



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

SCUOLA POLITECNICA

Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile, Ambientale, dei Materiali
Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale e dei Materiali - DICAM
ING-IND/22 - Scienza e tecnologia dei materiali

SVILUPPO DI MATERIALI INNOVATIVI NANOSTRUTTURATI A BASE DI BIOPOLIMERI PER APPLICAZIONI IN IMBALLAGGI

LA DOTTORESSA
Fiorenza Sutera

IL COORDINATORE
Prof.ssa Antonina Pirrotta

IL TUTOR
Prof. Francesco Paolo La Mantia

IL CO-TUTOR
Prof. Roberto Scaffaro

CICLO XXX
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2018

Tesi di Dottorato

**Sviluppo di Materiali Innovativi
Nanostrutturati a Base di Biopolimeri per
Applicazioni in Imballaggi**

Fiorenza Sutera*

Università degli Studi di Palermo

Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali

*e-mail: fiorenza.sutera@unipa.it





Prefazione

La seguente tesi risponde al progetto sperimentale del dottorato di ricerca in Ingegneria dei Materiali, ciclo XXX, riguardante la preparazione di bionanocompositi polimerici. Il lavoro è stato condotto presso il Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Palermo durante il triennio Gennaio 2015-Dicembre 2017. Le attività sono state supervisionate dai professori Francesco Paolo La Mantia e Roberto Scaffaro, professori ordinari presso l'Università di Palermo.

Parte della formazione sperimentale è avvenuta presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria dei Polimeri dell'Università del Minho, sita a Guimarães (Portogallo), nel trimestre Settembre 2016-Dicembre 2016, sotto la supervisione del Prof. José A. Covas.

Ringrazio il Prof. Francesco Paolo La Mantia e il Prof. Roberto Scaffaro per la loro sapiente supervisione del lavoro e per la preziosa formazione professionale trasmessami durante questi tre anni. Inoltre, ringrazio l'intero gruppo di ricerca che mi ha sostenuta in questi anni ed in particolare il Prof. Luigi Botta per il suo insostituibile e costante supporto.

Infine ringrazio il Prof. José A. Covas e il suo gruppo di ricerca per l'accogliente ospitalità presso i loro laboratori.



Sommario

I materiali nanocompositi hanno attirato l'interesse della comunità scientifica e industriale degli ultimi decenni grazie alle proprietà straordinarie che la matrice polimerica acquista semplicemente a seguito dell'incorporazione di una carica nanostrutturata al suo interno. Le nanotecnologie sono così attraenti perché mediante l'aggiunta di solo poche percentuali in peso di una carica nanostrutturata, consentono di utilizzare le classiche tecniche di lavorazione dei polimeri tradizionali e di conseguenza permettono la preparazione di materiali innovativi a costi contenuti. Poiché oltre al potenziamento delle proprietà iniziali i materiali nanostrutturati possono anche acquisirne di nuove, rapidamente il loro uso si è esteso a svariati campi, come quello biomedico, farmaceutico, automobilistico, elettrico, degli imballaggi, solo per citarne alcuni.

I materiali nanocompositi offrono migliorate performance meccaniche, proprietà termiche, proprietà barriera ai gas, all'umidità, alla luce. Inoltre, non solo la semplice incorporazione della carica nanostrutturata ma anche il tipo di lavorazione a cui il nanocomposito è soggetto è determinante sulle proprietà finali macroscopiche del materiale. Ad esempio l'applicazione del flusso elongazionale al fuso polimerico può portare a incrementi delle proprietà meccaniche superiori a quelli ottenuti mediante la semplice incorporazione della nanocarica.

Inoltre, poiché negli anni recenti sono stati rivolti molti sforzi verso lo sviluppo di materiali sostenibili nanostrutturati a base biopolimerica i quali oltre a possedere le proprietà attrattive di alta resistenza e modulo elastico, sufficiente deformabilità, proprietà barriera e ottiche combinano biodegradabilità o compostabilità, l'interesse accademico si è soffermato anche sulla possibilità di riciclare questi materiali bionanocompositi al fine salvaguardare l'eccessivo sfruttamento delle fonti rinnovabili, ridurre il rilevante consumo energetico



richiesto per la produzione dei biopolimeri, e al fine di ridurre l'accumulo di materie plastiche nelle discariche.

Con particolare attenzione al campo degli imballaggi, i materiali nanostrutturati a base biopolimerica sono ottimi candidati per rispondere alle richieste sempre più esigenti dei consumatori che chiedono qualità e sicurezza e dei produttori che mirano ad abbassare sempre più i costi di imballaggio.



Indice

Prefazione	ii
Sommario	iii
Indice	v
Abbreviazioni	viii
1 Introduzione	1
1.1 Panoramica.....	1
1.2 Generalità sui nanocompositi polimerici.....	2
1.3 Le nanocariche	3
1.4 Metodi di preparazione dei nanocompositi	10
1.5 Flusso elongazionale	13
1.6 I biopolimeri negli imballaggi.....	14
1.7 Imballaggi multistrato	17
1.8 Requisiti degli imballaggi	18
1.9 Metodi di fabbricazione degli imballaggi multistrato	19
1.10 Aspetti ambientali e sicurezza.....	23
2 Stato dell'arte e obiettivo del lavoro	25
2.1 Effetto del flusso elongazionale nei nanocompositi polimerici	25
2.2 Riciclo di biopolimeri	27
2.3 Film multistrato a base biopolimerica.....	29
2.4 Obiettivi del lavoro	34
3 Parte sperimentale	36
3.1 Materiali	36
<i>Polimeri</i>	36



<i>Nanocariche</i>	37
3.2 Preparazione dei materiali.....	39
3.2.1 Preparazione dei nanocompositi.....	40
3.2.2 Preparazione dei campioni isotropi	42
3.2.3 Preparazione dei film	42
3.2.4 Preparazione dei fili	44
3.2.5 Rilavorazione	45
3.3 Caratterizzazioni	46
3.3.1 Caratterizzazione reologica.....	46
3.3.2 Analisi morfologica.....	47
3.3.3 Analisi FTIR-ATR	49
3.3.4 Proprietà ottiche	49
3.3.5 Angolo di contatto.....	49
3.3.6 Contenuto di umidità e indice di swelling.....	50
3.3.7 Proprietà meccaniche	50
3.3.8 Calorimetria differenziale a scansione	51
3.3.9 Test di degradazione	52
3.3.10 Viscosità intrinseca	53
4 Risultati e Discussione.....	55
4.1 Studio preliminare investigativo con due biomatrici e due nanocariche argillose 55	
4.1.1 Caratterizzazione reologica.....	55
4.1.2 Caratterizzazione morfologica	58
4.1.3 Caratterizzazione meccanica.....	61
4.2 Effetto del flusso elongazionale e della polarità delle argille organo-modificate Dellite 72T e Dellite CW9 sulla morfologia e sulle proprietà dei nanocompositi a matrice BioFlex 65	
4.2.1 Proprietà in flusso elongazionale non isoterma	66



4.2.2	Proprietà meccaniche	66
4.2.3	Diffrazione a raggi X.....	70
4.2.4	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)	72
4.3	Studio degli effetti del riciclo di nanocompositi PLA/idrotalciti e PLA/ <i>nanoplatelets</i> di grafene	75
4.3.1	Caratterizzazione morfologica	76
4.3.2	Caratterizzazione termica.....	83
4.3.3	Caratterizzazione meccanica.....	85
4.4	Effetti della nanocarica e della matrice	90
4.5	Produzione del film biopolimerico bistrato PLA/MaterBi mediante filmatura in bolla in coestrusione.....	95
4.5.1	Analisi FTIR-ATR	96
4.5.2	Proprietà ottiche	98
4.5.3	Misure di angolo di contatto, indice di <i>swelling</i> e contenuto di umidità.....	100
4.5.4	Proprietà meccaniche	101
4.5.5	Caratterizzazione morfologica	105
4.5.6	Caratterizzazione termica.....	106
4.5.7	Test di degradazione	107
5	Conclusioni	112
6	Prospettive future.....	114
	<i>Ringraziamenti</i>.....	115
	Bibliografia.....	116



Abbreviazioni

AR	Allungamento a rottura
ATR-FTIR	Riflettanza totale attenuata infrarossa a trasformata di Fourier
CNMA	Cinnamaldeide
CNT	Nanotubi di carbonio
CS	Chitosano
CW	Dellite CW9
DR	Rapporto di stiro (<i>draw ratio</i>)
DT	Dellite 72T
E	Modulo di Young o elastico
FT-IR	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier
GnP	<i>Nanoplatelets</i> di grafene
GO	Ossido di grafene
HI	Acido idroiodico
HT	Idrotalcite
MC	Contenuto di umidità (<i>moisture content</i>)
MFR	Indice di fluidità (<i>melt flow rate</i>)
MMT	Montmorillonite
M_v	Peso molecolare viscosimetrico
MWCNTs	Nanotubi di carbonio a parete multipla
OM-HT	Idrotalcite organicamente modificata
PBAT	Polibutilene adipato co-tereftalato
PBAT	Polibutilene adipato-co-tereftalato
PE	Polietilene
PHBV	Poliidrossibutirrato-co-valerato
PLA	Acido polilattico
PSS	Nanocompositi polimero-silicati stratificati
PVP	Polivinilpirrolidone
R0	Riciclo n° 0
R1	Riciclo n° 1
R3	Riciclo n° 3
R5	Riciclo n° 5
rad/s	Radianti al secondo



rpm	Giri al minuto (<i>revolution per minute</i>)
s	Secondi
SEM	Microscopia elettronica a scansione
SI	Indice di swelling
SNC	Nanocristalli di seta
SPS	Proteina di soia
T_{cc}	Temperatura di cristallizzazione a freddo
TEM	Microscopia elettronica a trasmissione
T_f	Temperatura di fusione
T_g	Temperatura di transizione vetrosa
TGA	Analisi termogravimetrica
THF	Tetraidrofurano
TR	Tensione a rottura
U-HT	Idrotalcite non modificata
UV	Ultravioletto
WP	Proteina del siero del latte (<i>whey protein</i>)
wt%	Percentuale in peso
XRD	Diffrazione a raggi X
ΔH_{cc}	Entalpia di cristallizzazione a freddo
ΔH_m	Entalpia di fusione
η	Viscosità
η^*	Viscosità complessa
η_i	Viscosità intrinseca
η_{rel}	Viscosità relativa
η_{sp}	Viscosità specifica
μm	Micron



1 Introduzione

1.1 Panoramica

Le nanotecnologie costituiscono un settore di ricerca relativamente recente che si occupa della preparazione, manipolazione e proprietà dei materiali su scala nanometrica. L'accento sulla necessità di investigare questo campo per dare una svolta al progresso scientifico venne posto per la prima volta nel 1959 dal fisico statunitense Richard Feynman (premio Nobel per la fisica nel 1965), considerato il padre della nanotecnologie, in un discorso passato alla storia come *“There’s plenty of room at the bottom”*. Da quel momento in poi cominciò a svilupparsi l'interesse crescente per questo settore, considerate anche le maggiori possibilità date dalla progettazione di strumentazioni sempre più sofisticate per lo studio dei materiali nanostrutturati. Il fascino delle nanotecnologie risiede nel fatto che nel passaggio dalle dimensioni macrometriche alle dimensioni nanometriche le proprietà chimico-fisiche, ottiche, elettroniche dei materiali, cambiano in modo tale da non esser più proprie né delle sostanze massive né delle molecole o atomi isolati. La differenza più significativa tra le proprietà di un polimero puro e le proprietà dei materiali polimerici nanostrutturati corrispondenti è il marcato effetto della nanocarica sulla matrice polimerica. I nanocompositi mostrano infatti proprietà uniche grazie al peculiare aumento di interfaccia matrice-nanocarica [1–5].

La nanotecnologia è correntemente una delle più promettenti aree di ricerca e sviluppo grazie alle sue ampie applicazioni in svariati settori dell'ingegneria. In particolare, all'interno di questa area, poiché negli ultimi anni la comunità scientifica ed industriale ha rivolto interesse sempre maggiore ai materiali polimerici derivati da fonti rinnovabili e che presentano biodegradabilità o compostabilità [6–12], i biopolimeri sono diventati la matrice privilegiata nella preparazione di nanocompositi polimerici [13–16].

Inoltre, rivolgendo l'attenzione al campo specifico degli imballaggi, l'obiettivo dell'ottenimento di materiali multifunzionali che rispondano sia alle richieste dei



consumatori del prodotto impacchettato sia a quelle dei produttori dell'imballaggio, è stato raggiunto e continua ad essere perseguito non solo mediante l'incorporazione di cariche nanostrutturate ma anche mediante l'accoppiamento di materiali diversi ciascuno contribuente alla struttura finale multistrato al minimo con una delle proprietà desiderate [17,18].

1.2 Generalità sui nanocompositi polimerici

I nanocompositi sono quella classe di materiali costituiti da una o più fasi aventi al minimo una unità costituente con almeno una dimensione dell'ordine del nanometro. Nei nanocompositi si distinguono una matrice, cioè la fase disperdente (normalmente presente in maggiore quantità) e una o più nanocariche [19].

Le nanocariche usualmente incorporate nei materiali polimerici si suddividono in tre differenti tipi sulla base delle loro dimensioni. Quando le nanocariche hanno tutte e tre dimensioni dell'ordine del nanometro, sono chiamate isodimensionali [19] (un esempio è costituito dalle particelle di silice nanometrica). Quando le nanocariche possiedono due dimensioni in scala nanometrica e la terza più estesa (dell'ordine del micron) a formare una struttura di tipo allungato, prendono il nome di nanofibre o nanotubi, secondo il tipo di microstruttura (ricordiamo, tra le più diffuse, le nanofibre di carbonio e i nanotubi di carbonio a parete singola o multipla) [20]. Infine, la terza tipologia di nanocariche ha una sola dimensione, lo spessore, dell'ordine del nanometro mentre le dimensioni trasversali e longitudinali sono dell'ordine del micrometro. Un esempio di queste ultime è rappresentato dai silicati lamellari.

Il grado di miglioramento delle proprietà dei nanocompositi a seguito all'incorporazione della nanocarica dipende da diversi fattori, come le dimensioni, il rapporto d'aspetto e il grado di dispersione delle nanoparticelle, l'orientazione della matrice polimerica e l'eventuale orientazione delle nanoparticelle incorporate. In particolare, a livello nanometrico, le interazioni alle interfacce delle fasi costituenti il materiale, ovvero la forte adesione interfacciale dovuta ai legami chimici o fisici tra matrice e nanocariche, giocano un ruolo cruciale sulle



proprietà meccaniche, termiche, dinamico-meccaniche, reologiche e di processo dei materiali nanocompositi finali [21,22].

La caratteristica di gran lunga più rilevante ed interessante dei materiali nanocompositi polimerici e che li rende oggetto di un sempre maggiore interesse nel mondo industriale è la quantità molto bassa di nanocarica necessaria per ottenere il composito finale: un elevato miglioramento delle proprietà desiderate si ottiene con una percentuale di nanocarica variabile fra l'1% ed il 6% circa, a seconda del tipo di materiali utilizzati, del processo di sintesi e dell'entità dell'incremento di proprietà voluto. In questa maniera a differenza dei materiali compositi polimerici tradizionali (caricati generalmente con una percentuale compresa fra il 20% ed il 40%) a parità di miglioramento delle proprietà, non si riscontrano gli indesiderati effetti collaterali come un aumento di densità, una peggiore finitura superficiale, una minore resistenza all'impatto. Inoltre, i polimeri in cui sono incorporati mantengono la loro lavorabilità con i processi produttivi tradizionali a costi bassi, come l'estrusione o lo stampaggio ad iniezione.

La presenza di queste unità strutturali di dimensioni nanometriche conferisce al materiale proprietà chimico-fisiche notevolmente differenti, a livello macroscopico e strutturale, rispetto alla matrice, ragion per cui la tecnologia dei nanocompositi si presenta particolarmente promettente, e trova attualmente impiego in tantissimi settori, dal packaging a quello biomedico, perché assicura notevoli incrementi prestazionali, a costi relativamente contenuti, e mantiene la stessa semplicità di processo dei polimeri ingegneristici tradizionali [23].

1.3 Le nanocariche

L'incorporazione di materiali nanostrutturati ha lo scopo di migliorare le proprietà della matrice polimerica e/o di conferirne di nuove.

Il rapporto d'aspetto (rapporto lunghezza su diametro), la microstruttura unica, l'elevata area superficiale, rende le nanocariche sfruttabili per lo sviluppo di materiali multifunzionali e ad alta performance. Grazie al marcato miglioramento prodotto delle proprietà della matrice polimerica, tra le nanocariche



principalmente usate per la preparazione di nanocompositi polimerici multifunzionali occupano una posizione rilevante i silicati stratificati (argille sia cationiche sia anioniche) e le nanocariche carboniose.

I silicati stratificati, argille di dimensioni nanometriche, sono materiali molto versatili e hanno trovato applicazioni in molti settori: oltre che in ceramica, esse sono usate nel rivestimento e nel riempimento della carta, come agenti antimuffa e come farmaci; inoltre vengono utilizzate come adsorbenti, scambiatori ionici, catalizzatori o supporti per catalizzatori ed agenti decoloranti. Le argille possono essere classificate in due grandi famiglie: quella delle argille cationiche, molto diffuse in natura, e quella delle anioniche, più rare. Le argille cationiche sono costituite da strati di allumino-silicati carichi negativamente tra i quali sono intercalati cationi mono o bivalenti come Na^+ e Ca^{2+} che bilanciano l'eccesso di carica negativa degli strati mentre le argille di tipo anionico sono costituite da strati di idrossidi metallici carichi positivamente e anioni scambiabili intercalati tra i vari strati.

Le argille cationiche

Tra le cariche nanostrutturate i silicati stratificati occupano una posizione di rilievo grazie alla loro facile reperibilità grazie al fatto che la chimica dell'intercalazione del polimero, in questi materiali, è stata studiata ed approfondita da lungo tempo [41]. È tuttavia da aggiungere che sebbene i nanocompositi rinforzati con i silicati stratificati siano conosciuti e studiati da lungo tempo, essi hanno avuto slancio negli anni recenti. I silicati lamellari più comunemente utilizzati per la preparazione di nanocompositi sono minerali naturali o sintetici appartenenti alla famiglia strutturale dei fillosilicati. Essi sono costituiti da strati sottili, lamelle, legate tra loro da forze di tipo elettrostatico o di Van der Waals. Ciascuna lamella ha lo spessore di circa 1 nm e dimensioni laterali che possono variare da 30 nm a diversi μm .

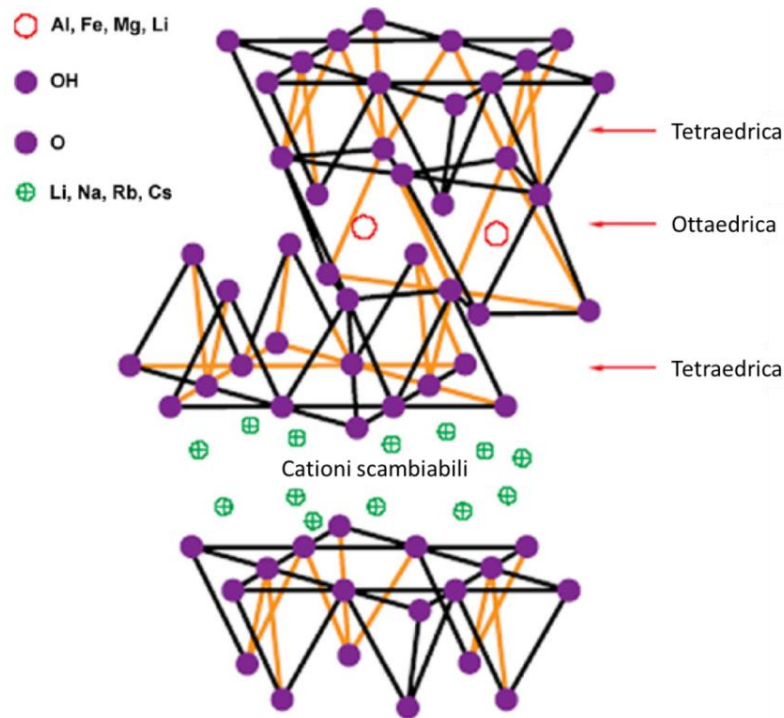


Figura 1. Diagramma schematico della struttura dei silicati stratificati

La struttura cristallina di ciascuna lamella, mostrata in Figura 1, è a sua volta costituita da stratificazioni differenti: strati tetraedrici in cui il silicio è circondato da quattro atomi di ossigeno e strati ottaedrici in cui un metallo (generalmente alluminio o magnesio) è circondato da otto atomi di ossigeno. Nei fillosilicati di struttura 1:1 (ad es. la caolinite), uno strato tetraedrico si fonde con uno strato ottaedrico. Nei fillosilicati 2:1 (come la montmorillonite) il singolo cristallo del silicato è costituito da due tetraedrici di silice separati da uno strato ottaedrico in modo che gli ossigeni posti ai vertici del tetraedro siano condivisi con lo strato ottaedrico. Il numero di ossigeni terminali degli strati di silicati spesso non è sufficiente per completare le coordinazioni ottaedriche, e quindi i vertici rimanenti vengono occupati da ioni aggiuntivi OH. Inoltre, per questi minerali spesso avvengono sostituzioni isomorfe in cui per esempio l'alluminio trivalente viene scambiato con magnesio bivalente, come avviene per la montmorillonite, uno dei fillosilicati più utilizzati per la preparazione di nanocompositi. Risultato di questa sostituzione è che complessivamente il cristallo ha una carica negativa. L'eccesso di carica negativa viene compensato da cationi che non potendosi inserire all'interno del cristallo restano situati sui bordi dello stesso. Questa è la ragione

per cui le lamelle sono tenute insieme da forze d'interazione deboli e facilmente possono essere separate le une dalle altre.

Le idrotalciti

Le idrotalciti (HT) sono minerali che derivano dalla famiglia delle argille anioniche e sono meno note e diffuse in natura delle argille cationiche. L'idrotalcite fu scoperta in Svezia nel 1942. Negli anni sessanta studi portati avanti da Allmann e Taylor resero noto la struttura delle HT, riportata in Figura 2.

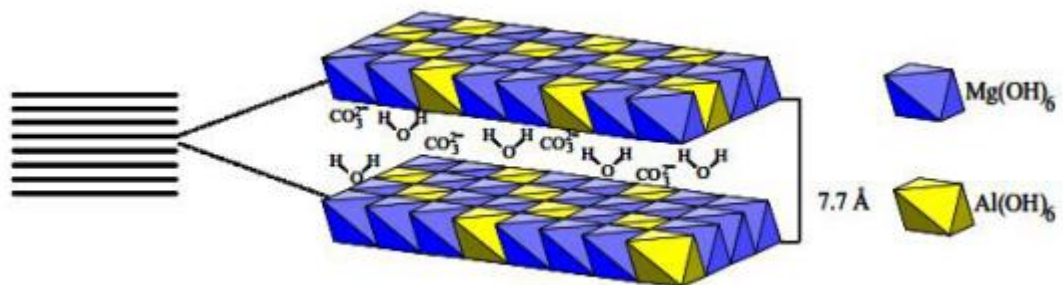


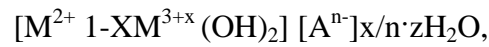
Figura 2. Struttura lamellare dell'idrotalcite.

Tale struttura ricorda intimamente quella della brucite dove i cationi Mg²⁺ sono coordinati ottaedricamente con i gruppi idrossilici. Questi ottaedri condividono un lato adiacente, a formare fogli di strati bidimensionali. Nelle HT parte dei cationi Mg²⁺ sono sostituiti da Al³⁺, e questo comporta una carica positiva degli strati, bilanciata dagli anioni siti nella regione interstrato dove alloggiavano anche molecole d'acqua. Nell'idrotalcite minerale che si trova in natura la struttura consiste di due cationi bivalenti Mg²⁺ e trivalente Al³⁺, compensati dall'anione carbonato. Il grado di sostituzione dello ione trivalente con il divalente è limitato dalle fasi pure al rapporto Mg²⁺ / Al³⁺ = 2.

Esse hanno trovato molte applicazioni pratiche e sono usate principalmente dopo la calcinazione che le attiva in ossidi misti con interessanti proprietà quali [42,43]: (i) alte aree superficiali, (ii) proprietà basiche; (iii) formazione di miscele solide omogenee di ossidi con cristalli di piccole dimensioni, stabili ai trattamenti termici, (iv) effetto memoria che permette la ricostruzione, in condizioni non spinte della struttura originale quando il prodotto del trattamento termico è posto a



contatto con soluzioni acquose di vari anioni. La formula generale di questi composti è:



dove M^{2+} possono essere ad esempio Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , e i cationi trivalenti Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} . A^n è un anione non strutturato (CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}) che compensa le cariche positive e x che rappresenta il rapporto $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ controlla l'evoluzione dei parametri di reticolo ed è normalmente compreso tra 0,2-0,4.

Le argille anioniche tipo idrotalcite possono essere sintetizzate mediante differenti metodi, tra cui i principali sono:

- precipitazione. Per avere la precipitazione contemporanea dei due cationi occorre essere in condizioni di sovra saturazione per entrambi i cationi e tale condizione può essere ottenuta mediante trattamento fisico di concentrazione o mediante trattamento chimico con un aumento del pH;
- sintesi mediante trattamento idrotermale;
- sintesi mediante metodi di scambio.

Per ottenere una idrotalcite bisogna innanzitutto avere un rapporto stechiometrico tra i cationi ben preciso, tale da avere un valore di x compreso tra 0,2 e 0,33 che permetta la formazione della struttura stessa.

Per la preparazione dei nanocompositi caricati con le argille anioniche si usano gli stessi metodi adottati per l'incorporazione delle argille cationiche e valgono le stesse considerazioni fatte nel paragrafo precedente.

Grafene

Il grafene appartiene alla categoria delle nanoparticelle di carbonio nanostrutturato, le quali possono essere distinte in tre categorie sulla base delle loro caratteristiche dimensionali, come illustrato in Figura 3.

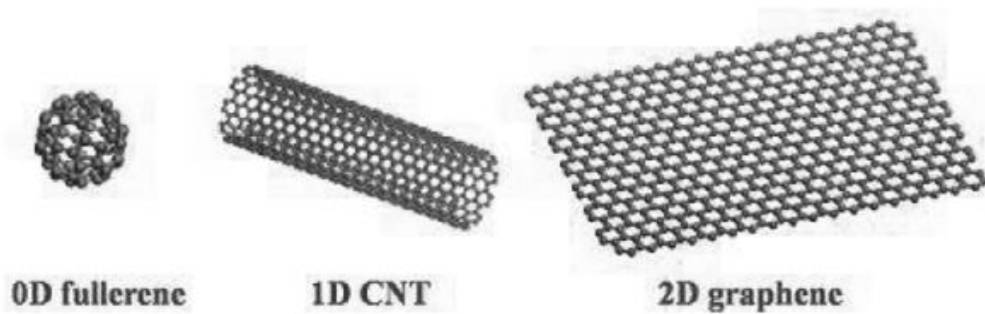


Figura 3. Composti del carbonio nanostrutturato 0D (fullerene), 1D (nanotubi di carbonio) e 2D (grafene).

Alla prima categoria (0D) appartengono i fullereni ed il *carbon black* che, per via della loro simmetria sferica, sono considerati zero-dimensionali [44,45]; alla categoria 1D appartengono i nanotubi di carbonio (CNT), la cui caratteristica peculiare è il loro elevato rapporto lunghezza/diametro [46]; infine, alla categoria 2D appartengono i *nanoplatelets* di grafene (GnP) costituiti rispettivamente da un solo foglio e da pochi fogli di atomi di carbonio.

Il grafene è un materiale relativamente nuovo, isolato nel 2004 da Novoselov et al. [47], e presenta un potenziale estremamente largo [48]. Esso è un singolo strato di grafite, consistente in uno strato monoatomico di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 e organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali; ha conformazione planare e pertanto lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale e può essere considerato la struttura di base di tutti gli altri materiali grafiteici, come il fullerene, i nanotubi di carbonio, e la grafite [49,50]. La sua struttura e le sue proprietà chimico-fisiche fanno sì che trovi applicazioni in aree molto differenti, variando dall'elettronica flessibile al sequenziamento del DNA [46]. Fino ai primi anni del 2000 si riteneva che questo materiale non fosse termodinamicamente stabile a causa della sua tendenza a curvarsi e formare strutture come fullereni e nanotubi. Nel 2004, i fisici Novoselov e Gejm riuscirono a isolare uno strato di grafene tramite la tecnica dello scotch-tape, ovvero tramite esfoliazione meccanica dalla grafite su wafer di silicio attraverso un pezzo di nastro adesivo [46,51–56]. Tale scoperta sul grafene e le sue applicazioni valse ai due ricercatori dell'Università di Manchester il premio Nobel per la fisica nel 2010.



Le proprietà del grafene sono legate alla sua struttura 2D e, data la sua scoperta relativamente recente, una completa caratterizzazione fisica e chimica è tuttora in corso. Una delle caratteristiche più importanti del grafene riguarda le sue proprietà elettroniche poiché esso presenta conducibilità elettrica molto alta. Altra proprietà fondamentale del grafene è la sua resistenza meccanica, infatti grazie al suo modulo elastico a trazione di circa 1 TPa, molto più alto del modulo di resistenza dell'acciaio A36 (pari a 0.4 GPa), è uno dei materiali più resistenti in natura, a fronte di una densità molto bassa (pari a 0.77 mg/m^2). Il grafene è inoltre anche un ottimo conduttore termico, con valore di conducibilità intorno ai $5000 \text{ W/m}^{-1}\text{K}^{-1}$, molto più alta di tutti i valori osservati per altre strutture carboniose, come nanotubi, grafite, o diamante. Le sue interessanti proprietà ne fanno un ottimo candidato come materiale nell'industria dei materiali nanocompositi e per lo sviluppo di nuove applicazioni [57].

Negli anni si sono sviluppati diversi metodi per la produzione del grafene a partire dalla grafite, i quali si possono dividere a seconda del processo chimico o fisico [58]. La struttura cristallina della grafite si presenta come strati sovrapposti di grafene tenuti insieme da legami interpiano di tipo di Van der Waals con energie di circa 2 eV/nm^2 che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm^2 . Questa peculiarità rende possibile l'utilizzo di diverse tecniche per separare i piani. I metodi più utilizzati, in scala laboratoriale ed industriale, per la produzione del grafene a partire dalla grafite sono: (i) esfoliazione meccanica di tipo fisico [58]; (ii) crescita supportata da substrati [59–61] (deposizione chimica da vapore *CVD* e decomposizione termica su substrato), (iii) sintesi chimica [62], (iv) esfoliazione in solvente.

