

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

Preparazione e caratterizzazione di nuove
formulazioni a base di Poli(idrossialcanoati)
per lo sviluppo di materiali sostenibili

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Sola Riccardo

RELATORE

Prof. Celli Anna Maria

CORRELATORE

Dott. Carfagnini Alessandro

Dott.ssa Vannini Micaela

Abstract:

Il 40% della plastica in Europa viene utilizzata per l'imballaggio ed ha una vita media molto breve o addirittura trova applicazioni nel monouso. Per rispondere ai problemi di inquinamento che derivano dal non corretto smaltimento della plastica e applicando i principi dell'economia circolare per un pianeta "plastic waste free", si è cercato di preparare un materiale bio-based, biodegradabile e che presenti le caratteristiche adatte all'imballaggio. La scelta si è focalizzata sui poli(idrossialcanoati), poliesteri prodotti e accumulati dai batteri come riserva di energia e facilmente biodegradabili. L'impiego di questi materiali presenta, però, alcune criticità, quali le limitate proprietà meccaniche e l'elevata degradazione che si registra ad ogni ciclo termico eseguito, tale da renderne quasi impossibile il riciclo. La ricerca si è, quindi, concentrata sul tentativo di risolvere queste difficoltà, attraverso strategie che si basano sull'uso di opportuni stabilizzanti termici bio-based e/o adeguati additivi.

Scopo della tesi:

“La plastica è il materiale che la natura si è scordata di inventare” Paul John Flory

Già dai primi anni del 900, le scoperte scientifiche hanno portato alla luce le notevoli proprietà dei materiali polimerici, tali da renderli fondamentali per certe applicazioni e anche ottimi sostituti di materiali convenzionali come il legno, la ceramica e il vetro. Oggi si producono circa 420 milioni di tonnellate di materiali polimerici e, preso in considerazione lo sviluppo costante di questo mercato, si stima che nel 2050 la quantità prodotta salga a 1,2 miliardi di tonnellate. La maggior parte delle plastiche è prodotta sinteticamente partendo da petrolio e presenta alcune proprietà veramente interessanti, quali la leggerezza, la lavorabilità, il basso costo, la facilità di produzione, l'inerzia, la mancanza di reattività, la durevolezza nel tempo, a cui si accompagna la difficoltà a degradare e a decomporsi [1]. Proprio queste ultime caratteristiche, in particolare, creano problemi se si considera il fine vita delle plastiche, che tendono ad accumularsi sempre più, per esempio nei rifiuti urbani. In India si contano dall'1 al 4% di rifiuti plastici sulle 80000 tonnellate di RSU generati giornalmente, mentre negli Stati Uniti si arriva al 30% del volume dei rifiuti quotidiani. Di queste quantità solo un 10% viene riciclato in maniera efficace, mentre il resto si accumula nelle discariche, costituendo un notevole problema dal punto di vista dell'impatto ambientale. Per questo motivo, si sta diffondendo a livello di politici, industriali, utilizzatori e consumatori la consapevolezza dei vantaggi (ambientali ed economici) che si otterrebbero con la sostituzione, dove possibile, delle plastiche tradizionali con bioplastiche che siano compostabili negli impianti di compostaggio industriale. Di conseguenza, oggi si assiste ad un crescente interesse dell'industria della plastica verso i polimeri biodegradabili, in particolare per applicazioni nel settore degli imballaggi, dove spesso i prodotti finiti sono monouso: le direttive europee, inoltre, stanno spingendo esattamente verso questa transizione più “green” e sostenibile.

Il progetto europeo H2020 “Usable Packaging” si prefigge di sviluppare una “value chain” che, partendo dagli scarti di lavorazione dell'industria alimentare, produca, attraverso fermentazioni batteriche, bioplastiche compostabili, da utilizzare come

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

imballaggi, principalmente per il settore alimentare, che siano non solo biodegradabili e compostabili, ma anche riciclabili per produrre nuove bioplastiche. Questi materiali devono soddisfare determinati requisiti, in particolare devono avere le stesse proprietà dei materiali convenzionali di imballaggio. Dal momento che le bioplastiche spesso si caratterizzano per scarse prestazioni meccaniche, bassa stabilità termica ed alti costi, il progetto si prefigge di migliorarne le proprietà attraverso diverse strategie, tra cui la preparazione di miscele polimeriche e di bio-compositi, sfruttando anche l'impiego di opportuni additivi.

INDICE:

1. Introduzione.....	1
1.1 Matrice polimerica.....	1
1.2 Lignina.....	10
1.3 Luperox-101.....	17
2. Parte Sperimentale.....	24
2.1 Materiali utilizzati.....	24
2.2 Preparazione dei campioni.....	26
2.3 Caratterizzazioni.....	27
3. Risultati e discussioni.....	31
3.1 Miscele PHBV / mcl PHA.....	31
3.2 Miscele PHBV / mcl PHA / Luperox-101.....	39
3.3 Miscele PHBV / lignina.....	49
3.4 Miscele PHBV / lignina / Luperox-101.....	65
4. Conclusioni.....	74
Bibliografia.....	75
Ringraziamenti.....	77

1. INTRODUZIONE

1.1 Matrice polimerica

L'inquinamento da plastica è diventato uno dei problemi ambientali più urgenti da affrontare, sia per la sua gravità sia perché lungamente ignorato. Negli ultimi decenni la produzione e il consumo di oggetti in plastica è stato oggetto di una crescita esponenziale che ha prodotto fenomeni di inquinamento sulla terraferma e in mare, soprattutto in molti paesi dell'Asia e dell'Africa, dove i sistemi di raccolta dei rifiuti sono spesso inefficienti o inesistenti. Una caratteristica che accentua l'accumulo delle materie plastiche sul suolo, nei fiumi e nei mari è la grande stabilità chimica di questi materiali. Infatti, alcuni prodotti costruiti per essere impiegati solo pochi minuti come, ad esempio, le buste di plastica per la spesa, se dispersi nell'ambiente sono destinati a durare per centinaia di anni. Il problema che impensierisce maggiormente gli ambientalisti, però, è la plastica dispersa negli oceani, che raggiunge le 8 milioni di tonnellate ogni anno [2]. Gli oceani, infatti, sono contaminati da materiali leggeri come quelli plastici, che vengono facilmente trasportati dal vento e anche da corsi d'acqua come fiumi e torrenti. Una volta raggiunto il mare possono essere inghiottiti dai pesci ed entrare così nella nostra catena alimentare [3], diventando un serio problema anche per l'essere umano. Si è, quindi, ritenuto opportuno cercare di ridurre la plastica non biodegradabile, ricorrendo a valide alternative che richiedono però ancora diverse ottimizzazioni.

Innanzitutto, opzioni di fine vita delle plastiche sono il riutilizzo e il riciclo, che per alcuni polimeri, come il poli(etilene tereftalato) (PET), possono essere ripetuti molteplici volte senza danneggiare eccessivamente il materiale. La plastica riciclata, però, è attualmente più costosa rispetto alla plastica vergine, ragion per cui si sono disposti incentivi per le aziende che investono nelle tecnologie per il riciclo, così da azzerare il gap economico tra plastica vergine e plastica riciclata. Un'altra possibile opzione di fine vita consiste nella biodegradazione, cioè nella trasformazione del materiale plastico per opera di microorganismi fino alla produzione di anidride carbonica, acqua ed eventualmente metano, oppure dalla compostabilità, che consiste in un processo

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

industriale controllato di biodegradazione per opera di microorganismi, che porta alla formazione di un concime per i terreni, chiamato compost. Alla famiglia di plastiche biodegradabili e/o compostabili appartengono polimeri che hanno anche la caratteristica di derivare totalmente o in parte da fonti rinnovabili (bio-based). Un esempio di tali materiali sono i poliidrossialcanoati (PHA), polimeri sintetizzati dai batteri che, per la natura alifatica della catena polimerica, sono anche facilmente biodegradabili.

Poliidrossialcanoati

La presenza dei PHA nelle cellule venne descritta per la prima volta da Beijerinck nel 1888. Tuttavia, i PHA venivano considerati come “lipidi” fino al 1925 quando lo scienziato Lemoigne determinò che questo materiale sconosciuto prodotto da *Bacillus megaterium* era un omopoliestere di idrossiacido (poli(3-idrossibutirrato) o PHB). La comunità scientifica però, non si rese conto dell'esistenza di questo materiale poiché Lemoigne pubblicò i suoi risultati su riviste francesi poco diffuse e si riferì al materiale come ad un lipide insolubile in etere. Inoltre, a quel tempo, molti chimici organici rifiutavano di credere nell'esistenza di macromolecole come i polimeri. Nel 1923 Lemoigne riferì che l'acido prodotto dai batteri era il 3-idrossibutirrico e nel 1927 descrisse la procedura per ottenere il materiale dalla cellula, che caratterizzò come un polimero dell'acido stesso, ne determinò quindi la sua massa molecolare e, infine, la sua temperatura di fusione. Nello stesso periodo, a Zurigo, il chimico tedesco Hermann Staudinger dimostrò l'esistenza di molecole ad elevato peso molecolare che definì macromolecole, ricevendo nel 1953 il premio Nobel per la chimica. Non vi sono indicazioni che Staudinger fosse consapevole delle scoperte sui poliidrossialcanoati, ancora però considerati come lipidi, ma probabilmente il contesto storico fu tale da far sì che le scoperte di Lemoigne rimanessero all'oscuro per i successivi trent'anni, nonostante le molte pubblicazioni scientifiche. Dal 1923 al 1951 infatti, Lemoigne, assieme ai suoi collaboratori, elaborò un metodo per l'analisi quantitativa del PHB e scoprì che poteva essere prodotto da una grande varietà di batteri. Verso la fine degli anni Quaranta, Stainer e Wilkinson scoprirono e compresero a fondo il ruolo di questo polimero all'interno del metabolismo cellulare, contestualizzando le precedenti

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

scoperte di Lemoigne. I granuli di PHB presenti nei batteri, infatti, servivano come riserva intracellulare di cibo ed energia e venivano prodotti dalle cellule in risposta ad una limitazione di nutrienti nell'ambiente circostante. Fu quindi chiaro che per produrre PHB veniva attivato un meccanismo metabolico nel quale erano coinvolte le unità acetili del ciclo tricarbossilico; il PHB prodotto poteva poi essere riconvertito ad acido acetico grazie ad una serie di reazioni enzimatiche all'interno della cellula [4]. Nel 1958, Macrae e Wilkinson osservarono che la produzione e il consumo (se necessario) dell'omopolimero da parte del batterio *B. megaterium* era piuttosto rapido se il rapporto glucosio-azoto del substrato era elevato. Gli autori conclusero che il PHB fosse un materiale di riserva energetica e di nutrienti, prodotto da una grande varietà di batteri Gram negativi e suggerirono un suo possibile metodo di sintesi. Solamente nel 1973, Schlegel e Dawes riuscirono a isolare e caratterizzare gli enzimi specifici che catalizzano la sintesi dell'acido 3-idrossibutirrico, monomero del PHB. Per entrambi i batteri studiati, ovvero *Alcaligenes eutrophus* e *Azotobacter beijerinckii*, gli enzimi erano una chetotiolasi che catalizza la dimerizzazione del coenzima A ad acetoacetil-Coenzima A e una reduttasi che catalizza la riduzione di quest'ultimo per ottenere il 3-idrossibutiril-Coenzima A, molecola che poi viene polimerizzata a PHB da una sintasi. Inizialmente si pensava che il PHB fosse l'unico poliidrossialcanoato prodotto dai batteri fino a quando, nel 1974, Wallen e Rohwedder identificarono unità di 3-idrossivalerato e 3-idrossiesanoato all'interno di estratti di fanghi di depurazione attivati. Solo poco tempo dopo, grazie allo scienziato DeSmith, si scoprì che vi era la possibilità di preparare diversi PHA in base al substrato fornito ai batteri. Negli anni '70 l'interesse per questi polimeri crebbe, producendo due effetti: si trovarono molti microrganismi capaci di produrli come precedentemente descritto e questi materiali vennero caratterizzati in maniera molto più specifica. La scoperta della relazione tra la biosintesi del PHB e l'ambiente extracellulare permise di definire le condizioni che favoriscono il suo accumulo, ottimizzando quindi il suo processo di sintesi. Dal punto di vista pratico, l'identificazione di unità di HA diverse dal 3HB e soprattutto la possibilità di produrre copolimeri, rivelò un modo per prevedere applicazioni pratiche di questi polimeri, mitigando il problema principale della fragilità del PHB. Nel 1982, l'Imperial Chemical Industries Ltd. (ICI) in Inghilterra iniziò a produrre un polimero termoplastico totalmente biodegradabile e che poteva essere fuso e processato per ottenere film e fibre. La tecnologia consisteva in un processo di fermentazione su larga

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

scala, che portava alla produzione del polimero all'interno delle cellule batteriche che, alla fine del processo, ne contenevano fino al 90%. Il batterio impiegato nel processo era *Alcaligenes eutrophus*, da allora rinominato *Ralstonia eutropha* (e più recentemente cambiato di nuovo in *Wautersia eutropha*) e il poliestere prodotto commercializzato con il nome 'Biopol', era un copoliestere contenente unità disposte in modo casuale di [R]-3-idrossibutirrato (HB), e [R]-3-idrossivalerato (HV). Il rapido sviluppo della biologia molecolare, a partire dalla fine degli anni '70, portò a un'indagine sulla clonazione e caratterizzazione dei geni coinvolti nella biosintesi dei PHA. Alla fine degli anni '80, i geni che codificano per gli enzimi coinvolti nella sintesi di PHA furono clonati da *Ralstonia eutropha* e dimostrarono di essere funzionalmente attivi in *Escherichia coli*. Così, ciò che è stato identificato all'inizio del ventesimo secolo come un'inclusione batterica sudanofila sta ora apparentemente andando verso una fase di sviluppo più avanzata, cioè verso l'ingegneria proteica. Questo sviluppo potrebbe portare in un prossimo futuro a una produzione efficace di PHAs con un elevato potenziale per applicazioni eco-friendly.

Caratteristiche generali

I poliidrossialcanoati (PHA) sono poliesteri termoplastici sintetizzati da vari generi di batteri (*Bacillus*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, ecc...) attraverso la fermentazione di zuccheri o lipidi. Questi materiali sono biodegradabili e sono usati nella produzione di bioplastiche. Sono macromolecole alifatiche, che, in particolari condizioni di coltura, quale l'assenza di determinati nutrienti come azoto, fosforo e zolfo, vengono accumulate dai batteri come fonte carboniosa di riserva, sotto forma di granuli, i quali possono raggiungere elevate concentrazioni, fino al 90% del peso secco della massa batterica [5]. La composizione dei poliidrossialcanoati è molto varia e dipende dal tipo di batteri da cui sono sintetizzati e dalla matrice di coltura.

Tipologie di poliidrossialcanoati esistenti

La formula di struttura generale per i PHA è riportata in Figura 1 [6]:

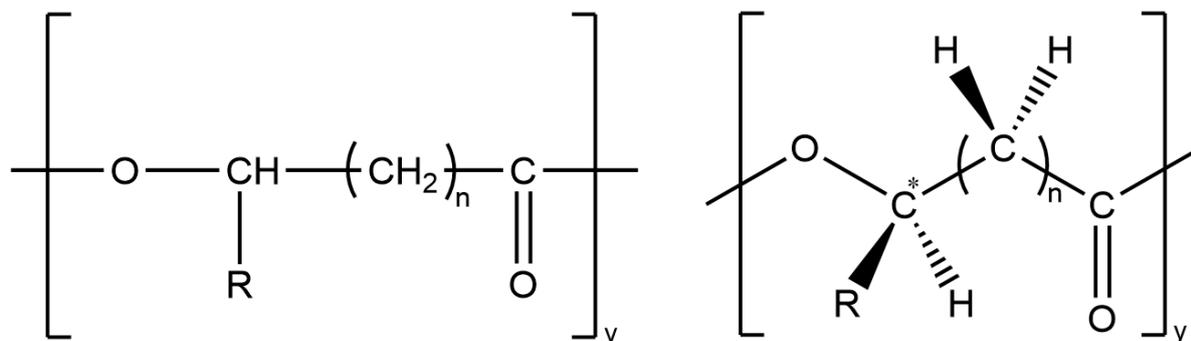


Figura 1: Formula di struttura generale dei PHA

dove n è il numero dei gruppi CH_2 , y è il numero delle unità ripetitive che può variare da 100 a 30.000, e R è la catena laterale.

n	R	Atomi di carbonio	Polimero	Sigla
1	-H	3	poli (3-idrossipropionato)	P3HP
1	-CH ₃	4	poli (3-idrossibutirrato)	P3HB
1	-CH ₂ CH ₃	5	poli (3-idrossivalerato)	P3HV
1	-(CH ₂) ₂ CH ₃	6	poli (3-idrossiesanoato)	P3HHex
1	-(CH ₂) ₄ CH ₃	8	poli (3-idrossiottanoato)	P3HO
1	-(CH ₂) ₆ CH ₃	10	poli (3-idrossidecanoato)	P3HD
1	-(CH ₂) ₈ CH ₃	12	poli (3-idrossidodecanoato)	P3HDD

Tabella 1: Denominazione dei PHA in base alla catena laterale R

Come illustrato in Tabella 1, il gruppo R è un gruppo alchilico con un numero di atomi di carbonio che va da 1 a 18, può essere ramificato o lineare e contenere sostituenti di vario tipo.

I poliidrossialcanoati vengono classificati in base alla lunghezza della catena alchilica laterale che presentano nella loro struttura molecolare (Figura 2). Esistono 3 tipologie, i *short chain length* (scl) con catene alifatiche costituite in totale da 3 a 5 atomi di carbonio, i *medium chain length* (mcl) con catene alifatiche da 6 a 14 carboni e i *long chain length* (lcl) ottenuti da acidi grassi con catene alifatiche che contengono più di 14 carboni [7]. Le prime due classi però sono le più comuni.

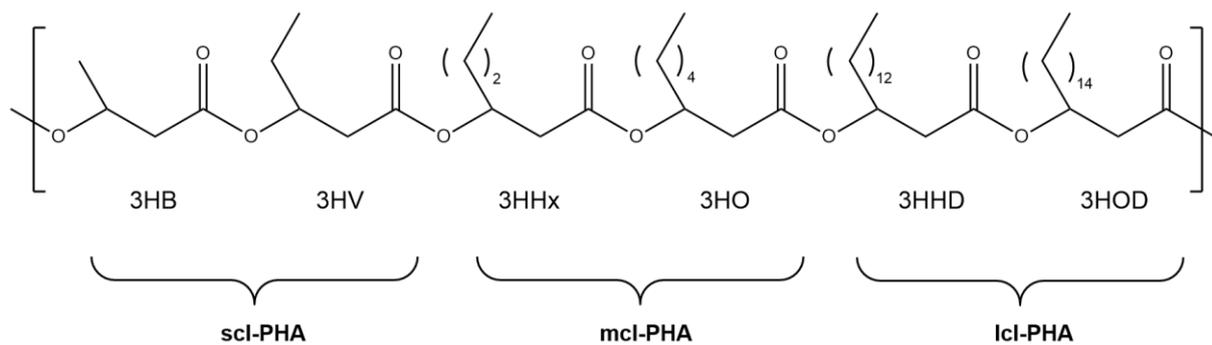


Figura 2: Struttura di alcuni poliidrossialcanoati scl, mcl e lcl

Struttura chimica

La struttura chimica dei poliidrossialcanoati è determinata da un enzima presente all'interno dei batteri, chiamato PHA sintasi (PHA-C). Di questo enzima, esistono quattro classi: le classi I, III e IV preferiscono sintetizzare gli scl-PHA, la classe II preferisce sintetizzare i mcl-PHA [8]. Esistono però alcune eccezioni, poiché si è visto che alcune PHA-C della classe I possono produrre copolimeri PHA con bassa percentuale di mcl. Visto che un aumento di catene alchiliche di media lunghezza impartisce al copolimero una minore rigidità e una migliore flessibilità, si è cercato di isolare l'enzima PHA-C da nuovi ceppi batterici o migliorare le sintasi già esistenti per raggiungere lo scopo. Nello specifico, dal 2001, la ricerca si è concentrata sulla PHA-C di classe I del batterio *Cupravidius necator* (PHA-C_{Cn}) per aumentare la quantità di monomeri mcl all'interno dei PHA. I tentativi di ingegnerizzazione di questa sintasi però, non hanno portato a miglioramenti per quanto concerne la percentuale di mcl nel

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

copolimero, ma si è visto che utilizzando una PHA-C di un altro batterio (*Rhodococcus aetherivorans*) all'interno del *Cupravidius necator* ricombinante si ottenevano i risultati sperati [9]. L'enzima che ha riscosso il maggior successo nella produzione dei copolimeri scl-mcl-PHA è la PHA-C_{Ac} che deriva dal batterio *Aeromonas caviae*. Questo enzima mutante è stato utilizzato per la produzione industriale del Poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossiesanoato) (PHBH) dall'azienda giapponese KANEKA. Si è inoltre studiata una strategia per aumentare la specificità in vitro dell'enzima del batterio *Pseudomonas* PHA-C_{Ps}. Questa sintasi, infatti, ha la caratteristica di produrre un copolimero più ricco in mcl e una sua ingegnerizzazione ha portato ad un aumento della percentuale di scl nel copolimero [10].

Sintesi batterica:

Il meccanismo di sintesi batterica dei poliidrossialcanoati non è univoco per ogni batterio. Esistono tre meccanismi differenti di sintesi conosciuti: due di essi convergono nell'intermedio (*R*)-3-idrossiacil-CoA mentre il più comune (mostrato in Figura 3) arriva al monomero (*R*)-3-idrossibutirril-CoA [11]. Secondo quest'ultimo, il primo step della biosintesi del PHB (nel batterio *Ralstonia eutropha*) consiste nella conversione di una fonte di carbonio ad acetato. Successivamente, si ha la formazione di un legame tioestere tra l'acetato neoformato e un enzima cofattore chiamato coenzima A (CoA). Questo enzima è conosciuto nelle biosintesi come agente trasportatore di gruppi acilici ed è presente come acetil-CoA all'interno di tutti i batteri che sintetizzano i PHA. In seguito, si ha una reazione di condensazione reversibile tra due molecole di acetil-CoA, catalizzata da una 3-chetotiolasi, a formare un acetoacetil-CoA che viene ridotto in maniera stereoselettiva a (*R*)-3-idrossibutirril-CoA grazie a una specifica reductasi NADPH-dipendente. Nell'ultimo step, i monomeri (*R*)-3-idrossibutirril-CoA vengono polimerizzati mantenendo il centro stereochimico da una PHB sintasi, producendo PHB e CoA come coprodotto [4].

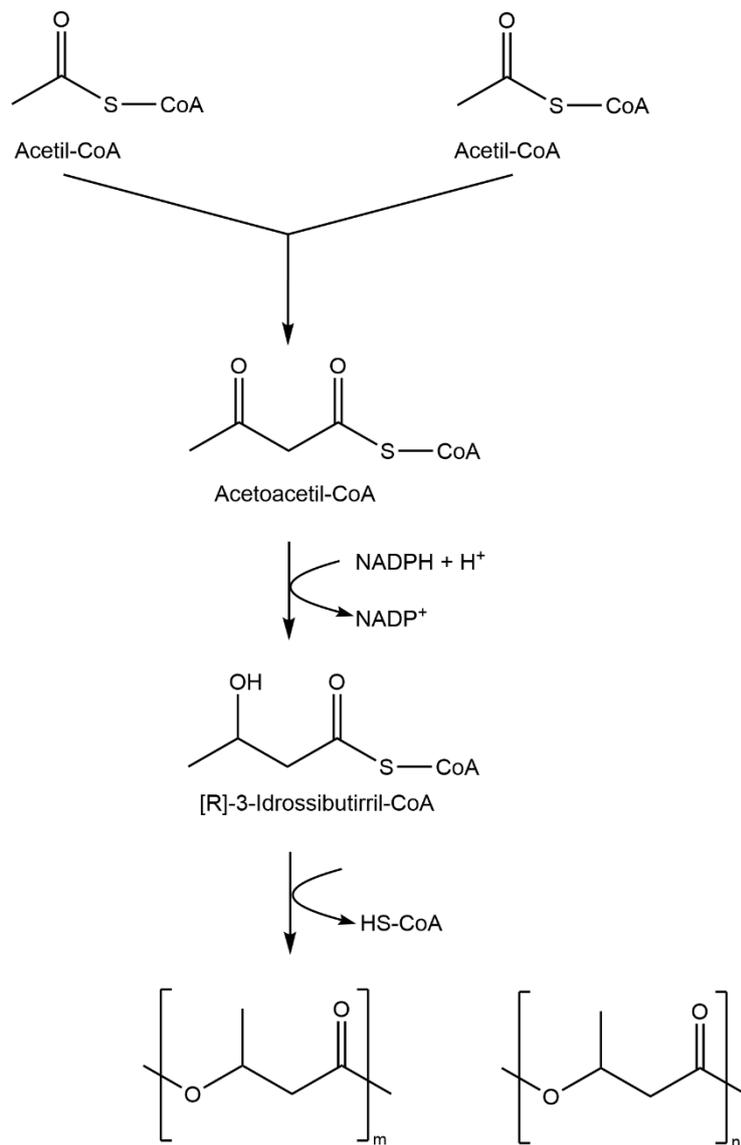


Figura 3: Meccanismo di sintesi biologica dei PHA

Attuali applicazioni industriali:

Il poli(3-idrossibutirrato) (PHB) è un materiale plastico duro e fragile, con buona tenacità e rigidità, che può essere reso più duttile mediante l'aggiunta di plastificanti, adattando quindi, le sue proprietà meccaniche. Le applicazioni dei PHA sono quindi varie, come materiale di rivestimento e nei componenti in bioplastica, nelle pellicole di imballaggio. Questi formulati possiedono buone proprietà meccaniche e sono facilmente stampabili in varie forme per bottiglie, inchiostri, sigillanti, imballaggi per

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

beni di consumo, pellicole alimentari e fogli agricoli. Grazie alla loro biocompatibilità, i PHA possono essere utilizzati in dispositivi per la terapia minimamente invasiva, microparticelle nella somministrazione di farmaci, per valvole cardiache e suture chirurgiche, in medicina rigenerativa, pelle artificiale, ingegneria tissutale come impalcature per tendini e ossa fratturate, ricostruzione artificiale di organi, in matrici per la riparazione nervosa come supporto della crescita. La Food and Drug Administration (FDA) ha recentemente dato la sua approvazione per il poli(4-idrossibutirrato) (P4HB) per scopi terapeutici [12]; pertanto, le applicazioni dei PHA in campo medicale sono destinate a crescere nel prossimo futuro.

Produzione industriale

Per la produzione dei PHA vi sono elevati costi dovuti al prezzo della materia prima che ne comporta il 50% del totale [12]. Vanno considerati inoltre i costi del biofermentatore, del personale addetto ai lavori, i costi per l'estrazione del materiale dai batteri e quelli per la sua successiva purificazione. Se si vogliono produrre prodotti per applicazioni mediche, con elevato valore aggiunto, si ha un ammortamento notevole delle spese di produzione mentre se si intende produrre materiale per packaging con basso valore aggiunto, l'influenza del prezzo di produzione sarà maggiore. Anche la materia prima utilizzata come fonte di carbonio per i batteri è di notevole importanza per quanto riguarda i costi. Per ottenere PHA di buona/ottima qualità è necessario utilizzare substrati puri durante la fermentazione batterica, come per esempio carboidrati, oli vegetali, glicerolo, melassa di canna da zucchero. Con l'obiettivo di evitare la competizione per le materie prime tra l'uso alimentare e l'impiego come fonte nutritiva dei batteri per la produzione di PHA, sono stati sviluppati metodi per utilizzare come fonte di carbonio gli scarti dell'industria agroalimentare, grassi animali e rifiuti domestici organici, utilizzando ceppi batterici geneticamente modificati. Il progetto europeo Usable Packaging si occupa proprio di questo, ovvero creare una nuova catena del valore circolare in cui i suddetti scarti vengono trasformati in biopolimeri da utilizzare per la produzione di prodotti finali con un maggior valore aggiunto.

1.2 Lignina

La necessità di aumentare la stabilità termica dei PHA, oggetto di questa tesi, ci ha spinto a ricercare sostanze naturali che potessero soddisfare questa richiesta senza intaccare la biodegradabilità della matrice di partenza. Vista la sua struttura polifenolica, la lignina ha buone proprietà antiossidanti e stabilizzanti, di conseguenza si presenta come un ottimo candidato per questo scopo.

