressa Siracusa per le prove condotte in tempi record, nonostante tutti gli imprevisti.

Ringrazio i membri dell'Élite, amici e colleghi, complici e critici, non avrei voluto dividere questi anni con nessun altro e senza di voi sarebbero stati sicuramente più faticosi e noiosi. E altri ne arriveranno in cui poter lottare insieme e sostenerci, in un modo o nell'altro.

Ultimi ma non per importanza, solo per lontananza dalla vita accademica, ringrazio tutti i miei amici. Mi avete sempre sollevato dallo stress di questi ultimi anni, e ci siete riusciti anche avendo a disposizione solo poche ore a settimana. Avete sopportato i miei racconti e mi avete sempre offerto un supporto efficace contro i problemi che mi si sono posti davanti.