Tra le varie tipologie di grafene, il GnP è un materiale molto studiato in quanto possiede proprietà molto simili a quelle degli altri materiali carboniosi ma è più facilmente ottenibile e più economico [63].

1.4 Metodi di preparazione dei nanocompositi

I materiali nanostrutturati a matrice polimerica possono essere preparati mediante diversi metodi. In questa tesi, ci limiteremo a descrivere i tre maggiormente usati, ovvero quello da fuso, quello in soluzione e la polimerizzazione in situ.

Rivolgendo l'attenzione alla preparazione dei nanocompositi polimero-silicati stratificati (PSS), sia nei metodi che prevedono la fusione del polimero sia nei metodi in soluzione, essa viene realizzata mediante processo di miscelazione delle due fasi, il quale a sua volta promuove i processi di intercalazione o di esfoliazione del polimero, mostrati in Figura 4.

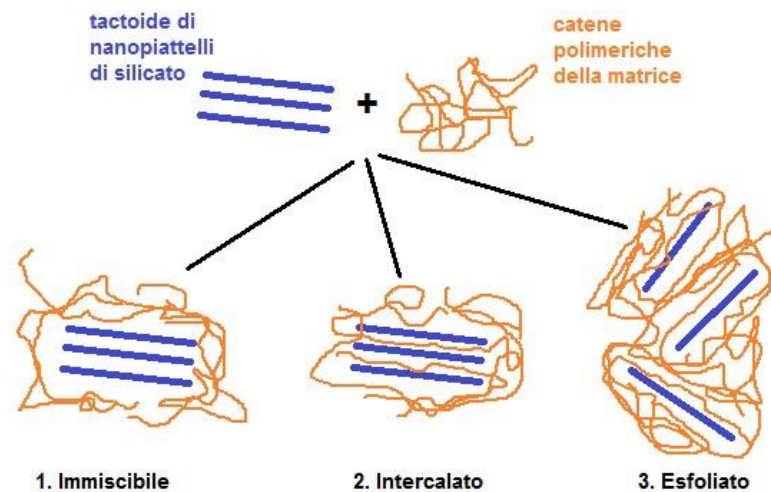


Figura 4. Strutture ottenibili dalla miscelazione polimero-argilla.

I nanocompositi intercalati sono ottenuti in seguito all'inserimento delle catene polimeriche fra le lamelle del silicato e sono caratterizzati da una struttura ordinata in cui si hanno strati alternati di polimero e lamelle inorganiche. Gli esfoliati, invece, sono caratterizzati da una struttura in cui le lamelle della nanocarica sono completamente ed uniformemente disperse all'interno della matrice polimerica. La configurazione esfoliata rappresenta il passaggio successivo all'intercalazione: le gallerie presenti fra gli strati nanometrici di silicato si allargano ulteriormente grazie all'effetto del polimero che si inserisce al



loro interno provocando così la distruzione della struttura ordinata e compatta tipica dei sistemi intercalati. In questo modo elevatissime interazioni fra carica e matrice sono garantite dalla formazione di un'area di interfaccia molto sviluppata tra le due fasi: da un singolo tattoide di montmorillonite (il tipo di nanocarica inorganica largamente più utilizzato) con 8-10 μm di diametro, si può arrivare a circa 3000 lamine di spessore anche 1000 volte inferiore. Si possono così ottenere notevoli incrementi della proprietà meccaniche, termiche e di effetto barriera ed inoltre, avendo le particelle dimensioni minori della lunghezza d'onda della luce, i materiali nanocompositi conservano inalterate le proprietà ottiche: se i polimeri puri sono trasparenti lo rimangono anche se caricati (solo nel caso di carica esfoliata).

Metodi da fuso

Le lavorazioni da fuso sono le più interessanti dal punto di vista industriale perché presentano i maggiori vantaggi economici, ambientali, e di produzione in larga scala.

Nel caso di silicati lamellari, i metodi da fuso per la preparazione dei nanocompositi permettono di utilizzare i metodi convenzionali di trasformazione delle materie plastiche, non richiedono l'impiego di solventi durante la miscelazione e il conseguente ricorso a purificazioni, e permettono di produrre grandi quantità di materiale a costi di produzione sostenibili per le industrie. Sono metodi molto semplici ma non sempre percorribili. Come matrice si utilizza un polimero termoplastico che si lavora a temperatura superiore a quella di transizione vetrosa o di fusione e durante la lavorazione avviene la dispersione delle particelle nanostrutturate.

Quando come nanocariche si usano silicati lamellari, dal momento che essi sono miscelati con la matrice polimerica allo stato fuso, se le superfici delle due fasi sono sufficientemente compatibili, il polimero può diffondere tra gli strati della carica e formare un nanocomposito esfoliato o intercalato. Tale diffusione del polimero avviene grazie al riscaldamento e all'applicazione di sforzi di taglio durante la miscelazione e, a seconda del grado di penetrazione del polimero nel



silicato, si può avere l'intercalazione dell'argilla e in alcuni casi anche la sua esfoliazione.

Metodi in soluzione

La preparazione di nanocompositi mediante metodi in soluzione prevede la miscelazione di polimero e nanocarica all'interno di un solvente in cui il polimero è solubile. Nel caso di nanocariche lamellari, esse sono sfaldate in singoli strati dal solvente del polimero e ciò è possibile grazie alle deboli forze che tengono insieme i vari strati dei tattoidi. Affinché l'operazione sia efficace è necessario scegliere un solvente del polimero che sia abile non solo a solubilizzare il polimero ma anche a diffondere all'interno dell'argilla agevolando la distribuzione del polimero tra i tattoidi e la separazione dei tattoidi stessi. Se le due soluzioni vengono preparate separatamente, quando le due soluzioni vengono mescolate il polimero si adsorbe sulle lamelle del silicato. Alla miscelazione segue la fase di essiccazione al fine di eliminare il solvente. Quando il solvente evapora le lamine si riuniscono, intrappolando il polimero e formando una struttura ordinata multistrato.

Un limite di questo metodo è la ricerca di un solvente adatto, sia per la necessità di trovare sistemi carica-polimero-solvente compatibili sia per la successiva necessità legata ad un'agevole estrazione del solvente, in quanto la stabilità termica del solvente può aumentare notevolmente una volta che esso è intercalato e, di conseguenza, possono essere necessari trattamenti termici sottovuoto e tempi molto lunghi per estrarlo. Poiché quest'ultima metodologia è industrialmente non conveniente, essa non è applicabile a polimeri di rilevanza industriale. A queste limitazioni vanno aggiunti i costi legati all'uso dei solventi, sia in termini di acquisto delle materie prime sia in termini di smaltimento e impatto ambientale.

Polimerizzazione in situ

Questo metodo, molto usato nel caso dei silicati lamellari, prevede l'assorbimento del monomero nel silicato lamellare seguito dalla polimerizzazione del monomero. In questa tecnica, sfruttando la polarità del monomero, si fa



un'intercalazione diretta del monomero all'interno del silicato. La polimerizzazione può essere iniziata per irraggiamento o mediante l'uso di un iniziatore o di un catalizzatore fissato, mediante scambio cationico, all'interno degli interstrati (il catalizzatore viene introdotto nel silicato prima della sua dispersione nella soluzione del monomero).

Sebbene le reazioni di polimerizzazione in situ siano state studiate sin dagli anni sessanta [64], esse ebbero la loro massima diffusione grazie al lavoro iniziato dalla Toyota alla fine degli anni ottanta [65]. La polimerizzazione in situ è stata in seguito impiegata per la preparazione di nanocompositi sia a matrice termoplastica che termoindurente; sono stati ottenuti nanocompositi a matrice nylon 12 [65], policaprolattone [66], poliuretano [67], polimetilmetacrilato [67], polistirene [68,69], polipropilene e polietilene.

1.5 Flusso elongazionale

Le proprietà molto interessanti dei nanocompositi possono essere modulate attraverso il controllo di vari fattori. In particolare, come già descritto, la morfologia e le loro proprietà finali dipendono fortemente dalle proprietà intrinseche di matrice e nanocarica, dal tipo e dalla concentrazione di carica, dalla affinità tra macromolecole polimeriche e nanoparticelle, dall'eventuale presenza di compatibilizzante ma anche dalle tecniche di lavorazione. Tra queste ultime, il flusso elongazionale influenza fortemente la loro morfologia, infatti esso è capace di rompere e deformare le particelle riuscendo ad orientare le macromolecole dei materiali lavorati e quindi variare le loro proprietà finali.

Le proprietà impartite ai polimeri dal flusso elongazionale sono di grande importanza nelle lavorazioni industriali come filmatura o filatura e sono essenziali nel design delle apparecchiature per la lavorazione, nell'ottimizzazione dei processi e nella risoluzione dei problemi. Ricordiamo che si definisce flusso elongazionale quello in cui la portata (e la velocità) è nella stessa direzione del gradiente di velocità, a differenza del flusso di taglio in cui portata e gradiente di

velocità sono fra loro perpendicolari. La Figura 5 mostra il flusso di taglio e il flusso elongazionale in relazione alla morfologia risultante dei materiali.

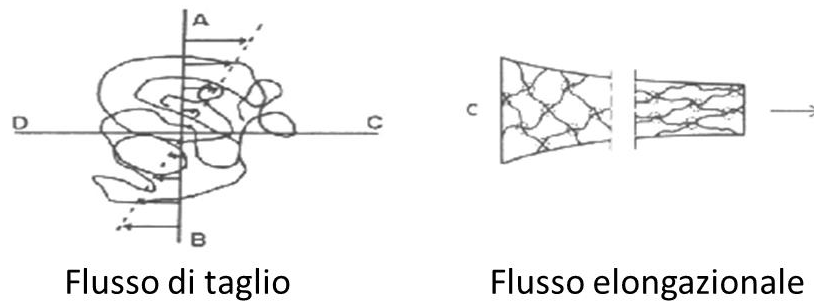


Figura 5. Rappresentazione del flusso di taglio (a sinistra) e del flusso elongazionale (a destra) con schematizzata la morfologia dei materiali che ne deriva.

Esistono tre semplici tipi di esperimenti di flusso elongazionale (privi di taglio) che possono essere condotti in laboratorio:

- flusso elongazionale uniassiale: il campione è stirato in una sola direzione e si contrae in due direzioni;
- flusso elongazionale biassiale: il campione è stirato in due direzioni;
- flusso elongazionale planare: il campione è stirato in una direzione ma si contrae in una sola direzione.

Le condizioni di flusso ideali, che assumono che il polimero sia incompressibile, sono una semplificazione del flusso reale che avviene durante la lavorazione dei polimeri. Inoltre, il flusso elongazionale durante le lavorazioni è usualmente non isoterma e spesso produce cambiamenti di fase verso uno stato semicristallino o solido amorfo (orientato).

1.6 I biopolimeri negli imballaggi

L'industrializzazione, lo sviluppo economico, la globalizzazione del mercato hanno portato cambiamenti a livello mondiale nello stile di vita delle persone, comprese le abitudini nutrizionali [24,25]. I cibi consumati non sono impacchettati solo per contenere il cibo ma anche per proteggerlo durante tutta la

catena, dalla produzione al trasporto e al consumo. La domanda di sicurezza da parte dei consumatori degli alimenti ha generato per le industrie la necessità di vincere la sfida dello sviluppo di nuove tipologie di imballaggi per mantenere sia la sicurezza sia la qualità dei cibi impacchettati [26]. Nel settore degli imballaggi alimentari, la domanda principale di materiali riguarda proprio la materie plastiche per via di ragioni economiche e pratiche che includono il basso costo, la trasparenza, la facilità di lavorazione. Il settore degli imballaggi domanda alte quantità di produzione industriale di polimeri e, considerando che il mondo della produzione delle materie plastiche ha raggiunto più di 250 milioni di tonnellate per anno durante gli ultimi anni unitamente al fatto che i materiali degli imballaggi sono usati comunemente per applicazioni di breve termine, esse rappresentano una grossa fonte di rifiuti plastici [27].

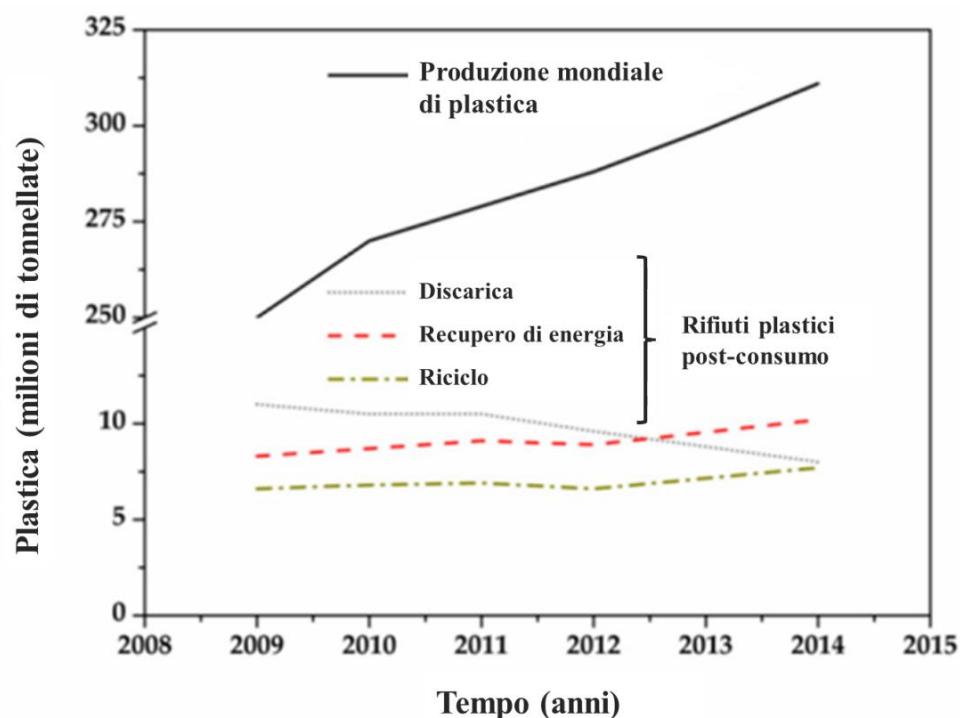


Figura 6. Progresso della produzione mondiale di plastica e della media annuale della produzione di rifiuti post-consumo di plastica (dati presi da Arrieta et al. [27]).

Sebbene alcune frazioni di scarti plastici possano essere riciclati, la maggior parte dei residui plastici, e in particolare quelli provenienti dal campo degli imballaggi alimentari sono mandati in discarica, come rappresentato in Figura 6,



per ragioni sia tecniche che economiche. Di conseguenza, continuare ad usare polimeri non biodegradabili e provenienti da fonti non rinnovabili rappresenta un potenziale pericolo per l'ambiente. Per tale motivo, questi fatti hanno portato ad un crescente interesse per l'uso di polimeri più sostenibili nel campo degli imballaggi alimentari, conosciuti come biopolimeri, compresi i polimeri di origine naturale e biodegradabili [28]. In questo contesto la produzione e l'uso di polimeri *bio-based* e biodegradabili (conosciuti come biopolimeri) sta correntemente crescendo nel settore degli imballaggi alimentari per ridurre, rispettivamente, il consumo di risorse non rinnovabili e prevenire l'accumulo di residui plastici. I polimeri *bio-based* sono quelli ottenuti da risorse naturali mentre i polimeri biodegradabili sono quelli che si degradano in molecole semplici (acqua e diossido di carbonio) nelle normali condizioni ambientali mediante l'azione di microorganismi fornendo compost come opzione di smaltimento semplice e sostenibile [29–31]. Per le applicazioni nel campo dell'imballaggio alimentare sono preferite le plastiche che combinano fonti rinnovabili con carattere biodegradabile per meglio soddisfare i requisiti per la costruzione di un'economia circolare più sostenibile.

Nelle ultime decadi sono stati sviluppati numerosi polimeri di origine naturale o biodegradabili che si sono mostrati potenzialmente promettenti per svariate applicazioni. Tra i polimeri biodegradabili l'acido polilattico (PLA) è il biopolimero che ha ricevuto più attenzione per svariate applicazioni grazie alle sue interessanti proprietà e un recente studio ha indicato il PLA come il materiale biopolimerico più promettente e sfruttabile per applicazioni di imballaggio alimentare [32]. Esso è infatti molto versatile, compostabile, riciclabile [33–35] ed inoltre è altamente trasparente, ha alto peso molecolare, alta resistenza alla solubilità in acqua e possiede buona lavorabilità. Nonostante ciò, le proprietà termiche e meccaniche del PLA sono ancora non sufficienti per molte applicazioni [13].

Un altro tra i più promettenti biopolimeri sintetici per la sostituzione delle plastiche tradizionali in numerose applicazioni è il MaterBi[®], un polimero commerciale biodegradabile a base di amido modificato e altri polimeri sintetici [36,37]. Il MaterBi ha finora trovato importanti applicazioni commerciali poiché



esso mostra interessanti proprietà meccaniche, stabilità termica, buona lavorabilità, e biodegradabilità e compostabilità, come riportato altrove [38–40]. Anche il biopolimero commerciale BioFlex[®], usato in parte delle attività sperimentali nel corso del dottorato, è basato su materie prime rinnovabili, è biodegradabile e compostabile ed è largamente usato per applicazioni in cui sono richiesti film flessibili.

Per migliorare le applicazioni dei biopolimeri ed estenderle al campo degli imballaggi sono state usate diverse strategie. Una di queste è l'incorporazione di cariche nanostrutturate ma si è fatto ricorso anche all'accoppiamento di materiali diversi in modo da ottenere un'unica struttura finale in cui vengano sfruttati i punti forti di ciascun singolo materiale che la costituisce.

1.7 Imballaggi multistrato

Gli ultimi 50 anni hanno visto importanti cambiamenti nel modo in cui il cibo, e più in generali i diversi articoli, vengono prodotti e venduti al dettaglio. Questi cambiamenti hanno determinato una crescente sofisticazione negli imballaggi, ed in particolare in quelli alimentari. Il self-service, ad esempio, richiede prodotti facilmente distinguibili sullo scaffale del supermercato. I consumatori danno sempre maggior valore alla possibilità di vedere il prodotto che stanno acquistando e alla freschezza del cibo al momento dell'acquisto. Gli alimenti trasformati (o parzialmente trasformati) richiedono nuove tecniche di confezionamento per raggiungere una durata di conservazione adeguata. La concentrazione degli impianti di produzione alimentare si è tradotta in linee di distribuzione più lunghe e ha reso necessaria una confezione che possa prolungare la durata di conservazione, in particolare per i prodotti freschi o refrigerati. I pochi e più grandi produttori mirano a ridurre i costi di imballaggio utilizzando una confezione migliorata (ad esempio con materiali più sottili) e processi di imballaggio più rapidi e automatizzati.

Questi mutevoli e sempre più esigenti requisiti per il packaging sono diventati sempre più difficili da ottenere con i singoli materiali, infatti in molti casi non è



possibile soddisfare tutti i requisiti di progettazione dell'imballaggio utilizzando un singolo materiale monostrato. Per ottenere le prestazioni richieste è diventato allora necessario combinare le proprietà di materiali diversi e da ciò è conseguita la nascita dei materiali multistrato. Per ottenere i requisiti di progettazione ci sono due modi di procedere: l'uso di due componenti separati per la creazione del pacchetto, ognuno dei quali contribuisce ad almeno una delle proprietà desiderate; la combinazione di due o più componenti per creare un materiale multistrato. La motivazione per l'uso di imballaggi multistrato è quella di creare una struttura di imballaggio unica che combini le diverse proprietà dei diversi materiali di base.

1.8 Requisiti degli imballaggi

L'uso di materiali multistrato, come spiegato nel paragrafo precedente, è guidato dalla necessità di progettare un imballaggio che combini diversi requisiti funzionali.

Tra i requisiti principali degli imballaggi ricordiamo le proprietà meccaniche e di barriera. Il materiale deve infatti possedere adeguata la resistenza, e anche la capacità di essere saldato e di contenere il cibo. Inoltre, molto importante, la confezione deve aiutare a preservare il cibo del deterioramento, proteggendolo da influenze esterne che potrebbero causarne una diminuzione della qualità [70–72]. Tra le influenze esterne negative ricordiamo: l'umidità, il cui assorbimento fa divenire morbidi i cereali per la prima colazione che dovrebbero mantenersi croccanti; l'ossigeno, che causa l'ossidazione dei grassi o che può causare la perdita della vitamina C dei succhi di frutta o il loro scolorimento; la luce (visibile o UV), che può essere un iniziatore delle reazioni ossidative. Inoltre, per alcuni alimenti è importante che i materiali di imballaggio forniscano una barriera luminosa fisica per evitare variazioni di sapore o alterazioni della qualità nutrizionale indotte dalla luce.

A tutti i requisiti sopra elencati, è da aggiungere che l'aspetto di un pacchetto è importante per attrarre il consumatore e presentare un'immagine di qualità che sia coerente con quella del prodotto in esso contenuto. La rigidità di un materiale, ad



esempio, può essere importante per consentire alla confezione di stare in piedi sullo scaffale e impedirle di apparire sgualcita e "stanca".

Industrialmente il cibo è confezionato su macchinari automatizzati ad alta velocità il cui funzionamento efficiente e di precisione richiede l'uso di materiali di imballaggio con caratteristiche definite. Macchine diverse fanno richieste diverse al materiale, in particolare le principali caratteristiche richieste sono:

- resistenza alla trazione per evitare stiramenti o scatti;
- addolcimento o fusione quando riscaldato per fornire un mezzo di tenuta;
- viceversa, resistenza al calore per evitare stiramenti o altri danni durante l'operazione di sigillatura;
- rigidità e allo stesso tempo flessibilità per consentire la formazione della forma di un pacco;

inoltre, vi è una continua pressione da parte dei produttori di alimenti e dei rivenditori per ridurre i costi di imballaggio, sia dei materiali stessi che delle operazioni di confezionamento. Questo costituisce un requisito di progettazione importante per tutti gli imballaggi.

1.9 Metodi di fabbricazione degli imballaggi multistrato

Esistono molti modi per combinare materiali diversi per formare strutture di imballaggio multistrato. Le tecniche di coestrusione, *coating* e accoppiamento sono le tecniche di produzione comunemente utilizzate.

Nel processo di coestrusione due o più tipi di polimeri diversi vengono riscaldati e fusi separatamente. I fusi polimerici vengono riuniti in corrispondenza della testa di coestrusione, immediatamente prima dell'ingresso in testa, in modo tale che le materie plastiche combinate vengano estruse come un unico materiale multistrato. I due metodi per estrarre film multistrato mediante coestrusione sono l'estrusione in bolla e l'estrusione a testa piana. Nella tecnica di coestrusione di film in bolla, due o più resine polimeriche vengono estruse attraverso differenti estrusori e i fusi polimerici sono convogliati verso una testa anulare di coestrusione in corrispondenza della quale sono combinati Figura 7.



Figura 7. Filatura in bolla industriale di un film multistrato. È possibile osservare come i fusi polimerici arrivino separatamente (parte della destra inferiore della foto) alla testa di coestrusione.

Il fuso che fuoriesce dallo spazio anulare della testa di coestrusione viene tirato verso l'alto per diversi metri di altezza (nel caso di estrusione industriale) e direzionato verso l'interstizio formato da due rulli che lo tirano, come schematicamente raffigurato in Figura 8. I due rulli chiudono il sistema tirato in modo che la pressione dell'aria possa essere applicata all'interno del materiale per soffiarlo in una bolla gigante. Contemporaneamente, la bolla è raffreddata all'esterno mediante aria. Lo spessore del film è controllato dal rapporto di soffiaggio (*BUR blow up ratio*), calcolato come la larghezza della bolla rispetto al diametro della testa anulare da cui esce il fuso e dal rapporto di stiro (*DR draw ratio*), calcolato come il rapporto tra la velocità di stiro (imposta dalla rotazione dei rulli) e la velocità di fuoriuscita del fuso dalla testa.

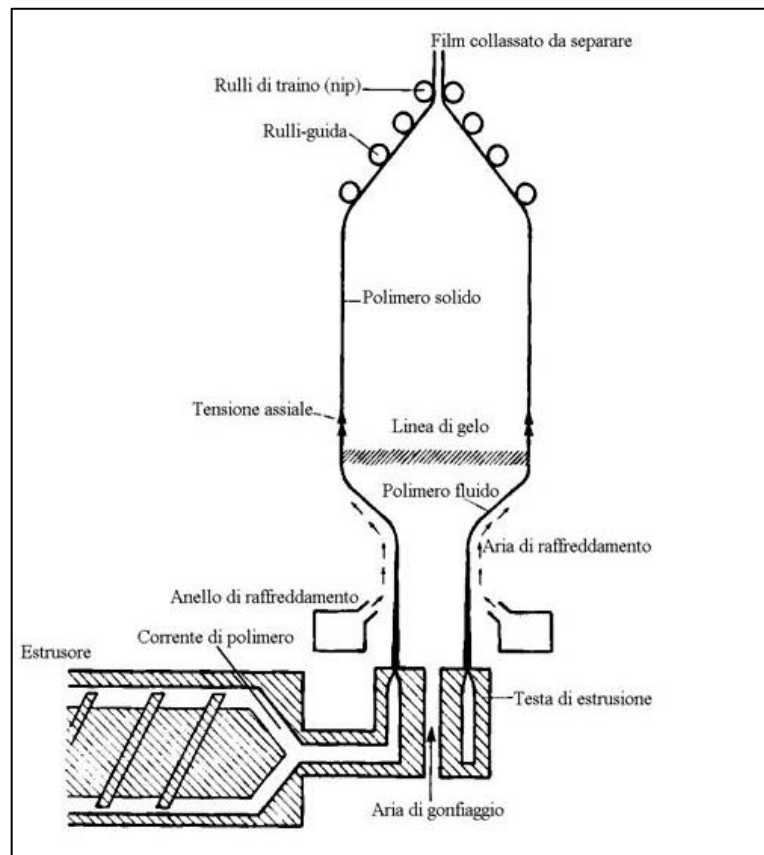


Figura 8. Rappresentazione schematica del processo di filmatura in bolla.

Nella coestrusione in testa piana il concetto è diverso dalla coestrusione in bolla in quanto l'unione dei fusi avviene prima dell'ingresso nella testa mediante un adattatore, come illustrato in Figura 9. Queste teste sono economiche e confrontabili con le teste per i monostrati, tuttavia le temperature di lavorazione e le viscosità dei fusi devono essere all'incirca uguali. Con la tecnica della coestrusione possono essere realizzati film fino a dieci o più strati.

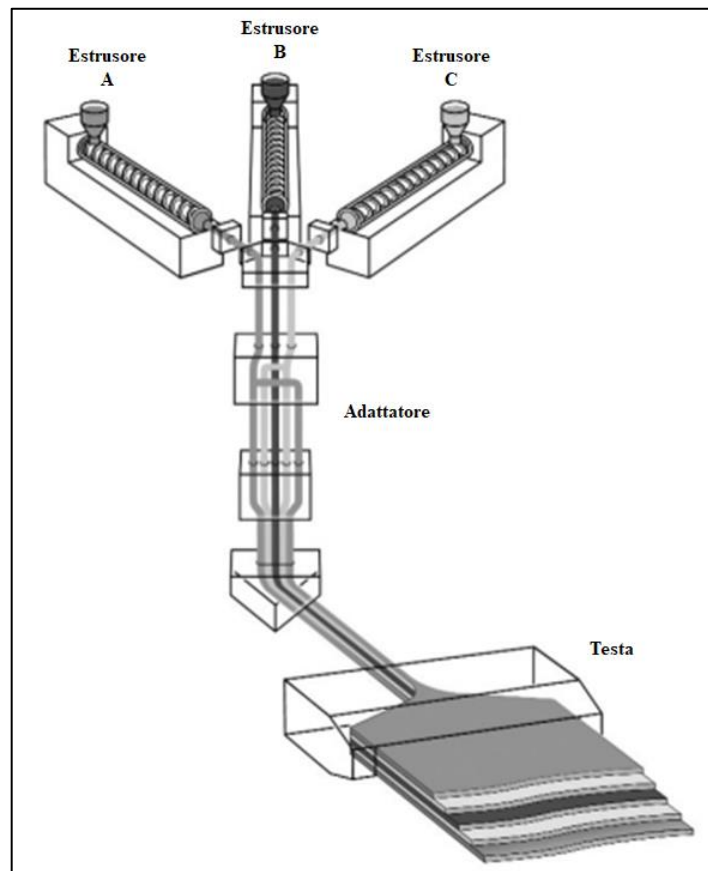


Figura 9. Esempio di linea di coestruzione in testa piana.

Inoltre, per produrre multistrati sono utilizzate anche un certo numero di tecniche di *coating*. Nell'*extrusion coating* l'estruso viene semplicemente applicato su un singolo nastro. Nel *solvent coating* lo strato del film viene applicato su un nastro in movimento secondo il processo illustrato in Figura 10. Il solvente viene eliminato mediante evaporazione a seguito del passaggio del nastro in stufa (Figura 10).

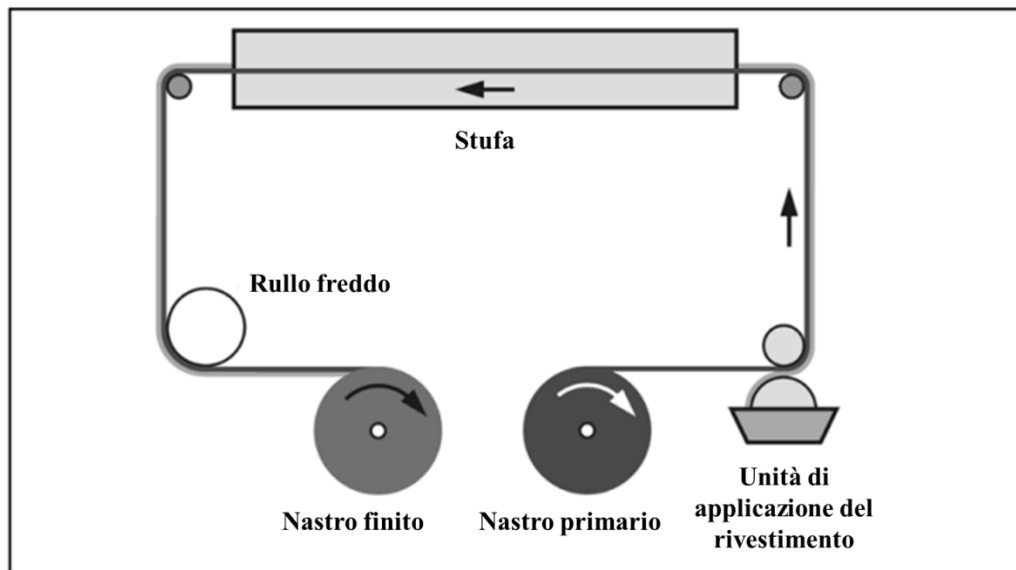


Figura 10. Illustrazione del processo di *solvent coating*.

