

**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

**Nuovi copolimeri triblocco biodegradabili a  
base di PLA per imballaggi alimentari**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Francesco Maccaferri

**RELATORE**

**Chiar.ma Prof.ssa** Elisabetta Salatelli

**CORRELATORE**

**Prof.ssa** Nadia Lotti

**Dott.ssa** Michelina Soccio

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2013-2014**

---

# INDICE:

Capitolo 1:	Introduzione
1.1	Poliesteri alifatici
1.1.1	Strategie di sintesi
1.1.1.1	Policondensazione
1.1.1.2	Ring Opening Polimerizzazione ( <i>ROP</i> )
1.2	Copolimerizzazione
1.2.1	Copolimeri a blocchi
1.2.2	Miscelazione ( <i>Blending</i> )
1.2.3	Miscelazione reattiva ( <i>Reactive Blending</i> )
1.3	Proprietà dei poliesteri
1.3.1	Utilizzi industriali
1.3.2	Acido polilattico (PLA)
1.3.3	Stato dell'arte sull'utilizzo del PLA
1.4	Degradazione
1.4.1	Idrolisi chimica
1.4.2	Idrolisi enzimatica
1.4.3	Parametri che influenzano l'idrolisi
1.5	Compostaggio
1.5.1	Condizioni di processo
1.6	Packaging
1.6.1	Packaging alimentare
Capitolo 2:	Scopo del lavoro
Capitolo 3:	Materiali e metodi di sintesi e di caratterizzazione
3.1	Materiali
3.1.1	Sintesi del poli(propilene/neopentil succinato (P(PS80NS20)) a basso peso molecolare
3.1.2	Sintesi dei copolimeri poli(lattico)-block poli(propilene/ neopentil succinato) $PLA_nP(PS80NS20)_m$
3.2	Caratterizzazione molecolare

3.2.1	Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)
3.2.2	Cromatografia a permeazione di gel (GPC)
3.3	Realizzazione di film per pressofusione
3.4	Caratterizzazione termica
3.4.1	Calorimetria differenziale a scansione (DSC)
3.4.2	Analisi termogravimetrica (TGA)
3.5	Analisi diffrattometrica a raggi X (WAXS)
3.6	Caratterizzazione meccanica
3.7	Studi di degradazione in compost
3.7.1	Perdite di peso
3.8	Proprietà barriera
Capitolo 4:	Risultati e discussioni
4.1	Caratterizzazione del polimero a basso peso molecolare
4.1.1	Caratterizzazione molecolare
4.1.2	Caratterizzazione termica
4.2	Caratterizzazione dei polimeri a blocchi PLLA <sub>n</sub> P(PS80NS20) <sub>m</sub>
4.2.1	Caratterizzazione molecolare
4.2.2	Caratterizzazione termica
4.2.3	Caratterizzazione meccanica
4.3	Proprietà barriera
4.4	Prove di degradazione in compost
Capitolo 5:	Conclusioni e prospettive future
Bibliografia	
Ringraziamenti	

# **CAPITOLO 1:**

## *INTRODUZIONE*

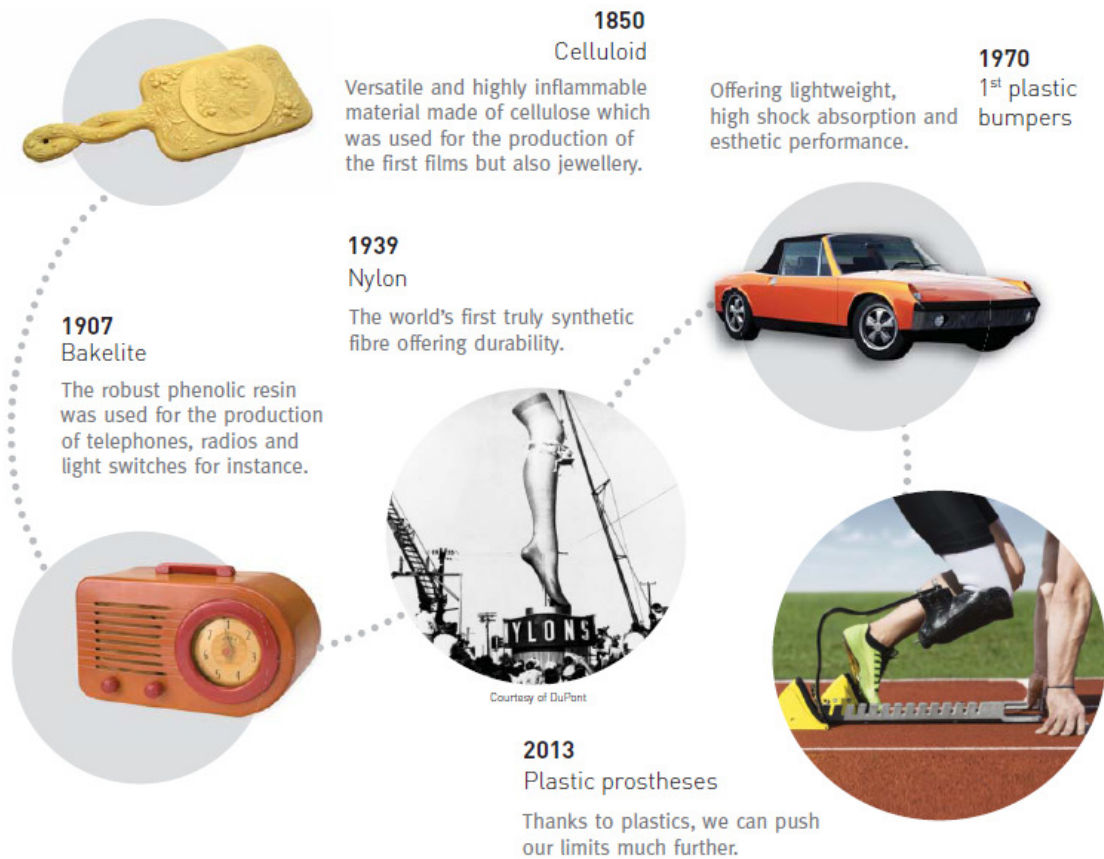
Il termine “polymeric” fu usato per la prima volta nel 1832 dal chimico svedese Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) per indicare due composti chimici caratterizzati dalla stessa formula empirica ma differente peso molecolare.

Nel 1920, grazie ai suoi studi sulla gomma naturale (o caucciù o poliisoprene naturale), sul polistirene, sul polivinilcloruro e sul poliossimetilene, il chimico tedesco Hermann Staudinger propose per primo una struttura *macromolecolare* a catena aperta.

Da qui fu poi coniato il termine *macromolecola*. Con questo termine si ammetteva l'esistenza di sostanze caratterizzate da molecole ad elevato peso molecolare.

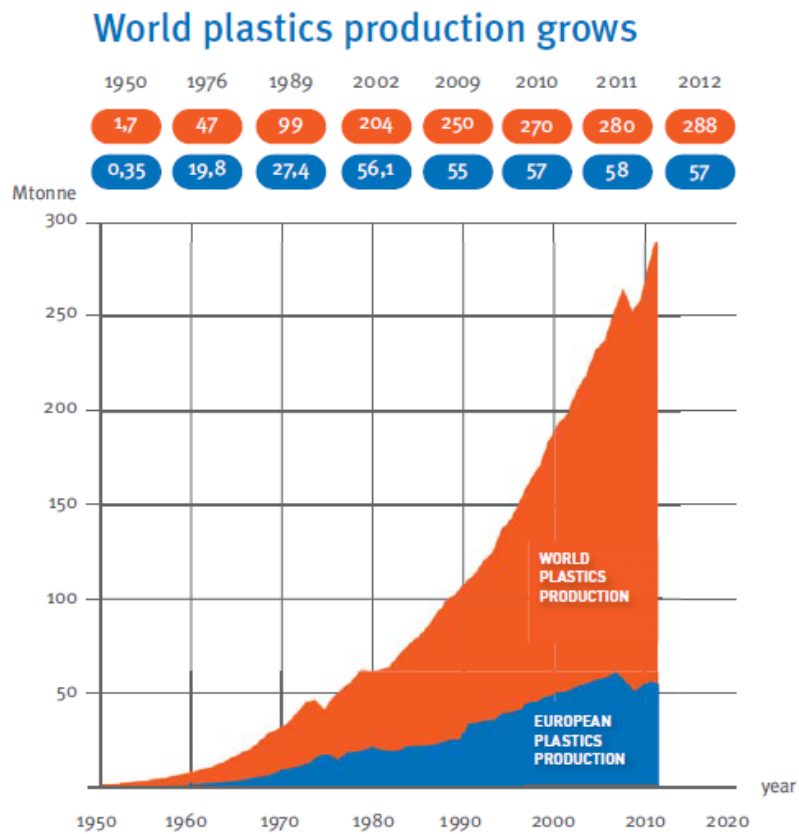
Negli anni a venire ci fu il boom dello sviluppo dei materiali polimerici, in particolare della celluloida (1850), della bakelite (1907), del PVC (1929-1931), del nylon (1939), e dei poliesteri (1970). A differenza dei polimeri naturali come caucciù o cellulosa, questi ultimi si ottennero per via sintetica [1].

A partire dagli anni '40, si è assistito alla creazione di un mondo in cui gran parte degli oggetti di uso quotidiano sono composti, totalmente o in parte, da polimeri sintetici. La diffusione di tali materiali è stata estremamente rapida, in quanto le loro innovative proprietà hanno permesso di introdurre importanti miglioramenti ai prodotti (inerzia chimica, proprietà isolanti, leggerezza, eccellenti proprietà meccaniche, resistenza a corrosione e invecchiamento fisico) e ai processi (basso costo, risparmio energetico, versatilità). L'utilizzo estensivo dei polimeri di sintesi ha comportato, inoltre, numerosi vantaggi economici e sociali, fornendo ai consumatori un vasto assortimento di nuovi prodotti e rendendo più economici alcuni di quelli già esistenti [1].



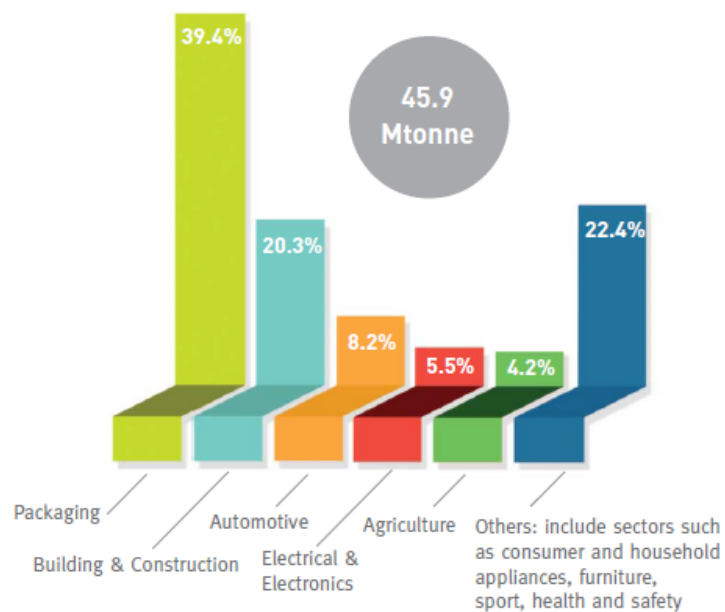
**Figura 1.1:** Sviluppo del settore plastico.

La produzione mondiale di materie plastiche dal 1950 al 2012, è passata da 1,7 milioni di tonnellate a 288 milioni di tonnellate (Figura 1.2). I valori includono termoplastici, poliuretani, termoindurenti, elastomeri adesivi, rivestimenti, sigillanti e fibre in polipropilene. Non include PET, poliammidi e fibre poliacriliche. Questa crescita imponente deve far sensibilizzare sia i produttori, sia i consumatori a un uso responsabile delle materie plastiche, nonché ad un loro efficiente riciclo [2].



**Figura 1.2:** Andamento della produzione di materie plastiche.

Dal grafico in figura 1.3 si nota che il settore degli imballaggi (packaging) occupa una buona fetta del mercato dei prodotti plastici con un 39,4% del mercato europeo [2].



**Figura 1.3:** Percentuale d'utilizzo delle materie plastiche nel mercato.

I principali vantaggi che le materie plastiche presentano rispetto alle altre classi di materiali sono la versatilità, la leggerezza e il basso costo finale del prodotto. Lo svantaggio è che l'imballaggio alimentare e non, ha un tempo di vita relativamente breve: sintesi, lavorazione, imballaggio del prodotto, disimballaggio, scarto, il tutto può durare da pochi giorni a qualche anno.

La maggior parte delle materie plastiche deriva dal petrolio. In quest'ambito e ormai da diversi anni, la ricerca è orientata su materiali ottenibili da fonti rinnovabili e "bio" [3].

La domanda di materie plastiche, in particolare per il packaging, è in costante aumento ed è quindi doveroso concentrare maggiormente le risorse sia economiche sia intellettuali su questa strada.

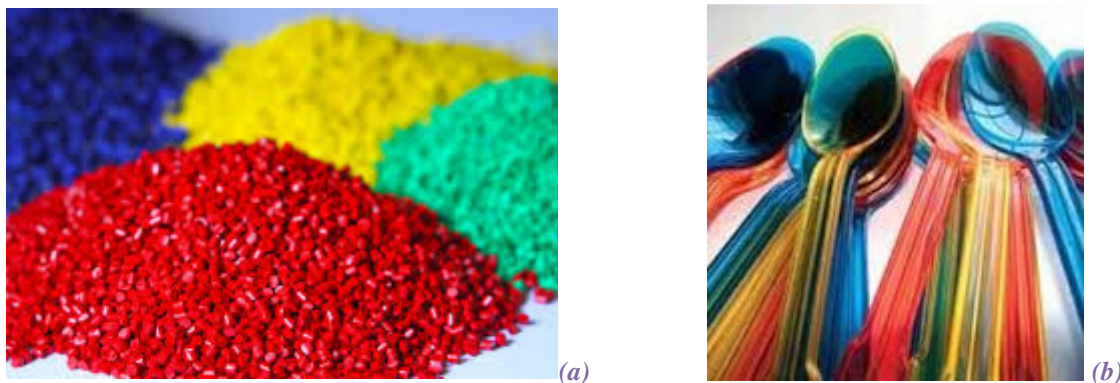
Il riciclo dei materiali plastici rispetto ai materiali tradizionali (ad esempio carta, vetro e metallo) è più recente, ma in questi anni sia la raccolta sia il processo di recupero ha subito un notevole stimolo tecnologico. La raccolta differenziata dei rifiuti è diventata importante sia per quanto riguarda il lato economico, sia etico.

A titolo d'esempio, la produzione d'alluminio riciclato presenta un costo nettamente inferiore all'alluminio prodotto da bauxite. Per produrre 1 Kg d'alluminio con titolo 99,6%, sono necessari dai 20 ai 25 KWh di elettricità e 4 Kg di bauxite. Per ottenere 1 Kg d'alluminio dal rottame servono dagli 1,0 a 1,25 KWh di elettricità, un risparmio notevole.

Lo stesso discorso purtroppo non si può applicare alle materie plastiche. I costi di produzione delle materie plastiche vergini sono inferiori a quello delle plastiche riciclate. Quest'affermazione trova conferma se si pensa alla varietà delle plastiche che possono essere presenti in un contenitore della raccolta differenziata.

Sono presenti diversi tipi di polimeri (polietilene, polipropilene, PVC, PET, etc.) che rendono difficile la separazione tramite sistemi automatizzati. Si può ottenere un materiale plastico riciclato solo se si ricicla con altro materiale plastico dello stesso tipo.

Problema aggiuntivo è quello della presenza d'additivi tra cui plastificanti, coloranti, antimuffa, e riempitivi. Considerando ad esempio i masterbatch (additivo solido o liquido usato per colorare le plastiche), rendono più arduo il processo di separazione perché danno al lotto complessivo del rifiuto, un prodotto colorato in maniera eterogenea e non omogenea come si vorrebbe. Attuare questa separazione è molto importante perché se si riciclano tra loro materiali dello stesso tipo, ma di colore differente, il risultato finale è quello di ottenere un prodotto scuro o con una colorazione non omogenea di scarso valore sul mercato.



**Figura 1.4:** Masterbatch colorati (a) che se miscelati con i reagenti in fase di fusione forniscono manufatti colorati (b).

I costi elevati per il riciclo, la raccolta, la separazione, il lavaggio, la successiva lavorazione di materie plastiche e la loro rifusione, portano a identificare la discarica o la combustione come soluzione più conveniente al problema.

In generale la combustione è preferibile all'opzione discarica poiché i materiali plastici possiedono un elevato potere calorifico. Ad esempio, il potere calorifico del polietilene è analogo a quello dell'olio combustibile e il suo incenerimento produce un'energia termica pari a quella consumata per la sua produzione [5]. Questo può essere conveniente all'inizio, ma se si considera che una combustione non controllata può portare alla liberazione in atmosfera di diossine, bifenili policlorurati e furani, si preferisce scartare questa strategia.

In alternativa all'incenerimento diretto, è possibile sfruttare processi di pirolisi o idrogenazione per convertire i materiali polimerici a idrocarburi a basso peso molecolare, utilizzabili come combustibili, in campo petrolchimico o come monomeri. Questa è un'operazione interessante, specialmente in seguito all'oscillazione del prezzo del petrolio, ma la sua complessità la rende poco appropriata per lo smaltimento di rifiuti urbani [6].

Un'altra possibilità può essere la realizzazione di prodotti polimerici con proprietà meccaniche elevate e, punto fondamentale, che siano biodegradabili.

Questa scelta si applica in maniera predominante nel settore del packaging alimentare, dove è già stato posto l'accento in precedenza sul problema dei grandi volumi in gioco.

Studiando metodi di sintesi alternativi che prevedono l'uso di reagenti di partenza già biodegradabili, si può pensare di ottenere materiali che a fine vita, si possano inserire in un ambiente che permetta la loro degradazione. Grazie ai vari metodi di compostaggio aerobico o digestione anaerobica, c'è la possibilità di risolvere il problema dello



smaltimento. Questa soluzione è molto utile se si pensa ai film plastici usati per la pacciamatura nel settore agricolo. Queste grandi quantità di film distese sul terreno pongono il problema sul loro smaltimento, poiché non è possibile riutilizzarle a causa dei vari processi di degradazione termica (sole e agenti atmosferici), stress meccanico (durante la raccolta da parte dei macchinari) e per motivi igienici (presenza di concimi, pesticidi ed escrementi animali). In questo modo si potrebbero riunire gli scarti organici della raccolta con i film per la pacciamatura in un solo sito abbattendo i costi di separazione e di trasporto finale nei centri di raccolta.

Un'altra possibilità per la degradazione di questi materiali biodegradabili è l'inserimento delle stesse in ambienti bioattivi (compost, suolo, fanghi attivi, etc.).

Tramite la rottura delle catene polimeriche per opera dell'azione enzimatica da parte di alcuni microrganismi (batteri, funghi, alghe) o per via di reazioni non enzimatiche (idrolisi chimica) si ottiene la disintegrazione del materiale iniziale. Alla fine del processo si avranno come prodotti di degradazione  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (recuperabile per scopi energetici), acqua, composti inorganici (sali) e nuova biomassa, riassorbibili dall'ambiente [7].

Il problema che si presenta per questa soluzione, è la necessità di imporre una rigida legislazione per quanto riguarda i parametri vitali per lo sviluppo di microrganismi e funghi, in quanto essendo esseri viventi esigono range di temperatura e umidità specifici.

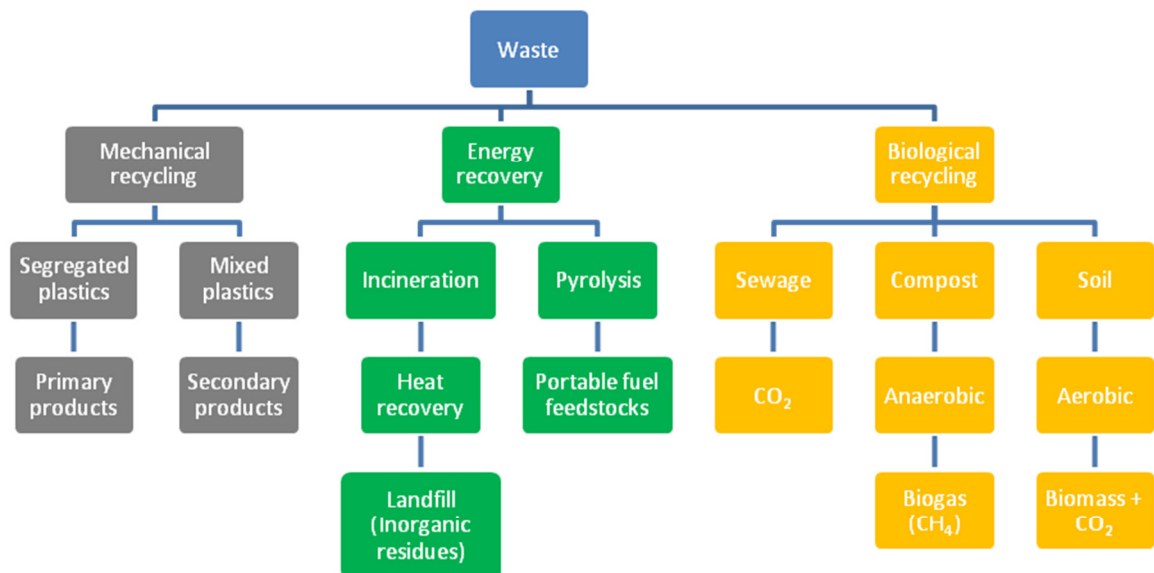


Figura 1.5: Strategie alternative allo smaltimento in discarica per la gestione dei rifiuti polimerici.

La ricerca scientifica e lo sviluppo tecnologico, si stanno orientando sempre di più verso i cosiddetti “*bio-based food packaging materials*”, ossia i materiali di confezionamento utilizzabili per applicazioni alimentari ricavati da materie prime rinnovabili [8].

I polimeri derivanti da fonti rinnovabili (*biopolimeri*) possono essere suddivisi in tre gruppi in funzione del processo produttivo [9]:

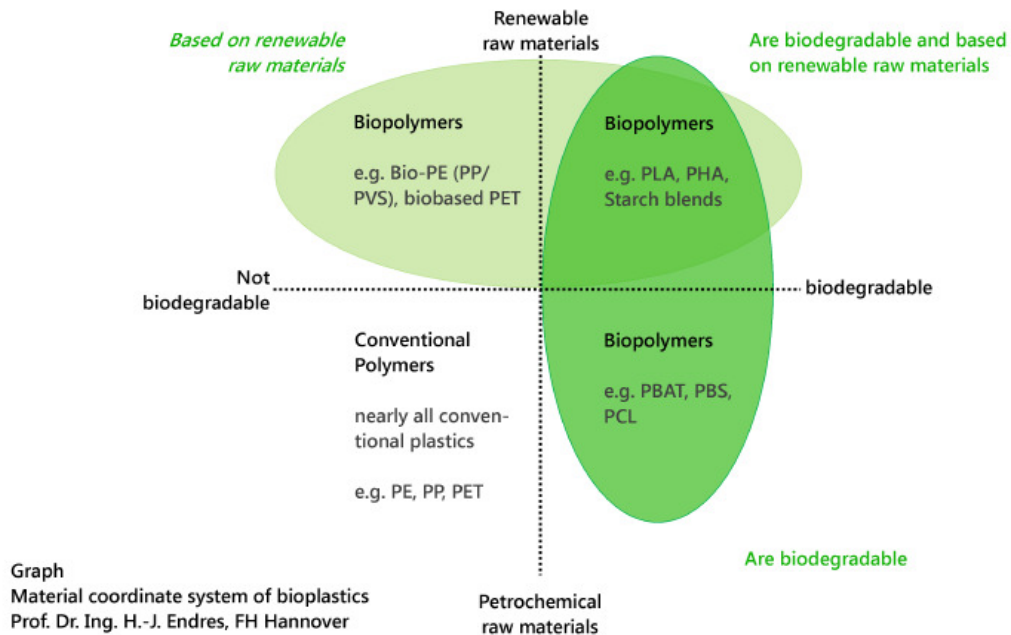
- 1) Polimeri direttamente estratti da fonti naturali (vegetali o animali): fanno parte di questa categoria l'amido, la cellulosa, la caseina o il glutine;
- 2) Polimeri ottenuti tramite sintesi chimica utilizzando monomeri biologici e ottenuti da fonti rinnovabili, come l'acido polilattico-PLA. I monomeri possono essere prodotti dalla fermentazione dei carboidrati presenti nelle derrate alimentari;
- 3) Polimeri prodotti da microrganismi o batteri (*Bacillus*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*) geneticamente modificati, essenzialmente si parla di poliidrossialconoati-PHA [10].

Nonostante i possibili vantaggi che può dare questa nuova categoria di polimeri, i biopolimeri per l'appunto, essi trovano difficoltà nell'inserirsi nel mercato per sostituire i precedenti polimeri non-bio. I materiali non biodegradabili con cui si realizzano questi imballaggi, possiedono proprietà meccaniche elevate e costi ridotti di produzione. Questo è dovuto principalmente alla solida conoscenza maturata negli anni di sviluppo e ricerca di questi materiali. Invece i materiali d'origine bio, sono più recenti e le loro proprietà non sono ancora comparabili con i materiali classici. Per cercare di ridurre questo divario tra i due gruppi di materiali sono necessari enormi sforzi nella ricerca e sostanziosi contributi economici non sempre facili da trovare. Recentemente però, il trend generale è cambiato in quanto normative europee, sensibilità ambientale e concorrenza del mercato, stanno portando ad avere i primi frutti sulla ricerca di questi nuovi materiali biodegradabili.

Un esempio è la ditta italiana Novamont, la prima ad immettere sul mercato biopolimeri utilizzati per la produzione di molti oggetti d'uso comune. Essa fornisce il materiale in forma di pellet ai trasformatori di settore che lo lavorano ottenendo sacchetti, teli per pacciamatura, stoviglie monouso, accessori, imballaggi, etc.[11].

Sono state identificate quattro principali strategie per la sintesi di polimeri biodegradabili. La prima, la più conveniente, prevede di sfruttare polimeri sintetici a basso costo, aggiungendovi un componente biodegradabile o foto-ossidabile. Una

seconda soluzione, caratterizzata da un costo maggiore, prevede di modificare la struttura di polimeri sintetici mediante introduzione in catena di gruppi ossidabili o idrolizzabili. La terza strategia prevede l'utilizzo di biopolimeri (quali amido, cellulosa, chitosano/chinina) o dei loro derivati (quali poliidrossialcanoati). Infine, la quarta e ultima modalità prevede di sintetizzare nuove strutture idrolizzabili quali poliesteri, polianidridi e policarbonati [12].



**Figura 1.6:** Classificazione della plastica secondo European Bioplastics.

E' diventato d'uso comune utilizzare i termini sia di compostabilità sia di biodegradabilità principalmente per motivi commerciali e anche perché la differenza non è sempre chiara. I due termini però sono usati come sinonimi, mentre in realtà non lo sono per nulla. Il termine *biodegradabile* in sé non è utile, poiché è di significato troppo ampio. Si può definire come segue: è il riconoscimento che nella biosfera esiste almeno un enzima in grado di rompere i legami chimici di un determinato polimero. Ciò non significa comunque che il materiale venga sempre degradato (occorrono particolari condizioni ambientali) e non sempre il processo è rapido [8].

Il discorso è diverso per il termine *compostabile*.

La norma UNI EN 13432 afferma che un materiale è compostabile e quindi riciclabile attraverso il compostaggio dei rifiuti organici solo se:

1. È biodegradabile, ovvero convertibile in acqua, anidride carbonica e biomassa tramite l'azione di microrganismi;
2. È disintegrabile, ovvero frammentabile e non più visibile nel compost finale;

3. Non ha effetti negativi sul processo di compostaggio, da verificare in un impianto pilota;
4. Non ha effetti negativi sulla qualità finale del compost (livello dei metalli pesanti inferiori a limiti specifici e assenza d'effetti eco-tossicologici sul processo di crescita delle piante).

La compostabilità è la proprietà che scaturisce dal soddisfacimento contemporaneo di tutti e quattro i requisiti indicati. Un materiale è biodegradabile, ma non è necessariamente compostabile se raggiunge il 90% di biodegradazione nell'arco di sei mesi secondo la procedura standard (EN 14046) [4].

L'uso delle biomasse nel campo delle materie plastiche è adesso oggetto di studio, in quanto la produzione di plastiche da fonti rinnovabili permetterebbe di ridurre il consumo di risorse fossili, limitate e soggette a forti oscillazioni di prezzo. In questo periodo, il settore dei materiali plastici è il principale consumatore di combustibili fossili dopo energia e trasporti, e risulta quindi evidente, il potenziale vantaggio nello studio di fonti alternative [13].

Tali considerazioni generali richiedono, però, di essere confermate da un'accurata analisi economica in quanto, se da un lato il costante rincaro delle risorse fossili può far sembrare economicamente vantaggioso l'uso di fonti rinnovabili, d'altro canto, anche la coltivazione e la lavorazione delle biomasse dipendono dall'uso di prodotti petroliferi [14].

Un altro problema è rappresentato dal rischio che l'utilizzo di colture alimentari (ad esempio lo zucchero e il mais) per l'ottenimento di materiali polimerici può portare ad una diminuzione delle derrate alimentari e ad aumenti nei prezzi d'alimenti e foraggi. Anche se il mercato dei biopolimeri sul mercato alimentare è attualmente trascurabile (minore dello 0.1%), sarà comunque necessaria l'attenzione da parte delle nazioni interessate per monitorare i cambiamenti nello sviluppo del settore agricolo [15].

In conclusione, nonostante il mercato sia dominato dalla presenza di materiali plastici tradizionali, l'incentivo nello sviluppo di polimeri biodegradabili per applicazioni industriali aventi proprietà competitive, è elevato. Nell'ultimo decennio, il mercato delle bioplastiche ha subito una crescita annuale di circa il 20% e, in base alle previsioni dell'associazione European Bioplastics, si assisterà ad un successivo aumento che porterà, entro il 2016, ad una produzione annua di circa 5.8 Mt [16].

## Come cambia il mondo della plastica

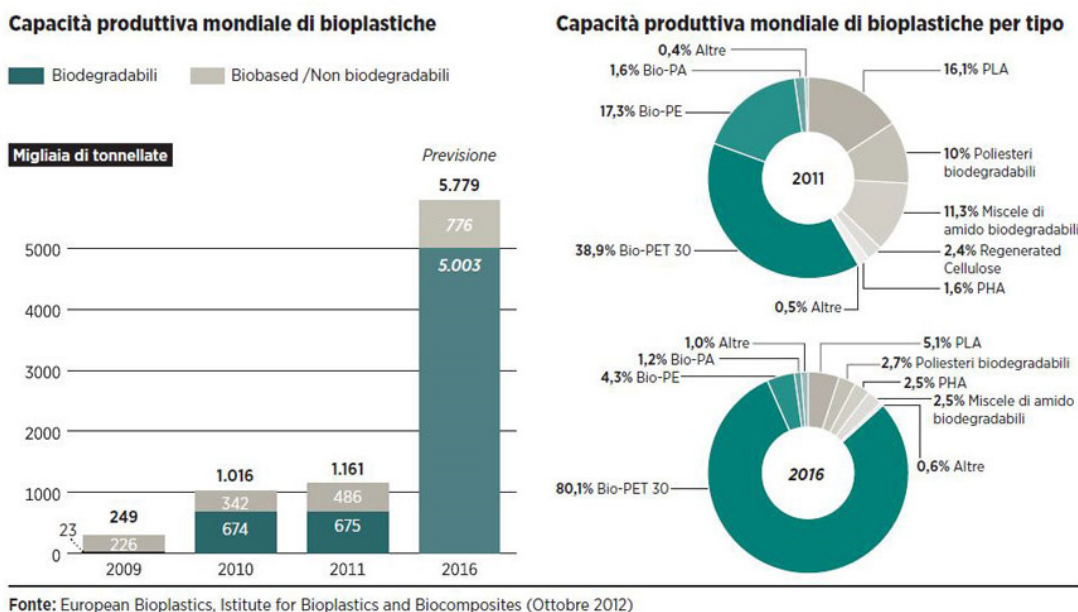


Figura 1.7: Previsione di produzione di bio-plastiche nel mercato per il 2016.

### 1.1 Poliesteri alifatici

I poliesteri sono una classe di polimeri sintetici, generalmente ottenuti per reazione di policondensazione tra un diolo e un diacido, contenenti gruppi esterei lungo la catena carboniosa principale.

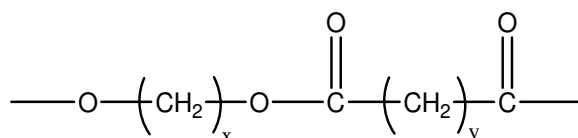


Figura 1.8: Struttura poliestere alifatico.

Questo tipo di materiale è utilizzato in diversi campi a livello industriale. Un esempio è il mercato tessile con la produzione di manufatti di pregio, il settore delle vernici e infine in quello della produzione di materie plastiche.

La chimica di questo tipo di poliesteri è ben consolidata. I primi studi risalgono al 1928 e sono stati eseguiti dal chimico americano Wallace Hume Carothers presso la DuPont. La reazione di condensazione tra alcol e acidi carbossilici alifatici fu la prima ad essere presa in considerazione, in quanto aveva il vantaggio di essere una delle più studiate, presentava poche reazioni secondarie e i reagenti erano di facile reperibilità. I primi prodotti di sintesi ottenuti avevano un peso molecolare tra i 3000 e 4000 uma. ma grazie al miglioramento delle condizioni operative (asportazione d'acqua dall'ambiente di

reazione e pressione nel reattore di  $10^{-5}$  mmHg), si riuscì ad ottenere un peso intorno ai 12000 uma. Nonostante il miglioramento del peso molecolare, i prodotti furono inutilizzabili a livello industriale. Per di più avevano lo svantaggio di avere un basso punto di fusione, difficoltà nell'ottenere pesi molecolari elevati, presentavano rammollimento alla presenza d'acqua e si solubilizzavano nei solventi organici. Carothers abbandonò gli studi sui poliesteri e furono ripresi successivamente nel 1939 dal chimico inglese John Rex Whinfield il quale lavorò presso un'azienda tessile inglese, la Calico Printers Association Ltd. Nel 1941 riuscì a brevettare la sintesi del PET e da quel momento si riaccese l'interesse nei poliesteri sia di tipo alifatico sia aromatico [17]. I primi poliesteri alifatici avevano scarse proprietà e inizialmente furono usati come plastificanti del PVC.

Recentemente, con l'aumentare dell'allarme ambientale, il mercato ha imposto di trovare una nuova strada per la sintesi di poliesteri alifatici biodegradabili aventi però allo stesso tempo alti pesi molecolari e proprietà meccaniche elevate.

Oltre ai poliesteri alifatici, sono presenti i poliesteri aromatici, ad esempio il polietilentereftalato (PET). Nonostante la molecola contenga ossigeno, resiste alla biodegradazione grazie anche alla rigidità strutturale dovuta all'anello aromatico. Lo stesso vale per le poliammidi nonostante contengano azoto. Questo problema di biocompatibilità, obbliga ad abbandonare lo studio sui poliesteri aromatici, mentre incoraggia quello dei poliesteri alifatici.

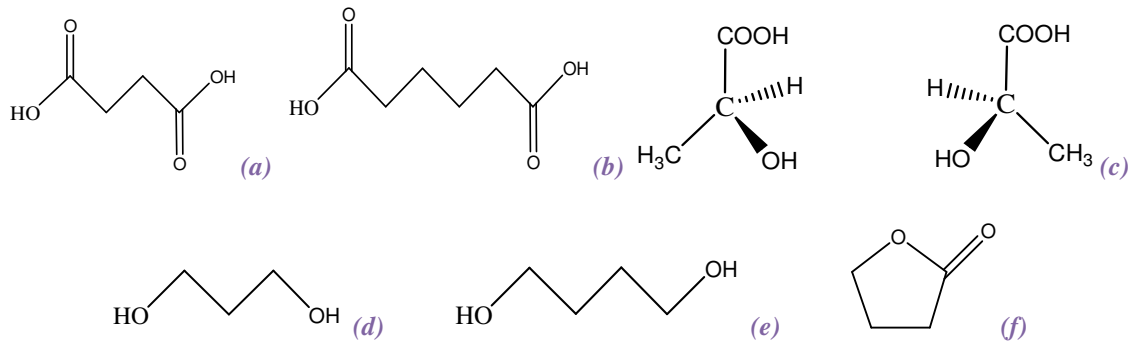
Grazie ai numerosi studi di ricerca su argomenti di biochimica, oggi si conoscono oltre cento specie di batteri in grado di sintetizzare e conservare poliesteri alifatici per utilizzarli in seguito come fonte d'energia. Questi poliesteri oltre ad essere biodegradabili naturalmente, sono anche termoplastici e con essi come con ogni altro poliestere, si possono formare film e fibre.

I batteri agiscono principalmente con l'attacco idrolitico del legame estereo. Nei poliesteri aromatici invece questo meccanismo è ostacolato dall'idrofobicità delle catene, al contrario, i poliesteri alifatici che possiedono dei segmenti metilenici relativamente corti, si degradano in tempi brevi [18].

Queste proprietà hanno incoraggiato la ricerca ad aumentare i loro studi su queste plastiche biodegradabili. La Showa Denko, sotto il nome commerciale di Bionolle® ha già avviato produzione di bottiglie, schiume espanse, film e posate biodegradabili.

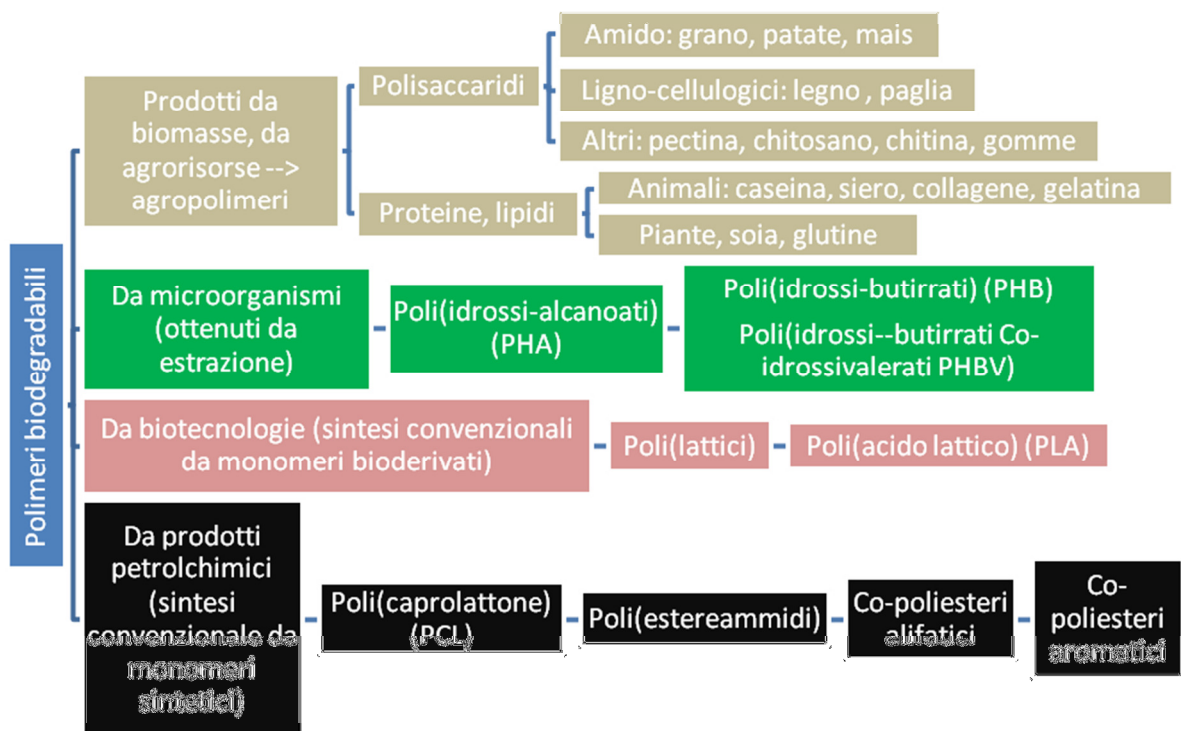
Un importante vantaggio dei poliesteri alifatici è legato al fatto che alcuni dei monomeri più diffusi, quali acido succinico, adipico e lattico, 1,3-propandiolo, 1,4-butandiolo e  $\gamma$ -

butirrolattone possono essere ottenuti sia da risorse fossili sia per fermentazione di materie prime rinnovabili. Ad esempio l'1,3-propandiolo è prodotto dalla fermentazione del glicerolo, mentre l'acido succinico è sintetizzato via batterica da carboidrati [19].



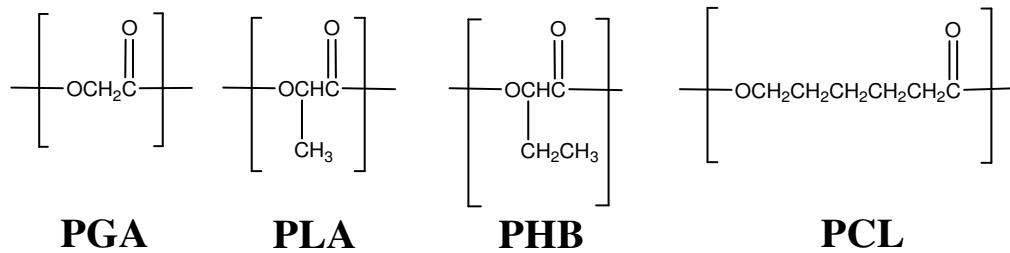
**Figura 1.9:** (a) Acido succinico; (b) Acido adipico; (c) Enantiomeri dell'acido lattico: (S) – (+) a sinistra, (R) – (-) a destra; (d) 1,3 – propandiolo; (e) 1,4 – butandiolo; (f) γ – butirrolattone.

La policondensazione dei monomeri bi-funzionali porta ad ottenere polimeri con basso peso molecolare e bassa resa finale. La tecnica della Ring Opening Polymerization - ROP- (paragrafo 1.1.1.2) invece, porta a ottenere pesi molecolari elevati. Si predilige questa tecnica per ottenere i poliesteri biodegradabili aprendo gli anelli con sei – sette atomi degli esteri ciclici (lattoni) con rese elevate. [70].



**Figura 1.10:** Famiglia di polimeri biodegradabili.

Altri poliesteri alifatici biodegradabili sono ancora basati principalmente sulla polimerizzazione industriale di monomeri come acido glicolico (PGA), acido lattico (PLA), acido butirrico (PHB), acido valerico (PHV) e caprolattone (PCL). Questi (Figura 1.11) hanno trovato impiego nel campo biomedico e farmaceutico in cui si richiedono alti livelli di biocompatibilità e biorisorbibilità controllata dei farmaci o delle suture da parte del corpo umano in seguito ad una terapia o ad un'operazione chirurgica.



**Figura 1.11:** Strutture dei polimeri biodegradabili usati per realizzare questa nuova generazione di materiali.

Tra i materiali sopraelencati, il PLA sembra quello che potrà meglio rispondere ai requisiti per realizzare un materiale biodegradabile a basso costo. Questo materiale ha temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) di circa 64 °C, un allungamento a rottura del 30% e una resistenza a trazione pari a 32 MPa [71].