La lignina è uno dei tre componenti principali della biomassa lignocellulosica, assieme alla cellulosa e all'emicellulosa. Lo stretto connubio con le altre due componenti dà luogo ai composti lignocellulosici che costituiscono la sostanza organica più abbondante nell'ambiente terrestre. In seguito alla maggiore consapevolezza dell'impatto umano sull'ambiente, molti ricercatori stanno cercando di sviluppare tecnologie praticabili nello sviluppo e valorizzazione delle risorse rinnovabili/sostenibili per la produzione di chemicals o energia. Tutto ciò ha contribuito all'aumento dell'uso della biomassa, compresa la lignocellulosa, che è composta principalmente da cellulosa ed emicellulosa (polimero saccaridico) e lignina (molecola polifenolica). Durante l'ultimo decennio, la lignina si è dimostrata un'eccellente materia prima rinnovabile per le sue caratteristiche antiossidanti e rinforzo di polimeri e prodotti chimici. Tra le biomasse, la lignina è il secondo polimero più abbondante dopo la cellulosa e rappresenta circa il 30% del carbonio organico contenuto nel tessuto vegetale [13]. Come agglomerato con le fibre di cellulosa, essa fornisce forza allo stelo e al tronco delle piante e quindi permette la fotosintesi molto al di sopra del livello del suolo. Grazie alla presenza al suo interno di sostanze fenoliche e alifatiche protegge i carboidrati dall'attacco di microrganismi e insetti. Inoltre, partecipa a una rete di processi attraverso i quali l'organismo conserva, recupera e riutilizza atomi altamente significativi e piccole molecole essenziali per il funzionamento del citoplasma. Per l'uomo è molto utile come materiale strutturale, come componente del legno che deve essere rimosso per fare la carta e come potenziale materia prima fenolica di crescente importanza, visto l'esaurimento delle risorse disponibili di petrolio e combustibile. Annualmente sono estratte in tutto il mondo circa 50 milioni di tonnellate di lignina, di cui circa l'1% viene attualmente commercializzato mentre il resto viene

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

termovalorizzata all'interno di caldaie a recupero energetico. Questo metodo però comporta la produzione di inquinanti organici come diossani, particolato, idrocarburi aromatici ossigenati e idrocarburi policiclici aromatici che devono essere abbattuti per non contaminare l'ambiente circostante. I motivi che spingono la ricerca sui prodotti a base di lignina risiedono essenzialmente nella sua vasta disponibilità in tutto il mondo e nel fatto che sia un sottoprodotto dei processi di produzione chimica della cellulosa e della pasta di legno. La lignina è anche utilizzata come sostanza sostitutiva per materiali e prodotti chimici di valore inferiore, come resine, polveri, additivi, leganti e disperdenti.

Scoperta della lignina

Nel 1838, trent'anni dopo il primo processo industriale di produzione della carta, il chimico francese Anselme Payen (1795-1871) trattando legno con idrossido di sodio (NaOH) e acido nitrico (HNO₃) trovò due prodotti diversi: il primo composto fu chiamato "cellulosa", materiale che per le sue caratteristiche era facilmente ossidabile, mentre il secondo composto contenente più carbonio era considerato come una sostanza incrostante. Più tardi, nel 1865 lo scienziato tedesco Franz Eilhard Schulze nominò questa sostanza "lignum" (che in latino significa "legno"). La natura e la struttura chimica della lignina erano un mistero e rimasero poco chiare per un lungo periodo di tempo. Quasi un secolo dopo, nel 1961, il chimico Karl Freundberg propose una struttura con 15 unità di base, mentre quattro anni dopo i ricercatori Kaj G. Forss e K. E. Fremer proposero a loro volta una struttura costituita dal ripetersi di unità formate da 16 guaiacilpropilbenzene e 2-idrossifenilpropano [14]. Tra il 1975 e il 1989, gli studi continuarono a confermare le ipotesi sulle strutture proposte della lignina. La comprensione dei meccanismi di delignificazione e sbiancamento migliorò, in seguito ad un'ampia ricerca, che identificò l'antrachinone come ottimo catalizzatore per il *pulping*. Si notava infatti che utilizzando composti aromatici ossigenati, la resa in lignina nei processi che utilizzavano soda era maggiore. A seguito di ciò, i regolamenti EPA diminuirono l'uso dei derivati del cloro a favore di specie contenenti ossigeno, anche intrinsecamente meno tossiche. Il mercato delle lignine industriali ha cominciato ad espandersi, così come gli sforzi di ricerca diretti a trovare nuovi utilizzi, come

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

l'utilizzo dei lignosolfonati di ammonio essiccati per la pellettizzazione dei mangimi. Nel 1990 la Aldrich Chemical Company ha iniziato a mettere in vendita alcune preparazioni di lignina, tra cui la organosolv. Successivamente, sono stati fatti ulteriori progressi nello studio della biosintesi della lignina e dei lignani. Si osservò che l'alcol coniferilico forma legami stereoselettivi con le altre molecole presenti e questa scoperta suggerì che la formazione della lignina potrebbe non essere un processo casuale, ma ordinato. Si è testata anche la manipolazione genetica di enzimi presenti all'interno del *Populus Tremuloides* ottenendo come risultato un aumento sostanziale del contenuto di cellulosa e una diminuzione significativa del contenuto di lignina. Questo risultato ha portato alla conclusione che si sono identificati tutti gli enzimi presenti nelle piante che sono coinvolti nella biosintesi della lignina. Nel 1996 si scoprì che in determinate piante la lignina mostrava la presenza di un anello ad otto atomi di carbonio come intermonomero. Forss e Fremer nel 1998 sottolinearono che la lignina è un materiale eterogeneo composto da glicolignina e una certa quantità di emilignine di basso peso molecolare e genericamente diverse tra di loro. Secondo questo punto di vista, non è possibile descrivere adeguatamente la lignina e le diverse specie molecolari di emilignina con formule strutturali specifiche. Una procedura utile per la descrizione della sua struttura diventa quindi la geometria frattale, costituita da complicati calcoli matematici. Successivamente, la tecnologia e le applicazioni della lignina industriale sono progredite fino al suo utilizzo in medicina come precursore di antibiotici (grazie ai gruppi fenolici e carbossilici nella struttura) nella produzione dei materiali polimerici come copolimero o filler e in molti altri settori.

Struttura chimica

La lignina è composta da una struttura polimerica di unità fenilpropaniche. È un polimero la cui molecola, molto complessa e a struttura tridimensionale, è ottenuta dall'unione di differenti acidi e alcoli fenilpropilici. La spina dorsale della lignina consiste principalmente in tre diversi tipi di "monolignoli" (Figura 4) che sono anche chiamati unità fenilpropano (C6-C3). Queste unità sono precursori alcolici aromatici denominati come alcoli sinapilici, coniferilici e p-cumarilici, che contengono guaiacile (G), siringile (S) e p-idrossifenile (H) [15]. La composizione e il contenuto di lignina dipendono

dall'ambiente e dalle specie vegetali. "S" e "G" sono le subunità principali; le subunità minori "H" sono presenti nella lignina del legno duro, mentre le subunità "G" sono principalmente presenti nella lignina del legno dolce. L'accoppiamento casuale di queste subunità origina una struttura tridimensionale, polimerica e amorfa. La presenza di vari gruppi funzionali nella struttura della lignina può giocare un ruolo importante nella sua modifica chimica e può estendere il campo di impiego della lignina come materia prima nella formazione di prodotti chimici a valore aggiunto.

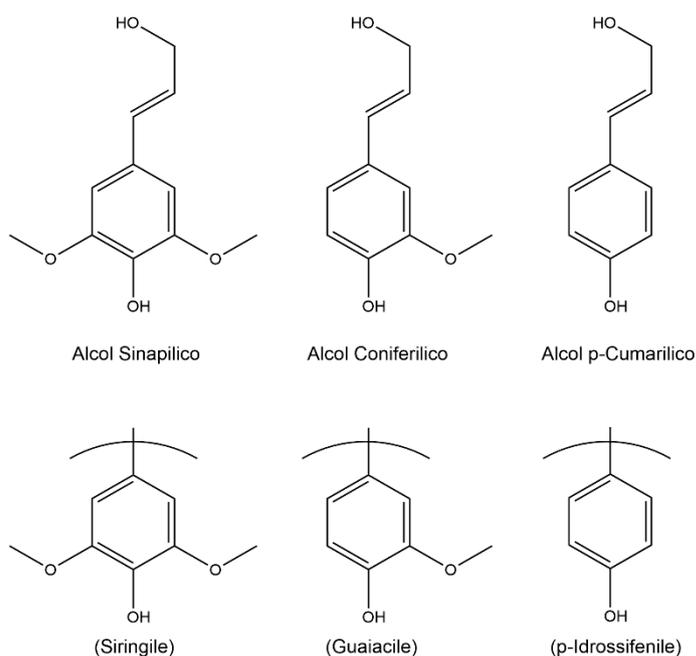


Figura 4: Struttura chimica dei tre monolignoli principali, come tali e come sostituenti, che costituiscono la lignina

Le unità fenilpropano (C₆-C₃) sono interconnesse attraverso legami 5-5, difenil etere 4-O-5, etere β-O-4, fenilcumarano β-5, pinoresinolo β-β e difenil metano β-1 (Figura 5) [15].

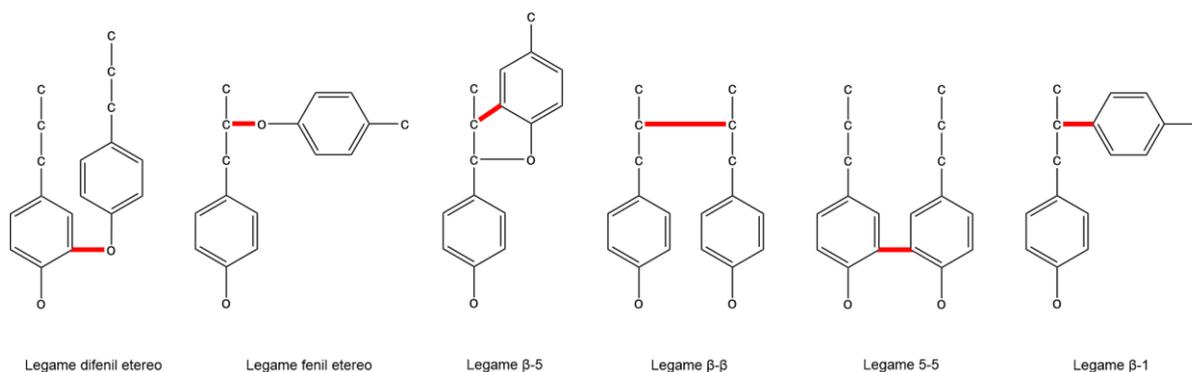


Figura 5: Legami intermolecolari presenti all'interno della lignina

Tipi di lignina esistenti

Le diverse tecniche di separazione della lignina dalla biomassa lignocellulosica generano un prodotto che presenta struttura, massa molecolare e proprietà chimico-fisiche differenti. Pertanto, le caratteristiche della lignina dipendono sia dalla materia prima di origine (legno tenero, legno duro o erbe) che dal metodo di estrazione. La lignina si ottiene principalmente come prodotto secondario dei processi per la produzione della carta, in particolare: il processo Kraft, Sulfite, Soda pulping, Organosolv [16].

- **Lignina Kraft (Processo Kraft)**

La lignina Kraft si ottiene per trattamento del materiale lignocellulosico con reagenti fortemente basici, tra cui idrossido di sodio (NaOH) e solfito di sodio (Na₂S) che vengono utilizzati a temperature tra 140-170°C. Questo processo di delignificazione porta all'ottenimento di un liquido nero che contiene, assieme alla lignina parzialmente degradata, composti inorganici ossidati e altri materiali organici che provengono dalla biomassa lignocellulosica. Un successivo trattamento con acidi forti permette di separare dalla miscela di reazione una lignina fortemente condensata con legami eteri, covalenti C-C e diverse impurità dovute ai reagenti utilizzati, tra cui la presenza di zolfo nella struttura. Il trattamento iniziale con i reagenti alcalini genera chinoni e catecoli ma anche

gruppi carbossilici dovuti principalmente alle condizioni fortemente ossidative dell'ambiente di reazione. (questo processo di produzione di polpa di cellulosa è in costante aumento, di conseguenza la quantità di lignina prodotta con queste caratteristiche è tale da essere probabilmente il tipo più presente in commercio).

- **Lignosolfonati**

I lignosolfonati sono sostanze organiche derivanti dalla lignina, ottenute dal processo di disgregazione della biomassa lignocellulosica con l'utilizzo di solfiti e metalli alcalino terrosi. La maggior parte della delignificazione comporta la scissione acida dei legami eterei, che collegano molti dei costituenti della lignina. I carbocationi elettrofili prodotti durante la scissione eterea reagiscono con gli ioni bisolfito (HSO_3^-) per dare solfonati (Figura 6).

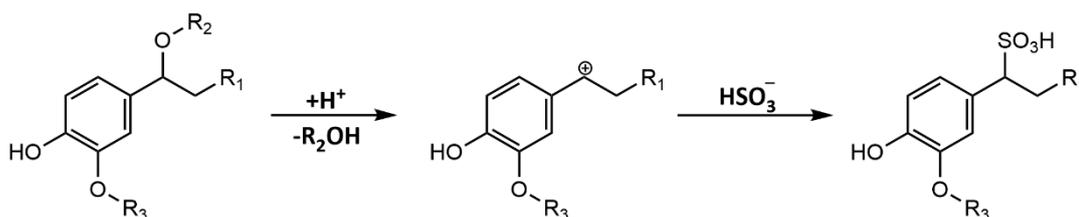


Figura 6: Reazione di formazione dei lignosolfonati

- **Lignina alcalina**

Questo tipo di lignina si ottiene da un processo molto simile al processo Kraft, con la sola differenza che non utilizza il solfuro di sodio per disgregare la biomassa lignocellulosica ma solamente l'idrossido di sodio. Ciò comporta che il prodotto finale non contenga zolfo ma genera una resa finale minore. Di conseguenza processi di questo tipo sono poco frequenti e si preferisce

ottenere questo tipo di lignina da trattamenti chimici su lignine derivanti da altri processi.

- **Lignina Organosolv**

La lignina Organosolv si ottiene attraverso estrazioni con solventi organici della materia lignocellulosica. La disgregazione avviene a temperature comprese tra 140 e 220°C e comporta la scissione idrolitica dei legami α -aril-etero in frammenti che sono solubili nel sistema solvente. Rispetto agli altri processi, la lignina che si ottiene presenta una elevata purezza e buona reattività chimica, fornendo un valore aggiunto ad una linea di produzione considerata come scarto. Dato che la lignina che si ottiene è molto solubile nei solventi organici, il suo recupero avviene per precipitazione mediante aggiustamento delle condizioni operative, tra cui pH, temperatura o concentrazione. I solventi utilizzati invece, sono facilmente recuperabili e riciclabili per distillazione, minimizzando la produzione di scarti. Un effetto indesiderato di questo processo è la diminuzione dei pesi molecolari della lignina trattata con solventi, che può andare dal 36 al 56% rispetto al materiale puro di partenza.

- **Lignina dealcalina**

Si tratta di un particolare tipo di lignina che si ottiene dal trattamento dei lignosolfonati. Inizialmente si esegue una parziale desolfonazione, ossidazione e idrolisi per trattamento con soluzioni acquose di acidi forti, seguite da alcuni lavaggi con acqua e filtrazione con essiccamento del prodotto ottenuto. Le proprietà che si riscontrano sono una bassa solubilità in acqua e un aumento di gruppi carbossilici nella struttura molecolare. Un trattamento successivo di correzione del pH verso valori compresi tra 8-10, porta all'ottenimento della lignina alcalina, che per le cariche anioniche presenti nella struttura la rende più solubile in acqua.

1.3 Luperox-101

Il Luperox-101 (2,5-Bis(*terz*-butilperossi)-2,5-dimetillesano) è un perossido organico dialchilico utilizzato come agente reticolante per gomme naturali, sintetiche o poliolefine e come iniziatore radicalico per la polimerizzazione di resine poliestere insature, vinilestere e acriliche nell'intervallo di temperatura tra 100-140°C. Può essere utilizzato anche per aumentare la viscosità di una matrice polimerica agendo da estensore di catena, con un tempo di dimezzamento di 1 minuto (alla temperatura di 180°C). Grazie alla sua struttura totalmente alifatica, esso risulta particolarmente adatto alla modifica dei polimeri biodegradabili, poiché la sua presenza non dovrebbe interferire in alcun modo con i processi di biodegradazione.

Perossidi organici

I perossidi organici sono sostanze caratterizzate dalla presenza del legame perossidico -O-O- e hanno formula generale R-O-O-R' dove R e R' cambiano a seconda del tipo di perossido [17].

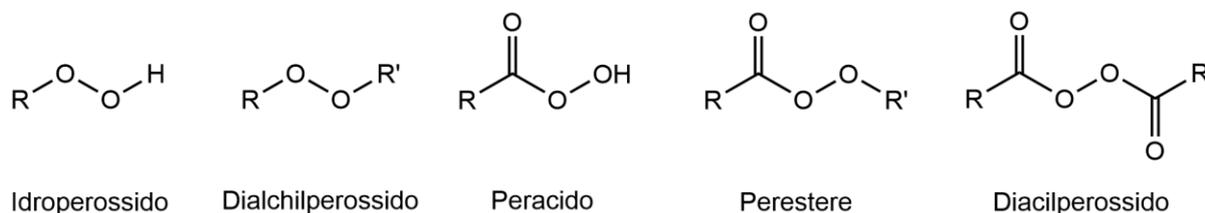


Figura 7: Formula di struttura delle tipologie di perossidi esistenti

Poiché l'energia di dissociazione del legame ossigeno-ossigeno è più bassa rispetto a quelle degli altri legami, i perossidi organici danno luogo a reazioni di decomposizione generando radicali liberi. Queste reazioni avvengono anche a temperatura ambiente per effetto del calore, di sfregamento, di urti o di contatto con impurezze come acidi, composti dei metalli pesanti e ammine. Di conseguenza, per scegliere i perossidi organici più idonei è necessario conoscerne le proprietà, fornite da alcuni valori caratteristici come il contenuto di ossigeno attivo e il tempo di dimezzamento. Si tratta

di materiali da maneggiare con cautela visto che la loro decomposizione può provocare uno sviluppo di vapori o di gas infiammabili o nocivi [18].

Perossidi dialchilici

I perossidi dialchilici o dialchilperossidi sono molecole organiche dalla struttura generale R-O-O-R, impiegati principalmente come iniziatori nelle sintesi polimeriche. Queste sostanze, infatti, se scaldate ad alta temperatura, si decompongono generando radicali alcossi che interagiscono con le catene polimeriche aumentandone la reattività. Tra tutti, i più utilizzati sono i perossidi dicumilici e di-t-butilici, fonti rispettivamente di radicali cumilossi e t-butossi. La sintesi più comune di queste molecole parte da un solfato alchilico che viene messo a contatto con acqua ossigenata in ambiente basico:



La chimica dei perossidi dialchilici terziari non è generalmente complicata da meccanismi di decomposizione indotti o ionici. Tuttavia, i perossidi dialchilici primari e secondari possono degradarsi attraverso una varietà di meccanismi di decomposizione differenti per cui sono raramente utilizzati.

Processo di reticolazione

Ci sono diversi fattori che possono influenzare il processo di reticolazione di un polimero:

- Le catene polimeriche più corte e a basso peso molecolare hanno statisticamente meno possibilità di reticolare con altre catene;
- Gli agenti reticolanti non hanno effetto all'interno delle regioni cristalline di un polimero;

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- Poiché la reticolazione promuove un meccanismo di degradazione del polimero, i processi efficaci devono sopprimere la degradazione ossidativa indesiderata del polimero (mantenendo l'ossigeno fuori dal polimero e dal processo);
- I polimeri meno ramificati o con gruppi metilici (come il PP) tendono ad essere più suscettibili alla degradazione da scissione indesiderata della catena (rottura), piuttosto che subire la reticolazione;
- La presenza di stabilizzanti nella matrice polimerica (come antiossidanti primari) può sopprimere il meccanismo di reticolazione desiderato.

L'applicazione della giusta temperatura operativa e del corretto tempo di contatto sono i parametri chiave che direzionano la reazione verso una degradazione o una reticolazione del materiale trattato.

Reattività

La reattività dei radicali perossidici dipende non solo dalla loro struttura ma anche dalla loro dimensione. I radicali metilici secondari sono più piccoli, e quindi meno ostacolati stericamente rispetto ai radicali t-butossici. L'influenza della struttura invece è dovuta al fatto che più il radicale che si forma è stabile e meno tende a reagire. Anelli aromatici, gruppi elettron-attrattori e strutture coniugate stabilizzano il radicale per effetto induttivo o mesomerico, delocalizzando la carica elettronica nel sistema. Un parametro che aiuta a identificare la stabilità di un radicale è il tempo di dimezzamento (o emivita), che rappresenta il tempo dopo il quale si ha una perdita della metà del contenuto di ossigeno attivo del perossido, ad una specifica temperatura. Minore è il valore di questo parametro, a parità di temperatura, e più alta sarà la reattività del radicale che si forma. Un altro dato utile che ci fornisce il tempo di dimezzamento è la quantità di perossido che si è decomposto, dopo che sono trascorse un certo numero di emivite (Tabella 2).

Numero di emivite trascorse	Decomposizione del perossido (%)
0	0
1	50
2	75
3	87.5
4	93.75
5	96.9
6	98.4
7	99.2
8	99.6
9	99.8
10	99.9

Tabella 2: Correlazione tra la decomposizione del perossido e il tempo trascorso

La velocità della reazione di reticolazione è determinata dalla velocità di decomposizione termica del perossido. I dati sull'emivita sono quindi molto importanti nella scelta del perossido ottimale per specifiche applicazioni tempo/temperatura. La dipendenza dell'emivita dalla temperatura può essere descritta dall'equazione di Arrhenius:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_d}$$
$$k_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Con:

k_d = costante di decomposizione del perossido

A = Fattore pre-esponenziale (s^{-1})

E_a = Energia di attivazione per la decomposizione del perossido ($J \cdot mol^{-1}$)

R = Costante dei gas ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T = Temperatura (K)

$t_{\frac{1}{2}}$ = tempo di dimezzamento (s)

Per un perossido tipico, il tempo di emivita diminuisce di un terzo del suo valore per ogni aumento di 10°C in temperatura.

Meccanismo di reazione

La maggior parte dei perossidi usati nelle reazioni di reticolazione generano radicali tert-butossici, che possono essere successivamente scissi in radicali metilici e altri prodotti (Figura 8). La somma delle quantità relative di metano (prodotto da una decomposizione ulteriore) e tert-butanolo prodotti, per unità di perossido, dà una buona indicazione della quantità di reticolazioni generate per reazione di astrazione di idrogeno. La reazione di decomposizione del perossido segue una cinetica del primo ordine; pertanto, la dissociazione della molecola di perossido è paragonabile alla concentrazione di perossido in qualsiasi momento. Questa fase è anche quella che determina la velocità della reazione complessiva. Le reazioni successive tra radicali del perossido e i gruppi funzionali del polimero portano alla formazione di una struttura reticolata.

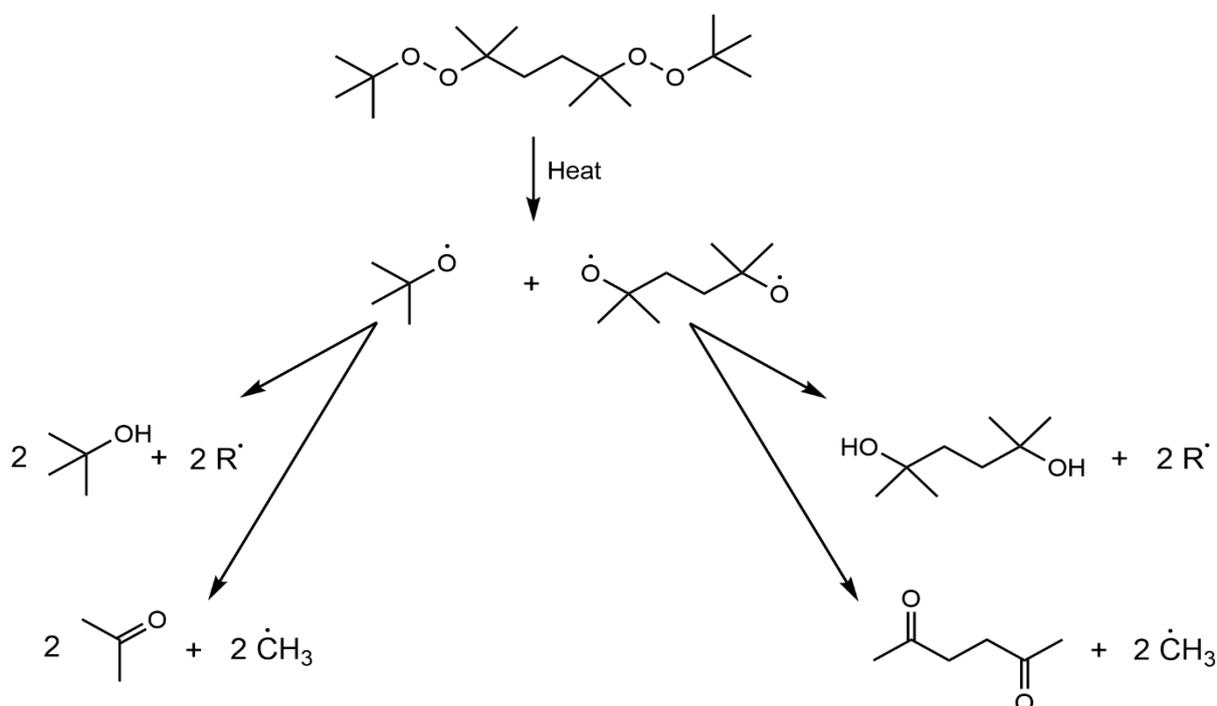


Figura 8: Meccanismo di decomposizione dei perossidi dialchilici

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Nella prima fase, le molecole di perossido subiscono una scissione omolitica per effetto di un riscaldamento, che comporta la rottura del legame labile ossigeno-ossigeno per formare radicali primari alcossilici. La forza del legame O-O dipende dalla natura chimica del gruppo idrocarburico attaccato e dalla polarità del substrato in cui il perossido è disperso. I radicali primari possono essere una fonte di radicali alchilici o arilici secondari, che si formano per β -scissione in una reazione che dipende principalmente dalla temperatura. La β -scissione è solitamente correlata alla rottura del legame C-C che coinvolge un substrato più sostituito rispetto ad uno metilico. Questi nuovi radicali possono essere più o meno reattivi rispetto ai radicali iniziali, cosa che si riflette nell'efficienza di reticolazione [19]. Pertanto, la scelta dei perossidi da introdurre nell'ambiente di reazione deve essere ben ragionata. La decomposizione dei perossidi dialchilici, diaralchilici e alchil-aralchilici invece, genera radicali alcossi primari e radicali alchilici (o arilici) secondari. Per esempio, quando si usa il perossido di dicumile (DCP), uno dei più usati, la decomposizione produce radicali cumilossi, che sono successivamente frammentati in radicali metilici secondari e acetofenone come sottoprodotto. Entrambi i radicali però, possono essere attivi nelle reazioni di reticolazione dei polimeri. Applicando perossidi con più di un gruppo perossido, per esempio il 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperossi)esano (Luperox-101), la reticolazione avviene grazie ai radicali tert-butossi e di-(idrossi-iso-propil)-etano (pagina precedente).