Un'altra tecnologia largamente utilizzata per produrre strutture multistrato è l'accoppiamento. Esso avviene per mezzo di un adesivo che viene spalmato su uno dei supporti da accoppiare. I due film vengono accoppiati insieme mediante schiacciamento fra due rulli. A seconda della temperatura esterna e dell'umidità, l'adesione tra i film accoppiati è completa in un periodo che va da 24 a 48 ore.

1.10 Aspetti ambientali e sicurezza

Sempre più spesso, l'industria non sta pensando solo ai costi monetari degli imballaggi ma anche al loro impatto ambientale. L'imballaggio deve essere progettato in modo tale da garantire la sicurezza del consumatore del cibo imballato e tale sicurezza è determinata in primo luogo dalla sicurezza dei componenti mono-materiale e in secondo luogo dalle tecniche utilizzate per combinarli.

Secondo le direttive europee (Direttiva 94/62/CE), l'imballaggio dovrebbe essere fatto in modo da:



- prevenire gli scarti dell'imballaggio riducendone al minimo il peso e il volume secondo quelli adeguati per la sicurezza, l'igiene e l'accettazione del prodotto imballato;
- consentire il suo riutilizzo o recupero, compreso il riciclo dei materiali, il recupero di energia, il compostaggio o la biodegradazione per minimizzare il suo impatto sull'ambiente al momento dello smaltimento;
- ridurre al minimo l'impatto sull'ambiente di qualsiasi componente pericoloso nocivo (ad es. metalli pesanti e sostanze eco-tossiche) quando viene incenerito o messo in discarica.

Nei paragrafi precedenti è stato mostrato come strati sottili di materiali diversi possono essere combinati per soddisfare i requisiti di progettazione che altrimenti sarebbero molto difficili da raggiungere. Ad esempio, la composizione e la conservazione del prodotto potrebbero essere ottenute da un monostrato di plastica se fosse molto spesso, ma senza dubbio esso non soddisferebbe i requisiti di macchinabilità, convenienza e costi (sia di produzione sia di smaltimento). I multistrati svolgono allora un ruolo chiave nel ridurre al minimo il peso e il volume degli imballaggi poiché essi sono formulati per avere un impatto ambientale minimo, una volta terminata la loro funzione di imballaggio. La separazione dei vari strati per il riciclo è una sfida che attualmente può essere soddisfatta solo per alcuni prodotti ad alto volume come i cartoni per bevande. Anche laddove tale riciclo non è possibile, il recupero di energia, la riduzione al minimo dei materiali di origine e la riduzione degli sprechi alimentari possono rendere l'imballaggio multistrato un'opzione amica dell'ambiente.



2 Stato dell'arte e obiettivo del lavoro

2.1 Effetto del flusso elongazionale nei nanocompositi polimerici

I fattori che influenzano la morfologia e le proprietà finali dei nanocompositi sono molteplici, come le proprietà intrinseche della matrice, l'affinità tra polimero e nanocarica, le condizioni di processo, il tipo e la concentrazione della nanocarica e, nel caso di nanocompositi PSS, la formazione di dispersioni di argilla intercalate, esfoliate o ibride. Il tipo di flusso gioca un ruolo fondamentale nella determinazione della morfologia di materiali formati da più componenti: l'applicazione del flusso elongazionale è capace di rompere, disperdere e orientare le particelle dei sistemi dispersi. Quando i materiali nanocompositi sono caricati con silicati lamellari e il fuso polimerico è soggetto a flusso elongazionale avvengono marcati cambiamenti nella morfologia delle montmorilloniti organo-modificate incorporate. L'applicazione del flusso elongazionale provoca infatti l'orientazione non solo delle catene macromolecolari del polimero ma anche dei tattoidi argillosi e delle eventuali lamelle di silicato esfoliate.

L'effetto del flusso elongazionale sulla morfologia e sulle proprietà di nanocompositi polimerici è stato dimostrato e investigato da diversi ricercatori. In una serie di studi, il gruppo di ricerca di La Mantia et al. ha investigato l'effetto del flusso elongazionale uniassiale sulla morfologia e sulle proprietà di nanocompositi polimerici PE/Cloisite 15A [73,74]. Le investigazioni morfologiche hanno dimostrato che quando il fuso polimerico è soggetto a flusso elongazionale si verificano notevoli cambiamenti nella morfologia della montmorillonite organo-modificata. Nel lavoro di La Mantia et al. [74] in cui i nanocompositi PE/Cloisite 15A sono soggetti a flusso convergente, le analisi SEM hanno chiaramente sottolineato che le dimensioni dei tattoidi di argilla diventano sempre più piccole all'aumentare dell'intensità del flusso elongazionale applicato; inoltre si osserva la formazione di strutture di argilla sempre più intercalate (cioè maggiore distanza tra le lamelle dei tattoidi) e di un principio di esfoliazione. In un altro lavoro, La Mantia et al. hanno dimostrato che



l'applicazione di gradienti elongazionali orienta le catene polimeriche e le nanoparticelle di argilla lungo la direzione di stiro e, inoltre, il flusso elongazionale è capace di rompere le particelle [73]. Un'ulteriore conferma di questo comportamento è dato dalle misure WAXS: le fibre nanocomposite hanno mostrato picchi di diffrazione dell'argilla ad angoli più bassi (rispetto all'argilla non incorporata) per via all'inserimento delle catene polimeriche tra le lamelle di argilla provando, a seguito dell'intercalazione delle catene polimeriche, la parziale delaminazione della fase inorganica dispersa. Inoltre, mediante i risultati WAXS è stato calcolato il numero medio di lamelle di argilla per tattoide prima dell'incorporazione nel nanocomposito e successivamente all'incorporazione nel nanocomposito: il numero di lamelle nei tattoidi di cloisite nelle fibre filate diminuisce rispetto ai campioni isotropici e diminuisce ancora di più nelle fibre che dopo la filatura sono state sottoposte a stiro. Inoltre, le immagini TEM sono state processate con un software di analisi di immagine e mediante i risultati sono state diagrammate le curve di distribuzione dei valori delle aree delle nanoparticelle nei tre tipi di campioni (i campioni isotropi, le fibre appena filate, e le fibre stirate). Le curve shiftavano verso valori più bassi all'aumentare dell'orientazione, indicando un aumento del numero di particelle esfoliate o di particelle con un numero minore di lamelle. Di conseguenza si osservava un aumento pronunciato delle proprietà meccaniche, molto superiore a quello dovuto alla semplice orientazione delle catene macromolecolari, grazie all'orientazione dei tattoidi di argilla e alla presenza di lamelle esfoliate. In successivi studi, La Mantia et al. hanno preparato nanocompositi aventi matrice biopolimerica MaterBi ma caricati con tre differenti tipi di montmorillonite ed hanno investigato l'effetto del flusso elongazionale sulla dispersione, sul miglioramento del grado di intercalazione/esfoliazione e sul possibile allineamento delle nanoparticelle silicate lungo la direzione di flusso. I risultati hanno dimostrato che le proprietà sono significativamente differenti a seconda della compatibilità tra matrice polimerica e nanocarica, come anche cambia marcatamente il grado di orientazione a seconda del DR applicato [75]. Nella stessa matrice biodegradabile, La Mantia et al. hanno incorporato nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNTs) e preparato fili in regime di flusso elongazionale. Tali fili sono stati



sottoposti a stiro a caldo e a stiro a freddo. Le caratterizzazioni del materiale stirato hanno rivelato che, a seguito dello stiro a caldo, le proprietà meccaniche aumentano enormemente all'aumentare del DR e tale incremento è più alto nei campioni nanocaricati rispetto alla matrice grazie all'orientazione dei MWCNTs mentre, dopo lo stiro a freddo, l'aumento delle proprietà meccaniche dei nanocompositi è comparabile con quello della matrice; in quest'ultimo caso non si verifica nessuna influenza da parte dei MWCNTs e tale comportamento è stato interpretato considerando la bassa mobilità dei MWCNTs nello stato solido che ostacola la loro orientazione [76].

Anche Garofalo et al. hanno studiato le modificazioni strutturali di nanocompositi poliammide/Cloisite 30B sottoposti a flusso elongazionale isoterma e non isoterma e hanno trovato che tale flusso può modificare la nano-morfologia dei nanocompositi aumentando il grado di esfoliazione e promuovendo l'orientazione dell'argilla lungo la direzione di stiro; inoltre hanno trovato come l'entità delle modificazioni strutturali indotte sia altamente dipendente dalla nano-morfologia iniziale, dall'affinità polimero-argilla, dalla concentrazione del silicato e dallo stiro applicato [77].

2.2 Riciclo di biopolimeri

Nelle ultime decadi, al fine di minimizzare i rifiuti e l'inquinamento ambientale, la comunità scientifica e industriale ha largamente rivolto la propria attenzione al riciclo dei polimeri derivati dal petrolio [68,69]. Accanto al riciclo, l'uso di polimeri biodegradabili sta crescendo come soluzione alternativa ai polimeri tradizionali [6,78]. Tuttavia, la sostituzione dei polimeri convenzionali coi polimeri biodegradabili non è sufficiente come unico modo per ridurre l'accumulo delle materie plastiche nelle discariche. Di conseguenza, diversi ricercatori stanno investigando la possibilità di riciclare polimeri biodegradabili al fine di ridurre l'impatto ambientale legato al ciclo di vita degli stessi biopolimeri [79–85].



L'idea di riciclare biopolimeri, correntemente usati in numerose applicazioni [83,86–88], può sembrare bizzarra. Infatti, come ben noto, i biopolimeri sono considerati un'alternativa sostenibile ai polimeri sintetici derivati dal petrolio poiché le fonti da cui provengono sono rinnovabili e, essendo degradabili, non contribuiscono all'inquinamento ambientale. Tuttavia, ci sono diverse ragioni valide per il riciclo dei biopolimeri e tra queste le principali sono costituite dalla domanda industriale crescente, dal fatto che il riciclo dei biopolimeri è cruciale per la riduzione del consumo delle risorse rinnovabili e che la loro produzione richiede una quantità di energia considerevole. A queste ragioni va aggiunti il fatto che alcuni biopolimeri commerciali non si degradano nelle condizioni ordinarie e lo smaltimento degli oggetti realizzati a base biopolimerica ha lo svantaggio di scartare materie prime con un certo valore [89,90]. Tuttavia, sono necessarie alcune condizioni per stabilire e disporre se il riciclo meccanico di una bioplastica sia necessario; va, ad esempio, considerato se la crescita della quantità di bioplastiche nel flusso del riciclo è tale da giustificare ulteriori investimenti da parte dell'industria del riciclaggio o se vi è una effettiva domanda del mercato per lo specifico polimero riciclato.

Diversi studi hanno investigato la possibilità di riciclare polimeri biodegradabili al fine di ridurre l'impatto ambientale legato al loro ciclo di vita [79,80,82,84,90–92] e, in particolare, è stato investigato l'effetto del riciclo sulle proprietà del PLA [79,80,82,93]. Una recente *review* ha focalizzato l'attenzione sul riciclo meccanico del PLA e discusso le differenti tecniche di valorizzazione che possono essere combinate per ottimizzare il valore degli articoli di PLA lungo il loro ciclo di vita [90]. Il riciclo meccanico permette ad un dato materiale cicli di vita multipli e quindi preserva i materiali vergini mediante sostituzione con quelli riciclati. Inoltre, tra le differenti vie di riciclo, la rilavorazione meccanica rappresenta una via facile e a basso costo [94,95].

Per via del mercato crescente dei nanocompositi polimerici, i quali sono oggetto di grande interesse per via delle buone proprietà meccaniche, termiche e di barriera [96,97], la letteratura scientifica ha molto studiato l'effetto del riciclo di nanocompositi aventi come matrice polimerica i polimeri tradizionali [98–101]. Recentemente, alcuni lavori hanno studiato l'effetto della rilavorazione di



nanocompositi aventi come matrici biopolimeri [33,81,102], tuttavia lo studio del riciclo di nanocompositi a matrice biodegradabile PLA è ancora limitato. Il PLA, durante le operazioni di lavorazione da fuso, è suscettibile di termo-degradazione [93,103], per questo motivo, lo studio dei fenomeni termo-degradativi associati con la sua rilavorazione [93,104,105] è di grande interesse al fine di valutare la possibilità di riciclare i nanocompositi basati su PLA. Tesfaye et al. hanno investigato l'effetto di nanocristalli di seta (SNC) sulle proprietà termiche e reologiche del PLA sottoposto a ripetuti processi di estrusione. Essi hanno mostrato che la presenza di SNC facilita il processo di cristallizzazione e ritarda la degradazione termica della matrice PLA [102]. Peinado et al. hanno studiato l'effetto dell'estrusione sulle proprietà reologiche e meccaniche di PLA rinforzato con nanoargille silicate [81]. Essi sono arrivati alla conclusione che sebbene sia il PLA sia i nanocompositi mostrino una diminuzione della viscosità durante ogni ciclo di rilavorazione, non è stata osservata nessuna marcata diminuzione nelle prestazioni meccaniche.

Al meglio della nostra conoscenza nessuna ricerca sperimentale ha ancora investigato come la rilavorazione influisca sulle proprietà di nanocompositi PLA/HT e PLA/GnP. Per tale motivo, l'obiettivo di parte dell'attività sperimentale nel corso del dottorato è stato la valutazione dell'effetto del riciclo sulla struttura molecolare, la morfologia e le proprietà di PLA caricato con HT e GnP rispetto alla matrice polimerica pura.

2.3 Film multistrato a base biopolimerica

I film polimerici sono di grande interesse grazie alla loro applicazione in diversi campi industriali, in particolare in quello dell'imballaggio. Nell'ultimo secolo, il largo uso di polimeri derivati dal petrolio dovuto alle loro buone proprietà meccaniche, termiche e di barriera, insieme al loro basso costo, ha generato problemi consistenti di generazione e accumulo di rifiuti. La sensibilità per la riduzione dei rifiuti derivanti dagli imballaggi plastici ha guidato gli sforzi



del mondo accademico e industriale nella ricerca di materiali polimerici di origine naturale compostabili o biodegradabili [73,74,106].

La sostituzione degli imballaggi tradizionali richiede che i nuovi imballaggi biodegradabili posseggano prestazioni e costi di produzione comparabili. Tuttavia, i film prodotti dai biopolimeri spesso hanno proprietà scarse, come tenacità, proprietà termiche, meccaniche e di barriera [107]. Per questa ragione, strategie per lo sviluppo di nuovi materiali aventi proprietà che li rendono potenziali sostituti degli imballaggi tradizionali hanno attratto l'interesse crescente della ricerca scientifica [108–110]. Tra le numerose strategie, quali l'incorporazione di nanocariche nelle matrici polimeriche [14–16] o le miscele polimeriche [111,112], lo sviluppo di sistemi multistrato rappresenta una strategia sfruttabile per ottenere proprietà di successo e migliorare le prestazioni dei polimeri biodegradabili. Recentemente, Sanyang et al. hanno sviluppato film bistrato ecologici a partire da amido di palma da zucchero e PLA usando metodi in soluzione: le analisi morfologiche hanno rivelato mancanza di adesione interfacciale tra i due strati e i test meccanici hanno rivelato proprietà tensili scarse dovute alle già povere proprietà dei due singoli polimeri di partenza [17].

Anche González et al. hanno usato un metodo in soluzione (*casting*) per la preparazione di film bistrato PLA-proteina di soia (SPS) e, al contrario dei primi, hanno riportato forte adesione interfacciale tra i due strati, come visibile in Figura 11a, e proprietà meccaniche competitive [18]. Kurek et al. hanno sviluppato film bistrato biopolimerici mediante *solution coating* a partire da chitosano (CS) e da proteina di siero del latte (WP). I film risultanti hanno buona trasparenza, migliorata performance meccanica, migliori proprietà barriera al vapore d'acqua rispetto ai film monocomponenti di partenza; dalla figura Figura 11b, è inoltre possibile osservare che anche l'adesione tra i due strati è buona [113].

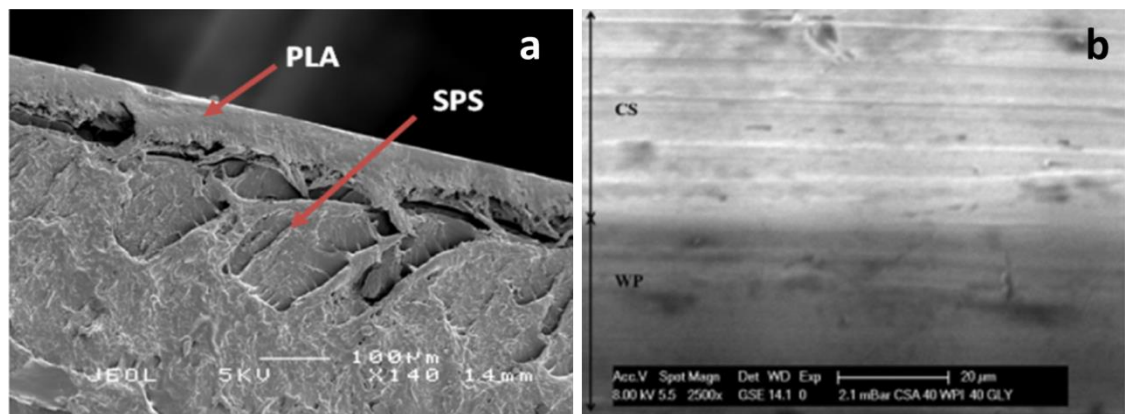


Figura 11. Immagini SEM delle sezioni trasversali dei film di (a) PLA/proteina di soia (SPS) [18] e (b) chitosano(CS)/proteina di siero del latte (WP) [113].

Cerqueira et al. hanno preparato film multistrato attivi elettrospinnando sopra un film base di poliidrossibutirrato-co-valerato (PHBV) uno strato di zeina con o senza l'incorporazione di cinnamaldeide (CNMA). A questa struttura bistrato hanno aggiunto un terzo strato di PHBV o di alginato preparato mediante *solvent casting*. L'assemblaggio dei sistemi trifasici è stato effettuato a caldo mediante pressa da laboratorio. La Figura 12 mostra la micrografia SEM della struttura trifasica PHBV/zeina/alginato che mostra una buona adesione dello strato di zeina sia con entrambi gli strati di alginato e di PHBV. In relazione alle proprietà ottiche dei film, è possibile osservare che l'incorporazione della cinnamaldeide così come la presenza del terzo strato, come prevedibile, rendono il film meno trasparente (Figura 12a-d).

Gli autori hanno mostrato che il rilascio del componente attivo, ovvero della cinnamaldeide incorporata nel secondo strato della struttura, è controllato dalla presenza e dal tipo di terzo strato della struttura multifasica [114].

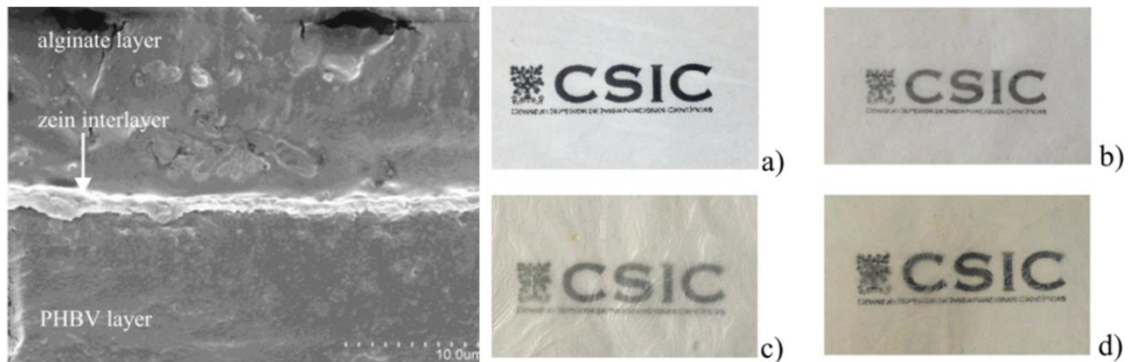


Figura 12. A sinistra: micrografia SEM della sezione trasversale del film PHBV/zeina/alginate; a destra: foto dei diversi sistemi multistrato: a) PHBV; b) PHBV/zein+CNMA; c) PHBV/zeina+ CNMA/PHBV; d) PHBV/zeina+CNMA/alginate [114].

Goh et al. hanno assemblato una struttura a sandwich multistrato biodegradabile composta da due film di PLA con interposto al centro un film di GO, precedentemente preparato e successivamente ridotto in soluzione con acido idroiodico (HI). La preparazione della struttura a sandwich è stata condotta in pressa mediante compressione a caldo previa interposizione di uno strato di polivinilpirrolidone (PVP) come legante tra i film di PLA e GO [109]. La Figura 13a mostra in dettaglio lo schema di fabbricazione del film composito e la Figura 13b mostra la micrografia SEM della sezione trasversale della struttura ottenuta.

I risultati hanno mostrato eccellenti proprietà barriera al vapore d'acqua e all'ossigeno grazie alla compatta struttura lamellare dell'ossido di grafene [109].

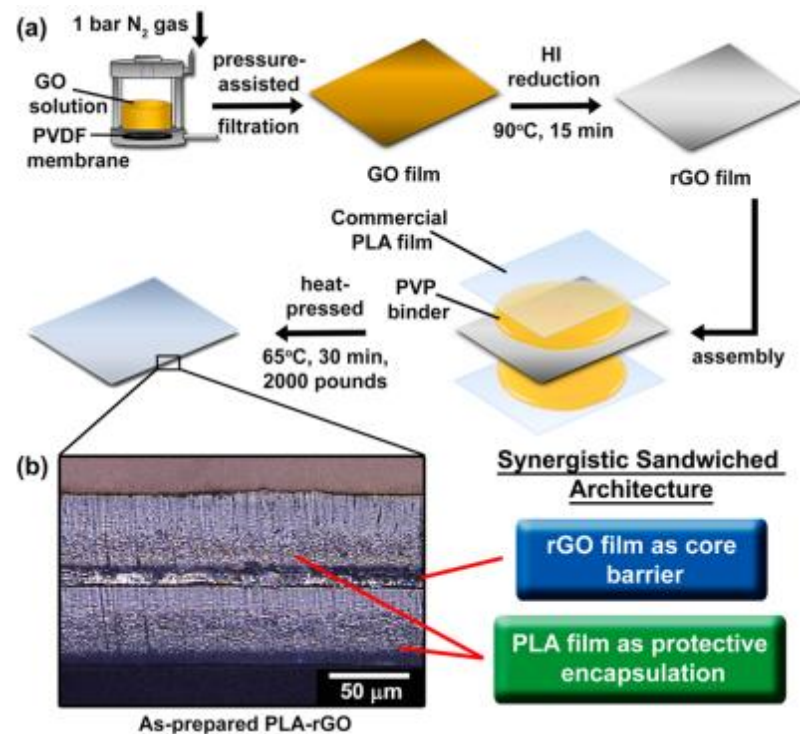


Figura 13. (a) Schema di fabbricazione dei film PLA/GO; (b) micrografia SEM che illustra l'architettura a sandwich dei film preparati PLA/GO ridotto [109].

Sfortunatamente, i metodi in soluzione finora visti sono adeguati per la produzione di film multistrato solo a scala laboratoriale, ma non abbastanza promettenti per la produzione su larga scala. Dall'altro lato, una tecnologia adeguata per la produzione di massa è il processo di estrusione ed in particolare la filmatura in bolla, tecnica altamente efficiente per la produzione industriale di film polimerici [115]. Questo processo continuo coinvolge diverse operazioni nello stesso tempo: fusione, miscelazione, *stretching*, convogliamento e formatura, ed è attualmente largamente usato per la produzione industriale di film monostrato [116–118]. Tuttavia finora è stato largamente impiegato per la produzione di film multistrato di polimeri derivati dal petrolio e si trovano solo rari esempi nella letteratura scientifica di filmatura in bolla mediante coestrusione di biopolimeri. Cunha et al. hanno preparato un film bistrato biopolimerico PHBV/PBAT e ne hanno testato le proprietà. Il film bistrato presenta proprietà meccaniche che incontrano quelle dei film commerciali di PBAT tuttavia l'adesione tra i due strati è scarsa, come chiaramente visibile in Figura 14, ed essi delaminano dopo solo una deformazione del 10% [119].

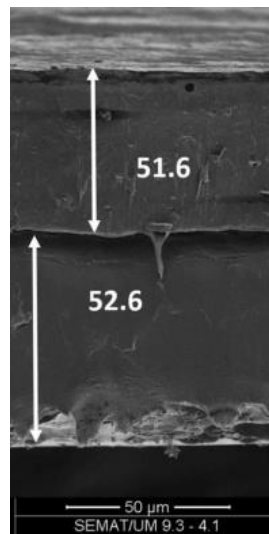


Figura 14. Micrografia SEM del film bistrato PBAT/PHBV (lo strato più spesso è PHBV) preparato da Cunha et al. mediante filmatura in bolla [119].

2.4 Obiettivi del lavoro

La nanotecnologia è considerata attualmente un obiettivo dell'innovazione tecnologica e rappresenta una reale rivoluzione in grado di trainare molti settori produttivi, tra i quali anche il settore del packaging alimentare.

I nanocompositi a base biopolimerica sono di grande interesse per industria e mondo accademico perché rappresentano una radicale alternativa ai tradizionali polimeri carichi o alle miscele. Rinforzando la matrice con particelle di dimensione nanometrica, invece che dell'ordine dei micron, si può ottenere, con un bassissimo tenore di carica, un netto miglioramento in molte proprietà fisiche e meccaniche o anche attribuire ai materiali caratteristiche assenti nel polimero di partenza. La multifunzionalità dei nanocompositi a base biopolimerica dipende dalla struttura, dalla morfologia, dalla distribuzione della carica e quindi dai fenomeni interfacciali che avvengono in questi materiali.

Obiettivo di questo lavoro di tesi è stato lo studio di differenti sistemi nanostrutturati a base biopolimerica, i.e. studio della dispersione del filler nella matrice, adesione interfacciale, variazioni morfologiche e strutturali della matrice, proprietà macroscopiche del materiale, per sviluppare delle correlazioni struttura-



proprietà e per fornire un avanzamento nello stato dell'arte nella progettazione di nuovi bio-nanocompositi multifunzionali.

Al fine di verificare non solo l'influenza dell'introduzione della nanocarica sulla struttura della matrice ma anche come il rinforzo si distribuisca nel materiale, in riferimento a intercalazione, esfoliazione, fenomeni di orientazione delle nanoparticelle, sono stati condotti esperimenti in cui il fuso polimerico nanostrutturato è stato sottoposto a flusso elongazionale non isoterma ed esperimenti in cui i nanocompositi sono stati sottoposti a riciclo meccanico.

A conclusione dello studio, due dei sistemi biopolimerici studiati sono stati scelti per la produzione di un film bistrato mediante filmatura in bolla in coestrusione per applicazioni nel campo degli imballaggi infatti, al meglio della nostra conoscenza, non ci sono in letteratura studi sulla preparazione di film bistrato a base di PLA e MaterBi, polimeri largamente usati nella produzione industriale attuale di imballaggi.



3 Parte sperimentale

3.1 Materiali

Polimeri

I biopolimeri scelti per l'attività di ricerca sperimentale sono il BioFlex[®], il PLA e il MaterBi[®]. Di quest'ultimo sono stati testati differenti gradi.

BioFlex F 2110, polimero completamente biodegradabile basato su materie prime naturali (<http://fkur.com/en/marken/bio-flex-3/>), prodotto dalla FKur (Willich, Germania). Il grado usato per la preparazione dei nanocompositi è a base di PLA e altri co-poliesteri biodegradabili. Dai dati forniti nella scheda tecnica, l'indice di fluidità (MFR) ha un valore compreso tra 3 and 5 g/10 min (sotto un peso di 2.16 kg e alla temperatura di 190 °C) e la fusione avviene nell'intervallo di temperatura 145-160 °C. Questo polimero usato come matrice polimerica è stato investigata in pochi altri studi [120].

MaterBi, gradi **EF04P** e **EF51L**. Prodotto da Novamont S.p.a (Novara, Italia), è un polimero termoplastico biodegradabile e compostabile di tecnologia proprietaria, derivato da risorse rinnovabili. Secondo Cerruti et al. [121], esso potrebbe essere composto da amido di mais e poliesteri biodegradabili.

I gradi usati, EF04P e EF51L, sono indicati per l'estrusione di film in bolla. Il grado EF04P ha MFR pari a 4.5 g/10 min (160 °C, 5 kg), densità di 1.27 g/cm³ e temperatura di fusione di 118.5 °C. Il grado EF51L ha anch'esso MFR di 4.5 g/10 min (alla temperatura di 190 °C e sotto un peso di 2.16 kg), densità pari a 1.22 g/cm³ e temperatura di fusione pari a 167 °C.

PLA 4032 D, biopolimero Ingeo[™] prodotto da NatureWorks (Minnetonka, Minn., USA), contenente il 2% di D-LA. L'indice di fluidità è 7 g/10 min (210°C, 2.16 kg), la densità è di 1.24 g/cm³ e la fusione avviene nell'intervallo di temperatura 155-170 °C.

Le proprietà fisiche dei biopolimeri usati nelle attività sperimentali per la preparazione dei nanocompositi sono riportate in Tabella 1.



Tabella 1. Proprietà fisiche dei biopolimeri BioFlex, MaterBi e PLA.

Polimeri	T _{fusione} (°C)	MFR (g/10 min)	Densità (g/cm ³)
BioFlex F2110	145-160	3-5 (190 °C, 2.16 kg)	1.27
MaterBi EF04P	118.5	4.5 (160 °C, 5 kg)	1.27
MaterBi EF51L	167	4.5 (190 °C, 2.16 kg)	1.22
PLA 4032D	155–170	7 (210°C, 2.16 kg)	1.24

Nanocariche

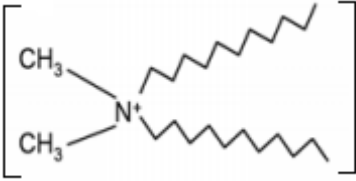
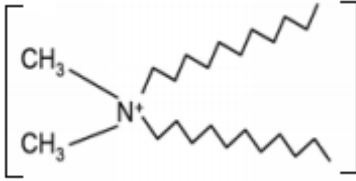
Durante l'attività sperimentale sono state adoperate differenti tipi di nanocariche, ovvero delliti, idrotalciti, e *nanoplatelets* di grafene, al fine di valutarne gli effetti sulle matrici in termini di processabilità e proprietà finali.