Il PLA si ottiene dall'apertura dell'anello dell'acido lattico (lattide) tramite la *Ring Opening Polymerization (ROP)* e a sua volta l'acido lattico proviene dalla fermentazione degli zuccheri (destrosio essenzialmente, ma anche glucosio e saccarosio) da farina di granturco, barbabietole da zucchero o amido di frumento. Il processo è a carico di microrganismi diversi, per cui ci si riferisce a fermentazione omolattica ed eterolattica. La prima conduce solo ad acido lattico ed è propria di molti batteri e bacilli, lattobacilli (*Lactobacillus delbrueckii*, *L. casei*, *L. leichmannii*), streptococchi, mentre nell'altra c'è anche produzione d'alcol etilico, acido acetico,  $\text{CO}_2$  etc. In genere i batteri omofermentativi producono acido L-lattico e gli eterofermentativi acido D-lattico. La sequenza delle reazioni, una volta convertiti gli zuccheri in glucosio, è identica a quella della glicolisi anaerobica. Industrialmente l'operazione si compie partendo, per esempio, da melassa addizionata a carbonato di calcio e seminato con colture attive dei vari microrganismi e lasciando procedere per alcuni giorni il processo di fermentazione a temperatura fra 40 e 50 °C. Si preferisce partire da zuccheri raffinati piuttosto che dai meno costosi (melassa o il siero) poiché la purificazione dopo fermentazione è più costosa. L'acido lattico è convertito nel dimero (lattide) che è purificato e polimerizzato



poi (metodo dell'apertura dell'anello) ad acido polilattico senza bisogno di solventi (Figura 1.12) [20].

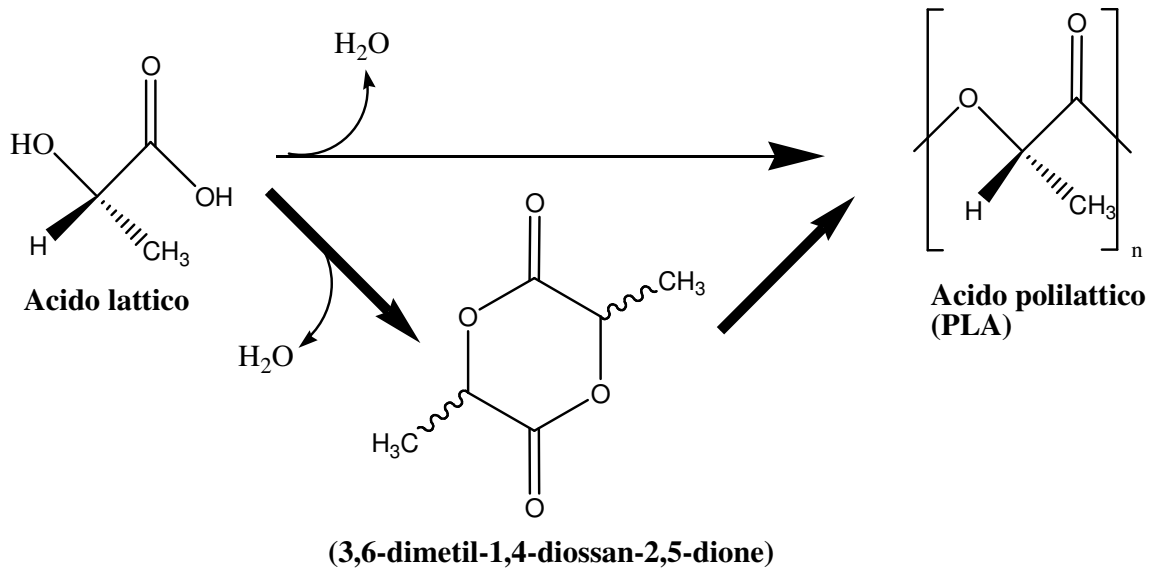


Figura 1.12: Sintesi per ottenere il PLA.

L'acido lattico è una molecola enantiomerica poiché esiste nelle due forme L (levogira) e D (destrogiro). Non considerando la stereochimica del lattide, il meccanismo d'apertura d'anello è mostrato in figura 1.13:

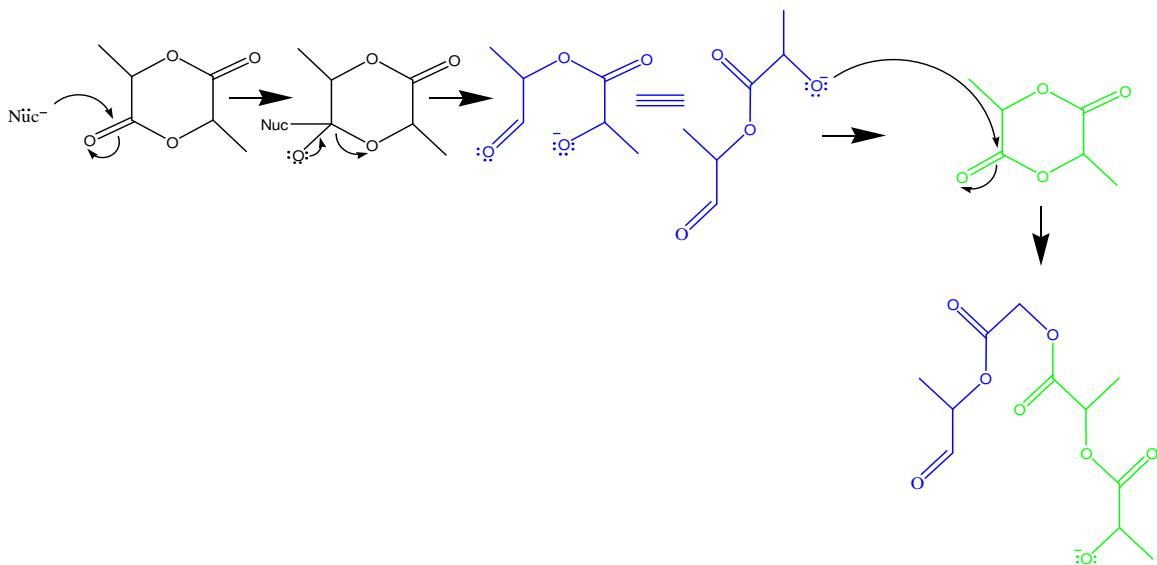


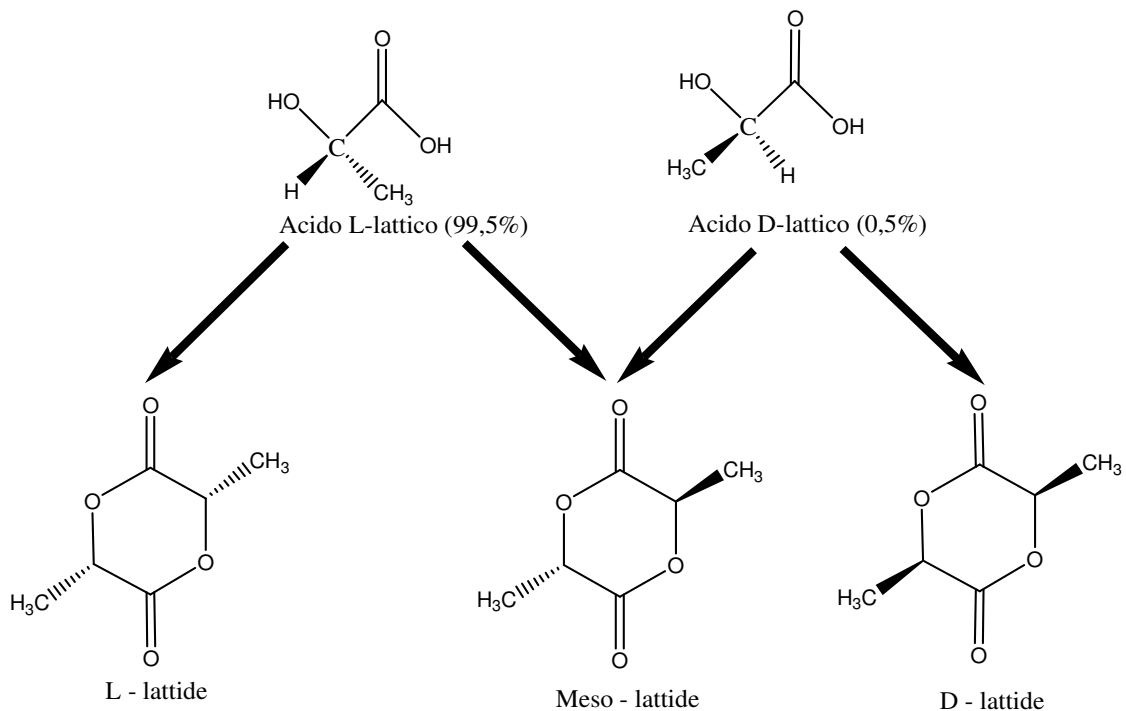
Figura 1.13: Meccanismo d'apertura d'anello.

Le quantità di enantiomeri che si ottengono sono differenti poiché la forma D è prodotta rapidamente, ma l'isomero-L è la forma biologicamente attiva e sintetizzata in maggioranza dai microrganismi. In particolare, le quantità di enantiomeri che si ottengono sono il 99,5% in forma L-isomero e per lo 0,5% in forma D-isomero.

Gli esteri ciclici che si ottengono (lattidi), sono 3:

- 1) L-lattide (otticamente attivo);
- 2) D-lattide (otticamente attivo);
- 3) Meso-lattide (otticamente inattivo);

La polimerizzazione del lattide verso polimeri ricchi di L-isomero dà prodotti cristallini, mentre quelli che contengono più del 15% di D-isomero sono più amorfi.



**Figura 1.14:** Enantiomeri dell'acido lattico e forme cicliche corrispondenti.

Il metodo migliore per ottenere un enantiomero rispetto ad un altro è quello di partire con l'acido lattico levogiro (L).

Per quanto riguarda la formazione dei polimeri, il PDLLA (poli-DL-acido lattico) indica la miscela racemica dei due (50%-50%). E' amorfo, ha una temperatura di fusione tra i 150 e 160 °C, presenta una sola temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) a circa 60°C ed è insolubile in acqua. Il PLLA (poli-L-acido lattico) indica il polimero costituito esclusivamente dall'enantiomero L ed è un materiale semicristallino, rigido, con un'elevata temperatura di fusione (170-180°C), ha una  $T_g$  di 53°C, insolubile in acqua e presenta un valore di cristallinità pari al 37%. Questo materiale è duro, trasparente con un allungamento a rottura tra l'85% e il 105% e una resistenza a trazione pari a 45-70 MPa. Il PDLA (poli-D-acido lattico), indica il polimero costituito esclusivamente dall'enantiomero D è semicristallino con una temperatura di fusione pari a 180°C e una  $T_g$  di 60°C [21].

Il PLA può essere processato termicamente con semplici modifiche alle apparecchiature tradizionali e può essere filato mediante convenzionali processi di filatura da fuso. Il suo smaltimento, infine, può avvenire mediante semplice compostaggio [22]. Lo svantaggio del PLA è che presenta un comportamento fragile e scarsa stabilità termica. Inoltre la sua degradazione dipende dal grado di cristallinità, un aumento di cristallinità diminuisce la velocità di degradazione del materiale.

Il PLA presenta una totale biodegradabilità in quanto proviene da materiale biodegradabile (gli zuccheri). Il PLA è degradato in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O nel giro di poche settimane. Inoltre i legami esterei del PLA possono essere facilmente idrolizzabili con acqua per formare acido lattico, che rappresenta il punto di partenza di questa sintesi. In questo modo il PLA può essere riciclato completamente per poi riottenere nuovo PLA [23].

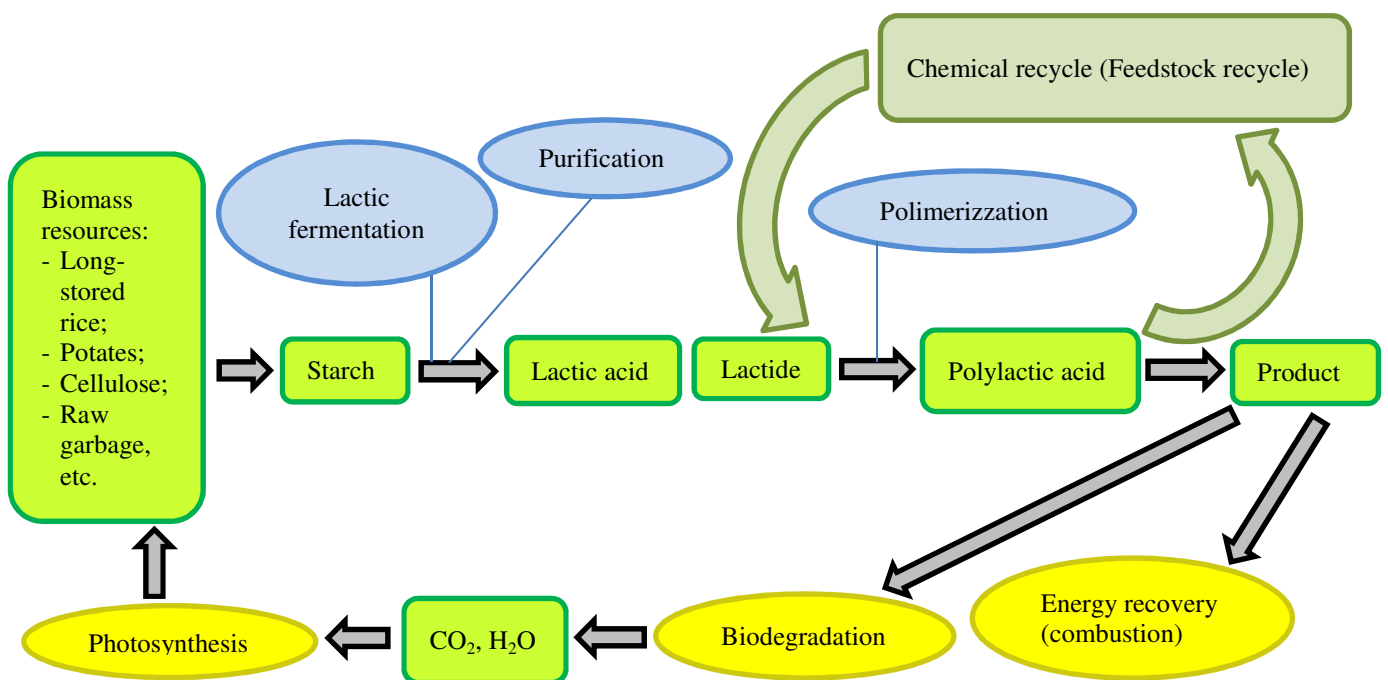


Figura 1.15: Ciclo di vita dell'acido lattico.

### *1.1.1 Strategie di sintesi*

Saranno descritte in seguito i due percorsi di sintesi utilizzati per la polimerizzazione dell'acido lattico: policondensazione e Ring Opening Polimerizzazione (ROP).

#### *1.1.1.1 Policondensazione*

Come riportato in precedenza, i poliesteri alifatici sono ottenuti tramite la policondensazione tra un diolo e un diacido.

Il vantaggio della policondensazione è che grazie all'economicità e alla versatilità del processo, i costi di produzione sono bassi. Lo svantaggio invece è che per ottenere polimeri con un peso molecolare elevato, necessari per garantire adeguate proprietà meccaniche, sono necessari lunghi tempi di reazione, una continua rimozione di sottoprodotti, alte temperature ed esatti rapporti stechiometrici. Inoltre, pur garantendo tutte le adeguate precauzioni, tra cui l'assenza di reazioni secondarie, gli sbilanciamenti stechiometrici (dovuti principalmente all'evaporazione dei monomeri nelle condizioni di processo), precludono l'ottenimento di alti pesi molecolari. I valori che si ottengono sono compresi tra 1000 g/mol – 5000 g/mol.

#### *1.1.1.2. Ring Opening Polimerizzazione (ROP)*

Un metodo di sintesi promettente è la Ring Opening Polimerizzazione (ROP) di lattoni (esteri ciclici) e di lattidi. I lattidi sono esteri intermolecolari che si formano per reazione tra due molecole di un acido  $\alpha$ -idrossicarbossilico. Il carbossile di una molecola esterifica l'ossidrile della seconda molecola e viceversa.

La sintesi tramite ROP, presenta degli indubbi vantaggi rispetto alla policondensazione, poiché può essere condotto in condizioni più blande che limitano le reazioni secondarie; non è inoltre indispensabile un attento controllo della stechiometria e sono necessari tempi di reazione più brevi e inoltre permette di ottenere pesi molecolari più elevati (superiori a 100.000 g/mol [25], [26], [27], [28]). Oltre al maggior costo, uno svantaggio della ROP rispetto alla policondensazione deriva dalla minore disponibilità di monomeri, che ne limita le possibili applicazioni [24].

La polimerizzazione con apertura dell'anello del lattide fu realizzata per la prima volta da Carothers nel 1932 [30], ma non furono ottenuti polimeri ad elevato peso molecolare finché nel 1954 DuPont non migliorò le tecniche di purificazione del lattide [30], processo che è stato poi perfezionato e brevettato dall'azienda americana Cargill Dow.

Nella prima fase del processo di polimerizzazione si ha quindi la purificazione del lattide, nel quale l'acqua è rimossa in condizioni moderate e senza l'uso di solventi per produrre un pre-polimero a basso peso molecolare. Il lattide purificato è polimerizzato in una reazione ad apertura d'anello senza uso di solventi, impiegando un catalizzatore a base di stagno. Controllando il grado di purezza del lattide è possibile produrre una vasta gamma di pesi molecolari.

Il meccanismo di polimerizzazione coinvolto nella ROP può essere indotto da diverse classi d'iniziatori e di meccanismi di reazione [31]:

- polimerizzazione cationica;
- polimerizzazione anionica;
- meccanismo d'inserzione-coordinazione;
- polimerizzazione enzimatica;
- polimerizzazione allo stato solido.

Il meccanismo cationico (mostrato in figura 1.16) consiste nella protonazione o nell'alchilazione dell'ossigeno carbossilico ottenendo di conseguenza un'attivazione elettrofila del legame.

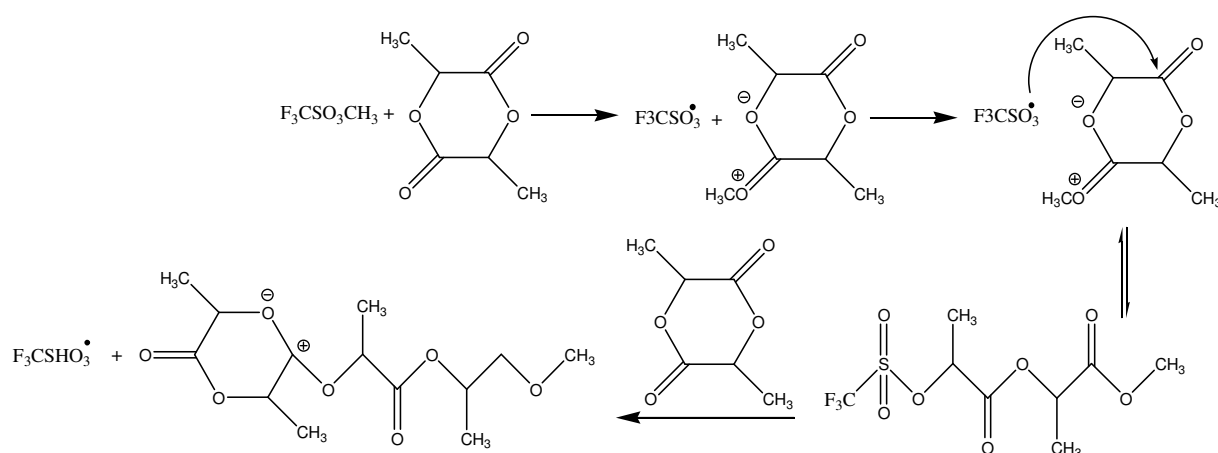


Figura 1.16: Meccanismo cationico d'apertura dell'anello.

Questo legame è poi rotto dall'attacco nucleofilo di un altro monomero, un processo che si ripete finché non si ha la terminazione a causa di un nucleofilo, ad esempio acqua [32]. Questo meccanismo coinvolge una sostituzione nucleofila sul carbonio chirale; il PLLA può essere ottenuto con questo meccanismo solo se le temperature sono inferiori ai 50 °C. A temperature superiori, infatti, si ha un processo di racemizzazione che può essere più o meno importante, ma che comunque non produce buone proprietà meccaniche e fisiche nel polimero finale. A basse temperature in ogni modo, si ottengono

basse rese e un peso molecolare non elevato. Questo metodo non è utilizzato per la preparazione industriale.

Il meccanismo anionico (mostrato in figura 1.17) si basa su alcossidi alcalo-metallici. Ad alte temperature possono essere utilizzati anche fenossidi e carbossilati. Sia lo stadio d'attivazione sia quello di propagazione si basano su un attacco nucleofilo di un anione nel gruppo CO del lattide, seguito dalla rottura del legame CO-O. L'attacco può anche deprotonare il carbonio in posizione iniziale causando delle reazioni di deprotonazione/reprotonazione che portano a racemizzazione. Questa è una reazione secondaria impossibile da evitare, sconsigliando anche questo metodo per la produzione industriale [33].

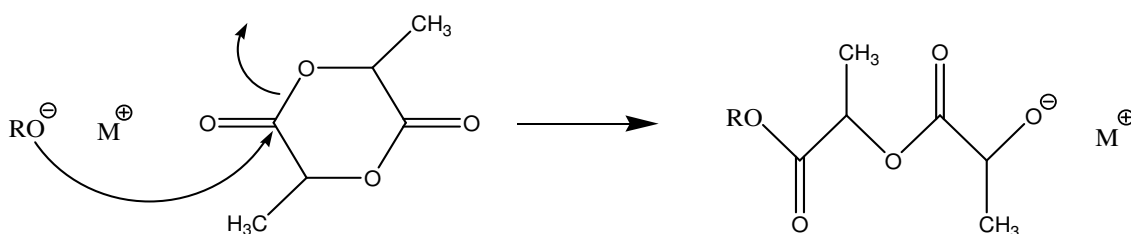
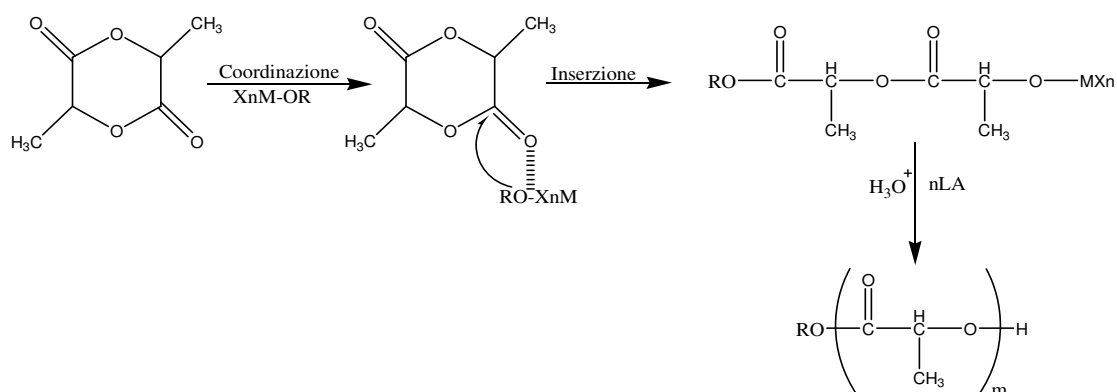


Figura 1.17: Meccanismo anionico d'apertura dell'anello.

Il meccanismo di coordinazione-inserzione (mostrato in figura 1.18) si basa su alcossidi metallici che hanno un legame covalente tra ossigeno e metallo, con un comportamento da acido debole di Lewis. Il lattide si comporta come un ligando che coordina l'atomo metallico con l'ossigeno legato al carbonile [34]. Questa coordinazione migliora l'elettrofilicità del gruppo CO e la nucleofilità del gruppo O-R, cosicché può avvenire l'inserzione del lattone nel legame ossigeno-metallo. Tipici iniziatori di questo meccanismo sono gli alcossidi di magnesio, alluminio, stagno, zirconio e zinco. In particolare lo zinco e lo stagno (II) portano i polimeri ad un più elevato livello di purezza. Attualmente il composto più utilizzato è lo stagno (II) ottanoato ( $\text{SnOct}_2$ ) grazie alle sue proprietà di solubilità, elevata attività catalitica e capacità di favorire la formazione di polimeri ad elevato peso molecolare con basso livello di racemizzazione (<1 %). Inoltre, questo catalizzatore presenta bassi livelli di tossicità ed è stato riconosciuto dalla FDA come adatto per gli utilizzi in campo biomedico ed alimentare [35].



**Figura 1.18:** Meccanismo di coordinazione-inserzione d'apertura dell'anello.

La polimerizzazione del lattide utilizzando  $\text{SnOct}_2$  si basa su un meccanismo di coordinazione-inserimento: l'anello del lattide, all'estremità della catena, è aperto e sono aggiunte due molecole d'acido lattico. È stato dimostrato che il peso molecolare del polimero è direttamente correlato con l'ammontare delle impurità ossidriliche [36], mentre non è influenzato dalle impurità carbossiliche e dalla concentrazione del catalizzatore. Particolarmente importanti sono gli effetti del tempo e delle temperature di reazione, che devono essere ben bilanciate per limitare i processi di degradazione, che influenzano in maniera negativa i pesi molecolari finali. In generale, il vantaggio degli iniziatori covalenti è il controllo che permettono di ottenere sul peso molecolare finale, mediante la definizione del rapporto iniziale tra monomeri e iniziatori. Si ha inoltre una minore presenza di reazioni secondarie rispetto al meccanismo ionico ed anche ad alte temperature la racemizzazione è contenuta. Questo è fondamentale non solo nel processo di produzione, ma anche in quello di lavorazioni successive del polimero [37].

## 1.2 Copolimerizzazione

Il termine copolimero indica tutte quelle macromolecole la cui catena polimerica contiene unità ripetitive di due o più specie differenti.

Talvolta il termine copolimero è utilizzato in senso più stretto per indicare i polimeri ottenuti da monomeri di due specie differenti. Il termine più appropriato in questo caso è bipolimero, mentre il termine terpolimero è utilizzato per indicare polimeri ottenuti da monomeri di tre specie differenti e il termine quaterpolimero nel caso di quattro specie differenti.

Un polimero quando invece è costituito dall'unione di monomeri di un solo tipo, è detto omopolimero [38].

I copolimeri si suddividono in base alla disposizione dei diversi monomeri all'interno della catena polimerica. Se ipotizziamo di avere un bpolimero formato da due diversi monomeri (che chiameremo A e B) si possono presentare i seguenti casi:

- 1) Copolimero alternato: quando due monomeri sono disposti in modo alternato nella catena polimerica;



- 2) Copolimero statistico o random: i due monomeri sono presenti nella catena senza un ordine preciso;

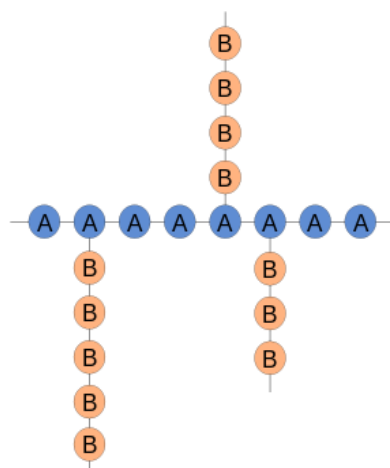


- 3) Copolimero a blocchi: in un copolimero a blocchi, tutti i monomeri di un tipo e quelli dell'altro sono raggruppati in due blocchi distinti ma uniti ad un estremo. Un copolimero a blocchi può essere pensato come due omopolimeri uniti alle estremità terminali:



Un copolimero a blocchi molto diffuso è la gomma SBS. È utilizzata per le soles delle scarpe e anche per i battistrada dei pneumatici.

- 4) Copolimero innestato o graft: si presenta se catene di polimero costituito da monomero di tipo A sono innestate a una catena di monomero B;



Un copolimero innestato ad esempio è il polistirene anti-urto la cui sigla è HIPS: High Impact Polystyrene. Su una catena principale di polistirene sono innestate le catene



di polibutadiene. Il polistirene conferisce resistenza al materiale, la gomma polibutadienica aumenta invece la resilienza e ne riduce la fragilità.

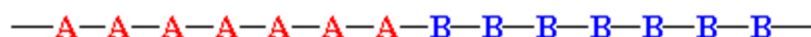
Al fine di garantire una migliore comprensione della struttura e delle proprietà chimico/fisiche di un copolimero, bisogna tener conto di parametri quali, nel caso di due diverse unità comonomeriche:

- La composizione del copolimero, ovvero il quantitativo relativo dei monomeri A e B;
- La tipologia delle unità ripetitive derivanti dai monomeri A e B nella catena (testa-coda o testa-testa, possibili strutture isomeriche nei monomeri polifunzionali, eventuali riarrangiamenti);
- L'ordine d'incorporazione di A su B, che incide sulla lunghezza e sulla distribuzione delle sequenze monometriche;
- I pesi molecolari e la loro distribuzione;
- La misura diretta delle costanti di velocità di propagazione e di terminazione;
- La presenza di ramificazioni, ciclizzazioni o reticolazioni.

Lo studio di questa ricerca è stato focalizzato sul copolimero a blocchi in particolare del tipo A-B-A.

### *1.2.1 Copolimeri a blocchi*

In un copolimero a blocchi, tutti i monomeri di un tipo sono raggruppati assieme, e a loro volta tutti quelli dell'altro sono raggruppati. Un copolimero a blocchi può essere visto come l'unione di due omopolimeri per le estremità terminali:



**block copolymer**

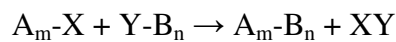
Secondo la distribuzione e il numero dei singoli blocchi si possono identificare diverse strutture [39]:

- 1) Di-blocchi:  $A_m-B_n$ . I blocchi possono contenere gruppi terminali, ad esempio –OH, gruppi di giunzione (-CO-); in alternativa, il secondo blocco può includere un terzo monomero C ( $A_m-BC$ ), distribuito in modo casuale, alternato, in sequenze decrescenti, etc.;
- 2) Tri-blocchi:  $A_m-B_n-A_m$ ,  $A_m-B_n-A_q$ ,  $A_m-B_n-C_q$  sono rappresentazioni semplificate di copolimeri contenenti tre blocchi così distribuiti;

- 3) Multi-blocchi, copolimeri segmentati:  $A_m-B_n-A_m-B_q-A_m-B_q$ ;
- 4) Copolimeri a di-blocchi ripetuti:  $(A_m-B_n)_X$ ;
- 5) Copolimeri a blocchi sovrapposti, overlapped o tapered,  $A_m-(A_x, B_y)-B_n$ ;
- 6) Copolimeri a stella, multi-braccia, collegate da un'unità di giunzione: possono essere considerati un caso particolare di copolimeri ad innesto.

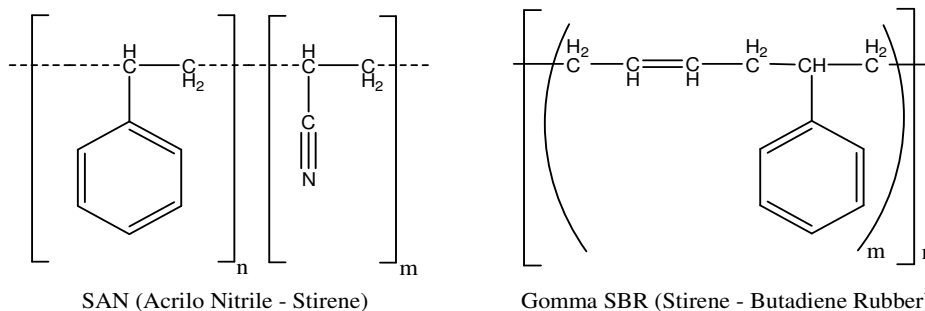
Le vie di sintesi dei copolimeri a blocchi sono due:

- Creazione di centri o siti attivi (radicalici, anionici, cationici) su una catena polimerica che può in seguito innescare la polimerizzazione di un secondo monomero. Se non è precisata l'ubicazione terminale del centro attivo, in questa definizione rientrano anche i copolimeri ad innesto.
- Condensazione tra gruppi funzionali situati al termine del polimero o pre-polimero.



Molti polimeri a uso industriale possiedono una struttura del tipo  $A_m-B_n$  (bipolimeri) tra cui il copolimero SAN (Acrilo Nitrile-Stirene), la gomma SBR (Stirene-Butadiene Rubber), la gomma nitrilica (butadiene acrilonitrile NBR), oppure l'etilene vinil acetato (EVA).

Altra struttura usata è quella del tipo  $A_m-B_n-A_m$  (triblocchi) tra cui il copolimero (ABS) (Acrilonitrile-Butadiene-Stirene) e le gomme sintetiche EPDM (Etilene-Propilene Diene Monomero).



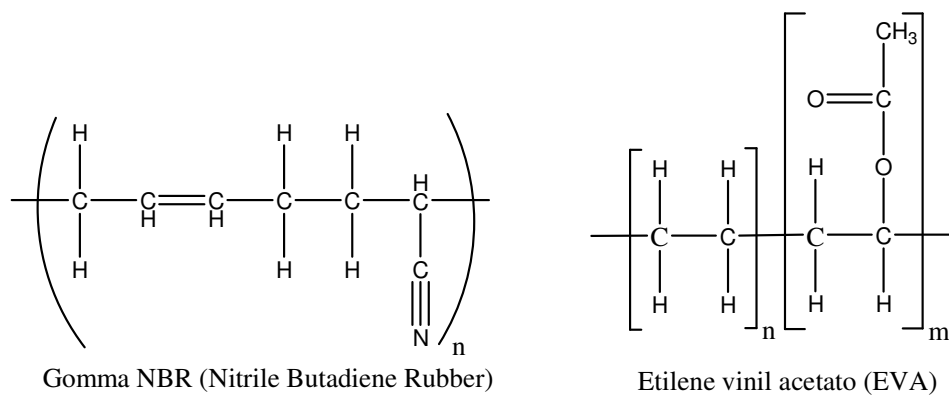


Figura 1.19: Strutture A<sub>m</sub>-B<sub>n</sub> (bipolimeri).

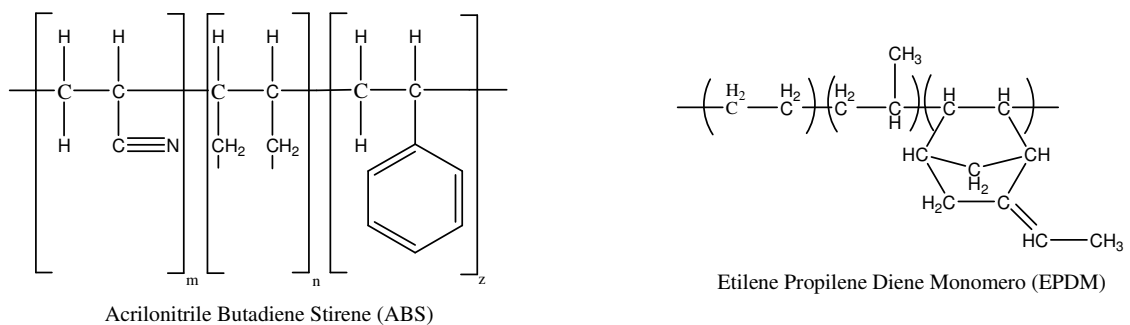


Figura 1.20: Strutture A<sub>m</sub>-B<sub>n</sub>-A<sub>m</sub> (triblocchi).

Oltre alle applicazioni industriali, i copolimeri a blocchi hanno la possibilità di essere inseriti nel campo biomedico o farmaceutico. I prodotti finali per essere impiegati in questi campi, richiedono obbligatoriamente le caratteristiche di compatibilità con l'organismo e di biodegradabilità controllata ove è previsto. Eseguendo modifiche opportune, si possono cambiare le proprietà. Ad esempio si può ottenere un incremento d'idrofilicità o una diminuzione di cristallinità e questi cambiamenti possono essere realizzati mediante copolimerizzazione.

L'acido polilattico (PLA) e i suoi copolimeri, soprattutto con l'acido poliglicolico e/o con polietilenglicole (PEG), sono impiegati già da diverso tempo in medicina. Il poli(ε-caprolattone) (PCL) ha una biocompatibilità perfino superiore a quella del PLLA, ma essendo un materiale semicristallino avente bassa T<sub>g</sub>, ha proprietà meccaniche scadenti e tempi di biodegradazione troppo lunghi, causati da un forte carattere idrofobico e da un'elevata cristallinità. È necessario quindi ovviare a questi inconvenienti senza sacrificare le proprietà di maggiore interesse quali biodegradabilità, biocompatibilità, elevata permeabilità a sostanze bioattive e atossicità. Modifiche del PCL corrispondenti ai criteri prima indicati, si possono realizzare formando opportuni copolimeri a blocchi con altri poliesteri più degradabili o con polieteri, in particolare con polietilenglicoli,

anch'essi idrofilici e biocompatibili. Il polietilenglicole (PEG), un polietere biocompatibile, si è affermato molto nel campo dei biomateriali perché rappresenta un ottimo elemento in grado di regolare il rapporto idrofobicità/idrofilicità delle macromolecole con cui è copolimerizzato. Il PEG viene escreto tal quale dall'organismo umano [42].

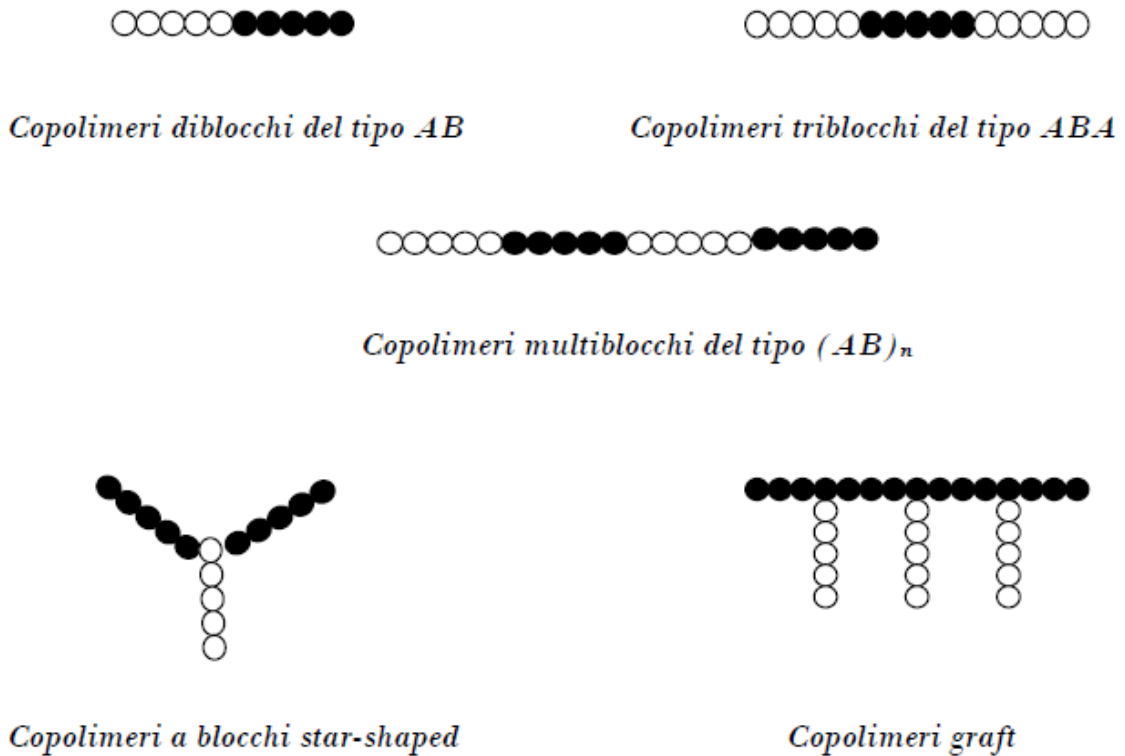


Figura 1.21: Strutture dei vari tipi di copolimeri.

I copolimeri costituiti da blocchi di sequenze A e B incompatibili e non cristallizzabili formano, come conseguenza di una separazione di fase, microdomini amorfi. Se uno o entrambi i blocchi sono cristallizzabili, si ha segregazione di fase con formazione di domini cristallini. Le transizioni termiche in tali sistemi multifasici microsegregati sono molto influenzate dalla morfologia, che a sua volta dipende, oltre che dalle caratteristiche molecolari del copolimero a blocchi, dal metodo di preparazione del campione (effetto della storia termica, meccanica, del solvente, etc.).

Si distinguono quindi due tipologie di copolimeri a blocchi: quelli con blocchi non cristallizzabili e quelli con blocchi cristallizzabili.

1) Blocchi non cristallizzabili:

Ad ogni fase amorfa presente corrisponde una transizione vetrosa che, in linea di principio e, nell'ipotesi di una separazione di fase che porti a microdomini nettamente distinti, è facilmente correlabile alla  $T_g$  dell'omopolimero corrispondente. La situazione

reale si avvicina a quella descritta solo quando il peso molecolare dei blocchi è elevato e l'incompatibilità tra i blocchi è molto marcata.

## 2) Blocchi cristallizzabili:

Se nel copolimero uno o entrambi i blocchi sono cristallizzabili, la segregazione di fase comporta anche la formazione di domini cristallini. Questi possono dare luogo a strutture organizzate con un arrangiamento periodico, come avviene nel caso di copolimeri a due o tre blocchi, oppure a strutture prive d'organizzazione come nel caso di polimeri multi-blocchi.

Quando entrambi i blocchi sono cristallizzabili, la morfologia è dettata dal blocco che cristallizza per primo. Il secondo componente deve adattarsi a cristallizzare in presenza delle restrizioni steriche imposte dai domini cristallini già formati.

### *1.2.2 Miscelazione (blending)*

Anche se è possibile conferire ad un materiale polimerico le caratteristiche richieste intervenendo sulla struttura molecolare, questa via non è sempre percorribile. Da un lato l'impiego di materiali polimerici richiede specifiche combinazioni di proprietà in funzione dei diversi settori d'impiego, dall'altro le ragioni economiche limitano il numero potenziale dei polimeri commerciali. Perciò solo un numero finito di combinazioni delle proprietà risulta possibile senza un successivo intervento esterno.

Le miscele ("blends") polimeriche permettono proprio di realizzare un duplice obiettivo: soddisfare le singole esigenze applicative con un prodotto "tailor made" (fatto su misura) e al tempo stesso contenere drasticamente i costi del materiale. Da questo punto di vista, una blend polimerica può essere definita come la combinazione fisica di due o più polimeri strutturalmente diversi in cui ognuno dei due componenti svolge un'azione ben definita. La stragrande maggioranza delle blend polimeriche sono costituite da sistemi eterofasici che si comportano praticamente come dei compositi particellari polimero-polimero.

La miscelazione di due polimeri conduce nella maggioranza dei casi, per ragioni termodinamiche implicite nella stessa struttura molecolare, a sistemi bifasici. In effetti, le condizioni termodinamiche per la miscelazione presuppongono una variazione negativa dell'energia libera. Questa condizione è difficilmente realizzabile in un sistema polimerico a causa del basso contributo del termine entropico e del valore elevato del termine entalpico generalmente positivo. Tuttavia il fenomeno dell'incompatibilità, che

può sembrare fortemente limitativo per sistemi polimerici, può essere trasformato in un punto di forza quando è possibile governare la fenomenologia considerata a livello microstrutturale. Un esempio evidentissimo è quello dei sistemi eterofasici progettati per migliorare la resistenza all'impatto dei materiali plastici. Occorre tuttavia sottolineare che l'eterogeneità di fase non può essere di per sé considerata condizione necessaria e sufficiente per impartire o migliorare questa peculiare caratteristica del materiale se non è associata ad alcune proprietà singolari dei materiali costituenti, quali la morfologia e l'adesione tra le fasi.