Co-reagenti

La reticolazione con i perossidi può essere migliorata utilizzando i co-reagenti. Si tratta di molecole organiche multifunzionali, altamente reattive verso i radicali liberi, che aumentano l'efficienza del processo sopprimendo in larga misura le reazioni collaterali, come la scissione della catena e la disproporzione. Si ritiene che la ragione principale per cui i co-reagenti aumentino l'efficienza della reticolazione sia principalmente dovuta alla formazione di ponti tra le catene polimeriche come legami aggiuntivi. I co-reagenti sono utili sia per aumentare l'efficienza di reticolazione del processo che per aumentare la densità di reticolazione del sistema. Si dividono in due gruppi [20]:

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

- Tipo I: I co-reagenti di tipo I sono composti multifunzionali con doppi legami attivati, tipicamente polari e a basso peso molecolare. La maggior parte di essi contiene un'insaturazione facilmente accessibile senza idrogeni allilici, di conseguenza subiscono reazioni di addizione. Sono altamente reattivi verso i radicali, quindi la reticolazione avviene molto velocemente. Usando questo tipo di co-reagente, non solo si aumenta la velocità di polimerizzazione, ma anche la densità di reticolazione. Poiché sono materiali piuttosto polari, la loro miscibilità e compatibilità con matrici di polimeri non polari può essere limitata. I co-reagenti di tipo I includono acrilati multifunzionali, metacrilati (es. TMPTM), bismaleimidi o sali di zinco, acido acrilico e metacrilico.
- Tipo II: I co-reagenti di tipo II sono, in generale, molecole meno polari che formano radicali liberi più stabili. La maggior parte dei composti di questo tipo contengono sia siti di insaturazione vinilica facilmente accessibili per l'aggiunta di radicali così come atomi di idrogeno allilici facilmente estraibili. Il meccanismo di reazione più comune per questo tipo di co-reagenti con i radicali è l'addizione, nonostante ciò, si riscontrano anche meccanismi di astrazione di idrogeno. L'uso di queste sostanze porta all'aumento della densità di reticolazione, ma a differenza dei co-reagenti di tipo I, non sono in grado di aumentare la velocità di polimerizzazione. Grazie alla loro bassa polarità, questi co-reagenti hanno una buona compatibilità con la maggior parte dei polimeri. Appartengono a questa classe ftalati, cianurati, isocianurati, omopolimeri di dieni, copolimeri di dieni e vinilaromatici.

2. Parte Sperimentale

2.1 Materiali utilizzati

PHBV

La matrice polimerica utilizzata è costituita dal (poli(3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato) (PHBV) venduto da Natureplast con il nome di PHI002. Questo copolimero contiene il 2% in moli di 3-idrossivalerato.



Figura 9: PHBV Natureplast

Mcl-PHA

Sono stati utilizzati anche due campioni di mcl-PHA forniti da PolyFerm Canada. In particolare, il campione Versamer 10-65 è un terpolimero poli(3-idrossidecanoato-co-3-idrossiottanoato-co-3-idrossiesanoato) con composizione percentuale molare pari a HD 65%, HO 32% e HHx 3%; il campione Versamer 8-90 è un copolimero poli(3-idrossiottanoato-co-3-idrossiesanoato) con composizione percentuale molare pari a HO 93% e HHx 7%.

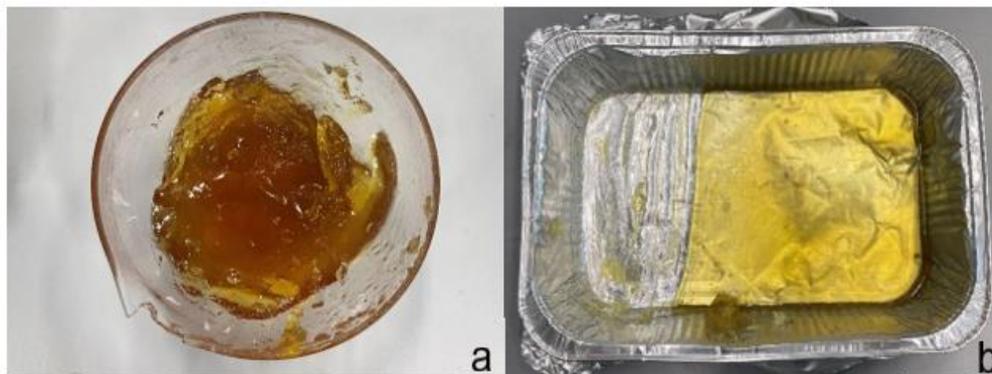


Figura 10: Versamer 10-65 (a) e Versamer 8-90 (b)

Lignina

Sono stati impiegati due diversi tipi di lignina, forniti da TCI: la lignina dealcalina TCI L0045 e la lignina alcalina TCI L0082.

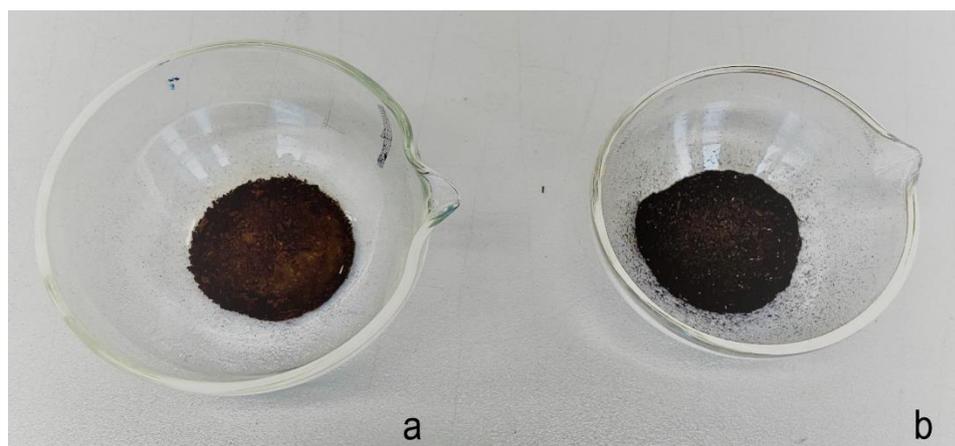


Figura 11: Lignina dealcalina (a) e lignina alcalina (b)

Luperox-101

Il Luperox-101 è un agente perossidico reticolante (2,5-Bis(terz-butilperossi)-2,5-dimetilesano), fornito da Merck

TMPTM

Il campione TMPTM (trimetilolpropano trimetacrilato) è un co-reagente fornito da Merck.

2.2 Preparazione dei campioni

Per produrre i campioni da analizzare ci si è serviti di un mescolatore Brabender Plasti-Corder, che lavora ad alta temperatura, in condizioni di stato fuso polimerico, ed in piccola scala. Questo strumento è dotato di una testa di misura a rullo che consiste in una camera a forma di otto, all'interno della quale si collocano due viti sigmoidali e corotanti. Il campione (50g al massimo) viene confinato nella camera e lavorato tra le viti e le pareti della camera. Il polimero da testare viene caricato nella cavità di miscelazione riscaldata, e la forza torcente necessaria per ruotare le viti è trasmessa dall'alloggiamento del dinamometro alla bilancia e al registratore tramite un sistema di leve. La temperatura del polimero viene misurata da una termocoppia che è a contatto con esso e situata alla base della cavità di miscelazione. Le miscele sono state prodotte a 180°C, temperatura sufficiente a garantire la completa fusione del PHBV. La procedura prevede di attendere la completa fusione del PHBV (che avviene in circa tre minuti) prima di aggiungere i successivi additivi: la miscela ottenuta viene scaricata dopo ulteriori tre minuti di mescolamento ad alta temperatura.



Figura 12: Camera e viti del BraBender Plasti-corder (a), strumento BraBender (b), viti e camera post mescolamento (c)

Polverizzazione dei campioni

Una volta preparate le miscele, è necessaria un'operazione intermedia di macinazione per ridurre i campioni in polvere. I campioni ottenuti sono inseriti singolarmente in un mulino universale Ika m20 e raffreddati con azoto liquido per infragilire le miscele e facilitare la frantumazione. Il materiale ottenuto viene setacciato per separare la polvere dai pezzi più grandi difficilmente macinabili che potranno servire per altri scopi.

Stampaggio dei provini a forma di osso di cane

Lo stampaggio dei provini viene eseguito in una pressa ad iniezione, richiede circa 60 grammi di materiale. Il programma settato nello strumento è impostato per lavorare alle temperature di 185°C nell'ingresso della tramoggia, 180°C nella sezione di plastificazione e 175°C all'uscita dell'ugello. Dopo aver caricato il polimero nella sezione apposita, sono stati stampati una decina di provini per ogni materiale.

2.3 Caratterizzazioni

Prove tensili

Le proprietà tensili sono state determinate utilizzando una macchina universale Instron-5966 per prove di trazione che opera ad una velocità costante di 5 mm/min. La geometria dei provini analizzati è 25 mm di tratto utile, 5 mm di larghezza e 2 mm di spessore. La temperatura alla quale sono state eseguite le analisi è 25°C e l'umidità relativa è 60%. Le misure sono ripetute in almeno cinque campioni per confermare il risultato.

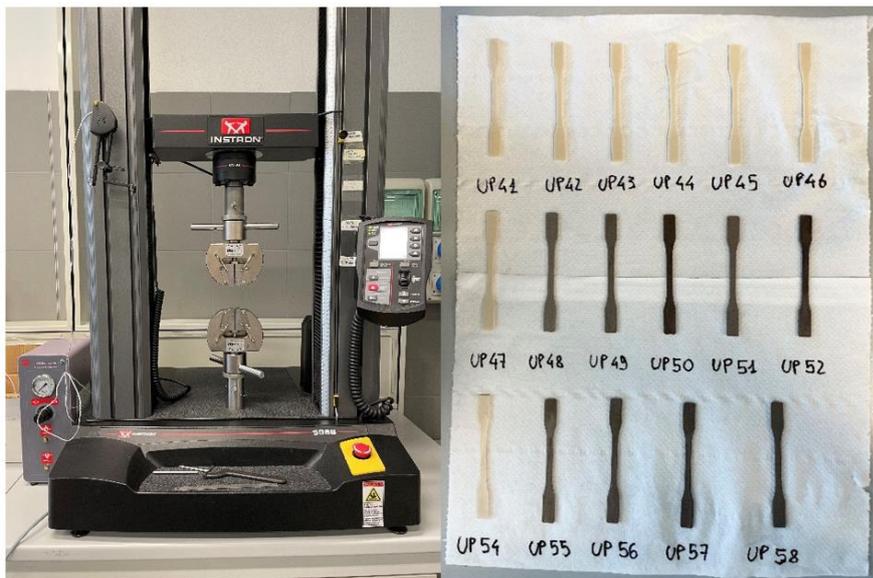


Figura 13: Strumento Instron-5966 e provini per le analisi in trazione

Analisi DSC

Per ogni campione è stata predisposta un'analisi calorimetrica effettuata con un DSC6 della Perkin-Elmer sotto flusso di azoto. I campioni da analizzare sono stati pesati all'interno di crogioli in alluminio.

L'analisi dei campioni puri Versamer 10-65 e Versamer 8-90 ha richiesto le seguenti scansioni:

1. Isoterma a -70°C per 1 minuto;
2. Riscaldamento da -70°C a 100°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
3. Isoterma a 100°C per un minuto;
4. Raffreddamento da 100°C a -70°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
5. Isoterma a -70°C per 15 minuti;
6. Riscaldamento da -70°C fino a 100°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Per le miscele le scansioni eseguite sono:

1. Isoterma a -30°C per 1 minuto;
2. Riscaldamento da -30°C a 210°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
3. Isoterma a 210°C per un minuto;
4. Raffreddamento da 210°C a -30°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
5. Isoterma a -30°C per 5 minuti;
6. Riscaldamento da -30°C fino a 210°C a $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Dai termogrammi sono stati ottenuti i valori di temperature di fusione e di cristallizzazione (T_m e T_c) e le relative entalpie (ΔH), le temperature di transizione vetrosa (T_g) e le variazioni di calore specifico (ΔC_p).

Analisi TGA

Ai fini di valutare la stabilità termica dei campioni si è impiegata la TGA4000 Perkin Elmer con la quale è possibile scaldare il campione con velocità di riscaldamento costante in atmosfera controllata (aria o azoto). Si ottengono dei termogrammi che riportano la variazione di peso percentuale in funzione della temperatura. Le prove sono state condotte con circa 10 mg di campione alla velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ nell'intervallo di temperature $30\text{-}500^{\circ}\text{C}$. Nella presente tesi vengono riportati i valori della temperatura di inizio decomposizione (T_{onset}) e della temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita di peso (T_D). Ai fini di valutare la stabilità termo ossidativa dei campioni si è utilizzata la TGA7 della Perkin Elmer: i campioni sono stati scaldati in atmosfera di ossigeno da una temperatura di 30°C fino ad arrivare a 500°C con un gradiente termico di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Analisi GPC

Per determinare i pesi molecolari, i materiali sono stati disciolti in una miscela di CHCl_3 /1,1,1,3,3,3-esfluoro-2-propanolo (HFIP) 95/5 (v/v) e filtrati mediante un filtro a siringa in teflon con una dimensione dei pori di 0,45 μm , per eliminare la frazione insolubile. Le misure di cromatografia a permeazione di gel (GPC) sono state eseguite alla temperatura di 30°C con lo strumento Hewlett Packard Serie 1100 per cromatografia liquida (Milano, Italia) utilizzando una colonna PL gel 5 mm Minimixed-C con cloroformio come eluente e un flusso di 0,3 mL/min; lo strumento è provvisto di un rivelatore di indice di rifrazione ed è in grado di costruire una curva di calibrazione con standard di polistirene monodisperso. I dati sono poi stati analizzati da un software che fornisce i valori di peso molecolare medio numerico (M_n) e di peso molecolare medio ponderale (M_w), per confronto con la retta di calibrazione costruita con i campioni standard a peso molecolare noto.

Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Al fine di osservare la microstruttura dei campioni sottoposti alle prove meccaniche e di valutare la compatibilità tra PHBV, lignina e Luperox, è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione FEI XL20 (SEM, Philips, Milano, Italia). Prima di tutte le scansioni, i campioni sono stati messi sotto vuoto e metallizzati con oro o alluminio e durante l'analisi si è applicata una intensità di 10 kV del fascio di elettroni primari.

3. Risultati e discussione

3.1 PHBV / mcl-PHA

Una delle caratteristiche principali dei poliidrossialcanoati a catena corta (scl-PHA) è la loro elevata cristallinità. Questa loro proprietà li rende molto fragili e, di conseguenza, poco adatti per applicazioni che richiedono una certa duttilità. Le prove oggetto di questa parte di tesi hanno come obiettivo la modulazione delle proprietà meccaniche di questi materiali.

Il PHBV impiegato è un solido in forma di pellet mentre gli mcl-PHA sono solidi ma mostrano una consistenza cerosa e collosa. Ciò è dovuto al fatto che questi copolimeri presentano un basso grado di cristallinità e una T_g inferiore alla temperatura ambiente (v. Tabella 3).

	Composizione (mol)	M _w (10 ⁻³)	D	T _m (°C) (1° scan)	ΔH _m (J/g) (1° scan)	T _g (°C) (2° scan)	T _{onset} (°C)
Versamer 10-65	HD/HO/HH: 65/31/4	19,9	1,9	44	0,82	-45	287
Versamer 8-90	HO/HH: 97/3	81,3	2	53	26	-39	282

Tabella 3: Proprietà dei campioni mcl-PHA utilizzati

Si sono quindi preparati sei campioni con quantità crescenti di additivo, in un intervallo comunque compreso tra il 5 e il 20% in peso. L'esatta composizione delle miscele preparate è riportata in Tabella 4.

	% di Versamer 10-65	% di Versamer 8-90
UP-41	0	0
UP-42	5	0
UP-43	10	0
UP-44	0	5
UP-45	0	10
UP-46	0	20

Tabella 4: Composizioni percentuali degli additivi aggiunti per ogni campione

La produzione di queste miscele ha riscontrato alcune difficoltà tecniche: la consistenza collosa e amorfa (soprattutto per il campione Versamer 10-65) non ha permesso di eseguire delle pesate precise e, pertanto, tutte le aggiunte sono state eseguite pesando per differenza rispetto al materiale rimasto nel crogiolo di pesata. La temperatura impostata nello strumento Brabender è stata scelta per garantire la completa fusione del PHBV, che avviene circa dopo tre minuti dall'ingresso nella camera di miscelazione dei primi granuli. Dopo questo tempo, si possono aggiungere gli additivi, che si mescolano con il PHBV fuso, cioè nelle migliori condizioni per miscelarsi. I campioni contenenti l'ottanoato allo stato fuso risultano omogenei e abbastanza elastici, mentre i campioni UP-42 e UP-43 hanno presentato già durante il mescolamento in fuso una mancanza di miscibilità tra i due componenti, particolarmente evidente per UP-43, contenente il 10% in peso di Versamer 10-65. Il colore dei campioni ottenuti non è variato rispetto a quello del PHBV di partenza, tanto da renderli indistinguibili l'uno dall'altro. Date le difficoltà di miscelazione già riscontrate per il campione UP-43, si è scelto di non preparare la miscela contenente il 20% di Versamer 10-65.



Figura 14: Blend di PHBV con mcl-PHA

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Dai dati della Tabella 5 si osserva, in generale, una diminuzione del peso molecolare ed un aumento della distribuzione dei pesi molecolari delle miscele in accordo con la composizione. La diminuzione è più marcata per i campioni contenenti Versamer 8-90 probabilmente perché la matrice riesce ad “inglobare” una maggiore quantità di additivo.

	Mn (10^{-3})	Mw (10^{-3})	D	mcl-PHA
UP-41	81,1	205,2	2,5	
UP-42	67,1	198,3	3,0	Versamer 10-65
UP-43	60,2	203,8	3,4	Versamer 10-65
UP-44	75,5	196,7	2,6	Versamer 8-90
UP-45	72,0	193,7	2,7	Versamer 8-90
UP-46	65,2	175,4	2,7	Versamer 8-90

Tabella 5: *Pesi molecolari medi numerali, ponderali e polidispersità dei blend tra PHBV e mcl-PHA's*

Successivamente si sono caratterizzati i campioni con analisi termogravimetriche per valutarne la stabilità termica (Tabella 6). Considerando la serie di campioni contenenti Versamer 10-65 si osserva che il campione che inizia il processo di degradazione alla temperatura inferiore è proprio l'mcl-PHA Versamer 10-65, seguito dal PHBV (UP-41) e dalle miscele (UP-42 e UP-43). Nonostante il Versamer 10-65 sia il composto meno stabile termicamente, la sua temperatura di degradazione (indicata in Tabella 6) supera ampiamente quella che si utilizza all'interno del mescolatore Brabender. Ciò ci assicura che l'mcl-PHA non degradi durante il processo di preparazione delle miscele.

Se si prende in considerazione la serie di campioni contenenti Versamer 8-90, si osserva che il campione che degrada alla temperatura inferiore anche in questo caso è l'mcl-PHA, seguito dal PHBV e dalle miscele (UP-44, 45 e 46). Questo risultato può essere dovuto al fatto che in quest'ultimo campione la quantità di mcl-PHA è talmente elevata da non essere inglobato completamente. Si nota infatti che all'uscita del Brabender il campione presenta una significativa quantità di liquido oleoso sulla superficie, per cui si può affermare con ragionevole sicurezza che la miscelazione non sia riuscita completamente. Ciò che si osserva in linea generale è una minor stabilità

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

termica degli mcl-PHA rispetto alla matrice di PHBV, dovuta principalmente alla loro diversa struttura e ai loro diversi pesi molecolari. Possiamo notare inoltre che, fatta eccezione per gli mcl-PHA, le temperature di onset e di degradazione (T_D) delle blend sono sostanzialmente uguali a quelli del PHBV. Potrebbe quindi esserci un effetto “protettivo” della matrice verso gli mcl-PHA inglobati.

	T_{onset} (°C)	T_D (°C)
UP-41	290	302
UP-42	289	301
UP-43	288	301
UP-44	290	304
UP-45	289	302
UP-46	290	304
Versamer 10-65	265	281
Versamer 8-90	282	294

Tabella 6: Temperature di onset e degradazione dei blend tra PHBV e mcl-PHA

Per valutare il comportamento termico delle miscele si sono eseguite delle analisi con la calorimetria a scansione differenziale. Nella Tabella 7 sono indicati i risultati ottenuti dalle analisi DSC delle polveri dei campioni prodotti e dei due campioni di mcl-PHA. Per quanto riguarda questi ultimi, si possono notare solamente i picchi endotermici di fusione in prima scansione, mentre non si osserva nessun picco di cristallizzazione durante il raffreddamento e nemmeno alcuna fusione in seconda scansione: questo comportamento indica che i campioni hanno una bassa tendenza a cristallizzare. Le temperature di transizione vetrosa risultano essere molto basse. Se si confrontano le miscele con il PHBV standard (UP-41) si può notare come l'aggiunta dei due copolimeri amorfi, non diminuisca sensibilmente le temperature di fusione, di cristallizzazione e di transizione vetrosa dei campioni (Figura 15 e Figura 16): quindi il PHBV cristallizza nella sua fase cristallina, senza alcuna variazione. Si nota però la diminuzione abbastanza accentuata dei valori delle entalpie di fusione e di cristallizzazione (ΔH_m e ΔH_c) sia in prima che in seconda scansione, dovuta al fatto che la quantità di PHBV presente nelle miscele diminuisce.

	1° SCAN		Raffreddamento		2° SCAN			
	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g*°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
Versamer 10-65	44	0,82	/	/	-45	0,30	/	/
Versamer 8-90	53	26	/	/	-39	0,27	/	/
UP-41	174	95	112	77	7,1	0,054	173	87
UP-42	173	93	109	69	7,1	0,090	170	80
UP-43	173	81	111	62	5,6	0,092	170	70
UP-44	173	77	110	65	7,4	0,086	171	75
UP-45	172	75	109	61	7,1	0,069	170	71
UP-46	171	64	109	58	6,2	0,062	171	66

Tabella 7: Risultati sperimentali delle analisi DSC sui blend tra PHBV e mcl-PHA

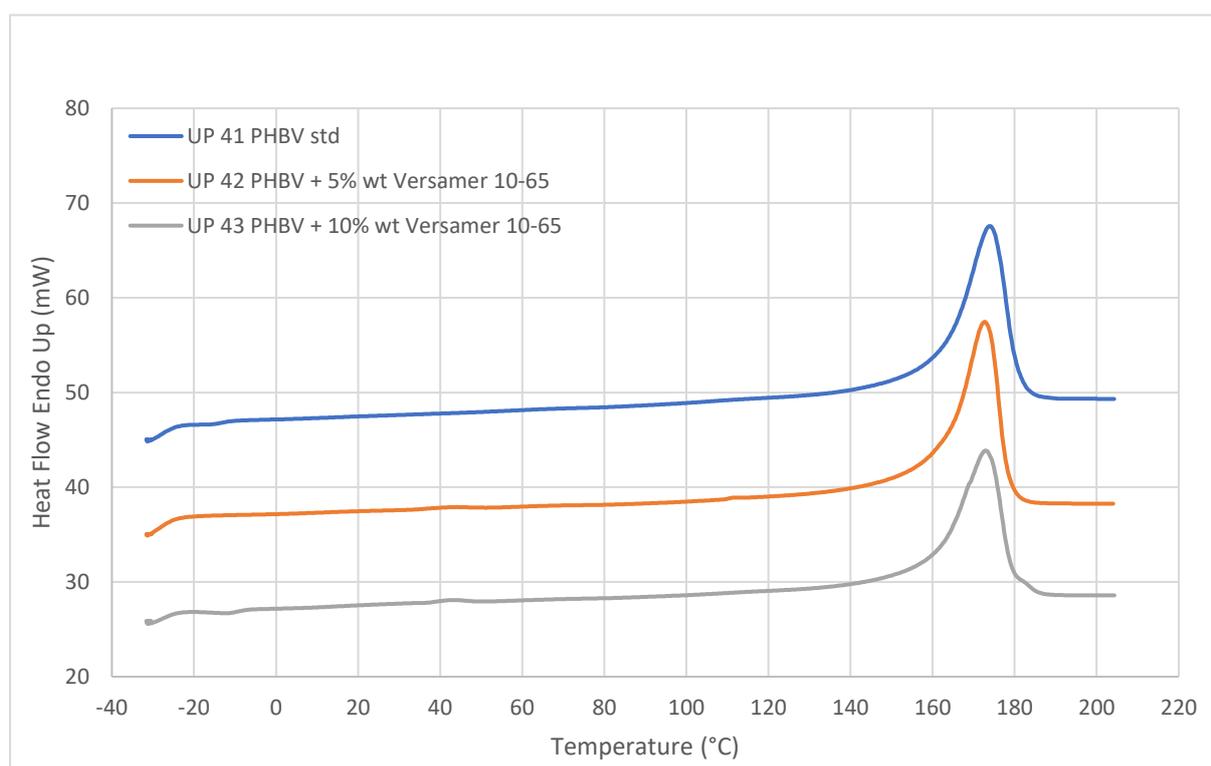


Figura 15: Termogramma in seconda scansione dei blend contenenti Versamer 10-65

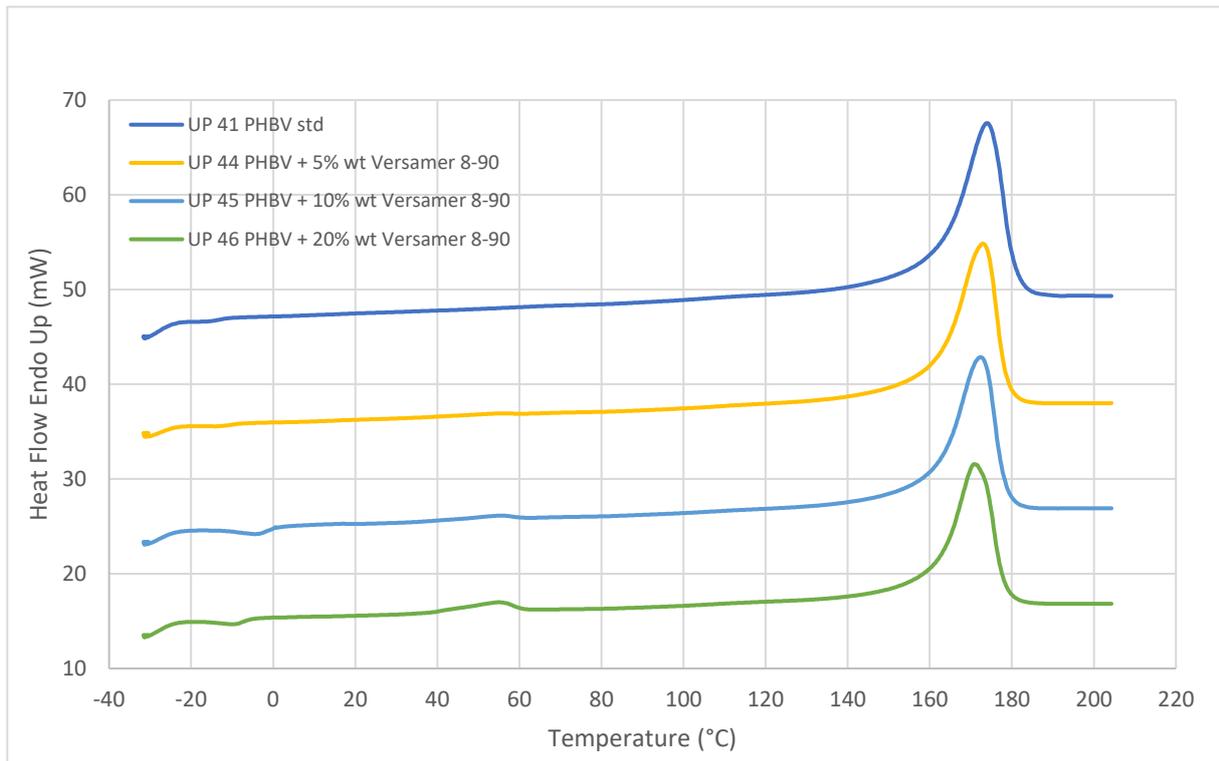


Figura 16: Termogramma in seconda scansione dei blend contenenti Versamer 8-90

Dalle curve di raffreddamento dei campioni contenenti Versamer 8-90 (Figure 17 e 18), si osserva che vi è un leggero calo della temperatura di cristallizzazione, proporzionale alla quantità di filler aggiunta. Questo trend però non si osserva nei campioni contenenti Versamer 10-65, dove si nota invece un riavvicinamento della T_c a quella del PHBV standard. Questo comportamento si può spiegare sempre con la scarsa miscelazione tra le componenti presenti nel blend, che quindi portano il campione ad avere caratteristiche più simili al PHBV.