Le delliti sono argille organofile che derivano dalla montmorillonite (MMT) per mezzo di scambio cationico di ioni Na⁺ realizzato in sospensione acquosa o in soluzione alcol-acqua, con tensioattivi costituiti da alogenuri di ammonio quaternario. In questo lavoro sono state usate due tipi di argille modificate organicamente.

Dellite 72T e **Dellite CW9**. Esse hanno dimensioni nanometriche e sono prodotte da Laviosa Chimica Mineraria S.p.a. (Livorno, Italia). La Dellite 72T (chiamata nel corso della tesi anche DT) rispetto alla Dellite CW9 (che sarà chiamata anche CW) è caratterizzata da un contenuto organico minore. Entrambi le argille cationiche usate come nanocariche sono modificate con lo stesso sale di ammonio quaternario (sego-diidrogenato di dimetil ammonio) ma esse differiscono per il contenuto di sale usato per la loro modifica. La dellite 72T ne contiene di meno perciò è più polare e di conseguenza è più affine alla matrice polimerica usata. La Tabella 2 riassume le principali caratteristiche delle argille usate in questo lavoro e mostra la formula di struttura del modificatore organico delle due argille.



Tabella 2. Caratteristiche delle nanocariche Dellite[®] 72T e Dellite[®] CW9. Fonte: Schede tecniche Dellite[®] 72T e Dellite[®] CW9 – Laviosa Mineraria

	Dellite[®] 72T	Dellite[®] CW9
Azienda produttrice	Laviosa Chimica Mineraria S.p.a.	Laviosa Chimica Mineraria S.p.a.
Descrizione	Nanoargilla derivante da una MMT naturale purificata intensamente e modificata con sali di ammonio quaternario	Nanoargilla derivante da una MMT naturale purificata intensamente e modificata con sali di ammonio quaternario
Compatibilizzante organico	Cloruro di (sego diidrogenato) di dimetilammonio 	Cloruro di (sego diidrogenato) di dimetilammonio 
Contenuto umidità	3% max	3% max
Granulometria (a secco)	7-9 µm (valore medio)	15-20 µm (valore medio)
Colore	Biancastro	Biancastro
Perdita alla calcinazione (peso %)	37-41	43-48

Le idrotalciti, o argille anioniche, sono materiali inorganici costituiti da miscele di idrossidi lamellari naturali contenenti anioni scambiabili nella regione interstrato. La formula generale di questi composti è: $M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$, dove M(II) è un metallo bivalente, M(III) un metallo trivalente, A un anione organico o inorganico n-valente che bilancia le cariche positive dello strato generate dalla sostituzione isomorfa M(II)-M(III), n è la carica dell'anione e y è il numero di molecole d'acqua interlamellari, cioè comprese all'interno del reticolo. Sono state impiegate, nel corso delle attività sperimentali, due differenti tipi di idrotalcite, una organicamente modificata e una non modificata, entrambe prodotte da Akzo Nobel (Amsterdam, The Netherlands).

Perkalite LD. Idrotalcite non modificata che sarà indicata in questa tesi con la sigla U-HT (*unmodified hydrotalcite*).

Perkalite F100S. Idrotalcite organicamente modificata con acidi grassi idrogenati (contenuto di modificante organico= 55 wt%), sarà indicata con la sigla OM-HT (*organically modified hydrotalcite*). In un precedente lavoro [18], OM-HT è stata caratterizzata mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e analisi termogravimetrica (TGA) ed è stato trovato che essa è molto probabilmente modificata con anioni stearato e palmitato e l'ammontare di molecole di surfattante adsorbite/libere è basso (circa il 3% in peso).

L'ultima nanocarica usata per la preparazione dei nanocompositi è costituita da **nanoplatelet di grafene (GnP)**, grado C, aventi nome commerciale xGnP[®], e forniti da XG Sciences Inc., (Michigan, USA). La struttura di ogni particella, mostrata in Figura 15, è costituita da diverse piastrine di grafene con uno spessore medio di circa 10–20 nm, diametro medio tra 1 e 2 μm e area specifica di circa 750 m^2/g .

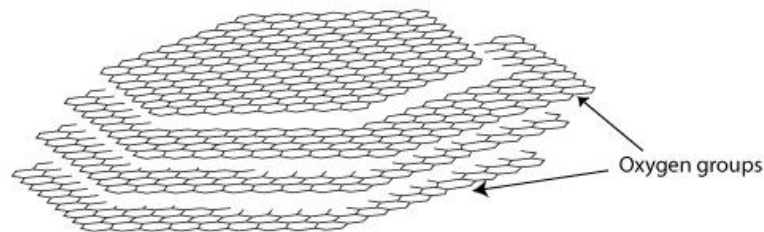


Figura 15. Rappresentazione di una tipica struttura di *nanoplatelet* di grafene xGnP[®].

3.2 Preparazione dei materiali

Poiché sia i polimeri sia le nanocariche usate sono igroscopici, prima del processo di estrusione, e delle successive lavorazioni e/o caratterizzazioni a temperatura maggiore di quella di fusione, tutti i materiali sono stati essiccati. L'essiccamento è stato effettuato al fine di espellere l'umidità che causa sia la scissione idrolitica delle macromolecole polimeriche durante il processo di estrusione sia la formazione di aggregati di nanocariche, ed è avvenuto in stufa sottovuoto a temperature e per tempi diversi a seconda del tipo di materiale. La Tabella 3 riassume le condizioni di essiccamento adoperate.



Tabella 3. Condizioni di essiccamento adottate.

Materiale	Temperatura (°C)	Tempo (h)
BioFlex	90	3
MaterBi	60	5
PLA	90	14
Delliti	120	14
Idrotalciti	110	14
GnP	110	14

3.2.1 Preparazione dei nanocompositi

La Tabella 4 riporta tutti i nanocompositi preparati durante il lavoro sperimentale. Per semplicità di lettura i polimeri MaterBi EF04P e MaterBi EF51L saranno chiamati rispettivamente MaterBi-P e MaterBi-L.

Tabella 4. Nanocompositi preparati durante l'attività sperimentale.

1	BioFlex + DT
2	BioFlex + CW
3	MaterBi-P + DT
4	MaterBi-P + CW
5	MaterBi-L + DT
6	PLA + DT
7	PLA + OM-HT
8	PLA + U-HT
9	PLA + GnP

Tutti i nanocompositi sono stati ottenuti aggiungendo il 5% in peso di nanocarica alla matrice polimerica.

La miscelazione del BioFlex e del MaterBi-P con i campioni silicati, DT o CW, è stata effettuata con l'estrusore compounder Brabender (Duisburg,

Germania) bivate controrotante ($D=45$ mm, $L/D= 7$) mostrato in Figura 16, ad una velocità di rotazione delle viti pari a 60 rpm.

L'estrusione di BioFlex+DT e BioFlex+CW è stata effettuata con un profilo termico pari a 110/130/150/170 °C, mentre l'estrusione dei nanocompositi MaterBi-P+DT e MaterBi-P+CW è stata effettuata col profilo termico di 80-130-135-145 °C. Le matrici polimeriche sono state sottoposte allo stesso trattamento.



Figura 16. Estrusore bivate controrotante compounder Brabender.



Figura 17. Estrusore bivate corotante utilizzato per la preparazione di alcuni dei nanocompositi.



Per la preparazione dei materiali nanocompositi MaterBi-L+DT e PLA caricato rispettivamente con DT, OM-HT, U-HT, e GnP, è stato utilizzato l'estrusore bivate corotante mostrato in Figura 17 (tipo EBV 19/35 D, OMC, Saronno, Italia).

I granuli polimerici da sacco, premiscelati manualmente mediante agitazione meccanica con la rispettiva nanocarica, sono stati versati all'interno dell'alimentatore operante alla velocità rotazionale di 16 rpm e processati alla velocità di rotazione delle viti di 220 rpm. È stato adottato un profilo termico di 180–190–190–200–200–200–190°C. Per confronto, le matrici polimeriche pure sono state processate nelle stesse condizioni operative dei nanocompositi. Tutti i fili estrusi sono stati ridotti in granuli mediante passaggio in taglierina.

3.2.2 Preparazione dei campioni isotropi

I provini isotropi per le prove meccaniche e reologiche sono stati preparati mediante pressa da laboratorio Carver (U.S.A). La pressofusione è avvenuta per 1 minuto a pressione atmosferica e per 1 minuto alla pressione di 100 bar. La temperatura di pressofusione è stata variata a secondo della matrice polimerica. Per il BioFlex la temperatura è stata settata a 170 °C, per il MaterBi-P e il MaterBi-L rispettivamente a 145 °C e 185 °C, ed infine per la pressofusione del PLA è stata adottata una temperatura di 190 °C. Per evitare la scissione idrolitica della matrice durante tale stampaggio per compressione, tutti i materiali sono stati essiccati preventivamente.

3.2.3 Preparazione dei film

I film sono stati preparati mediante filmatura in bolla in estrusore monovite ($D = 19$ mm, $L/D = 25$, Brabender, Duisburg, Germania). L'estrusore è equipaggiato con una testa per soffiaggio avente un anello per il raffreddamento e con un'unità per filmatura in bolla Figura 18.



Figura 18. A sinistra: estrusori monovite Brabender con unità di filmatura. A destra: testa per il soffiaggio con anello per il raffreddamento.

Le condizioni operative adottate sono state modificate dipendentemente dalla matrice polimerica filmata. La Tabella 5 riassume le condizioni operative adottate per la preparazione dei film dipendenti dalla matrice polimerica.

Tabella 5. Condizioni operative adottate per la preparazione dei film.

Matrice	Profilo termico (°C)	T_{testa} (°C)	v_{viti} (rpm)
BioFlex	170-170-170-175	175	60
MaterBi EF04P	140-140-140-145	145	60
MaterBi EF51L	120-150-170-175	185	60
PLA 4032D	200-215-215-190	190	60

In particolare, i sistemi PLA 4032D e MaterBi EF51L sono stati scelti per la preparazione del film bistrato mediante processo di coestrusione in bolla. La linea



di coestrusione in bolla con raffreddamento ad aria è equipaggiata con un'unità di filmatura Brabender (Figura 18). Il PLA e il MaterBi-L provenienti da due estrusori monovite, aventi le caratteristiche prima descritte, convergevano in una testa di coestrusione grazie alla quale è possibile ottenere il film bistrato mostrato in Figura 18. Il profilo termico dell'estrusore alimentato con il MaterBi-L è uguale a quello impostato per la preparazione del monostrato, cioè 120-150-170-175 °C, mentre il profilo termico dell'estrusore alimentato con PLA è stato leggermente cambiato come segue: 210-220-220-200 °C. La temperatura della testa di filmatura è stata impostata a 190 °C e la velocità di rotazione della vite di entrambi gli estrusori è stata settata a 50 rpm.

La stabilità della bolla durante l'operazione di filmatura è stata garantita dalla regolazione del flusso di aria immesso all'interno della bolla e dalla velocità di stiro della bolla da parte dei rulli di raccolta. Lo spessore dei film preparati varia nell'intervallo 40-80 μm .

3.2.4 Preparazione dei fili

Nel caso dei sistemi nanocompositi BioFlex/DT e BioFlex/CW, si è scelto di svolgere un'ulteriore indagine circa l'effetto del flusso elongazionale sulle proprietà meccaniche dei fili in paragone a quelle dei film. Tutti i fili sono stati preparati utilizzando un reometro a capillare Rheologic 1000 (Ceast, Pianezza, Italia) equipaggiato con l'apposita unità di stiro mostrata in Figura 19 attraverso la quale è possibile tirare il fuso polimerico ad accelerazione costante e, di conseguenza, ottenere fili con valori diversi di diametro. Il capillare usato ha diametro di 1 mm e lunghezza di 4 cm. La filatura è stata effettuata alla temperatura costante di 170 °C e i fili scelti per le successive caratterizzazioni hanno rapporto di stiro DR di circa 100.



Figura 19. Unità di stiro del reometro a capillare Rheologic 1000.

3.2.5 Rilavorazione

Dato l'interesse crescente della comunità scientifica internazionale verso il riciclo di biopolimeri, interesse dettato dalle motivazioni già esposte nello stato dell'arte di questo lavoro di tesi, parte delle attività sperimentali è stata rivolta allo studio degli effetti della rilavorazione sulle proprietà meccaniche di nanocompositi a base di PLA. In particolare, lo studio degli effetti del riciclo è stato effettuato sui sistemi caricati con le idrotalciti e col GnP.

La rilavorazione dei polimeri è stata effettuata nell'estrusore monovite (Thermo Scientific HAAKE PolyLab QC, Karlsruhe, Germania), mostrato in Figura 20, fino a cinque cicli di estrusione. Il profilo di temperatura impostato è di 180–190–200–190°C mentre la velocità di rotazione della vite è di 50 rpm. Per fini di confronto, anche il PLA non caricato è stato sottoposto agli stessi cicli di rilavorazione nelle stesse condizioni operative. Prima di ogni ciclo di estrusione, tutti i materiali sono stati essiccati tutta la notte in stufa sottovuoto a 90 °C, al fine di prevenire fenomeni di degradazione. I materiali fusi uscenti dalla testa

dell'estrusore sono stati raffreddati in aria e quindi pellettizzati e mandati ai successivi cicli di estrusione e/o alle caratterizzazioni.



Figura 20. Estrusore monovite Thermo Scientific utilizzato per la rilavorazione dei materiali.

3.3 Caratterizzazioni

3.3.1 Caratterizzazione reologica

Regime dinamico. La caratterizzazione reologica in regime dinamico è stata eseguita mediante un reometro rotazionale a piatti paralleli (HAAKE MARS, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), operante alla temperatura di 190 °C. Lo strumento è stato settato nella modalità operativa *frequency sweep* nell'intervallo di frequenza 0.1–500 rad/s con una deformazione applicata del 5%. I campioni per la caratterizzazione reologica sono stati ottenuti mediante pressofusione in pressa da laboratorio Carver (Wabash, IN, USA.) alla pressione di 100 bar e a temperature differenti a seconda della matrice polimerica.

Capillare. Per la caratterizzazione reologica in capillare è stato utilizzato un reometro a capillare Rheologic 1000 della Ceast, con un capillare avente diametro di 1 mm e lunghezza di 4 cm.



Le prove sono state condotte a temperature differenti a seconda della matrice polimerica testata; l'andamento della viscosità in funzione del gradiente di taglio è stato calcolato misurando la forza esercitata dal pistone sul fuso al variare della velocità di abbassamento del pistone. Sono state prese in considerazione quattro differenti velocità del pistone: 1.02, 2.04, 5.1, e 10.2 mm/min. Per tener conto del comportamento non newtoniano del materiale, nel calcolo delle curve di flusso del materiale è stata applicata la correzione di Rabinowitsch.

Inoltre, con lo stesso reometro a capillare è stata condotta la caratterizzazione in flusso elongazionale non-isotermo, grazie ad un'apposita unità di stiro, mostrata in Figura 19, attraverso la quale è possibile tirare il fuso polimerico ad accelerazione costante e rilevare la forza (valore di *melt strength* MS) e la velocità di rottura (da cui si ricava il rapporto di elongazione a rottura BSR, *breaking stretching ratio*).

3.3.2 Analisi morfologica

Microscopia elettronica a scansione (SEM). La morfologia dei materiali è stata analizzata tramite microscopio elettronico a scansione (Quanta 200 ESEM, FEI). Per ottenere una frattura fragile i campioni sono stati spezzati in azoto liquido. Prima dell'analisi, ogni campione è stato rivestito mediante apparecchiatura Scancoat Six (Edwards, Crawley, Regno Unito) con un sottile strato di oro sotto atmosfera di argon per 90 secondi, al fine di evitare scariche elettrostatiche durante l'analisi.

È anche stato utilizzato il microscopio elettronico a scansione da banco Phenom proX (PhenomWorld, Eindhoven, The Netherlands) nei casi in cui i livelli di ingrandimento e risoluzione richiesti dal materiale erano negli intervalli di osservazione consentiti dall'apparecchiatura.

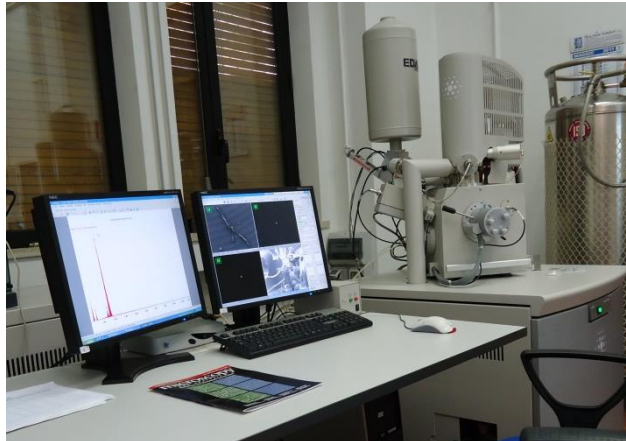


Figura 21. Microscopio elettronico a scansione FEI Quanta 200 ESEM usato per l'osservazione morfologica dei materiali.

Microscopia elettronica a trasmissione (TEM). L'analisi morfologica mediante microscopia elettronica a trasmissione è stata eseguita mediante un microscopio JEOL (Tokyo, Giappone) JEM-2100 sotto voltaggio accelerato di 200kV, presso il Centro Grandi Apparecchiature–UniNetLab dell'Università di Palermo. I campioni per le osservazioni TEM sono stati preparati mediante taglio da una resina epossidica usando un ultramicrotomo Leica (Ultramicrotome EM-UC6, Solms, Germania).

Tale caratterizzazione ha permesso di valutare il tipo di struttura, intercalata o esfoliata, dei materiali nanocompositi a base di BioFlex sottoposti a flusso elongazionale, in particolare dei fili aventi diametro 100 μm .

Diffrazione a raggi X (XRD). La struttura di alcuni nanocompositi e nanocariche è stata investigata mediante diffrazione a raggi X utilizzando un diffrattometro Empyrean PANalytical II con sorgente di radiazioni $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). La diffrazione è stata studiata analizzando i valori dell'angolo 2θ compresi nel range $5\text{-}10^\circ$ registrati alla velocità di scansione di $1 \theta / \text{min}$ a temperatura ambiente.

Tale caratterizzazione ha permesso di valutare il tipo di struttura, intercalata o esfoliata, dei nanocompositi analizzati. È stata determinata la distanza interplanare tra gli strati di silicati nei nanocompositi intercalati attraverso la legge di Bragg " $n\lambda = 2d \sin\theta$ ", dove λ è la lunghezza d'onda della radiazione X usata durante



l'analisi diffrattometrica, d è lo spazio tra i piani del reticolo e θ è l'angolo di diffrazione misurato.

3.3.3 Analisi FTIR-ATR

La riflettanza totale attenuata infrarossa a trasformata di Fourier (ATR-FTIR) è stata eseguita mediante microscopio Perkin Elmer AutoImage FTIR equipaggiato con un obiettivo micro-ATR, nell'intervallo di lunghezza d'onda 4000-500 cm^{-1} alla risoluzione di 4 cm^{-1} , e usando aria come *background*. Differenti aree dei film sono state analizzate per confermare l'omogeneità di ogni campione.

3.3.4 Proprietà ottiche

La caratterizzazione UV-vis dei film è stata effettuata mediante uno spettrofotometro UVPC modello 2401 (Shimadzu Italia s.r.l., Milano, Italia).

È stata misurata la trasmittanza percentuale in funzione della lunghezza d'onda, nell'intervallo 200–800 nm. I valori di opacità dei film sono stati calcolati usando l'Equazione 1

Equazione 1

$$Opacità = \frac{Abs_{600}}{d}$$

dove Abs_{600} è il valore dell'assorbanza a 600 nm e d è lo spessore del film (in millimetri) [112].

3.3.5 Angolo di contatto

Le misure di angolo di contatto sono state effettuate su entrambi i lati dei film bistrato e sui corrispondenti film monostrato mediante l'apparecchiatura FTA 1000 (First Ten Ångstroms, UK). A temperatura ambiente, 4 μL di acqua distillata sono lasciati cadere sulla superficie del film con un sistema automatico di dosaggio di gocce di liquido. Le immagini della goccia sulla superficie del liquido



sono state registrate dopo 20 secondi. Al minimo 5 punti di ogni campione sono stati caratterizzati ed è stato preso in considerazione il valore medio.

3.3.6 Contenuto di umidità e indice di swelling

I campioni dei film monostrato e bistrato sono stati pesati (W_i), essiccati in stufa sottovuoto a 90 °C per 24 h e quindi pesati di nuovo (W_{dry}). Il contenuto di umidità (*moisture content MC*) di ogni film è stato calcolato mediante l'Equazione 2 [122]

Equazione 2

$$MC = \frac{W_i - W_{dry}}{W_i} \times 100$$

La capacità di assorbimento dell'acqua da parte dei film è stata determinata immergendo ogni film in 200 mL di acqua distillata a temperatura ambiente per 24 ore. L'indice di swelling (SI) è stato calcolato mediante l'Equazione 3 [123]

Equazione 3

$$SI = \frac{W_s - W_i}{W_i} \times 100$$

dove W_s e W_i sono rispettivamente il peso swellato e il peso iniziale. Prima della misurazione di W_s , i film sono stati delicatamente asciugati con carta assorbente per rimuovere l'eccesso di acqua sulla superficie.

Le misure di MC e SI sono state effettuate in triplicato per ogni campione e i film testati avevano spessore di $39 \pm 2 \mu\text{m}$.

3.3.7 Proprietà meccaniche

I test meccanici sono stati eseguiti sulle piastrine isotrope, sui film orientati fustellati in direzione parallela allo stiro, e sulle fibre. È stato usato il dinamometro Instron (modello 3365, Torino, Italia) mostrato in Figura 22 e i test sono stati condotti secondo gli standard ASTM D638 su provini *dumbbell-shaped*.

Il modulo elastico (E) è stato misurato alla velocità della traversa di 1 mm/min. Quando la deformazione del provino era circa del 10%, la velocità della traversa era aumentata a 10, 20, o 100 mm/min a seconda del sistema, fino alla rottura del provino. I valori del modulo di Young, della tensione a rottura (TR) e dell'allungamento a rottura (AR) sono stati calcolati su una media di 7 provini.

La determinazione della resistenza all'impatto dei film è stata effettuata mediante tester di caduta del dardo (modello 6205, Ceast, Torino, Italia) secondo gli standard ASTM D1709.

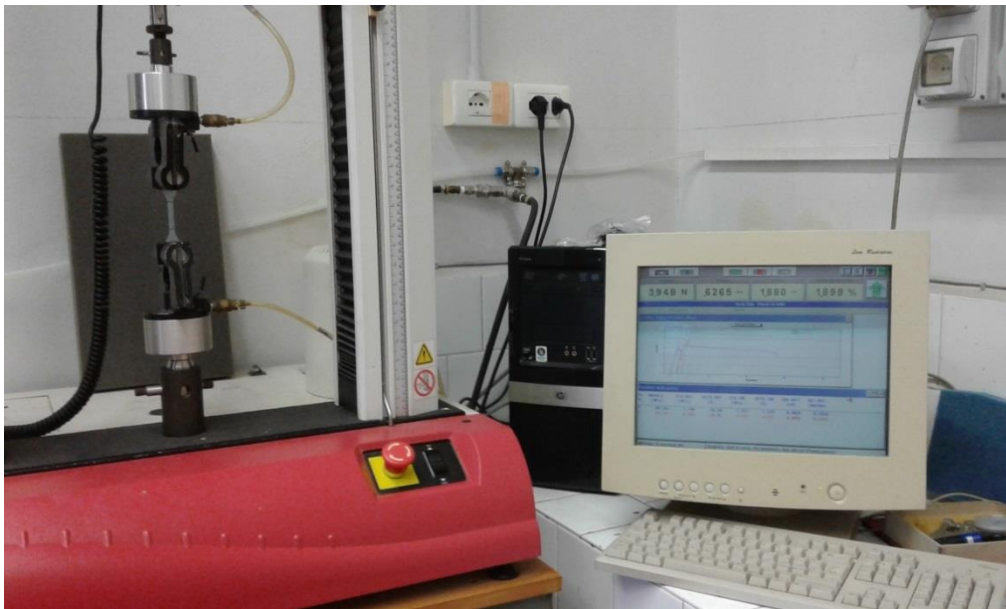


Figura 22. Dinamometro Instron modello 3365 con prova di trazione di film in corso.

3.3.8 Calorimetria differenziale a scansione

L'analisi termica è stata eseguita mediante calorimetro differenziale a scansione (Perkin Elmer DSC 7, Waltham, MA, USA). I campioni sono stati sottoposti, in atmosfera inerte di flusso di azoto (20 ml/min), a un ciclo di riscaldamento/raffreddamento/riscaldamento nell'intervallo di temperatura tra 30 °C e 190 °C alla velocità di 10 °C/min. I valori della temperatura di transizione vetrosa (T_g), della temperatura di fusione (T_m) e delle entalpie sono stati misurati nel secondo riscaldamento per i fini del confronto tra i materiali.



La cristallinità percentuale (χ) è stata calcolata mediante la formula

Equazione 4

$$\chi = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \times 100$$

dove ΔH_m e ΔH_{cc} sono rispettivamente le entalpie di fusione e di cristallizzazione a freddo del campione; ΔH_m^0 è l'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino. Mentre nel caso del PLA quest'ultimo valore è pari a 93.7 J/g [124], nel caso del MaterBi esso è sconosciuto e di conseguenza la cristallinità dei materiali con matrice MaterBi è stata valutata considerando la differenza ($\Delta H_m - \Delta H_{cc}$).

3.3.9 Test di degradazione

La degradazione idrolitica di alcuni film selezionati è stata condotta in soluzioni tampone (Hanna instruments, Woonsocket, USA) a tre differenti pH: 4, 7, 10. I film sono stati tagliati in campioni di forma rettangolare (spessore ~50 μm). Dopo aver posizionato i film (peso ~100 mg) nei *test-tubes*, è stata aggiunta la soluzione di degradazione a pH 4, 7, o 10; il rapporto campione/soluzione era 1/10 in massa. Tutti i test sono stati eseguiti in duplicato. I *test-tubes* sono stati posti in stufa a 37 °C. a intervalli di tempo determinati, i campioni erano prelevati dalla soluzione tampone, lavati in acqua distillata, delicatamente asciugati con carta, essiccati sotto cappa a temperatura ambiente per 24 ore, e quindi pesati. Il processo di degradazione è stato monitorato mediante la determinazione della perdita di peso del materiale, secondo l'equazione seguente:

Equazione 5

$$\text{Weight Loss (\%)} = \frac{W_i - W_{dry}}{W_i} \times 100$$

dove W_i è il peso iniziale del campione al tempo di degradazione zero e W_{dry} è il peso essiccato al tempo di degradazione considerato.

Per pesare i campioni è stata usata una bilancia analitica (Sartorius M-Pact AX224) con sensibilità di 0.1 mg.

3.3.10 Viscosità intrinseca

Le misure di viscosità intrinseca (η_i) sono state effettuate nell'ambito dello studio sugli effetti della rilavorazione sulle proprietà dei nanocompositi. Le prove sono state effettuate mediante il viscosimetro a capillare iVisc LMV 830 (Lauda Proline PV 15, Lauda-Königshofen, Germany), mostrato in Figura 23, equipaggiato con un capillare in un bagno di olio termostato a 35 °C. Al fine di preparare la soluzione alla concentrazione dello 0.2 wt%, ogni materiale è stato disciolto in tetraidrofurano (THF) sotto agitazione alla temperatura di 50 °C per un'ora.



Figura 23. Viscosimetro a capillare iVisc LMV 830 Lauda usato per le misure di viscosità intrinseca.

Le misure del tempo di efflusso sono state registrate in triplicato per ogni campione fino all'ottenimento di una deviazione standard minore di 0.5 s. I valori di viscosità intrinseca sono stati calcolati secondo Solomom-Ciuta usando l'Equazione 6 [125]:

Equazione 6

$$[\eta_i] = \frac{\sqrt{2}}{c} \sqrt{\eta_{sp} - \ln \eta_{rel}}$$



dove c è la concentrazione della soluzione polimerica, η_i , η_{sp} e η_{rel} sono, rispettivamente, la viscosità intrinseca, specifica e relativa. Il peso molecolare viscosimetrico (M_v) è stato calcolato usando l'equazione di Mark-Houwink, Equazione 7

Equazione 7

$$[\eta_i] = KM_v^a$$

Il valore dei parametri di Mark-Houwink, costanti a e K , dipendono dallo specifico sistema polimero-solvente. Per il sistema PLA-THF si hanno $K=1.74 \cdot 10^{-4}$ e $a=0.736$ [126].



4 Risultati e Discussione

4.1 Studio preliminare investigativo con due biomatrici e due nanocariche argillose

Al fine di orientare la ricerca sperimentale verso la scelta di materiali – matrice biopolimerica e nanocarica – più prestazionali, è stato condotto uno studio preliminare considerando due matrici polimeriche e due nanoargille. Come materiali di partenza per le attività laboratoriali sono stati scelti i due biopolimeri BioFlex F2110 e MaterBi EF04P e le due nanoargille Dellite 72T e Dellite CW9. Sono stati preparati quattro tipi di nanocompositi, cioè BioFlex+DT, BioFlex+CW, MaterBi_P+DT e MaterBi_P+CW, e sono state condotte caratterizzazioni reologiche, morfologiche, meccaniche, XRD, al fine di valutare quale delle due matrici polimeriche fosse più idonea per l’incorporazione di una nanocarica lamellare in termini di struttura e proprietà, e quale tra le due nanocariche utilizzate permettesse l’ottenimento di proprietà finali migliori.

4.1.1 Caratterizzazione reologica

Analizzare il comportamento reologico dei materiali è di fondamentale importanza poiché esso fornisce informazioni dirette non solo sulla lavorabilità dei materiali ma anche sulle correlazioni struttura-morfologia al fine di valutare il grado di intercalazione e/o esfoliazione dei nano-silicati lamellari incorporati nei nanocompositi.

I materiali preparati sono stati caratterizzati in regime dinamico-meccanico in funzione della frequenza mediante reometro rotazionale e, inoltre, sono stati caratterizzati ad elevati gradienti di deformazione mediante viscosimetro a capillare.

In Figura 24 sono riportate le curve di flusso dei nanocompositi a base di BioFlex con Dellite 72T e con Dellite CW9. Sono mostrati i dati di viscosità

complessa η^* ottenuti mediante reometro rotazionale (linee continue) e i valori di viscosità ottenuti mediante viscosimetro a capillare (linee tratteggiate), alla temperatura di 170 °C. La matrice pura mostra, a basse frequenze, il caratteristico plateau dei fusi polimerici con comportamento newtoniano. I nanobiocompositi, rispetto alla matrice, mostrano una drastica risalita a basse frequenze delle curve di flusso. Tale comportamento non newtoniano è attribuito alla presenza di lamelle di silicati intercalate o esfoliate che interagendo con le catene polimeriche della matrice aumentano la resistenza al flusso [127]. All'aumentare dei valori di frequenza la differenza di comportamento tra nanocompositi e matrice polimerica non caricata si appiattisce fino quasi a scomparire a frequenze elevate. Ciò è probabilmente dovuto alla disgregazione delle strutture formatesi e all'allineamento dei silicati nella direzione del flusso [73,74,106].