L'esempio più calzante è quello delle resine acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS). Il materiale in questo caso è costituito da una fase continua, dovuta al copolimero acrilonitrile-stirene e da una fase elastomerica dispersa (polibutadiene) leggermente reticolata, su cui è stato chimicamente innestato del polimero sempre a base di acrilonitrile-stirene. Quest'ultimo artificio è necessario per creare intorno alla particella elastomerica uno strato compatibile con la fase continua (poliacrilonitrile-stirene) che garantisce continuità al materiale e quindi la possibilità di trasferire le sollecitazioni. Ciò nonostante la resistenza ottimale all'impatto è realizzata solo fornendo un'opportuna dimensione alle particelle di gomma presenti: tali microfasi gommose hanno una notevole capacità di innescare deformazioni plastiche e di provocare microfessurazioni della matrice con rilevante assorbimento di energia [43].

Se si analizza, il panorama dell'industria delle materie plastiche si può rilevare che gli ultimi decenni sono stati prevalentemente dedicati all'evoluzione di matrici già esistenti, attraverso la modifica delle caratteristiche di base con additivazioni più o meno complesse. Secondo l'additivo aggiunto è possibile distinguere fra:

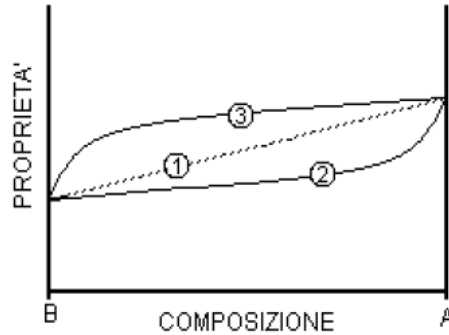
- *Compounds*, in cui al polimero sono addizionate sostanze a basso peso molecolare;
- *Blends*, in cui il polimero è miscelato con un altro componente macromolecolare di diversa natura;
- *Compositi*, in cui al polimero è aggiunto un riempitivo rinforzante particellare o fibroso (generalmente fibre di vetro e di carbonio).

Tra questi, le blend polimeriche hanno suscitato grande interesse dal punto di vista applicativo, poiché questa tecnica consente di ottenere da polimeri già esistenti, materiali aventi caratteristiche superiori rispetto ai polimeri standard e proprietà specifiche per il tipo di utilizzo senza dover affrontare i notevoli costi di sintesi di nuovi monomeri o nuovi processi di polimerizzazione. E' possibile, infatti, aumentare e modulare

determinate caratteristiche chimico-fisiche del materiale, quali resistenza, rigidità, tenacità, processabilità, soltanto cambiando la composizione della miscela e/o cambiandone i componenti. Si riescono a realizzare così prodotti finali con proprietà prestabilite secondo quanto desiderato: se ad esempio si mescola un polimero rigido ma fragile, con uno più duttile avente modulo elastico molto basso, è possibile ottenere un “nuovo” materiale caratterizzato da buona resistenza associata a un certo grado di duttilità.

In base al tipo di costituenti e al loro stato d’aggregazione, in letteratura scientifica è riportata una suddivisione delle miscele polimeriche in diverse categorie [44]:

- 1) Miscele polimeriche miscibili, omogenee a livello molecolare (sistema monofasico), caratterizzate da un valore negativo dell’energia libera di miscelazione,  $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$ .  
Le proprietà della miscela variano in modo proporzionale alla frazione volumetrica del componente aggiunto.
- 2) Miscele polimeriche immiscibili, separate in due fasi eterogenee a bassa adesione interfacciale in cui si ha  $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$ . Generalmente il componente maggiore costituisce la matrice, mentre quello minore la fase dispersa. Data la totale incompatibilità fra i due polimeri, le proprietà della miscela saranno inferiori rispetto a quelle estrapolabili per relazione lineare fra i componenti puri.
- 3) Miscele polimeriche compatibili, generalmente miscele immiscibili che esibiscono una certa adesione interfacciale tra le due fasi a causa di forti interazioni esistenti tra i componenti. Questo tipo di miscele sono caratterizzate da proprietà fisiche uniformi in tutto il materiale.
- 4) Miscele polimeriche compatibilizzate o leghe polimeriche, cioè miscele immiscibili che hanno subito un processo di modificazione delle proprietà d’interfaccia delle fasi grazie ad un compatibilizzante. Si ottengono sistemi che presentano una morfologia stabile e spesso mostrano un aumento di proprietà superiore rispetto alla semplice linearità del sistema costituito dai componenti puri.



**Figura 1.22:** relazione tra una generica proprietà fisica e la composizione in vari tipi di blends A-B; perfetta miscibilità (1), immiscibilità (2), compatibilità (3).

Dal punto di vista tecnologico sono preferibili le miscele polimeriche miscibili, poiché, grazie alla loro omogeneità e stabilità morfologica, è possibile variare le loro proprietà semplicemente agendo sulla composizione.

In assenza d'interazioni specifiche, come per le blend immiscibili, le due fasi tendono a restare separate tanto più quanto maggiore è la tensione interfacciale fra i due polimeri. Può accadere in alcuni casi che le proprietà delle miscele siano talmente peggiori di quelle d'entrambi i componenti che i materiali ottenuti abbiano scarsissimo valore commerciale.

In realtà, tuttavia, la miscibilità tra una coppia di polimeri non sempre conduce necessariamente a sistemi con migliori proprietà ingegneristiche. In alcuni casi, come la modifica della resistenza ad impatto, un certo ammontare di separazione di fase è richiesto per avere la proprietà desiderata. In altri casi, la presenza di due fasi può, addirittura, rappresentare un notevole vantaggio. Questo è il caso delle miscele polimeriche ad elevate proprietà di barriera ai gas: la presenza di una fase dispersa risulta essere d'intralcio al "cammino" delle molecole gassose e si combina con le singole proprietà d'impermeabilità dei componenti della miscela, generando ad esempio film polimerici dalle sorprendenti proprietà barriera utile nel campo del packaging alimentare. I sistemi immiscibili, possono essere resi compatibili mediante l'aggiunta di piccole quantità di un terzo componente alla miscela che agisca da agente legante tra le due fasi incompatibili e quindi in grado di favorire la dispersione di una fase polimerica nell'altra. Si ottengono sistemi che presentano una morfologia stabile e proprietà superiori rispetto al sistema costituito dai componenti puri.

Un indice della miscibilità di due sostanze polimeriche amorfe o parzialmente cristalline è la *temperatura di transizione vetrosa* ( $T_g$ ) della miscela: se essa è omogenea (sistemi miscibili) si nota una sola  $T_g$  che generalmente dipende dalla composizione.



Nel caso contrario (sistemi immiscibili) si osservano invece due diverse  $T_g$ , che possono discostarsi da quelle dei componenti puri a seconda del grado di compatibilità di ciascun componente rispetto all'altro. Anche se l'unicità della  $T_g$  è utilizzata come criterio generale di miscibilità, in realtà la valutazione di tale temperatura fornisce una misura del grado di dispersione delle fasi. Più le fasi sono disperse, più le rispettive  $T_g$  si avvicinano fino a sovrapporsi quando le dimensioni dei domini divengono molto inferiori al micron. Nei sistemi polimerici oltre alla valutazione delle temperature di transizione vetrosa, sono valutati anche gli effetti sul punto di fusione e sulla cristallizzazione dei componenti cristallizzabili. In particolare, nel caso di miscele di un polimero semicristallino e uno amorfo, la *teoria di Nishi-Wang* può essere utilizzata per investigare la compatibilità del sistema. Secondo questa teoria, una depressione del punto di fusione del componente cristallino è un indice della presenza di interazioni intermolecolari tra i vari componenti. Sebbene tale teoria valga per sistemi costituiti da polimeri semicristallini e amorfi, in alcuni casi può essere osservata anche nel caso di coppie di polimeri semicristallini. Le variazioni di proprietà meccaniche che si originano dalla produzione di queste miscele, possono essere anche dovute al fenomeno del cosiddetto *chain entanglement* (*concatenazione*) che di fatto possono interessare anche i singoli polimeri, caratteristica peculiare delle macromolecole polimeriche. Al crescere della lunghezza delle catene polimeriche, cresce la probabilità e il grado d'*entanglement*, cioè d'interazione e concatenazione reciproca. Allo stato fuso, ad esempio in fase di produzione di un oggetto di plastica, la possibilità che le macromolecole scorrano intersecandosi, favorisce l'acquisizione della forma finale, ma dopo il raffreddamento e la solidificazione sarà garanzia di tenacia del manufatto plastico [45].

### *1.2.3 Miscelazione reattiva (Reactive blending)*

Per *reactive blending* (o *miscelazione reattiva*), s'intende la miscelazione tra due polimeri o tra un polimero e un composto a basso peso molecolare che porta alla formazione di un nuovo materiale polimerico. I vantaggi principali di questa tecnica innovativa sono l'elevata velocità di reazione e il guadagno economico che si ottiene dalla diluizione di un materiale polimerico con uno meno pregiato senza modificarne in modo efficace le caratteristiche e le proprietà. Tale strategia è la più economicamente conveniente ed è attualmente sfruttata per l'ottenimento di numerosissimi prodotti commerciali. Essa è preferibile alla miscelazione fisica in quanto, mentre quest'ultima

richiede la sintesi preliminare degli agenti compatibilizzanti, la miscelazione reattiva avviene in un'unica fase [46].

Nonostante la tecnica possa essere sfruttata per processi in soluzione, in fase fusa e allo stato solido, la polimerizzazione in fase fusa presenta maggiori vantaggi. Innanzi tutto, la possibilità di lavorare in assenza di solventi permette la riduzione dei costi associati alla rimozione, al recupero e alle perdite di solvente, ma anche di attenersi alle vigenti normative ambientali.

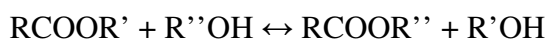
In secondo luogo, la possibilità di utilizzare l'estrusore come un reattore continuo, offre una serie di vantaggi aggiuntivi quali un buon controllo della temperatura, buona efficienza di pompaggio a svariati gradi di viscosità e un risparmio economico derivante dall'integrazione di più operazioni in un'unica apparecchiatura. Infine, bisogna ricordare che la lavorazione da fuso permette di ridurre la probabilità di contaminazione per i prodotti finali. Tale metodica richiede però l'utilizzo di reazioni in grado d'avvenire ad alta temperatura e in assenza di solventi. Un'ulteriore limitazione deriva dalla stabilità termica sia dei gruppi coinvolti nella reazione che dei legami chimici ottenuti. Infine, sempre che non si utilizzi un processo di pre-miscelazione, la reazione dovrà avvenire rapidamente, in modo da garantire l'economicità del processo. A causa di queste condizioni restrittive, le reazioni chimiche utilizzabili in una miscelazione reattiva sono notevolmente limitate. Le reazioni utilizzate più di frequente possono essere racchiuse nelle seguenti categorie: ammidazioni, immidazioni, polimerizzazioni per apertura d'anello e reazioni di scambio tra policondensati [47].

Nei polimeri, in particolare nei policondensati, alle alte temperature utilizzate nei processi di reactive blending possono verificarsi numerose reazioni di scambio, poiché essi possono contenere vari gruppi funzionali in grado di reagire tra loro. Inoltre, le reazioni di scambio possono coinvolgere sia i gruppi terminali sia i gruppi funzionali presenti all'interno delle catene. E' poi possibile considerando determinati polimeri, stabilire le principali reazioni che possono aver luogo.

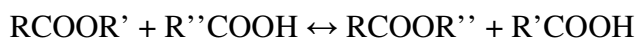
Ad esempio, nei poliesteri possono avvenire principalmente tre tipi di reazioni d'interscambio in quanto le catene, oltre a contenere i gruppi esteri, possono terminare con gruppi ossidrilici e/o carbossilici.

Tali reazioni sono:

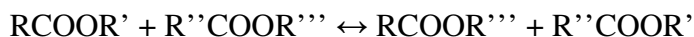
- *Alcoolisi intermolecolare:*



- *Acidolisi intermolecolare:*



- *Esterolisi:*



In chimica macromolecolare lo studio delle reazioni di scambio è importante per i tre seguenti motivi:

- 1) Molti polimeri d'importanza industriale, quali ad esempio il policarbonato del bisfenolo A (PC), il polietilene tereftalato (PET), sono preparati in processi in fuso, che coinvolgono appunto reazioni di scambio.
- 2) La preparazione di nuovi materiali polimerici richiede la sintesi di nuovi monomeri e la loro successiva polimerizzazione. Partendo da polimeri già disponibili, è possibile ottenere nuovi materiali attraverso le reazioni di scambio, potenzialmente in numero illimitato e a costi più contenuti. Le caratteristiche dei materiali che si ottengono dipendono sia dai polimeri di partenza sia delle reazioni che si verificano nel sistema e quindi risulta fondamentale anche in questo caso lo studio dei catalizzatori.
- 3) Una via molto utilizzata in questo periodo per la produzione di nuovi materiali, è costituita da processi di miscelazione in fuso che portano alla formazione di miscele o leghe polimeriche. Se durante la lavorazione avvengono reazioni di scambio indesiderate, queste possono portare a una profonda modificazione della struttura chimica delle macromolecole e le proprietà dei materiali sono notevolmente diverse da quelle stabilite, cioè si ottengono sistemi eterogenei. In quest'ottica, è necessario bloccare le reazioni di scambio ed è quindi importante studiarle per individuare prodotti in grado di inibirle [48].

Infine durante il processo, all'aumentare del tempo di reazione, si riscontra un progressivo cambiamento nella struttura chimica della macromolecola, che può evolvere da struttura a blocchi ad una struttura random [46]. Quest'aspetto è da tenere in considerazione perché cambiando il tipo di concatenamento cambiano poi le proprietà finali del prodotto.

### ***1.3 Proprietà dei poliesteri***

Risulta difficile identificare andamenti generali nelle proprietà dei poliesteri alifatici, in quanto esse sono influenzate da un gran numero di parametri: la composizione delle unità ripetenti, il peso molecolare, il grado di cristallinità, la presenza di gruppi polari e

ramificazioni, sono tra i principali fattori che contribuiscono alla determinazione delle caratteristiche di un polimero e possono, dunque, essere modulati per l'ottenimento di materiali con specifiche proprietà. Ad esempio è possibile variare notevolmente i valori di fusione del polimero agendo sul numero di atomi di carbonio dei monomeri. I poliesteri alifatici con  $n\text{CH}_2 \geq 2$  sono caratterizzati da alti gradi di cristallinità, con temperature di fusione comprese tra 40 e 90°C (nella maggior parte dei casi infatti non superano i 100°C) e temperature di transizione vetrosa comprese tra -70 e -30°C.

La presenza di ramificazioni ha effetti diversi in base alla lunghezza di queste ultime. Catene corte riducono il grado di cristallinità del polimero, mentre ramificazioni più lunghe ne abbassano la viscosità in fuso e impartiscono al polimero viscosità elongazionale, facendo sì che acquisisca un comportamento *tension-stiffening* (irrigidimento del materiale). Rispetto alle proprietà meccaniche, l'inserimento in catena di eteroatomi può portare a variazioni di flessibilità, cristallinità e idrofilicità della catena. Ad esempio, la presenza di ponti eterei aumenta la flessibilità del poli(1,4-diossan-2-one), conferendogli resistenza alla trazione ed elasticità simile a quella dei tessuti umani [49].

### *1.3.1 Utilizzi industriali*

La prima fibra tessile poliestere è stata preparata da J. R. Whinfield e J. T. Dickson della Calico Printers Association (Gran Bretagna) fra gli anni Trenta e Quaranta, ma solo nel 1948 ebbe inizio la produzione industriale della prima fibra denominata Terylene®. Loro caratteristica peculiare è la possibilità, dopo essere state termofissate, di mantenere in qualsiasi condizione la piega e la stabilità dimensionale; ciò ha introdotto il concetto di un uso dei manufatti di facile manutenzione (lava e indossa). Il polimero di partenza si estrude dalle filiere allo stato fuso con lo stesso sistema del nylon; è fuso in atmosfera secca di azoto puro e, dopo estrusione, raffreddato in aria a temperatura ambiente, raccolto su bobina, stirato a 80 °C, quattro o cinque volte la sua lunghezza, termofissato e nuovamente raccolto. Con la variazione dello stiro si ottengono fibre poliesteri ad altissima tenacità. Queste fibre in poliestere sono colorate in avorio molto pallido o tinte pastello. Come le altre fibre sintetiche a forte idrorepellenza, non assorbono macchie e si lavano e puliscono con facilità, asciugano rapidamente e resistono alle muffe e agli insetti. Hanno infine un'eccezionale stabilità dimensionale, buona resistenza al cloro, agli acidi e ai solventi. Tra le principali deficienze di queste fibre, è la presenza di una forte

tendenza alla formazione del *pilling*. Esso è un fenomeno che si riscontra su buona parte dei prodotti tessili, quando sono soggetti all'uso, si ha un'iniziale formazione di peluria sulla loro superficie e porta ad un aggrovigliamento con formazione di bioccoli (*pill*) dovuto allo scorrere di una fibrilla sull'altra con conseguente fuoruscita. Tale fenomeno è facile da riscontrare soprattutto nella maglieria nella quale le deboli torsioni dei filati rendono meno compatta la coesione tra le diverse fibrille che li compongono. Inoltre presentano sensibilità agli alcali, non assorbono la traspirazione (hanno la bassissima igroscopicità dello 0,3-0,5%), inoltre generano elettricità statica e attirano pulviscolo.

Le fibre poliesteri più conosciute sono il Diolen® dell'Enka-Glanzstoff, il Trevira® dell'Hoechst, il Terylene® dell'ICI (Imperial Chemical Industries), il Dacron® della Du Pont, il Vestan® della Bayer, il Terital® della Montefibre, il Wistel® della Snia Viscosa. Questi sono tutti i nomi commerciali per indicare la stessa classe di polimeri: Poli-Etilene-Tereftalato (PET).

Le fibre poliesteri trovano impiego, oltre che per abbigliamento, tendaggi, biancheria, arredamento, filtri, imbottiture per confezionare vele, nastri trasportatori, cinture di sicurezza, manicotti, etc. [49].

Le differenze tra un prodotto e un altro, e quindi le loro proprietà, dipendono fortemente anche dal processo di lavorazione. Ad esempio il Mylar® della DuPont™ è usato per realizzare film per nastri magnetici delle vecchie videocassette e musicassette. Il Dacron® è utilizzato per realizzare fibre per indumenti, vele e corde. Il Dacron® ha la caratteristica di rimanere inalterato al contatto dell'umidità, a differenza di tutte le altre fibre naturali. E' prodotto in quattro fasi: resinatura, fissaggio, calandratura e appretto.

Nella resinatura il tessuto è impregnato di una resina a base di formaldeide che lo plastifica, poi è riscaldato fino a fare ritirare il filato di poliestere del 10%. Questo processo serra la trama in modo irreversibile dandogli compattezza estrema. Per aumentare la compattezza, il tessuto è compresso fra rulli riscaldati (calandratura), che ne stabilizzano le tensioni. L'ultima fase cui si sottopone il prodotto è quella dell'apprettatura, che consiste nell'utilizzare altre sostanze per conferire ai tessuti (di norma a quelli di fibre vegetali) caratteristiche che ne migliorino l'aspetto o il tatto, o particolari proprietà. Per ispessire i tessuti si possono usare l'amido, la fecola, la destrina, colle, gelatine, albumine etc. Per ammorbidirli si usano glicerina, oli vegetali e minerali e cere. Per aumentare il peso dei tessuti, questi sono apprettati con sali, specialmente di bario. Si fa ricorso a questi sali, specie al cloruro di calcio, perché con la loro azione igroscopica, mantengono il tessuto con il desiderato grado di umidità. Per aumentare

l'impermeabilità, sono usati sali organici d'alluminio, soluzioni di gomma e di resine. Per ottenere una finitura superficiale migliore, si usano le resine epossidiche.



Nastro in Mylar® (DuPont™)



Bobine in Dacron® (Du Pont)

**Figura 1.23:** Esempi d'applicazioni industriali di due poliesteri.

Altre applicazioni sono le guaine espandibili che possiedono attraverso specifiche lavorazioni, proprietà di ritardanti di fiamma, halogen-free. Inoltre offrono un'ottima resistenza all'abrasione per diversi utilizzi industriali e hanno un grande range di temperatura di utilizzo (da  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$ ).



**Figura 1.24:** Esempi di guaine in poliestere di diverso colore.

Oltre allo sforzo per migliorare le proprietà dei prodotti in poliestere, è doveroso soffermarsi a come saranno smaltiti una volta terminato il loro ciclo di vita.

Una certezza è che questi prodotti non saranno mai biodegradabili sia perché non derivano da prodotti naturali (cellulosa, mais, etc.), sia perché la gran quantità d'additivi ne ostacola il processo di biodegradazione. Si può pensare di trarne energia attraverso la combustione, ma con questa scelta bisogna tenere in considerazione i prodotti di degradazione presenti sia nei fumi, sia nelle ceneri da trattare in seguito. Per riuscire a risolvere totalmente o almeno in parte il problema, si sta cercando di abbandonare gradualmente le risorse fossili, per passare a quelle che permettano un minore impatto ambientale. Questo cambiamento s'impone ancora di più in questi anni, caratterizzati da un uso sfrenato dei combustibili fossili che come conseguenza ha alzato le emissioni in atmosfera.

Un campo in cui è richiesta quest'inversione di rotta verso il rinnovabile, è il campo alimentare, in particolare quello del packaging.

Per quanto riguarda l'offerta di materiali da confezionamento eco-compatibili, il biopolimero più noto e diffuso per i prodotti agricoli è certamente la cellulosa. Le confezioni di carta, o cartone, sono largamente utilizzate nel settore ortofrutticolo e la certificazione *FSC* (è una certificazione internazionale, indipendente e di parte terza, specifica per il settore forestale e i prodotti - legnosi e non legnosi - derivati dalle foreste) garantisce che la materia prima proviene da foreste nelle quali il taglio e impianto di nuovi alberi sono gestiti in modo responsabile e sottoposti a controllo secondo rigorosi standard internazionali.

Altro bio-polimero innovativo e largamente diffuso sul mercato è il Mater-bi® della Novamont a base amidacea, utilizzato per la raccolta domestica della frazione organica, nella ristorazione (posate, bicchieri, tazze e scatole) e nella GDO - Grande Distribuzione Organizzata – (shopper, vaschette, film trasparenti, reti estruse).

Un bio-polimero, ottenuto per via sintetica da sostanze naturali, è anche il PLA o acido polilattico, ottenuto dalla fermentazione dei carboidrati, prodotto da Cargill sotto il nome di NatureWorks®.

Ci sono infine i poliidrossialcanoati (PHAs), poliesteri prodotti da microrganismi per fermentazione del substrato di carbonio; presentano caratteristiche diverse secondo la composizione.

Si stanno compiendo sforzi enormi per sostituire il PET nella fabbricazione delle bottiglie. Il prodotto più diffuso ascrivibile alla famiglia dei PHAs, il Biopol®, è commercializzato dalla Metabolix.

Per quanto riguarda l'imballaggio di prodotti ortofrutticoli, proprietà indispensabili sono una buona permeabilità ai gas e una scarsa permeabilità al vapore acqueo. I materiali di confezionamento tradizionali possono essere efficacemente sostituiti dai seguenti biomateriali: PLA e vassoi in amido ricoperti con un film di PLA, cellulosa acetata o cellophane.

L'attività di ricerca è orientata in un miglioramento delle “performance” dei materiali mediante produzione di film compositi a base d'amido o PLA, alleggerimento degli imballaggi mediante l'impiego di nano-fibrille cellulosiche che permettono la disintegrazione enzimatica dei materiali e l'aggiunta di nano-minerali che consentono la modificazione chimica e biochimica delle superfici polimeriche. Sono in fase di messa a punto anche materiali speciali caratterizzati da maggiori “proprietà barriera” grazie

all'impiego di agenti di rivestimento (proteine del latte, amido, etc.) che consentano di dar origine a imballaggi completamente biodegradabili.

Il “package” è considerato dagli operatori di marketing la “quinta P” dopo prezzo, prodotto, punto vendita e promozione [4].

Il marketing gioca un ruolo importante nella diffusione di questi nuovi tipi di materiali. Una strategia è quella delle aziende alimentari, di richiedere ai trasformatori forme di packaging innovativo e accattivante per riuscire ad attirare un pubblico sempre maggiore. Un esempio è la Valfrutta che è stata una delle prime aziende a scommettere nel packaging alimentare proveniente da fonti bio e ora sta riscuotendo diversi successi [4].



Figura 1.25: Packaging alimentare biodegradabile del marchio Valfrutta.

### 1.3.2 Acido polilattico (PLA)

Un'alternativa agli imballaggi in plastica provenienti dal petrolio è quella della cosiddetta “bio-plastica” prodotta da materia prima vegetale. Dall'amido di mais è possibile ottenere un materiale plastico, l'acido polilattico (PLA) che associa a requisiti di resistenza e trasparenza un innegabile vantaggio ambientale in termini di “carbon foot print” (impatto sul clima correlato al quantitativo di CO<sub>2</sub> emessa nel corso del processo produttivo).

La fotosintesi clorofilliana delle piante di mais sequestra anidride carbonica convertendola in sostanza organica. Il bilancio della CO<sub>2</sub> rilasciata nell'ambiente dal produttivo rispetto a quell'assorbita dalle foglie, evidenzia che le bio-plastiche a differenza delle plastiche tradizionali, non solo *non* incrementano l'effetto serra, ma riescono addirittura a ridurlo. Un altro vantaggio dei manufatti in PLA è rappresentato dalla compostabilità del materiale, ossia la possibilità di una completa degradazione dell'imballaggio in corretti siti di compostaggio.



Secondo la norma UNI EN 13432 del 2002, un materiale per essere certificato come biodegradabile deve: essere biodegradabile e disintegrabile in un ciclo di 90 giorni e come rifiuto può essere inserito nel circuito della raccolta dell'organico [61].

### *1.3.3 Stato dell'arte sull'utilizzo del PLA*

Un'alternativa agli imballaggi in plastica provenienti dal petrolio è quella della cosiddetta "bio-plastica" prodotta da materia prima vegetale. Dall'amido di mais è possibile ottenere un materiale plastico, l'acido polilattico (PLA) che associa a requisiti di resistenza e trasparenza un innegabile vantaggio ambientale in termini di "carbon foot print" (impatto sul clima correlato al quantitativo di CO<sub>2</sub> emessa nel corso del processo produttivo).

La fotosintesi clorofilliana delle piante di mais sequestra anidride carbonica convertendola in sostanza organica. Il bilancio della CO<sub>2</sub> rilasciata nell'ambiente dal produttivo rispetto a quell'assorbita dalle foglie, evidenzia che le bio-plastiche a differenza delle plastiche tradizionali, non solo *non* incrementano l'effetto serra, ma riescono addirittura a ridurlo. Un altro vantaggio dei manufatti in PLA è rappresentato dalla compostabilità del materiale, ossia la possibilità di una completa degradazione dell'imballaggio in corretti siti di compostaggio.

Secondo la norma UNI EN 13432 del 2002, un materiale per essere certificato come biodegradabile deve: essere biodegradabile e disintegrabile in un ciclo di 90 giorni e come rifiuto può essere inserito nel circuito della raccolta dell'organico [61].

### *1.3.4 Stato dell'arte sull'utilizzo del PLA*

Le applicazioni industriali del PLA sono molto vaste e la letteratura è ricca di fonti per approfondimenti.

Il principale utilizzo del PLA è il **packaging alimentare** per ridurre gli enormi volumi degli imballaggi alimentari [73]. Sempre in questo settore, si sta utilizzando anche per realizzare tazze, bottiglie e film biodegradabili grazie alle sue proprietà di permeabilità al vapore acqueo e all'ossigeno [72, 74].

L'**agricoltura** si sta avvicinando a questo materiale soprattutto per la pacciamatura e la semina [75], poiché il film depositato sul terreno sarà riassorbito dallo stesso eliminando il bisogno della raccolta del film [76]. Un'altra applicazione in questo settore è il rilascio

graduato dei nutrienti, concimi, fertilizzanti e agenti repellenti per proteggere i raccolti e le coltivazioni di frutta e verdura [77].

Per il **giardinaggio** invece si stanno diffondendo vasi per piante direttamente piantabili nel terreno. In questo modo, quando la pianta cresce, non è più necessario dissotterrare le radici dal vaso che sarà assorbito dal terreno stesso.

In agricoltura marina, si possono realizzare strutture per la crescita e il supporto di colture marine, di reti da pesca e funi evitando il problema dell'inquinamento da questi tipi di materiali una volta cessato il loro utilizzo [78].

Per il settore delle **automobili**, lo scopo dell'utilizzo del PLA è quello di realizzare auto più leggere e quindi di ridurre i consumi. Il PLA è usato anche come rinforzo nei vetri dei parabrezza e miscelato insieme al *kenaf* (*Hibiscus Cannabinus*) come rinforzante nell'utilizzo dei cruscotti e pannelli delle auto. Nei pneumatici è usato come additivo per ridurre la resistenza al rotolamento e quindi ridurre le emissioni riducendo i gas serra [79].

Altre applicazioni sono nell'elettronica (casse dei PC più leggeri), nelle costruzioni come additivo per aumentare l'isolamento termico. Grazie alla sua bassa infiammabilità il PLA garantisce una maggiore sicurezza.

Nello sport il PLA è usato per la costruzione nel golf dei tee e per l'abbigliamento sportivo.

Grazie alla non tossicità del PLA, altre applicazioni sono nella cucina (addensante nei gelati), nelle medicazioni (cerotti bio-assorbibili dal corpo umano), nella cancelleria (penne, pennarelli), mouse pad e pettini [80].

In chirurgia, e in ingegneria biomedico, il PLA è utilizzato copolimerizzandolo con acido glicolico (GA) e  $\epsilon$ -caprolattone (CL) per la realizzazione di materiali biocompatibili per le suture di operazioni. Questi materiali, oltre ad avere elevate prestazioni, sono sia biocompatibili evitando il rigetto del corpo umano, sia bio-assorbibili dal corpo umano [80].

La necessità di trovare plastiche alternative al petrolio, recenti studi sul PLA hanno portato ad ottenere dei materiali con proprietà comparabili a quelli derivanti dal petrolio.

In particolare si sono realizzati copolimeri di tipo graft (aggraffati) tra PLA e lignina (quest'ultimo si trova nella parete cellulare di alcune cellule vegetali). Variando il rapporto tra i due, si possono variare le proprietà meccaniche del prodotto finale quali ad esempio il modulo elastico [81].

Un uso innovativo dei copolimeri con il PLA è quello del sistema a blocchi PLA-PEG utilizzato come materiale per le capsule dei medicinali a rilascio controllato.

Questo sistema poiché è bioassorbibile, dopo assunzione del farmaco, si ha un rilascio controllato del principio attivo all'interno dell'organismo aumentando l'effetto finale [82].

Oltre all'utilizzo di PLA come copolimero, si sta mettendo a punto un processo per ottenere il EPLA, cioè il PLA espanso utilizzabile per il packaging industriale. Questo materiale presenta una maggiore resistenza a trazione e resistenza al calore [83].

Per quanto riguarda gli elastomeri termoplastici (TPEs), numerosi studi sono stati eseguiti sulle strutture di tipo ABA dove B corrisponde al segmento soft, mentre A corrisponde al segmento hard (in questo caso PLA). Per B è stato usato ad esempio il polietilenglicole (PEG) o il polietilenoossido (PEO), il poliisobutilene, il poliisoprene e il polibutilentereftalato (PBT) [84].

Per modificare la struttura altamente cristallina del PLA, sono stati condotti studi su copolimeri elastici bio-riassorbibili costituiti da trimetilene carbonato e 1,5-Dioxepan-2-one insieme al PLLA studiandone poi le relative proprietà del materiale finale [85].

## ***1.4 Degradazione***

A causa dell'enorme quantità di materie plastiche diffuse per il globo, la loro raccolta e smaltimento è un problema sempre più attuale. Il discorso è maggiormente vicino per le plastiche il cui tempo di vita è molto breve, ad esempio i contenitori alimentari e gli imballaggi di uso generale.

Rispetto al 1950, data in cui è nato il primo sacchetto di plastica, i progressi fatti per ottenere un prodotto biodegradabile sono stati enormi. Innanzitutto è stata migliorata la forma, infatti, i primi presentavano un corpo centrale come quelli attuali, ma i manici erano saldati termicamente con colle speciali e lo spessore della plastica era molto più elevato di quelli attuali. Nel 1965 l'ingegnere svedese Sten Gustaf Thulin depose il primo brevetto per la realizzazione dei sacchetti di plastica e da quel momento i vecchi sacchetti di carta furono usati sempre di meno. I primi sacchetti moderni furono realizzati in HDPE e presentavano caratteristiche di opacità e maggior grado di resistenza rispetto ad altri film plastici.

Negli ultimi anni, i produttori di sacchetti per tutelarsi dalle norme ambientali che stavano prendendo piede, addizionavano al HDPE additivi come ad esempio ioni metallici, che consentivano al PE di frammentarsi una volta terminato il suo utilizzo.

Questa soluzione non si dimostrò molto efficace, poiché il sacchetto veniva degradato con i raggi ultravioletti e dal calore solare con bassissimo gradiente d'umidità, frammentandosi in brandelli, ma che rimanevano come tali restando poi dispersi nell'ambiente. Inoltre ci fu il problema che questi frammenti entravano nella catena alimentare a partire degli organismi più piccoli che sono alla base della catena alimentare. Si sono trovati frammenti di plastica nei nidi degli albatros presenti nell'atollo di Midway nell'Oceano Pacifico.



**Figura 1.26:** Carcassa di un Albatros ritrovato nell'atollo di Midway.

Alcuni studi hanno dimostrato che un singolo sacchetto può permanere nel terreno per un periodo che va dai 15 ai 1000 anni prima di “dissolversi”.

Recentemente in Brasile, il colosso chimico Brazchem è in procinto di industrializzare il processo che porta ad ottenere il cosiddetto polietilene verde: polietilene prodotto da bioetanolo (per deidrogenazione si ottiene etilene). E' “verde” unicamente perché la materia prima è rinnovabile. Resta il problema della gran necessità di suoli per ottenere una produzione accettabile. Questo comporta un'enorme deforestazione per impiantare coltivazioni di canna da zucchero.

Nel 2002 si potevano commercializzare sacchetti di plastica in polietilene proveniente da fonte non rinnovabile in cui era presente la scritta “biodegradabile” . In sostanza si aveva un prodotto avente una matrice non biodegradabile e un'altra biodegradabile. Il problema di questa soluzione è che la matrice non bio non veniva riassorbita nel terreno e questo causava problemi d'inquinamento del terreno. In Italia, grazie ad una norma ambientale, è stato posto il divieto di produrre e commercializzare i sacchetti di plastica non

biodegradabili dal primo gennaio 2010. Il termine del 2010 è stato poi prorogato da una decisione del governo al gennaio 2011.

La vita utile dell'imballaggio è breve e spesso non supera il tempo del tragitto dal negozio all'abitazione. La vita "inutile" è fonte di danno, ambientale ed economico, è invece lunghissima: nella migliore delle ipotesi, mesi per la raccolta nei centri attrezzati, e il riciclo o recupero in qualità di rifiuto, presenta costi enormemente più alti del loro valore utile [50].

Se ipoteticamente non si usassero sacchetti di plastica per un anno (una famiglia in media ne consuma circa 900), ma se si utilizzassero borse riutilizzabili, si riuscirebbe ad ottenere una riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub> di otto chili circa risparmiando l'utilizzo di elevate quantità di petrolio.

Inoltre, i problemi di una difficile degradazione di materie non bio, presenta numerose problematiche sia per le quantità in gioco che si generano, sia per i costi associati per la raccolta e lo smaltimento successivo. Una stima elaborata sulla base di dati dell'Agenzia di Protezione Ambientale (EPA) degli Stati Uniti che risale già al 2003, parla di un consumo nel mondo tra i 500 e i 1000 miliardi di sacchetti di plastica all'anno. Questi poi si trasformeranno in centinaia di milioni di tonnellate di rifiuti. Certo pochi rispetto ai rifiuti complessivi prodotti al mondo, ma questi una volta dispersi nell'ambiente diventeranno veramente difficili da recuperare e gestire, nonché costosi.

Sostituendo i normali sacchetti di plastica con materiali biodegradabili si eviterebbe di disperdere nell'ambiente 1 milione di tonnellate di plastica l'anno. In Italia, se si considera tutta la popolazione nazionale, si stima che si utilizzano 15 miliardi [50].

Confrontando i valori dell'Italia con uno stato molto più grande, gli USA, si è stimato che per produrre 100 miliardi di sacchetti, sono necessarie 910.000 tonnellate di petrolio (il calcolo è basato su dati Ecoinvent). Per 1 kg di HDPE servono 0,91 kg di petrolio. Calcolando un peso medio di 10 grammi a sacchetto, moltiplicando per il numero dei sacchetti (100 miliardi), si ottiene il valore di petrolio usato. Secondo uno studio LCA effettuato dal governo australiano in cui sono calcolati oltre alla produzione della materia prima, anche produzione della borsa della spesa e dei trasporti, la cifra sale a 1.150.000 tep (tonnellate equivalenti di petrolio) per un sacchetto da 6 grammi).

Solo l'1% dei sacchetti di plastica è riciclato a livello mondiale. D'altra parte, riciclarli costa di più che produrli. Sulla base dei sistemi e dei costi di recupero e riciclo statunitensi, riciclare una tonnellata di sacchetti di plastica costa 4.000 dollari; una

tonnellata di sacchetti da materia prima vergine costa sul mercato delle commodities 32 dollari.

Esistono anche i problemi legati alla mancata degradazione delle plastiche nella fauna. Molti animali muoiono per aver incontrato sul loro percorso un sacchetto di plastica; muoiono per strangolamento, per soffocamento o per blocchi intestinali oppure per fame perché rimangono intrappolati nei sacchetti stessi. Studi effettuati da biologi marini, hanno evidenziato che le tartarughe marine confondono i brandelli di film di plastica fluttuanti con le meduse, loro prede preferite. Balene e altri mammiferi marini, così come molti grandi uccelli marini ne sono vittime a migliaia [50].

I problemi si estendono anche alle attività legate all'uomo: l'agricoltura e la pesca sono danneggiate. E' stimato che il costo per rimuovere a mano i rifiuti dalle reti da pesca e dai terreni agricoli abbia un costo superiore a quello di far uscire di produzione i sacchetti a film sottile. Per non parlare dei danni al paesaggio e dunque al settore turistico del quale vivono spesso comunità fragili [50].



(a)



(b)

**Figura 1.27:** (a) Da notare la forma molto simile delle buste di plastica e le conseguenze sulle tartarughe marine (b).

Per risolvere il problema dello smaltimento, bisogna intervenire a monte della produzione. E' necessario realizzare un prodotto che abbia proprietà meccaniche comparabili con la concorrenza, ma che allo stesso tempo si degradi. I processi che regolano la degradazione dei materiali polimerici biodegradabili sono due: idrolisi chimica e idrolisi enzimatica. Sono importanti entrambi i processi perché un materiale plastico non deve permanere né in acqua (oceani, mari, laghi e fiumi), né nel terreno (campi agricoli, terreni per coltivazioni, serre, etc.).

### 1.4.1 Idrolisi chimica

Il termine idrolisi indica diverse reazioni chimiche in cui le molecole sono scisse in due o più parti per effetto dell'acqua.

Perché un polimero possa essere degradato in presenza di acqua, esso deve contenere legami covalenti idrolizzabili: legami di questo tipo possono essere identificati in esteri, eteri, anidridi, ammidi, carbammidi (urea) e così via [51].

La rottura dei legami può avvenire mediante due meccanismi principali: se la diffusione dell'acqua all'interno del polimero è più rapida della degradazione dei legami covalenti, il polimero subirà un'erosione definita *in massa*, poiché la degradazione non è limitata alla superficie del polimero.

D'altro canto, se la degradazione dei legami polimerici è più rapida della diffusione delle molecole d'acqua, queste saranno consumate dall'idrolisi dei legami superficiali che ne impedirà la diffusione all'interno del polimero. In questo caso, i processi di degradazione sono confinati strettamente all'esterno del polimero e si ha un'erosione definita *superficiale* [52].

La degradazione idrolitica dei poliesteri alifatici avviene mediante un processo d'erosione in massa e coinvolge fenomeni come: assorbimento d'acqua, rottura dei legami esterei, neutralizzazione dei gruppi terminali carbonilici sulla superficie, autocatalisi, diffusione e solubilizzazione degli oligomeri [53].

### 1.4.2 Idrolisi enzimatica

Il processo d'idrolisi enzimatica è differente da quella chimica, anche se porta ad ottenere gli stessi prodotti di reazione in quanto si utilizzano gli enzimi per degradare il materiale. Contrariamente a quanto accade nell'idrolisi chimica, nell'idrolisi enzimatica si ha una diminuzione del peso molecolare e solo lievi variazioni nella distribuzione dei pesi molecolari [7].

Gli enzimi utilizzati sono definiti *polimerasi* ed essi agiscono sul legame estereo dei poliesteri alifatici. Il processo è catalizzato da lipasi e PHA-depolimerasi [55].

Questo processo di degradazione è di tipo eterogeneo ed è influenzato dall'interazione tra gli enzimi e le catene polimeriche. Esso presenta quattro stadi [56]:

- 1) Diffusione dell'enzima dal cuore della soluzione alla superficie del solido;
- 2) Adsorbimento dell'enzima sul substrato, portando alla formazione del complesso enzima-substrato;

- 3) Catalisi della reazione d'idrolisi;
- 4) Diffusione dei prodotti di degradazione solubili dal substrato alla soluzione acquosa.

Gli enzimi sono composti di una porzione catalitica, che funge da sito attivo, e una porzione idrofobica che funge da sito di legame, permettendo all'enzima di aderire al substrato tramite la formazione d'interazioni idrofobiche [54].

Per far sì che il processo di degradazione sia efficace, è necessario che il polimero non sia completamente idrofobico, in quanto gli enzimi extracellulari sono trasportati dalla cellula microbica al materiale plastico in mezzi acquosi [57].

Non potendo penetrare all'interno del materiale, gli enzimi degradano il substrato solido unicamente in superficie, provocandone l'erosione superficiale e la conseguente perdita di peso.

L'idrolisi dei legami può essere definita di tipo *eso* o *endo*, in base al punto in cui avviene inizialmente l'attacco al polimero. L'attacco eso avviene strettamente sulle parti terminali della catena polimerica, preferendo spesso soltanto una delle due estremità (ad es. l'estremità idrossilica di un poliidrossi acido piuttosto che quella acida carbossilica) e produce esclusivamente monomeri o piccoli oligomeri.