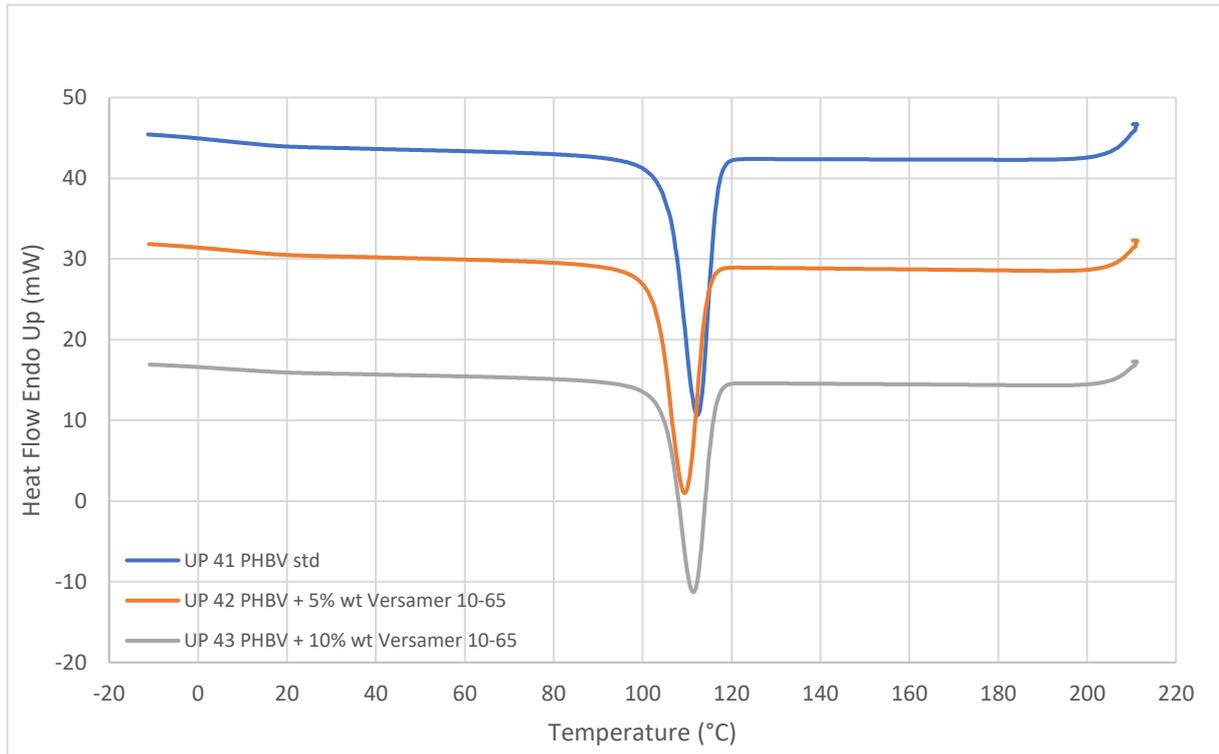


Figura 17: Curve di raffreddamento dei campioni di PHBV contenenti Versamer 10-65

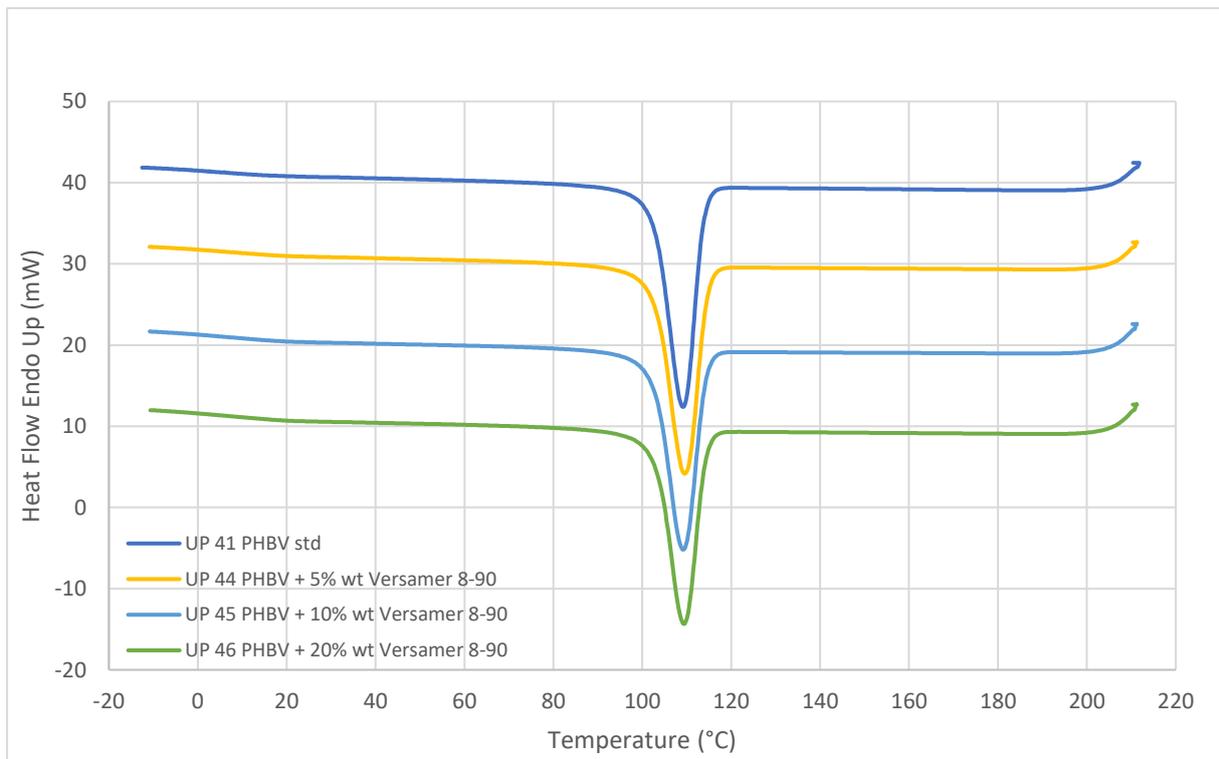


Figura 18: Curve di raffreddamento dei campioni di PHBV contenenti Versamer 8-90

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Dopo aver stampato i provini a forma di ossi di cane per le prove a trazione, si sono valutate le proprietà meccaniche delle miscele. Dai risultati ottenuti (Tabella 8) si osserva che il riferimento (UP-41), presenta i valori di modulo e di allungamento a rottura caratteristici del PHBV. Con l'aggiunta del Versamer 10-65 si nota un calo importante di modulo per il campione UP-42 e un ulteriore calo molto meno accentuato per il campione UP-43 nonostante ne contenga il doppio. Una possibile spiegazione di questo fenomeno può essere la miscelazione incompleta tra il PHBV e l'mcl-PHA, che ha reso il materiale simile al precedente. La deformazione a rottura, infatti, mostra una tendenza abbastanza coerente con le aspettative, aumentando all'aumentare della quantità di mcl-PHA presente all'interno. Anche in questo caso però, l'aumento non sembra proporzionale alla quantità di Versamer 10-65 aggiunto. Per quanto riguarda i campioni contenenti Versamer 8-90, si nota un calo progressivo e coerente di modulo e sforzo in trazione a carico massimo all'aumentare della quantità di mcl-PHA aggiunto. Parallelamente sugli stessi provini, si osserva un trend crescente di allungamento a rottura. Si suppone quindi che il Versamer 8-90 sia stato inglobato meglio dalla matrice di PHBV rispetto al precedente Versamer 10-65.

Campione	Modulo (MPa)	Sforzo in trazione a carico massimo (MPa)	Deformazione a rottura (mm/mm)
UP-41	1668 ± 13	36,4 ± 0,5	3,0 ± 0,1
UP-42	1465 ± 23	33,1 ± 0,9	3,5 ± 0,3
UP-43	1452 ± 13	34,2 ± 0,5	3,7 ± 0,2
UP-44	1517 ± 8	33,0 ± 0,6	3,0 ± 0,1
UP-45	1353 ± 20	29,9 ± 0,4	3,3 ± 0,1
UP-46	1110 ± 14	24,7 ± 0,8	3,7 ± 0,6

Tabella 8: Risultati sperimentali delle prove tensili sui blend contenenti PHBV e mcl-PHA

I dati ottenuti sono poi stati elaborati per ottenere un diagramma sforzo-deformazione (Figura 19), utile per avere un miglior confronto tra i campioni analizzati.

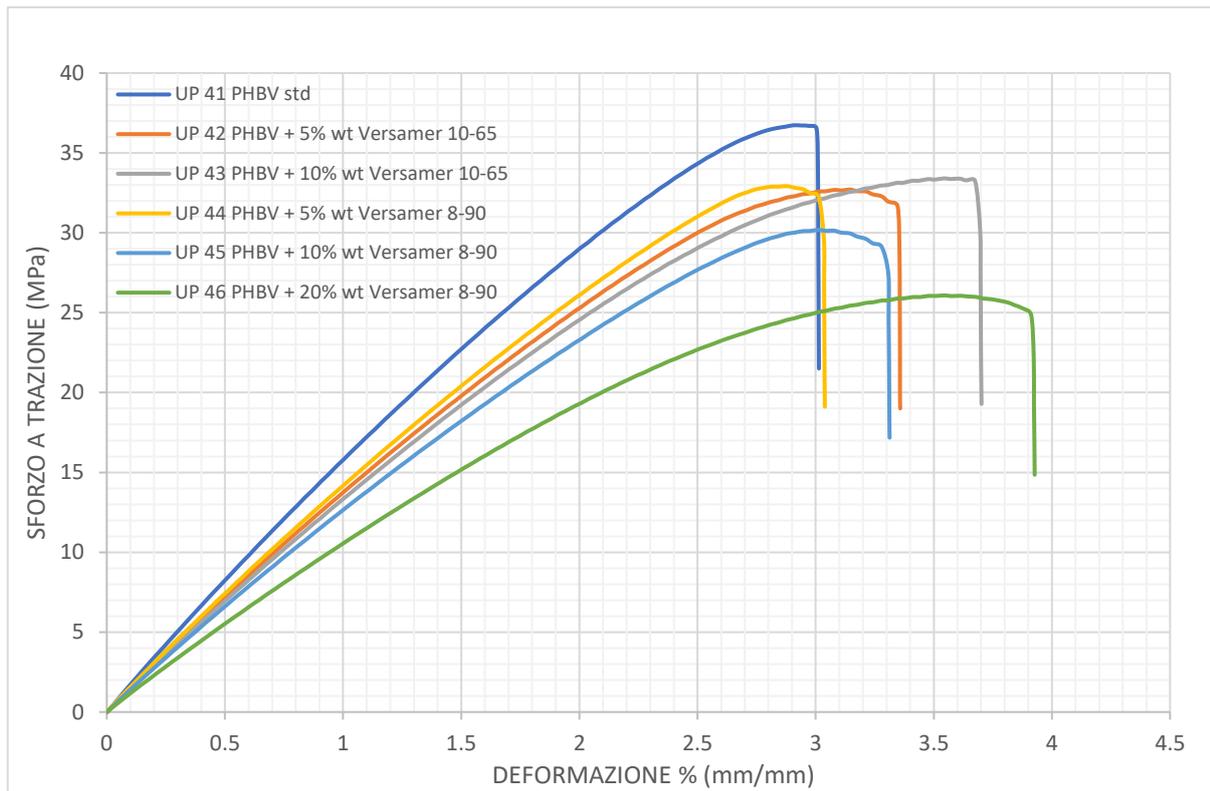


Figura 19: Diagramma sforzo-deformazione dei blend tra PHBV e mcl-PHA

3.2 Miscela PHBV / mcl PHA / Luperox-101

Poiché le precedenti caratterizzazioni (e particolarmente le prove a trazione) hanno mostrato una certa difficoltà di miscelazione tra PHBV e i campioni di mcl-PHA testati, si è cercato di aumentare la compatibilità tra i diversi PHA, promuovendo reazioni tra le catene polimeriche. Per fare ciò si è pensato di impiegare il Luperox-101 ((2,5-Bis(terz-butilperossi)-2,5-dimetilesano), un perossido alifatico in grado di produrre rapidamente specie radicaliche alla temperatura di fusione e miscelazione del PHBV, fungendo anche come una sorta di estensore di catena. In aggiunta, allo scopo di promuovere le reazioni di reticolazione, a discapito delle possibili reazioni di idrolisi, si è testato anche il co-reagente TMPTM (trimetilolpropano trimetacrilato). I quantitativi impiegati sono stati selezionati in base a studi precedenti [21] e a prove sperimentali descritte successivamente (v. paragrafo 2.5).

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Si sono preparati nove differenti campioni contenenti PHBV, Luperox-101 e TMPTM variando le concentrazioni degli mcl-PHA e degli iniziatori perossidici. L'esatta percentuale aggiunta per ogni campione prodotto, è riportata nella Tabella 9. I campioni sono stati preparati con quantità crescenti di mcl-PHA, aggiungendone il 5%, il 10% e il 20%, sia per la serie contenente Versamer 10-65 che per quella contenente Versamer 8-90.

Campione	% di Versamer 10-65	% di Versamer 8-90	% di Luperox-101	% di TMPTM
UP-64	0	0	0,25	0
UP-65	5	0	0,25	0,25
UP-66	10	0	0,25	0,25
UP-67	20	0	0,25	0,25
UP-68	0	5	0,25	0,25
UP-69	0	5	0,25	0
UP-70	0	10	0,25	0
UP-71	0	20	0,25	0
UP-72	0	0	0,25	0,25

Tabella 9: Composizioni percentuali degli additivi aggiunti per ogni campione

Prima di procedere, il PHBV è stato messo in stufa a 70°C (sotto vuoto dinamico) per 15 ore, il TMPTM è stato messo invece in una stufa a temperature minori e senza applicazione di vuoto per non correre il rischio di degradarlo, ma comunque in condizioni tali da riuscire ad eliminare l'acqua presente all'interno. Nuovamente, le aggiunte dei vari componenti, per la produzione delle miscele contenenti il Versamer 10-65, sono state difficoltose e si è deciso di eseguirle pesando per differenza. Per quanto riguarda gli iniziatori perossidici, l'aggiunta è stata fatta mediante pipetta Pasteur, dopo la completa fusione del PHBV (circa 3 minuti), assieme al rispettivo mcl-PHA. I due riferimenti prodotti (UP-64 e UP-72), contenenti entrambi il Luperox con e senza TMPTM, sono risultati omogenei, dotati di una certa tenacità ed un apparente grado di reticolazione (soprattutto se in presenza del TMPTM). I campioni contenenti Versamer 10-65 appaiono poco compatibili, mostrando già dalla composizione del 10% wt di mcl-PHA una iniziale lacuna di miscelabilità che poi si risolve verso gli ultimi minuti di permanenza nel Brabender. Il campione contenente il 20%, invece, risulta molto meno omogeneo, mostrando copiose quantità di Versamer 10-65 nell'intorno del

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

fuso polimerico, rendendone difficile il trasferimento all'interno delle buste. Ad ogni modo, il successo nella preparazione di UP-67 è già un'indicazione del positivo effetto dei due additivi nel compatibilizzare la miscela polimerica.

Il primo campione contenente il 5% di Versamer 8-90 è stato prodotto utilizzando Luperox-101 e TMPTM: si è ottenuto un materiale con una importante tenacità, come indicato anche dal torque, che ha raggiunto valori piuttosto elevati. Da questa informazione e dall'aspetto di questa miscela si è ritenuto che il grado di reticolazione del materiale avesse raggiunto livelli troppo elevati e si è pensato di ripetere la prova con l'aggiunta del solo Luperox-101 e di procedere nello stesso modo per i blend con maggior quantità di mcl-PHA. I campioni successivi, infatti, risultano meno gommosi e più filabili, sia per quanto concerne l'UP-69 che l'UP-70 (5% e 10% rispettivamente), mentre il campione contenente il 20% di Versamer 8-90 presenta una leggera velatura oleosa di mcl-PHA sulla superficie.

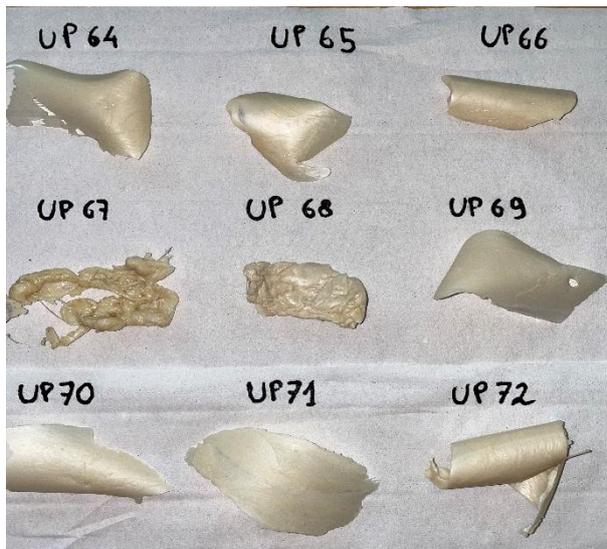


Figura 20: Blend tra PHBV e mcl-PHA con l'aggiunta di Luperox-101 e TMPTM

Si è quindi analizzato il peso molecolare dei campioni prodotti per osservare il livello di degradazione subito all'interno del Brabender, mediante cromatografia a permeazione di gel. Dai risultati riportati in Tabella 10 si osserva che il peso molecolare medio ponderale del PHBV di riferimento con Luperox-101 (UP-64) è maggiore rispetto a quello del campione che non contiene l'iniziatore perossidico (UP-41). Lo stesso

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

effetto si nota anche sui successivi campioni (UP-69, UP-70 e UP-71) rispetto agli analoghi campioni senza Luperox (UP-44, UP-45 e UP-46) (Tabella 5): questo risultato dimostra l'efficacia del Luperox-101 sul mantenimento del peso molecolare dei blend prodotti. Considerando il PHBV standard contenente anche il co-reagente (UP-72) si osserva un aumento ancora più accentuato del peso molecolare medio ponderale rispetto allo standard senza additivi (UP-41), mentre per i blend additivati con Luperox-101 e TMPTM (UP-65, UP-66) si riscontra un analogo incremento. Non è possibile eseguire alcun confronto col campione UP-67 contenente il 20% di Versamer 10-65 in quanto l'analogo campione senza additivi non è stato sintetizzato. Il campione UP-68 invece, non è stato possibile analizzarlo per un eccessivo grado di reticolazione che lo ha reso insolubile.

	Mn (10^{-3})	Mw (10^{-3})	D
UP-64	62,9	234,4	3,7
UP-65	63,2	222,1	3,5
UP-66	70,6	253,5	3,6
UP-67	58,1	198,2	3,4
UP-68	/	/	/
UP-69	78,5	228,1	2,9
UP-70	80,8	233,5	2,9
UP-71	73,6	221,2	3,0
UP-72	81,1	291,6	3,6

Tabella 10: Pesi molecolari medi numerali, ponderali e polidispersità dei blend tra PHBV, Luperox-101, TMPTM e mcl-PHA's

Sono state quindi eseguite le prove TGA sui campioni in polvere, ottenendo i risultati riportati in Tabella 11. Osservando il comportamento dei blend contenenti gli mcl-PHA si nota che le temperature di onset e di degradazione differiscono solamente di qualche grado dai riferimenti interni. Se si confrontano questi risultati con i campioni che non contengono gli additivi ossigenati (Tabella 6), si osserva un aumento della stabilità termica più marcato. Il campione che contiene anche il co-reagente (UP-72) non mostra differenze significative dallo standard contenente il solo agente perossidico (UP-64), di conseguenza si può affermare che sia il solo Luperox-101 a contribuire alla stabilità termica dei materiali prodotti.

	T_{onset} (°C)	T_D (°C)
UP-64	294	307
UP-65	293	307
UP-66	291	306
UP-67	291	306
UP-68	293	305
UP-69	292	305
UP-70	293	306
UP-71	291	303
UP-72	293	306

Tabella 11: Temperature di onset e degradazione dei blend tra PHBV, Luperox-101, TMPTM e mcl-PHA

Nella Tabella 12, sono indicati i risultati ottenuti dalle analisi DSC delle polveri dei campioni prodotti. In generale non si hanno importanti variazioni dei valori registrati durante le scansioni DSC rispetto al riferimento. Si può notare una leggera diminuzione della temperatura di cristallizzazione in raffreddamento all'aumentare della quantità di mcl-PHA, come già osservato per le blend della serie UP42-46, indicando un lieve disturbo nel processo di cristallizzazione del PHBV dovuto alla presenza degli additivi. I valori di ΔH invece, sono in accordo con la composizione dei campioni. Infine, le temperature di transizione vetrosa diminuiscono all'aumentare della quantità di mcl-PHA, indicando una parziale miscibilità dell'mcl nella matrice di PHBV.

	1° SCAN		Raffreddamento		2° SCAN			
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g*°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
UP-64	170	89	112	80	5,4	0,10	169	89
UP-65	171	76	108	63	7,8	0,11	170	70
UP-66	169	78	108	62	6,3	0,10	168	71
UP-67	169	78	110	69	3,4	0,074	168	79
UP-68	170	85	109	74	5,7	0,11	168	83
UP-69	168	70	107	65	7,4	0,079	166	73
UP-70	168	68	108	63	6,8	0,083	167	69
UP-71	169	70	109	65	5,3	0,073	168	73
UP-72	170	97	112	79	5,4	0,12	169	88

Tabella 12: Risultati sperimentali delle analisi DSC sui blend tra PHBV, Luperox-101, TMPTM e mcl-PHA:

Si riportano di seguito i diagrammi in seconda scansione (Figure 21 e 22) delle due serie di campioni, messi a confronto con il relativo riferimento interno. Il campione UP-68 presenta caratteristiche di sintesi tali da poter permettere confronti con entrambe le serie ma si è scelto di inserirlo tra i campioni contenenti lo stesso mcl-PHA, anche nei diagrammi di raffreddamento (Figure 23 e 24)

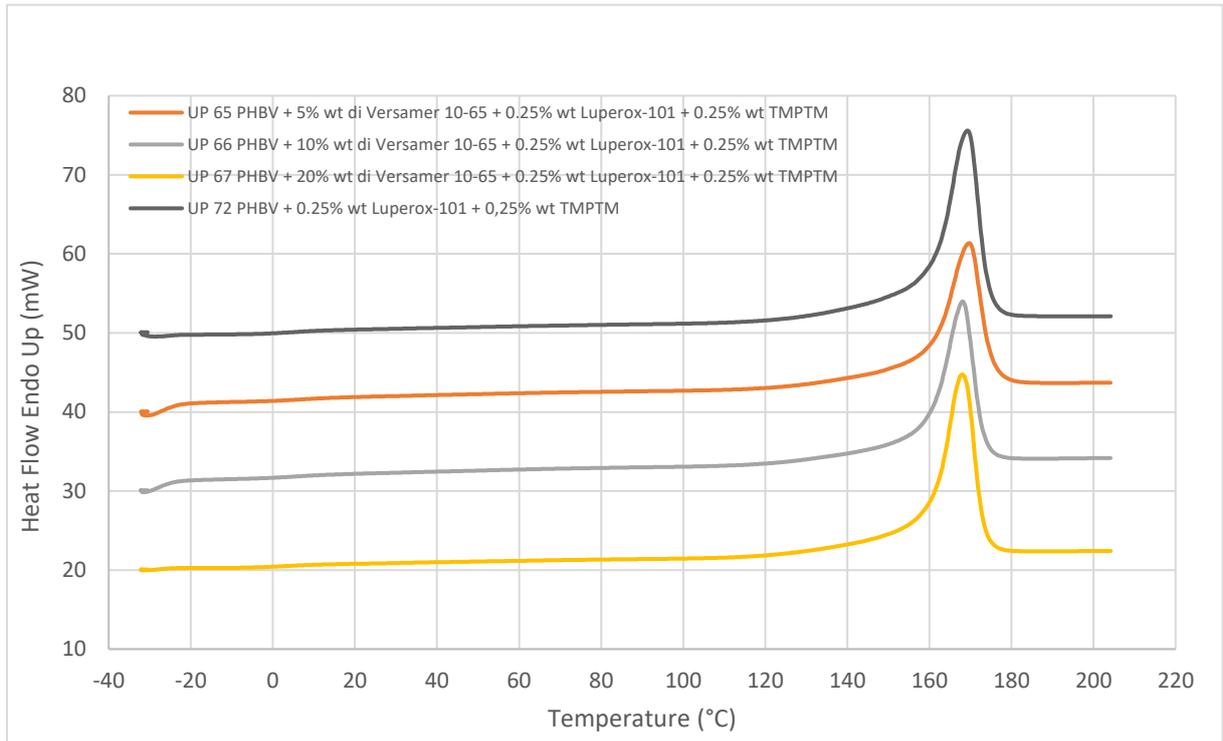


Figura 21: Termogramma in seconda scansione dei blend contenenti Versamer 10-65, Luperox-101 e TMPTM

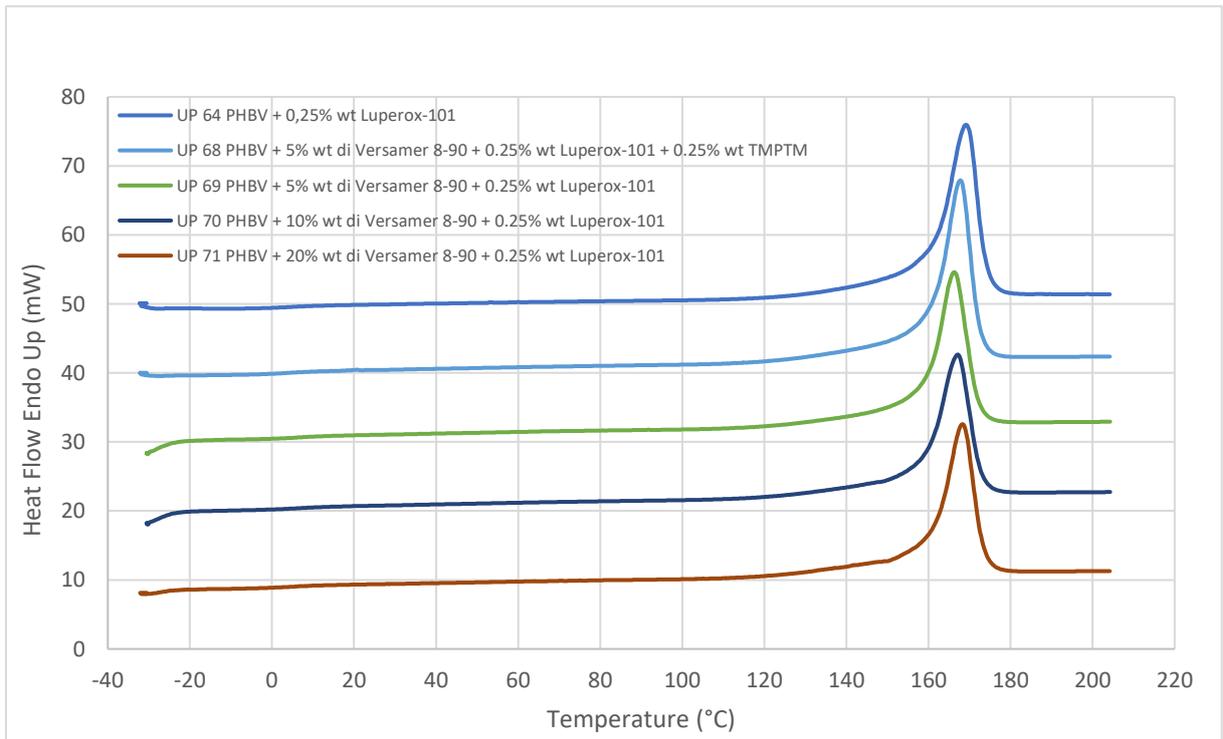


Figura 22: Termogramma in seconda scansione dei blend contenenti Versamer 8-90 e Luperox 101