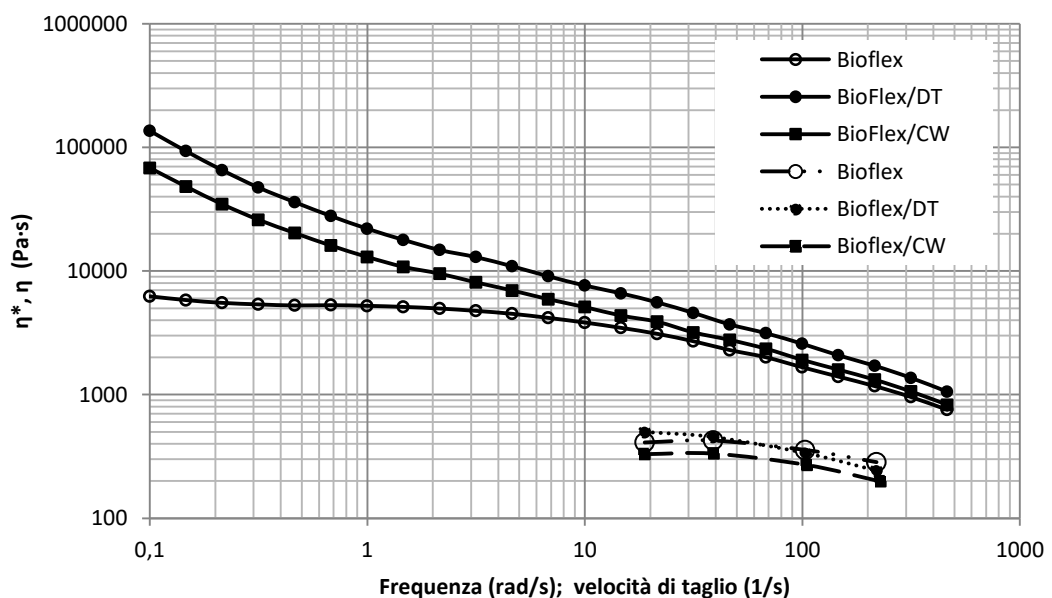


Figura 24. Curve di flusso dei sistemi Bioflex, Bioflex/DT, Bioflex/CW a T=170 °C. Linee continue: test al reometro rotazionale; linee tratteggiate: test al viscosimetro a capillare.

Le curve di flusso dei nanocompositi a base di MaterBi_P, ottenute alla temperatura di 145 °C, sono riportate in Figura 25. L'andamento della viscosità complessa è analogo a quello dei nanocompositi a base di BioFlex. Anche in questo caso si osserva, infatti, la drastica risalita delle curve di flusso a basse frequenze causata dalla presenza delle lamelle dei silicati.

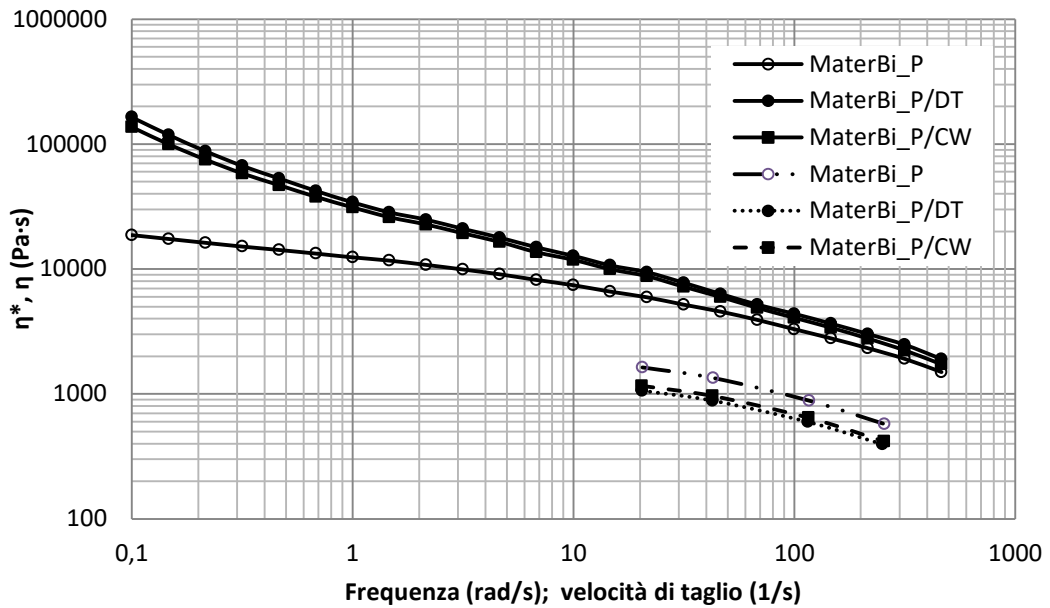


Figura 25. Curve di flusso dei sistemi MaterBi_P, MaterBi_P /DT, MaterBi_P /CW a T=145 °C. Linee continue: test al reometro rotazionale; linee tratteggiate: test al viscosimetro a capillare.

Nel caso di entrambe le matrici polimeriche, i sistemi caricati con DT mostrano valori di viscosità maggiori rispetto a quelli caricati con CW. Tale comportamento, più accentuato per i nanocompositi a base di BioFlex, può essere dovuto al maggiore grado di dispersione e di intercalazione della Dellite 72T rispetto alla CW9, infatti mentre la migliore dispersione fa aumentare la superficie di contatto tra le catene polimeriche e le nanoparticelle di argilla, la migliorata intercalazione fa aumentare la concentrazione volumetrica dei tattoidi per via della distanza maggiore tra le lamelle [128], ed entrambi i fenomeni cooperano a rendere il fuso polimerico più viscoso.

In Figura 24 e in Figura 25 sono riportate anche le curve di flusso dei materiali testati ad alti gradienti di velocità nel viscosimetro a capillare. Queste curve non si sovrappongono a quelle del reometro rotazionale. Questo implica che per i sistemi nanocompositi investigati non può essere applicata la legge di Cox-Merz, come anche si è verificato in altri studi su sistemi nanocompositi [75, 129], e ciò può essere attribuito sia alla natura multifasica dei sistemi sia a fenomeni di orientazione delle nanoparticelle di argilla durante il flusso nel capillare. Inoltre,



contrariamente a quanto accade nella reologia in regime dinamico-meccanico, in questo caso le curve dei nanobiocompositi sono più basse rispetto a quelle della matrice. Il valore più basso della viscosità dei nanocompositi misurate nel capillare può essere attribuito al flusso convergente all'ingresso del capillare che orienta le nanoparticelle di argilla lungo la direzione del flusso e riduce la resistenza al flusso. Rispetto agli altri materiali nanocompositi, in una miscela polimerica come il Bioflex o il MaterBi da noi investigati, tale fenomeno è amplificato poiché le cariche intrinseche alla matrice possono anch'esse esser orientate aumentando la riduzione della viscosità.

4.1.2 Caratterizzazione morfologica

La caratterizzazione morfologica dei sistemi polimero-argilla preparati in fase di sperimentazione preliminare è stata eseguita mediante due tecniche d'indagine: microscopia elettronica a scansione (SEM) e diffrattometria a raggi X (XRD). Mediante la microscopia SEM si è valutata la dispersione della carica all'interno della matrice polimerica e l'adesione interfacciale tra l'argilla e il polimero. L'analisi XRD ha permesso di caratterizzare la morfologia dei nanocompositi mediante la determinazione del grado di intercalazione della Dellite.

Microscopia elettronica a scansione (SEM)

La microscopia SEM permette di valutare l'avvenuta e ottimale dispersione della carica all'interno del polimero - constatata dall'assenza di aggregati di argilla di dimensioni micrometriche - e la compatibilità tra l'argilla e la matrice polimerica, constatata dall'assenza di vuoti all'interfaccia attorno alle nanoparticelle di argilla.

La Figura 26 mostra le micrografie SEM dei nanocompositi preparati in fase di studio preliminare. In tutti i casi la Dellite è stata efficacemente dispersa, dal processo di estrusione, in particelle di dimensioni ridotte. È infatti possibile osservare i tattoidi di argilla sotto forma di particelle biancastre di dimensioni

nanometriche. In entrambe le matrici polimeriche, BioFlex e MaterBi_P, la Dellite 72T e la Dellite CW9 sono disperse in modo omogeneo, non essendovi presenza di aggregati.

Sia i tattoidi di Dellite 72T sia quelli di CW9 presentano buona adesione con entrambe le matrici polimeriche. Solo nel caso del nanocomposito MaterBi_P/CW si nota un'adesione interfacciale leggermente peggiorata, segno della minore affinità dell'argilla CW9 con la rispettiva matrice.

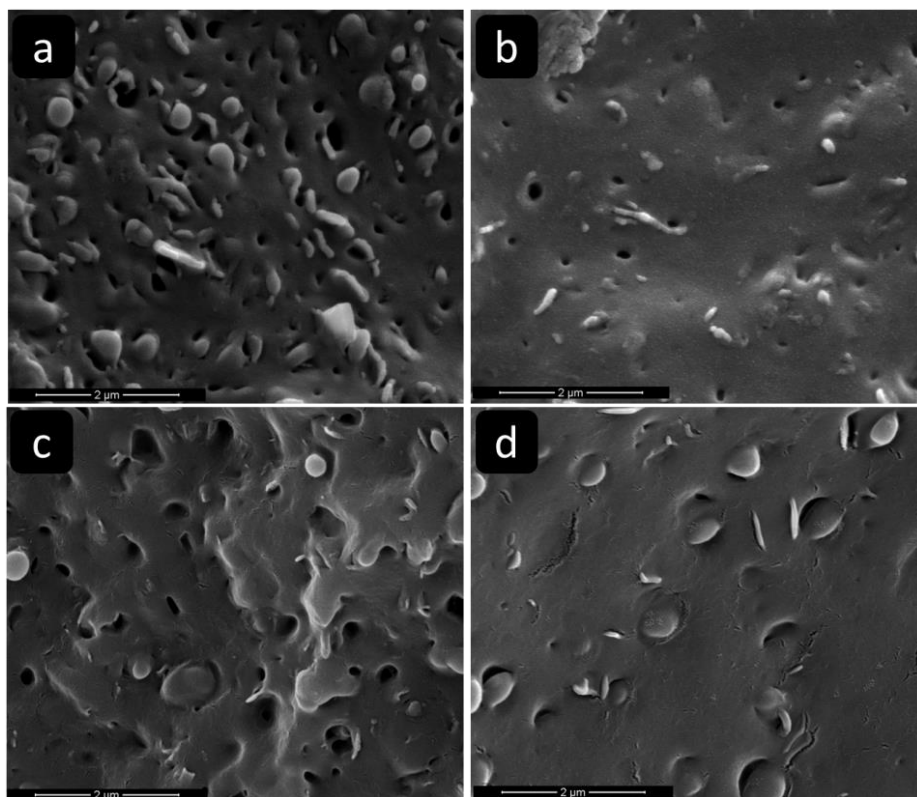


Figura 26. Micrografie SEM dei nanocompositi: a) BioFlex/DT, b) BioFlex/CW, c) MaterBi_P/DT e d) MaterBi_P/CW. Scala grafica 2 µm.

A causa della piccola differenza di polarità tra le due argille, non si notano evidenti differenze nella dispersione delle stesse all'interno delle due matrici polimeriche.

Diffrazione a raggi X (XRD)

Nell'ambito della caratterizzazione morfologica dei nanocompositi, la diffrazione a raggi X è stata usata per determinare il tipo di struttura finale, intercalato o esfoliato, dei tattoidi di argilla. Laddove la struttura finale è di tipo intercalato, come vedremo verificarsi nel nostro caso, l'analisi XRD determina, attraverso la legge di Bragg, la distanza interplanare tra le lamelle dei silicati.

In Figura 27 sono mostrati gli spettri XRD della Dellite 72T, della Dellite CW9 e dei rispettivi nanocompositi a matrice BioFlex e MaterBi_P. I valori dell'angolo 2θ e la corrispondente distanza interplanare misurati mediante gli spettri XRD, sia per le Delliti sia per i nanocompositi, sono riportati in Tabella 6; è inoltre riportato in tabella il valore dell'incremento della distanza interplanare dei tattoidi nei nanocompositi rispetto all'argilla tal quale.

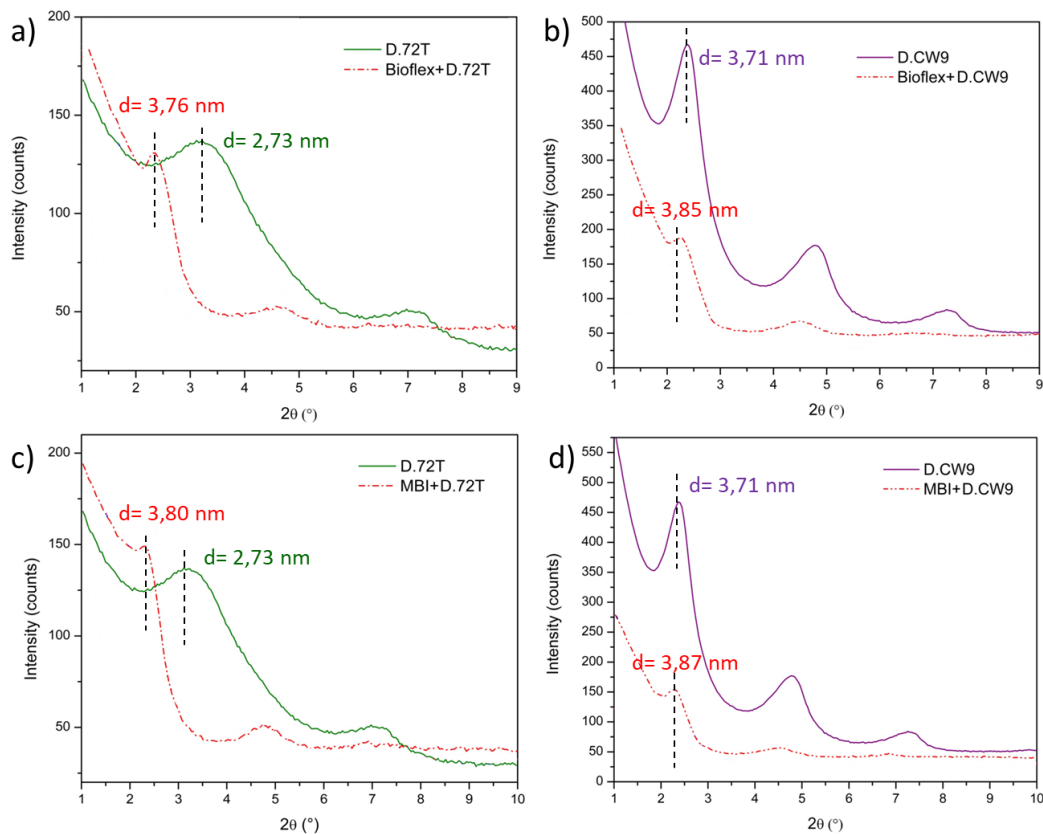


Figura 27. Spettri XRD di a) Dellite 72T e nanocomposito BioFlex/DT, b) Dellite CW9 e nanocomposito BioFlex/CW, c) DT e nanocomposito MaterBi/DT, e d) CW e nanocomposito MaterBi/CW.



La Figura 27a-b mostra gli spettri del BioFlex caricato rispettivamente con la Dellite 72 T e la Dellite CW9. Gli spettri indicano una morfologia maggiormente intercalata nel caso del nanocomposito caricato con Dellite 72T rispetto a quello caricato con Dellite CW9. Nel primo caso infatti si osserva un aumento della distanza interplanare del 38%, nel caso invece della Dellite CW9 si osserva una modifica lieve della distanza interplanare dei tattoidi all'interno del nanocomposito, con un incremento pari solo al 4% (Tabella 6). Analogamente, nel caso dei nanocompositi a matrice MaterBi_P, Figura 27 c) e d), l'incremento della distanza interplanare maggiore si osserva quando è incorporata la Dellite 72T; gli incrementi percentuali, pari a 39.2% e 4.3% per DT e CW rispettivamente, sono pressoché uguali a quelli ottenuti nella matrice BioFlex (Tabella 6). Tale comportamento è dovuto alla differente affinità chimica tra le due argille e le matrici usate. La Dellite 72T infatti è più polare rispetto alla CW9 e, di conseguenza, maggiormente affine sia al BioFlex sia al MaterBi_P (polimeri contenenti gruppi polari).

Tabella 6. Angolo 2θ , distanza interplanare e suo incremento percentuale ricavati dagli spettri XRD. d_{fin} = distanza finale; d_{in} = distanza iniziale.

	2θ (°)	d (nm)	incremento% = $(d_{fin}-d_{in})/d_{in} \cdot 100$
DT	3.23	2.73	
Bioflex/DT	2.35	3.76	37.7
MaterBi_P/DT	2.32	3.80	39.2
CW	2.38	3.71	
Bioflex/CW	2.29	3.85	3.8
MaterBi_P/CW	2.21	3.87	4.3

4.1.3 Caratterizzazione meccanica

La caratterizzazione meccanica dei materiali prodotti in fase di ricerca sperimentale preliminare è stata effettuata mediante prove di trazione su campioni stampati per pressofusione.

La Figura 28 mostra i risultati di modulo elastico, tensione a rottura e allungamento a rottura dei due polimeri puri e dei loro rispettivi nanocompositi caricati con le Delliti.

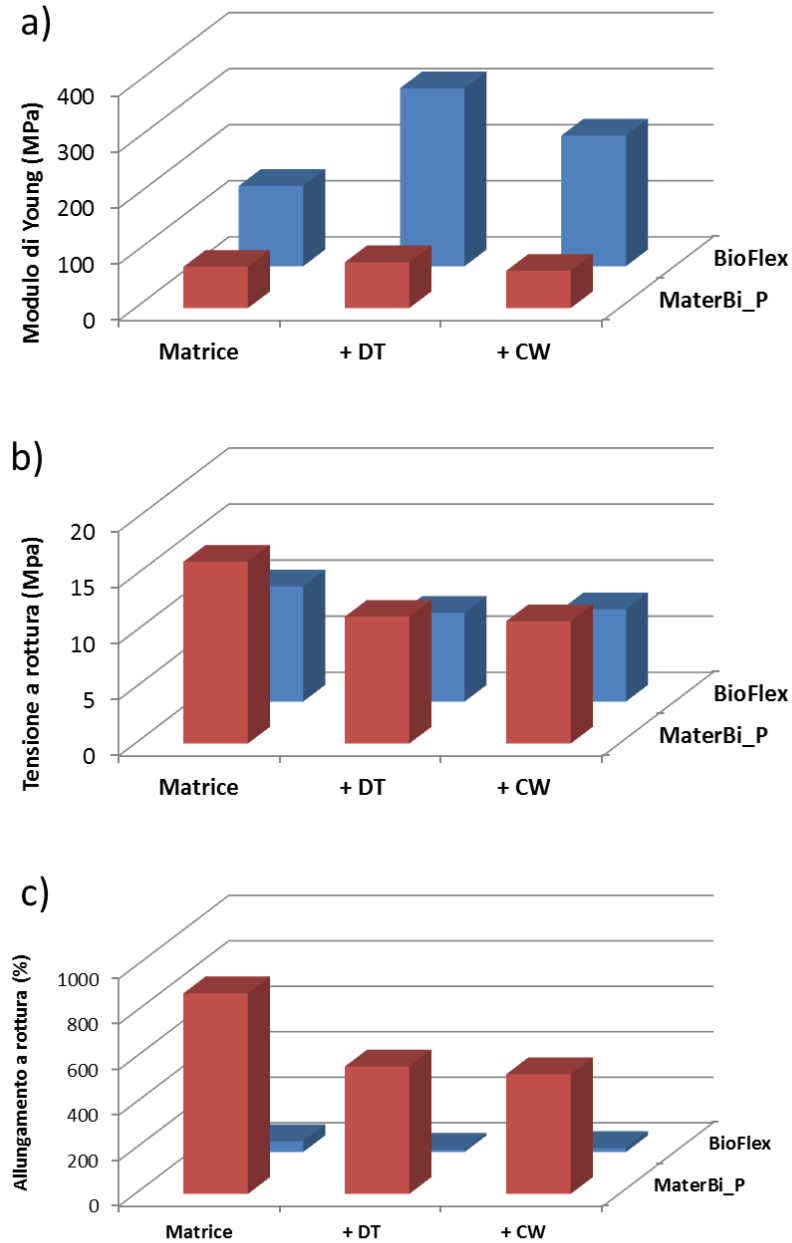


Figura 28. Proprietà a trazione dei nanocompositi preparati in fase di studio preliminare: a) Modulo di Young, b) tensione a rottura e c) allungamento a rottura. L'errore percentuale nel calcolo del valore medio di ogni proprietà è minore del 10%.



Dalla Figura 28a si nota come il modulo elastico della matrice BioFlex sia il doppio rispetto a quello della matrice MaterBi_P (143 contro 73.5 MPa), e che l'incorporazione delle Delliti provoca un notevole incremento del modulo di Young nei nanocompositi a matrice BioFlex mentre nei nanocompositi a matrice MaterBi_P il miglioramento è quasi nullo.

Il modulo elastico dei nanocompositi BioFlex+DT e BioFlex+CW, essendo pari rispettivamente a 317 MPa e 233 MPa, ha subito incrementi del 122% e del 63%, rispettivamente. Possiamo dunque affermare che mentre nel caso del BioFlex l'incorporazione della nanocarica ha portato l'effetto desiderato dell'aumento della rigidità del materiale iniziale, nel caso del MaterBi_P l'incorporazione della nanocarica argillosa, inaspettatamente, non ha causato lo stesso effetto desiderato di incremento della rigidità della matrice.

In Figura 28b, è possibile osservare che il MaterBi_P presenta tensione a rottura più alta rispetto al BioFlex e tale risultato è correlabile ed è in linea con i valori più alti di allungamento a rottura del MaterBi_P rispetto al BioFlex (Figura 28c). L'incorporazione di entrambe le Delliti causa la diminuzione dei valori di TR di entrambe le matrici, tuttavia tale diminuzione è più marcata per i nanocompositi a base di MaterBi_P rispetto a quelli a matrice BioFlex. Per quanto riguarda invece l'effetto delle due nanoargille, si può affermare che non si registrano differenze significative nella diminuzione dei valori della tensione a rottura a seconda dell'incorporazione di DT o di CW, indipendentemente dalla matrice polimerica (Figura 28b).

Come evidente dai valori di allungamento a rottura riportati in Figura 28c, il MaterBi_P è un materiale estremamente duttile (AR=882%), mentre il BioFlex presenta valori di allungamento a rottura intorno al 50%. L'incorporazione sia di Dellite 72T sia di Dellite CW9 causa la riduzione dei valori di allungamento a rottura di entrambi i polimeri: per entrambi i nanocompositi a matrice MaterBi_P la rottura si verifica poco dopo il 500% di allungamento, mentre BioFlex+DT e BioFlex+CW presentano AR pari a 11% e 18% rispettivamente.

Uno degli obiettivi principali dell'incorporazione di nanocariche all'interno di matrici polimeriche termoplastiche è il miglioramento della rigidità del materiale. Dai risultati di questo studio preliminare si osserva che la nanocarica più efficace



per l'ottenimento di tale obiettivo è la Dellite 72T e che la matrice polimerica che meglio risponde, nella direzione desiderata di aumento del modulo elastico, all'incorporazione di DT è il BioFlex.



4.2 Effetto del flusso elongazionale e della polarità delle argille organomodificate Dellite 72T e Dellite CW9 sulla morfologia e sulle proprietà dei nanocompositi a matrice BioFlex

Lo studio che segue ha avuto l'obiettivo di investigare l'effetto del flusso elongazionale e l'effetto della polarità delle due montmorilloniti organomodificate DT e CW sulla morfologia e sulle proprietà meccaniche e reologiche di nanocompositi a base di BioFlex.

Il flusso elongazionale si incontra ogni qualvolta il fuso si muove nella stessa direzione del gradiente di velocità e, in particolare, il flusso elongazionale non-isotermo si presenta quando il materiale fuso viene sottoposto a stiro mentre la sua temperatura va diminuendo. In queste condizioni, la risposta del materiale è determinata sia dalle sue proprietà reologiche che dalla variazione che queste subiscono con la temperatura, nonché dalla sua velocità di cristallizzazione.

Poiché il flusso elongazionale causa, come è noto, l'orientazione delle catene polimeriche e l'orientazione dei tattoidi di argilla inglobati dalle macromolecole polimeriche [73], si è voluta studiare l'entità della variazione della morfologia originata da tale fenomeno e quanto esso influisse sulle proprietà meccaniche dei nanocompositi. Inoltre, poiché al meglio della nostra conoscenza non vi erano in letteratura studi sull'influenza della polarità sulla morfologia e sulle proprietà meccaniche di polimeri nanocompositi soggetti al flusso elongazionale, nel corso dell'attività sperimentale si sono utilizzate due argille a diversa polarità per valutare quanto il grado di variazione delle proprietà investigate fosse dipendente dalla polarità della carica utilizzata.

I materiali oggetto del nostro studio, ovvero BioFlex, BioFlex/DT e BioFlex/CW, dopo essere stati preparati mediante passaggio in estrusore compounder, sono stati processati in filmatura in bolla e in filatura. Durante entrambe le operazioni –filmatura e filatura - il polimero fuso è soggetto a flusso elongazionale non isotermo. In particolare, il fuso è soggetto a flusso elongazionale biassiale durante la filmatura e flusso elongazionale uniassiale durante la filatura. Le proprietà dei film e dei fili ottenute sono state comparate con quelle delle piastrine isotrope preparate per pressofusione.



4.2.1 Proprietà in flusso elongazionale non isoterma

Al fine di comprendere l'abilità dei tre sistemi polimerici studiati ad esser processati in questo tipo di flusso, tutti i materiali sono stati testati per determinare i valori di MS, ovvero la forza agente sul provino fuso quando questo si rompe, e i valori di rapporto di elongazione a rottura BSR, calcolato come il rapporto tra la velocità di stiro alla rottura e quella di estrusione. La Tabella 7 riporta i valori di queste due proprietà ottenute alla temperatura del capillare di 170 °C e misurate in corrispondenza del valore di velocità di taglio a cui le fibre sono state filate, ovvero 39 s⁻¹.

Tabella 7. Valori di MS e BSR dei campioni investigati alla velocità di taglio di 39 s⁻¹.

Campione	MS (cN)	BSR (%)
Bioflex	1.6 ± 0.1	472 ± 42
Bioflex/DT	1.9 ± 0.1	503 ± 45
Bioflex/CW	2.0 ± 0.1	514 ± 52

Il valore di MS dei nanocompositi è leggermente più alto di quello della matrice non caricata e tale risultato è in linea con il valore più alto di viscosità dei nanocompositi. Il valore di BSR dei nanocompositi è molto simile a quello della matrice e ciò evidenzia che il comportamento dei nanocompositi in flusso elongazionale non isoterma è molto simile, o addirittura leggermente migliore, di quello della matrice polimerica pura. Grazie a questi risultati possiamo affermare che i nanocompositi possono essere allora soggetti a filatura e a filmatura nelle stesse condizioni di processo della matrice.

4.2.2 Proprietà meccaniche

In Tabella 8 sono riportati i valori di modulo di Young, tensione a rottura e allungamento a rottura dei tre materiali e per i tre tipi di lavorazione, cioè pressofusione, filmatura e filatura. La presenza di entrambe le nano-argille migliora il modulo elastico della matrice sia nel caso delle piastrine che in quello



dei film e dei fili, tuttavia l'effetto è differente per la tensione e l'allungamento a rottura i cui valori variano a seconda del tipo di lavorazione. Infatti, tensione e allungamento a rottura delle piastrine isotrope dei nanocompositi sono più bassi di quelle della matrice. Al contrario, per tutti i campioni orientati, l'allungamento a rottura mostra un comportamento simile a quello del modulo elastico, mentre non si osserva nessun significativo cambiamento per la tensione a rottura.

Tabella 8. Proprietà meccaniche di tutti i campioni investigati di BioFlex, Bioflex/DT e Bioflex/CW. TD e MD indicano rispettivamente la direzione trasversale e della macchina dei film.

Campione	E (MPa)	TR (MPa)	AR (%)
<i>BioFlex</i>			
Piastrina	143 ± 8	10 ± 1	47 ± 6
TD film	102 ± 9	10 ± 1	149 ± 16
MD film	352 ± 32	18 ± 3	152 ± 9
Fili	2291 ± 177	107 ± 10	300 ± 10
<i>Bioflex/DT</i>			
Piastrina	317 ± 21	8 ± 1	11 ± 1
TD film	235 ± 18	14 ± 1	191 ± 21
MD film	397 ± 38	16 ± 2	200 ± 16
Fili	4542 ± 265	99 ± 8	222 ± 25
<i>Bioflex/CW</i>			
Piastrina	233 ± 32	8 ± 1	18 ± 2
TD film	212 ± 21	15 ± 2	188 ± 19
MD film	607 ± 60	18 ± 1	196 ± 16
Fili	4472 ± 151	106 ± 5	293 ± 19

Dal momento che il modulo elastico può essere considerato come un indicatore dell'orientazione ottenuta dal materiale durante la lavorazione, si può affermare che nei film la direzione longitudinale è più orientata rispetto alla direzione trasversale e che i fili presentano un'orientazione ancora maggiore. Aumentando l'orientazione (e perciò passando dai film TD a quelli MD e ai fili) si osserva un marcato aumento del modulo elastico, mentre la tensione a rottura non mostra

nessun significativo cambiamento. Sorprendentemente, diversamente da quanto ci si aspettava, per tutti i sistemi l'allungamento a rottura aumenta con l'orientazione, ed in particolare tale risultato si verifica per i nanocompositi, come messo in evidenza dalla Figura 29, dove sono riportate le curve rappresentative sforzo-deformazione di tutti i campioni testati.