Viceversa, l'attacco endo può teoricamente avvenire in qualunque punto della catena, generando una miscela di prodotti a bassa massa molare. Ripetute frammentazioni di tipo endo, riducono più velocemente la massa molecolare del polimero, mentre ripetute frammentazioni eso comportano una rapida generazione d'oligomeri metabolizzabili. La degradazione dei poliesteri alifatici, mediante lipasi o PHA depolimerasi, è basata principalmente su scissioni di tipo endo e, dunque non dipenderà né dal peso molecolare né dalla distribuzione dei pesi molecolari del polimero [51].

### *1.4.3 Parametri che influenzano l'idrolisi*

Nei polimeri biodegradabili, i parametri che influenzano la degradazione sono diversi e molto importanti. Più questi parametri sono rispettati, più la degradazione sarà efficace.

I parametri principali sono:

- Grado di cristallinità:

Influenza la velocità di degradazione dei materiali polimerici.

Considerando sia i processi d'idrolisi chimica che enzimatica, la parte polimerica maggiormente soggetta a degradazione è la parte amorfa. Questo permette in seguito



l'ingresso d'enzimi e di molecole d'acqua all'interno del substrato. Polimeri in cui è maggiore la parte cristallina, la degradazione sarà più lenta [54].

- *Orientazione delle catene:*

La filatura dei polimeri, quindi maggiore orientazione, porta ad avere una resistenza superiore all'attacco idrolitico perché quest'ordine delle catene impedisce alle molecole d'acqua di entrare.

Monomeri, oligomeri e impurezze, portano una maggiore degradazione poiché esse sono concentrate negli interstizi tra le sferuliti [53].

- *Porosità della matrice polimerica:*

Anch'essa influenza la velocità di degradazione sia in quella chimica sia in quella enzimatica. Nella prima si osserva un abbassamento della velocità di degradazione, giacché quest'ultima facilita lo scambio ionico impedendo l'autocatalisi della reazione. Nel caso di degradazione enzimatica invece, la velocità di reazione aumenta poiché il maggiore rapporto superficie/volume facilita l'attacco degli enzimi.

- *Peso molecolare:*

Un prodotto avente peso molecolare minore corrisponde una velocità d'idrolisi chimica grande, poiché il maggior numero di gruppi carbossilici catalizza la reazione [53].

Considerando l'idrolisi enzimatica, gli effetti della massa molare dipendono da come attacca il microrganismo (eso o endo). Un enzima di tipo endo attacca la catena in qualunque punto ed è meno influenzato dal peso molecolare rispetto all'enzima eso [56].

- *Mobilità della catena:*

I polimeri che hanno un alto grado di flessibilità conformazionale e/o una bassa temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) sono degradati più facilmente.

Aumentando la reticolazione, si riduce la mobilità dei segmenti del polimero e i punti d'attacco degli enzimi. Questo comporta una diminuzione di biodegradabilità [56].

Considerando i poliesteri alifatici, la velocità di biodegradazione aumenta al diminuire della temperatura di fusione. Questo è spiegabile alla maggiore flessibilità delle catene polimeriche che permettono all'enzima di attaccare il materiale. Le catene alifatiche (più flessibili) hanno una velocità di degradazione più elevata rispetto a quelle aromatiche (strutture più rigide) [54].

- *Grado d'idrofilicità:*

I polimeri non sono tutti facilmente idrolizzabili, è possibile seguire quest'ordine decrescente di facilità all'idrolisi:

- Idrofilici con legami idrolizzabili;

- Idrofobici con legami idrolizzabili;
- Idrofilici con legami non idrolizzabili;
- Idrofobici con legami non idrolizzabili.

Si deduce che catene formate da legami covalenti ad esempio C-C e non aventi gruppi idrolizzabili, presentano tempi di degradazione maggiori.

La degradazione enzimatica, invece, avverrà in tempi più brevi nel caso in cui si ha un rapporto equo d'unità idrofobiche e idrofile. Ad esempio i polimeri derivati da dioli C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub> sono più degradabili sia dei polimeri più idrofili derivati da dioli C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>, che da polimeri idrofobi derivati da dioli C<sub>10</sub> e C<sub>12</sub> [54].

- Gruppo funzionale:

Legami esterei, ammidici e uretanici (più idrofilici) sono quelli maggiormente idrolizzati dagli enzimi.

- Ramificazioni:

Le catene laterali possono variare l'idrofobicità di un polimero, rendendolo più o meno favorevole la degradazione da parte del microrganismo.

Le ramificazioni alifatiche, invece, influenzano la biodegradazione in maniera opposta. Catene altamente ramificate con una massa inferiore a 400 g/mol per catena sono bioresistenti [56].

- Temperatura e pH:

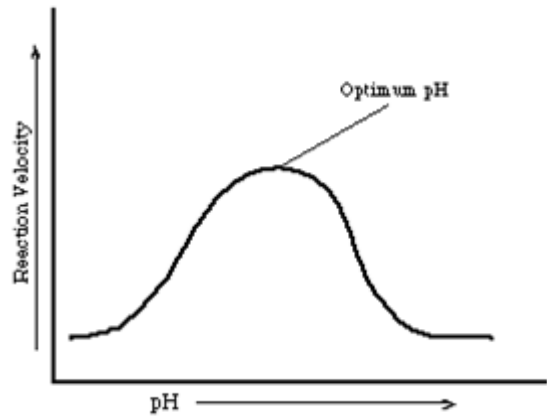
Siccome i microrganismi sono essere viventi, necessitano di condizioni fisiologiche precise a seconda della loro tipologia [56].

Si distinguono tre tipologie di microrganismi:

- 1) Psicrofili → crescono tra i 0 e 30 °C;
- 2) Mesofili → crescono tra 20 e 40 °C;
- 3) Termofili → crescono tra i 40 e 70 °C.

Il valore del pH è anch'esso un parametro importante poiché ogni enzima presenta il suo massimo di attività in stretti range di pH definito optimum.

Ad esempio i funghi possono tollerare pH acidi (4-5), i batteri invece crescono a pH leggermente basici (7-8).

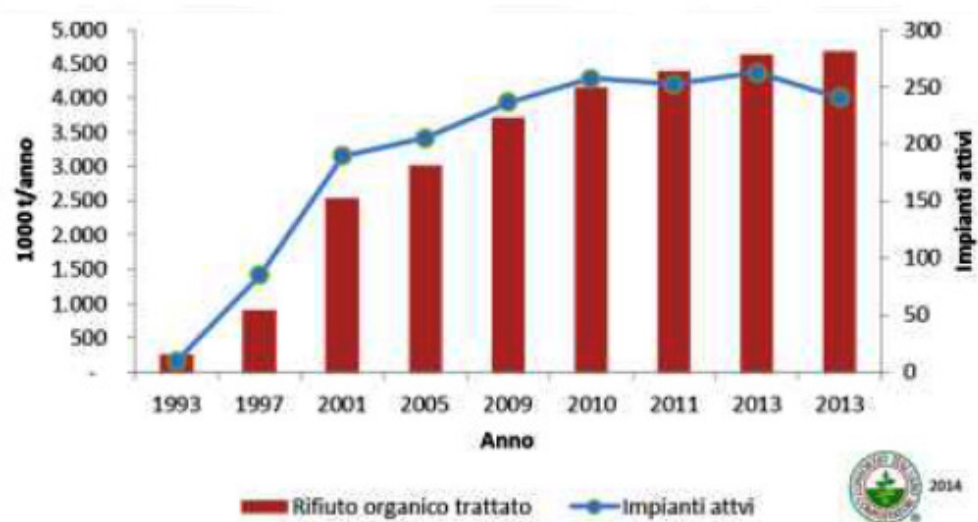


**Figura 1.28:** Effetto del pH sulla velocità di reazione.

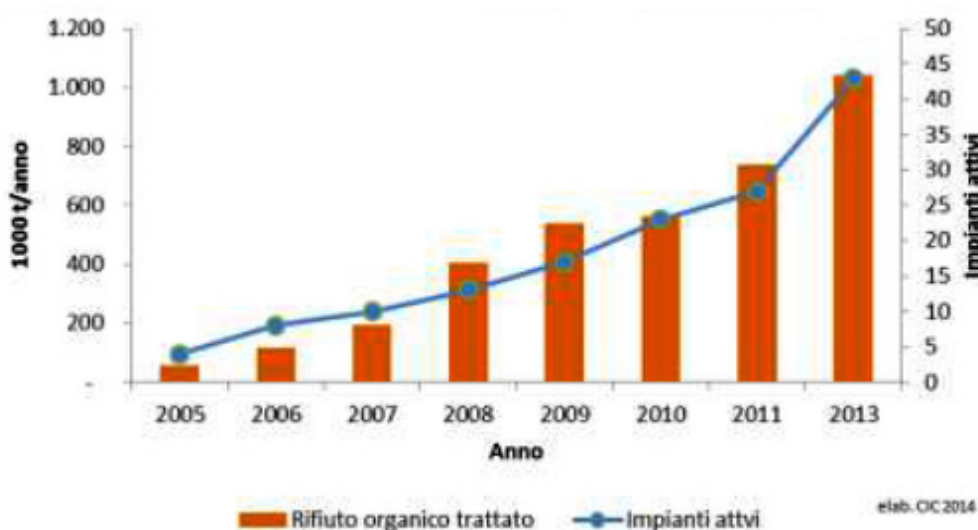
Nella progettazione di un polimero biodegradabile, tutti questi parametri possono essere usati a proprio vantaggio per aumentare o diminuire la velocità di biodegradazione. Copolimerizzando tra loro diverse unità ripetitive aventi caratteristiche diverse, ad esempio inserendo una catena di un secondo monomero, si può giocare sulle proprietà che avrà il prodotto finale tra cui ad esempio il grado di cristallinità, temperatura di fusione ( $T_m$ ) e di transizione vetrosa ( $T_g$ ).

## ***1.5 Compostaggio***

La crescita della raccolta differenziata del rifiuto organico è strettamente correlata allo sviluppo degli impianti di recupero. Nell'arco di vent'anni (i primi circuiti di raccolta del rifiuto organico sono datati 1993) si è sviluppato e consolidato un sistema industriale dedicato alla trasformazione dello scarto organico che, nel 2013, conta 240 impianti di compostaggio, 130 dei quali di rilevanza industriale. Continua anche la crescita del numero d'impianti di digestione anaerobica, che nel triennio 2011/2013 aumenta di quasi il 60% con un totale di quarantatré impianti operativi [57].



(a)



(b)

Figura 1.29: (a) indica il rifiuto organico trattato (in 1000 t/anno) e numero degli impianti di compostaggio attivi; (b) indica il rifiuto organico trattato (in 1000 t/anno) e numero degli impianti di digestione anaerobica attivi.

Il termine compost o terriccio o composta, è il risultato della decomposizione e dell'umidificazione di materie organiche miste (come ad esempio residui di potatura, scarti di cucina, letame, liquami o i rifiuti del giardinaggio come foglie ed erba falciata) da parte di macro e microrganismi in condizioni particolari. E' necessario un equilibrio tra ossigeno e alcuni elementi chimici ( $N_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  e  $MgO$ ) presenti nella materia coinvolta nel processo.

Il compostaggio o biostabilizzazione, tecnicamente è un processo biologico aerobico (in presenza di ossigeno) che porta alla produzione di una miscela di sostanza umificate (il

compost) a partire da residui vegetali sia verdi che legnosi o anche animali mediante l'azione di batteri e funghi.

Il compost può trovare applicazione come fertilizzante sia sui prati, sia sui campi agricoli se sono rispettati i parametri per la produzione.

Aggiungendo al compost della materia organica, si migliora la struttura del suolo e la biodisponibilità degli elementi nutritivi (composti del fosforo e dell'azoto). Come attivatore biologico aumenta inoltre la biodiversità della microflora nel suolo.

Il compost viene anche comunemente utilizzato per la copertura delle discariche di rifiuti e per bonifiche agrarie.

Inoltre grazie anche alla presenza della digestione anaerobica, si può ottenere del biogas utilizzabile come combustibile.

I parametri da rispettare per fare in modo che i microrganismi diano il massimo d'efficienza sono tre:

- 1) Nutrienti: equilibrati composti da un misto di materie carboniose (secche) e di materie azotate (umide);
- 2) Umidità: che proviene dalle materie azotate (umide) ed eventualmente dall'acqua piovana o apportata manualmente;
- 3) Aria: che s'infiltra attraverso la porosità prodotta dalla presenza delle sostanze carboniose strutturanti (dure - legno).

I residui organici compostabili sono:

- ✓ Rifiuti azotati: scarti vegetali, di giardino (tagli di siepi, erba del prato, etc.), foglie verdi, rifiuti domestici (frazione umida), limitando i residui d'origine animale e mischiandoli bene a quelli d'origine vegetale. Così facendo è possibile diminuire del 30-40% la quantità di spazzatura. Inoltre molti comuni italiani prevedono una riduzione della tassa sui rifiuti per chi dimostra di praticare il compostaggio;
- ✓ Rifiuti carboniosi: rami derivanti dalla potatura (meglio se sminuzzati, altrimenti saranno poco aggredibili da parte dei microrganismi), foglie secche e paglia;
- ✓ Fondi di caffè, filtri di tè, gusci di uova, gusci di noci;
- ✓ Lettiere biodegradabili di animali erbivori;
- ✓ Carta, evitando quella stampata (anche se oggi i giornali non contengono più sostanze tossiche) e, soprattutto, quella patinata.
- ✓ Pezzi di cartone (fungono anche da rifugio ai lombrichi);
- ✓ Pezzi di tessuti 100% naturali (lana e cotone), etc.

È fondamentale mantenere il giusto grado d'umidità del materiale, altrimenti il processo sarà rallentato se è troppo secco o troppo umido, inoltre in quest'ultimo caso avverranno putrefazioni indesiderate (processo anaerobico). Si deve periodicamente ossigenare la massa attraverso una miscelazione del materiale e inoltre bisogna irrigare per mantenere costante il tasso d'umidità.

Un compost di qualità mediocre non può essere facilmente utilizzato. Può provocare sgradevoli odori ed essere causa di sovra costi importanti. È dunque indispensabile che il processo di compostaggio sia bene rispettato.

Il compost possiede peso specifico di circa 350-400 kg/m<sup>3</sup>.

Avere quindi materiali per il packaging alimentare che possiedono caratteristiche biodegradabili e quindi compostabili, abbatterebbe notevolmente i volumi degli imballaggi presenti nella raccolta della plastica.

Secondo la norma ASTM D6400, è possibile definire compostabile un materiale nel caso in cui è degradato mediante processi biologici, producendo CO<sub>2</sub>, acqua, composti inorganici e biomassa, ad una velocità compatibile con i comuni processi di compostaggio e senza lasciare residui tossici o tracce visibili” [58].

Per gli imballaggi alimentari esiste una norma europea ancora più restrittiva (EN 13432:2000) che prevede che il materiale abbia le caratteristiche di:

- 1) **Biodegradabilità:** ovvero la capacità del materiale di essere degradato grazie all'azione di microrganismi, valutabile mediante studi controllati di biodegradabilità (metodo di prova EN 14046) su tutti i componenti che rappresentino più dell'1% in peso del materiale. Per soddisfare questo parametro, deve essere raggiunto un livello di biodegradazione di almeno il 90% in un periodo di tempo inferiore a sei mesi. La valutazione di questo parametro è effettuata attraverso un controllo, si usa ad esempio la cellulosa, che è completamente degradabile nelle condizioni scelte per il test [59];
- 2) **Disintegrabilità:** valuta la frammentazione e l'assenza di contaminazione visiva nel compost finale. La misura è effettuata con una prova di compostaggio su scala pilota (EN 14045) della durata di tre mesi. Alla fine il compost è vagliato con un vaglio di 2 mm e la massa dei residui con dimensioni maggiori di 2 mm deve essere inferiore al 10% della massa iniziale;
- 3) **Assenza d'efferati negativi sul processo:** assicura l'assenza di problemi operativi causati dall'introduzione del materiale ed è valutabile mediante test di compostaggio in impianto pilota;

- 4) **Assenza d'effetti negativi sul processo:** assicura l'assenza di problemi operativi causati dall'introduzione del materiale ed è valutabile mediante test di compostaggio in impianto pilota;
- 5) **Assenza d'effetti negativi sul compost:** è garantita confrontando campioni di compost prelevati dall'impianto pilota con campioni di controllo, ottenuti con lo stesso processo ma in assenza di materiali polimerici. I risultati devono ovviamente, essere paragonabili e in linea con gli standard europei e nazionali. I dati da tenere in considerazione devono riguardare parametri chimico-fisici come umidità, peso, contenuto di sali, pH, concentrazioni di N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, P, Mg e K. Infine si richiede l'utilizzo di specifici test per valutare eventuali effetti eco tossicologici sulla crescita di piante.

### 1.5.1 Condizioni di processo

Il processo di compostaggio si compone essenzialmente in due fasi:

- 1) Bio-ossidazione, nella quale si ha l'igienizzazione della massa: è questa la fase attiva (nota anche come *high rate, active composting time*) caratterizzata da intensi processi di degradazione delle componenti organiche più facilmente degradabili;
- 2) Maturazione, durante la quale il prodotto si stabilizza arricchendosi di molecole umiche: si tratta della fase di cura (nota come *curing phase*), caratterizzata da processi di trasformazione della sostanza organica la cui massima espressione è la formazione di sostanze umiche.

Il processo di compostaggio può riguardare matrici organiche di rifiuti prelezionati (quali la frazione organica dei rifiuti urbani o i residui organici delle attività agro-industriali) per la produzione di un ammendante compostato da impiegare in agricoltura. Nelle attività di florovivaismo questo ammendante è noto come "Compost di qualità". Nel caso di trattamento dei rifiuti indifferenziati per il recupero della frazione organica tramite compostaggio, questi sono avviati a sistemi di trattamento meccanico-biologico per la produzione della *Frazione Organica Stabilizzata (FOS)* da impiegare in usi diversi non agricoli, quali l'impiego per attività paesaggistiche e di ripristino ambientale (es. recupero di ex cave), o per la copertura giornaliera delle discariche [60].

Il processo produttivo per la realizzazione del compost è caratterizzato da cinque fasi:

- 1) Fase preparatoria;

- 2) Fase iniziale o mesofila;
- 3) Fase termofila;
- 4) Fase di maturazione;
- 5) Raffinazione.

### ***Fase preparatoria:***

All'arrivo del materiale nel centro di compostaggio si deve tenere conto di un'adeguata separazione in base alla provenienza del materiale. In particolare nel caso di rifiuti solidi urbani indifferenziati (RSU) è necessario separare vetro plastica e metallo, mediante appositi sistemi meccanici, al fine di ottenere la frazione umida (da cui si produrrà il compost).

Nel caso di scarti provenienti da RSU indifferenziati è necessario provvedere a una separazione meccanica attuata da appositi macchinari:

- ❖ Il metallo è separato per primo generalmente con un magnete;
- ❖ Il vetro è separato all'interno di cilindri rotanti forati che ruotando attorno al proprio asse selezionano i pezzi di vetro lasciandoli cadere all'esterno.

In seguito gli scarti di diversa natura (sfalci, ramaglie, etc.) possedendo consistenza, pezzatura e umidità differenti, devono opportunamente essere miscelati e fra loro e triturati per garantire l'omogeneità del prodotto da compostare e naturalmente garantire che l'alternanza interna dei materiali più o meno voluminosi garantisca un'adeguata porosità, necessaria al passaggio dell'aria. Ciò è attuato mediante appositi trituratori-miscelatori a coclee fissi o azionati mediante forza motrice di un trattore. La pezzatura finale ottimale del materiale è di 1-7 cm di diametro [60].

### ***Fase iniziale o mesofila:***

Il materiale è depositato in una grande vasca a pianta rettangolare di cemento coperta (o talvolta in un semplice capannone) dove sul fondo sono presenti griglie per il riciclo del percolato (chiamato anche colaticcio) e bocche di aerazione, attraverso bracci meccanici o coclee meccaniche è possibile mescolare periodicamente la massa e garantire un trattamento omogeneo. La fase iniziale ha una durata che va da pochi giorni ad 1-2 settimane. Il processo è attivato dallo sviluppo e dall'attività di decomposizione della sostanza organica da parte dei batteri eterotrofi aerobi. In questa fase gran parte delle sostanze organiche più semplici come carboidrati, lipidi e proteine sono trasformati in acqua, calore e CO<sub>2</sub>. Il calore è elemento importante in quanto è proprio l'innalzamento progressivo della temperatura provocato dall'attività metabolica dei batteri mesofili a



portare alla scomparsa di questi batteri e l'elezione di quelle popolazioni batteriche più resistenti, innescando la fase termofila [60].

#### ***Fase termofila:***

In questa fase che può durare vari mesi, si sviluppano popolazioni di batteri eterotrofi (incapace di sintetizzare le proprie molecole organiche necessarie per la sopravvivenza partendo da quelle inorganiche come ad esempio la CO<sub>2</sub>) ma soprattutto autotrofi (capaci di sintetizzare i propri nutrienti) e batteri autotrofi facoltativi termofili (come il *Bacillus stearothermophilus*) e termofili estremi cioè capaci di vivere a temperature elevate (50-70°C fino al massimo a 90°C). La presenza di batteri autotrofi va giustificata con il fatto che gran parte delle sostanze organiche utilizzabili dai batteri già presenti nella massa sono state consumate e questa condizione seleziona le popolazioni in grado di sfruttare sostanze chimiche come l'idrogeno per la produzione di energia necessaria a fissare l'anidride carbonica presente in composti energetici (batteri chemioautotrofi) come l'*Hydrogenobacter* e il *Bacillus shlegelli*. Osservando il cumulo in questa fase è possibile osservare grandi nubi di vapore che s'innalzano e una temperatura che oscilla intorno ai 70°C. L'elevata temperatura comporta anche una notevole evaporazione d'acqua. La mancanza d'acqua diventa l'elemento fondamentale che porta ad una rapida scomparsa dei batteri e quindi porta al termine della fase termofila [60].

#### ***Fase di maturazione:***

La bassa umidità favorisce la crescita e diffusione di funghi (attinomiceti e altri) che si sono propagati temporaneamente per sporulazione al momento dell'innalzamento della temperatura. Questi funghi attueranno mediante l'emissione di specifici enzimi una progressiva, anche se incompleta, degradazione delle sostanze più complesse come la cellulosa, la lignina e le emicellulose (funghi).

Nelle tre fasi precedenti, frequenti sono i rimescolamenti del cumulo che consentono, mediante la disgregazione del materiale, il ripristino della porosità e l'omogeneità del trattamento a tutta la massa [60].

#### ***Raffinazione:***

Il compost ora prodotto può essere utilizzato tal quale o vagliato mediante appositi setacci meccanici con maglia vagliante da 6-10 mm o 15-20 mm. Questo permette di eliminare una parte degli eventuali corpi estranei come plastica e vetro (nel caso di compost da RSU) e di eliminare parti legnose non decomposte [60].

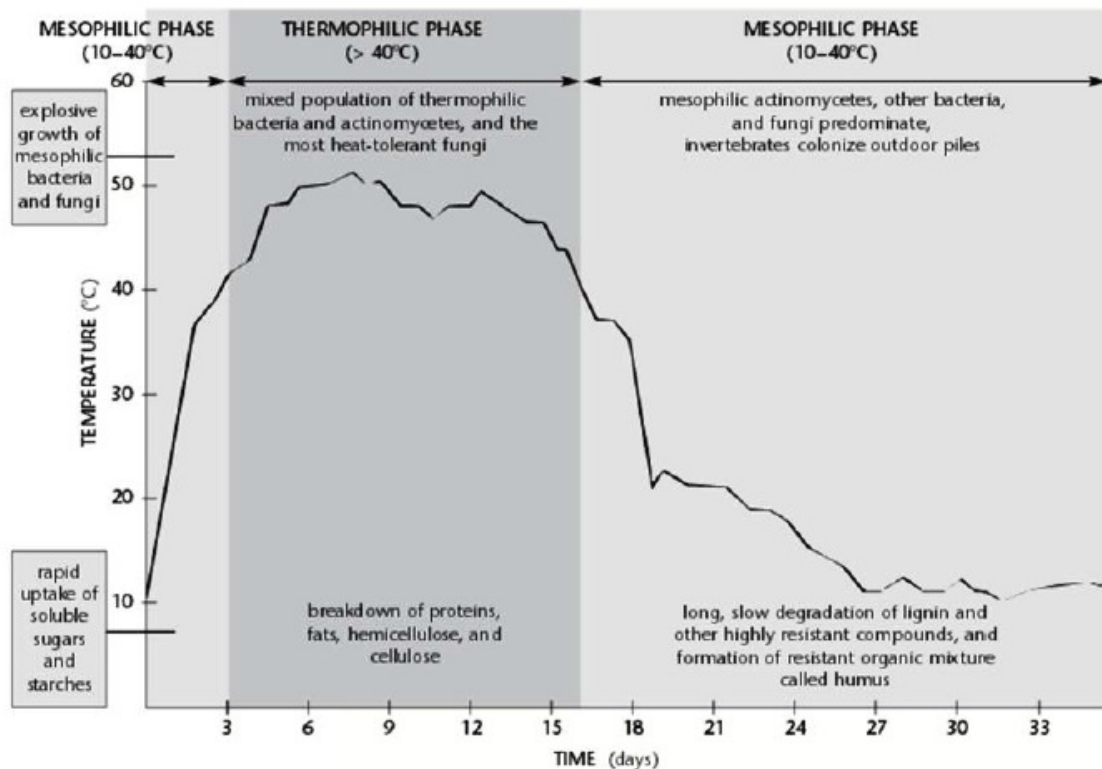


Figura 1.30: Andamento del processo di degradazione nel tempo. Si nota che ad ogni temperatura corrisponde un preciso gruppo di batteri.

Per motivi pratici e di tempo, non c'è stata la possibilità di realizzare il compost adeguato alle regole citate in precedenza e per eseguire le prove di decomposizione si farà riferimento alla azienda "Nuova Geovis S.p.A." di Sant'Agata Bolognese (BO) – Gruppo HERA specializzata nella realizzazione di compost industriale, la quale ha gentilmente fornito alcuni chilogrammi di compost da loro prodotto suddiviso per tipologia di maturazione:

1. Organico fresco;
2. Organico a trenta giorni di maturazione;
3. Compost maturo.

## 1.6 Packaging

Già dagli inizi del 1900, con la scoperta del cellophane, i polimeri si sono dimostrati un'importante risorsa nel campo degli imballaggi, arrivando a sostituire, per numerose applicazioni, materiali come carta, vetro e metalli.

Il packaging rappresenta un elemento centrale nella commercializzazione di molti prodotti: elettronici, elettrodomestici, edili, abbigliamento, calzaturiero, oggettistica e alimentare.

Molti operatori del marketing hanno definito la confezione (“package”) la quinta “P” del marketing-mix insieme a prezzo, prodotto, punto vendita e promozione. L’imballaggio gioca un ruolo fondamentale nella conservazione delle proprietà del materiale in esso contenuto e questa capacità si riflette nella vendita. Un consumatore qualsiasi sarà ovviamente più determinato a comprare un prodotto ben conservato piuttosto che un articolo conservato male a prescindere dalla tipologia di merce. L’imballaggio deve proteggere ciò che vende e vendere ciò che protegge [8].

Fino ad oggi, il settore degli imballaggi si è basato soprattutto su materie plastiche derivanti da fonti petrolchimiche, quali polietilentereftalato (PET), polivinilcloruro (PVC), polietilene ad alta (HDPE) e bassa (LDPE) densità, polipropilene (PP), polistirene (PS) e poliammidi (PA).

Da come si evince dal grafico di figura 1.29, la domanda da parte del mercato per il settore del packaging è in continua crescita e altrettanto alta, sarà la domanda per lo smaltimento.

Il tasso di raccolta differenziata per la plastica è in continuo aumento. Nel 2011 è stato registrato un valore del 59,6% di plastica riciclata; nel 2012 il 61,9%; nel 2013 il 70,1%. Inoltre il settore del packaging domina la quantità generale sui rifiuti plastici, arrivando al 62,2%. Altre applicazioni come il settore elettrico ed elettronico raggiungono il 5%, mentre quello agricolo si ferma al 6%.

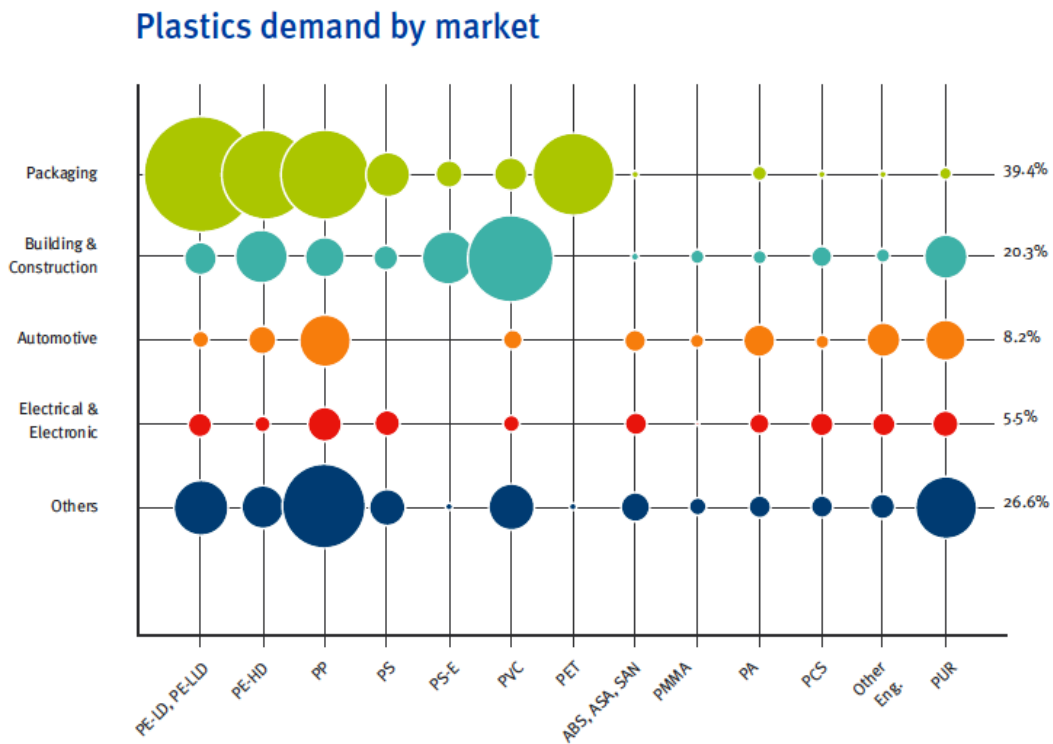


Figura 1.31: Richiesta della plastica riferito al mercato europeo (Plastics Europe, 2012).

Il successo di tali materiali è imputabile, oltre alle proprietà già elencate, alla loro vantaggiosa combinazione di disponibilità, economicità e versatilità. Attualmente, la loro resistenza alla biodegradazione e le difficoltà nei processi di riciclo stanno favorendo la diffusione di materiali maggiormente ecocompatibili [3].

Possedendo materiali biodegradabili e quindi non indirizzabili nella raccolta plastica ma in quella organica, si abbasserebbero notevolmente i volumi da recuperare per il settore plastico. Inoltre questo tipo di materiale, a differenza dei metalli (rame, ferro, ghisa, alluminio per citarne alcuni) che sono riciclabili all'infinito, i materiali plastici non possono essere recuperati totalmente perché ad ogni riciclo, essi perdono alcune delle loro proprietà. Questo obbliga il prodotto ad essere riutilizzato per scopi diversi da quelli per cui era stato proposto. Un esempio è la strategia di riciclo proposta dalla FIAT (oggi FCA), cioè il progetto F.A.R.E. (Fiat Auto REcycling) che proponeva un riciclo a cascata di parti plastiche di automobili ma non si è mai affermata sul mercato. S'inizia ad esempio dal paraurti il quale richiede proprietà elevate di resistenza. Quando l'auto è arrivata a fine vita si recupera il paraurti, si fonde e si ricavano manufatti che richiedono proprietà meccaniche minori ad esempio la carcassa dello specchietto retrovisore. Dopo alcuni cicli di fusione – rigenerazione, si arriva poi alla fine del ciclo del materiale bruciandolo per ricavarne energia.

La richiesta da parte delle sempre più stringenti normative europee, stanno imponendo il cambio di rotta sulla produzione e soprattutto sullo smaltimento di queste plastiche che non sia la combustione ma la loro biodegradazione.

Le materie biodegradabili grazie anche agli incentivi per la ricerca promossi dai fondi europei, stanno prendendo sempre più piede nel mercato del packaging. Un esempio recente è l'obbligo di sostituire le buste di plastica in PE e sacchetti per la raccolta dell'umido con materiale compostabile rendendo possibile l'abbassamento del volume dei rifiuti plastici.

### *1.6.1 Packaging alimentare*

Il settore del packaging dei prodotti agroalimentari è stato recentemente investito da una forte evoluzione tecnologica e progettuale: il cosiddetto *LCD* (“*Life Cycle Design*”), ossia la progettazione del ciclo di vita di un imballaggio impone di ripensare alle modalità di conservazione e contenimento di un prodotto, ai processi industriali, ai materiali che caratterizzano la confezione, in modo che questa non debba essere

considerata solo un “peso” in senso ambientale ma soprattutto uno strumento a disposizione per proteggere l’integrità dei prodotti.

L’obiettivo è la minimizzazione degli impatti in termini quantitativi e qualitativi dall’estrazione delle materie prime fino allo smaltimento dei rifiuti a parità di servizio/risultato offerto.

In Italia, il decreto Ronchi del 5 febbraio 1997, individua una priorità d’interventi per la bonifica e lo smaltimento dei rifiuti che vede al primo posto la prevenzione nella produzione degli stessi quindi il riciclaggio, la combustione (o recupero) e infine, come intervento finale la messa in discarica ed i relativi trattamenti (smaltimento).

I prodotti ortofrutticoli sono confezionati in vaschette, sacchi o reti generalmente realizzate in materiale plastico. Le confezioni spesso sono forate poiché sia la frutta sia la verdura respirano, tanto che all’interno delle confezioni si assiste, ad un progressivo abbassamento del contenuto d’ossigeno ed all’accumulo di anidride carbonica tramite la formazione di condensa all’interno della pellicola, fenomeni potenzialmente dannosi per il prodotto.

Molti polimeri sintetici possiedono elevati valori di permeabilità ai gas e ciò li rende interessanti per il settore ortofrutticolo poiché, se utilizzati in confezioni chiuse, si adattano agli elevati quozienti respiratori evitando il danneggiamento.

E’ anche possibile sfruttare il metabolismo respiratorio dei frutti in modo da modificare le composizioni gassose all’interno di una confezione di ortofrutta: sono presenti film da confezionamento che possiedono differente permeabilità alle molecole di ossigeno e anidride carbonica e tale proprietà può essere sfruttata per ottenere la cosiddetta atmosfera modificata (AM), che consente di proteggere il prodotto ed estenderne la “*shelf-life*”, ossia la vita sul punto vendita.

Per realizzarla, una volta stabilite le condizioni di conservazione ottimali, è indispensabile fissare in anticipo un intervallo termico entro cui operare. Le filiere distributive attuali, caratterizzate da frequenti sbalzi termici, mal si adattano a una tecnologia che risente fortemente dall’influenza della temperatura sul metabolismo di frutta e verdura [61].



Figura 1.32: Esempi di packaging alimentare in atmosfera controllata (AM).

Le proprietà barriera dei polimeri biodegradabili si mostrano analoghe a quelle dei polimeri tradizionali nel caso dell'ossigeno. La loro maggiore idrofilicità contribuisce a renderli più permeabili al vapore acqueo provocando una disidratazione più rapida degli alimenti, specialmente nel caso di prodotti ortofrutticoli e più sensibili all'umidità atmosferica. Le proprietà barriera di questi materiali potrebbero comunque essere migliorate mediante l'utilizzo di film multistrato o mediante deposizione di un sottile strato di silicati [8].

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, il materiale deve dimostrarsi abbastanza flessibile da sopportare eventuali compressioni pur mantenendo l'integrità fisica del contenuto. Le prove meccaniche che sono comunemente effettuate sui materiali polimerici, comprendono la valutazione di resistenza alla trazione, allungamento a snervamento e a rottura, modulo elastico, resistenza all'urto e alla compressione [62].

Inoltre, numerosi imballaggi sono utilizzati a condizioni diverse da quelle ambientali (possono essere riscaldati, congelati, esposti a radiazioni, etc.), perciò è necessaria una valutazione delle proprietà meccaniche nelle effettive condizioni d'utilizzo [25]. Ad esempio, alcuni articoli possono essere progettati per resistere sia al contatto con alimenti caldi, fino a 60°C, che al successivo raffreddamento fino a temperatura ambiente [63].

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, i polimeri biodegradabili possono essere adeguatamente modellati per ottenere valori di resistenza e rigidità analoghe a quelli dei polimeri convenzionali. Ad esempio, l'acido poli-lattico presenta valori di durezza, rigidità e resistenza all'urto simile a quella del PET [8].

Il limite dei manufatti realizzati in PLA è che è impossibile il suo impiego per uso con bevande calde, microonde, e per lo stiro (*irononig*) che causerebbe possibili deformazioni dei manufatti durante il trasporto [67].

I polimeri biodegradabili attualmente utilizzati in campo alimentare sono i seguenti [64]:

- **Polimeri termoplastici a base di amido:** questi prodotti sono stati ampiamente commercializzati negli ultimi anni e attualmente dominano il mercato dei materiali biodegradabili. Le applicazioni in campo alimentare comprendono sia film sia contenitori rigidi (ciotole, piatti, bicchieri, etc.). Questi polimeri presentano buone proprietà barriera rispetto all'ossigeno, ma a causa dell'idrofilicità del materiale non sono utilizzabili in presenza di alimenti ambienti molto umidi;
- **Polimeri a base di cellulosa:** a causa delle scarse proprietà meccaniche della cellulosa, la ricerca accademica e industriale si è focalizzata principalmente sull'ottenimento e sullo sviluppo di alcuni suoi derivati utilizzabili nel campo degli imballaggi. I maggiori successi sono stati ottenuti con l'acetato di cellulosa ora utilizzato come film per l'imballaggio di prodotti sia freschi sia cotti. Questi film presentano, però scarse proprietà barriera nei confronti dei gas e in presenza di umidità, subiscono idrolisi per formare acido acetico. Tali proprietà hanno svantaggiato la diffusione di questo materiale nel campo degli imballaggi;
- **Acido polilattico (PLA):** si tratta di un poliestere alifatico biodegradabile derivato dall'acido lattico. Esso presenta buone proprietà barriera, proprietà meccaniche paragonabili a quelle del PET ed è lavorabile mediante processi di stampaggio ad iniezione, formatura per soffiaggio o sottovuoto. Attualmente, il 70% del PLA è utilizzato nel settore alimentare sia per articoli da tavola che per l'imballaggio di cibi e pane. È inoltre adatto per applicazioni a contatto con grassi e oli grazie alla sua resistenza a questi composti;
- **Poliidrossoalcanoati (PHA):** poliesteri lineari ottenuti mediante fermentazione batterica di zuccheri o lipidi. In questa classe di polimeri, il composto più utilizzato in campo alimentare è il **poliidrossobutirrato (PHB)**. Le proprietà termiche e il comportamento meccanico di questo materiale sono simili a quelle del polipropilene (PP) ma è più rigido e fragile. La scarsa resistenza all'impatto, associata agli alti costi di produzione, ha notevolmente svantaggiato la sua diffusione. A causa della sua biodegradabilità però, non è da escludere lo sviluppo di materiali a base di PHB da utilizzare per l'ottenimento di bottiglie, buste e film in sostituzione del PP.

I biopolimeri rappresentano un'area con elevata possibilità di sviluppo perché uniscono elevate potenzialità tecniche ed eco sostenibilità sia dal punto di vista delle materie prime, sia anche per il loro recupero a fine vita.

L'interesse mondiale su questo settore deriva principalmente da tre fattori:

- 1) Problematiche legate al recupero di rifiuti;
- 2) Il loro utilizzo è reso obbligatorio per legge;
- 3) Oscillazione del prezzo del petrolio con conseguente variazione dei prezzi dei manufatti finali.

Il mercato dei biopolimeri è ancora di nicchia e principalmente ristretto al mercato del packaging alimentare e all'agricoltura.

Secondo l'*European Bioplastics Association*, i prezzi dei biopolimeri sono ancora superiori rispetto a quelli dei polimeri petrolchimici. Il loro prezzo si aggira a 1,5-4 €/Kg, prezzo non sempre concorrenziale.

Di conseguenza per permettere ai biopolimeri di uscire da questo mercato ristretto e quindi di avere un futuro importante dal punto di vista industriale, è quindi necessario agire su:

- ✓ Riduzione di costi attraverso i miglioramenti delle linee di produzione e/o ricercando accordi con le industrie agricole per produrre biopolimeri o biomonomeri a prezzi competitivi (bioraffinerie);
- ✓ Migliorarne le caratteristiche per permettere un ampliamento delle applicazioni a settori più critici (beni durevoli, applicazioni ingegneristiche, etc.).

Il valore di mercato è valutato intorno allo 0,4-0,5% del consumo totale delle materie plastiche.

Dagli studi effettuati da alcune ricerche di mercato, l'aumento tenderà a salire. La BCC Research ipotizza che nel 2016 si arriverà ad un valore del 34,3% [67].

Il raggiungimento di questo target è anche incoraggiato dalla crescita imponente d'aziende ed enti di ricerca che rivolgono i loro sforzi nel creare materiali per imballaggi alimentari e non per limitare l'utilizzo di materie plastiche provenienti da fonti non rinnovabili [67].



Produttore	Prodotto	Capacità Produttiva [ton]	Espansione
NatureWorks LLC	Natureworks	140.000	450.000 (2020)
Mitsui	Lacea	20.000 (2005)	
Hisun Biomaterials	Revoda	5.000	
Futero	Futero pla	1.500 (2010)	?
Unitika	Terramac	compounding	
Teijin	Biofront	200	10.000 (2020)
Pyramid Bioplastics	Pyramid		60000 (2010)
Synbra (captive use)		5.000 (2009)	50.000
<i>Toyota Motors</i>	<i>Toyota Ecopla</i>	<i>1.000</i>	<i>Ceduta nel 2008 a Teijin</i>

Tabella 1.1: Principali produttori di materie bioplastiche (Proplast, 2012).

A causa dei costi ancora elevati di produzione e di poca informazione, il mercato è ancora dominato da packaging prodotto da fonte fossile.

Inoltre bisogna mettere in luce il fatto che non tutti i reagenti utilizzati per produrre materiali per packaging biodegradabile soddisfano le proprietà richieste sia per quanto riguarda le proprietà meccaniche, sia per la compatibilità alimentare dove per quest'ultima deve essere approvati dalla *Food Drug Administration (FDA)*.

Enormi passi sono stati e saranno fatti nella direzione per migliorare sia il processo produttivo di questa nuova generazione di materiali, sia per migliorare le loro proprietà meccaniche richieste dal mercato.

## **CAPITOLO 2:**

### *SCOPO DEL LAVORO:*

Le sempre più pressanti problematiche legate all'inquinamento ambientale e la crescente attenzione da parte dell'opinione pubblica verso queste tematiche hanno fatto sì che, negli ultimi anni, si sia assistito a un marcato incremento nella richiesta di materiali biodegradabili e alla loro conseguente diffusione in numerosi e diversificati settori d'impiego. In questo contesto, gli imballaggi alimentari biodegradabili stanno acquisendo sempre maggiore importanza, poiché il crescente aumento della potenza produttiva di questo settore (legato all'utilizzo sempre più diffuso di cibi preconfezionati), il breve tempo di vita dei prodotti e la possibile contaminazione biologica del materiale causano barriere sia di tipo tecnico che economico, rendendo difficile la gestione e il riciclo di rifiuti plastici tradizionali. Lo sviluppo di nuovi polimeri che soddisfino requisiti di degradabilità, compatibilità con l'ambiente di smaltimento e rilascio di prodotti di degradazione con un basso livello di tossicità, oltre che possedere proprietà fisico-meccaniche adatte per l'applicazione richiesta, offre una possibile soluzione a tali questioni, ad oggi irrisolte.