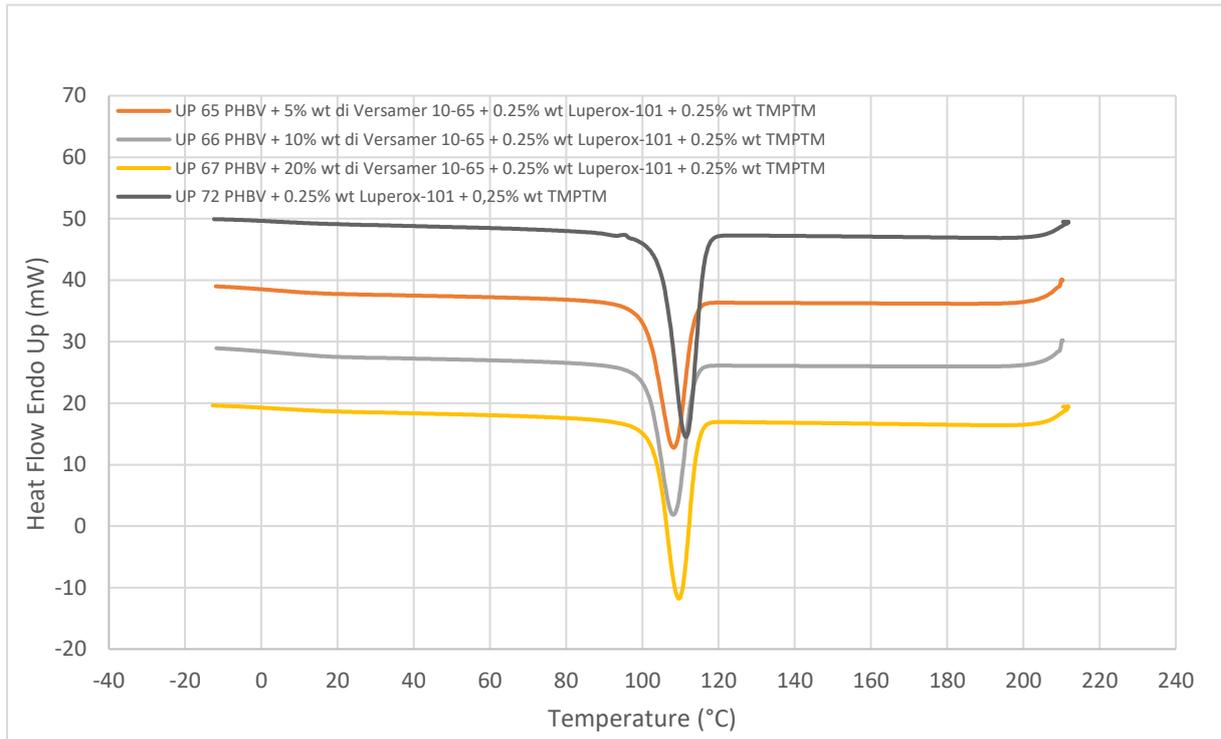


Figura 24: Curve di raffreddamento dei campioni di PHBV contenenti Versamer 10-65, Luperox-101 e TMPTM

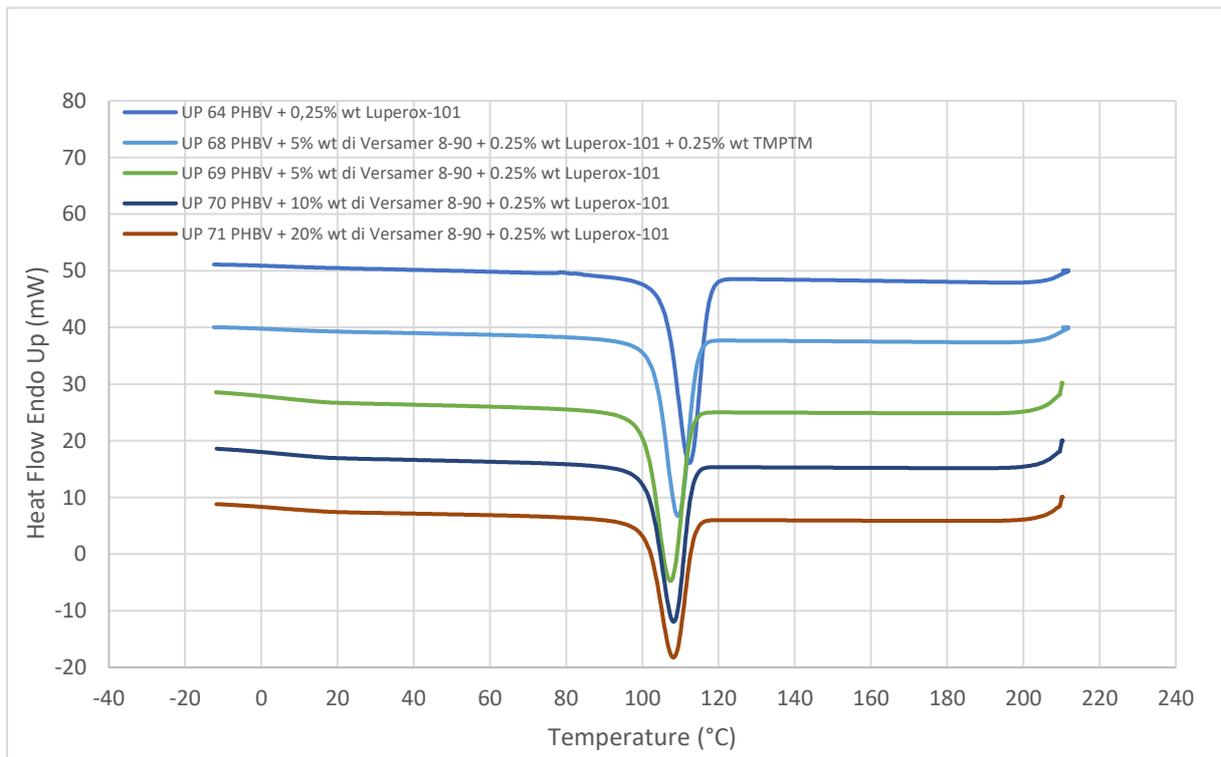


Figura 23: Curve di raffreddamento dei campioni di PHBV contenenti Versamer 8-90 e Luperox-101

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Nelle analisi a trazione i due riferimenti UP-64 e UP-72 sono caratterizzati da valori di modulo e allungamento a rottura leggermente minori del PHBV standard (Tabella 13); pertanto, l'aggiunta degli agenti radicalici non sembra aumentare la flessibilità del materiale. D'altra parte, l'aggiunta crescente di Versamer 10-65 porta all'ottenimento di campioni (UP-65, UP-66 e UP-67) con valori di modulo e sforzo massimo a rottura decrescenti, ma senza un parallelo aumento di deformazione a rottura, rimasta pressoché costante: questo comportamento indica che probabilmente l'interazione tra i PHA è ancora piuttosto limitata. Dal diagramma sforzo-deformazione riportato in Figura 25 appare evidente che l'aggiunta dei campioni di mcl-PHA modifica il modulo e la deformazione a rottura dei materiali in analisi. Se si osserva, invece, il grafico riportato in Figura 26, che rappresenta la serie di campioni contenenti Versamer 8-90, preparati con l'aggiunta del solo Luperox-101, si può notare un tendenziale calo di modulo. Il campione che contiene il 10% wt di Versamer 8-90, che pare molto simile agli standard, quasi come non avesse inglobato l'mcl-PHA, rappresenta una eccezione. Inoltre, l'aggiunta del 20% di mcl-PHA comporta un brusco calo di modulo. Focalizzando l'attenzione, invece, sui campioni contenenti il 5% di Versamer 8-90, preparati con e senza l'additivo TMPTM (UP-68 e UP-69), si nota come il campione UP-68 mostri una diminuzione di modulo paragonabile al campione UP-69 contenente la stessa quantità di mcl-PHA ma abbia un allungamento a rottura pari a circa il doppio. Il campione UP-68, quindi, in ragione di uno sforzo a rottura quasi invariato e di un allungamento a rottura cresciuto del 27%, sembra essere il più promettente.

	Modulo (MPa)	Sforzo in trazione a carico massimo (MPa)	Deformazione a rottura (mm/mm)
UP-64	1400 ± 7	32,1 ± 0,4	3,5 ± 0,1
UP-65	1221 ± 31	27,6 ± 0,7	3,7 ± 0,2
UP-66	1170 ± 6	26,1 ± 0,3	3,4 ± 0,1
UP-67	944 ± 33	19,8 ± 0,9	3,5 ± 0,3
UP-68	1172 ± 5	31,2 ± 1,1	4,6 ± 0,7
UP-69	1141 ± 23	26,9 ± 0,4	3,4 ± 0,1
UP-70	1371 ± 27	30,2 ± 0,6	3,2 ± 0,1
UP-71	954 ± 29	21,0 ± 0,7	3,1 ± 0,2
UP-72	1350 ± 17	31,2 ± 0,7	3,6 ± 0,2

Tabella 13: Risultati sperimentali delle prove tensili sui blend contenenti PHBV, Luperox-101, TMPTM e mcl-PHA

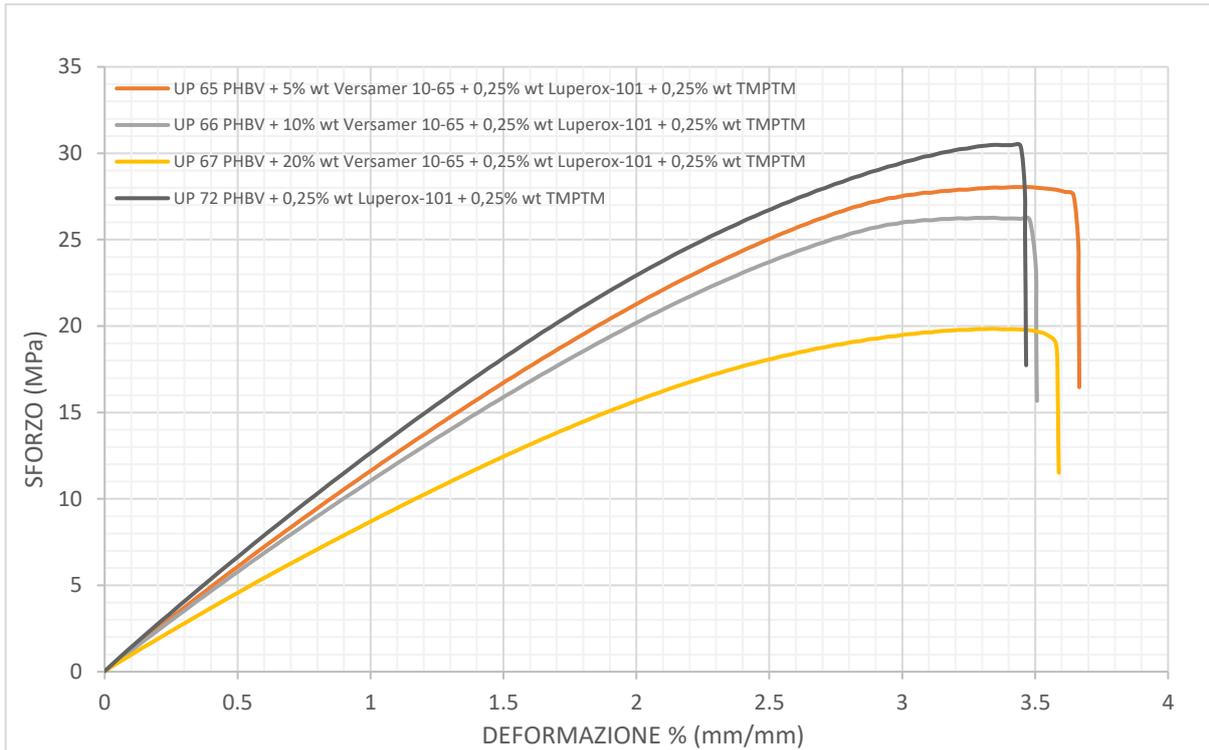


Figura 26: Diagramma sforzo/deformazione dei blend contenenti Versamer 10-65

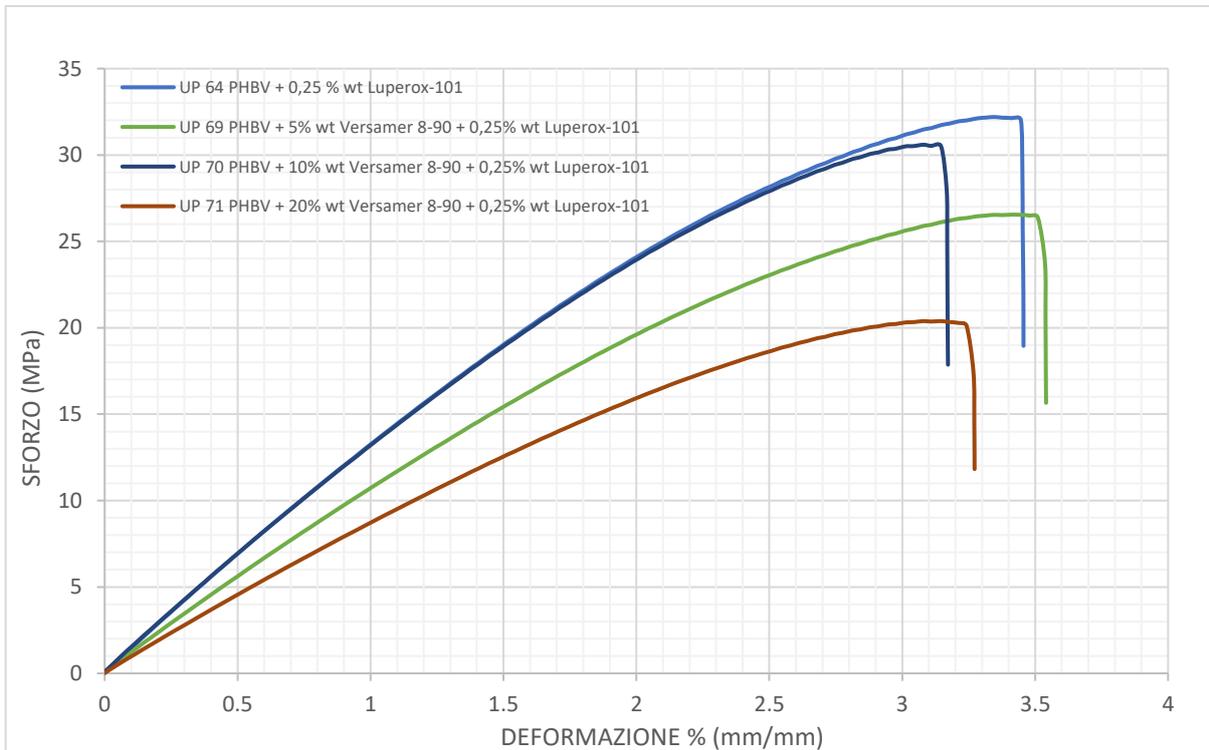


Figura 25: Diagramma sforzo-deformazione dei blend contenenti Versamer 8-90

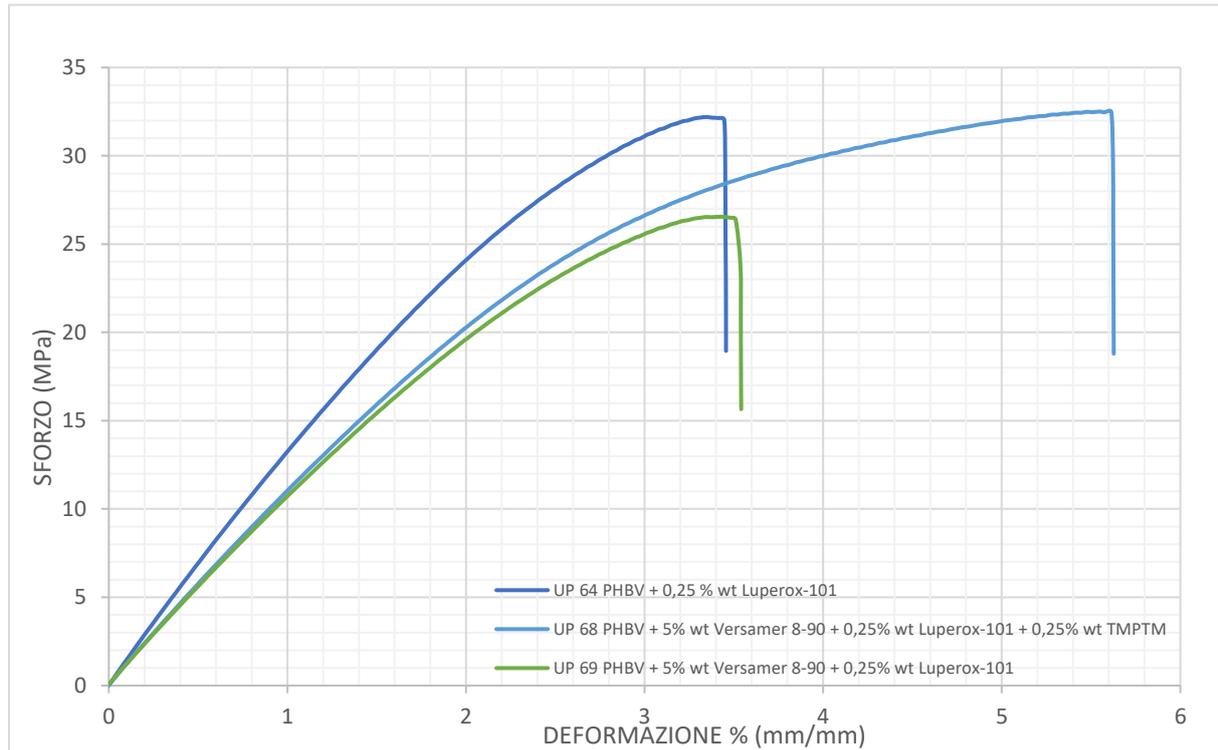


Figura 27: Contestualizzazione del campione UP68 confrontato con lo standard e il campione contenente la stessa quantità di Versamer 8-90

3.3 Miscela PHBV / Lignina

I poliidrossialcanoati hanno una bassa stabilità termica: infatti, ogni volta che vengono processati, la loro massa molecolare cala notevolmente fino a quasi la metà di quella di partenza. In questo capitolo si descrive la preparazione di compositi tra PHBV e lignina, con l'intento di rendere il materiale più resistente alla degradazione termica, utilizzando fibre naturali per non alterare la biodegradabilità del materiale di partenza.

Sono stati preparati sei differenti compositi, la cui esatta composizione è riportata nella Tabella 14, utilizzando due differenti tipi di lignina. Lo scopo è stato quello di testare quale delle due lignine conferisca le migliori proprietà al materiale. I campioni contengono quantità crescenti di filler, tra il 2 e il 10% per entrambe le lignine.

	% di lignina dealcalina	% di lignina alcalina
UP-47	0	0
UP-48	2	0
UP-49	5	0
UP-50	10	0
UP-51	0	2
UP-52	0	5
UP-53	0	10

Tabella 14: Composizioni percentuali degli additivi aggiunti per ogni campione

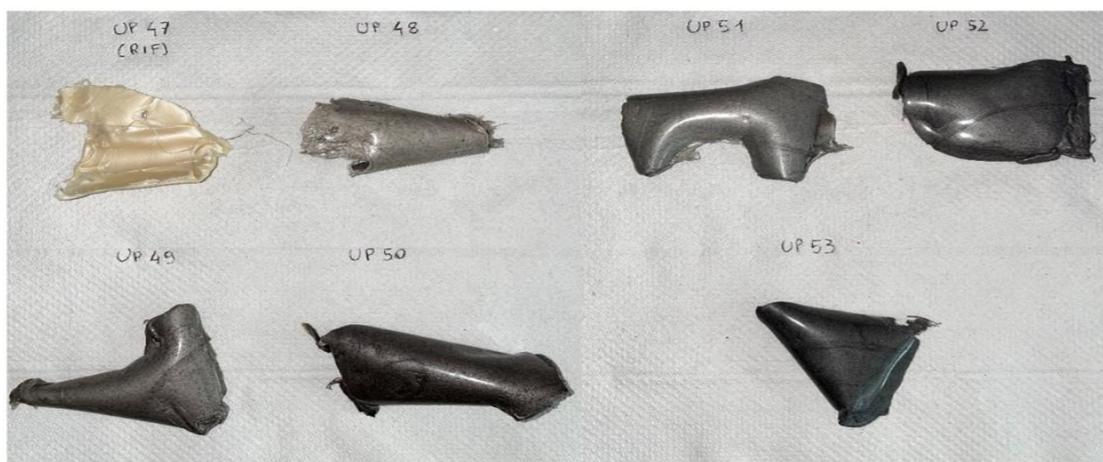


Figura 28: Compositi di PHBV con lignina dealcalina e alcalina

Caratterizzazione della lignina

Le due polveri di lignina utilizzate hanno un colore ed una granulometria lievemente differente. La lignina alcalina si presenta come una polvere nera estremamente fine, mentre la lignina dealcalina mostra una granulometria più grossolana ed un colore più simile a quello caratteristico del legno scuro delle piante. Allo scopo di chiarire le diverse caratteristiche della lignina alcalina e dealcalina si sono eseguite delle prove di solubilità, utilizzando due solventi a diversa polarità: l'acqua (polare) e l'etere etilico (apolare). Fin da subito si è visto che la lignina alcalina si solubilizza perfettamente in acqua, formando una miscela omogenea non filtrabile, mentre la lignina dealcalina forma una sospensione insolubile. In etere etilico, invece, entrambe le lignine risultano insolubili. Ipotizzando che la lignina alcalina abbia subito un trattamento con base forte, si è misurato il pH delle due soluzioni acquose e si è visto che la lignina alcalina mostra

un pH di 8 mentre la lignina dealcalina è neutra. Dopo queste analisi, le due lignine sono state inserite in una soluzione di acetone e acido stearico e agitate per 2 ore, per formare uno strato coprente di stearato che rende il campione meno affine all'acqua e potenzialmente più compatibile con la matrice polimerica all'interno di un eventuale composito. Le miscele sono state filtrate e i relativi solidi essiccati in stufa per tutta la notte, per poi ripetere le prove di solubilità il giorno successivo. La ricopertura con lo stearato non è stata efficace, poiché i comportamenti delle due lignine nelle diverse soluzioni non si sono modificati.

Per completare la caratterizzazione, sono state eseguite le analisi termogravimetriche sulle lignine di partenza per valutare la loro stabilità termica (Figura 29). Si è potuto notare che la lignina alcalina risulta più stabile termicamente con T_D di circa 5°C in più rispetto alla dealcalina. I processi di degradazione sono comunque multipli e complessi.

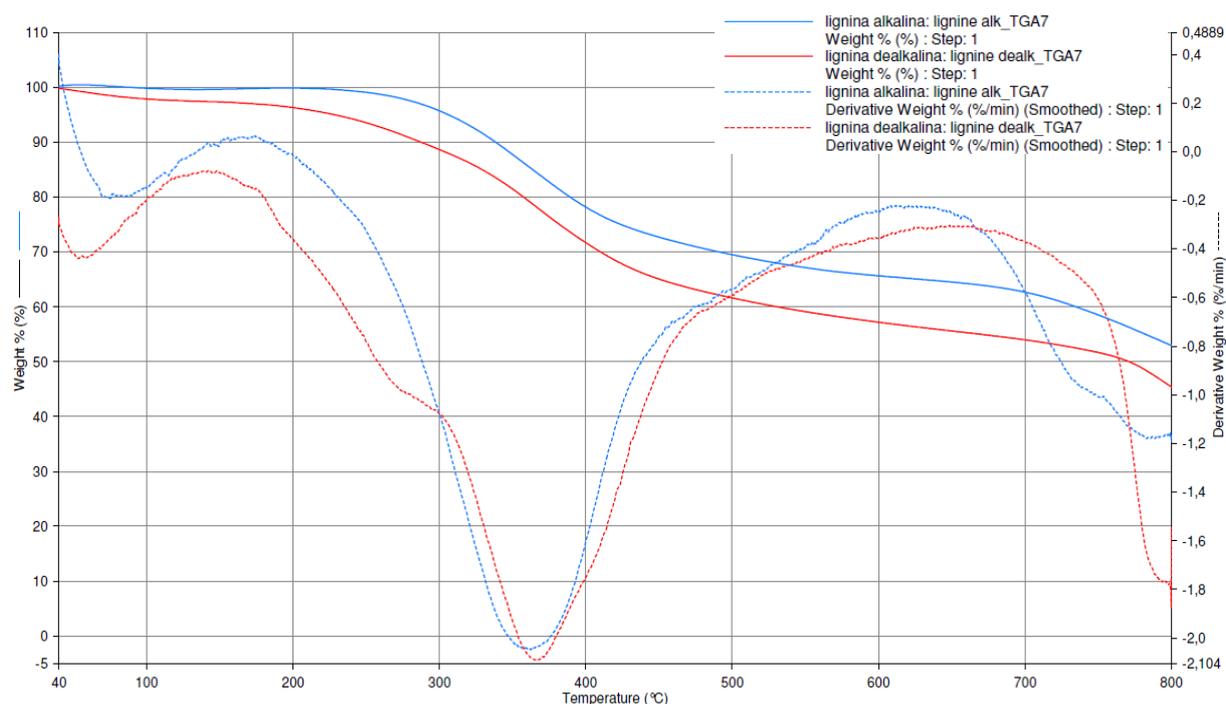


Figura 29: Termogramma TGA delle due lignine utilizzate

Le due lignine sono state analizzate al microscopio a scansione (SEM) per completarne la caratterizzazione. Dalle immagini ottenute a diversi ingrandimenti (Figure 30 e 31), si può apprezzare come la granulometria e la morfologia siano differenti. La lignina alcalina, infatti, è notevolmente più fine di quella dealcalina, presenta una morfologia eterogena con la presenza di particelle sferiche con diametro di circa 10 μm e altre particelle di forma irregolare di dimensioni molto maggiori (fino a 100 μm) con diverse cavità. La lignina alcalina risulta essere molto più compatta con poche particelle di piccole dimensioni.