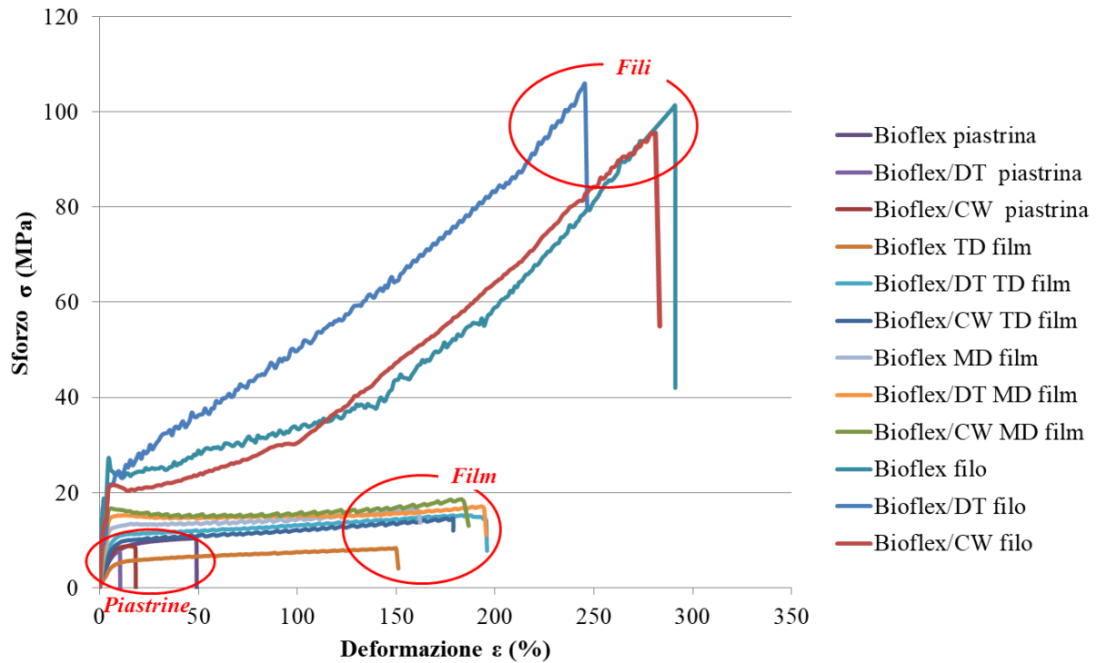


Figura 29. Curve rappresentative sforzo-deformazione di tutti i campioni.

Questo comportamento inaspettato è già stato osservato per altri polimeri amorfi [75,129] e altri nanocompositi [130] ed è stato interpretato, per questi ultimi materiali, in termini di una più facile deformazione delle macromolecole se gli strati dell'argilla organo-modificata sono orientati lungo la direzione di stiro. Questa morfologia elimina la concentrazione degli sforzi che si verificherebbe attorno alle particelle orientate in direzione perpendicolare al flusso, permettendo in tal modo una più agevole deformazione del campione.

In Figura 30 sono riportati i valori delle proprietà meccaniche in forma adimensionale. Tali valori adimensionali sono stati calcolati dividendo il valore di ogni proprietà di piastrina, film e filo per il valore della stessa proprietà della

piastrina della matrice polimerica. In questo modo è possibile mettere in evidenza gli effetti della nanocarica e della lavorazione.

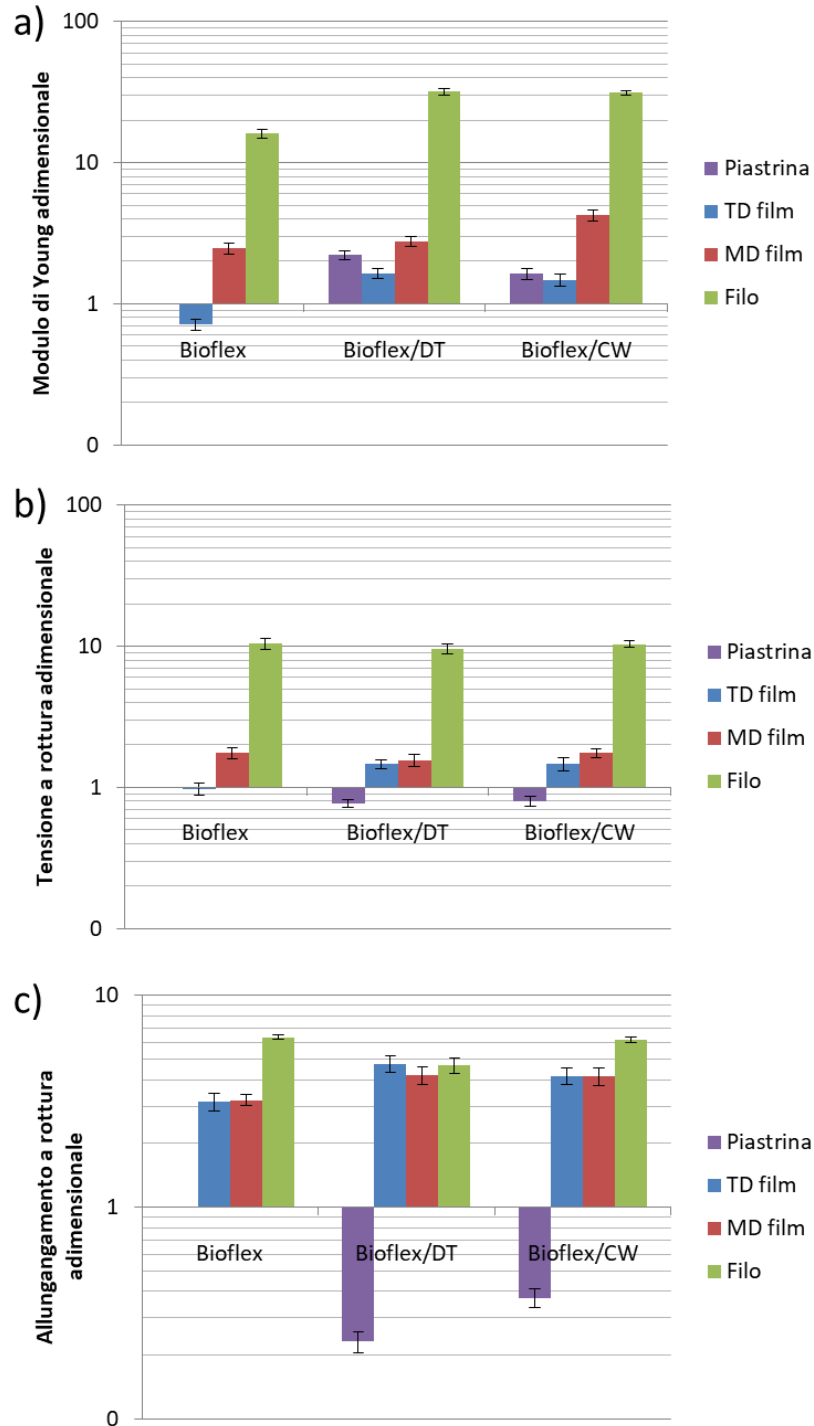


Figura 30. Valori adimensionali di: a) modulo di Young, b) tensione a rottura e c) allungamento a rottura per tutti i campioni.



Grazie all'effetto combinato della nanocarica e dell'orientazione, è evidente che l'aumento delle proprietà con l'orientazione è più grande in presenza delle nanoparticelle. Infatti, l'aumento del modulo è crescente passando dalla direzione trasversale alla direzione longitudinale dei film e infine ai fili. Tale effetto è stato spiegato sia in termini di orientazione delle lamelle dei tattoidi dell'argilla organo-modificata, ma anche con la possibile esfoliazione dell'argilla indotta dal flusso elongazionale, come precedentemente dimostrato [73]. Questo fenomeno di orientazione induce una transizione fragile-duttile e all'aumentare dell'orientazione si osserva un incremento dell'allungamento a rottura. Quest'ultima affermazione sembra non essere in pieno accordo con quanto riportato in La Mantia et al. [14] dove l'allungamento a rottura dapprima aumenta con l'orientazione e poi diminuisce all'aumentare dell'orientazione. Tuttavia, questo comportamento dipende dal livello di orientazione poiché l'allungamento a rottura tende a diminuire solo a livelli molto alti di orientazione, i quali probabilmente non sono ottenuti nelle condizioni di lavorazione adottate in questo studio.

L'effetto della differenza di polarità è relativamente piccolo e difficoltoso da interpretare principalmente a causa della piccola differenza tra i due campioni di argilla organo-modificata.

4.2.3 Diffrazione a raggi X

La diffrazione XRD è stata usata, nell'ambito delle caratterizzazioni morfologiche, per determinare le eventuali variazioni della struttura dei tattoidi delle argille in seguito all'applicazione del flusso elongazionale. Gli spettri XRD di tutti i campioni investigati sono mostrati in Figura 31, e le distanze tra le lamelle dei tattoidi, ottenute attraverso l'applicazione della legge di Bragg, sono riportate in Tabella 9.

Gli spettri dei nanocompositi indicano una morfologia intercalata sia nel caso della Dellite 72T sia nel caso della Dellite CW9 (Figura 31).

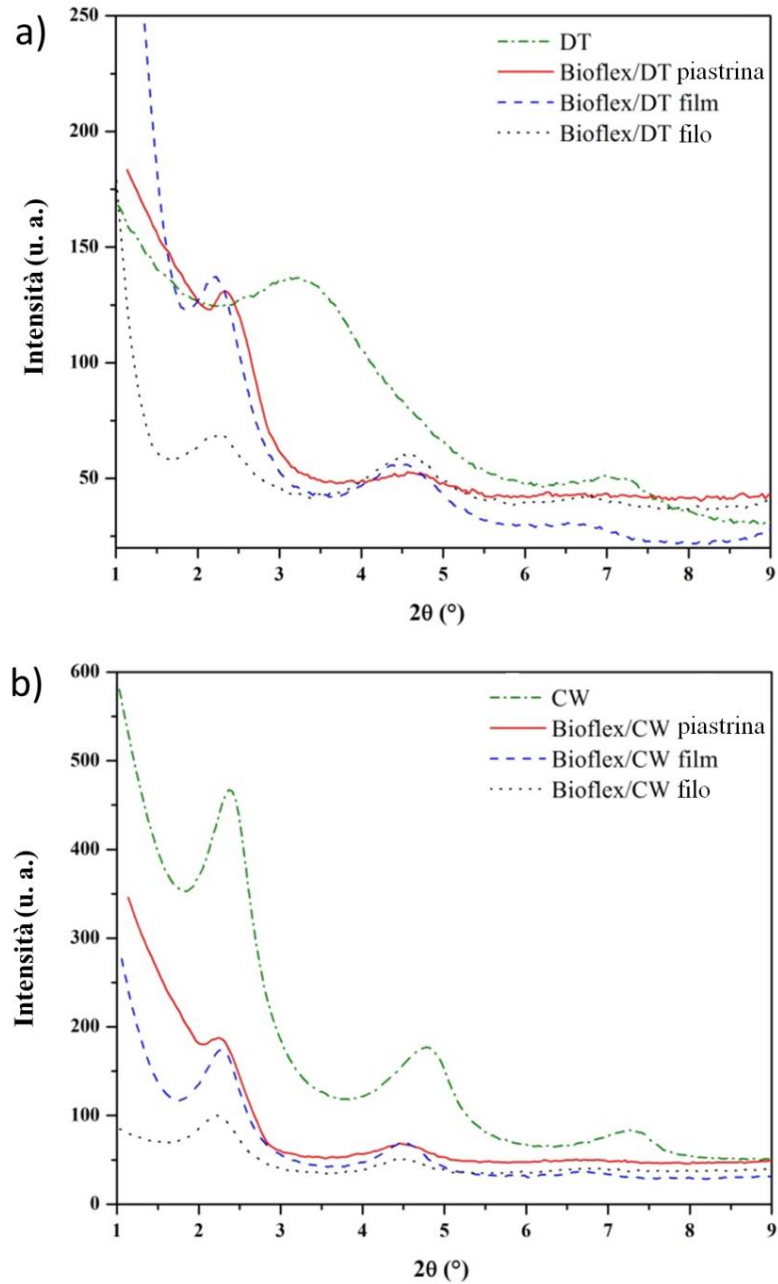


Figura 31. Spettri XRD di tutti i campioni investigati.

Come è possibile osservare dalla Tabella 9, per la Dellite 72T si verifica una forte variazione della distanza interplanare all'aumentare dell'orientazione - la distanza interplanare aumenta infatti del 46%, passando da 27.32 Å nel campione silicato a 39.93 Å nel filo - mentre questo aumento è basso - solo il 6.7%, variando da 37.08 Å nel campione silicato a 39.57 Å nel filo - per la Dellite CW9.



È da notare che non si osservano differenze nella distanza finale tra le lamelle dei tattoidi di DT e di CW a parità di flusso elongazionale a cui sono stati sottoposti i nanocompositi, infatti la distanza interplanare finale nelle piastrine, nei film e nei fili è all'incirca uguale sia se è incorporata la Dellite 72T sia se è incorporata la Dellite CW9. Tuttavia, il grado di intercalazione finale è maggiore nel caso della dellite 72T, poiché essa presentava inizialmente (prima dell'incorporazione nel nanocomposito) una distanza tra le lamelle inferiore rispetto a CW9 (Tabella 9). L'aumento maggiore della distanza interplanare nei film orientati e nei fili rispetto alle piastrine isotropiche è mostrato nel caso dell'argilla più polare DT probabilmente per via della sua maggiore affinità chimica con la matrice.

Tabella 9. Dati XRD dei campioni DT, CW, e dei nanocompositi BioFlex/DT e BioFlex/CW.

		Bioflex/DT		
	<i>DT</i>	<i>Piastrina</i>	<i>Film</i>	<i>Filo</i>
2θ (°)	3.23	2.35	2.21	2.23
distanza (Å)	27.32	37.55	39.93	39.57
		Bioflex/CW		
	<i>CW</i>	<i>Piastrina</i>	<i>Film</i>	<i>Filo</i>
2θ (°)	2.38	2.29	2.23	2.23
distanza (Å)	37.08	38.53	39.57	39.57

4.2.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Per valutare la struttura dei nanocompositi ottenuti e corroborare le considerazioni fatte attraverso l'analisi XRD, i nanocompositi a matrice BioFlex sono stati analizzati mediante microscopia elettronica a trasmissione. Le micrografie TEM delle piastrine e dei fili dei nanocompositi con DT e CW sono riportate in Figura 32. Come già osservato dagli spettri XRD i fili mostrano una morfologia maggiormente intercalata e, in particolare, un principio di esfoliazione. Entrambi i tipi di fili nanocompositi presentano una struttura ibrida

in cui si possono distinguere contemporaneamente tattoidi intercalati dalla matrice polimerica, nonché lamelle di silicato esfoliate.

Questi risultati confermano che il flusso elongazionale è idoneo per generare l'esfoliazione e l'allineamento delle lamelle della montmorillonite organo-modificata, come osservato per altri nanocompositi [99,101].

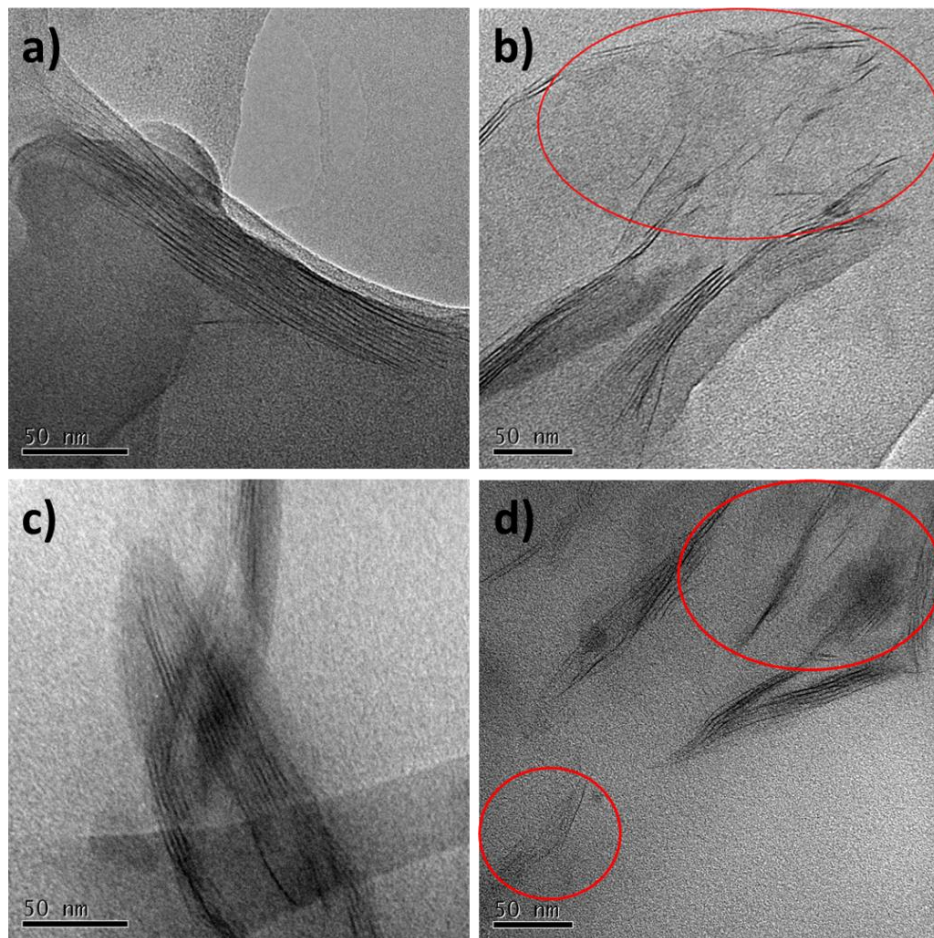


Figura 32. Micrografie TEM dei nanocompositi di: (a) piastrina Bioflex/DT, (b) filo Bioflex/DT, (c) piastrina Bioflex/CW, (d) filo Bioflex/CW.

Conclusioni

L'indagine presentata riguardo l'effetto del flusso elongazionale uniassiale e biassiale durante i processi, rispettivamente, di filatura e filmatura, e riguardo l'effetto della polarità di argille organo-modificate sulle proprietà meccaniche e morfologiche di nanobiocompositi a base di BioFlex, ha mostrato che la presenza delle argille organo-modificate migliora la rigidità della biomatrice e questo



miglioramento è più marcato all'aumentare del flusso elongazionale applicato. L'effetto del flusso elongazionale, inoltre, è molto più efficace per i nanocompositi rispetto alla matrice e questo fenomeno si verifica sia grazie all'orientazione delle nanoparticelle lungo la direzione di stiro che rinforza la matrice sia grazie all'aumento dell'intercalazione e ad un principio di esfoliazione dovuto al flusso elongazionale. Per la stessa ragione, e nonostante l'aumento della rigidità, la deformazione a rottura aumenta e si osserva una transizione fragile-duttile dei materiali. Inoltre, l'aumento dell'elongazione a rottura avviene solo per i campioni orientati mentre per le piastrine si osserva, come aspettato, una diminuzione della deformabilità. Questo effetto è stato interpretato considerando una più facile deformazione delle macromolecole se gli strati di argilla organomodificata sono orientati lungo la direzione di orientazione. L'effetto della polarità sulle proprietà meccaniche è piccolo per via della piccola differenza di polarità dei due campioni. Tuttavia, dagli studi morfologici si osserva che l'intercalazione maggiore così come anche il maggior inizio di esfoliazione in seguito all'applicazione del flusso elongazionale, si verifica nel caso dell'argilla più polare, la Dellite 72T.



4.3 Studio degli effetti del riciclo di nanocompositi PLA/idrotalciti e PLA/nanoplatelets di grafene

Per migliorare alcune proprietà del PLA, come le proprietà meccaniche e di barriera ai gas ed estendere il suo uso in applicazioni di imballaggio alimentare, possono essere caricate nella matrice, come noto, piccole quantità di nanoparticelle [103–107,109–113]. Per questa ragione, durante l'attività sperimentale, sono state incorporate tre differenti nanocariche nel PLA, due tipi di HT e GnP, e si è deciso di investigare l'effetto che la rilavorazione multipla ha sulla struttura molecolare e morfologica e, più in generale, sulle proprietà dei nanocompositi PLA/HT e nanocompositi PLA/GnP rispetto alla matrice pura. Inoltre, relativamente alle idrotalciti, ne è stato investigato l'effetto di due differenti tipi, una organicamente modificata (OM-HT) e una non modificata (U-HT). La degradazione termo-meccanica di tutti i nanocompositi preparati è stata indotta mediante cinque successivi cicli di estrusione in estrusore monovite. La performance dei materiali riciclati è stata investigata mediante test meccanici, reologici, calorimetrici, misure di viscosità intrinseca ed osservazioni al microscopio elettronico a scansione. In Tabella 10 sono riportati i codici, la composizione e il numero di riciclo di tutti i materiali investigati.

Tabella 10. Codice, composizione e numero del riciclo di tutti i materiali preparati.

Codice campione	PLA (wt%)	OM-HT (wt%)	U-HT (wt%)	GnP (wt%)	Riciclo
PLA R0	100	-	-	-	Estrusione
PLA R1	100	-	-	-	Riciclo 1
PLA R3	100	-	-	-	Riciclo 3
PLA R5	100	-	-	-	Riciclo 5
PLA+OM-HT R0	95	5	-	-	Estrusione
PLA+OM-HT R1	95	5	-	-	Riciclo 1
PLA+OM-HT R3	95	5	-	-	Riciclo 3
PLA+OM-HT R5	95	5	-	-	Riciclo 5
PLA + U-HT R0	95	-	5	-	Estrusione



PLA + U-HT R1	95	-	5	-	Riciclo 1
PLA + U-HT R3	95	-	5	-	Riciclo 3
PLA + U-HT R5	95	-	5	-	Riciclo 5
PLA + GnP R0	95	-	-	5	Estrusione
PLA + GnP R1	95	-	-	5	Riciclo 1
PLA + GnP R3	95	-	-	5	Riciclo 3
PLA + GnP R5	95	-	-	5	Riciclo 5

4.3.1 Caratterizzazione morfologica

Gli effetti delle rilavorazioni sulla struttura morfologica dei nanocompositi preparati sono stati investigati mediante osservazioni SEM. La Figura 33 mostra le micrografie SEM dei campioni PLA/OM-HT e PLA/U-HT. È da notare che le micrografie di tali campioni mostrano la presenza di molte cricche sulla superficie trasversale. Questo aspetto negativo può essere molto probabilmente attribuito alla sensibilità del PLA al fascio elettronico del microscopio che danneggia la superficie polimerica dei campioni durante l'analisi SEM [14]. I campioni caricati con OM-HT (Figura 33a-c) mostrano una migliore dispersione delle particelle e una minore presenza di aggregati rispetto ai materiali caricati con U-HT (Figura 33d-e), indipendentemente dal numero di ricicli. In particolare, i nanocompositi PLA+OM-HT (Figura 33a-c) esibiscono una buona dispersione della carica, dimensioni più ridotte e uniformi delle particelle, e adesione ottimale tra la matrice polimerica e l'idrotalcite, come già riportato in precedenti lavori [4,5,135,136]. Al contrario, i materiali caricati con U-HT (Figura 33d-e) mostrano la presenza simultanea di particelle disperse e di aggregati, e debole adesione tra il polimero e le particelle. Comparando il nanocomposito PLA+OM-HT al riciclo zero (Figura 33a) con quello al riciclo R1 (Figura 33b) ed infine con quello al riciclo R5 (Figura 33c) si nota, all'aumentare del numero dei ricicli, la riduzione delle dimensioni delle particelle e il miglioramento della dispersione. Tale miglioramento può essere correlato ai tempi più lunghi di residenza del materiale

all'interno dell'estrusore, per via dei ricicli, durante i quali sono applicati sul polimero fuso alti livelli di deformazione al fine di promuovere una miscelazione più efficace della fase dispersa [137].

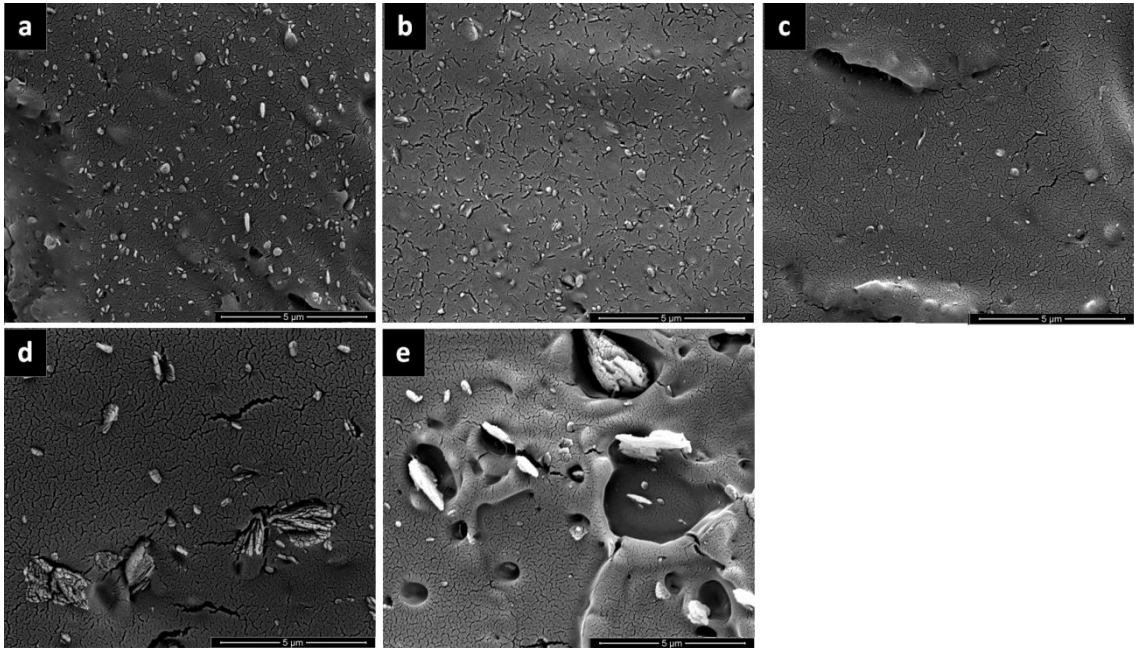


Figura 33. Micrografie SEM di a) PLA+OM-HT R0, (b) PLA+OM-HT R1, (c) PLA+OM-HT R5, (d) PLA+U-HT R0 and (e) PLA+U-HT R5. Scala grafica 5 µm.

La micrografia SEM del nanocompositi PLA+U-HT al quinto riciclo (Figura 33e) rivela una matrice polimerica danneggiata se paragonata a quella di PLA+U-HT R0 (Figura 33d). In particolare, si osservano variazioni superficiali, peggioramento dell'adesione tra U-HT e la matrice polimerica, e buchi attorno alle particelle.

Le micrografie SEM dei nanocompositi PLA+GnP sono mostrate in Figura 34. I nanocompositi ottenuti nell'estrusore bivate, ovvero non riprocessati (R0), mostrano una dispersione non ottimale, essendo presenti larghi aggregati di GnP (Figura 34a). Nell'osservazione di tale micrografia, la situazione sembra analoga a quella dei nanocompositi PLA+U-HT tuttavia, rispetto al caso dell'incorporazione dell'idrotalcite non modificata, i campioni di PLA+GnP riprocessati, anche dopo solo un riciclo, mostrano un grado maggiore di dispersione delle particelle e una minore presenza di aggregati (Figura 34b). Anche in questo caso, all'aumentare

del numero dei ricicli, la matrice polimerica mostra una morfologia sempre più danneggiata e l'adesione tra la matrice e le particelle di GnP sembra peggiorare per via della comparsa di maggiori vuoti attorno alle nanoparticelle di GnP.

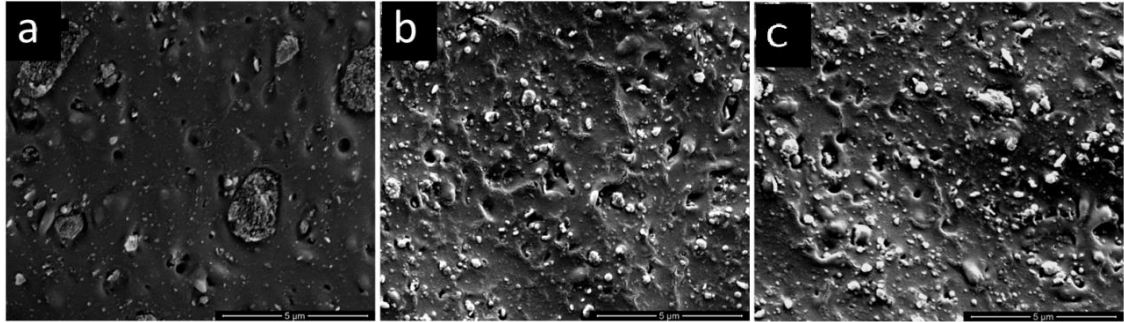


Figura 34. Micrografie SEM di a) PLA+GnP R0, (b) PLA+ GnP R1, (c) PLA+ GnP R5. Scala grafica 5 µm.

La viscosità complessa come funzione della frequenza di tutti i sistemi preparati e sottoposti solo al primo passaggio in estrusore bivate è riportata in Figura 35. Osservando i valori delle curve reologiche dei materiali caricati con le idrotalciti e non riprocessati (R0), si nota che la viscosità dei nanocompositi caricati con le idrotalciti è più bassa rispetto alla viscosità esibita dalla matrice pura nell'intero intervallo di frequenza. Questo comportamento, che potrebbe sorprendere, è in accordo con altri studi su sistemi simili [117,138,139] ed è dovuto all'aumentata degradazione della matrice indotta dalla carica.

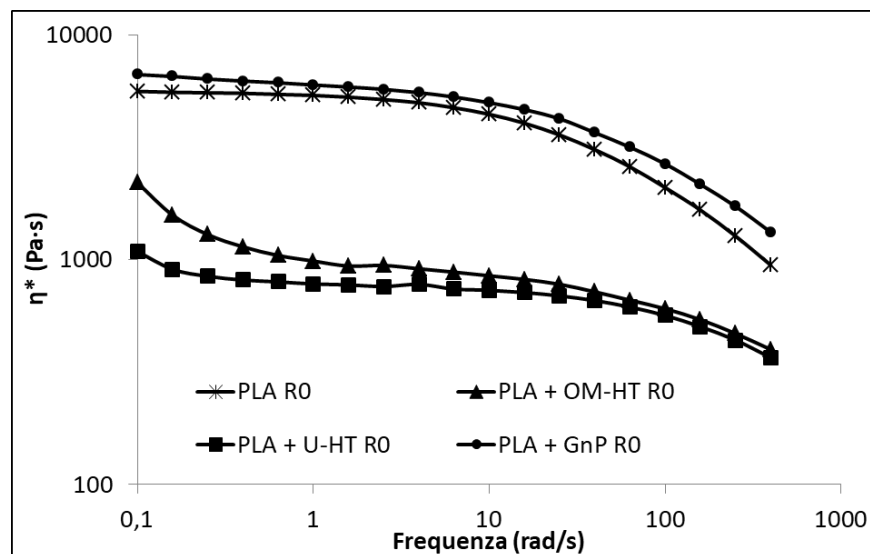


Figura 35. Viscosità complessa in funzione della frequenza dei sistemi PLA, PLA+OM-HT, PLA+U-HT e PLA+GnP dopo la prima estrusione nell'estrusore bivate (riciclo R0).