Tra i polimeri biodegradabili, i poliesteri alifatici sintetici sono una delle classi più competitive, in quanto combinano a costi delle materie prime relativamente contenuti, biodegradabilità e caratteristiche chimico-fisiche di interesse.

L'acido polilattico (PLA) è uno dei biopolimeri maggiormente utilizzati per la produzione di imballaggi ecologici per il contatto con gli alimenti. In particolare, il PLA è ampiamente usato per alimenti con una breve *shelf life* (vasetti per yogurt e vaschette per frutta e ortaggi) per bottiglie di succhi di frutta e acqua minerale, etc. Tuttavia, alcuni limiti del PLA, come la ridotta resistenza all'impatto e resistenza allo stato fuso e le modeste proprietà termiche e di barriera per piccole molecole (acqua e ossigeno), ostacolano l'ampliamento delle possibili applicazioni. Con l'obiettivo di migliorare alcune prestazioni funzionali di particolare interesse per applicazioni nel campo del packaging alimentare, in questo lavoro di Tesi è stato analizzato l'effetto della modifica chimica del PLA tramite copolimerizzazione sulle proprietà barriera, meccaniche e di compostabilità di film a base di PLA.

In quest'ottica, la copolimerizzazione è senza dubbio lo strumento più interessante per modulare e migliorare le proprietà del PLA, senza andare a detrimento di quelle già soddisfacenti. Mediante copolimerizzazione è, infatti, possibile ottenere una nuova classe di polimeri con un'ampia gamma di proprietà, modulabili in base alla quantità e alla distribuzione delle unità comonomeriche lungo la catena macromolecolare. Risulta dunque di cruciale importanza uno studio accurato e approfondito delle proprietà allo stato solido dei materiali sintetizzati, al fine di ottenere correlazioni proprietà-struttura che permettano il design di polimeri con caratteristiche *ad hoc* per le applicazioni desiderate.

In particolare il presente lavoro di Tesi si propone come scopo la realizzazione di copolimeri a blocchi a diversa composizione del tipo **A-B-A**, dove **A**, blocco "hard", rappresenta l'acido polilattico (PLA) e **B**, blocco "soft" è un copolimero statistico alifatico a basso tenore di cristallinità ed elevata flessibilità, contenente un'alta percentuale di terminazioni -OH e un peso molecolare non superiore a 10000 g/mol.

Per raggiungere pesi molecolari che possano garantire buone proprietà meccaniche, al sistema di reazione è stato aggiunto l'esametilendiisocianato (HDI), noto estensore di catena. Grazie ad esso, si realizzano legami di tipo uretanico tra i gruppi terminali ossidrilici delle catene.

L'attività di ricerca qui illustrata è stata per lo più svolta presso i laboratori LAMAC del Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Bologna e si è articolata nelle seguenti fasi:

- Ricerca bibliografica su studi condotti in passato per acquisire conoscenza sull'argomento ed essere aggiornati sui vari processi di sintesi e di caratterizzazione;
- Sintesi del copolimero random **B** idrossil terminato tramite policondensazione in massa a due stadi;
- Sintesi dei copolimeri triblocco **A-B-A**;
- Caratterizzazione molecolare dei campioni sintetizzati, tramite risonanza magnetica nucleare (NMR) e cromatografia a permeazione su gel (GPC);
- Caratterizzazione termica mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), analisi termogravimetrica (TGA);

- Analisi strutturale mediante diffrattometria a raggi X (WAXS);
- Caratterizzazione meccanica dei film tramite misure di trazione e prove di allungamento ciclico;
- Studi di degradazione in compost;
- Caratterizzazione dei film parzialmente degradati mediante valutazione gravimetrica delle perdite di peso, analisi termica (DSC) e cromatografia a permeazione su gel (GPC);
- Analisi delle proprietà barriera dei film;
- Analisi dei risultati ottenuti ed estrapolazione di correlazioni proprietà-struttura.

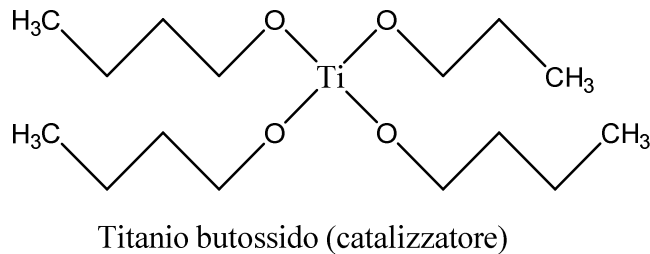
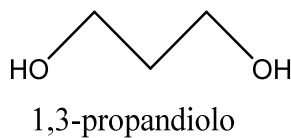
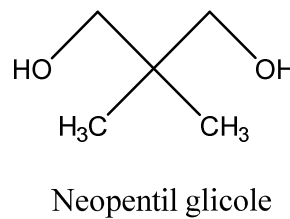
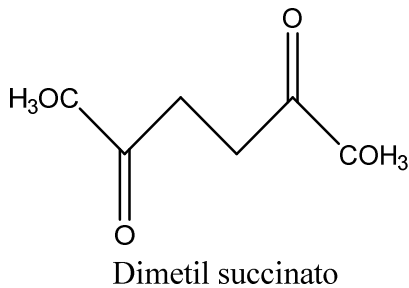
# CAPITOLO 3:

## MATERIALI E METODI DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE

### 3.1 *Materiali*

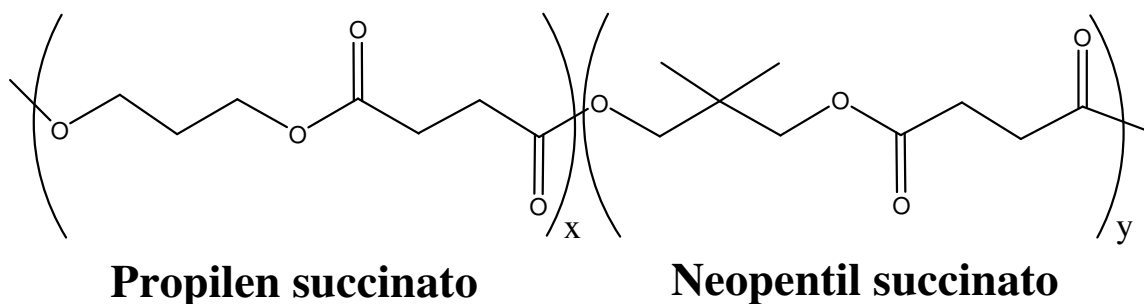
Le strutture chimiche dei reagenti utilizzati sono riportate di seguito:

- ✓ **Reagenti per la sintesi del poli(propilene/neopentil glicole succinato) (P(PS80NS20)) a basso peso molecolare (blocco "soft" B):**



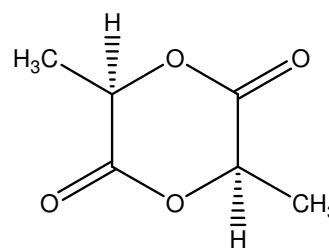
- ✓ **Reagenti per la sintesi dei copolimeri poli(lattico) -*block*- poli(propilene/neopentil glicole succinato) PLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub> (-A-B-A-):**

Blocchetto **B**

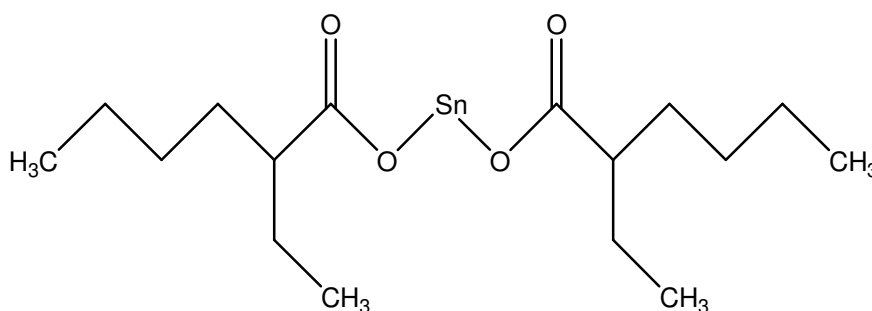




Esametilendiisocianato (HDI)



L-Lattide



Stagno 2-etilesanoato (catalizzatore)

### 3.1.1 Sintesi del poli(propilene/neopentil glicole succinato) (P(PS80NS20)) a basso peso molecolare

La sintesi è stata eseguita tramite policondensazione in massa a due stadi, utilizzando come monomeri di partenza il dimetil succinato (DMS) e una miscela di due glicoli: 1,3-propandiolo (PD) 80% e neopentil glicole (NPG) 20%. Si è lavorato in condizioni di eccesso (40%) della miscela glicolica rispetto al DMS.

Tutti i reagenti e il catalizzatore sono stati caricati nel reattore di polimerizzazione simultaneamente all'inizio del processo di sintesi.

Il primo stadio è stato condotto alla temperatura di 170°C, sotto flusso controllato di azoto. In questo step hanno luogo le reazioni di esterificazione diretta con eliminazione di specie a basso peso molecolare, nel caso in esame molecole di metanolo, che vengono continuamente rimosse dall'ambiente di reazione al fine di spostare l'equilibrio verso i prodotti. Il primo stadio dura circa 3 ore. Nel secondo invece avvengono le reazioni di transesterificazione, che, per tempi di reazione non molto lunghi, portano alla formazione di polimeri a basso peso molecolare. Durante questo stadio la temperatura viene aumentata di 10°C ogni 30 minuti, fino a raggiungere i 225 °C. Contemporaneamente, la pressione all'interno del reattore viene ridotta fino a 0,4 mbar grazie all'impiego di una

pompa da vuoto. L'obiettivo è quello di rimuovere l'eccesso di diolo tramite distillazione. Una volta raggiunti i valori desiderati di temperatura e pressione, questi vengono mantenuti costanti fino al termine della reazione (circa 3 ore). Il catalizzatore impiegato nella sintesi è il tetrabutossido di titanio  $Ti(OBu)_4$  (TBT), in quantità pari a 100 ppm per grammo di polimero teoricamente ottenibile

Il sistema finale per eseguire la reazione è mostrato in figura 3.1:

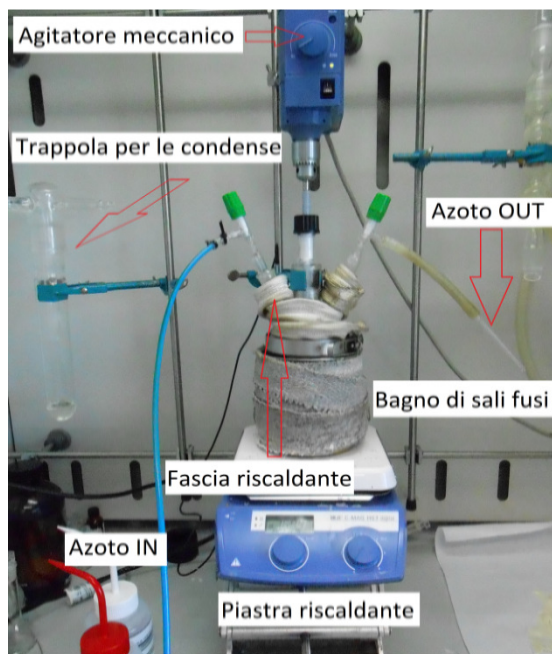


Figura 3.1: Impianto per la sintesi.

La strumentazione utilizzata si compone di un reattore in vetro a tre colli, immerso in un bagno di sali inorganici (nitrati e nitriti di potassio e sodio) che garantiscono il mantenimento di una temperatura uniforme e costante. Il sistema di agitazione dei reagenti è di tipo meccanico, formato da un albero motore su cui sono attaccati degli estensimetri che misurano il momento torcente necessario a mantenere costante la rotazione delle pale. Esse, infatti, a causa dell'aumento della viscosità del fluido dovuta all'incremento del peso molecolare, incontrano maggiore resistenza al procedere della polimerizzazione. Temperatura e torque vengono costantemente monitorati durante la reazione.

Non è stato utilizzato nessun solvente durante la sintesi.

Alla fine della reazione si è aperto il pallone e si è lasciato raffreddare fino a temperatura ambiente.



**Figura 3.2:** Come si presenta il blocchetto B alla fine della polimerizzazione.

### ***Purificazione di P(PS80NS20)***

Come si vede dalla figura 3.2, il prodotto ottenuto è di colore giallo chiaro ed ha un aspetto molto viscoso simile al miele.

Si procede alla sua purificazione tramite precipitazione in solvente nel seguente modo:

- 1) Si inserisce la minima quantità di cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ) per sciogliere il polimero nel pallone agitando continuamente il contenuto;
- 2) Una volta che il polimero è completamente disciolto, si versa il contenuto del pallone in uno sgocciolatore. Il polimero purificato si raccoglie in un beaker da 800 mL contenenti dalle quattro alle cinque volte il volume di cloroformio. Per la precipitazione si usa metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) freddo tenuto in precedenza in cella frigo a  $4^\circ\text{C}$ . Si usa il solvente freddo così da facilitare la precipitazione.

Nel beaker è presente il precipitato che è costituito dalle catene polimeriche più lunghe, mentre in soluzione sono rimaste le impurezze e le catene a basso peso molecolare (oligomeri).

Il solvente è decantato, mentre il prodotto purificato si versa su un vetro d'orologio grande. Ha un aspetto viscoso come quello grezzo ma risulta più chiaro come mostrato in figura 3.3.





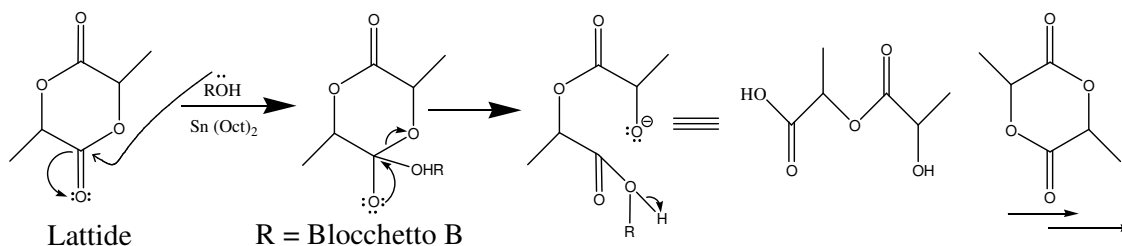
Figura 3.3: Blocchetto B dopo purificazione tramite precipitazione con solvente.

Prima di usare il P(PS80NS20) nel seguente step, si lasciano evaporare i residui di solvente ancora presenti.

### 3.1.2 Sintesi dei copolimeri poli(lattico) -block- poli(propilene/neopentil succinato) $PLA_nP(PS80NS20)_m$

La sintesi dei copolimeri a blocchi -**A-B-A**-, dove **A** indica i blocchi di PLA e **B** i blocchi di P(PS80NS20), ha previsto due fasi.

Nella prima, il blocco **B** precedentemente sintetizzato e purificato, è stato caricato nel reattore di polimerizzazione, scaldato a 170°C e mantenuto in atmosfera inerte. Una volta raggiunta la temperatura desiderata, nel pallone viene caricata la quantità indicata di L-Lattide insieme al catalizzatore, Stagno(II)-2-Etilsesanoato, quest'ultimo in quantità pari a 100 ppm per grammo di polimero teoricamente ottenibile. Essendo il L-Lattide a temperatura ambiente un solido cristallino molto igroscopico, per evitare che lo stesso polimerizzi per azione dell'acqua, viene mantenuto in condizioni anidre (sottovuoto e a 100°C) e aggiunto allo stato liquido.



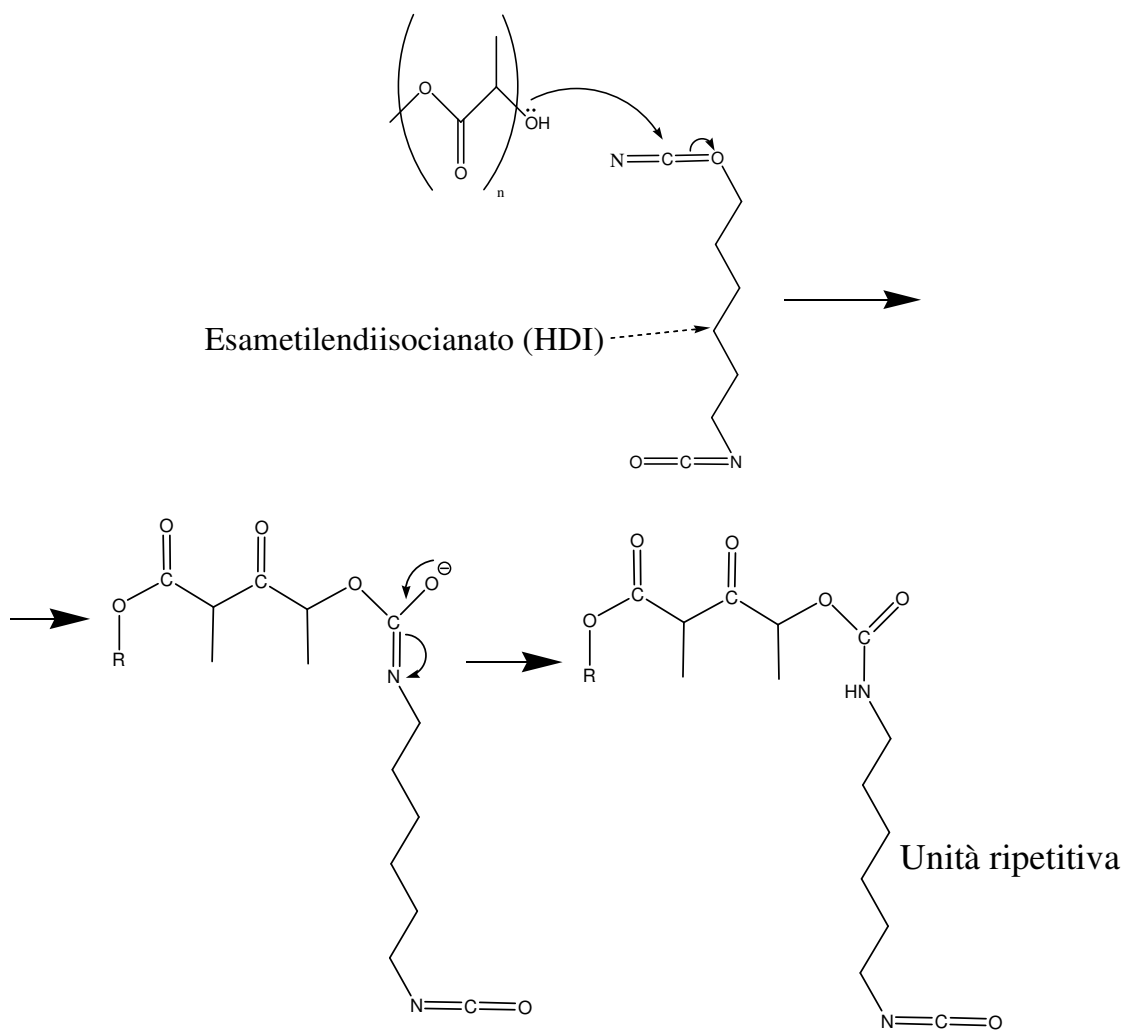


Figura 3.4: Schema completo di reazione.

Durante questa fase, della durata di circa 3 ore, avviene la reazione di apertura ad anello *in situ* del L-Lattide, con conseguente formazione dei blocchi di PLA (▲). La lunghezza dei blocchi di lattico varia in quanto l'apertura del lattide avviene sia ad opera dei gruppi terminali -OH del blocco centrale "soft" P(PS80NS20) precedentemente sintetizzato, che dei gruppi -OH dell'unità di PLA che si stanno formando in seguito all'apertura dell'anello.

Nella seconda fase, per favorire la crescita del peso molecolare dei copolimeri a blocchi, è stato impiegato l'esametilenediisocianato (HDI). Tale composto contiene due gruppi isocianato all'estremità della catena carboniosa che, reagendo con i gruppi ossidrilici terminali di PLA e P(PS80NS20) secondo lo schema sotto riportato, funge da estensore di catena formando dei poli (esteri uretani).

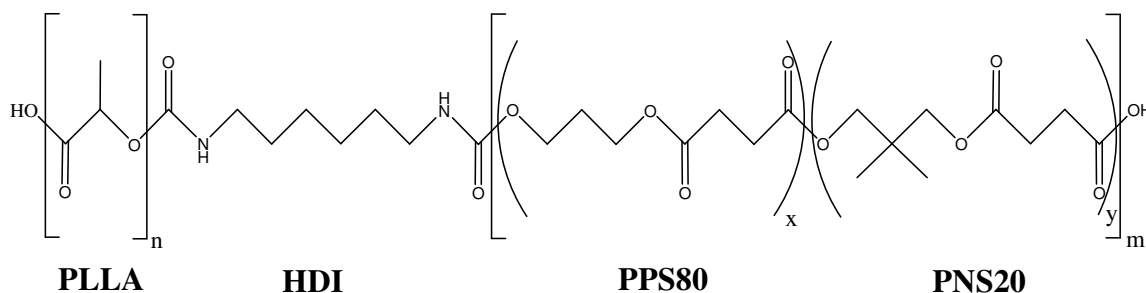


Figura 3.4: Schema di reazione tra un gruppo isocianato ed un gruppo alcolico.

In questo secondo step la temperatura viene mantenuta a 170°C. Si aggiunge, con l'ausilio di una micropipetta, la quantità di HDI necessaria affinché reagiscano tutti gli -OH terminali (determinati tramite analisi NMR, vedi paragrafo 3.2.1) presenti nel copolimero di partenza. Essendo l'HDI una molecola molto volatile alla temperatura di reazione, e formandosi ulteriori gruppi ossidrilici oltre a quelli del copolimero random P(PS80NS20), la quantità necessaria di HDI per l'estensione della catena, è stata calcolata aggiungendo un eccesso del 50% rispetto alle moli del copolimero random P(PS80NS20) (blocco B). In questa fase si è osservato un aumento repentino del valore del torque, a riprova della formazione di legami uretanici tra i diversi blocchi.

Non sono state rilevate tracce di HDI non reagito per tempi di reazione pari a 45 min.

La struttura finale del polimero è:



Con questo metodo sono stati realizzati copolimeri a diversa composizione, ottenuti variando il rapporto stechiometrico tra L-lattide e P(PS80NS20) come mostrato sia in tabella 3.1, sia in tabella 4.1 del capitolo Risultati e discussione.

Polimero	$M_n$ (g/mol)	D	wt% PLA nominale	wt% PLA effettiva ( $^1\text{H-NMR}$ )
PLLA	33000	2,2	100	100
PLLA <sub>16</sub> P(PS80NS20) <sub>84</sub>	18300	2,5	20	16
PLLA <sub>24</sub> P(PS80NS20) <sub>76</sub>	15600	2,9	30	24
PLLA <sub>43</sub> P(PS80NS20) <sub>57</sub>	21100	1,4	45	43
PLLA <sub>45</sub> P(PS80NS20) <sub>55</sub>	41000	1,2	50	45
PLLA <sub>46</sub> P(PS80NS20) <sub>54</sub>	15000	1,7	50	46
PLLA <sub>67</sub> P(PS80NS20) <sub>33</sub>	12100	1,6	70	67

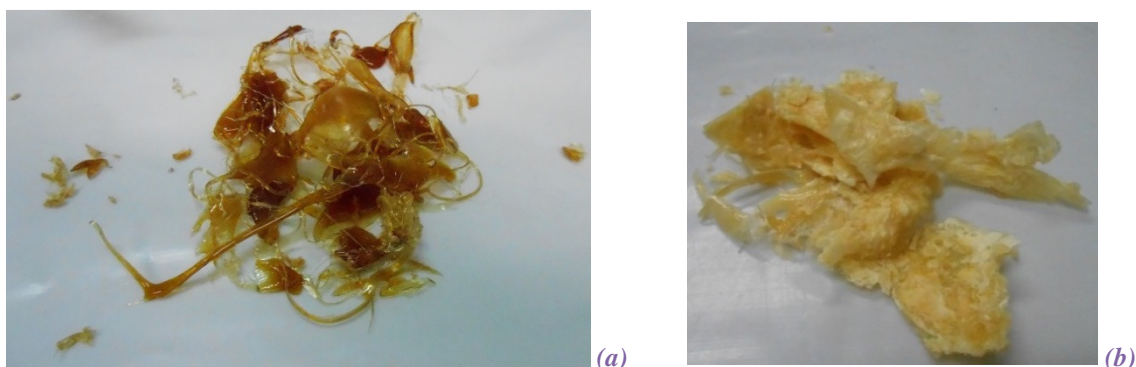
Tabella 3.1.

### **Purificazione dei copolimeri poli(lattico) -*block*- poli(propilene/neopentil glicole succinato) $PLA_nP(PS80NS20)_m$**

I copolimeri ottenuti dalle varie sintesi sono stati purificati tramite dissoluzione/riprecipitazione in solvente.

Il procedimento è simile a quello usato per il blocco centrale **B**:

- 1) Si scioglie il prodotto nella minima quantità di solvente (anche qui si è utilizzato il cloroformio) agitando magneticamente per favorire una buona dissoluzione del prodotto;
- 2) Si inserisce il prodotto sciolto in uno sgocciolatore e si lascia cadere goccia a goccia in un beaker da 800 mL contenente n-esano precedentemente lasciato in frigo per una notte a 4°C. In soluzione rimarranno le catene corte e le eventuali impurezze, mentre il precipitato sarà composto solamente dalle catene lunghe.
- 3) Una volta terminato lo sgocciolamento, si filtra il precipitato e si lascia evaporare il solvente in eccesso. Si nota che il prodotto purificato presenta una colorazione giallo-chiaro, non più ambrata com'era prima della purificazione.



**Figura 3.5:** (a) polimero non purificato; (b) polimero purificato.

Come già detto, sono stati preparati diversi copolimeri a blocchi ad alto peso indicati con la formula generica  $PLA_mP(PS80NS20)_n$ , dove  $m$  e  $n$  rappresentano rispettivamente la frazione in peso percentuale di PLA e del copolimero statistico P(PS80NS20).

## 3.2 Caratterizzazione molecolare

### 3.2.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare (NMR)

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica strumentale che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti in esame. Misura l'assorbimento di radiazione elettromagnetica di frequenza radio in molecole immerse in un forte campo magnetico. Queste radiazioni provocano transizioni di spin nucleare in particolari atomi (tipicamente  $^1\text{H}$  o  $^{13}\text{C}$ ). Le informazioni sulla struttura molecolare vengono dedotte osservando il comportamento dei nuclei atomici in presenza di un campo magnetico applicato.

Il momento di spin  $\mu$  è dato dalla relazione:

$$\mu = \gamma I \frac{h}{2\pi}$$

dove  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico,  $I$  è il numero quantico di spin nucleare,  $h$  è la costante di Planck. Lo spin viene prodotto dalle particelle che costituiscono il nucleo, protoni e neutroni. Queste si comportano come se fossero in rotazione (spin) attorno al loro asse e hanno spin  $1/2$ . In molti atomi (come nel  $^{12}\text{C}$ ) gli spin sono tutti appaiati, uno in opposizione all'altro e quindi si annullano reciprocamente e il nucleo atomico ha uno spin risultante  $I$  uguale a zero, e non risulta visibile. In alcuni atomi, però (come in  $^1\text{H}$  e in  $^{13}\text{C}$ ), il nucleo possiede  $I$  diverso da zero. Quando è immerso in un campo magnetico esterno, come l'ago di una bussola, è sottoposto ad una coppia di forze che lo fanno ruotare per allinearlo col campo magnetico stesso. Le possibili orientazioni che il nucleo può assumere in un campo magnetico sono governate dal numero quantico  $m$ , il quale può assumere i valori da  $-I$  a  $+I$  (con incrementi di una unità) e quindi può assumere  $2I + 1$  valori diversi. Nel caso di un nucleo con spin  $1/2$  (come  $^1\text{H}$ ) ci sono 2 possibili orientazioni: una con  $m = -1/2$  e una con  $m = +1/2$ . Il momento magnetico nucleare  $m$  non rimane fermo, ma continua ad oscillare attorno alla direzione del campo magnetico applicato  $B_0$  compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola (Figura 3.6). I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia, ma lo stato con  $m = +1/2$  (allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con  $m = -1/2$  (opposto al campo) (Figura 3.7).

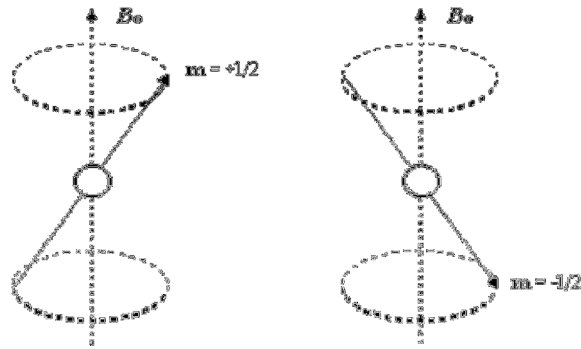


Figura 3.6: Possibili orientamenti dei nuclei in presenza di campo magnetico esterno.

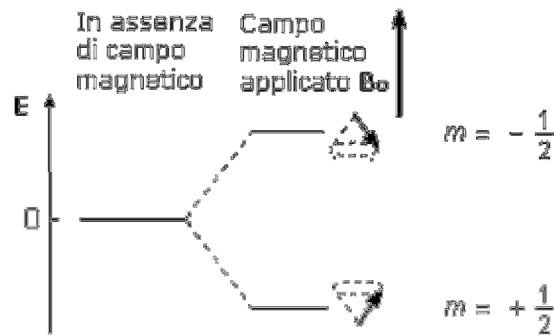


Figura 3.7: Energia e orientamento dei nuclei con o senza campo magnetico esterno.

Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli detta frequenza di Larmor data dalla formula:

$$\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

dove  $\gamma$  è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. All'aumentare del campo applicato  $B_0$ , aumenta la frequenza di Larmor e quindi aumenta la differenza di energia tra i due livelli. Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, si ha un'interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari (anche questi oscillanti alla frequenza di Larmor). L'energia della radiazione può così essere trasferita ai nuclei. Ogni assorbimento di radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare, che ruota da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata, da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare, NMR.

Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi è circa uguale, data la piccolissima differenza di energia tra i livelli. Nei

moderni strumenti FT-NMR il segnale NMR viene generato con il metodo ad impulso e acquisito sfruttando la trasformata di Fourier. Con questa tecnica tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente da un impulso a radiofrequenza che contiene tutto l'intervallo di frequenze necessario; i dati vengono poi elaborati al computer con la tecnica della trasformata di Fourier. Quando si interrompe l'impulso della radiazione elettromagnetica i nuclei eccitati continuano ad emettere per qualche istante un debole segnale di radiofrequenza che si spegne nel tempo, come una sorta di eco del segnale assorbito. Per registrare questo segnale entra in funzione un circuito ricevente. Il segnale raccolto è un segnale oscillante con frequenza  $\nu$ , la frequenza di Larmor del nucleo in esame, che si smorza nel tempo e che viene detto FID (free induction decay), libero decadimento dell'induzione. Nel grafico FID la frequenza d'oscillazione è facilmente individuabile misurando la lunghezza d'onda (cioè la distanza tra due creste successive, che rappresenta il periodo dell'onda) e applicando la formula:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda. A partire da questo grafico in funzione del tempo, il FID, si ottiene così un nuovo grafico in funzione delle frequenze, chiamato spettro NMR, che mostra la frequenza assorbita dagli atomi in esame, ad esempio quelli di idrogeno (Figura 3.8).

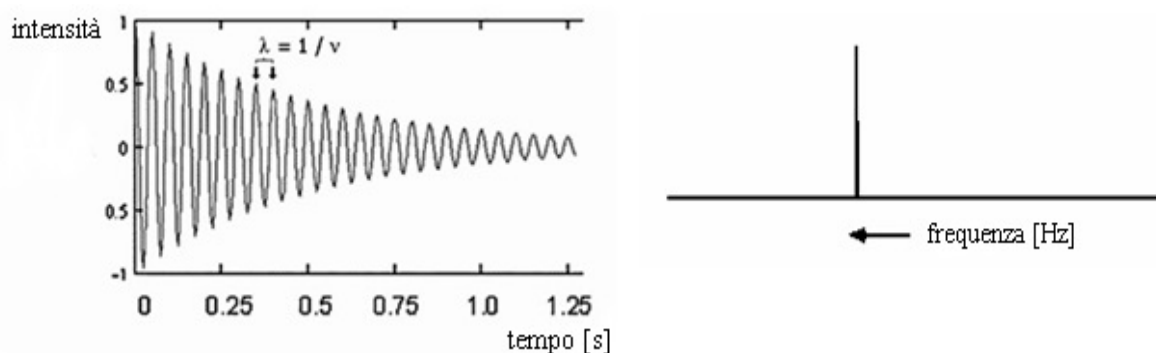


Figura 3.8: Semplice esempio di grafico FID e corrispondente spettro NMR.

Il segnale NMR di un certo nucleo risulta spostato nello spettro, a frequenze più alte o più basse, a seconda del suo intorno chimico. Ciò accade perché gli elettroni sono particelle cariche e, in quanto tali, se immerse in un campo magnetico, si muovono generando un campo magnetico secondario, opposto ad esso. Questo campo magnetico secondario scherma il nucleo dalla piena forza del campo applicato e tanto più grande è

la densità elettronica, tanto maggiore sarà l'effetto di schermatura; di conseguenza, i nuclei che si trovano in un intorno ricco di elettroni percepiranno un campo magnetico meno intenso e saranno quindi caratterizzati da una minore frequenza di Larmor, cioè subiranno la transizione ad una frequenza applicata più bassa rispetto ai nuclei situati in intorni poveri di elettroni. In particolare, questo effetto dipende dal fatto che gli elettroni di legame possono trovarsi più vicini o più lontani dall'atomo in esame a seconda dell'elettronegatività dell'altro atomo legato; in generale, protoni o carboni adiacenti ad atomi più elettronegativi risultano deschermati e di conseguenza avvertono un campo magnetico applicato più intenso, subiscono pertanto la transizione a frequenze maggiori e, nello spettro NMR, si trovano ad uno spostamento chimico più alto.

Lo spostamento chimico è la differenza tra la frequenza  $\nu$  (in Hz) del segnale NMR del nucleo in esame e quella del TMS (tetrametilsilano), che viene preso come riferimento. Nel caso di  $^1\text{H-NMR}$ :

$$\text{Spostamento chimico (assoluto)} = \nu_{(H_{\text{misurato}})} - \nu_{(H_{\text{TMS}})}$$

Per convenzione, infatti, sia per  $^1\text{H-NMR}$  che per  $^{13}\text{C-NMR}$ , lo zero della scala degli spostamenti chimici è attribuito all'assorbimento all'NMR del tetrametilsilano TMS  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  nel quale gli idrogeni e i carboni sono più fortemente schermati di quanto si osserva nella maggior parte delle altre molecole organiche che quindi hanno tutte spostamenti chimici positivi.

Lo spostamento chimico assoluto, però, è proporzionale al campo applicato, quindi strumenti che usano campi magnetici più intensi producono spostamenti chimici assoluti maggiori. Per questo si utilizza lo spostamento chimico relativo  $\delta$  definito dalla seguente equazione:

$$\delta = \frac{\nu_{(H_{\text{misurato}})} - \nu_{(H_{\text{TMS}})}}{\nu_{(H_{\text{TMS}})}} \times 10^6 \quad \text{ppm}$$

In questo modo lo spostamento chimico  $\delta$ , misurato in ppm (Hz/MHz), è indipendente dal campo applicato, quindi è uguale su tutti gli strumenti indipendentemente dall'intensità del loro campo magnetico.

Per  $^1\text{H-NMR}$ , la scala  $\delta$  generalmente si estende da 0 a 12 ppm; mentre per  $^{13}\text{C-NMR}$  è molto più grande e copre l'intervallo 0-220 ppm. In generale, idrogeni o carboni legati ad atomi più elettronegativi risultano deschermati e, nello spettro, si trovano più a sinistra, ad uno spostamento chimico più alto.



Gli spettri sono stati ottenuti usando uno spettrometro NMR Varian XL-400. Le soluzioni sono state preparate sciogliendo circa 10 mg di polimero in cloroformio deuterato (0.03%).

Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  sono stati acquisiti a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) con concentrazione dei polimeri pari al 0.5 wt% (con tempo di rilassamento pari a 0 secondi, tempo di acquisizione di 2 secondi per 100 ripetizioni). Gli spettri  $^{13}\text{C-NMR}$  sono stati ottenuti utilizzando una concentrazione dei polimeri pari al 10 wt% (con tempo di rilassamento pari a 1 secondo, tempo di acquisizione di 1 secondo per 700 ripetizioni).

### 3.2.2 Cromatografia a permeazione su gel (GPC)

La cromatografia a permeazione su gel (GPC) è una tecnica di separazione fisica che consente di determinare la distribuzione del peso molecolare in un polimero. Il metodo di analisi dei campioni si basa sull'acquisizione dei segnali del campione e suo confronto con curve di taratura realizzate attraverso standard di polimeri a peso noto. Lo strumento è costituito da una pompa volumetrica, una colonna riempita di particelle porose ed un rivelatore, come illustrato in Figura 3.9.

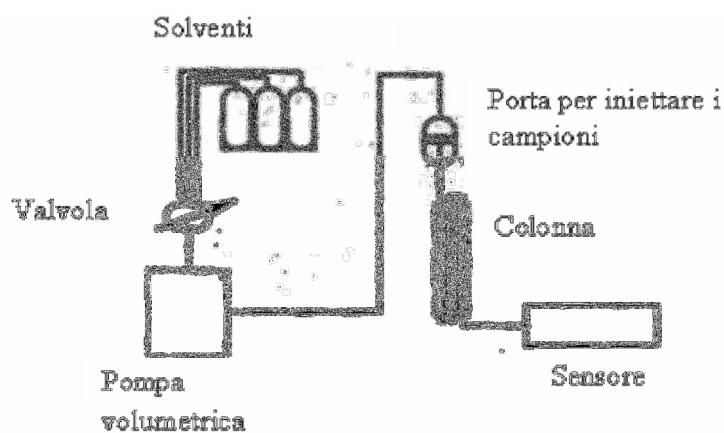


Figura 3.9: Schematizzazione del cromatografo.

Il sistema di funzionamento della GPC prevede di solubilizzare del campione in cloroformio, ed iniezione, dopo filtrazione, all'interno dello strumento.

La colonna cromatografica per analisi in GPC è generalmente costituita di particelle di polistirene a granulometria differente impaccate in modo tale da generare una porosità controllata. Gli analiti una volta iniettati permeano le porosità della colonna a seconda del loro volume idrodinamico (generalmente correlato al peso molecolare). In funzione della frazione di porosità permeata varierà il tempo di ritenzione. Molecole di piccole

peso molecolare permeano tutta la porosità con un tempo di ritenzione lungo. Molecole di grandi dimensioni sono escluse dalla porosità e vengono eluite a bassi tempi di ritenzione (limite di esclusione). Molecole intermedie possono permeare parte della porosità con tempi di ritenzione intermedi (Figura 3.10). La colonna può separare gli analiti in funzione del peso molecolare e il cromatogramma assume la forma di distribuzione dei pesi molecolari. Il detector è generalmente a indice di rifrazione, mentre per campioni che presentano assorbimento nel visibile si può utilizzare un detector UV-Vis. L'utilizzo di polimeri a peso molecolare noto come standard permette la stima del peso molecolare del campione.

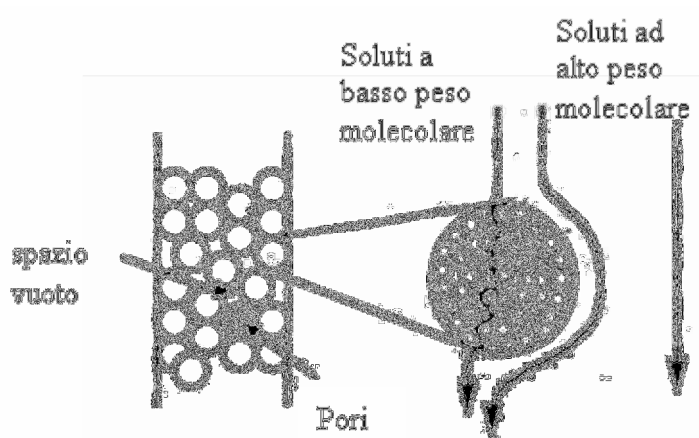


Figura 3.10: Schematizzazione della separazione molecolare.

In uscita dalla colonna il sensore permette di fornire, istante per istante, un segmento la cui intensità è proporzionale alla concentrazione del soluto. Il risultato dell'analisi è un grafico che riporta l'andamento dell'intensità del segnale in funzione del tempo. La conversione dei tempi di ritenzione in pesi molecolari è possibile tramite alle curve di taratura.

Le misure di GPC sono state ottenute a 30 °C con un cromatografo HP Series 1100 HPLC per mezzo di una colonna PL gel 5 $\mu$  Mini MIX-C (rapporto lunghezza/diametro in mm interno 250/4.6). I cromatogrammi sono stati registrati con HP Chemstation versione A.05.04 ed elaborati con GPC Calculator 7.6 software sviluppato dalla General Electric Company (Figura 3.11). Come eluente è stato usato cloroformio (flusso in colonna 0.3 mL/min). Le soluzioni utilizzate sono preparate con una concentrazione di polimero pari a 2 mg/ml. Per costruire la curva di taratura sono stati impiegati vari standard di polistirene con peso molecolare variabile tra 2000 e 100000, usando una curva del terzo ordine.



Figura 3.11: Strumentazione GPC.

### ***3.3 Realizzazione di film per pressofusione***

I sei campioni ottenuti sono stati mantenuti a temperatura ambiente e sottovuoto per eliminare le ultime tracce di solvente

Per ogni campione semicristallino sono stati realizzati tre film sottili di spessore di circa 0,2 mm e dimensione 12 x 13 cm<sup>2</sup>.

La preparazione dei film è stata realizzata tramite l'utilizzo di una pressa idraulica da laboratorio (*Carver Laboratory Press, modello C, USA*), dotata di piastre d'alluminio riscaldate e di un sistema di raffreddamento ad acqua.