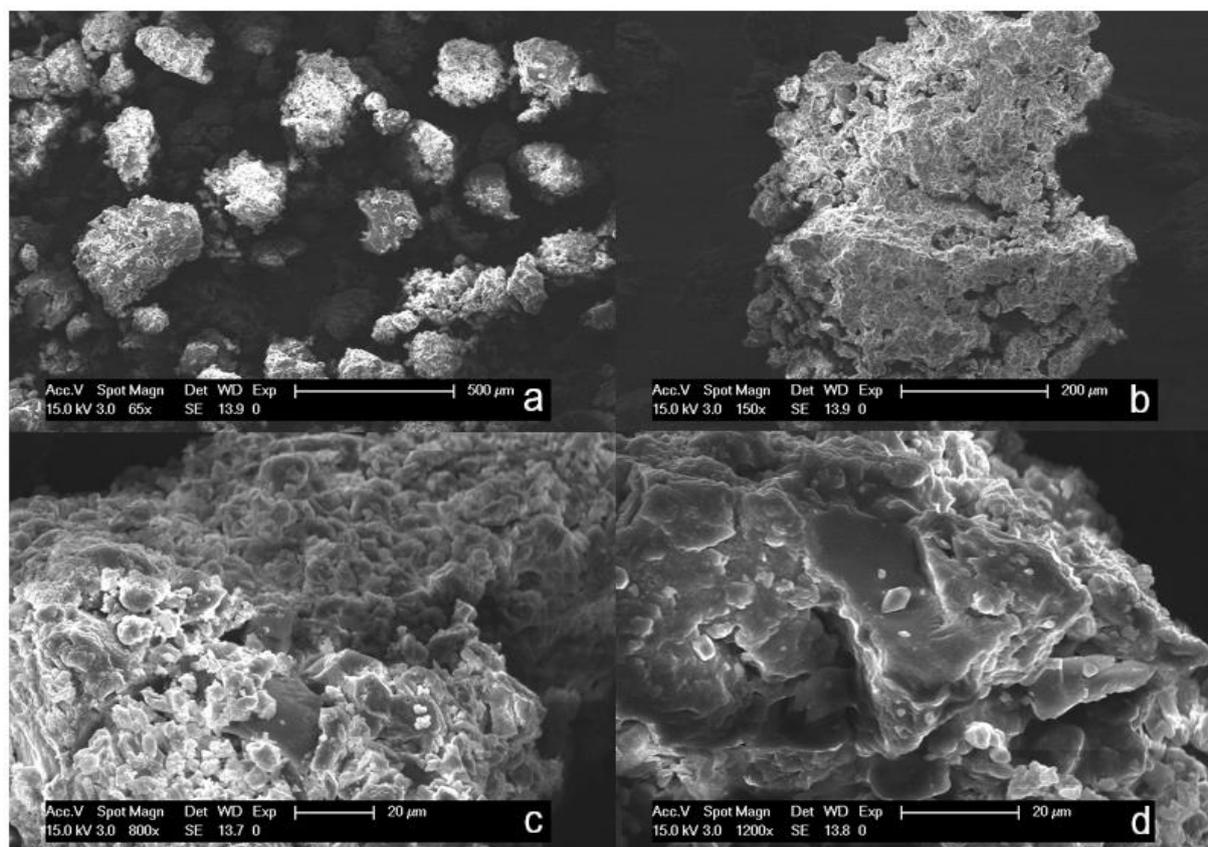


Figura 30: Immagini al SEM della lignina dealcalina (a) ingrandimento 65X (b) ingrandimento 150X (c) ingrandimento 800X (d) ingrandimento 1200X

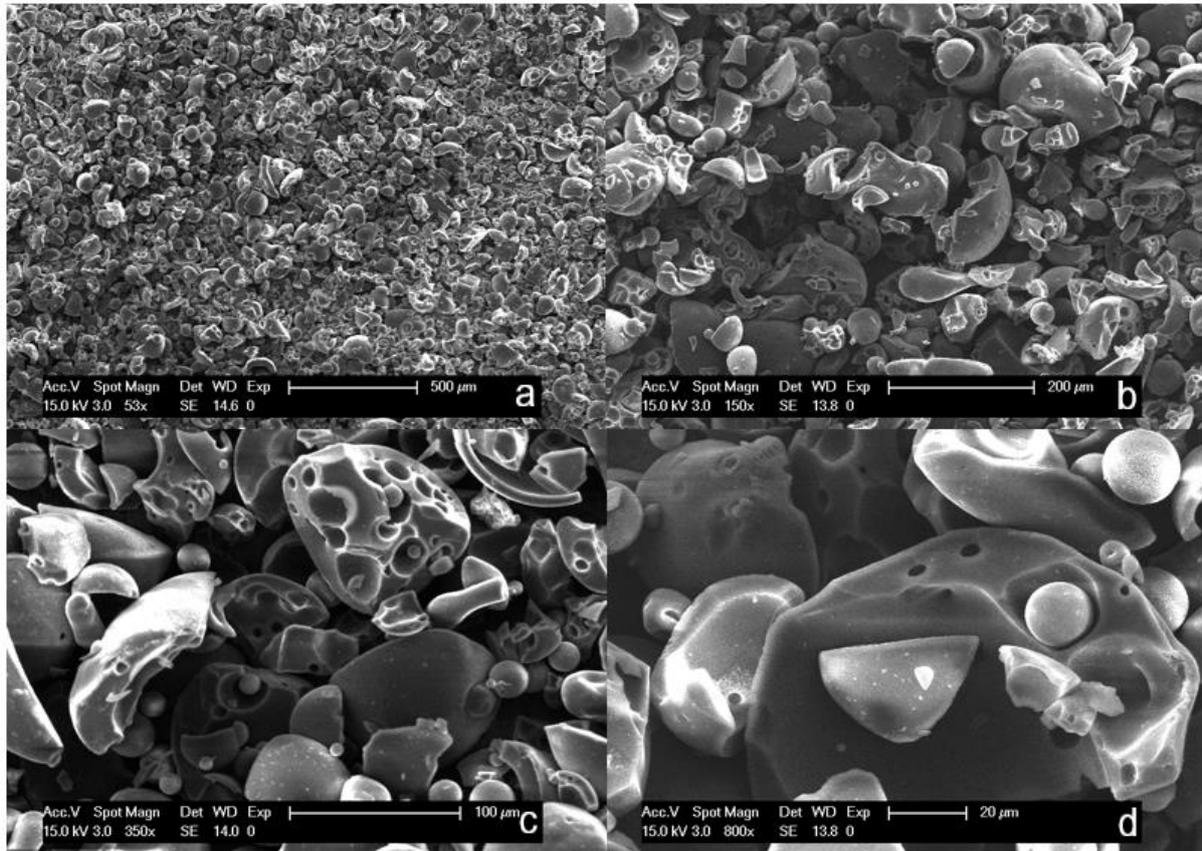


Figura 31: Immagini al SEM della lignina alcalina (a) ingrandimento 53X (b) ingrandimento 150X (c) ingrandimento 350X (d) ingrandimento 800X

Compositi

I campioni sono stati preparati tramite miscelazione in fuso in Brabender, previa essiccazione sotto vuoto di filler e PHBV. La lignina è stata aggiunta dopo 3 minuti dall'inizio del carico della matrice. I compositi prodotti, confrontati con lo standard di PHBV, presentano una variazione del colore significativa già dopo l'aggiunta del minor contenuto di lignina. La tonalità osservata passa da un grigio chiaro (2% wt) che si evolve verso un grigio scuro (5% wt) e arriva ad un color antracite (10% wt) per entrambe le lignine. La differenza sostanziale tra i compositi prodotti è la diversa dispersione del filler al loro interno, che è risultata essere molto più omogenea nei campioni contenenti lignina alcalina (UP-51, UP-52 e UP-53). Entrambe le serie però,

con il 10% di lignina, hanno portato a materiali che tendono a strapparsi, diminuendo il loro carattere elastico. In particolare, con la lignina alcalina si osserva che la miscelazione con il PHBV fuso non è completa e, in aggiunta, si osserva visivamente un certo grado di degradazione della matrice polimerica (soprattutto per UP-53, contenente il 10% in peso di lignina alcalina).

Il PHBV è particolarmente sensibile ai trattamenti termici, come si può notare dalla Tabella 15; già dopo un trattamento termico, quale il mescolamento in Brabender, si nota una variazione dei pesi molecolari non indifferente. Per questo motivo, è opportuno confrontare i compositi con un PHBV trattato in Brabender, così da avere dei paragoni più omogenei. Per i compositi costituiti da lignina dealcalina si nota un leggero sforzo durante la filtrazione effettuata per preparare i campioni per l'analisi GPC, indice di una possibile reticolazione del materiale che risulta quindi insolubile. Dai dati ottenuti si può comunque notare che la presenza di lignina non modifica in maniera netta i pesi molecolari dei compositi prodotti, che risultano essere molto simili al peso molecolare del PHBV di partenza, ad eccezione del campione contenente il 10% in peso di lignina alcalina (UP-53), per il quale la diminuzione di M_w è abbastanza significativa e indice di una sorta di degradazione promossa da questa lignina. Lo stesso risultato è stato registrato anche durante la stampa a iniezione del campione UP-52, contenente 5% in peso di lignina alcalina, che è risultato degradarsi durante l'operazione di stampaggio, come dimostrato dall'analisi GPC effettuata sul campione UP-52 osso (il peso molecolare è dimezzato).

	Mn (10^{-3})	Mw (10^{-3})	D
PHBV vergine	145	304,0	2,1
UP-47	74,9	193,5	2,6
UP-48	83,2	200,4	2,4
UP-49	80,0	199,5	2,5
UP-50	73,6	194,6	2,6
UP-51	86,9	204,7	2,4
UP-52	78,5	198,4	2,5
UP-53	59,7	149,6	2,5
UP-52 osso	41,8	101,3	2,4

Tabella 15: *Pesi molecolari medi numerali, ponderali e polidispersità dei blend tra PHBV e le due lignine utilizzate*

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Successivamente si sono caratterizzati i compositi con analisi termogravimetriche per valutarne la stabilità termica. Considerando la serie di campioni contenenti la lignina dealcalina, si osserva che il composito che inizia il processo di degradazione alla temperatura inferiore è l'UP-50, seguito poi dall'UP-49 e dall'UP-48 che presenta caratteristiche simili al riferimento interno. Si può quindi dedurre che la stabilità dei compositi cala proporzionalmente con il crescere del contenuto di lignina dealcalina. Dopo ogni prova, si è osservata la quantità di residuo rimasta nel crogiuolo: essa rimane coerente con la lignina contenuta in ogni composito.

Se si considera la serie di campioni contenenti lignina alcalina, si osserva, in Tabella 16, che il campione che degrada alla temperatura inferiore è l'UP-53, seguito da UP-52, UP-51, e infine lo standard UP-47. In questo caso però, le temperature di onset e di degradazione dei diversi campioni sono nettamente diverse tra loro, con una differenza di circa una decina di gradi. Sebbene anche la lignina dealcalina non sembri stabilizzare efficacemente i compositi prodotti poiché si registra un calo in T_{onset} , e poiché tale calo è davvero significativo per i compositi contenenti la lignina alcalina, si può quindi supporre che essa promuova reazioni di degradazione dei compositi stessi, diminuendone sensibilmente la stabilità termica.

Si sono infine eseguite analisi OIT (Oxidation Induction Time) per osservare quanto tempo impiega il composito per degradarsi ad una velocità di scansione fissata in presenza di ossigeno. Come ci si aspetta, i trend rispecchiano esattamente quelli visti sulle temperature di onset e di degradazione.

	T_{onset} (°C)	T_D (°C)	OIT (min)
UP-47	291	302	/
UP-48	292	305	53,0
UP-49	290	301	52,9
UP-50	283	295	52,8
UP-51	282	292	49,0
UP-52	262	273	44,7
UP-53	255	265	42,8

Tabella 16: Temperature di onset e degradazione dei blend tra PHBV e le due lignine utilizzate ed analisi OIT

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Successivamente si sono eseguite le analisi DSC delle polveri dei campioni prodotti (Tabella 17). In prima scansione non si notano particolari differenze tra le temperature di fusione dei diversi materiali, mentre invece l'entalpia di fusione varia in maniera significativa soprattutto dopo l'aggiunta del 2% di lignina alcalina. I dati, però, sono condizionati dalla storia termica del campione che richiede un ciclo termico per essere azzerata. Facendo riferimento alla seconda scansione, si osserva che i compositi contenenti lignina dealcalina (UP-48, UP-49 e UP-50) non mostrano differenze sensibili a livello di temperature di cristallizzazione e di fusione dei cristalli e nemmeno per le loro temperature di transizione vetrosa. Per quanto riguarda, invece, i compositi contenenti la lignina alcalina (UP-51, UP-52 e UP-53) si può notare come le temperature di cristallizzazione, di fusione e di transizione vetrosa e il calore assorbito per fondere diminuiscano all'aumentare della quantità di lignina aggiunta. Tale andamento potrebbe però essere principalmente giustificato con il forte calo di massa molare registrato per tali campioni. Sono state eseguite infine tre prove aggiuntive volte a capire i problemi riscontrati durante la stampa degli ultimi campioni. Dai risultati ottenuti possiamo supporre che il passaggio nella pressa a iniezione promuova ulteriori reazioni di degradazione della matrice polimerica.

	1° SCAN		Raffreddamento		2° SCAN			
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g*°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
UP-47	175	72	111	65	8,4	0,072	172	74
UP-48	173	78	113	72	6,9	0,16	171	84
UP-49	173	71	113	67	7,7	0,13	171	76
UP-50	172	76	113	69	6,0	0,091	171	79
UP-51	172	87	113	75	8,1	0,13	171	86
UP-52	172	76	110	70	6,7	0,12	163	77
UP-53	170	80	99	64	-4,0	0,075	145	67

Tabella 17: Risultati sperimentali delle analisi DSC sui blend tra PHBV e le due lignine

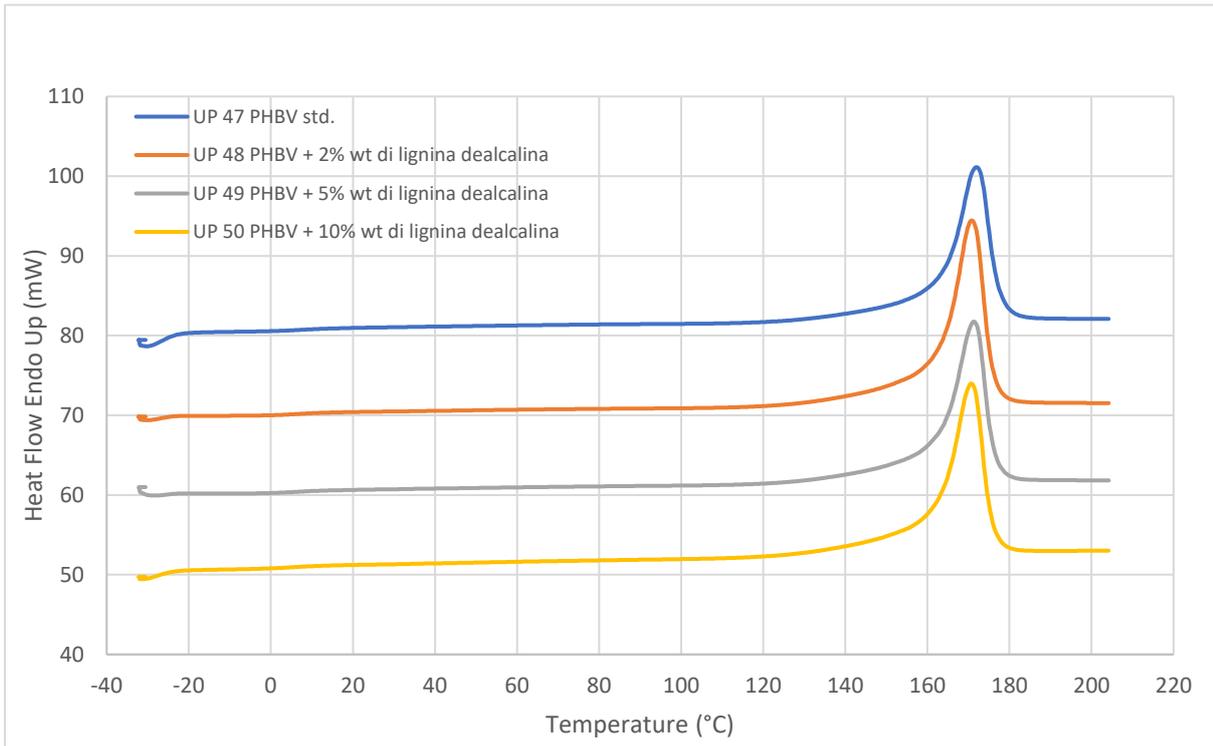


Figura 33: Termogramma in seconda scansione dei blend tra PHBV e lignina dealcalina

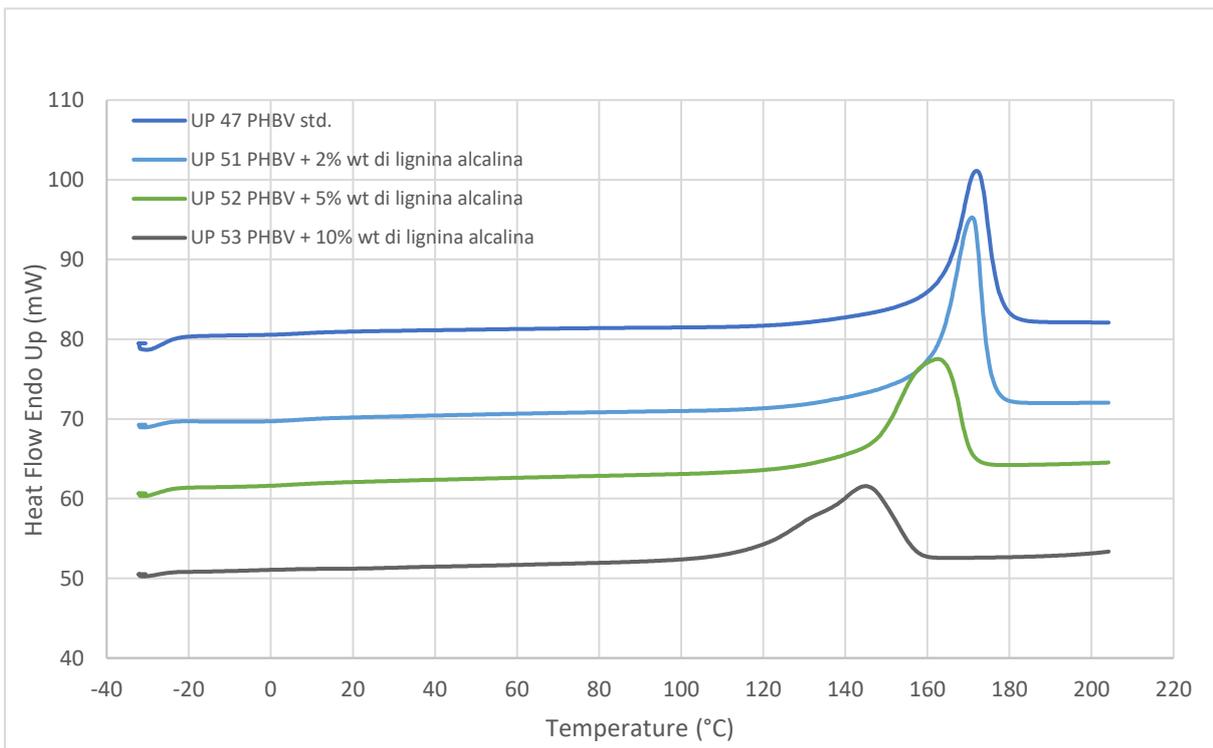


Figura 32: Termogramma in seconda scansione dei blend tra PHBV e lignina alcalina

Lo stampaggio dei provini per le prove tensili del campione UP-52 ha riscontrato diverse difficoltà, per questo motivo si è pensato di eseguire analisi ulteriori per comprendere meglio lo stato del campione pre- e post- ciclo termico. Come si può vedere dalla Figura 34, un ulteriore ciclo termico ha portato all'ottenimento di un termogramma costituito da un picco più largo, a temperatura minore e che presenta una gobba, indice di una possibile degradazione del materiale in analisi. Un riesame dello stesso campione a distanza di giorni mostra una temperatura di fusione simile ma una quantità di calore necessaria per la fusione del composito minore, segno del fatto che le degradazioni avvengono solo alla fusione della matrice

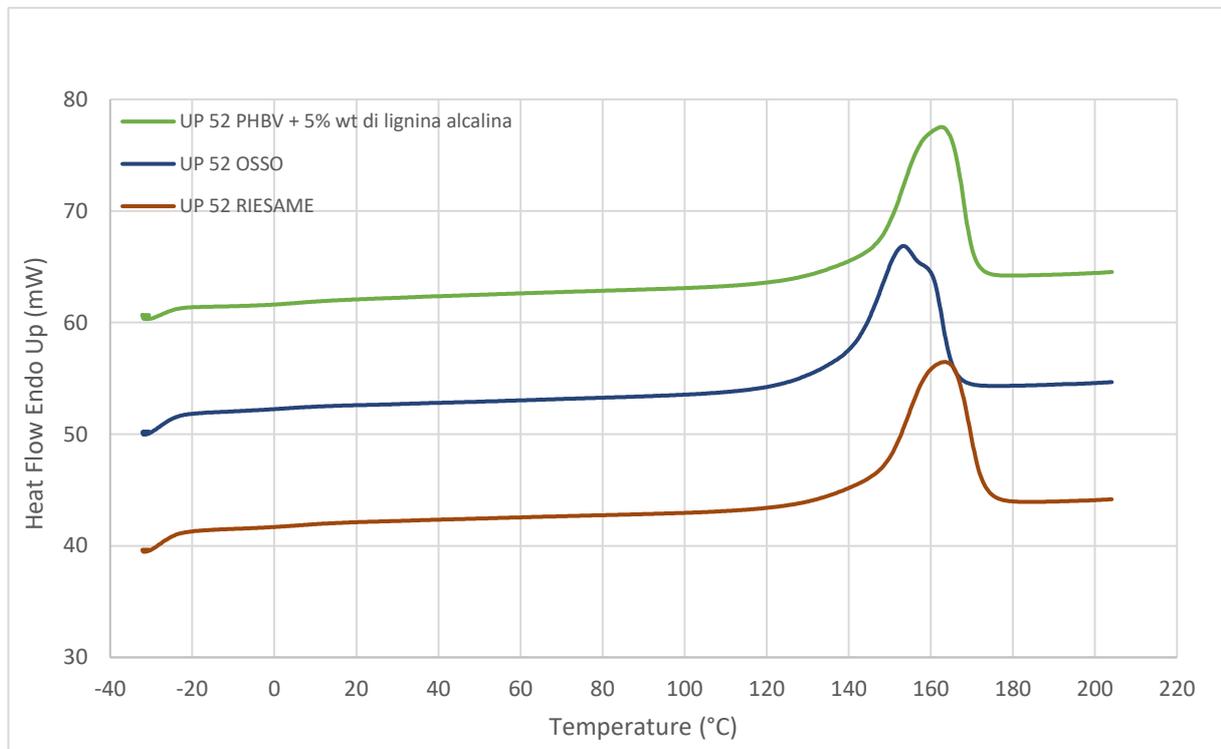


Figura 34: Termogramma DSC in seconda scansione del campione UP-52 tal quale, dopo un trattamento termico e un riesame del campione di partenza

Il campione UP-53, viste le difficoltà riscontrate col precedente campione, non è stato stampato. Pertanto, si è potuto eseguire solamente un riesame dello stesso campione a distanza di qualche giorno, per osservare possibili fenomeni degradativi allo stato solido. Apparentemente però non si notano grosse differenze tra i due termogrammi (Figura 35).

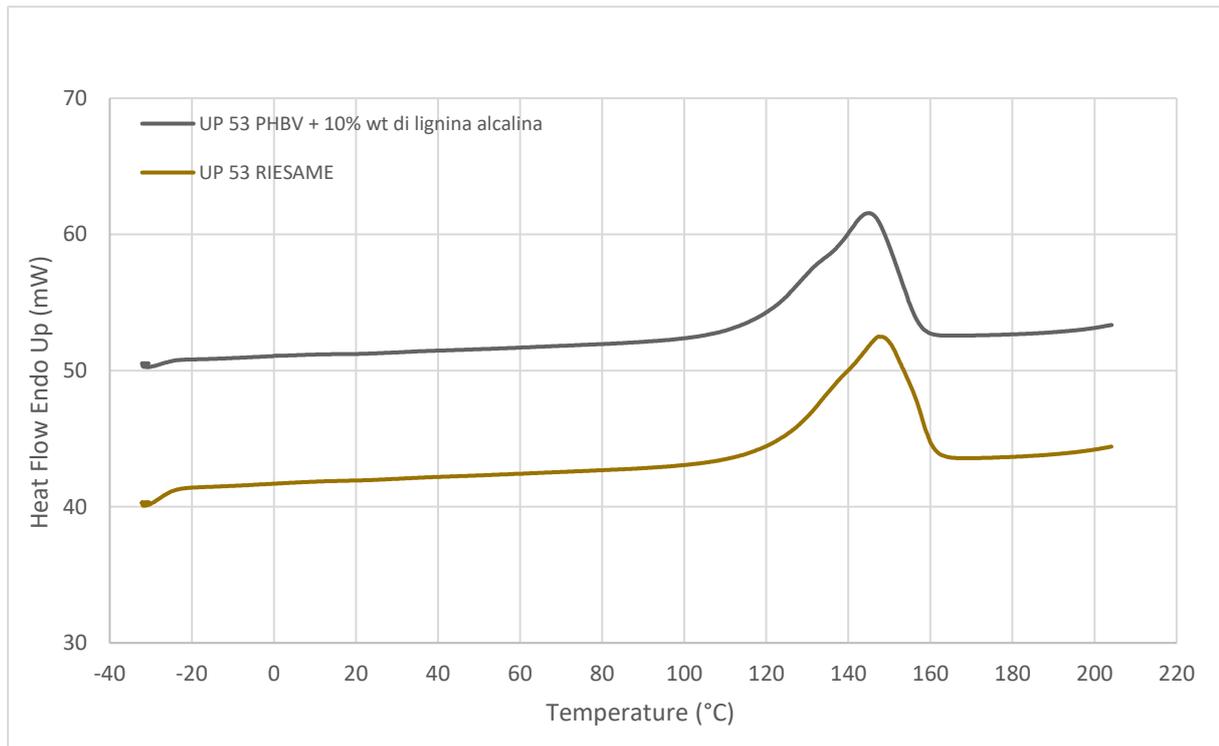


Figura 35: Termogramma DSC in seconda scansione del campione UP-53 e un riesame dello stesso campione di partenza

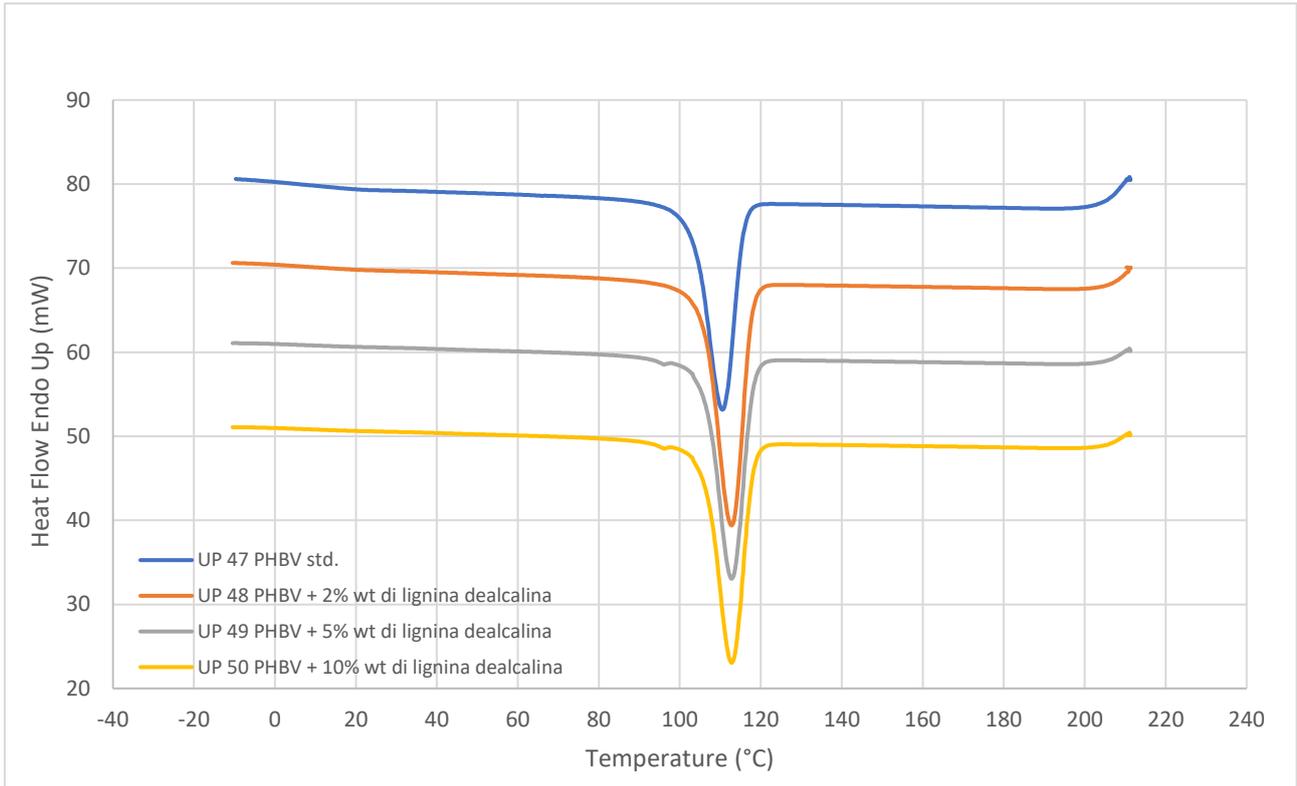


Figura 36: Curve di cristallizzazione dei campioni contenenti lignina dealcalina

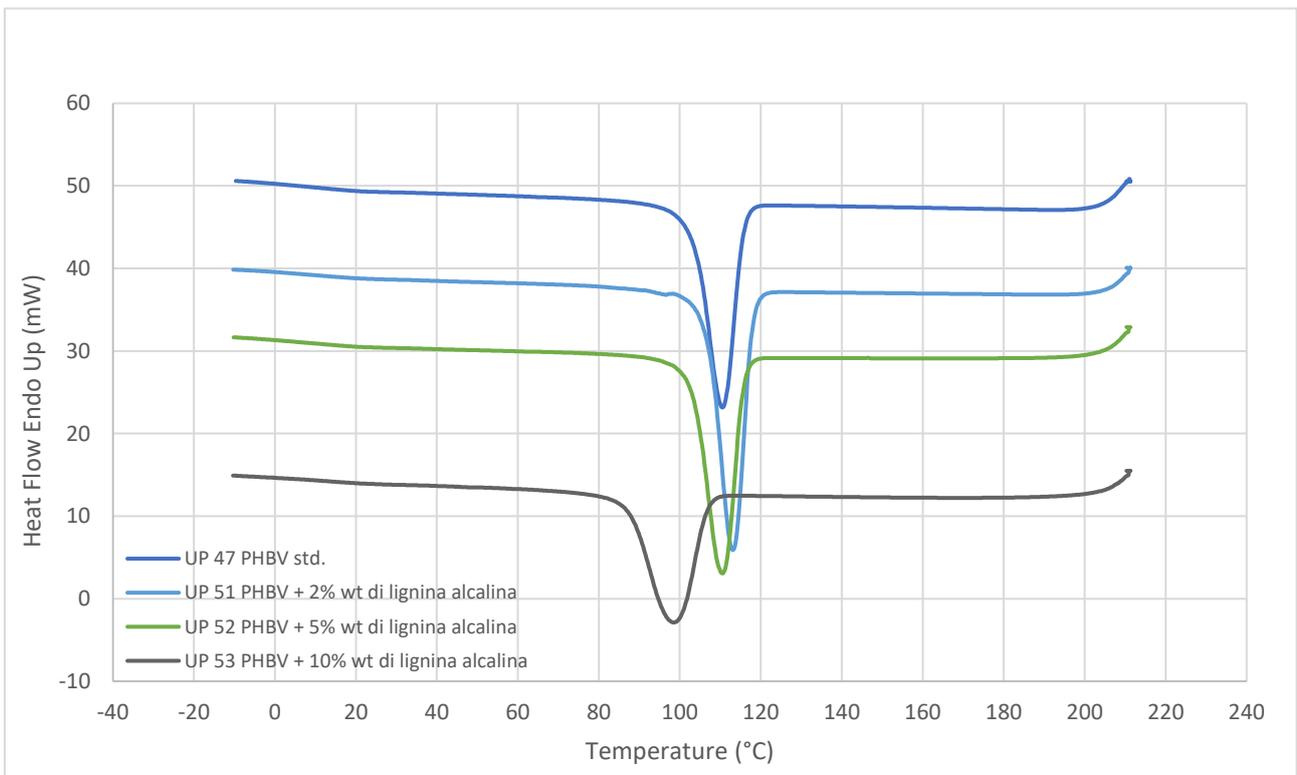


Figura 37: Curve di cristallizzazione dei campioni contenenti lignina alcalina

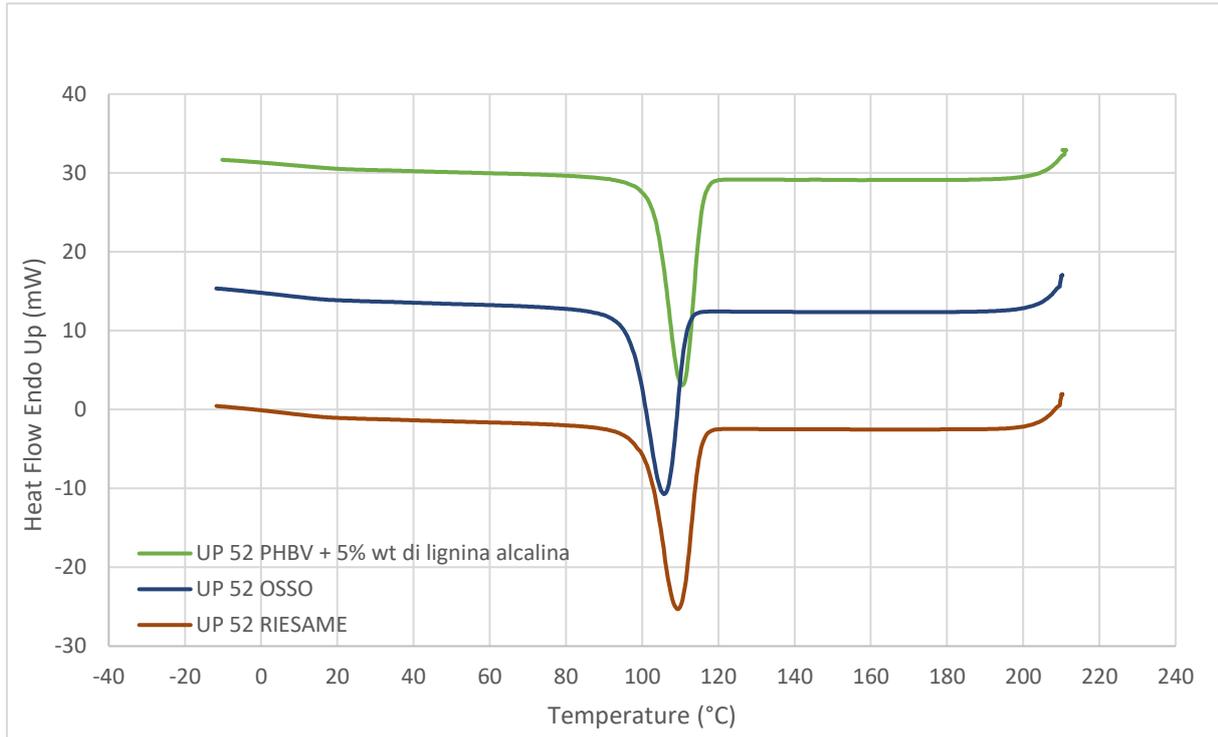


Figura 38: Curve di cristallizzazione del campione UP-52 tal quale, dopo un trattamento termico e un riesame del campione di partenza