Diversamente, il sistema PLA+GnP R0 mostra una viscosità leggermente più alta rispetto al PLA non caricato e questo comportamento reologico è riportato nella letteratura scientifica come comportamento tipico mostrato da diversi sistemi polimerici nanocompositi PLA/GnP [138,140,141]. Esso è generalmente attribuito ad un'interazione tra la carica dispersa e la matrice che restringe il movimento delle catene polimeriche.

La Figura 36 riporta le curve di viscosità complessa del PLA puro e di tutti i nanocompositi per i diversi ricicli. A basse frequenze la matrice pura (Figura 36a) esibisce un *plateau* newtoniano, indipendentemente dal numero di estrusioni, che non è presente nei nanocompositi caricati con le idrotalciti (Figura 36b-c) e solo leggermente presente nei nanocompositi PLA/GnP (Figura 36d).

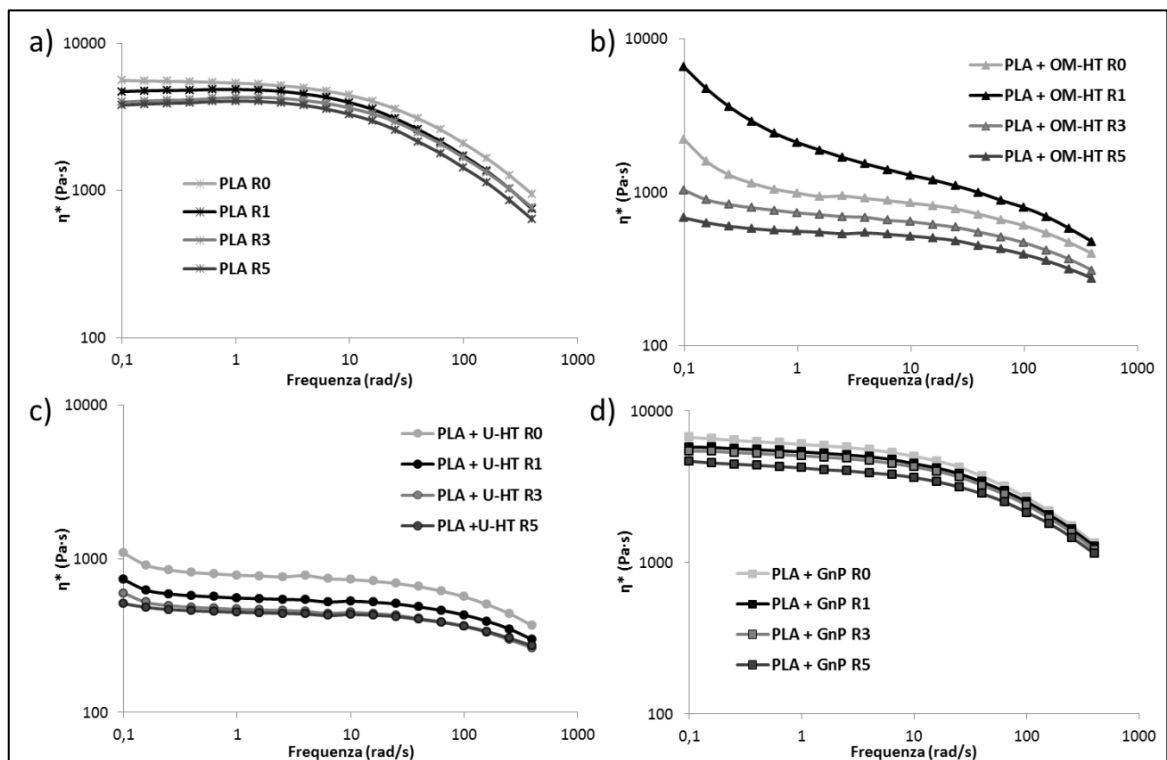


Figura 36. Viscosità complessa in funzione della frequenza di a) PLA, b) PLA+OM-HT, c) PLA+U-HT, d) PLA+GnP.

Dopo i successivi cicli di estrusione, la viscosità del PLA diminuisce, probabilmente a causa della degradazione delle catene polimeriche (Figura 36a). La letteratura scientifica riporta tre possibili ipotesi per spiegare i fenomeni di



degradazione della matrice polimerica che avvengono durante i passaggi in estrusore: i) degradazione radicalica, ii) idrolisi e/o iii) transesterificazione con catalizzatori residui [40].

Il comportamento non-newtoniano dei nanocompositi contenenti le idrotalciti (Figura 36b-c), a basse frequenze, può essere spiegato considerando un comportamento *solid-like* del materiale indotto dalle strutture tridimensionali che si formano tipicamente nei sistemi nano-caricati [14]. La formazione di strutture percolate tridimensionali è dovuta all'interazione polimero-carica che offre resistenza al flusso [14]. Quando la velocità di taglio è più alta queste strutture sono distrutte e il nanocomposito si comporta come una sospensione di nanoparticelle nella matrice polimerica fusa [1].

I nanocompositi PLA+U-HT (Figura 36c) mostrano lo stesso trend del PLA in funzione dei cicli di rilavorazione. Inoltre, per ogni riciclo, i nanocompositi PLA+U-HT mostrano una viscosità più bassa rispetto alla matrice del riciclo corrispondente. Questo comportamento può essere spiegato dalla scissione di catena promossa dalla presenza dell'idrotalcite non modificata [1]. Sorprendentemente questo trend non avviene quando il PLA è caricato con OM-HT (Figura 36b), dove il valore della viscosità dopo il primo riciclo aumenta. Quest'ultimo risultato può essere spiegato considerando che il primo riciclo porta ad una migliore dispersione della carica, come mostrato dalle micrografie SEM (Figura 33b), la quale probabilmente ha la meglio sui fenomeni termo-degradativi che avvengono durante la rilavorazione. Successivamente, a partire dal terzo riciclo, predomina l'effetto dei fenomeni di degradazione rispetto all'effetto della dispersione e i valori della viscosità complessa diminuiscono (Figura 36b). Per i nanocompositi PLA-OM-HT la diminuzione della viscosità dovuta alla rilavorazione è più accentuata rispetto ai nanocompositi PLA+U-HT probabilmente per via delle forti interazioni tra l'idrotalcite organo-modificata e la matrice polimerica che generano una più estesa area di contatto superficiale promuovendo la degradazione del PLA.

I nanocompositi PLA+GnP (Figura 36d) mostrano curve reologiche aventi lo stesso trend di quelle del PLA in funzione del numero dei cicli. Tuttavia, la viscosità dei campioni caricati con GnP è leggermente più alta di quella del PLA



puro e le curve di flusso esibiscono un comportamento leggermente non newtoniano rispetto al polimero non caricato. Inoltre, la diminuzione della viscosità alle frequenze più alte è leggermente minore rispetto al PLA non caricato e questo risultato può essere attribuito alla presenza delle particelle di GnP che ostacolano l'ulteriore fenomeno di degradazione della matrice durante i test reologici.

Al fine di verificare la diminuzione del peso molecolare dovuta ai fenomeni di degradazione, sono state effettuate misure di viscosità intrinseca. La massa molare viscosa (M_v) di tutti i campioni, in funzione dei cicli di rilavorazione, è mostrata in Figura 37.

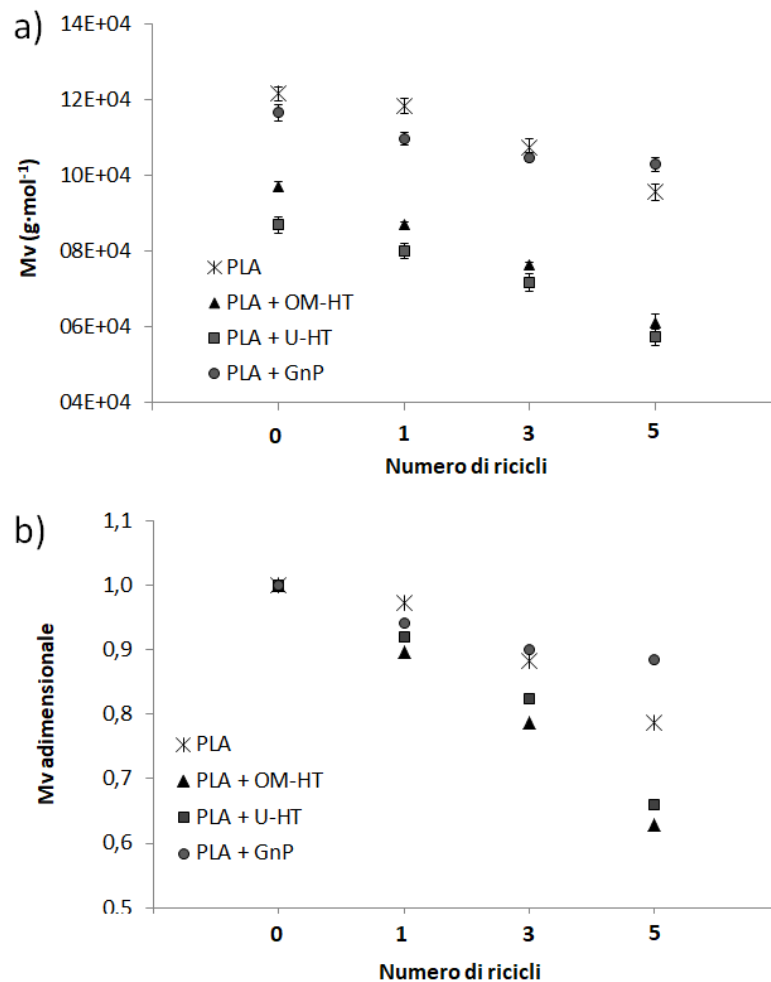


Figura 37. Massa molare viscosa (M_v) (a) e M_v adimensionale (b) di tutti i materiali in funzione del numero dei ricicli. I valori adimensionali della massa molare viscosa sono stati calcolati come il rapporto tra il valore di M_v del materiali riciclato e il valore di M_v del corrispondente materiale non riciclato R0.



I risultati del PLA puro indicano che la sua struttura durante il primo riciclo resiste alla degradazione termomeccanica, infatti la velocità di diminuzione di M_v chiaramente aumenta a partire dal terzo riciclo (Figura 37a). La presenza di entrambe le idrotalciti causa invece una forte diminuzione di M_v , anche nel caso dei materiali non riprocessati e tale risultato è in accordo con altri studi [142]; inoltre, per ogni riciclo, i nanocompositi esibiscono un peso molecolare più basso di quello della matrice. Dopo cinque ricicli la maggiore diminuzione della massa molare viscosa avviene per il PLA+OM-HT, essendo caratterizzato da una diminuzione pari al 37% passando da R0 a R5. Tale diminuzione della massa molare viscosa è comparabile con quella dei campioni PLA+U-HT e significativamente più alta rispetto a quella osservata per la matrice, caratterizzata da un decremento di M_v del 22% (al quinto riciclo). Al contrario, la presenza del GnP chiaramente riduce la velocità di degradazione del materiale, nel corso dei ricicli, rispetto alla matrice di PLA non caricata (Figura 37a). Questo risultato è attribuibile all'effetto stabilizzante del GnP e trova riscontro nella letteratura scientifica dove sono stati proposti diversi meccanismi per spiegare il contributo del GnP nella direzione del miglioramento della stabilità termica di nanocompositi polimerici. Tra questi meccanismi menzioniamo i seguenti: (i) il GnP può agire come "efficiente dispersore di calore", estraendo più calore dalla matrice e non permettendo l'accumulo di calore nella stessa, prevenendo in tal modo l'ossidazione nei primi stadi della degradazione [143]; (ii) il GnP può agire come barriera al trasferimento di massa (effetto schermatura) contro i prodotti di pirolisi [79,80]; (iii) il GnP può creare un percorso tortuoso per l'aria, ritardando la degradazione termo-ossidativa del materiale [6,122,144].

In Figura 37b sono diagrammati i valori adimensionali di M_v e può essere osservato che durante i ricicli la velocità di diminuzione di M_v dei nanocompositi caricati con le idrotalciti è più alta di quella del PLA. Inoltre, la velocità di diminuzione di M_v di PLA+OM-HT è più alta di quella di PLA+U-HT e tale risultato è probabilmente dovuto alla presenza del modificante organico che potrebbe promuovere i fenomeni degradativi, come riportato nella letteratura scientifica [122]. Dall'altro lato, i nanocompositi PLA+GnP mostrano la più bassa



velocità di diminuzione della massa molare viscosa (Figura 37b), in accordo con l'effetto stabilizzante del GnP prima commentato.

4.3.2 Caratterizzazione termica

I risultati ricavati dalle misure DSC sono mostrati in Tabella 11. Le temperature di transizione vetrosa del PLA puro e di tutti i nanocompositi sono molto vicine. Il riciclo quasi non influenza il valore delle T_g del PLA e del sistema PLA+GnP che restano nell'intervallo 60.2-60.7 °C. Per i nanocompositi caricati con le idrotalciti si osserva invece una leggera diminuzione della T_g che può essere correlata all'aumento del volume libero per via della presenza di un numero maggiore di terminazioni di catena, dato ulteriormente confermato dalla diminuzione della massa molare per via della maggiore degradazione termomeccanica promossa dalle idrotalciti.

La cristallizzazione a freddo è osservata sia per il PLA puro sia per i campioni nanocompositi. In particolare, sia per la matrice sia per i nanocompositi si verifica una progressiva diminuzione della temperatura di cristallizzazione a freddo (T_{cc}) all'aumentare del numero di estrusioni, in accordo con gli analoghi risultati ottenuti per sistemi simili [145,146]. È da notare che la diminuzione di T_{cc} è comparabile per il PLA puro e per i sistemi PLA+U-HT mentre la maggiore diminuzione si verifica per i nanocompositi PLA+OM-HT e PLA+GnP (Tabella 11) e quest'ultimo risultato può essere attribuito alla migliore dispersione dell'idrotalcite modificata e del GnP che si verifica nelle rilavorazioni e che può promuovere una più facile cristallizzazione a freddo. Inoltre, passando dalla matrice ai nanocompositi si osserva un valore più alto di ΔH_{cc} e lo stesso trend è osservato per ΔH_m . La matrice PLA mostra due picchi di fusione e il picco dominante si trova a temperatura più alta. Anche altri studi hanno osservato un comportamento simile per il PLA e i suoi nanocompositi [137] e il doppio picco è spiegato in differenti modi [14]: (a) la formazione di una fase alfa disordinata nel PLA a causa della bassa temperatura di cristallizzazione; (b) nucleazione di più di



una struttura cristallina; (c) morfologie differenti delle lamelle formate prima del processo di riscaldamento.

Tabella 11. Risultati DSC di PLA e di tutti i nanocompositi studiati per ogni ciclo di estrusione

Campione	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J g⁻¹)	ΔH_m (J g⁻¹)	χ (%)
PLA R0	60.2	110.9	161.9	167.9	29.2	32.6	3.6
PLA R1	60.5	109.7	161.5	168.2	29.1	33.0	4.1
PLA R3	60.5	107.4	160.7	168.2	27.8	32.0	4.5
PLA R5	60.2	106.2	160.2	167.7	27.6	32.1	4.8
PLA + OM-HT R0	59.5	107.5	160.2	167.0	33.5	38.8	5.7
PLA + OM-HT R1	59.5	96.9	-	166.5	32.0	38.0	6.4
PLA + OM-HT R3	59.0	96.7	-	165.5	31.5	38.6	7.6
PLA + OM-HT R5	58.7	96.5	-	164.9	30.8	39.1	8.9
PLA + U-HT R0	59.5	110.0	161.4	168.5	34.2	38.6	4.7
PLA + U-HT R1	59.7	108.4	160.9	168.4	31.8	37.6	6.1
PLA + U-HT R3	59.4	107.4	160.4	167.9	33.0	39.1	6.5
PLA + U-HT R5	59.7	106.9	160.0	167.7	32.2	39.6	7.9
PLA + GnP R0	60.5	111.5	-	168.9	31.1	35.1	4.2
PLA + GnP R1	60.7	101.7	-	169.2	29.5	34.1	4.9
PLA + GnP R3	60.3	99.3	-	169.2	27.5	33.1	6.0
PLA + GnP R5	60.1	98.0	-	169.0	26.2	34.3	8.6

All'aumentare del numero di estrusioni la forma dei picchi endotermici varia da una distribuzione bimodale a una distribuzione unimodale, la quale potrebbe essere attribuita all'omogeneizzazione del tipo di cristalli e delle loro dimensioni dipendenti dall'accorciamento delle catene polimeriche del PLA [147–149]. Tale distribuzione bimodale è ancora presente nei sistemi PLA+U-HT, scompare già dopo il primo riciclo nei sistemi PLA+OM-HT, ed è assente nel sistema



PLA+GnP (come riscontrabile in Tabella 11 dove è osservabile una sola temperatura di fusione).

La cristallinità aumenta all'aumentare del numero dei ricicli e questo effetto è più accentuato per i materiali caricati rispetto alla matrice (Tabella 11) grazie all'effetto sinergico giocato dalle idrotalciti e dal GnP sia come agenti nucleanti sia come promotori dell'accorciamento di catena facilitando la cinetica di cristallizzazione. Infatti, per ogni successivo ciclo di estrusione i campioni nanocompositi mostrano un incremento maggiore della cristallinità (rispetto alla matrice pura) grazie alla migliorata dispersione della nanocarica che ulteriormente agevola il suo effetto nucleante.

4.3.3 Caratterizzazione meccanica

L'effetto del riciclo sulle proprietà meccaniche di tutti i materiali preparati è mostrato in Figura 38. Il modulo di Young (E), la tensione a rottura (TR) e l'allungamento a rottura (AR) dei nanocompositi sono comparati con quelli del PLA puro. I nanocompositi caricati con le idrotalciti e non riprocessati (R0) mostrano un modulo di Young leggermente minore di quello della matrice processata sotto le stesse condizioni mentre il nanocomposito PLA+GnP R0 esibisce un modulo di Young maggiore rispetto al PLA R0 (Figura 38a). Durante i successivi cicli di estrusione i nanocompositi contenenti U-HT mostrano un trend di proprietà meccaniche comparabile a quello della matrice di PLA, e in particolare il modulo elastico aumenta fino al terzo riciclo e successivamente diminuisce. Questi risultati potrebbero essere attribuiti alla competizione tra due fenomeni che si verificano durante le rilavorazioni, ovvero la diminuzione di peso molecolare e l'aumento di cristallinità, i quali influenzano in modo opposto la rigidità del materiale [150,151]. Infatti, mentre l'aumento di cristallinità ha un effetto positivo sul modulo elastico, la diminuzione di peso molecolare lo influenza in modo contrario.

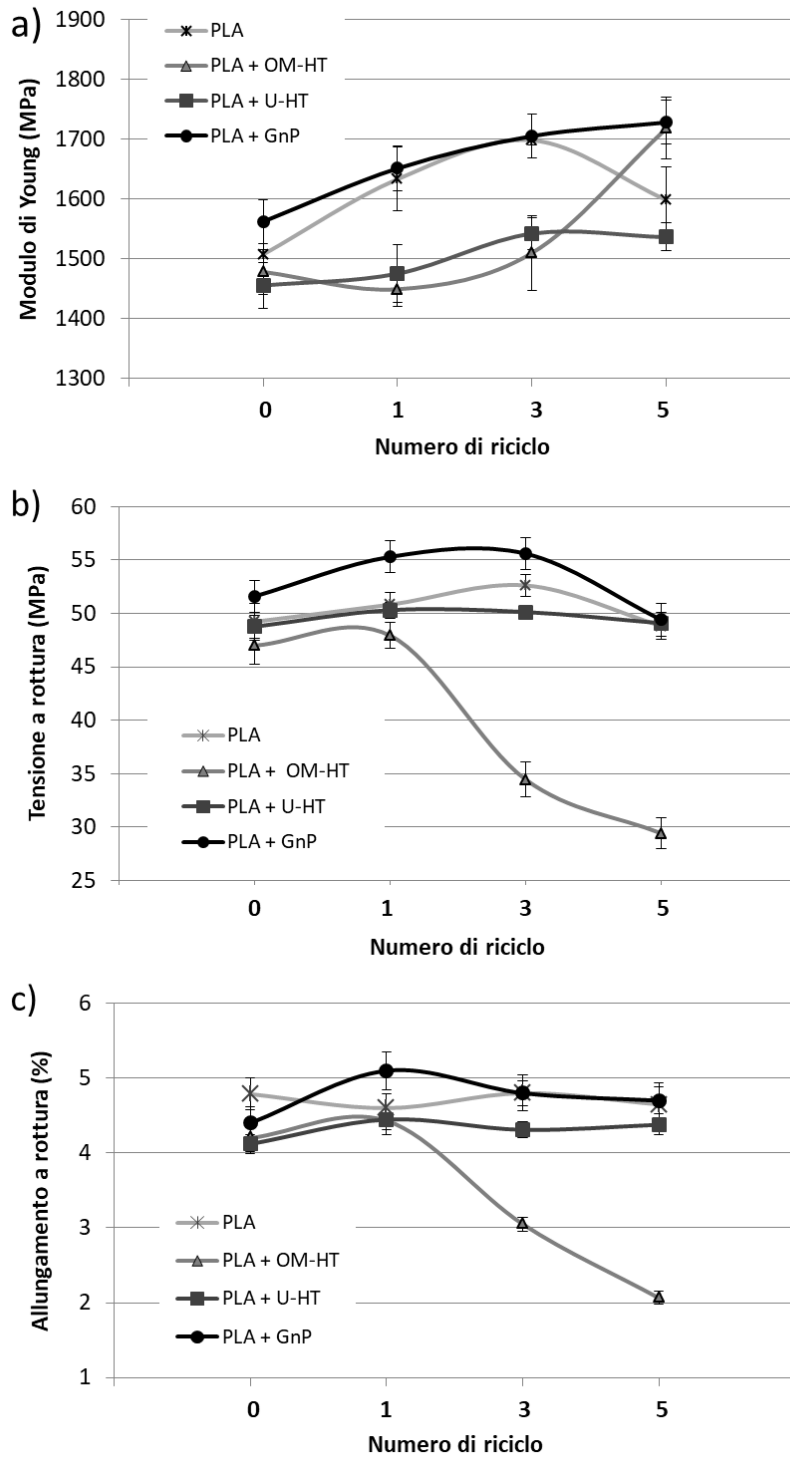


Figura 38. Proprietà meccaniche del PLA e di tutti i nanocompositi preparati in funzione del numero dei ricicli: a) modulo di Young, b) tensione a rottura, c) allungamento a rottura.

La performance meccanica dei materiali rinforzati con OM-HT mostra invece un trend differente. In particolare, il modulo di Young di PLA+OM-HT R0 è più



basso di quello di PLA R0 ed ha un andamento decrescente fino al riciclo R1. Successivamente, esso aumenta dal valore di 1449 MPa del primo riciclo al valore finale di 1718 MPa nel quinto riciclo, con un incremento del 19% (Figura 38a). Questo comportamento può essere spiegato considerando che, sebbene la rilavorazione di questo sistema porti ad una più alta velocità di diminuzione del peso molecolare, allo stesso tempo essa migliora la morfologia dei nanocompositi, grazie alla riduzione delle dimensioni delle particelle e al più alto livello di dispersione. Inoltre, similmente agli altri sistemi, la rilavorazione causa un leggero aumento della cristallinità del polimero, come già commentato. Di conseguenza, alla luce di quanto osservato, si può affermare che l'incorporazione di OM-HT e il suo grado di dispersione causano effetti opposti sul comportamento meccanico di PLA+OM-HT portando globalmente un aumento della rigidità, come precedentemente riportato da altri studi [150].

Diversamente al caso dell'incorporazione delle idrotalciti, la rigidità del PLA caricato con GnP aumenta sempre col numero dei ricicli (Figura 38a). Questo comportamento può essere spiegato considerando che sebbene la rilavorazione porti ad una riduzione del peso molecolare del PLA, la presenza del GnP riduce la velocità di degradazione. Inoltre, allo stesso tempo, i successivi ricicli migliorano la morfologia del nanocomposito grazie al più alto livello di dispersione delle nanoparticelle e alla riduzione delle loro dimensioni (analogamente a OM-HT).

La tensione a rottura di PLA+U-HT resta all'incirca invariata durante i successivi cicli di estrusione, e comparabile con i valori della matrice (Figura 38b) sebbene questi ultimi esibiscano un massimo dopo il terzo riciclo. Similmente, anche la tensione a rottura di PLA+GnP esibisce i valori più alti in corrispondenza dei ricicli secondo e terzo e i suoi valori sono leggermente maggiori rispetto a quelli della matrice non caricata. Inoltre, i ricicli non influenzano significativamente nemmeno l'allungamento a rottura del PLA e dei sistemi nanocompositi contenenti U-HT e GnP dal momento che già i materiali non riciclati mostrano un comportamento fragile (Figura 38c). Diversamente accade per i campioni PLA+OM-HT, per i quali entrambe le proprietà a rottura, cioè TR e AR (Figura 38b-c), esibiscono una caduta dopo il primo riciclo, mostrando in entrambi i casi un trend coerente con quello osservato per il modulo elastico.



Infatti, come commentato prima, i fenomeni che avvengono durante i ricicli dei sistemi contenenti l'argilla organicamente modificata, cioè la diminuzione del peso molecolare, il miglioramento della morfologia e l'incremento della cristallinità - portando (globalmente) all'aumento della rigidità del sistema PLA+OM-HT - causano una diminuzione della duttilità del campione.

Conclusioni

È stato condotto uno studio sull'effetto del riciclo sulla struttura molecolare, morfologica e sulle proprietà di nanocompositi PLA/idrotalciti e PLA/GnP rilavorati in estrusore fino a cinque ricicli.

Le caratterizzazioni hanno evidenziato effetti come la dispersione della nanocarica, la cristallinità, la massa molare viscosa che influenzano le proprietà nel fuso, in soluzione e nel solido in modo differente. Le analisi morfologiche hanno rivelato che i materiali contenenti l'idrotalcite modificata e il GnP mostrano un alto grado di dispersione e di adesione quando paragonati con quelli contenenti l'idrotalcite non modificata. Mediante la rilavorazione le particelle di OM-HT e di GnP si riducono in dimensioni e diventano più finemente dispersi nella matrice di PLA portando ad una morfologia migliore. Per i nanocompositi PLA+OM-HT questo risultato giustifica le caratterizzazioni reologiche e meccaniche durante i primi cicli di rilavorazione; nei ricicli successivi, la riduzione della viscosità complessa indica che il fenomeno di scissione di catena - ovvero la degradazione termomeccanica - supera l'effetto del nanofiller, come confermato dalla performance meccanica. Il riciclo causa una marcata diminuzione della massa molare viscosa delle matrici, in particolare nei nanocompositi caricati con le idrotalciti, come confermato dalle misure di peso molecolare viscosimetrico: entrambi le idrotalciti - organicamente modificata e non modificata - causano l'aumento della velocità di degradazione termomeccanica del PLA. La presenza del GnP, invece, provoca una diminuzione della velocità di degradazione della matrice nel corso delle rilavorazioni, suggerendo che tale nanocarica può essere usata per aumentare la lavorabilità del PLA durante i ricicli senza comprometterne le proprietà.



La presenza delle idrotalciti e del GnP genera un aumento di cristallinità dei materiali suggerendo l'effetto duplice dell'incorporazione della nanocarica, come agente nucleante e come promotore dell'accorciamento di catena.



4.4 Effetti della nanocarica e della matrice

In questa sezione sono stati analizzati da un lato gli effetti della nanocarica a matrice fissata e dall'altro lato gli effetti della matrice tenendo fissa la nanocarica, in relazione alle proprietà meccaniche. Tali confronti sono stati effettuati al fine di scegliere la coppia biopolimero-nanocarica più performante dal punto di vista meccanico in vista della preparazione di un film bistrato biopolimerico nanostrutturato per applicazioni nel campo degli imballaggi.

Effetto della nanocarica a matrice fissata

Scelto il PLA come matrice di riferimento, si è proceduto ad analizzare quale fosse la carica nanostrutturata che avesse il maggior effetto rinforzante sulle proprietà meccaniche, ovvero che generasse un aumento maggiore del modulo elastico. Le cariche nanostrutturate prese in considerazione nello studio sono la Dellite 72T, l'idrotalcite modificata OM-HT, l'idrotalcite non modificata U-HT, e il GnP. Tutti i nanocompositi sono stati preparati in estrusore bivate corotante nelle stesse condizioni sperimentali e le prove meccaniche sono state effettuate su piastrine isotropiche preparate mediante pressofusione (v. sezione 3).

La Figura 39a-c mostra le proprietà meccaniche del PLA e dei rispettivi nanocompositi preparati. Come osservabile dalla Figura 39a, la nanocarica che ha il maggior effetto sul modulo elastico è la Dellite 72T, con un incremento del 27% rispetto al modulo della matrice pura; con riferimento alle altre nanocariche, entrambi i tipi di idrotalciti producono una leggera diminuzione del modulo di Young mentre il GnP non produce nessun incremento significativo. La tensione a rottura dei nanocompositi PLA+OM-HT, PLA+U-HT, e PLA+GnP subisce solo piccole variazioni (entro il 5%) rispetto al PLA non caricato (Figura 39b) mentre la TR di PLA+DT è molto più bassa rispetto alla TR del PLA puro (32 MPa vs 49 MPa), con una diminuzione del 36%. Tale riduzione del valore della tensione a rottura, a seguito dell'incorporazione della DT, può essere correlata al ridotto allungamento a rottura di PLA+DT, come visibile in Figura 39c, che non permette la risalita della curva σ - ϵ fino al raggiungimento di valori di tensione più elevati.