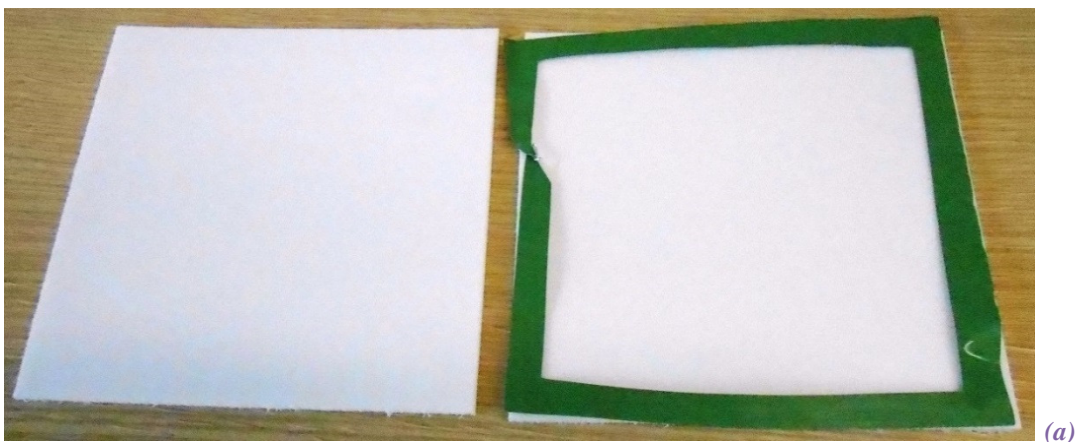


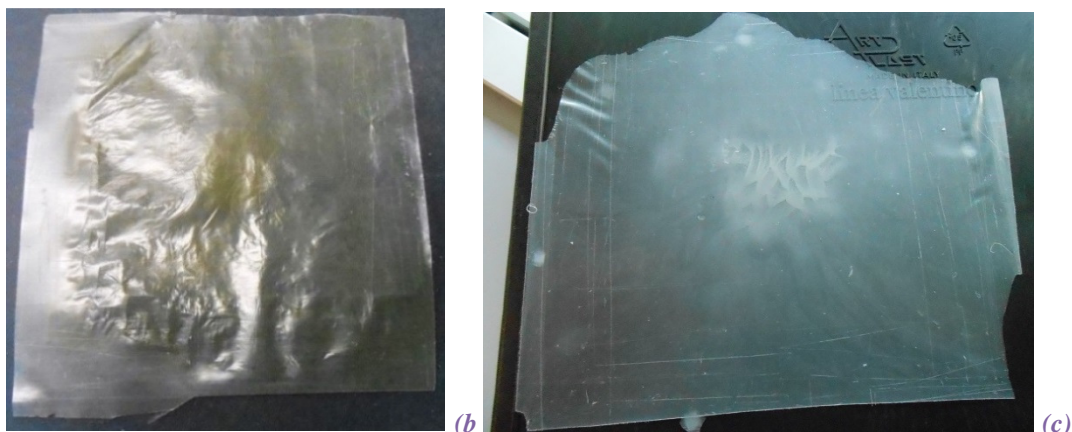
Figura 3.12: Pressa idraulica usata per lo stampaggio dei film.

La procedura per lo stampaggio dei film è la seguente:

- 1) Tra le due piastre di teflon dove andrà il polimero per lo stampaggio del film, si inserisce una maschera d'alluminio teflonato necessaria per assicurare uno spessore uniforme del film;
- 2) Si dispongono al centro della piastra inferiore 2,2 g di polimero cercando di compattare il più possibile il materiale per evitare la formazione di spazi vuoti e di conseguenza le bolle nel film polimerico;
- 3) S'impone sul sistema di riscaldamento delle piastre una temperatura di circa 40°C superiore alla temperatura di fusione ( $T_m$ );
- 4) Quando la temperatura è stata raggiunta, si inseriscono le due piastre di teflon con all'interno il polimero. Si deve mantenere compatto il materiale e non muovere il bordo della maschera d'alluminio teflonato per evitare irregolarità nel film.
- 5) Azionando una leva collegata ad un pistone idraulico si esercita una pressione fino a che le due piastre riscaldanti non stringono leggermente le piastre in teflon. Questa operazione è necessaria per fondere inizialmente il polimero e l'indice del manometro della pressione di carico deve essere ancora sullo 0. Quest'operazione dura 2 minuti;
- 6) Trascorso il tempo del punto cinque, si esercita sempre con la leva idraulica, una pressione di 2 ton/m<sup>2</sup> per 4 minuti;
- 7) Successivamente si spegne il sistema di riscaldamento e si apre il rubinetto dell'acqua per il raffreddamento delle piastre.

Per garantire una maggiore cristallinità e quindi stabilità dei film, questi ultimi non vengono subito staccati dalle lastre di teflon.





**Figura 3.13:** (a) maschera in alluminio teflonato (verde) e piastre in teflon (bianche); (b) film ottenuto dopo lo stampaggio; (c) film di solo PLA.

Dopo aver realizzato tutti i film, i campioni sono posti in un essiccatore a temperatura ambiente per due settimane per permettere ai polimeri di sviluppare il massimo grado di cristallinità.

Le proprietà visive e al tatto per quanto riguarda la consistenza, lo spessore e la flessibilità di questi film variano in base alla composizione finale dei singoli materiali.

Sono stati altresì preparati film di PLLA commerciale per testarne poi la biodegradabilità in compost. Le proprietà dei film di PLLA sono molto diverse rispetto ai precedenti. Sono più rigidi e meno flessibili. Questo effetto è probabilmente dovuto al maggiore grado di cristallinità.

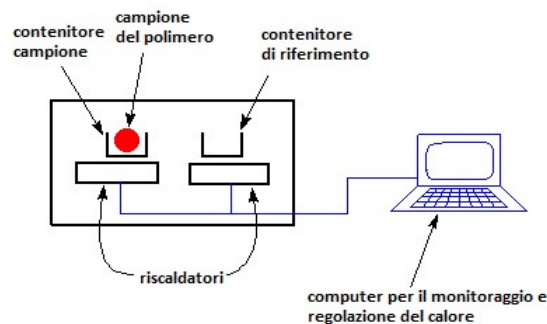
### **3.4** *Caratterizzazione termica*

#### **3.4.1** *Calorimetria differenziale a scansione (DSC)*

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica utilizzata per studiare le transizioni termiche dei materiali e determinarne le proprietà termodinamiche, in particolare temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione e calore di fusione.

Il principio di base consiste nel ricavare informazioni sul materiale attraverso un riscaldamento o raffreddamento controllato. In particolare, si basa sul riscaldamento simultaneo secondo un definito programma di temperatura del campione in esame e del riferimento. E' misurata la differenza di flusso termico tra i due.

Le misure sono state condotte con un DSC6 Perkin-Elmer. La strumentazione (Figura 3.15), schematizzata in Figura 3.14, consiste di due piatti dedicati all'alloggiamento di altrettante capsule, in cui vengono poste il campione (circa 10 mg) e il riferimento (capsula vuota).



**Figura 3.14:** Schematizzazione DSC.

Le celle calorimetriche costituiscono microcalorimetri, sono mantenute in atmosfera inerte di azoto durante le misurazioni. Sono sottoposte allo stesso programma termico: in assenza di transizioni di fase sono alla stessa temperatura; al contrario, in caso di variazioni di fase, si crea uno squilibrio termico, che viene letto da termoresistenze. Queste permettono di controllare la potenza elettrica fornita ai microcalorimetri: tale flusso di energia è predisposto al fine di annullare la differenza di temperatura tra campione e riferimento. Il computer interfacciato allo strumento consente sia di impostare il programma, sia di rilevare ed elaborare i dati.



**Figura 3.15:** Strumentazione DSC.

La temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) è un parametro caratteristico dei solidi polimerici rappresentante la soglia termica oltre la quale si verifica il passaggio dallo stato solido vetroso a quello gommoso, in cui sono permessi i movimenti di contorsione e rotazione all'interno della catena polimerica. Si manifesta come una variazione endoterma della linea di base ed il valore di  $T_g$  è determinato in corrispondenza della metà della variazione di calore specifico associata alla transizione (Figura 3.16).

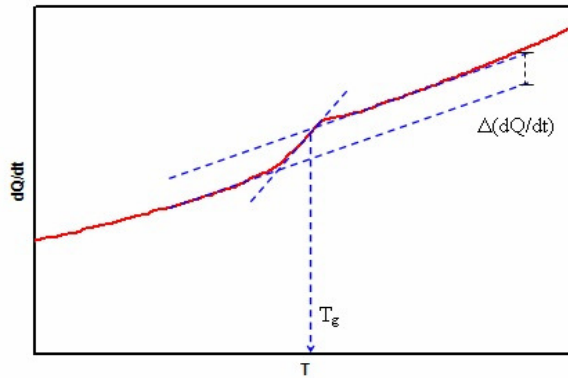


Figura 3.16: Calcolo  $T_g$ .

L'entità della variazione di calore specifico associato alla transizione vetrosa, proporzionale alla componente amorfa presente nel materiale, è pari alla distanza verticale tra le linee di base estrapolate alla  $T_g$ :

$$\Delta c_p = \Delta \left( \frac{dQ}{dT} \right) = \Delta \left( \frac{dQ}{dt} \right) \cdot \left( \frac{dt}{dT} \right)$$

dove  $(dt/dT)^{-1}$  è la velocità di scansione.

La temperatura di fusione ( $T_m$ ) è una transizione termodinamica di primo ordine, che si presenta come un picco endotermico e costituisce la soglia termica alla quale si verifica il passaggio da polimero solido a polimero fuso (Figura 3.17).

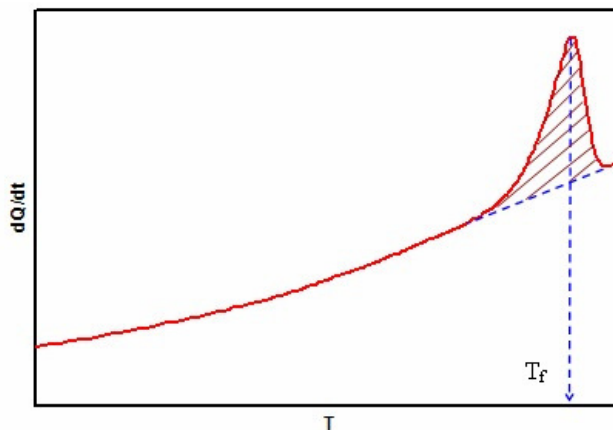


Figura 3.17: Calcolo  $T_m$ .

Il valore di  $T_m$  si riferisce all'ascissa del picco, mentre l'area sottesa ad esso, proporzionale alla cristallinità del polimero, corrisponde al calore di fusione  $\Delta H_m$  (J/g). Il rapporto tra quest'ultima grandezza ed il calore di fusione del polimero completamente cristallino costituisce il grado di cristallinità del materiale.

Se il polimero tende a formare delle strutture ordinate (cristalliti) si ha una cessione di calore da parte del materiale ( $\lambda$  cristallizzazione) che si evidenzia con una diminuzione del flusso di calore, come mostrato in figura 3.18.

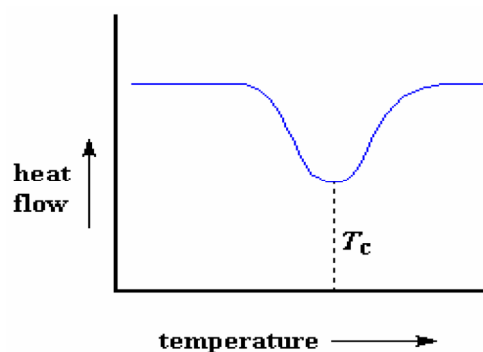


Figura 3.18: Calcolo  $T_c$ .

Le misure sono state condotte seguendo scansioni successive:

- **I scansione:** si porta il polimero a  $-70^{\circ}\text{C}$  nella sua forma cristallina e lo si riscalda a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  per ottenere il passaggio alla forma gommosa e successivamente a fusione. La temperatura finale ( $160^{\circ}\text{C}$ ) è tale da evitare la persistenza di nuclei di cristallinità.
- **II scansione:** il polimero fuso, e mantenuto ad una temperatura di  $160^{\circ}\text{C}$  per 5 minuti, viene raffreddato molto velocemente ( $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) al di sotto della  $T_g$  nel tentativo di limitare al massimo il processo di cristallizzazione. Viene eseguito poi un secondo riscaldamento a  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  fino a  $160^{\circ}\text{C}$ .
- **III scansione:** analogo riscaldamento, seguito da un'isoterma, della durata di 3 min, e da raffreddamento, a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , fino a temperatura di circa  $-5^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4.2 *Analisi Termogravimetrica (TGA)*

Attraverso l'analisi termogravimetrica si ottengono informazioni sia sulla cinetica del processo di decomposizione che sulla stabilità termica del materiale. Tali informazioni sono di fondamentale importanza per definire il valore di temperatura che non deve essere oltrepassato nel trattamento del polimero, per non incorrere nella sua degradazione.

La tecnica si avvale nella determinazione delle variazioni di peso del campione quando è sottoposto ad un graduale aumento di temperatura, in atmosfera controllata ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , aria). I cambiamenti di peso sono dovuti a perdite di sostanze volatili in seguito a processi



fisici o chimici che modificano la natura del composto. Nel caso dei polimeri, i prodotti di decomposizione sono CO<sub>2</sub> e acqua.

La curva termogravimetrica per un polimero ha l'andamento tipico illustrato in Figura 3.19. Nel presente lavoro di tesi è stata considerata la temperatura a cui corrisponde la perdita di peso pari al 5% ( $T_{5\%loss}$ ).

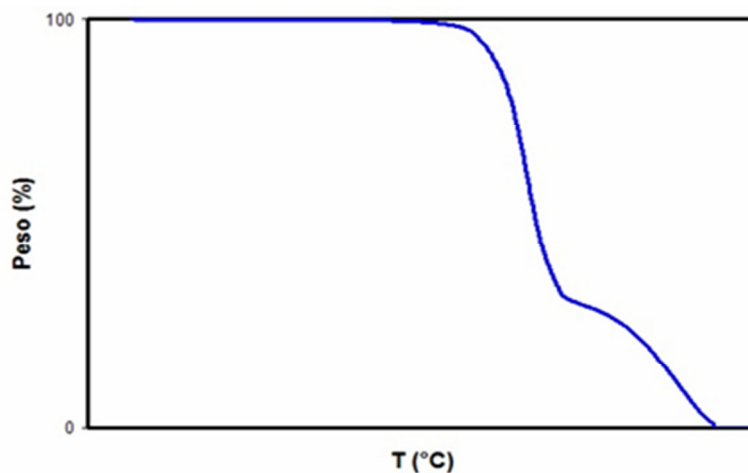


Figura 3.19: Curva Termogravimetrica.

Le prove sono state condotte in atmosfera di azoto su campioni di 5 mg, riscaldati alla velocità di 10°C/min, in un intervallo di temperature tra 60 e 850°C, utilizzando la bilancia termogravimetrica PerkinElmer TGA4000.

### 3.5 *Analisi diffrattometrica a Raggi X (WAXS)*

La determinazione della struttura di sistemi molecolari viene effettuata attraverso l'uso di metodologie notevolmente diversificate, quali l'assorbimento UV, il dicroismo circolare e la spettroscopia vibrazionale IR. Attualmente le metodologie più utilizzate per definire i parametri molecolari e strutturali sono la risonanza magnetica nucleare NMR e la diffrazione a Raggi X (WAXS). Quest'ultima tecnica è utilizzata generalmente per la determinazione delle tensioni residue nei materiali metallici, e per la comprensione delle funzioni e dei meccanismi molecolari. Infatti, l'analisi WAXS studia e misura gli effetti d'interazione tra un fascio di Raggi X e la materia cristallina o policristallina. Questo permette, tramite un'analisi non distruttiva, la determinazione della struttura del materiale in esame, attraverso l'osservazione sia degli aspetti costituzionali, cioè il modo in cui gli atomi sono interconnessi tra loro facendo distinzione tra legami semplici e multipli, che configurazionali, indicando i diversi possibili arrangiamenti spaziali degli

atomi. Attraverso la diffrazione si riesce a determinare in modo non ambiguo la struttura completa corrispondente alla conformazione in un minimo energetico.

L'analisi è condotta attraverso l'impiego di un diffrattometro, che tramite direzionamento della radiazione su un cristallo, permette di diffonderla elasticamente dagli elettroni in tutte le direzioni (Figura 3.20). Il principio di funzionamento di tale tecnica si basa sulla Legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

che descrive l'interazione tra la radiazione incidente e il cristallo e permette, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase d ricavare la distanza di legame  $d$  imponendo  $\lambda$  e misurando  $\theta$ .

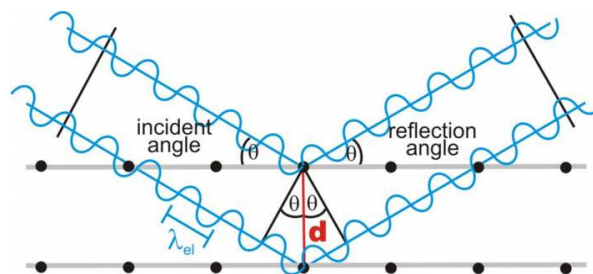


Figura 3.20: Legge di Bragg.

Attraverso tale analisi, si riescono ad ottenere quindi le seguenti informazioni:

- Determinazione di strutture molecolari
- Studio della dinamica in stato solido
- Analisi del legame chimico
- Studi di transizione di fase e polimorfismo.

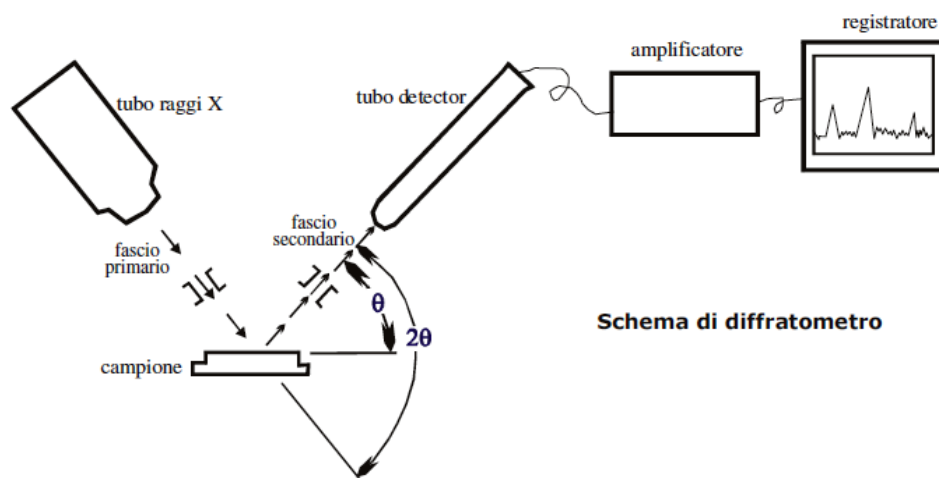


Figura 3.21: Schema di funzionamento di un diffrattometro.

L'analisi WAXS è stata condotta mediante diffrattometro X'PertPro PANalytical (Figura 3.21) che utilizza la lunghezza d'onda della radiazione  $K\alpha$  del rame ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), ed è dotato di detector veloce a stato solido X'Celerator. È stato esplorato l'intervallo  $2\theta$  da 5 a  $60^\circ$  con un passo di  $0.1^\circ$  e tempo di conteggio di 100 secondi per punto. L'indice di cristallinità ( $\chi_c$ ) è stato calcolato dai diagrammi di diffrazione facendo il rapporto tra l'area dovuta alla frazione di materiale cristallino ( $A_c$ ) e l'area totale sottostante il profilo ( $A_t$ ),  $\chi_c = A_c/A_t$ , tenendo conto della radiazione diffusa.  $A_c$  è stata ottenuta sottraendo al profilo osservato la curva dovuta alla diffusione del materiale amorfo. In tutte le analisi, lo scattering incoerente è stato tenuto in considerazione. Si è altresì valutato l'allargamento del riflesso 110/200 ( $2\theta=16.7^\circ$ ) attraverso l'equazione di Scherrer:  $L_{110} = K\lambda / b_{1/2}\cos\theta$  dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda,  $\theta$  l'angolo di diffrazione and K una costante dipendente dall'habitat del cristallo (scelta pari 1.0). Per tenere conto dell'allargamento dei riflessi di natura strumentale si è fatto riferimento al riflesso 111 dello standard di silicone.

### 3.6 Caratterizzazione meccanica

Le misure di resistenza a trazione vengono impiegate per studiare il comportamento dei materiali polimerici in presenza di sollecitazioni meccaniche.

Si definisce *stress* (tensione) il rapporto tra lo sforzo normale e l'area della sezione del provino a riposo:

$$\sigma = \frac{N}{A}$$

e *strain* (deformazione) l'allungamento del provino, rapportato alla lunghezza iniziale:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$$

Durante la prova si misura il valore dell'allungamento in funzione del carico applicato. I risultati vengono riportati in un diagramma che presenta in ascissa  $\varepsilon$  e in ordinata  $\sigma$ , ottenendo la curva sforzo-deformazione caratteristica del materiale. Un andamento tipico è mostrato nella figura 3.22.

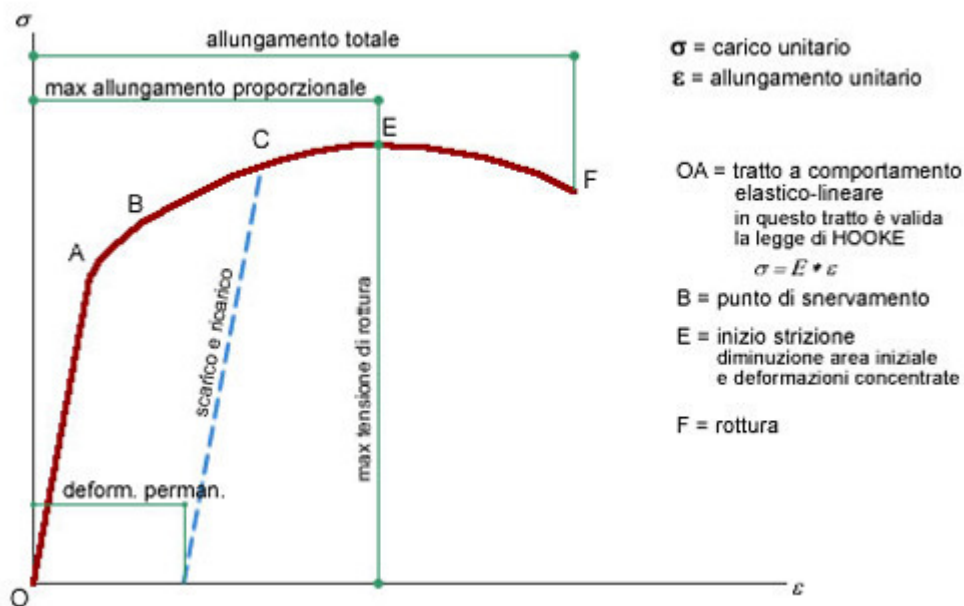


Figura 3.22: Tipica curva sforzo-deformazione.

La prima parte di questa curva è sempre lineare: il materiale segue dunque, fino ad un certo punto chiamato limite elastico, la legge di Hooke:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

in cui la costante di proporzionalità  $E$  è il modulo di Young, che corrisponde alla pendenza del tratto iniziale rettilineo della curva. All'aumentare della deformazione si arriva ad un punto, detto di snervamento, in cui la deformazione permane anche quando il carico viene rimosso, a causa dello scorrimento dei piani reticolari. Il materiale subisce perciò una deformazione permanente. Dall'area sottesa alla curva è possibile inoltre valutare la tenacità, che è una misura dell'energia necessaria per rompere il materiale. E' necessario ricordare che i dati ottenuti risentono, oltre che del materiale utilizzato nel test, anche delle condizioni ambientali, quali temperatura e umidità, e delle condizioni sperimentali, come velocità di scorrimento, forma e dimensioni provini.

Le prove meccaniche sono state condotte utilizzando un dinamometro Instron 4465 con cella di carico 100 N. Lo strumento è costituito da una struttura rigida di base e una traversa mobile posta nella parte superiore. I polimeri, di dimensioni 10x35mm vengono fissati e l'applicazione del carico è effettuata tramite il movimento verso l'alto della struttura superiore (Figura 3.23). La forza impressa è misurata dalla cella di carico, mentre l'allungamento viene determinato in base alla distanza percorsa dalla traversa mobile. Le prove sono state condotte a temperatura ambiente con velocità pari a 5 mm/min. Per ogni campione sono state effettuate misure su 6 provini diversi e il modulo

elastico, calcolato dalla pendenza del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione ottenuta, è stato riportato come valore medio delle sei prove.



**Figura 3.23:** Prova di trazione.

### ***Misure meccaniche stress-strain e cicliche***

Le misure meccaniche stress-strain e cicliche sono state eseguite utilizzando il Texture della Zwick/Roell.

I campioni di film, delle dimensioni di 50 mm x 5 mm (altezza x larghezza), sono stati posti fra due morsetti in gomma. La distanza tra i morsetti è stata fissata pari a 23 mm. Lo spessore dei campioni è stato determinato con il misuratore digitale.

I parametri utilizzati per seguire le misure stress-strain sono:

- pre-load: 1MPa
- velocità del pre-load: 5mm/min
- tempo di attesa al pre-load: 30 sec
- velocità del test: 50 mm/min
- cella di carico: 500N

I parametri utilizzati per eseguire le prove cicliche:

- pre-load: 1MPa
- velocità del pre-load: 5mm/min
- tempo di attesa al pre-load: 30 sec
- numero di cicli: 25

- carico del ciclo: 5% di allungamento
- rimozione del carico per ogni ciclo: 0,2% di allungamento
- velocità del test: 5 mm/min
- cella di carico: 500N

### **3.7 Proprietà barriera**

Le misure di permeabilità consistono nello studiare il comportamento di un materiale nel lasciarsi attraversare o meno da un determinato gas.

Questo è un aspetto molto importante soprattutto per il packaging alimentare dove in base al bene da commercializzare, si utilizzano diversi tipi di film per garantire allo stesso tempo freschezza e resistenza durante il trasporto.

I gas utilizzati per questa prova sono: anidride carbonica, ossigeno, azoto, protossido d'azoto (N<sub>2</sub>O).

Le prove sono state fatte con questi gas perché essi sono presenti nell'atmosfera e quindi a contatto sia con la confezione, sia a contatto con l'alimento. Ad esempio l'azoto è usato per aumentare la conservazione dei cibi perché se all'interno dell'imballaggio entrasse ossigeno, s'instaurerebbero reazioni di ossidazione conferendo al cibo un odore sgradevole oltre a farlo marcire.

L'anidride carbonica e l'ossigeno sono presenti all'esterno della confezione e per tanto si deve cercare impedire il passaggio di questi gas all'interno della confezione per frenare il degrado del cibo.

Studiare il comportamento di come si comporta il protossido d'azoto (N<sub>2</sub>O) sul film è molto importante perché questo gas è utilizzato nella cosiddetta atmosfera modificata (o protetta) indicata con la sigla E 942.

Non bisogna confondere il termine *atmosfera modificata* con *atmosfera controllata*. La prima, si riferisce alla miscela originaria presente durante il confezionamento che, a causa della permeabilità del contenitore ma anche dal fatto che l'alimento "respira", cambia a contatto con l'alimento durante la sua conservazione. Durante questo periodo di conservazione però, non viene operato nessun altro intervento di controllo.

Per quanto riguarda l'atmosfera controllata, il prodotto viene conservato in confezioni chiuse ermeticamente, all'interno dei quali l'aria è sostituita con alcuni gas miscelati in proporzioni variabili a seconda dell'alimento.

## *Procedura per la prova*

### **1) Misura dello spessore del film**

Mediante utilizzo di un misuratore digitale modello DMG Sample Thickness tester, collegato ad un computer, si misura lo spessore del film poiché esso è un parametro necessario per le misure di permeabilità. I risultati della misura sono mostrati sia in forma digitale sul display che graficamente al computer.

Una volta poggiato lo strumento sul film, la lettura è fatta due volte in un secondo. E' registrato un valore minimo, massimo e medio di una serie di misure. I risultati riportati sono una media di dieci test sperimentali eseguiti in dieci differenti punti della superficie del materiale polimerico a temperatura ambiente. Tale misurazione è eseguita per cinque volte, quindi in totale sono eseguite cinquanta misure su ogni campione di film plastico fornito.

Il campione non richiede un pre-trattamento se non l'utilizzo di guanti per non sporcare la superficie del film con le mani.



(a)



(b)

Figura 3.24: (a) Calibro digitale collegato al computer; (b) interfaccia del programma.

## 2) Misure permeabilità dei film ai gas

Le misure di permeabilità sono state eseguite utilizzando il Permeabilmetro modello GDP-C della Brugger Feinmechanik, metodo manometrico (ISO 15 105-1, ASTM D1434, Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting; Brugger Feinmechanik GmbH. Gas Permeability Testing Manual, Registergericht München HRB 77020).

I campioni in esame, sotto forma di film, sono stati analizzati senza pre-trattamento e analizzati alla temperatura scelta di 22°C. Sui campioni sono eseguite una serie di misure, da un minimo di tre a un massimo di sei, secondo il campione in esame in modo tale da ottenere dei dati riproducibili.

Lo strumento è stato calibrato dal tecnico specializzato utilizzando un campione di polietilene tereftalato (PET) puro di spessore pari a 100 micron.

Per eseguire l'analisi, un campione di film della dimensione di circa 12x12 cm, è posto tra la parte superiore e la parte inferiore delle celle di permeazione. E' così determinato il *Gas Transmission Rate (GTR)*, cioè il valore della permeabilità al gas espresso in  $\text{cm}^3/\text{m}^2$  d bar, valutando l'incremento di pressione in relazione al tempo e al volume del dispositivo. L'unità di misura *d* sta ad indicare la durata della prova cioè *day*. Invece *bar* indica la pressione (1 atm corrisponde a 1,01325 bar).

L'incremento di pressione durante il test è calcolato e mostrato tramite utilizzo di un computer esterno collegato allo strumento.

Oltre al valore della permeabilità può essere misurato il *time lag* (in secondi), la *costante di diffusione (D)* del gas attraverso il film (in  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) e la *solubilità (S)* del gas nel film (in  $\text{cm}^3/\text{cm}^2$  bar). Tali valori non sempre si riescono ad avere poiché correlati al tipo di campione in esame. In particolare, se si riesce ad avere una misura del time lag, i valori di D e S si riescono a calcolare altrimenti si ha solo il valore di GTR.

I gas usati nella misura sono secchi, 0% RH, e puri.

Il gas transmission rate (GTR), da un'indicazione della permeabilità del film. Maggiore è tale valore, più permeabile ai gas è il film. Rappresenta inoltre la quantità di gas che attraversa una superficie unitaria di un dato spessore sotto una data differenza di pressione parziale nell'unità di tempo.

La solubilità (S), esprime la solubilità in volume di gas disciolto nell'unità di volume del materiale polimerico per unità di pressione parziale. Si determinano le modalità d'adsorbimento del permeante nel mezzo permeabile.



In base alla seconda legge di Fick,  $S$  è indipendente dalla concentrazione del gas sulle due facce del polimero (e quindi è indipendente dalla differenza di pressione tra le due facce).

Il coefficiente di diffusione ( $D$ ), espresso come quadrato di una lunghezza per unità di tempo, determina come le molecole di permeante (gas) diffondono attraverso lo spessore del materiale permeato (film). Esprime quindi la velocità che ha il gas test a diffondere attraverso il materiale polimerico e si mantiene praticamente costante aumentando leggermente all'aumentare della temperatura. In effetti tale parametro è fortemente correlato alle caratteristiche del materiale (struttura del polimero).

Il time lag è il tempo di ritardo cioè il tempo necessario affinché il processo della diffusione arrivi a regime. Inizialmente il rapporto quantità permeata/tempo, non è costante ma aumenta progressivamente nel cosiddetto "tempo di ritardo". Quando si è arrivati a regime, la permeazione prosegue con velocità costante ed è in queste condizioni che si derivano i parametri di caratterizzazione delle proprietà diffusionali dei materiali. La determinazione sperimentale del time lag rappresenta quindi un modo per stimare il coefficiente di diffusione  $D$  e il coefficiente di solubilità  $S$ .

### ***3.8 Studi di degradazione in compost***

La biodegradazione dei prodotti ottenuti è stata eseguita nei laboratori del dipartimento D.I.C.A.M. utilizzando del compost gentilmente fornito dalla società "Nuova Geovis S.p.A." - Gruppo HERA di Sant'Agata Bolognese (BO) che gestisce lo smaltimento dei rifiuti.

Per la produzione di compost, questa società agisce nella maniera seguente:

- Miscelazione accurata delle varie frazioni organiche: quest'operazione varia in funzione del tenore d'umidità, del contenuto d'azoto e fosforo e della struttura fisica delle varie componenti. Questa fase è attuata con la frantumazione dei tessuti freschi previa pesatura delle varie matrici;
- Biossidazione della miscela ottenuta attraverso frequenti rivoltamenti del materiale depositato in cumuli all'interno di tunnel areati. In questa fase, caratterizzata da una temperatura di circa 60°C, si agevola la fermentazione aerobica della massa in modo da garantirne l'igienizzazione, riducendo i fenomeni di fitotossicità e fitopatogenicità. La biossidazione presenta una durata minima di

18 giorni ed è necessario garantire una temperatura superiore a 55°C per almeno tre giorni;

- Maturazione della massa fermentata: i rivoltamenti si fanno sempre più radi, in modo da assicurare il giusto bilanciamento tra la prosecuzione della fase d'igienizzazione aerobica e la produzione delle molecole umiche che qualificano il prodotto finale. La fase di maturazione ha una durata minima di 32 giorni ma non necessita di un controllo della temperatura.

Gli studi di degradazione sono stati organizzati nel seguente modo.

Si eseguono i test su tre tipi di materiale organico con diverso grado di maturazione:

- 1) Scarti organici freschi triturati;
- 2) Materiale a “metà vita” cioè a 30 giorni dall'inizio del processo di maturazione;
- 3) Materiale maturo che si è trasformato in compost.

Ad ogni stadio di maturazione del materiale organico corrispondono diverse proprietà, microorganismi e forza di degradazione.

I campioni per questa prova derivano dai film stampati in precedenza tramite pressa idraulica. I film sono stati ritagliati in una forma quadrata di dimensione di circa 2 x 2 cm<sup>2</sup> con un peso compreso tra i 30 e 60 mg.

I campioni amorfi, ossia quelli contenenti minore quantità di PLLA, non sono stati inclusi in queste prove in quanto non è possibile filmarli.

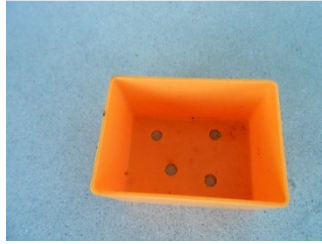
Si sono eseguiti tre prelievi a tempi diversi per monitorare il progresso della degradazione. Per tutti i film si sono eseguite due prove per ogni tipo di compost e per ogni tempo di prelievo, in modo da avere una più corretta statistica del risultato finale.

Per la prova sono state utilizzate delle scatole porta minuterie in polipropilene aventi dei box al suo interno di dimensioni 5,3 cm x 3,7 cm x 3,1 cm.



**Figura 3.25:** Tipo di contenitore usato per la prova.

Prima delle prove di compostaggio, le scatole con i relativi box sono state forate per favorire una corretta ventilazione anche nella parte inferiore dei contenitori.



**Figura 3.26:** Box forato.



**Figura 3.27:** Disposizione del materiale organico nei box.

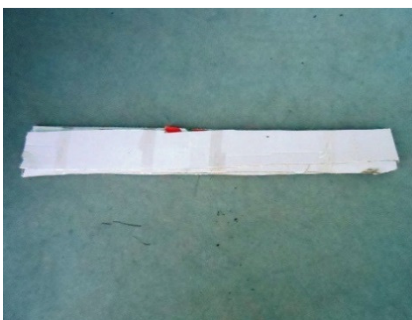
Le dimensioni dei fori sono state scelte in base alla morfologia del materiale.

L'organico fresco presenta una pezzatura grossolana.

L'organico a trenta giorni presenta una pezzatura già più uniforme del precedente (oltre ad avere un odore molto più forte) e leggermente più piccola.

Infine il compost maturo ha una granulometria simile al terriccio.

Sul fondo di ogni box si è messo uno strato di materiale organico, in seguito il ritaglio del film e infine un ulteriore strato di materiale. Lo stesso procedimento è stato effettuato per la seconda scatola dello stesso materiale organico. Le due scatole si sono adagate su due supporti in cartone per favorire il passaggio d'aria anche nella parte inferiore della scatola.



(a)



(b)

**Figura 3.28:** (a) Asse di cartone usato per favorire l'aerazione inferiore; (b) spessore del cartone.

I vari contenitori si sono inseriti in un sacco grande della spazzatura per proteggere le scatole con il loro contenuto da pioggia, raffiche di vento e uccelli. Prima di inserire il termometro a mercurio per monitorare la temperatura, è stato distribuito un altro strato di materiale sui singoli box.



**Figura 3.29:** Disposizione delle scatole all'interno dei sacchi. (a) organico fresco; (b) organico a 30 giorni di maturazione; (c) compost maturo. In ogni scatola è presente un termometro per la rilevazione della temperatura.

La temperatura e l'umidità sono monitorate giornalmente attraverso un termometro e un igrometro.

### 3.8.1 *Perdite in peso*

A tempi stabiliti si eseguono dei prelievi per monitorare le eventuali perdite di peso da parte dei campioni.

Questi tre prelievi sono stati organizzati in modo di avere un ugual tempo tra un prelievo e l'altro. Nel dettaglio questi prelievi sono:

- 1° Prelievo: 21 giorni dalla data di deposizione dei film nelle tre matrici organiche;
- 2° Prelievo: 15 giorni dalla data del primo prelievo;
- 3° Prelievo: 16 giorni dalla data del secondo prelievo.

Prima di eseguire queste misurazioni, i campioni sono lavati dallo sporco della matrice in questa maniera:

1. Si pesano le provette vuote per fare la tara;
2. Si estraggono i film dalla matrice (organico fresco, materiale a trenta giorni e compost finale) e si lavano con acqua distillata per togliere la maggior parte dello sporco;
3. I film precedentemente lavati si lasciano qualche minuto a bagno in una soluzione al 70% di etanolo e acqua distillata all'interno di una Petri. Per il primo lavaggio si usa sempre la stessa soluzione di etanolo al 70%;

4. I campioni sono tamponati delicatamente con la carta;
5. Dopo aver asciugato i film, si trasferiscono nelle provette e si aggiunge una quantità di circa 2-3 pipette Pasteur di una soluzione di SDS (lauri solfato di sodio) al 2% in acqua distillata;
6. Le varie provette contenenti il campione e l'SDS, sono trasferiti nell'incubatore ad aria a 37°C e si lascia almeno per tre ore;
7. Le provette sono svuotate e il campione è messo su un foglio di carta. Le provette utilizzate fino ad ora sono lavate con acqua distillata e si asciugano accuratamente;
8. Si prepara una nuova miscela etanolo al 70% e acqua distillata e si lavano nuovamente i campioni;
9. I campioni lavati sono tamponati con della carta per asciugarli e in seguito si metteranno nelle provette asciugate in precedenza;
10. Infine le provette contenenti i campioni puliti si pongono all'interno di un essiccatore per almeno un paio di notti prima della successiva misurazione della perdita di peso.

# **CAPITOLO 4:**

## *RISULTATI E DISCUSSIONE*

In questo capitolo verranno presentati e discussi i risultati delle prove di caratterizzazione effettuate sul polimero OH-terminato, il poli(propilene/neopentil glicole succinato) (P(PS80NS20)) a basso peso molecolare (blocco “soft” B) e sui copolimeri A-B-A poli(lattico) -*block*- poli(propilene/neopentil glicole succinato) PLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub>, sintetizzati secondo le metodologie descritte nel Capitolo 3; n e m rappresentano rispettivamente la percentuale in massa di PLA e P(PS80NS20) nei polimeri finali ad elevato peso molecolare.

### ***4.1 Caratterizzazione del polimero a basso peso molecolare***

#### ***4.1.1 Caratterizzazione molecolare***

Il P(PS80NS20) a basso peso molecolare, dopo purificazione, si presenta a temperatura ambiente come un solido gommoso completamente amorfo di colore giallo chiaro.

La struttura chimica e la composizione effettiva, così come il peso molecolare, sono state determinate tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR. Lo spettro ottenuto è risultato coerente con la struttura prevista, permettendo di escludere la presenza di reazioni secondarie durante la polimerizzazione.

Lo spettro in figura 4.1 mostra i segnali caratteristici del copolimero P(PS80NS20). A  $\delta$  4.19 ppm e a  $\delta$  1.98 ppm sono registrati i segnali dei protoni metilenici della subunità propandiolica, (b) e (d) rispettivamente, mentre i segnali dei protoni metilenici del neopentil glicole (c) e (e), cadono rispettivamente a  $\delta$  3.91 ppm e a  $\delta$  0.97 ppm. A  $\delta$  2.63 ppm si trova invece il singoletto ascrivibile alla sub-unità acida (a).

Unitamente ai segnali delle unità ripetitive interne alla catena polimerica, sono rilevabili anche gli stessi protoni relativi però al propandiolo (b', b'' e d') e neopentil glicole (c', c'' ed e') terminali. I tripletti (b') e (b'') per il propandiolo e i singoletti (c') e (c'') per il neopentil glicole, si trovano in posizione  $\alpha$  e  $\gamma$  agli -OH terminali, rispettivamente.

La composizione dei copolimeri è stata calcolata considerando l'area dei picchi di risonanza dei protoni dei gruppi metilenici (b, b' e b'') delle subunità propandioliche

rapportata all'area totale dei segnali dei protoni metilenici (c, c' e c'') del neopentil glicole e delle subunità propandioliche. Lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  evidenzia come la composizione del copolimero non si sia praticamente discostata da quella di alimentazione.

Dall'analisi NMR è stato inoltre possibile calcolare il peso molecolare medio delle catene polimeriche, determinando il numero di subunità terminali rispetto a quelle totali e quindi il numero di unità ripetitive per catena. A questo scopo si è fatto riferimento alla somma dell'area sottesa ai segnali dei protoni delle unità glicoliche (b', b'') e (c', c'') ascrivibili alle unità terminali, rapportandola all'area totale dei segnali metilenici delle stesse unità sia interne (b e c) che esterne (b', b'' e c',c''). Il numero di unità ripetitive per catena, determinate tramite  $^1\text{H-NMR}$ , è risultato pari a 26. Moltiplicando il numero di unità per il peso molecolare delle singole unità ripetitive (tenendo conto della composizione), otteniamo il peso molecolare medio: 4260 g/mol. Come atteso, il copolimero è caratterizzato da un peso molecolare non elevato, a garanzia della presenza della necessaria quantità di gruppi -OH terminali per il successivo processo di estensione di catena.

Dopo aver calcolato il peso molecolare e supponendo che le catene siano principalmente -OH terminate, siamo in grado di ricavare anche le moli di gruppi ossidrilici per unità di massa. Quest'ultimo dato permette di calcolare la quantità di esametilene diisocianato da usare per la reazione di allungamento di catena (vedi capitolo 3 Parte Sperimentale).