Dalle curve di cristallizzazione mostrate in Figura 36 e Figura 37, si confermano le ipotesi appena fatte; l'aggiunta di lignina dealcalina non comporta nessun peggioramento significativo del composito a cui è mescolata, mentre la lignina alcalina comporta una degradazione del materiale a cui è miscelata, tanto maggiore quanto più è presente. Una ulteriore conferma viene dall'analisi di un provino per trazione costituito dall'UP-52 (5% wt di lignina alcalina) che, sottoposto quindi ad un secondo ciclo termico corrispondente allo stampaggio, degrada ancora di più (Figura 38) e UP-53 (Figura 39) a distanza di alcuni giorni, ci mostra che probabilmente non si è avuta una ulteriore degradazione in fase solida del materiale prodotto.

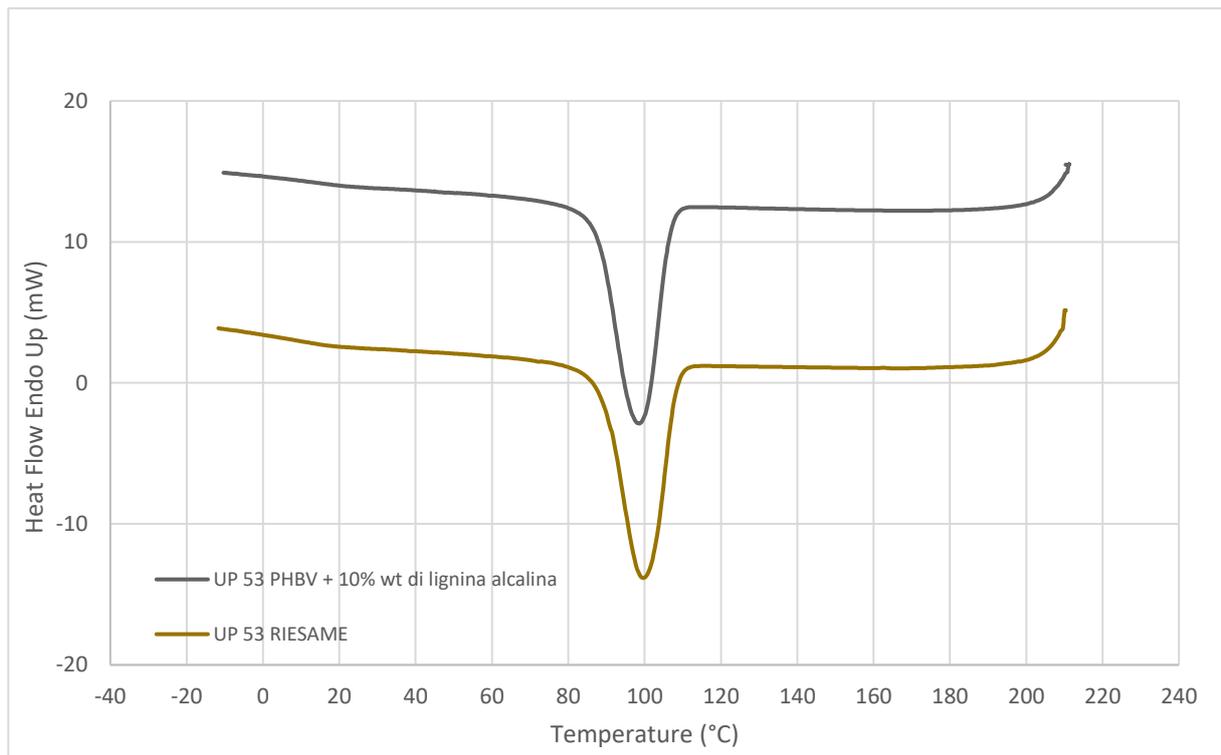


Figura 39: Curve di cristallizzazione del campione UP-53 e un riesame dello stesso campione di partenza

I risultati delle analisi in trazione (Tabella 18) mostrano come la presenza delle due lignine influenzi le proprietà tensili dei materiali prodotti. Nella serie di campioni contenenti lignina dealcalina si osserva un progressivo aumento di modulo all'aumentare della quantità di filler aggiunto. Un trend opposto si identifica per lo sforzo in trazione e per l'allungamento a rottura, che mostrano un calo se ci si sposta verso i campioni contenenti più lignina. Queste variazioni però sono molto lievi e suggeriscono una buona dispersione del filler all'interno della matrice. Per quanto riguarda i blend contenenti la lignina alcalina, si può osservare che, come nella serie precedente, il modulo aumenta mentre lo sforzo in trazione a carico massimo e l'allungamento a rottura diminuiscono in maniera significativa, mediamente del 25% rispetto al riferimento interno. I materiali ottenuti risultano quindi più fragili e, in questo caso, probabilmente non si è creata una buona interfaccia tra filler e matrice.

Campione	Modulo (MPa)	Sforzo in trazione a carico massimo (MPa)	Deformazione a rottura (mm/mm)
UP-47	1588 ± 33	32,9 ± 1,3	2,7 ± 0,1
UP-48	1557 ± 9	31,2 ± 0,3	2,7 ± 0,1
UP-49	1575 ± 11	29,5 ± 0,5	2,6 ± 0,1
UP-50	1603 ± 13	28,4 ± 0,6	2,4 ± 0,2
UP-51	1559 ± 11	31,0 ± 0,5	3,0 ± 0,2
UP-52	1661 ± 12	25,9 ± 0,3	1,9 ± 0,2
UP-53	/	/	/

Tabella 18: Risultati delle prove di trazione sui blend contenenti PHBV e le due lignine

I dati ottenuti sono stati elaborati per ottenere un diagramma sforzo-deformazione (Figura 40), utile per avere un miglior confronto tra i campioni analizzati.

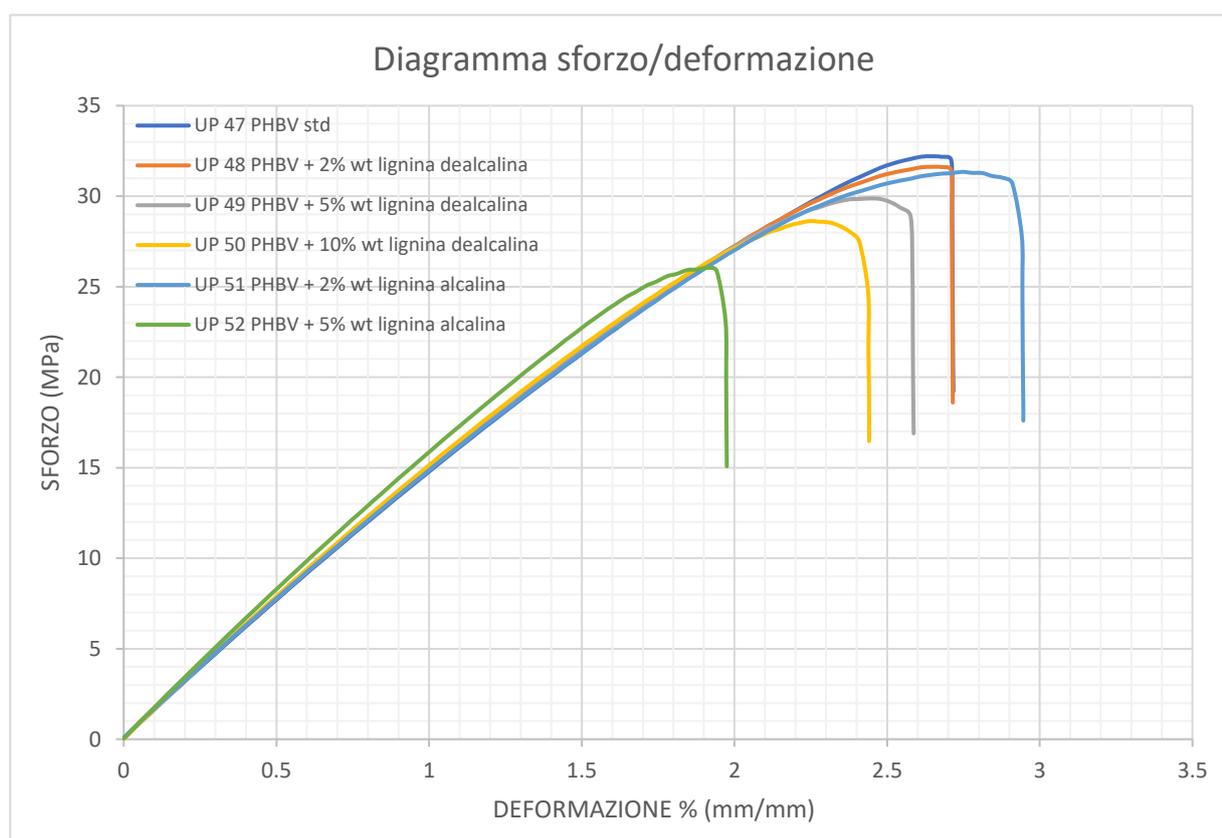


Figura 40: Diagramma sforzp-deformazione dei blend tra PHBV e le due lignine

Le sezioni fratturate dei provini sottoposti a trazione sono state analizzate al microscopio elettronico in scansione per osservare la dispersione del filler e la compatibilità tra filler e matrice. Il PHBV mostra una morfologia prevalentemente liscia (Figura 41a) e la presenza crescente di lignina dealcalina non modifica sostanzialmente la sua morfologia: non sono presenti aggregati, neanche alle concentrazioni maggiori, ad indicazione del fatto che si è raggiunta una buona dispersione, come confermato anche dalle prove a trazione

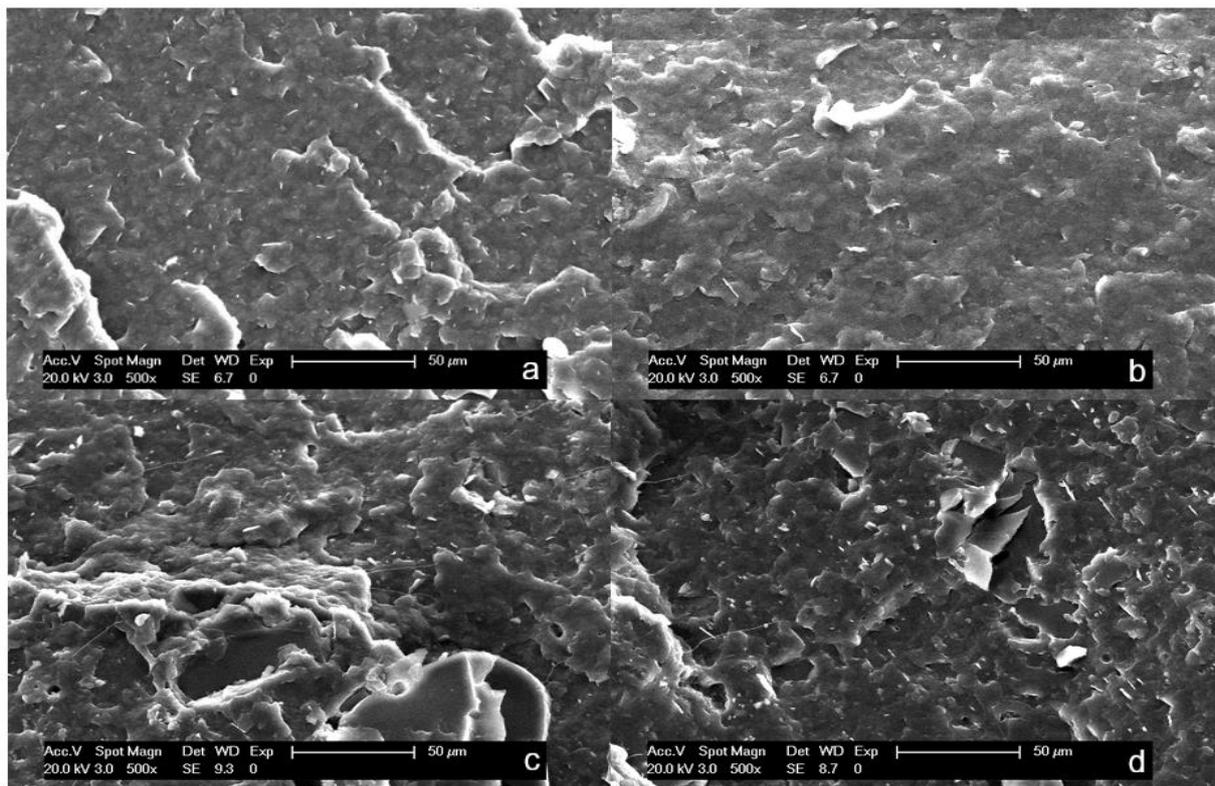


Figura 41: Immagini al SEM con ingrandimento 500X delle sezioni fratturate dei campioni contenenti lignina dealcalina e del riferimento interno UP-47 (a), UP-48 (b), UP-49 (c) e UP-50 (d)

Per quanto concerne i campioni contenenti lignina alcalina, si nota subito che la morfologia superficiale è completamente diversa. I campioni che contengono il 2% e il 5% di lignina (Figura 42e-f), infatti, mostrano cavità tondeggianti nella sezione fratturata e piccole sferette, costituite dalla lignina alcalina presente al loro interno. L'evidenza delle cavità lasciate dalla lignina dimostra, quindi, che essa non è particolarmente adesa alla matrice polimerica, e rende quindi il materiale più fragile.

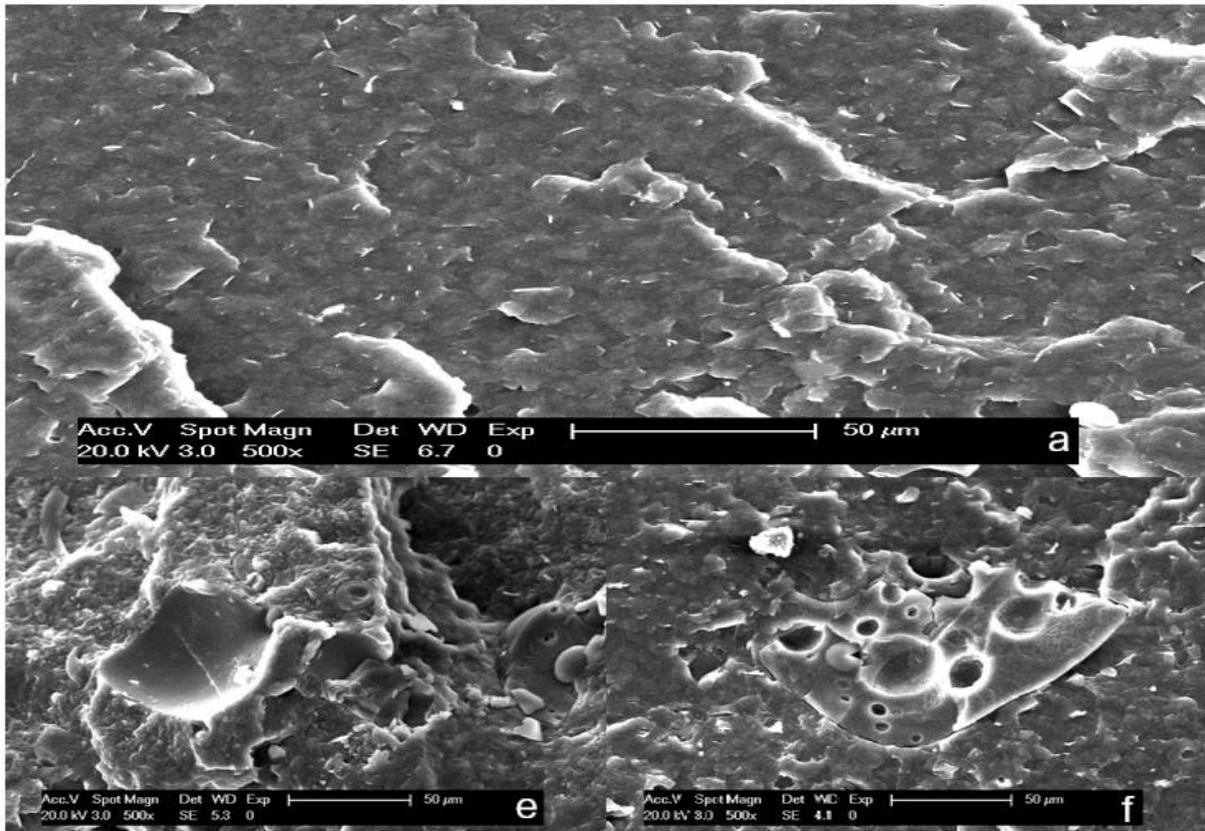


Figura 42: Immagini al SEM con ingrandimento 500X delle sezioni fratturate dei campioni contenenti lignina alcalina e del riferimento interno UP-47 (a), UP-51(e) e UP-52 (f)

3.4 Miscele PHBV / lignina / Luperox-101

Le prove effettuate con i due diversi tipi di lignina hanno evidenziato vantaggi e svantaggi di entrambe, portandoci alla conclusione che la lignina alcalina degrada la matrice polimerica. Per questo motivo, nel prosieguo delle prove svolte in questo lavoro di tesi ci si è concentrati sulla lignina dealcalina e sulla possibilità di migliorarne ulteriormente la compatibilità con la matrice mediante l'utilizzo di agenti reticolanti ed eventuali co-reagenti.

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

Si sono quindi preparati cinque differenti compositi a contenuto costante di lignina e variabile di due additivi. L'esatta formulazione di ogni campione prodotto è riportata nella Tabella 19.

	% di lignina dealcalina	% di Luperox-101	% di TMPTM
UP-54	0	0	0
UP-55	5	0,50	0
UP-56	5	0,25	0
UP-57	5	0,25	0,50
UP-58	5	0,25	0,25

Tabella 19: Composizioni percentuali degli additivi aggiunti per ogni campione

Dai risultati delle analisi GPC, riportati in Tabella 20, si può dedurre che i pesi molecolari dei compositi sono notevolmente aumentati rispetto a quelli del solo PHBV senza additivi (UP-54), fino ad arrivare ad oltre 300000. Un confronto tra questi risultati e gli standard a cui si fa riferimento (UP-64 e UP-72) illustra dei risultati coerenti col fatto che una maggior quantità di additivi comporta un certo grado di rigradazione del materiale, che ne aumenta il peso molecolare. Si può notare, inoltre, che le masse molecolari medie dei materiali prodotti sono maggiori rispetto ai campioni a base di lignina ma senza additivi (UP 47-53) analizzati precedentemente. Se si confrontano i risultati sperimentali con l'UP-49 (contenente solo il 5% di lignina dealcalina, senza aggiunta di additivi) si osserva che le masse molecolari medie (M_w) ottenute sono tendenzialmente superiori. L'aggiunta degli additivi, infatti, compensa la diminuzione del peso molecolare che si ha durante il processing, attraverso reazioni radicaliche che riportano i peso molecolari a valori elevati. Poichè nelle prove precedenti sui compositi a base di lignina, si era trovato che il composito tendeva a degradarsi anche durante il suo stampaggio a iniezione, si è ulteriormente investigato questo aspetto eseguendo le analisi GPC anche dei campioni stampati per le prove a trazione, per quantificare quanto potesse influire un secondo ciclo termico. I risultati sperimentali affermano che nello stampaggio si ha sì una diminuzione delle masse molecolari, ma molto più limitata di quella registrata nel campione UP-52 della serie precedente, confermando la capacità degli additivi di "rigradare" il polimero.

	Mn	Mw	D
UP-54	76,7	192,9	2,5
UP-55	73,0	301,0	4,1
UP-56	77,9	204,6	2,6
UP-57	84,8	306,2	3,6
UP-58	78,2	282,1	3,6
UP-64	62,9	234,4	3,7
UP-72	81,1	291,6	3,6
UP-54 osso	73,5	177,2	2,4
UP-55 osso	71,0	247,0	3,5
UP-56 osso	69,9	189,3	2,7
UP-57 osso	69,0	238,9	3,5
UP-58 osso	72,9	263,3	3,6

Tabella 20: *Pesi molecolari medi numerali, ponderali e polidispersità dei blend tra PHBV, lignina alcalina, lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM*

Le analisi TGA hanno dimostrato che i campioni ottenuti sono tutti meno stabili del riferimento interno di PHBV trattato in Brabender, ma anche dei due standard di PHBV sia con solo l'agente perossidico che con anche il TMPTM (Tabella 21). Inoltre, i campioni meno stabili termicamente si dimostrano essere quelli contenenti anche il co-reagente TMPTM. Questi risultati sembrano confermare ulteriormente che la presenza di lignina dealcalina non apporti nessun effetto benefico in termini di stabilità termica dei materiali prodotti.

	T_{onset} (°C)	T_D (°C)
UP-54	292	306
UP-55	290	299
UP-56	288	297
UP-57	286	296
UP-58	284	294
UP-64	294	307
UP-72	293	306

Tabella 21: *Temperature di onset e degradazione dei blend tra PHBV, lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM*

Nella Tabella 22 sono indicati i risultati ottenuti dalle analisi DSC delle polveri dei campioni prodotti. Per quanto concerne la prima scansione, il campione contenente la quantità maggiore di Luperox-101 (UP-55) ha mostrato la massima diminuzione della temperatura e dell'entalpia di fusione, indicando che i legami inter-catena eventualmente formatosi, agiscono da vincolo ai ripiegamenti delle macromolecole, riducendone le possibilità di cristallizzazione. Gli altri quattro campioni contenenti lo 0,25% wt di Luperox-101 invece, mostrano una diminuzione meno accentuata di entrambi i parametri. Considerando il ciclo di raffreddamento (Figure 45 e 46) si nota che tutti i campioni cristallizzano alla stessa temperatura, ma le entalpie di cristallizzazione diminuiscono significativamente rispetto allo standard, che si dimostra essere quindi il campione più cristallino di tutti. La seconda scansione (Figure 43 e 44) non mostra grosse differenze rispetto alla prima, confermando che una maggior quantità di Luperox-101 rende il blend meno cristallino e ne abbassa la temperatura di fusione. Una variazione dello stesso tipo del co-reagente, a parità di Luperox-101, non comporta variazioni significative. Le temperature di transizione vetrosa, a differenza di quelle di fusione non subiscono variazioni significative dall'aggiunta dei due agenti reticolanti.