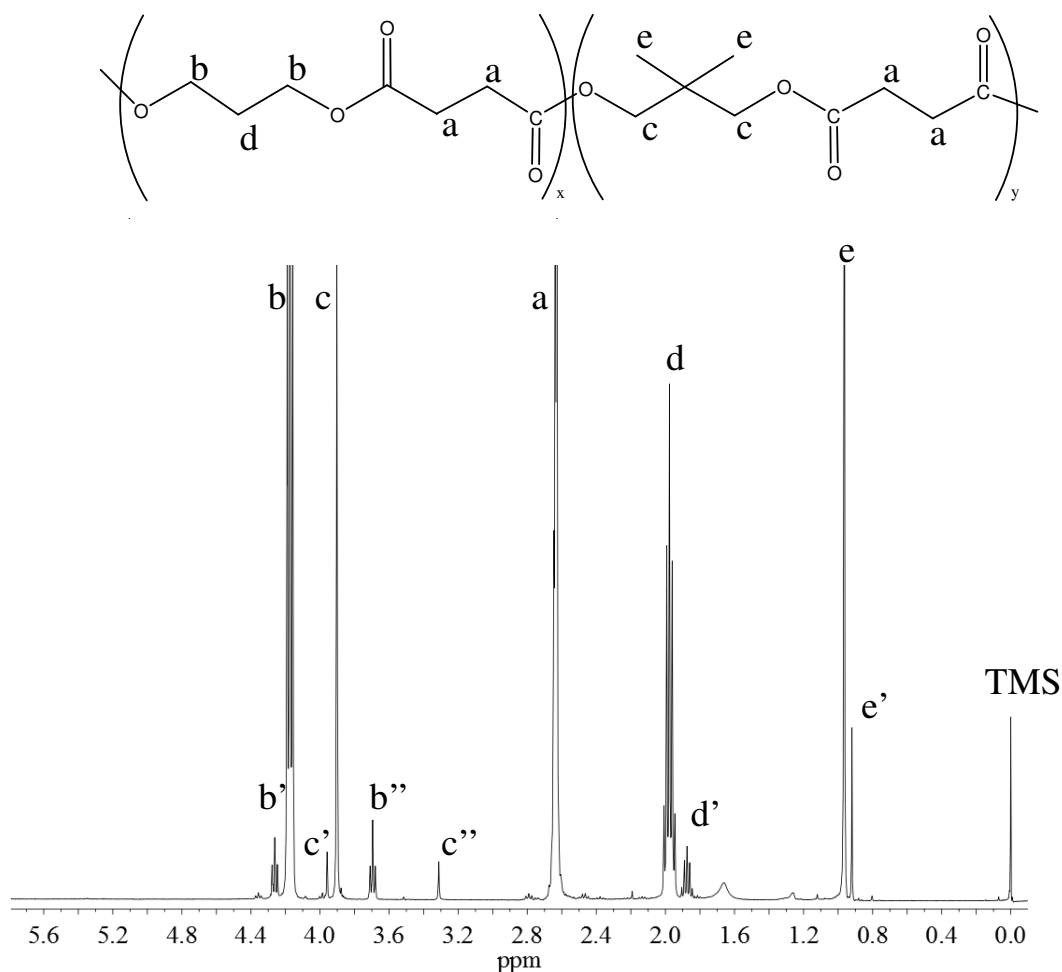


Figura 4.1: Spettro  $^1\text{H-NMR}$  del P(PS80NS20) con attribuzione dei picchi.

Il copolimero è caratterizzato da una distribuzione statistica delle unità comonomeriche: infatti, l'elevata temperatura del processo di policondensazione e il catalizzatore impiegato  $[\text{Ti}(\text{OBu})_4]$  favoriscono le reazioni di transesterificazione con conseguente distribuzione statistica delle sequenze.

#### 4.1.2 Caratterizzazione termica

La caratterizzazione termica ha previsto sia l'analisi termogravimetrica sia quella calorimetrica del campione.

L'analisi termogravimetrica (TGA), condotta in atmosfera inerte di azoto, ha permesso la determinazione della temperatura alla quale corrisponde una perdita di peso del 5% ( $T_{5\% \text{ loss}}$ ). La perdita di peso avviene praticamente in un unico stadio. Il valore di  $T_{5\% \text{ loss}}$  è risultato pari a  $319^\circ\text{C}$ .

Poiché il processo di fusione di un polimero è influenzato dalla storia termica del materiale, prima dell'analisi il campione è stato mantenuto per due settimane a



temperatura ambiente, per consentirne la completa cristallizzazione e uniformarne la storia termica. La curva calorimetrica presenta esclusivamente una variazione endoterma della linea di base, associata alla transizione vetrosa (figura non mostrata) a riprova della natura completamente amorfa del blocco B: la  $T_g$  è risultata pari a  $-37^\circ\text{C}$ , valore ben al di sotto di temperatura ambiente.

## 4.2 Caratterizzazione dei polimeri a blocchi

### $PLLA_nP(PS80NS20)_m$

Sono stati preparati cinque polimeri  $PLLA_nP(PS80NS20)_m$  con percentuali diverse di segmenti *soft* (P(PS80NS20)) ed *hard* (PLA).

#### 4.2.1 Caratterizzazione molecolare

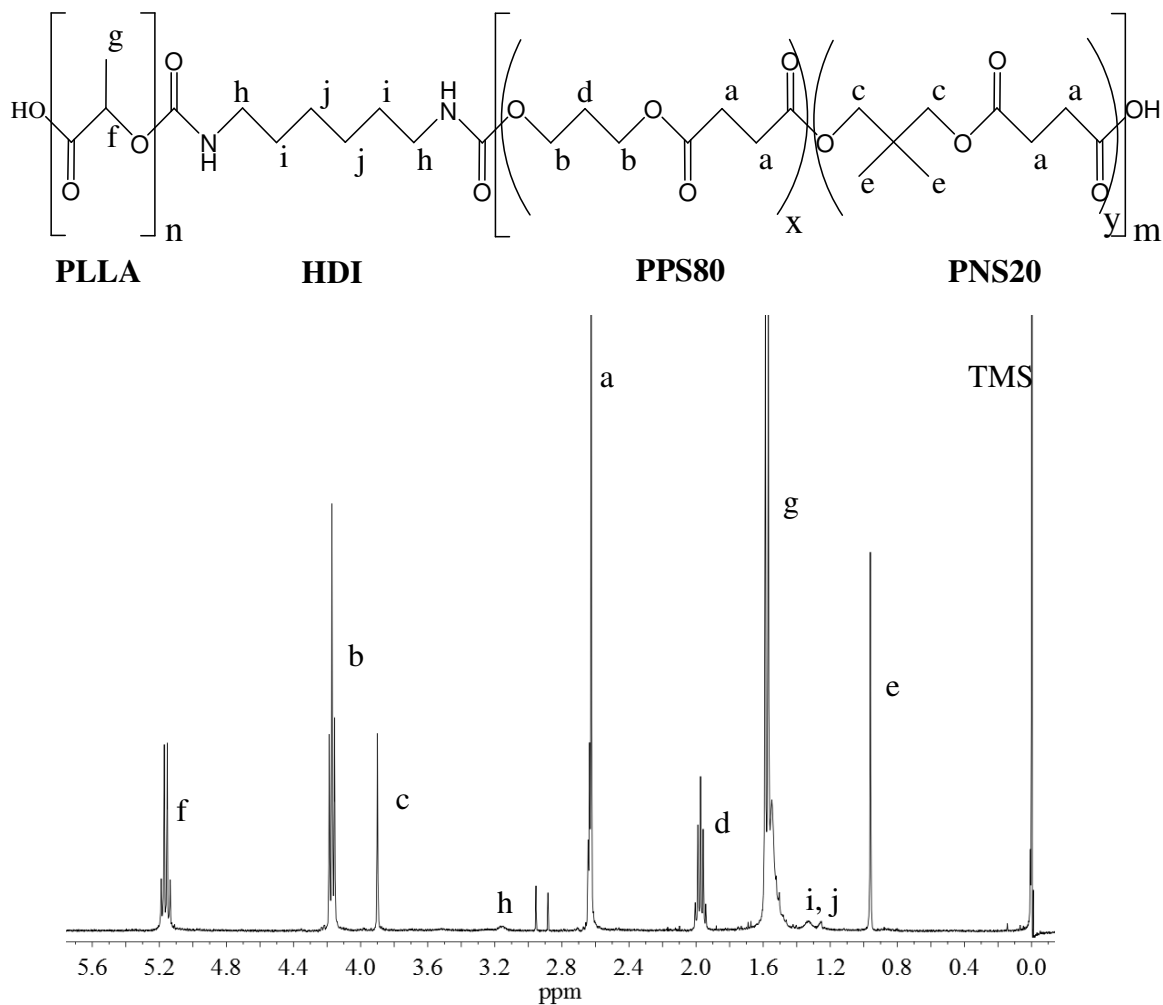
Dopo la reazione di estensione di catena, i cinque copolimeri presentano una colorazione ambrata. I campioni a più basso contenuto di PLLA (16 e 24%) hanno la consistenza di una gomma, mentre i restanti tre copolimeri presentano l'aspetto tipico di un materiale polimerico semicristallino.

I dati di caratterizzazione molecolare sono riportati in Tabella 4.1: il peso molecolare dei copolimeri è simile, ad eccezione del campione  $PLLA_{45}P(PS80NS20)_{55}$  che presenta un peso molecolare sensibilmente più alto. Inoltre la polidispersità risulta buona, non superando il valore di 2,9. Si ricorda che i poliesteri ottenuti per policondensazione tipicamente presentano un indice di polidispersità di circa 2.2.

<b>Polimero</b>	<b><math>M_n</math> (g/mol)</b>	<b>D</b>	<b>wt% PLA nominale</b>	<b>wt% PLA effettiva (<math>^1\text{H-NMR}</math>)</b>
PLLA	33000	2,2	100	100
$PLLA_{16}P(PS80NS20)_{84}$	18300	2,5	20	16
$PLLA_{24}P(PS80NS20)_{76}$	15600	2,9	30	24
$PLLA_{43}P(PS80NS20)_{57}$	21100	1,4	45	43
$PLLA_{45}P(PS80NS20)_{55}$	41000	1,2	50	45
$PLLA_{46}P(PS80NS20)_{54}$	15000	1,7	50	46
$PLLA_{67}P(PS80NS20)_{33}$	12100	1,6	70	67

Tabella 4.1.: Dati di caratterizzazione molecolare dei polimeri ad alto peso molecolare.

L'analisi  $^1\text{H-NMR}$  ha permesso di verificare la struttura chimica dei polimeri sintetizzati; uno spettro è riportato in figura 4.2 a titolo di esempio.



**Figura 4.2:** Spettro <sup>1</sup>H-NMR del PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> con attribuzione dei picchi.

Insieme ai picchi del copolimero a basso peso molecolare di partenza P(PS80NS20), lo spettro evidenzia anche la presenza di un quadrupletto a  $\delta$  5.18 ppm (f) e un doppietto a  $\delta$  1.59 ppm (g), caratteristici dell'acido polilattico PLLA sintetizzato in situ per ROP del corrispondente lattide (come indicato nel capitolo 3 di Sintesi). In aggiunta sono presenti tre picchi relativi all'estensore di catena (esametilene diisocianato) introdotto in catena: a  $\delta$  3.30 ppm il segnale dei protoni metilenici in  $\alpha$  all'azoto (h); a  $\delta$  1.34 ppm e  $\delta$  1.25 ppm il segnale dei protoni metilenici interni alla catena carbonilica (i, j). Il calcolo della composizione reale è stato effettuato in base al rapporto tra le aree dei picchi di risonanza dei protoni alifatici delle subunità propandiolica ( $\delta$  4.18 ppm) e neopentilica ( $\delta$  3.90 ppm) e del protone della unità lattica ( $\delta$  5.18 ppm). I dati riportati in tabella 4.1 dimostrano come la composizione effettiva sia risultata, in tutti i casi, molto vicina a quella di alimentazione.

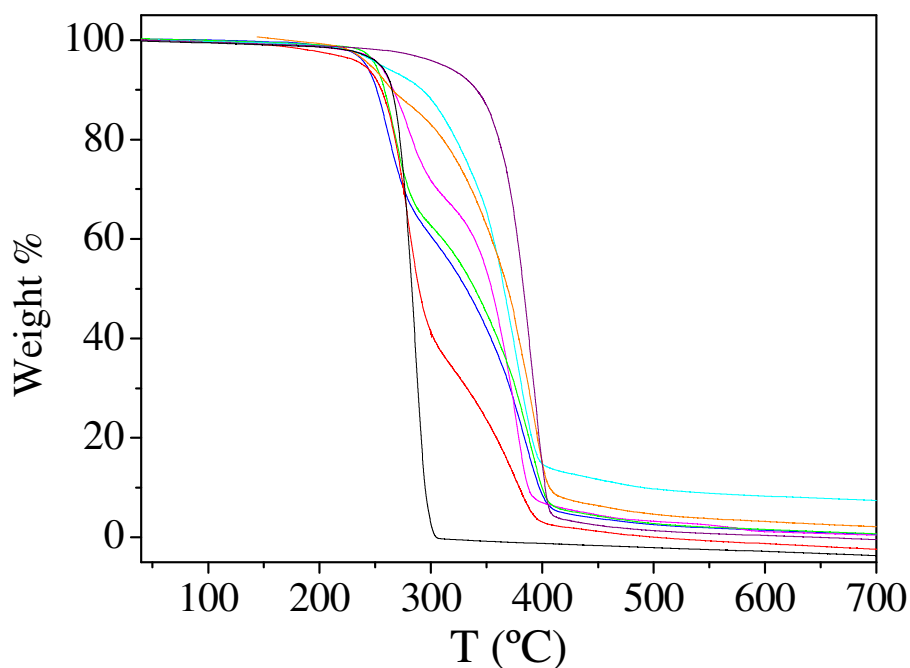
Prima della caratterizzazione, i campioni ottenuti per estensione di catena sono stati sottoposti a pressofusione per ottenere film sottili di spessore uniforme, secondo la

procedura indicata nel capitolo 3. Per gli studi di caratterizzazione sono stati utilizzati i campioni privi di difetti e con spessore circa costante tra 0,20 e 0,30 mm. Tali campioni sono stati mantenuti a temperatura ambiente sotto vuoto in essiccatore per tempi diversi (0, 14, 30 giorni), prima delle analisi.

#### 4.2.2 *Caratterizzazione termica*

Tramite analisi termogravimetrica (TGA), condotta in atmosfera inerte di azoto, è stata determinata la temperatura alla quale corrisponde una perdita di peso del 5% ( $T_{5\%loss}$ ). La conoscenza di tale temperatura è di fondamentale importanza, in quanto consente di processare il materiale senza incorrere in problemi legati a processi di degradazione termica.

I copolimeri analizzati hanno mostrato una buona stabilità termica, seppure inferiore all'omopolimero di riferimento PLLA (Tabella 4.2): i valori maggiori di  $T_{5\%loss}$  relativi a  $PLLA_{43}P(PS80NS20)_{57}$  e  $PLLA_{45}P(PS80NS20)_{55}$  sono da imputare al più elevato peso molecolare di questi due copolimeri. In effetti, il  $PLLA_{45}P(PS80NS20)_{55}$  risulta termicamente più stabile del  $PLLA_{46}P(PS80NS20)_{54}$ , che ha identica composizione ma peso molecolare inferiore. La perdita di peso è in tutti i casi pari praticamente al 100% ed avviene in due step, ad eccezione del PLLA e del blocco centrale P(PS80NS20), le cui curve TGA mostrano un unico step di perdita di peso. Nel caso dei copolimeri i due step sono caratterizzati da un'intensità che cambia al cambiare della composizione del copolimero. In particolare, come chiaramente mostrato in Figura 4.3, l'intensità dello step che si manifesta a temperatura più bassa aumenta all'aumentare del contenuto di PLLA presente nel copolimero. Alla luce del trend osservato, si può imputare la prima perdita di peso alla degradazione termica dei blocchi *hard* di PLLA, la seconda alla degradazione termica del blocco *soft* B. Tale ipotesi è avvalorata dall'elevata stabilità termica del blocco *soft* (si veda Figura 4.3), che risulta il più stabile di tutti i campioni analizzati a dispetto del suo basso peso molecolare.



**Figura 4.3:** Curve TGA di PLLA (nero), P(PS80NS20) (viola) e i copolimeri: PLLA<sub>16</sub>P(PS80NS20)<sub>84</sub> (azzurro), PLLA<sub>24</sub>P(PS80NS20)<sub>76</sub> (arancione), PLLA<sub>43</sub>P(PS80NS20)<sub>57</sub> (fucsia), PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> (verde), PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub> (blu), PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> (verde) in atmosfera di N<sub>2</sub> (10°C/min).

Il comportamento termico dei campioni oggetto della presente Tesi è stato studiato dopo 0, 14 e 30 giorni di permanenza dei campioni a temperatura ambiente dopo stampaggio dal fuso. In Figura 4.4 sono riportate le curve calorimetriche di I scansione del campione PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> dopo permanenza a T<sub>amb</sub> per 0, 14 e 30 giorni. La curva calorimetrica del campione dopo 0 giorni di permanenza a T<sub>amb</sub> è tipica di un polimero semicristallino: l'endoterma di fusione è multipla ed ampia ad indicare una popolazione di cristalli di PLLA caratterizzati da un'ampia distribuzione di gradi di perfezione che fondono e ricristalizzano in forme più perfette. Il processo di fusione e ricristallizzazione è più evidente nel campione rimasto a temperatura ambiente per 14 giorni (la corrispondente curva calorimetrica presenta un picco di fusione doppio). Il campione rimasto a temperatura ambiente per 30 giorni è caratterizzato da un'endoterma unica e più stretta.

Per quanto concerne il fenomeno della transizione vetrosa, si osserva una unica ampia variazione endoterma della linea di base, e ciò comprova la miscibilità del sistema nello stato amorfo. È interessante notare che la T<sub>g</sub> del copolimero è ben al di sotto di T<sub>amb</sub> e dunque le catene polimeriche amorse sono mobili. Tale mobilità permette uno smiscelamento dei due blocchi al passare del tempo, evidenziato dalla comparsa di una

seconda  $T_g$  nell'intervallo di temperature caratteristico del PLLA dopo 14 giorni di permanenza a  $T_{amb}$ .

Dopo 30 giorni di permanenza a  $T_{amb}$  i blocchi di PLLA che si sono separati hanno una lunghezza tale da poter cristallizzare in scansione (la corrispondente curva calorimetrica mostra infatti un picco esotermo di cristallizzazione). Il comportamento dei campioni non cambia per tempi di permanenza a temperatura ambiente più lunghi di 30 giorni. I dati di seguito riportati e discussi nel presente lavoro di Tesi fanno dunque riferimento ai campioni mantenuti a  $T_{amb}$  per 30 giorni.

In particolare, in Tabella 4.2 sono riportati i dati calorimetrici relativi alla prima scansione dopo 30 giorni di permanenza a temperatura ambiente.

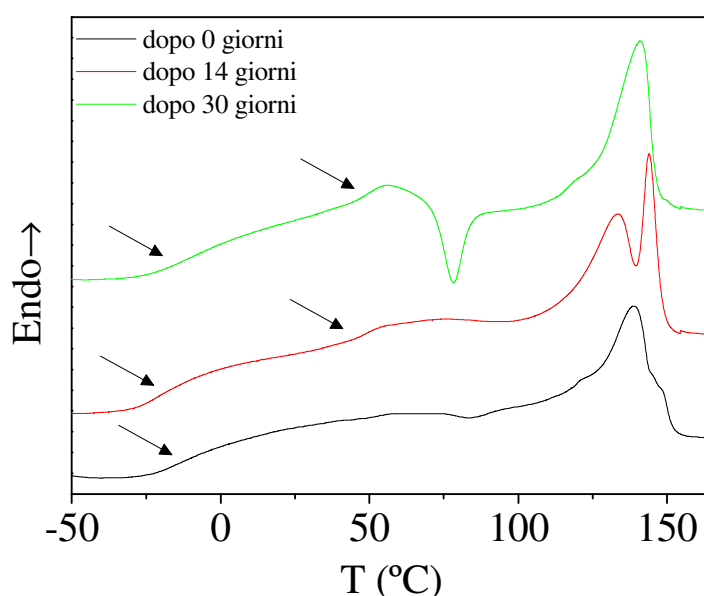
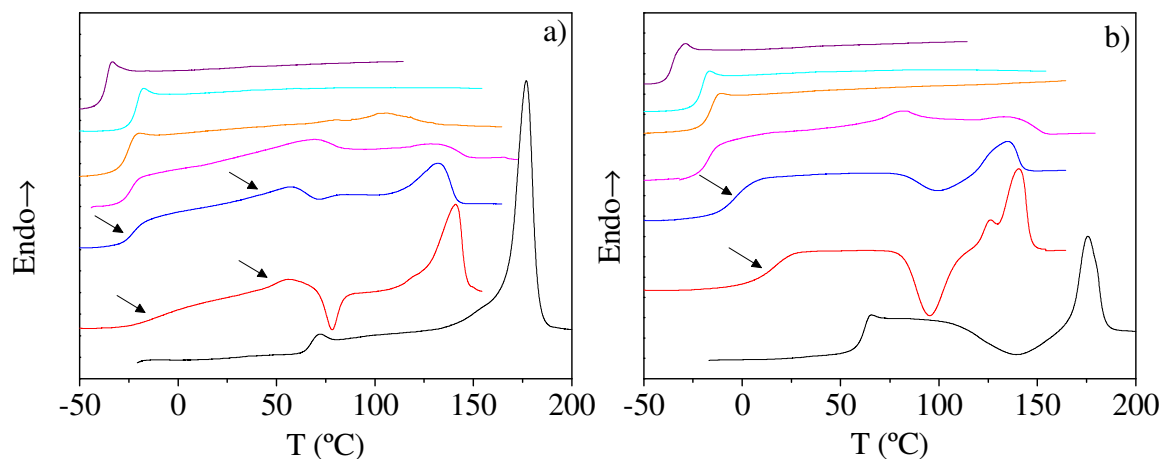


Figura 4.4: Curve DSC di PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> di I scansione.

Dalle curve calorimetriche, riportate in Figura 4.4a, è possibile notare come il comportamento di fase dei campioni cambi al cambiare del rapporto in peso tra il blocco *hard* e il blocco *soft*: per contenuti in peso di PLLA  $\geq 43\%$  i poliesteri risultano semicristallini, mostrando un'endoterma di fusione; i restanti copolimeri sintetizzati PLLA<sub>16</sub>P(PS80NS20)<sub>84</sub> e PLLA<sub>24</sub>P(PS80NS20)<sub>76</sub> sono amorfi, essendo le corrispondenti curve DSC caratterizzate esclusivamente da una variazione endotermica della linea di base, associata alla transizione vetrosa. Nel caso dei copolimeri semicristallini si osservano due variazioni endoterme della linea di base, quella a più bassa temperatura relativa ad una fase ricca nel blocco B, quella a più alta temperatura relativa ad una fase ricca in PLLA. I campioni PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub>, PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub> e

PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> superate entrambe le T<sub>g</sub> cristallizzano in scansione. Il calore associato alla cristallizzazione esoterma è tuttavia decisamente inferiore rispetto al calore di fusione a indicare la natura semicristallina di questi polimeri.



**Figura 4.4:** Curve DSC di I scansione: di PLLA (nero), P(PS80NS20) (viola) e i copolimeri: PLLA<sub>16</sub>P(PS80NS20)<sub>84</sub> (azzurro), PLLA<sub>24</sub>P(PS80NS20)<sub>76</sub> (arancione), PLLA<sub>43</sub>P(PS80NS20)<sub>57</sub> (fucsia), PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> (verde), PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub> (blu), PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> (verde).

Per quanto concerne il fenomeno della fusione, nel caso del PLLA, il picco di fusione si manifesta ad alta temperatura (170 °C) e il calore di fusione associato è consistente. Tutti i copolimeri in oggetto presentano invece una temperatura di fusione più bassa e un calore di fusione significativamente inferiore rispetto al PLLA.

Polimero	T <sub>5%loss</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)	Δc <sub>p</sub> (J/g)
PLLA	265	-	-	170	25,2	61	0,460
PLLA <sub>16</sub> P(PS80NS20) <sub>84</sub>	248	-	-	-	-	-22	0,465
PLLA <sub>24</sub> P(PS80NS20) <sub>76</sub>	251	-	-	-	-	-26	0,483
PLLA <sub>43</sub> P(PS80NS20) <sub>57</sub>	253	-	-	113	4,2	45	0,125
						-22	0,363
PLLA <sub>45</sub> P(PS80NS20) <sub>55</sub>	252	71	1,4	132	10,8	45	0,117
						-22	0,319
PLLA <sub>46</sub> P(PS80NS20) <sub>54</sub>	244	67	1	126	12,9	44	0,110
						-21	0,370
PLLA <sub>67</sub> P(PS80NS20) <sub>33</sub>	243	78	5,1	141	18,1	49	0,112
						-6	0,171
PS80NS20		-	-	-	-	-37	0,485

**Tabella 4.2:** Dati di caratterizzazione termica ottenuti tramite TGA e DSC (I scan) dei polimeri PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub>.

Tra i diversi copolimeri è possibile notare uno spostamento del picco di fusione, al variare del quantitativo di segmenti *soft*. In particolare, la temperatura di fusione diminuisce all'aumentare del quantitativo di blocco *soft* B, a causa della formazione di una fase cristallina caratterizzata da un minor grado di perfezione. Allo stesso tempo, la diminuzione del quantitativo di fase *hard* (PLLA) comporta anche una riduzione del calore di fusione, indice, come atteso, di un abbassamento del valore di cristallinità.

Al fine di verificare la natura della fase cristallina presente nel PLLA e nei copolimeri semicristallini PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub> è stata eseguita l'analisi a raggi X. I diagrammi di diffrazione dei copolimeri sono riportati in Figura 4.4, insieme a quello del PLLA aggiunto come termine di riferimento.

I profili sono tipici dei materiali semicristallini avendo alcuni riflessi ben evidenti, caratteristici della porzione ordinata del materiale, sovrapposti a una linea di base a campana, dovuta alla presenza di materiale amorfo.

Si può osservare come tutti i campioni presentino uno spettro simile a quello del PLA nella forma cristallina  $\alpha$ , caratterizzato da picchi a  $16.7^\circ$  ( $2\theta$ , piani 110 / 200) e  $19.1^\circ$  (piani 203 / 113) e dai riflessi intensi a  $12.3^\circ$  (103 / 004),  $14.8^\circ$  (011),  $22.3^\circ$  (211), unitamente ad altri picchi meno intensi. Ciò consente di affermare che in ogni copolimero è presente la fase cristallina tipica del PLLA. La posizione dei riflessi non cambia per effetto della copolimerizzazione a riprova della totale esclusione dalla fase cristallina di PLLA dei segmenti *soft* amorfi.

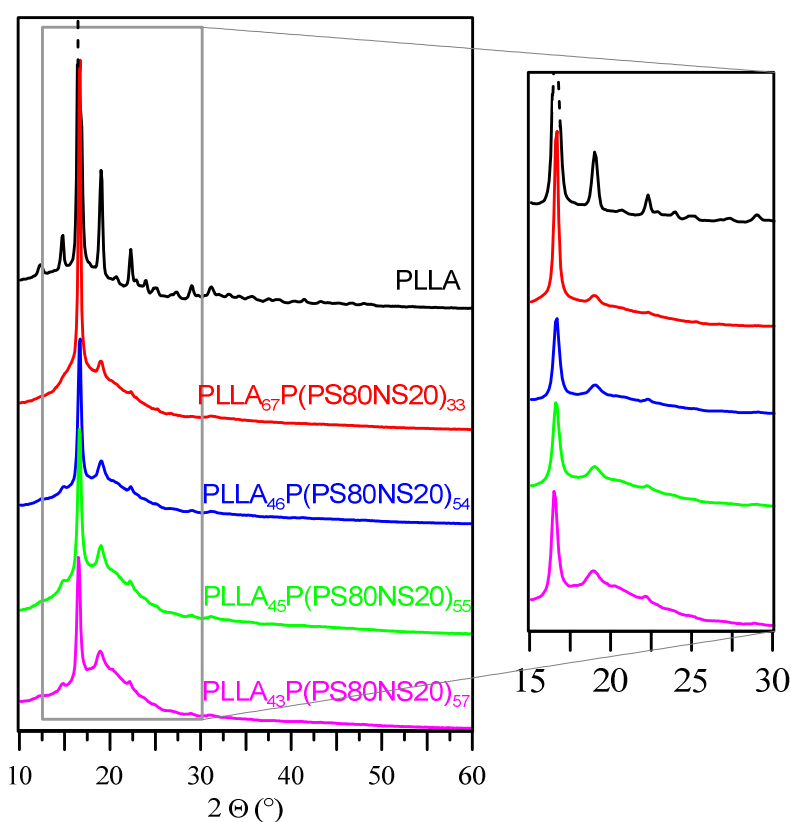
Gli spettri dei copolimeri mostrano inoltre anche un allargamento dei riflessi e un aumento delle distanze interplanari, conseguente alla difficoltà di rigettare dalla fase cristallina il comonomero. Inoltre, i polimeri che contengono una maggiore percentuale di segmento *soft*, risultano meno cristallini. Il grado di cristallinità calcolato tramite analisi WAXS per i polimeri in oggetto è riportato in Tabella 4.3; i dati risultano in accordo con quelli ottenuti tramite calorimetria.

Si può altresì notare come il grado di perfezione della fase cristallina si riduca: infatti la dimensione dei cristalli diminuisce, l'intensità dei riflessi si riduce e l'allargamento dei riflessi causa la scomparsa di alcuni riflessi, come ad esempio lo 021.

<b>Polimeri</b>	<b>X<sub>c</sub> (%)</b>	<b>L<sub>110</sub> nm</b> *
PLA	30	28
PLLA <sub>67</sub> P(PS80NS20) <sub>33</sub>	23	22
PLLA <sub>45</sub> P(PS80NS20) <sub>55</sub>	19	20
PLLA <sub>46</sub> P(PS80NS20) <sub>54</sub>	17	18
PLLA <sub>43</sub> P(PS80NS20) <sub>57</sub>	13	21

\*stimato sul riflesso più intenso

**Tabella 4.3:** Indice di cristallinità X<sub>c</sub> (%) e distanza interplanare 110 dei campioni in esame determinate tramite analisi WAXS.



**Figura 4.5:** Spettri di diffrazione RX di PLA e copolimeri semicristallini PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub>.

La miscibilità dei due componenti nella fase amorfa è stata ulteriormente indagata analizzando il comportamento termico dei campioni dopo rapido raffreddamento dal fuso (“quenching”). Utilizzando una velocità di raffreddamento superiore alla velocità di cristallizzazione del polimero risulta, infatti, possibile impedirne la completa cristallizzazione; in tal modo si ottiene un materiale con grado di cristallinità sufficientemente basso da permettere di rilevare, in fase di riscaldamento, un fenomeno di transizione vetrosa intenso. Come noto, il fenomeno della transizione vetrosa di un



materiale parzialmente cristallino risulta diverso rispetto a quello del materiale analogo completamente amorfo. Sebbene sull'argomento in letteratura siano riportati risultati contrastanti, è comunemente accettato che la cristallinità agisca come punto di reticolazione in una struttura polimerica, riducendo perciò la mobilità delle catene amorphe e quindi alzando il valore di  $T_g$ .

Le curve calorimetriche dei campioni sottoposti a tale trattamento sono riportate in Figura 4.4b: per quanto concerne il comportamento di fase, dopo tempra tutti i copolimeri risultano amorfi: le catene macromolecolari dei campioni contenenti una quantità di blocco *hard* di PLLA  $\geq 43\%$  in peso, superata  $T_g$  acquistano sufficiente energia e mobilità da cristallizzare in scansione. Tuttavia essendo il  $\Delta H_c \sim \Delta H_m$  i campioni risultano totalmente vetrificati nello stato amorfo dopo quenching. Comportamento di fase diverso caratterizza il PLLA che dopo tempra risulta semicristallino. Come si può vedere dalla figura 4.4b e dai dati raccolti nella Tabella 4.4, i copolimeri dopo fusione e tempra risultano caratterizzati da un'unica transizione vetrosa in posizione intermedia rispetto a quelle dei due blocchi, a indicare la presenza di una fase amorfa miscibile: la temperatura di transizione vetrosa è influenzata dalla quantità del segmento *soft* presente in catena. In particolare, come prevedibile, i copolimeri costituiti da una percentuale di blocco *soft* più alta presentano una  $T_g$  inferiore: più specificamente, la  $T_g$  diminuisce regolarmente all'aumentare del contenuto di blocco *soft*. In conclusione, la permanenza nello stato fuso per pochi minuti favorisce il mescolamento dei due blocchi che diventano miscibili.

<b>Polimero</b>	<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_c</math> (J/g)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J/g)</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>\Delta c_p</math> (J/g)</b>
PLLA	133	20	167	20	55	0,540
PLLA <sub>16</sub> P(PS80NS20) <sub>84</sub>	-	-	-	-	-21	0,475
PLLA <sub>24</sub> P(PS80NS20) <sub>76</sub>	-	-	-	-	-17	0,471
PLLA <sub>43</sub> P(PS80NS20) <sub>57</sub>	96	1	123	1,1	-7	0,616
PLLA <sub>45</sub> P(PS80NS20) <sub>55</sub>	99	6,8	135	7,3	-3	0,505
PLLA <sub>46</sub> P(PS80NS20) <sub>54</sub>	103	3,2	131	3,8	-2	0,576
PLLA <sub>67</sub> P(PS80NS20) <sub>33</sub>	96	16,7	140	16,8	16	0,437
PS80NS20	-	-	-	-	-36	0,464

**Tabella 4.4:** Dati di caratterizzazione termica ottenuti tramite DSC (II scan) dei polimeri PLLAnP(PS80NS20)m.

### 4.2.3 Caratterizzazione meccanica

Le misure meccaniche stress-strain e cicliche sono state eseguite su film di forma 50 x 5 x 0.3 mm, mediante misure di trazione, allungando un provino di forma rettangolare a velocità costante, e misurando la variazione dello sforzo in funzione della deformazione. Sono stati sottoposti a trazione solo i polimeri ottenuti dopo reazione di estensione di catena, e per ogni campione le misure sono state effettuate su cinque provini diversi, riportando il risultato come valore medio delle 5 prove  $\pm$  deviazione standard.

In tabella 4.5 sono raccolti i valori del modulo elastico (E), dello sforzo a rottura ( $\sigma^B$   $\sigma^M$ ), della deformazione a rottura ( $\epsilon^B$   $\epsilon^M$ ), del carico di snervamento ( $\sigma^y$ ) e l'allungamento percentuale ( $\epsilon^y$ ), registrati durante le prove meccaniche a trazione.

Campione	$E_t$ (MPa)	$\sigma^y$ (MPa)	$\epsilon^y$ (%)	$\sigma^M$ (MPa)	$\epsilon^M$ (%)	$\sigma^B$ (MPa)	$\epsilon^B$ (%)	$W_B$ (Nmm)	$W_B/V$ (KJ/m <sup>2</sup> )
PLLA	18836 $\pm$ 3093	25 $\pm$ 1	0,2 $\pm$ 0,0	458 $\pm$ 90	3,0 $\pm$ 0,0	448 $\pm$ 103	3,2 $\pm$ 0,3	11 $\pm$ 1	8482 $\pm$ 567
PLLA <sub>43</sub> *	252 $\pm$ 21	18 $\pm$ 2	25 $\pm$ 7,0	18 $\pm$ 1	22 $\pm$ 6	17 $\pm$ 2	25 $\pm$ 9	3 $\pm$ 1	3543 $\pm$ 1619
PLLA <sub>45</sub> *	870 $\pm$ 70	69 $\pm$ 8	27 $\pm$ 13	90 $\pm$ 8	707 $\pm$ 80	90 $\pm$ 9	709 $\pm$ 79	742 $\pm$ 144	475751 $\pm$ 91326
PLLA <sub>46</sub> *	771 $\pm$ 107	61 $\pm$ 5	24 $\pm$ 6	61 $\pm$ 5	24 $\pm$ 6	29 $\pm$ 4	51 $\pm$ 4	29 $\pm$ 3	23620 $\pm$ 2868
PLLA <sub>67</sub> *	3114 $\pm$ 231	144 $\pm$ 17	11 $\pm$ 2	144 $\pm$ 17	11 $\pm$ 2	88 $\pm$ 14	20 $\pm$ 3	25 $\pm$ 7	22126 $\pm$ 6318

\* per una maggiore chiarezza, in tabella è evidenziata solo la quantità percentuale di PLLA

**Tabella 4.5:** Dati di caratterizzazione meccanica dei polimeri PLLA e PLLA<sub>x</sub>P(PS80NS20)<sub>y</sub>.

Si può notare come il campione PLLA mostri un valore di modulo elastico E molto elevato, a conferma della notevole rigidità del materiale. I copolimeri presentano un comportamento meccanico notevolmente diverso.

Il copolimero PLLA<sub>43</sub>P(PS80NS20)<sub>57</sub> è risultato il meno resistente tra tutti i campioni. Tale comportamento è da attribuire probabilmente al suo basso grado di cristallinità.

Il PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> è il campione più elastico, con una percentuale di allungamento a rottura ( $\sigma_b$ ) superiore al 700%. Il campione presenta una maggiore cristallinità rispetto al PLLA<sub>43</sub>P(PS80NS20)<sub>57</sub> e al contempo anche un peso molecolare più elevato.

Il PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub> mostra un comportamento molto simile al PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> nel campo elastico lineare (E,  $\sigma_y$ ,  $\epsilon_y$ ). In campo plastico invece risulta essere meno resistente e meno elastico a causa probabilmente del minor peso molecolare, con un abbassamento del carico di rottura  $\sigma^B$  rispetto al valore di  $\sigma^M$ .

Il PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> ha mostrato un più elevato valore di modulo elastico E e di sforzo a rottura  $\sigma^M$ , mettendo in evidenza una maggiore resistenza a rottura del materiale, grazie all'elevata percentuale di cristallinità, a sua volta dovuta alla maggiore quantità di

PLLA all'interno delle catene polimeriche. Presenta però scarsa resistenza all'allungamento ed inoltre il valore del carico a rottura ( $\sigma^B$ ) è risultato inferiore al valore di carico massimo ( $\sigma^M$ ).

I risultati meccanici evidenziano che un più alto contenuto di PLLA conferisce al materiale finale una maggiore resistenza, come evidenziato dai valori più alti di modulo elastico e sforzo a rottura. Allo stesso tempo però, la quantità di PLLA è inversamente proporzionale all'elasticità e all'allungamento a rottura, proprietà fondamentali per il tipo di applicazione per cui i materiali oggetto della presente tesi sono stati pensati.

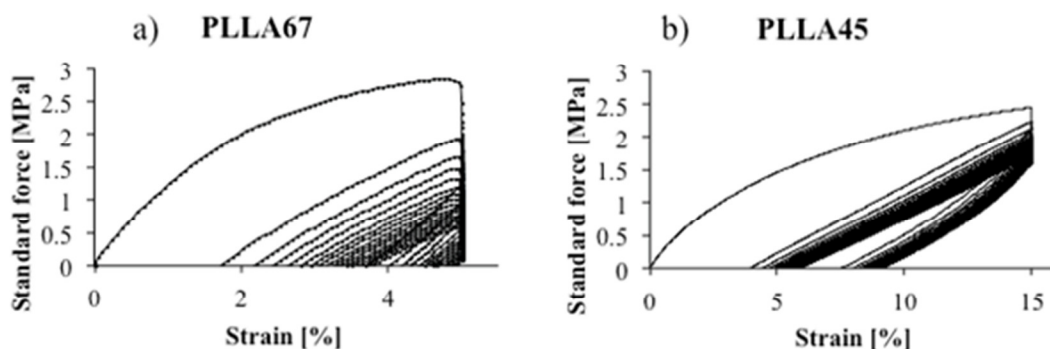
Alla luce di queste considerazioni, risulta molto interessante il copolimero a blocchi PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub>. Quest'ultimo infatti, rappresenta il giusto compromesso tra resistenza, impartita dal 45% in peso del blocco *hard* di PLLA, ed elasticità, conferita dal blocco *soft* P(PS80NS20).

Infine, come atteso, il peso molecolare ha un ruolo fondamentale per le proprietà meccaniche, essendo il copolimero con le migliori proprietà, quello a più alto peso molecolare.

I copolimeri a blocchi PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> e PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> sono stati sottoposti anche a prove meccaniche cicliche.

In particolare, sul PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> sono state effettuate prove cicliche al 5% di allungamento, mentre il PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> è stato sottoposto a test con il 5, 10 e 15% di allungamento, per osservarne il comportamento elastico a diverse percentuali di sollecitazione.

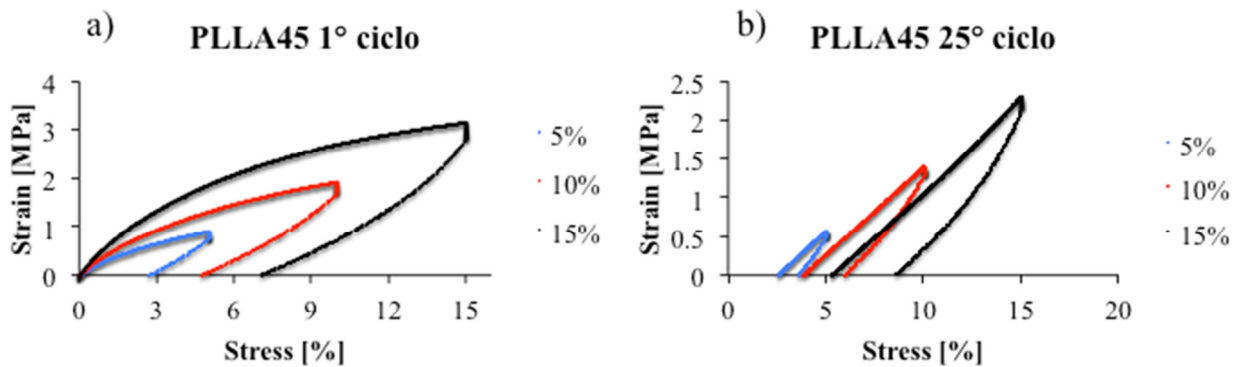
Di seguito vengono riportate le curve registrate.



**Figura 4.6:** Grafico sforzo-deformazione dei copolimeri: a) PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> 25 cicli su allungamento del 5%; b) PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> 25 cicli su allungamento del 15%.

Per il campione PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> il comportamento elastico viene notevolmente influenzato dall'applicazione continua del carico, già dal primo ciclo. Dal 1° al 25° ciclo, su un allungamento percentuale del 5%, perde quasi il 100% della sua elasticità.

Il PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> ha un comportamento molto diverso. Questo campione è stato infatti sottoposto a 25 cicli stress-strain con un allungamento percentuale massimo del 5, 10 e 15%.



**Figura 4.7:** Grafico sforzo-deformazione del copolimero PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> su 5, 10 e 15% di allungamento: a) 1° ciclo; b) 25° ciclo.

Dalle curve si può notare che:

- al 5% di allungamento si ha una perdita di elasticità che va dal 60 al 76%, dal 1° al 25° ciclo;
- al 10% di allungamento si ha una perdita di elasticità dal 50 al 60%, dal 1° al 25° ciclo;
- al 15% di allungamento si ha una perdita di elasticità dal 47 al 60%, dal 1° al 25° ciclo.

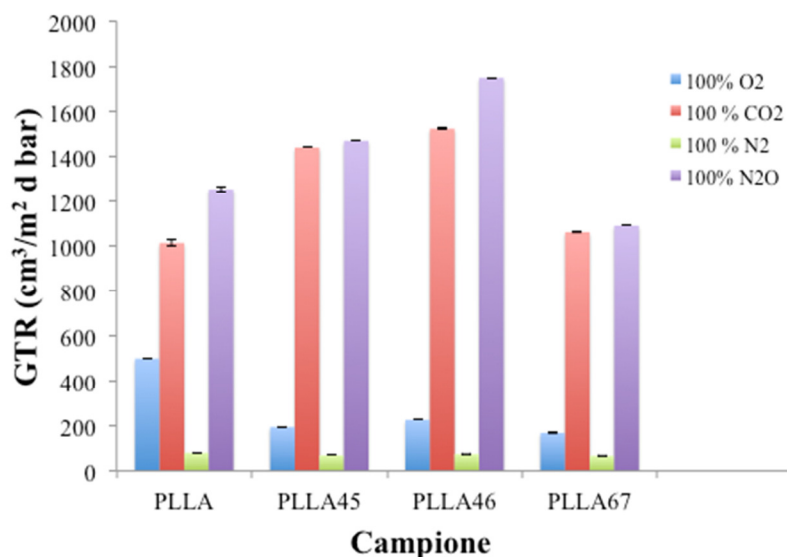
Le prove cicliche confermano il comportamento elastomerico dei copolimeri a blocchi sintetizzati durante l'attività di ricerca della presente Tesi, evidenziando anche come la composizione determini interessanti variazioni di proprietà, ascrivibili in primo luogo alla grado di cristallinità e quindi alla percentuale di acido polilattico.

### 4.3 Proprietà barriera

Al fine di verificare il possibile impiego dei polimeri in oggetto nel campo degli imballaggi alimentari, si è scelto di sottoporre i film ottenuti a prove di permeabilità ai gas. I permeanti più studiati in campo alimentare sono ossigeno e anidride carbonica in quanto la loro capacità di penetrazione nel film polimerico può influenzare sia la qualità che la durata del prodotto.

Dati di permeabilità	PLLA	PLLA45	PLLA46	PLLA67
<u>O<sub>2</sub></u>				
GTR	98±1	195±0,5	227±0,5	168±1
S	--	--	--	--
D	--	--	--	--
t <sub>L</sub>	--	--	--	--
R	--	--	--	--
Steady state				
<u>CO<sub>2</sub></u>				
GTR	240±1	1440±0	1523 ±5	1061±0,5
S	2,0 E <sup>+00</sup> ±0,0	1,0 E <sup>+00</sup> ±0,3	1,2 E <sup>+00</sup> ±0.1	6,4 E <sup>-01</sup> ±0.1
D	1,7 E <sup>-09</sup> ±1.2 E <sup>-11</sup>	2,0 E <sup>-08</sup> ±2.5 E <sup>-09</sup>	1,5 E <sup>-08</sup> ±1,7 E <sup>-09</sup>	1,9 E <sup>-08</sup> ±2,4 E <sup>-09</sup>
t <sub>L</sub>	15095±98	1499±194	1186±141	844±110
R	0,2	1	1	0,7
Steady state	1380	350	300	280
<u>N<sub>2</sub></u>				
GTR	39±1	70±0	74±0	67±0
S	--	--	--	--
D	--	--	--	--
t <sub>L</sub>	--	--	--	--
R	0,03	0,05	0,06	0,05
Steady State	950	1010	150	100
<u>N<sub>2</sub>O</u>				
GTR	251±0,5	1470±0	1752±2	1090±0
S	1,8 E <sup>+00</sup> ±0.0	8,1 E <sup>-01</sup> ±0.1	--	1,5E <sup>+00</sup> ±0.0
D	2,1 E <sup>-09</sup> ±3.6 E <sup>-09</sup>	2,9 E <sup>-08</sup> ±4,3 E <sup>-09</sup>	--	8,4 E <sup>-09</sup> ±3,1E <sup>-10</sup>
t <sub>L</sub>	1060±1155	1060±155	--	1875±71
R	0,04	1,12	--	0,8
Steady State	50	200	--	300
spessori	125±2	134±12	104±7	97±5

Tabella 4.6: Dati di permeabilità.



**Figura 4.8:** Valori di permeabilità a O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O del PLLA e i copolimeri PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub>.

La Figura 4.8 riporta i valori di permeabilità (GTR) all'O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O del PLLA e i copolimeri PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub>. Non è stato possibile effettuare misure di permeabilità sugli altri copolimeri a blocchi, in quanto la loro natura amorfa e il basso valore della temperatura di transizione vetrosa impediscono l'ottenimento dei film da sottoporre ad analisi.

I valori di GTR dei copolimeri PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub> non risultano molto diversi da quelli del campione di riferimento PLLA. Da un confronto più dettagliato comunque, si nota che i valori di GTR ai gas test CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O del copolimero PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> sono molto simili al PLLA, mentre risultano maggiori per i copolimeri PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> e PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub>. Per quanto riguarda invece il gas test O<sub>2</sub>, i valori di GTR sono nettamente inferiori per tutti e tre i copolimeri a blocchi in esame. Questo è sicuramente un aspetto positivo per materiali pensati per il confezionamento alimentare sotto atmosfera modificata (MAP). In genere l'ossigeno dà luogo a fenomeni d'ossidazione, con conseguente deperimento delle caratteristiche chimico-fisiche e organolettiche dell'alimento confezionato. Mantenere un valore basso di GTR significa ostacolare il processo di permeazione di tale gas attraverso la membrana polimerica.

Le proprietà barriera nei confronti del gas test N<sub>2</sub> risultano invece molto simili, per tutti i campioni, mantenendosi sempre ad un valore più basso rispetto ai dati di GTR registrati con O<sub>2</sub>, così come previsto dai dati di letteratura.

I dati di GTR registrati sono in ottimo accordo con i dati termici: ad una maggiore percentuale di fase cristallina corrisponde un minor valore di permeabilità ai gas, qualunque sia il gas test utilizzato.

Rispetto al campione di riferimento PLLA, l'incremento di mobilità delle catene polimeriche ha comportato un incremento di GTR. Al diminuire del contenuto di PLLA nei copolimeri, il materiale risulta essere meno rigido e quindi le catene polimeriche ostacolano in minor misura il passaggio delle molecole di gas e i valori di GTR registrati sono più bassi. Il fatto che i valori non aumentano in maniera proporzionale può essere correlato ai diversi pesi molecolari dei campioni in esame. Il PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub> mostra un valore di permeabilità maggiore del PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> a causa di una notevole differenza di pesi molecolari ( $M_n=15000$  e  $M_n=41000$ , rispettivamente).

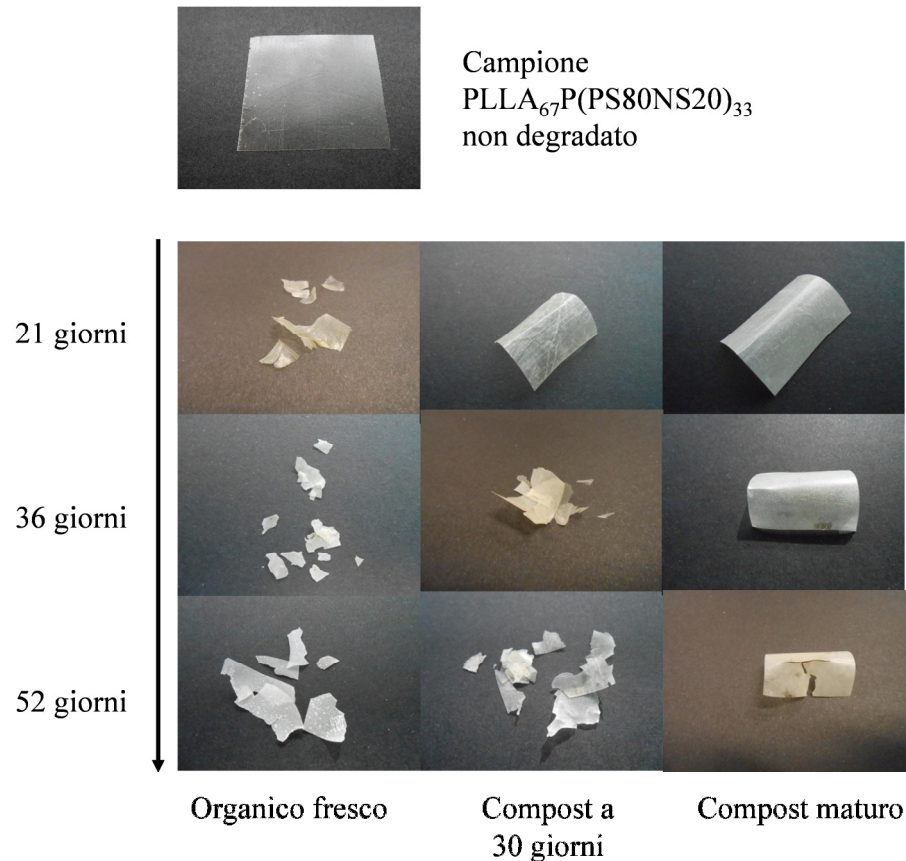
La velocità del processo di permeazione R, riportata in Tabella 4.6, mette in evidenza come rispetto al PLLA i gas test impiegano molto più tempo a permeare attraverso il film polimerico, evidenziando un cammino più tortuoso attraverso il materiale. Il valore di Steady State risulta quindi maggior mettendo in evidenza la necessità di un tempo più lungo per raggiungere un valore costante di GTR. I parametri di Solubilità (S), Diffusione (D) e time lag ( $t_L$ ) sono stati registrati solo per i gas test CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>O. I risultati sono in ottimo accordo con il comportamento riportato in letteratura: all'aumentare del valore di GTR diminuisce il valore di S (minore solubilità del gas nel materiale), aumenta il valore di D (maggior velocità di diffusione del gas nel materiale), diminuisce il  $t_L$  (tempo per raggiungere lo stato stazionario).

#### ***4.4 Prove di degradazione in compost***

Visto l'interesse per lo sviluppo di nuovi materiali biodegradabili, da utilizzare nel campo degli imballaggi alimentari, si è scelto di effettuare una valutazione preliminare della degradabilità dei copolimeri PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub>, mediante prove di compostaggio. L'omopolimero PLLA è stato sottoposto, per confronto, allo stesso trattamento. Il processo di biodegradazione è stato monitorato mediante misure di perdite di peso e di variazione di peso molecolare effettuate dopo 21, 36 e 52 giorni di incubazione.

Tutti i campioni oggetto della presente Tesi risultano significativamente degradati, ad eccezione del PLLA: si considerino, a titolo di esempio le immagini del PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub>, riportate in Figura 4.10. Il film non incubato è caratterizzato da

una superficie liscia e omogenea. Come si può notare, il campione sottoposto a prova di biodegradazione mostra invece già un'estesa frammentazione dopo soli 21 giorni di incubazione in organico fresco. Da un confronto delle immagini del campione nei tre diversi compost emerge che, come atteso, l'attività degradativa è decisamente superiore nell'organico fresco, mentre il compost maturo appare essere quello meno attivo. In questo caso, infatti, il campione mostra evidenti segni di degradazione superficiale solo dopo 52 giorni d'incubazione.

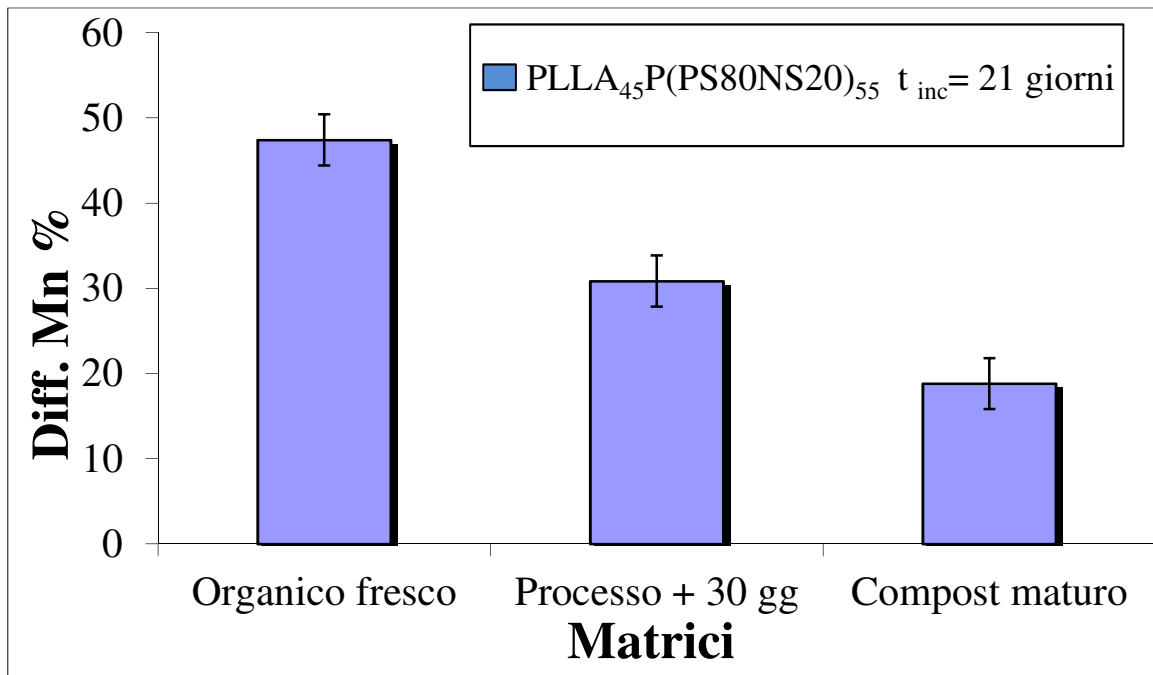


**Figura 4.10:** Immagini relative al sistema PLLA<sub>67</sub>P(PS80NS20)<sub>33</sub> dopo 21, 36 e 52 giorni di compostaggio.

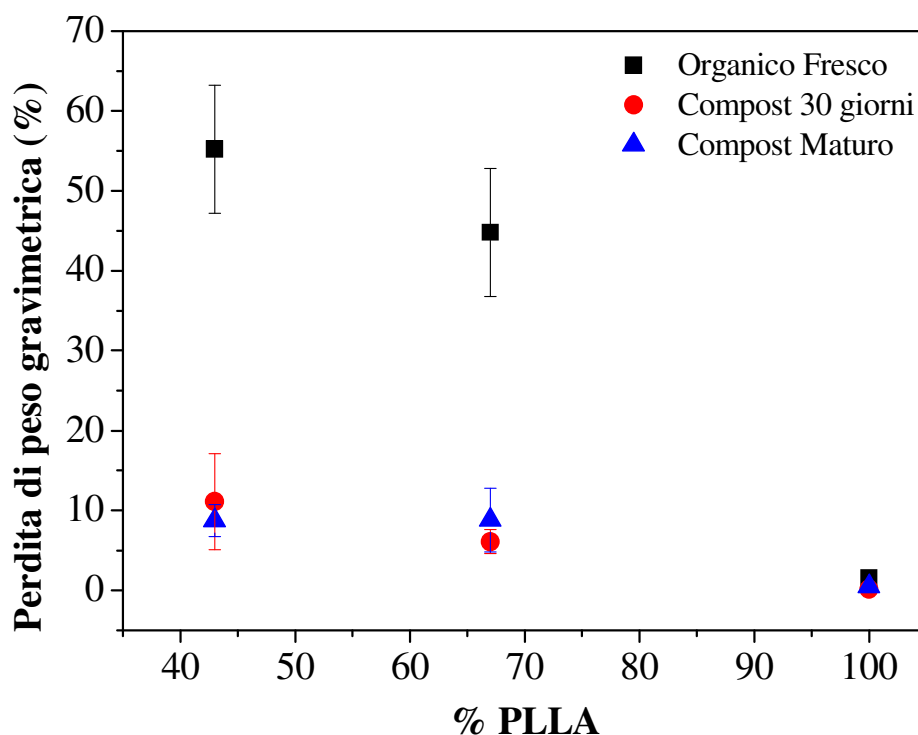
Una conferma di tale trend è stato ottenuto dall'analisi della variazione di peso molecolare dei campioni incubati nei tre diversi tipi di compost: a titolo di esempio nella Figura 4.9 sono mostrati i dati relativi al copolimero PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub>. Il campione incubato nell'organico fresco in soli 21 giorni d'incubazione ha una peso molecolare pressoché dimezzato rispetto al polimero tal quale, a conferma di significativo attacco microbico del polimero. Il copolimero PLLA<sub>46</sub>P(PS80NS20)<sub>54</sub> di analoga composizione, ma con peso molecolare inferiore mostra un comportamento del tutto analogo: da ciò si



evince che nel range dei pesi molecolari ottenuti non si sono osservati significativi effetti del peso molecolare del polimero sulla velocità di biodegradazione.



**Figura 4.10:** Variazione % di  $M_n$  del copolimero PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> dopo 21 di incubazione nei tre diversi compost.

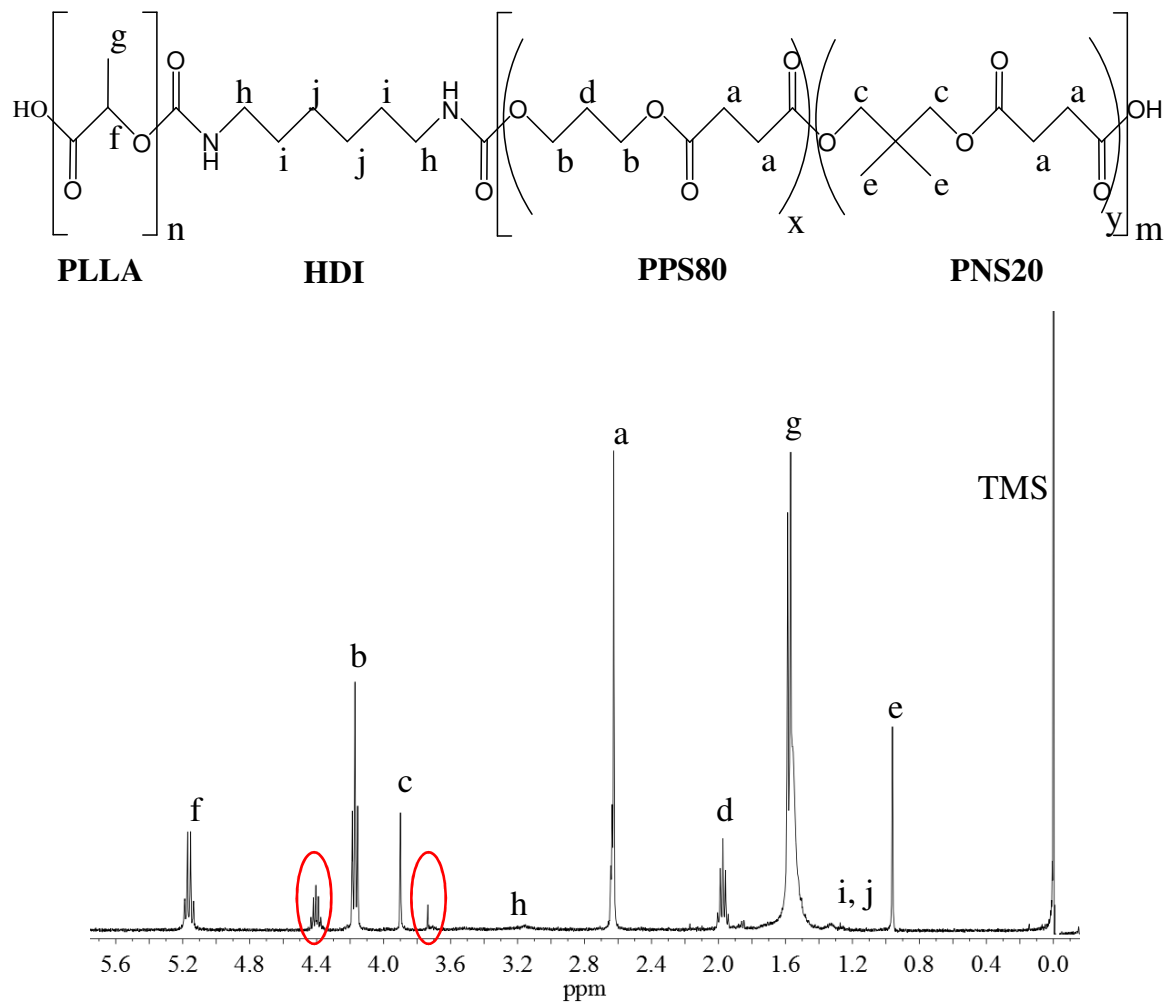


**Figura 4.11:** Perdita di peso gravimetrica percentuale in funzione della quantità di PLLA per le diverse matrici dopo 21 giorni d'incubazione.

In Figura 4.11 sono riportate le perdite di peso gravimetriche in funzione della composizione del copolimero relativamente ai tre diversi compost: questo grafico conferma che nell'organico fresco la degradazione è decisamente maggiore rispetto sia al compost 30 giorni che al compost maturo. Questi ultimi hanno un comportamento pressoché analogo. E' altresì interessante notare come la velocità di biodegradazione sia significativamente influenzata dalla composizione del copolimero, diminuendo significativamente all'aumentare del contenuto di blocco *hard* PLLA. Tale andamento si può spiegare sulla base del diverso grado di cristallinità dei campioni in esame:  $X_C$  aumenta all'aumentare del contenuto di PLLA presente e, come noto da letteratura, la velocità di biodegradazione è inversamente proporzionale al grado di cristallinità. Gli enzimi secreti dai microrganismi attaccano di preferenze le zone amorfe del materiale che risultano più accessibili.

Per far luce sul meccanismo di biodegradazione, i campioni parzialmente biodegradati sono stati sottoposti a spettroscopia NMR al protone. A titolo di esempio in Figura 4.12 è riportato lo spettro del campione PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> incubato per 36 giorni in compost fresco. Si osserva a  $\delta = 4.40$  e  $3.75$  ppm la comparsa di picchi relativi a gruppi

terminali del blocco centrale *soft*. Ciò indica che il blocco centrale viene degradato di preferenza. A conferma di ciò lo sbilanciamento della composizione del copolimero che si arricchisce in PLLA (il contenuto di PLLA cresce da 45% in peso del campione non incubato a 52% in peso del campione parzialmente degradato in organico fresco dopo 52 giorni d'incubazione). Il risultato si può spiegare sulla base della natura amorfa del blocco centrale.



**Figura 4.12:** Spettro <sup>1</sup>H-NMR del PLLA<sub>45</sub>P(PS80NS20)<sub>55</sub> dopo 36 giorni di incubazione in Organico Fresco.

# **CAPITOLO 5:**

## *CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE*

Nell'ottica di uno sviluppo ecosostenibile, la progettazione e la realizzazione di imballaggi alimentari devono necessariamente tener conto del destino del materiale al termine della sua vita utile. Negli ultimi anni, infatti, il considerevole incremento dei volumi dei rifiuti plastici e le difficoltà legate al loro smaltimento e riciclo hanno rappresentato le forze motrici per l'individuazione di soluzioni concrete ai problemi connessi alla gestione di tali scarti. Tra queste, l'impiego di biopolimeri rappresenta una delle sfide più innovative e competitive.

In tale contesto si è inserito il lavoro di ricerca svolto nella presente Tesi che, avendo come scopo principale la sintesi di nuovi poliesteri alifatici biodegradabili per impieghi nel packaging alimentare, ha portato a notevoli risultati applicativi.

Innanzitutto, la metodologia di sintesi scelta, che non prevedendo l'uso di solventi, è essa stessa ecosostenibile ed ha permesso l'ottenimento di un'ampia gamma di materiali differenti con proprietà modulabili in base al tipo di applicazione prevista, semplicemente variando il rapporto blocco *hard* e blocco *soft*.

Inoltre, in accordo con gli obiettivi prefissati, i risultati evidenziano che l'introduzione di unità altamente flessibili lungo la catena polimerica del PLLA e la variazione del rapporto blocco *hard*-blocco *soft* di tali copoliesteri hanno avuto notevole influenza sulle proprietà meccaniche e barriera, nonché sulla velocità di biodegradazione in compost dei polimeri sintetizzati. Infatti, l'inserimento di del blocco centrale *soft* secondo un'architettura molecolare controllata si è dimostrata una strategia vincente per regolare il modulo elastico dei polimeri sintetizzati, rendendoli adatti sia per la produzione di imballaggi rigidi (e.g. vaschette) che flessibili (e.g. film, buste), e per aumentare la cinetica dei processi di degradazione in compost.

Anche per quanto riguarda le proprietà barriera, è stato possibile ottenere film con grado di permeabilità ai differenti gas testati variabile, in modo da garantire la migliore prestazione per l'applicazione desiderata (e.g. permeabilità bilanciata per il confezionamento di frutta e verdura fresche). I copolimeri sintetizzati PLLA<sub>n</sub>P(PS80NS20)<sub>m</sub> mostrano proprietà barriera comparabili o addirittura migliori (O<sub>2</sub>)

rispetto a quelli dell'acido polilattico, ben noto poliestere alifatico impiegato nel packaging biodegradabile.

La strategia adottata nella presente Tesi ha, dunque, consentito di superare i limiti legati alla fragilità ed eccessiva rigidità del PLLA, ottenendo materiali dotati di proprietà meccaniche e barriera competitive.

In conclusione, le proprietà dei copolimeri in oggetto risultano estremamente interessanti in vista di possibili applicazioni nel campo alimentare anche se tali risultati, seppur incoraggianti, rappresentano solo un punto di partenza verso una reale applicazione dei poliesteri qui descritti; rimane ancora da verificare la fattibilità tecnico-economica del trasferimento del processo di sintesi su scala industriale e si rendono necessari studi più approfonditi, soprattutto per quanto riguarda il processo di compostaggio e l'impatto che imballaggi realizzati a partire dai copolimeri oggetto della presente Tesi possono avere sulla qualità e conservazione degli alimenti.

# Bibliografia:

[1] Martuscelli E.; “*La storia dei polimeri: l'ipotesi macromolecolare di Staudinger*”, La Chimica e l'Industria, **1996**, 78: 735.

[2] PlasticsEurope; “*Plastics – the Facts*”, **2012**.

[3] PlasticsEurope; “*Plastics – the Facts*”, **2013**.

[4] Flamel N.; “*I biopolimeri: Compostabili, bioassorbibili o biodegradabili?*”, Plastics, **2007**, ottobre: 32-35.

[5] Scott G.; “*Green polymers*”, Polymer Degradation and Stability, **2000**; 68: 1.

[6] Thompson R.C., Moore C.J., vom Saal F.S., Swan S.H.; “*Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends*”, Philosophical Transactions of the Royal Society B, **2009**, 364: 2153.

[7] Grima S., Bellon-Maurel V., Feuilloley P., Silvestre F.; “*Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations*”, Journal of Polymers and the Environment, **2002**, 8, 4: 183.

[8] Perdoncin S.; “*I biopolimeri nel confezionamento alimentare: stato dell'arte e prospettive dell'acido polilattico*”, Tesi di laurea, Università degli studi di Padova, **2008**.

[9] Petersen, K. Nielsen, P.V. Bertelsen, G. Lawther, M Olsen, M.B. Nilsson, N.H. and Mortensen, G. (**1999**) “*Potential of biobased materials for food packaging. Trends in food science & technology*”, 10: 52-68.

[10] (M. Valera in “*Chimica e l'industria*”, Giugno **2011**.

[11] M.Dalla Rosa, P. Roccoli, **2007**.

- [12] Luckachan G.E., Pillai C.K.S.; “*Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives*”, *Journal of Polymer Environmental*, **2011**, 19: 637.
- [13] Von Pogrell H.; “*Rolling out bioplastics in Europe*”, **2011**.
- [14] Barker M., Safford R.; “*Industrial uses for crops: markets for bioplastics. Project report*”, Home Grown Cereals Authority (HGCA), **2009**.
- [15] Carus M., Piotrowski S.; “*Land use for bioplastics*”, *Bioplastics Magazine*, **2010**; 4: 46-49.
- [16] European bioplastics; “*Bioplastics, facts and figures*”, **2013** (<http://en.europeanbioplastics.org>).
- [17] Scheirs J.; “*Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*”, John Wiley & Sons, **1997**.
- [18] Edlund, U., Albertsson, A. C.; “*Polyesters based on diacid monomers*”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2003**, 55: 585-609.
- [19] Luckachan G.E., Pillai C.K.S.; “*Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives*”, *Journal of Polymer Environmental*, **2011**, 19: 637.
- [20] Calvin Woodings, “*Nuovi sviluppi nei nontessuti biodegradabili*” Calvin Woodings Consulting, UK, **2001**.
- [21] Fambri, & Migliaresi, **2010**.
- [22] Woodings C.; “*NF New Fibres*”, 2001 ([www.technica.net/NF](http://www.technica.net/NF)).
- [23] Bruice, P.Y. **2011**. *Organic Chemistry*. Glenview, IL: Prentice Hall.
- [24] Okada M.; “*Chemical syntheses of biodegradable polymers*”, *Progress in Polymer Science*, **2002**, 27: 87.

- [25] Auras R., Harte B., Selke S., “*An overview of polylactides as packaging materials*”, *Macromol. Biosci.*, 4, 835–864, **2004**.
- [26] Mehta R., Kumar V., Bhunia H., Upahyay S. N., “*Synthesis of polylactic acid: A review*”, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 45, **2005**, 325–349.
- [27] Sodergard A., Stolt M., “*Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*”, *Prog. Polym. Sci.*, 27, **2002**, 1123–1163.
- [28] Stridsberg K.M., Ryner M., Albertsson A.C., “*Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture*”, *Adv. Polym. Sci.*, 157, **2001**, 41-65.
- [29] Carothers H., Dorough G.L., Van Natta F.J., “*The reversible polymerization of six membered cyclic esters*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 761-772, **1932**.
- [30] Garlotta D., “*A literature review of polylactic acid*”, *J. Polym. Environ.*, 9 (2), 63–84, **2002**.
- [31] Luckachan G.E., Pillai C.K.S.; “*Biodegradable polymers – A review on recent trends and emerging perspectives*”, *Journal of Polymer Environmental*, **2011**, 19: 637.
- [32] Bourissou D., Martin-Vaca B., Dumitrescu A., Graullier M., Lacombe F., “*Controlled Cationic Polymerization of Lactide*”, *Macromolecules*, 38, 9993–9998, **2005**.
- [33] Garlotta D., “*A literature review of polylactic acid*”, *J. Polym. Environ.*, 9 (2), 63–84, **2002**.
- [34] du Boullay OT, Marchal E, Martin-Vaca B, Cossio FP, Bourissou D, *J Am Chem Soc.*, 128:16442–16443, **2006**.



- [35] Kricheldorf H.R., “*syntheses of Biodegradable and Biocompatible Polymers by Means of Bismuth Catalysts*”, Chem. Rev., 109, 5579–5594, **2009**.
- [36] Du Y.J., Lemstra P.J., Nijenhuis A.J., Van Aert H.A.M., Bastiaansen C., “*ABA type copolymers of lactide with polyethylene glycol. Kinetic, mechanistic and model studies*”, Macromolecules, 287, **1995**, 2124-2132.
- [37] Kadokawa J, Kobayashi S, “*Curr Opin Chem Biol*”, 14, 145–153, **2010**.
- [38] William D. Callister, “*Material Science and Engineering: An Introduction*”, **1999**.
- [39] Tesi di dottorato di Soccio Michelina, Sintesi, “*Caratterizzazione e correlazioni proprietà- struttura di poliesteri innovative per usi speciali*”, **2008**.
- [40] Professore Piero Sozzoni, “*Chimica dei materiali II*”, Università Milano-Bicocca. Dipartimento di Scienza dei Materiali, **2006**.
- [41] G. Carotenuto, M. Giordano, L. Nicolais, “*Materiali compositi a matrice polimerica*”, Università di Napoli, **2007**.
- [42] Neeraj Kumar, Majeti N.V. Ravikumar, A.J. Domb, “*Drug Delivery*”, 53, 23-44 **2001**.
- [43] L.A.Utracki, J. *Rheology*, **1991**, 35, 1615-1637
- [44] Luciano Piergiovanni, Sara Limbo, “*Food packaging: Materiali, tecnologie e soluzioni*”, **2010**, 8, 213.
- [45] Sweileh B.; “*Reazioni di Scambio in Sistemi Polimerici*”, Tesi di dottorato, Università degli studi di Bologna **1995**.
- [46] Baker W. E., Scott C. E., Hu G.; “*Reactive polymer blending*”, Hanser Gardner Publications, **2001**.

- [47] Fakirov S., Bhattacharyya D, “*Handbook of engineering biopolymers-Homopolymers, blends and composites*”, Hanser Verlag, 6, **2007**.
- [48] Varma I.K., Albertsson A.C., Rajkhowa R., Srivastava R.K.; “*Enzyme catalyzed synthesis of polyesters*”, Progress in Polymer Science, **2005**, 30: 949.
- [49] P. W. Morgan, *Condensation “Polymers by Interfacial and Solution Methods”*, New York, 1965; B. Parkyn, F. Lamb, B. V. Clifton, “*Polyesters*”, Londra, 1967; F. Sanders, “*Polyesters*”, New York, **1984**.
- [50] Legambiente, Agosto **2010**.
- [51] Lucas N., Bienaime C., Belloy C., Queneudec M., Silvestre F., Nava-Saucedo J.E.; “*Polymer biodegradation: mechanisms and estimation techniques*”, Chemosphere, **2008**, 73: 429.
- [52] Von Burkersroda F., Schedl L., Göpferich A.; “*Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion*”, Biomaterials, **2002**, 23: 4221.
- [53] Li S.; “*Degradation of biodegradable aliphatic polyesters*” Scaffolding in Tissue Engineering, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Ch. 23, **2006**.
- [54] Mochizuki M., Hiramami M.; “*Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters*”, Polymers for Advanced Technologies, **1997**, 8: 203.
- [55] Costa S. A., Azevedo H. S., Reis R. L.; “*Enzyme Immobilization in Biodegradable Polymers for Biomedical Applications*”, Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine; CRC Press, Ch. 12, **2004**.
- [56] Rizzarelli P.; “*Biodegradabilità di poliesteri sintetici*”, Tesi di dottorato, Università degli studi di Catania, **2000**.
- [57] Dati Arpa, **2002**.

- [58] Rudnik E.; “*Compostable Polymer Materials*”, Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [59] Tuominen J., Kylma J., Kapanen A., Venelampi O., Itavaara M., Seppa J.; “*Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact*”, *Biomacromolecules*, **2002**, 3: 445-455.
- [60] CIC – Consorzio Italiano Compostatori, **2008**.
- [61] Apo Conerpo – Fresh point magazine, Marzo **2010**.
- [62] Siracusa V., Blanco I., Romani S., Tylewicz U., Rocculi P., Dalla Rosa M.; “*Poly(lactic acid)- Modified Films for Food Packaging Application: Physical, Mechanical, and Barrier Behaviour*”, *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, Vol. 125, E390.
- [63] Conn R.E., Kolstad J.J., Borzelleca J.F., Dixler D.S., Filer Jr. L.J., LaDu Jr. B.N., et al.; “*Safety assessment of polylactide (PLA) for use as food-contact polymer*”, *Food and Chemical Toxicology*, **1995**, 33(4): 273.
- [64] Liu Z.; “*Edible films and coatings from starches*”, *Innovations in food packaging*, Elsevier, Amsterdam, pp 318, **2005**.
- [65] “*Crystallization and thermal characterization of biodegradable tri-block copolymers and poly(ester-urethane)s based on PCL and PLLA*” di Ivan Navarro-Baena , José M. Kenny, Laura Peponi. *Polymer Degradation and Stability* 108 **2014** 140 e 150.
- [66] “*Synthesis of PLLA-b-PCL-b-PLLA linear tri-block copolymers and their corresponding poly (ester-urethane)s: effect of the molecular weight on their crystallisation and mechanical properties*” di Ivan Navarro-Baena, Angel Marcos-Fernández, Alberto Fernández-Torres, José M. Kennyab and Laura Peponi. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 8510
- [67] Proplast, **2012**.

- [68] Okada, M. “*Chemical synthesis of biodegradable polymers. Progr. Polym.*” *Sci.* **2002**, 27, 87-133.
- [69] Lofgren, A.; Albertsson, A.C.; Dubois, P.; Herome, R. “*Recent advances in ring opening polymerization of lactones and related compounds. J. Macromol*”. *Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 35, 379-418.
- [70] Briassoulis, D. “*An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films*”. *J. Poly. Environ.* **2004**, 12, 65-81.
- [71] Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. “*An overview of polylactides as packaging materials. Macromol. Biosci.*” **2004**, 4, 835-864.
- [72] Petersen, K.; Nielsen, P.V.; Bertelsen, G.; Lawther, M.; Olsen, M.B.; Nilsson, N.H.; Mortensen, G. “*Potential of biobased materials for food packaging. Trends Food Sci. Technol.*” **1999**, 10, 52-68.
- [73] Sinclair, R.G. “*The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic.*” *J. Macromol. Sci. A* **1996**, 33, 585-597.
- [74] Chiellini, E.; Chiellini, F.; Cinelli, P.; Ilieva, V. “*Bio-based polymeric materials for agriculture applications.*” In “*Biodegradable polymers and plastics*”; Chiellini, E., Solaro, R., Eds.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, USA, **2003**; pp. 185-220.
- [75] Mazollier, C.; Taullet, A. Paillages et ficelles biodégradables : “*une alternative pour le maraîchage bio.*” *Alter. Agric.* **2003**, 59, 10-13.
- [76] Chandra, R.; Rustgi, R. O. “*Biodegradable polymers.*” *Progr. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1273-1335.

[77] Asrar, Gruys, K.J. Biodegradable polymers (Biopol). In “*Biopolymers, vol 4. Polyesters III. Application and commercial products*”; Doi, Y., Steinbüchel, A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2002**; pp. 53-81.

[78] Lammers, P.; Kromer, K. “*Competitive natural fiber used in composite materials for automotive parts.*” In “*Proceeding of 2002 Annual International Meeting, ASAE Paper*”, Chicago, USA, 2002; ASABE: St. Joseph, Michigan, USA, **2002**; No. 026167.

[79] Agullo, E.; Rodriguez, M.S.; Ramos, V.; Albertengo, L. “*Present and future role of chitin and chitosan in food.*” *Macromol. Biosci.* **2003**, 3, 521-530.

[80] “*Poly-ε-caprolactone and its copolymers.*” M. Chasin, R. Langer (Eds.), *Biodegradable polymers as drug delivery systems*, Marcel Dekker, NY, USA **1990**, pp. 71–120.

[81] “*A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites.*” Yi-Lin Chung, Johan V. Olsson, Russell Jingxian Li, Curtis W. Frank, Robert M. Waymouth, Sarah L. Billington, and Elizabeth S. Sattely. Department of Civil and Environmental Engineering, Stanford University, Stanford, California 94305, United States. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2013**, 1 (10), pp 1231–1238.

[82] “*Enantiomeric PLA–PEG block copolymers and their stereocomplex micelles used as rifampin delivery.*” Li Chen, Zhigang Xie, Junli Hu, Xuesi Chen, Xiabin Jing. *Journal of Nanoparticle Research* October **2007**, Volume 9, Issue 5, pp 777-785

[83] “*PLA Biopolymers: New Copolymers, Expandable Beads, Engineering Alloys and More.*” By Jan H. Schut. From: *Plastics Technology*; Issue: November **2008**.

[84] “*Sustainable Block Copolymer-based Thermoplastic Elastomers.*” Jihoon Shin, Young-Wun, Kim, and Geon-Joong Kim. *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 25, No. 2, April **2014**, 121-133.

[85] “*Resilient Bioresorbable Copolymers Based on Trimethylene Carbonate, L-Lactide, and 1,5-Dioxepan-2-one.*” Natalia Andronova and Ann-Christine Albertsson, Department of Fibre and Polymer Technology, School of Chemistry Science and Engineering, Royal Institute of Technology, 100 44 Stockholm, Sweden. *Biomacromolecules* **2006**, 7, 1489-1495.

# Ringraziamenti:

La realizzazione di questa tesi è stata frutto di un duro, intenso e impegnativo periodo di tirocinio che mi ha permesso di arricchire le mie conoscenze in questo settore.

Questo elaborato finale non è stato opera di una sola persona, ma di un gruppo molto unito di persone. E' pertanto doveroso ringraziare le persone che mi hanno aiutato a raggiungere questo importante traguardo.

Innanzitutto devo ringraziare i miei genitori Giovanna e Pietro per avermi sostenuto anche in quest'ulteriore percorso universitario fornendomi sempre il loro aiuto ogniqualvolta ne avessi bisogno. E' stato un percorso che mi ha regalato tante soddisfazioni e tante conoscenze, ma è solo il primo passo per continuare ad accrescere le mie capacità e il mio sapere in questo campo.

Ringrazio la mia fidanzata Cristina per avermi dato supporto morale in questi due anni universitari e anche per avermi dato la carica emotiva per questo ultimo sforzo.

Ringrazio la mia relatrice di tesi, la prof.ssa Elisabetta Salatelli, per avermi dato la possibilità di svolgere il periodo di tirocinio al D.I.C.A.M. di Bologna; luogo che mi ha permesso di aumentare la mia conoscenza sul tema delle materie plastiche da fonti alternative al petrolio, sull'utilizzo in prima persona di strumenti per le analisi chimiche e per avermi fatto conoscere nuove persone da cui ho appreso molto.

Oltre a ringraziare, devo ritenermi fortunato ad avere avuto come correlatrici la prof.ssa Nadia Lotti e dott.ssa Michelina Soccio, due persone sempre disponibili a tendere la mano in ogni occasione per aiutare il prossimo. Le ringrazio per avermi ospitato negli spazi del D.I.C.A.M., per avermi fornito temporaneamente parte di uno studio e di un PC durante questo periodo di tesi. Le ringrazio inoltre per essermi state accanto in tutti questi mesi e per avermi aiutato nel portare a termine questo mio percorso di tesi arricchendomi di nuove nozioni e consolidando quelle già acquisite.

Ringrazio la prof.ssa Valentina Siracusa per avermi aiutato nello svolgimento delle misure di permeabilità ai gas, nelle misure meccaniche sui miei film polimerici, all'elaborazione dei dati e anche per essersi resa disponibile per spiegarmi il funzionamento di alcuni macchinari utilizzati anche a livello industriale.

Ringrazio il prof. Massimo Gazzano per avermi aiutato nelle prove dei raggi X, per essersi reso disponibile per illustrarmi il funzionamento dello strumento necessario per le analisi sui film e anche per l'aiuto nell'elaborazione dei dati ottenuti dalle prove.

Ringrazio la dottoranda Laura Genovese per avermi aiutato all'inizio a prendere confidenza con questo nuovo ambiente e anche per avermi illustrato il progetto di tesi durante i primi periodi di permanenza al D.I.C.A.M.

Ringrazio l'ingegner Francesco Malavolta di Hera per la sua disponibilità nel aver fornito le matrici per le degradazioni dei film e per i suoi preziosi suggerimenti elargiti durante gli ultimi mesi di questo tirocinio.

Infine ringrazio Michela Costa e Martina Fabbri, altruiste e simpaticissime amiche oltre a essere state colleghe in questi mesi e per essere state sempre disponibili quando avevo bisogno d'aiuto. Le ringrazio inoltre anche per avermi insegnato a usare alcuni importanti strumenti di analisi, avermi assistito in laboratorio e per l'analisi dei dati di alcune prove e infine per avermi dato sostegno morale nelle ultime settimane di tirocinio. Anche se sarà difficile, spero nella mia carriera di trovare tante altre persone come queste, sempre gentili e disponibili ad aiutarti nel momento del bisogno e di poterle considerare oltre che come colleghi, anche cari amici.

Le cose che ho imparato in questi mesi di sicuro un giorno nel mondo del lavoro mi torneranno utili e per questo rinnovo i miei ringraziamenti più sentiti a tutte le persone che mi sono state accanto e auguro a loro tanta fortuna e felicità per la loro carriera lavorativa.