	1° SCAN		Raffreddamento		2° SCAN			
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _g (°C)	ΔC _p (J/g*°C)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
UP-54	174	91	112	-80	6,2	0,102	173	90
UP-55	167	73	112	-65	6,6	0,113	165	75
UP-56	172	80	112	-74	4,9	0,076	170	82
UP-57	171	80	112	-66	6,4	0,054	169	75
UP-58	171	77	113	-70	4,9	0,046	169	77

Tabella 22: Risultati sperimentali delle analisi DSC sui blend tra PHBV, lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM

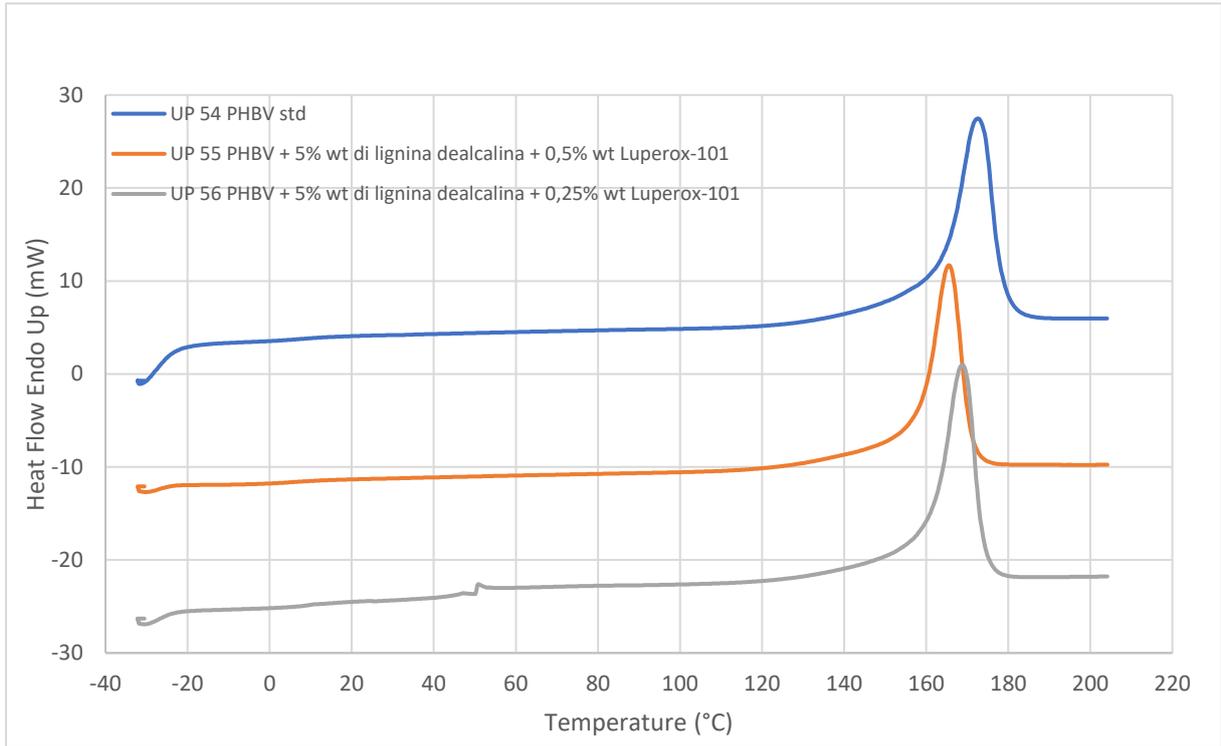


Figura 43: Termogramma in seconda scansione dei campioni contenenti lignina dealcalina e Luperox-101

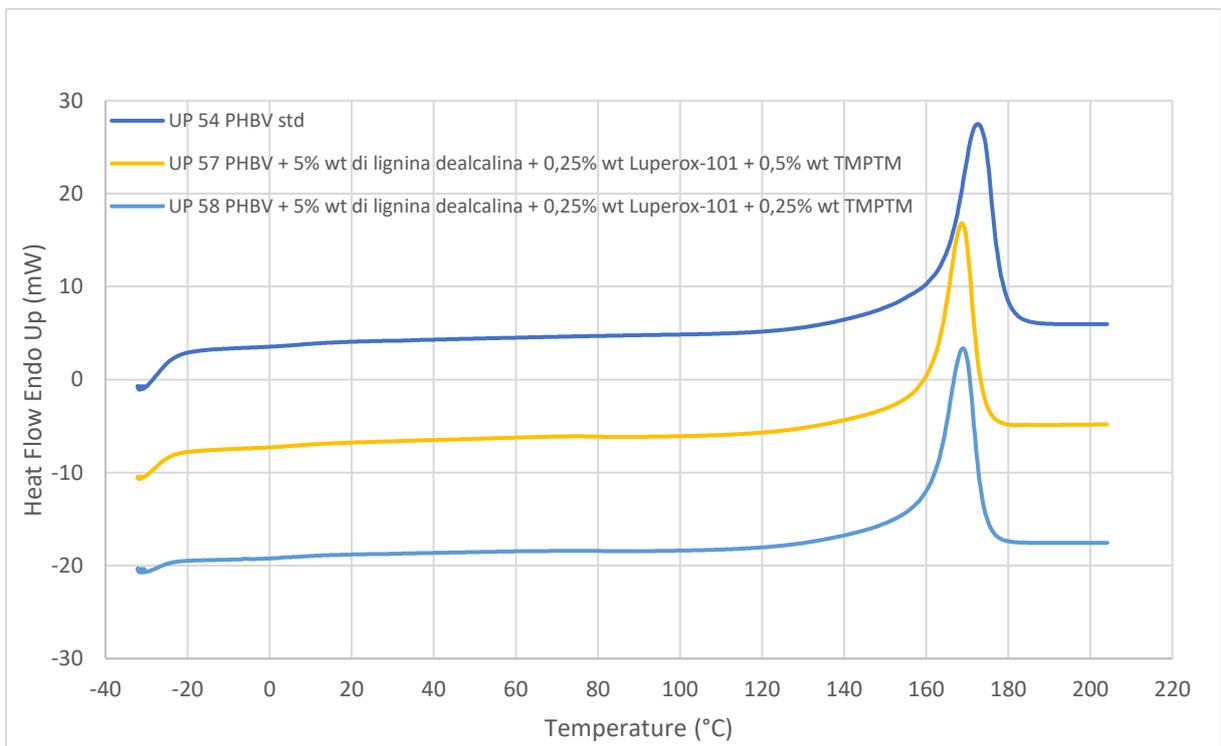


Figura 44: Termogramma in seconda scansione dei campioni contenenti lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM

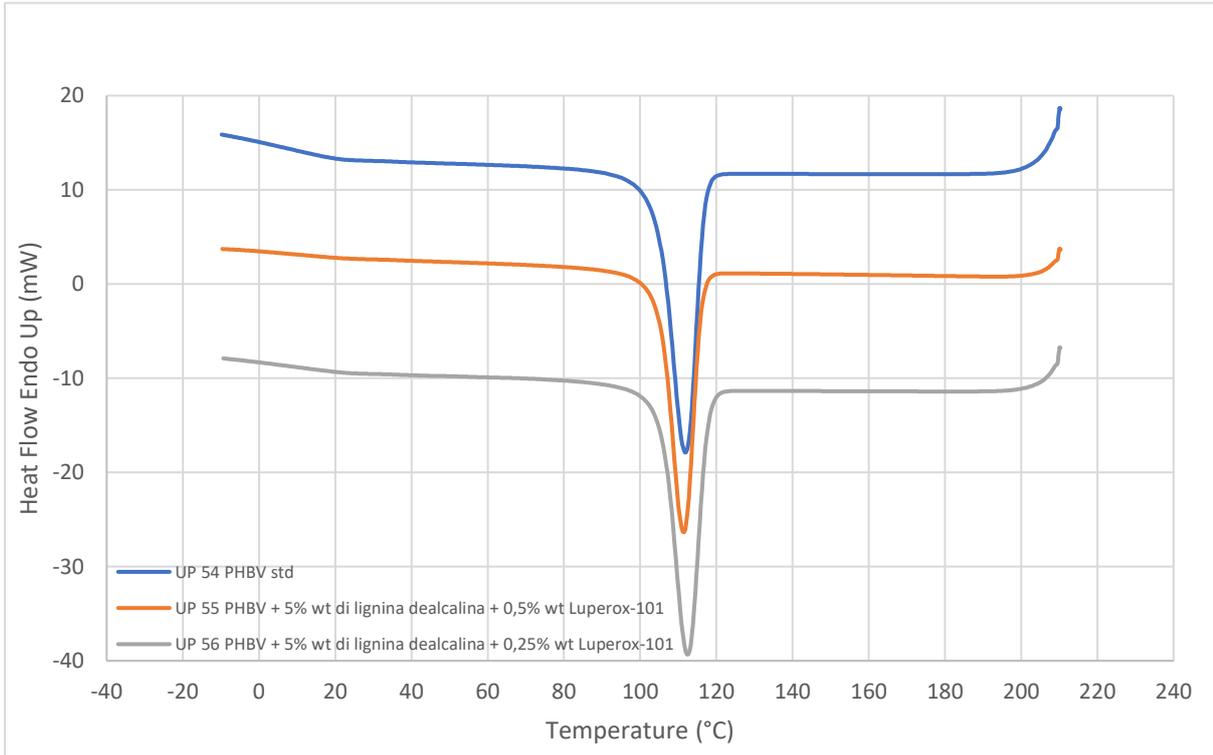


Figura 45: Curve di raffreddamento dei blend costituiti da PHBV, lignina dealcalina e Luperox-101

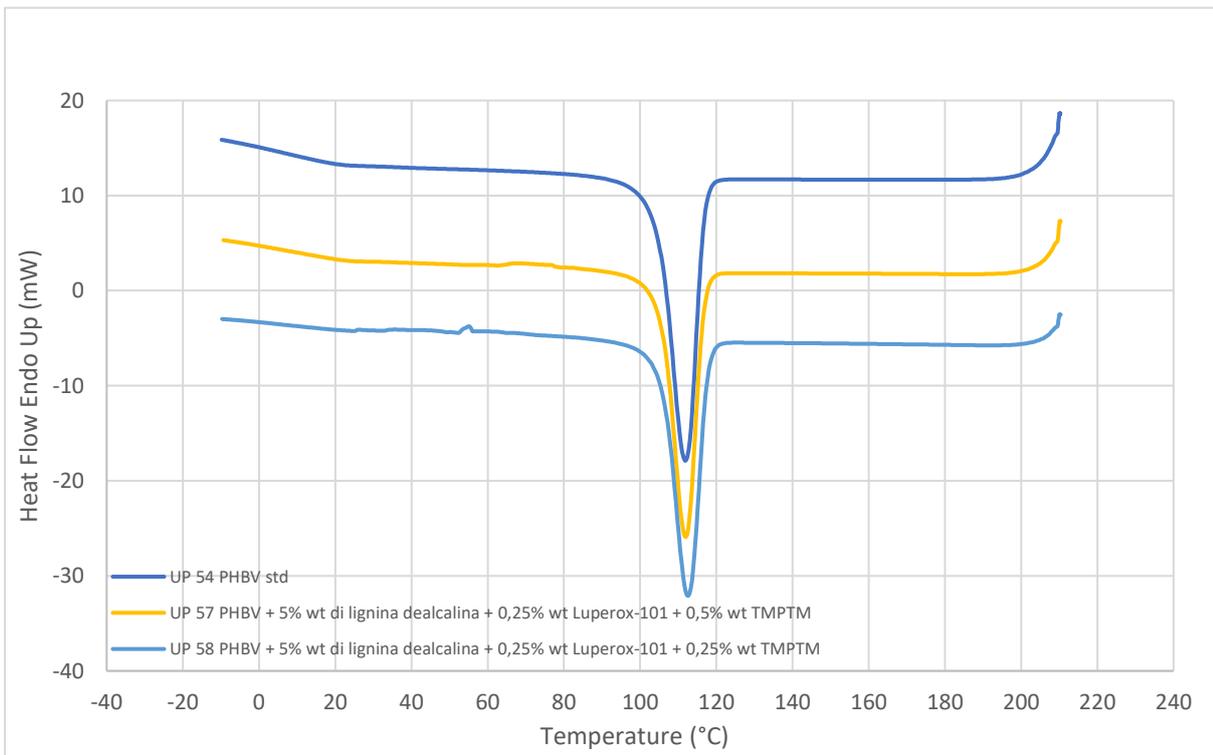


Figura 46: Curve di raffreddamento dei blend costituiti da PHBV, lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM

I risultati delle prove a trazione svolte sui campioni contenenti il 5% in peso di lignina dealcalina e contenuto variabile dei due additivi sono riportati in Tabella 23. UP-55 e UP-56 con le due quantità differenti di Luperox-101 mostrano un inaspettato calo di modulo e deformazione a rottura. Se confrontati però con il campione UP-49, preparato con la sola lignina dealcalina, si può osservare un mantenimento dello sforzo e un aumento dell'allungamento, segno dell'effetto positivo dell'impiego degli additivi, anche in presenza della lignina. Passando ai compositi contenenti il co-reagente (TMPTM), l'UP-57 e l'UP-58 mostrano un modulo pressoché identico e un aumento di allungamento a rottura rispetto ai campioni precedenti, contenenti soltanto lignina e Luperox-101.

	Modulo (MPa)	Sforzo in trazione a carico massimo (MPa)	Deformazione a rottura (mm/mm)
UP-54	1431 ± 23	31,3 ± 0,3	3,4 ± 0,2
UP-55	1359 ± 13	30,3 ± 0,5	3,3 ± 0,2
UP-56	1390 ± 23	29,2 ± 0,4	3,1 ± 0,1
UP-57	1380 ± 21	30,6 ± 0,3	3,4 ± 0,2
UP-58	1379 ± 17	31,7 ± 0,6	3,6 ± 0,1

Tabella 23: Risultati sperimentali delle prove di trazione sui blend contenenti PHBV, lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM

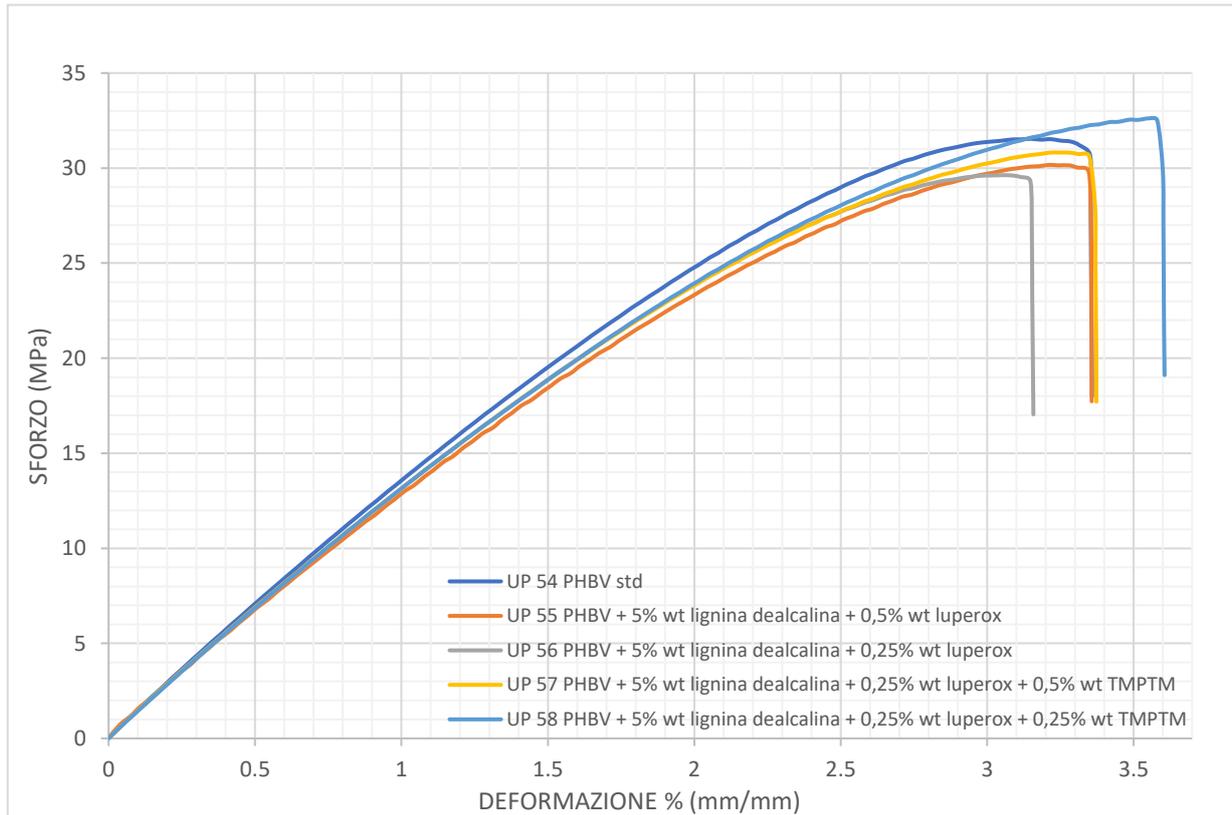


Figura 47: Diagramma sforzo-deformazione dei blend tra PHBV, lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM

Dal diagramma sforzo-deformazione che si ottiene (Figura 47), si può osservare come l'aggiunta degli agenti reticolanti non modifichi in maniera netta il modulo e la deformazione a rottura dei materiali in analisi. Dai risultati ottenuti, si osserva che la variazione di modulo e di allungamento a rottura non segue una tendenza costante per i campioni prodotti. Ad ogni modo, le proprietà meccaniche non peggiorate rispetto a quelle del solo PHBV sono una buona base di partenza per la valutazione di una potenziale stabilità all'ossidazione in future analisi.

Si sono poi analizzati al microscopio elettronico in scansione, le sezioni dei provini tensili per osservare se l'aggiunta degli additivi ha apportato miglioramenti nella compatibilità tra filler e matrice. Come riferimento si è preso il campione contenente il 5% di lignina dealcalina senza altri additivi (UP-49) che come precedentemente descritto, mostra una morfologia piuttosto ruvida (Figura 48c). Il campione UP-55 contenente lo 0,5% wt di Luperox-101 mostra una superficie abbastanza simile al

riferimento ma apparentemente più omogenea (Figura 48g). Se si osserva il campione contenente lo 0,25% wt di Luperox-101 (Figura 48h) assieme a quello contenente lo 0,25% wt di Luperox-101 con 0,5% wt di TMPTM (Figura 48i) si nota una sezione di frattura molto più omogenea, che assomiglia molto a quella del PHBV senza additivi. Il campione contenente lo 0,25% wt di Luperox-101 e 0,25% wt di TMPTM (Figura 48l) appare invece più simile al riferimento interno.

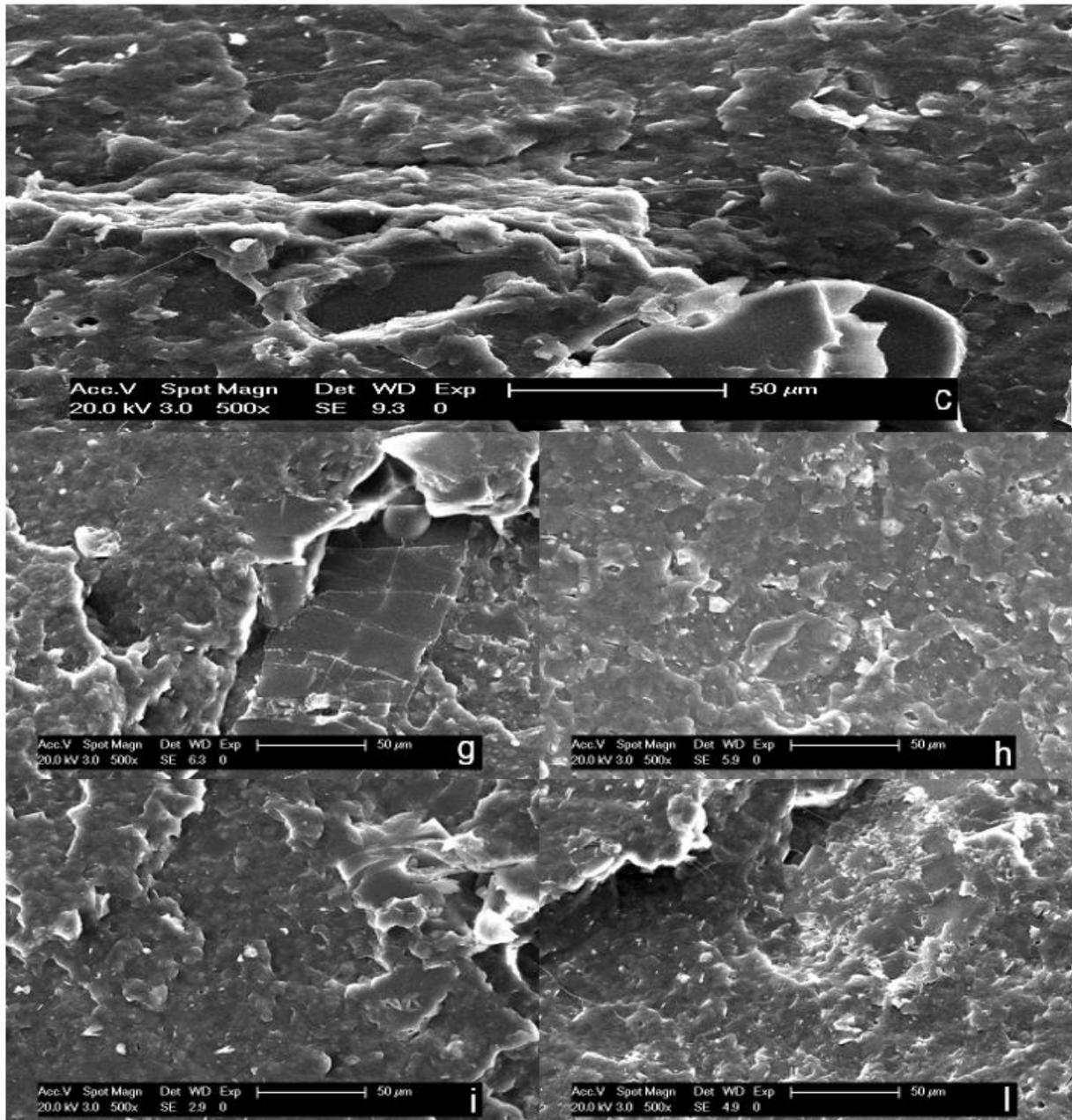


Figura 48: Immagini al SEM con ingrandimento 500X delle sezioni fratturate dei campioni contenenti il 5% di lignina dealcalina, Luperox-101 e TMPTM UP-55 (g), UP-56 (h), UP-57 (i) e UP-58 (l) confrontate con il campione UP-49 (c).

4. Conclusioni:

Il lavoro di ricerca svolto ha portato alle seguenti conclusioni:

- ✓ I polimeri mcl-PHA, mescolati alla matrice PHBV al fine di migliorarne le proprietà meccaniche in termini di duttilità, presentano caratteristiche strutturali e proprietà molto diverse da quelle della matrice: sono materiali amorfi con Tg molto bassa, sono caratterizzati da pesi molecolari relativamente bassi, hanno un aspetto gommoso e colloso. Per questi motivi, sono risultati scarsamente miscibili con il PHBV e non hanno indotto notevoli miglioramenti nelle proprietà meccaniche del materiale.
- ✓ Aggiungendo alle formulazioni precedenti due additivi (Luperox-101 e TMPTM), che inducono reazioni radicaliche e reagiscono con la catena polimerica, si osserva in generale un aumento di peso molecolare dei campioni e un minimo miglioramento nella miscibilità del PHBV con gli mcl-PHA. In particolare, è interessante il campione contenente il 5% in peso di Versamer 8-90, 0,25 % di Luperox-101 e 0,25% di TMPTM: esso risulta reticolato e mostra un significativo aumento dell'allungamento a rottura. Questo campione sembra il più promettente rispetto alla modifica ricercata nel PHBV iniziale.
- ✓ Il PHBV è stato formulato anche con lignina che è stata scelta come additivo antiossidante per aumentare la stabilità termica della matrice polimerica quando viene sottoposta a più cicli termici. Sono stati utilizzati due campioni differenti di lignina e solo la lignina dealcanina è risultata non peggiorare le proprietà del materiale. La lignina alcalina, invece, induce processi di degradazione.
- ✓ L'ulteriore aggiunta di additivi reticolanti (Luperox-101 e TMPTM) non migliora significativamente l'effetto della lignina sulla stabilità termica del materiale.

Bibliografia

- [1] V. C. Kalia, R. Neena, V. Sonakya. Bioplastics. Journal of Scientific & Industrial Research, 2000, Vol.59 pp.433-445. [CrossRef]
- [2] P. J. Villegas, Challenges to Solve Our Plastic Waste Problems, Organic & Medicinal Chemistry International Journal, Juniper Publishers Inc., 2018, vol. 7(3), pages 99-100 [CrossRef]
- [3] https://docs.european-bioplastics.org/publications/pp/EUBP_PP_Marine_litter [CrossRef]
- [4] I. Chodak, Polyhydroxyalkanoates: Origin, Properties and Applications, 2008, pp.451-477 [CrossRef]
- [5] M. Koller, A. Salerno, and G. Braunegg Polyhydroxyalkanoates: Basics, Production and Applications of Microbial Biopolyesters, John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp.137-170 [CrossRef]
- [6] S. Priyadarshi, A. Shukla and B. B. Borse, Polyhydroxyalkanoates: Role of *Ralstonia eutropha*, International Journal of Biomedical And Advance Research, 2014, pp. 69-76 [CrossRef]
- [7] V. Sharma, R. Sehgal, R. Gupta, Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications, Polymer 212 (2021) 123161, Volume 212 [CrossRef]
- [8] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Prog. Polym. Sci.*, 2000, 25:1503–1555. [CrossRef]
- [9] M. F. Chek, A. Hiroe, T. Hakoshima, K. Sudesh, S. Taguchi, PHA synthase (PhaC): interpreting the functions of bioplastic-producing enzyme from a structural perspective, Applied Microbiology and Biotechnology, 2019, pp.1131–1141 [CrossRef]
- [10] K. Takase, S. Taguchi, Y. Doi, Enhanced Synthesis of Poly(3-hydroxybutyrate) in Recombinant *Escherichia coli* by Means of Error-Prone PCR Mutagenesis, Saturation Mutagenesis, and *In Vitro* Recombination of the Type II Polyhydroxyalkanoate Synthase Gene, *The Journal of Biochemistry*, 2003, Volume 133, Issue 1, 1, Pages 139–145. [CrossRef]
- [11] M. A. Prieto, L. I. de Eugenio, B. Galán, J. M. Luengo, B. Witholt, Synthesis and degradation of polyhydroxyalkanoates. In: Ramos JL, Filloux A,

editors. *Pseudomonas: a model system in biology*. In: J. L. Ramos, A. Filloux (eds) *Pseudomonas*. Springer, Dordrecht.2007, pp. 397–428. [CrossRef]

[12] P. Poltronieri, P. Kumar Polyhydroxyalkanoates (PHAs) in industrial applications. In: Martínez LMT, Kharissova OV, Kharisov BI (eds) *Handbook of Ecomaterials*. Springer, Cham, 2017, pp. 1–30. [CrossRef]

[13] A. Nasrullah, A.H. Bhat, A. S. Khan, H. Ajab, *Comprehensive approach on the structure, production, processing, and application of lignin* Elsevier Ltd, 2017, pp.165-178 [CrossRef]

[14] J. L. McCarthy and A. Islam, *Lignin Chemistry, Technology, and Utilization: A Brief History*, American Chemical Society, 2000, Chapter 1, pp 2-99 [CrossRef]

[15] J. Huang, S. Fu and L. Gan, *Structure and Characteristics of Lignin Cap.2*, Chemical Industry Press, 2019, Pages 25-50. [CrossRef]

[16] Y. Lu, Y. C. Lu, H. Q. Hu, F. J. Xie, X. Y. Wei, and X. Fan, *Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods* *Journal of Spectroscopy*, 2017, pp. 1-15. [CrossRef]

[17] D. E. Clark, *Peroxides and peroxide forming compounds*, American Chemical Society, 2001, pp. 12-22 [CrossRef]

[18] J. Sanchez, T. N. Myers, *Peroxides and Peroxide Compounds*, Organic Peroxides Wiley-Interscience, 2000, pp. 1-86 [CrossRef]

[19] T. Bremner and A. Rudin, *Peroxide Modification of Linear Low-Density Polyethylene: A Comparison of Dialkyl Peroxides*, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, volume 49, pp.785-798 [CrossRef]

[20] J. Kruželák, R. Sýkora and I. Hudec, *Peroxide vulcanization of natural rubber. Part II: effect of peroxides and co-agents*, *J Polym Eng* 2015; 35(1): 21–29 [CrossRef]

[21] X. Zhaoa, K. Jib, K. Kurtb, K. Cornishc, Y. Vodovotza, *Optimal mechanical properties of biodegradable natural rubber-toughened PHBV bioplastics intended for food packaging applications*, Elsevier Ltd., 2019, pp. 1-11.

Ringraziamenti

A conclusione di questo elaborato, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali questo lavoro di tesi non esisterebbe nemmeno.

Innanzitutto, ringrazio il mio relatore Annamaria Celli e il mio correlatore Micaela Vannini, la dottoressa Paola Marchese e la professoressa Laura Sisti sempre pronti a darmi le giuste indicazioni in ogni fase della realizzazione dell'elaborato. Grazie a voi ho accresciuto le mie conoscenze e le mie competenze.

Un ringraziamento speciale va al mio Tutor Alessandro Carfagnini che mi ha aiutato a condurre le ricerche, oggetto dell'elaborato, presso l'azienda Sabiomaterials S.R.L.

Ringrazio tutto lo staff del dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, in cui ho svolto una buona parte del tirocinio formativo della durata di 6 mesi e complementare alla redazione della tesi, per l'ospitalità e per le skills acquisite sul campo.

Grazie a mia madre, a mio padre e a mia sorella che mi hanno aiutato a superare i momenti più difficili e senza i quali non avrei mai potuto intraprendere questo percorso.

Grazie ai miei colleghi Alberto, Diego, Francesco, Giacomo, Iacopo, Manuel, Martina, Pietro e Simone per essere stati validissimi compagni di studio ed avermi accompagnato fino alla fine degli studi con impegno e dedizione.

Infine, vorrei ringraziare tutti i miei amici e le persone che per qualsiasi motivo non hanno potuto far parte di questo percorso, ma che mi sono comunque state vicino in questi due anni e nella stesura dell'elaborato.