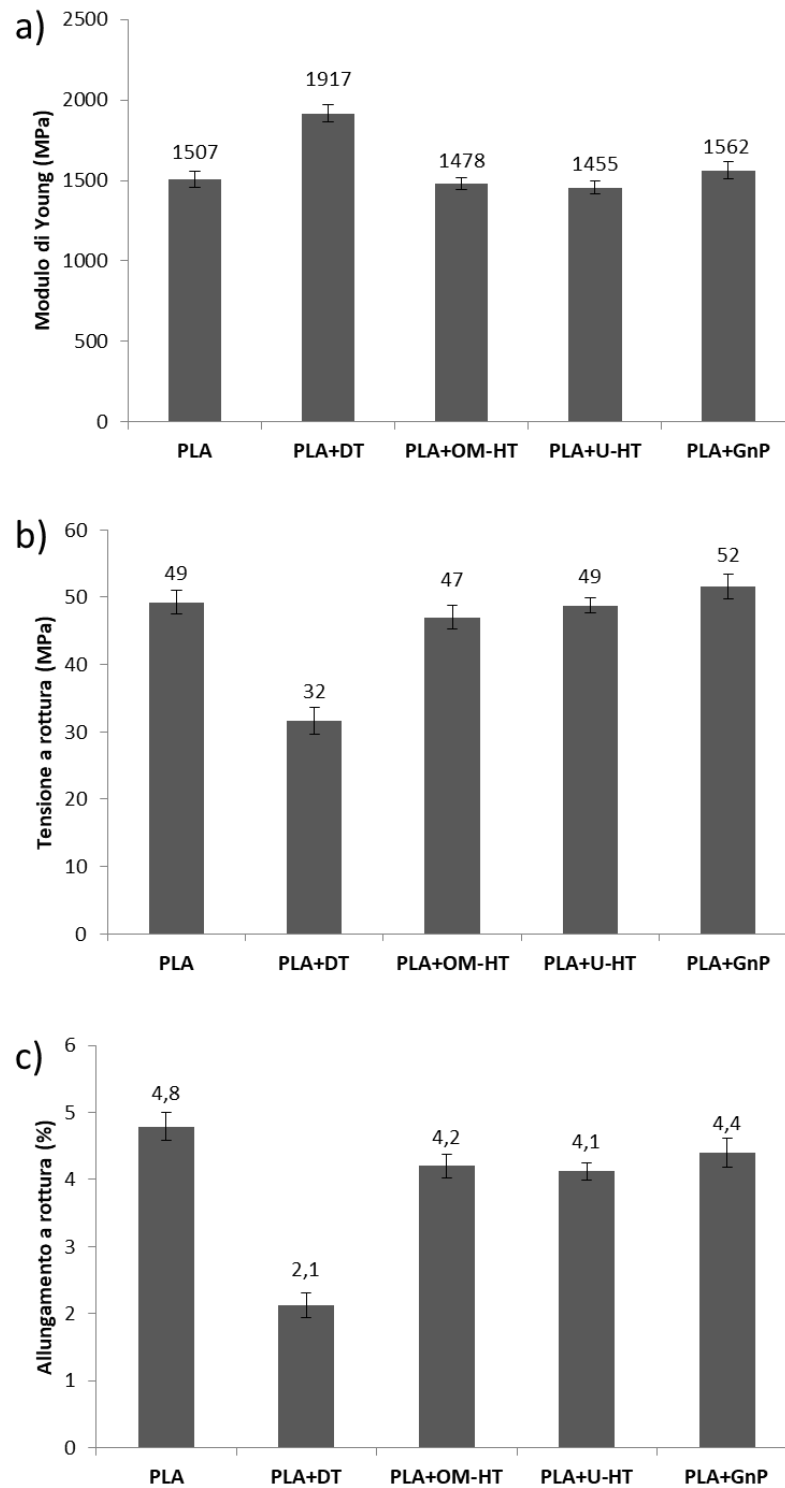


Figura 39. Proprietà meccaniche del PLA e dei nanocompositi PLA+DT, PLA+OM-HT, PLA+U-HT, PLA+GnP: (a) modulo elastico, (b) tensione a rottura, (c) allungamento a rottura.

I valori di AR dei nanocompositi caricati con OM-HT, U-HT, e GnP non subiscono variazioni rilevanti rispetto alla matrice. Tutti i valori di AR dei



materiali nanostrutturati sono in accordo con i valori di modulo elastico, infatti laddove l'incorporazione della nanocarica ha generato un irrigidimento del materiale, come nel caso dell'incorporazione della DT, si è verificata anche una riduzione della deformabilità; laddove invece non ci sono stati effetti significativi a seguito dell'incorporazione della carica nanostrutturata, ugualmente non si sono registrate variazioni significative nella deformabilità del materiale.

Effetto della matrice a nanocarica fissata

Dopo aver analizzato gli effetti di differenti nanocariche sulla matrice PLA e aver osservato che il migliore risultato, relativamente al miglioramento del modulo elastico, si è ottenuto mediante l'incorporazione della nanocarica Dellite 72T, si è voluto ulteriormente investigare l'effetto che l'incorporazione di questa nanocarica produce su altre matrici biopolimeriche. Sono stati allora confrontati i risultati del nanocomposito PLA+DT con quelli dei nanocompositi BioFlex+DT, MaterBi_P+DT e MaterBi_L+DT, sia in termini di confronto tra i differenti nanocompositi sia in termini di confronto di ogni nanocomposito rispetto alla matrice pura. Dalla Figura 40a è possibile osservare che l'introduzione della DT produce l'incremento del modulo elastico di tutte le matrici biopolimeriche investigate. Nel caso del BioFlex e del MaterBi_L, il modulo di Young all'incirca raddoppia restando all'interno dell'ordine del centinaio di MPa, mentre nel caso del MaterBi_P l'incremento è molto limitato e pari solo all'11%. Nel paragrafo precedente avevamo visto che nel caso del PLA l'incremento è del 27% e poiché il valore di partenza è già molto elevato, pari a 1507 MPa, l'introduzione dell'argilla fa aumentare il modulo di ben 410 MPa conferendo al nanocomposito un modulo di Young finale pari a 1917 MPa.

La Figura 40b mostra che tra tutti i materiali investigati la tensione a rottura più alta è esibita dal PLA sia rispetto alle altre matrici pure sia nel nanocomposito rispetto agli altri nanocompositi. L'introduzione della DT produce una diminuzione della tensione a rottura di tutti i nanocompositi se paragonati con le rispettive matrici e tale risultato può essere correlato alla diminuzione dell'allungamento a rottura di tutti i materiali nanocompositi rispetto alle corrispondenti matrici pure (Figura 40c).

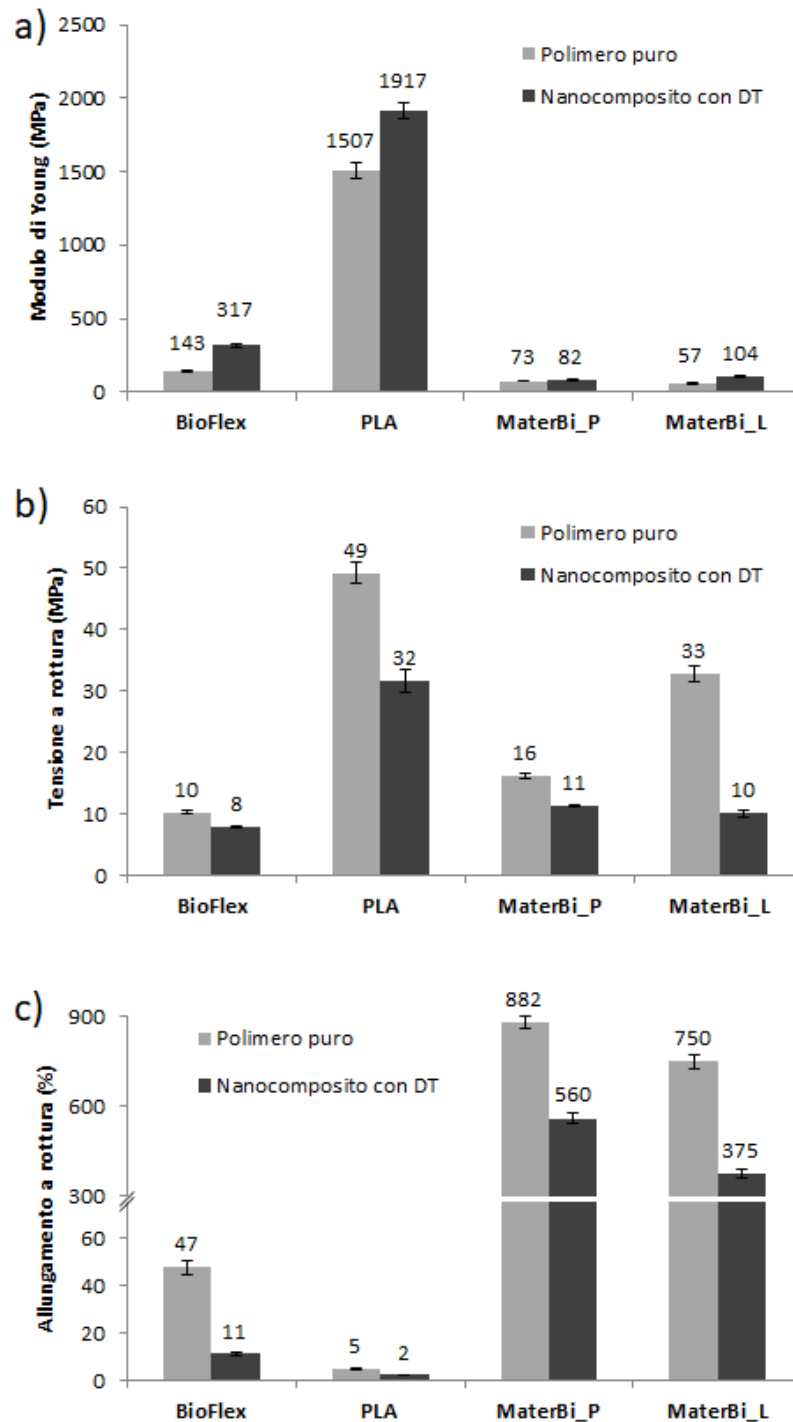


Figura 40. Proprietà meccaniche dei polimeri BioFlex, PLA, MaterBi_P, MaterBi_L, e dei rispettivi nanocompositi con DT: (a) modulo elastico, (b) tensione a rottura, (c) allungamento a rottura.

La diminuzione del valore di allungamento a rottura nei nanocompositi fa sì, infatti, che la curva σ - ϵ dei campioni testati si arresti prima che la tensione



raggiunga valori prossimi a quelli della matrice non caricata. Di conseguenza, il materiale giunge alla frattura non perché ha raggiunto il massimo della sua resistenza ma perché ha raggiunto il massimo della sua deformabilità. Fra i materiali testati, in Figura 40c è evidente come entrambi i gradi di MaterBi siano estremamente duttili con elevati valori di allungamento a rottura sia nelle matrici pure sia nei nanocompositi.

In conclusione, dallo studio condotto sugli effetti di differenti nanocariche a parità di matrice e sugli effetti di una stessa nanocarica incorporata in differenti matrici, si è osservato che il materiale più rigido (cioè avente modulo elastico più alto) è il PLA e che, tra le cariche nanostrutturate testate, è la Dellite 72T a provocare l'incremento maggiore del modulo di Young. Di contro, il PLA mostra anche il più basso valore di allungamento a rottura, sia come matrice pura sia nel nanocomposito. Diversamente, i due gradi di MaterBi testati mostrano i moduli elastici più bassi ma allo stesso tempo sono estremamente duttili.

Nelle applicazioni pratiche sarebbe auspicabile un materiale che possedesse un'elevata rigidità congiuntamente ad un'elevata deformabilità, caratteristiche che non si trovano in nessuno dei materiali testati. Al fine di ottenere un materiale da imballaggio che racchiudesse in sé entrambe le proprietà di rigidità e deformabilità si è proceduto all'accoppiamento di PLA e MaterBi_L in un film biopolimerico bistrato, come verrà descritto nel paragrafo successivo.



4.5 Produzione del film biopolimerico bistrato PLA/MaterBi mediante filmatura in bolla in coestrusione

Poiché, come ampiamente esposto nello stato dell'arte, i requisiti degli imballaggi possono richiedere due o più proprietà che non possono essere trovate in un singolo materiale, spesso è necessario ricorrere a imballaggi multistrato.

L'obiettivo di parte dell'attività di dottorato è stato allora rappresentato dalla produzione di un film bistrato biopolimerico, mediante filmatura in bolla in coestrusione, al fine di superare i limiti dei singoli biomateriali attualmente usati nel campo degli imballaggi e al fine di eliminare le problematiche relative alla separazione dei diversi strati nel riciclo degli imballaggi multistrato industrialmente prodotti con i tradizionali polimeri non biodegradabili.

Uno degli obiettivi del lavoro di tesi è stato selezionare i materiali che contribuissero al film multistrato finale con almeno una delle proprietà richieste dagli imballaggi flessibili. In particolare, l'attenzione si è concentrata su PLA e MaterBi come potenziali materiali per la produzione del film bistrato. Sfruttando infatti l'elevata rigidità del PLA (accompagnata dal limite intrinseco di una deformazione a rottura quasi nulla) e la grande deformabilità del MaterBi (accompagnata, dall'altro lato, da una bassa rigidità), l'obiettivo è stato quello di preparare un materiale che possedesse una buona rigidità, grazie alla presenza del PLA, e allo stesso tempo presentasse la capacità di deformarsi prima di giungere alla rottura.

La scelta del tipo di MaterBi è caduta sul grado EF51L poiché esso presenta caratteristiche termiche, ed in particolare temperatura di fusione prossima a quella del PLA, proprietà fondamentale per l'accoppiamento dei due polimeri i quali in fase di filmatura. Durante il passaggio nella testa di coestrusione infatti essi sono sottoposti alla stessa temperatura e devono possedere, a tale temperatura, buoni livelli di viscosità elongazionale (proprietà fortemente dipendente dalla temperatura). I due gradi di PLA e MaterBi scelti hanno dunque le migliori caratteristiche per essere filmati in processo di coestrusione.

Poiché i due polimeri presentano caratteristiche chimiche, fisiche e reologiche differenti, sono stati eseguiti test preliminari per trovare le migliori condizioni di



processo in relazione al profilo di temperatura dell'estrusore, alla temperatura di testa e alla velocità di rotazione delle viti. I film bistrato prodotti sono stati comparati con i film monostrato degli stessi polimeri. I parametri di processo ottimali usati per la produzione dei film monostrato e bistrato sono riportati in Tabella 12.

Tabella 12. Parametri di processo usati per la produzione dei film monostrato e bistrato

	Profilo di temperature dell'estrusore (°C)	T_{testa} (°C)	Velocità della vite (rpm)
<i>Film monostrato</i>			
PLA	200 – 215 – 215 – 190	190	60
Mater-Bi	120 – 150 – 170 – 175	185	60
<i>Film bistrato</i>			
PLA layer	210 – 220 – 220 – 200	190	50
Mater-Bi layer	120 – 150 – 170 – 175		50

Lo spessore dei film prodotti varia tra 40 e 80 μm .

I film preparati sono stati ampiamente caratterizzati attraverso analisi chimiche, ottiche, di angolo di contatto, morfologiche, meccaniche, e termiche. Inoltre, ne è stata studiata la degradazione idrolitica mediante test condotti a tre differenti valori di pH.

4.5.1 Analisi FTIR-ATR

La caratterizzazione chimica dei film preparati è stata effettuata mediante spettroscopia FTIR-ATR. Questa tecnica permette di ottenere lo spettro della superficie dei film. La Figura 41 mostra gli spettri FTIR-ATR dei film monostrato di PLA e di MaterBi e gli spettri di entrambi i lati del film bistrato PLA/MaterBi.

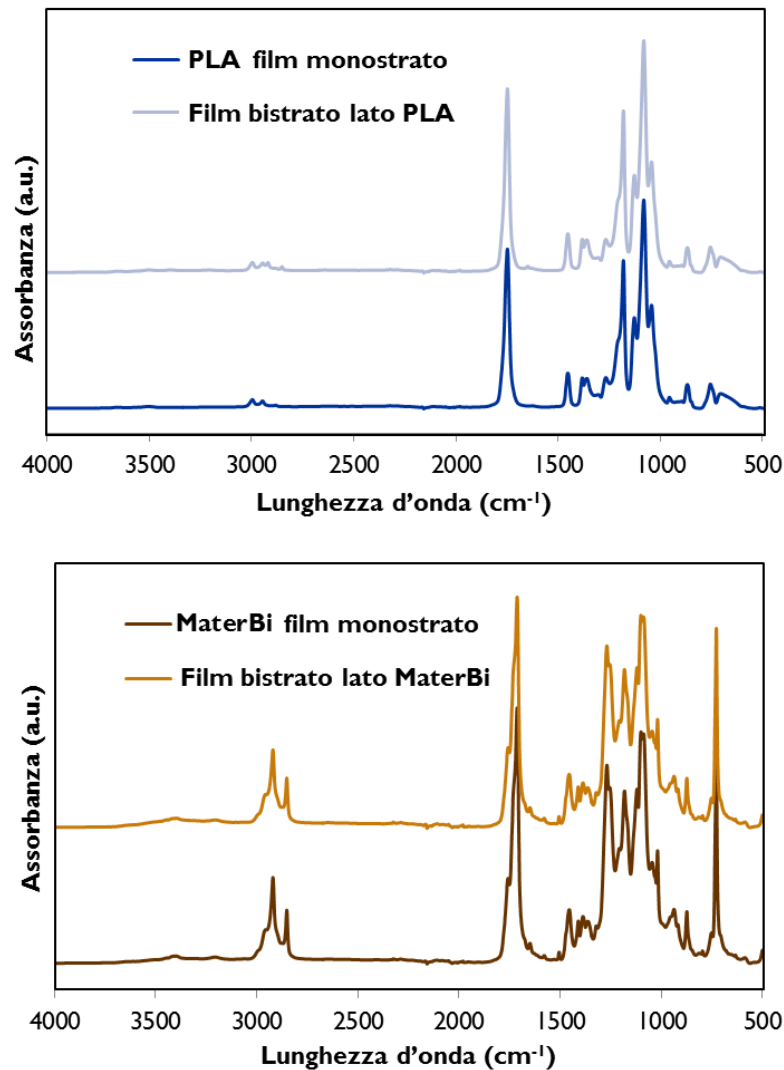


Figura 41. Spettri FTIR-ATR del film monostrato di PLA e del film bistrato lato PLA (in alto) e spettri del film monostrato di MaterBi e del film bistrato lato MaterBi (in basso).

Lo spettro del film monostrato di PLA e lo spettro del film bistrato lato PLA contengono tutte le bande infrarosse chiave associate con il PLA amorfo: un picco di assorbimento molto debole a 3500 cm^{-1} (*stretching* degli O–H dei gruppi ossidrilici del PLA); 2997 cm^{-1} and 2946 cm^{-1} che si riferiscono allo *stretching* C–H dei gruppi $-\text{CH}_3$ (asimmetrici e simmetrici, rispettivamente); 1748 cm^{-1} *stretching* dei gruppi C=O; 1456 cm^{-1} *stretching* C–H dei gruppi $-\text{CH}_3$ (deformazione asimmetrica); 1382 cm^{-1} *stretching* C–H dei $-\text{CH}_3$ (deformazione simmetrica); 1225 cm^{-1} *bending* dei legami C=O; 1194 , 1130 , 1093 cm^{-1}



stretching dei legami $-C-O-$; 1047 cm^{-1} *bending* $-OH$; $956, 921\text{ cm}^{-1}$ *rocking* dei legami $-CH_3$; $926, 868\text{ cm}^{-1}$ *stretching* dei legami $C-C-$ [17].

Comparando lo spettro del MaterBi Figura 41 con lo spettro ottenuto in lavori precedenti [152], può essere affermato che questo grado polimerico contiene polibutylene adipato co-tereftalato (PBAT). I gruppi funzionali caratteristici del PBAT sono collocati a 3000 cm^{-1} e sono dovuti allo *stretching* dei legami $C-H$ delle frazioni alifatiche e aromatiche, a 1720 cm^{-1} per la presenza dei gruppi carbonilici $C=O$ nei legami esterei e a 1274 cm^{-1} per la presenza dei $C-O$ nei legami esterei; altri picchi sono registrati a $1574, 1496, 1456$ and 1019 cm^{-1} corrispondenti allo *stretching* dei gruppi fenili e un netto picco a 720 cm^{-1} caratteristico di quattro o più gruppi metilenici $-CH_2-$ adiacenti. Nell'intervallo di lunghezza d'onda $700-900\text{ cm}^{-1}$ sono collocati i picchi dovuti allo *bending* dei sostituti benzenici. I picchi a lunghezze d'onda comprese tra $3900-3300, 1445-1325$ e $1250-900\text{ cm}^{-1}$ possono essere ragionevolmente correlati al contenuto di amido [18].

Per concludere la nostra analisi va evidenziato che non si osserva nessuna differenza tra lo spettro del film monostrato di MaterBi e del film bistrato lato MaterBi, così come pure tra lo spettro del film monostrato di PLA e lo spettro del film bistrato lato PLA. Tale risultato verifica che i due polimeri durante la fabbricazione del film bistrato non si sono miscelati.

4.5.2 Proprietà ottiche

Tutti i film prodotti sono stati analizzati dal punto di vista ottico mediante misure spettrometria UV-vis. Gli spettri UV-vis dei film, registrati in trasmittanza nell'intervallo di lunghezza d'onda $200-800\text{ nm}$, sono riportati in Figura 42.

È ben noto che il PLA forma film trasparenti. La trasmittanza del film monostrato di PLA è infatti pari al 90% per tutto l'intervallo della radiazione visibile ($390-700\text{ nm}$). Lo stesso non accade nel caso del film monostrato di MaterBi (Figura 42), il quale presenta uno spettro molto differente rispetto al PLA nell'intero intervallo di lunghezza d'onda investigato. In particolare, il film di

PLA consente la trasmissione delle radiazioni oltre che nella regione visibile anche nella regione UV. Diversamente, il MaterBi mostra, rispetto al PLA, una trasmittanza più bassa nella regione del visibile e non permette la trasmissione delle radiazioni UV-B e UV-C.

Il film bistrato PLA/MaterBi mostra un comportamento intermedio tra i due monostrati di PLA e MaterBi nella regione della luce visibile ma, allo stesso modo del MaterBi, ostacola la trasmissione delle radiazioni UV-B e UV-C.

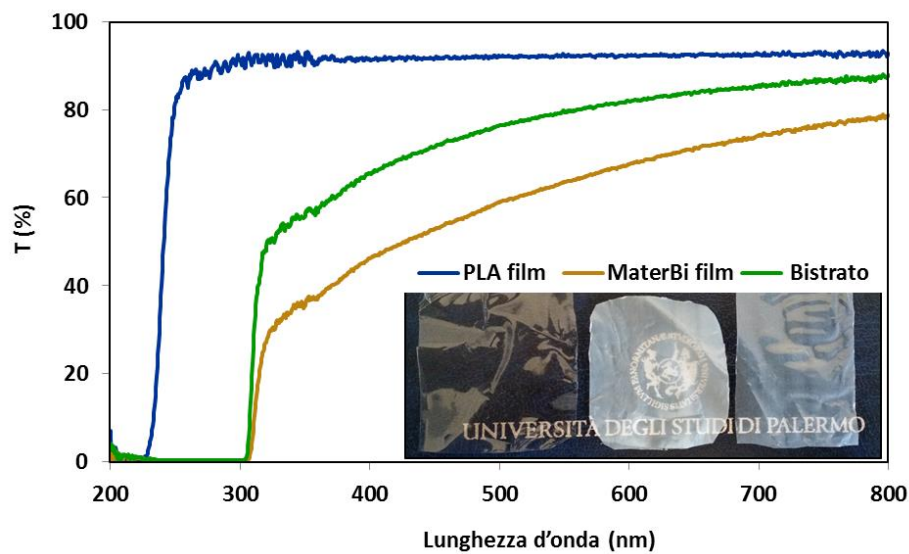


Figura 42. Spettri UV-vis dei film monostrato di PLA e MaterBi e del film bistrato PLA/MaterBi. Inset: fotografie dei film.

La Tabella 13 riporta i valori di opacità ottenuti dalla caratterizzazione mediante spettrometria UV-Vis di campioni di spessore pari a $76 \pm 4 \mu\text{m}$. In accordo con le curve di trasmittanza ottenute, il monostrato di PLA presenta il più basso valore di opacità mentre il monostrato di MaterBi è il film più opaco.

Tabella 13. Valori di opacità dei film monostrato e de l film bistrato.

Campione	Opacità (A/mm)
PLA film	0.47 ± 0.03
MaterBi film	2.34 ± 0.31
Bistrato film	1.09 ± 0.12

Il film bistrato presenta un valore di opacità intermedio tra i monostrati dei due singoli polimeri, come prevedibile, e doppio rispetto al PLA. Tuttavia, la ridotta trasparenza del film bistrato non compromette il suo potenziale uso nelle applicazioni di imballaggio alimentare poiché esso permette ancora l'osservazione del cibo impacchettato all'interno, come mostra la foto in Figura 43. Inoltre, la capacità del film bistrato di assorbire parte delle radiazioni ultraviolette lo rende sfruttabile per l'imballaggio degli alimenti foto-sensibili, dal momento che la luce UV causa l'ossidazione dei lipidi e il conseguente deterioramento dei cibi.



Figura 43. Foto di loti avvolti con il film PLA/MaterBi prodotto. È possibile osservare che la trasparenza del film bistrato permette l'ispezione dei frutti all'interno.

4.5.3 Misure di angolo di contatto, indice di *swelling* e contenuto di umidità

Nell'ambito della caratterizzazione dei materiali, poiché i film prodotti sono candidati a svolgere la loro funzione anche in ambienti umidi o a contatto con acqua, sono state investigate proprietà nelle quali è coinvolta l'influenza dell'acqua. Le misure effettuate di angolo di contatto, indice di *swelling* e contenuto di umidità sono mostrate in Tabella 14.

L'angolo di contatto è una misura della bagnabilità della superficie del film. Al fine di comprendere possibili cambiamenti fisici dovuti all'aggiunta del secondo strato, l'angolo di contatto è stato misurato su entrambi i lati del film bistrato. Si osserva, in Tabella 14, che il PLA è leggermente più idrofilico del MaterBi e, in riferimento ad entrambi i polimeri, l'aggiunta del secondo strato praticamente non influenza i valori dell'angolo di contatto misurati sulle superfici del bistrato



rispetto a quelli misurati sulle superfici dei monostrati. I risultati, infatti, dei valori dell'angolo di contatto del film bistrato lato PLA e lato MaterBi sono rispettivamente uguali (a meno della variazione sperimentale) a quelli dei rispettivi film monostrato (Tabella 14).

Tabella 14. Valori di angolo di contatto (CA), indice di swelling (SI), contenuto di umidità (MC) di tutti i film preparati.

Campione	CA (°)	SI (%)	MC (%)
PLA film	72.7±1.3	0.47±0.04	0.46±0.05
MaterBi film	82.9±2.0	0.22±0.03	0.71±0.06
Bistrato film		0.35±0.04	0.65±0.07
• lato PLA	72.2±1.1		
• lato MaterBi	84.0±1.6		

I risultati dei test relativi al contenuto di umidità e all'indice di swelling, riportati in Tabella 14, mostrano una bassa affinità del PLA e del MaterBi con l'acqua. Per tutti i film, non si osserva alcuna differenza rilevante nei valori di entrambe le proprietà e i valori ottenuti per il film bistrato sono intermedi rispetto a quelli dei due film monostrato di partenza.

4.5.4 Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche sono fondamentali per un'adeguata progettazione di film biopolimerici per imballaggio a cui è richiesto un certo grado di resistenza. Le curve sforzo-deformazione rappresentative dei film monostrato e bistrato sono riportate in Figura 44, dalle quali sono state ricavate le proprietà meccaniche salienti dei test tensili, ovvero modulo elastico, tensione a rottura, allungamento a rottura, e tenacità.

Dalla Figura 44 salta subito all'attenzione l'elevata deformabilità del film di MaterBi rispetto a quello di PLA e come il bistrato, che pur mostra una deformazione intermedia tra i valori dei singoli film polimerici, sia fortemente influenzato e limitato nella sua deformazione dalla presenza dello strato di PLA.

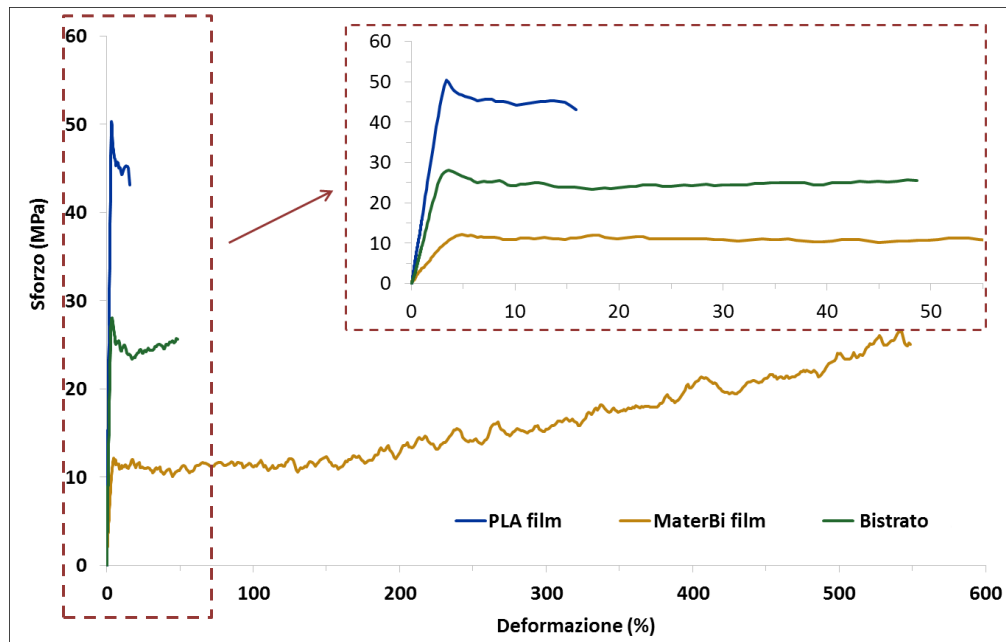


Figura 44. Curve rappresentative sforzo-deformazione dei film monostrato e del film bistrato. Inset: ingrandimento delle curve fino al 55% di deformazione.

L'elevata deformabilità del film monostrato di MaterBi origina l'elevata tenacità, il cui valore è stato calcolato come l'integrale dell'area sottesa alla curva sforzo-deformazione e riportato in Tabella 15. Il valore di tenacità del film bistrato è intermedio tra i valori dei due polimeri singoli e molto vicino a quello del PLA (Tabella 15). Da ciò possiamo dedurre che il basso valore di allungamento a rottura dello strato di PLA limita fortemente la tenacità finale del bistrato.

Tabella 15. Valori di tenacità, resistenza all'impatto e spessore dei film.

Campione	Tenacità (MJ/m ³)	Impatto al dardo (g)	Spessore (µm)
PLA film	6.58 ± 0.73	< 85	76 ± 4
MaterBi film	88.22 ± 0.68	855 ± 30	76 ± 4
Film Bistrato	11.74 ± 1.24	100 ± 15	76 ± 4

È inoltre stata investigata la resistenza all'impatto dei film polimerici preparati e i risultati, riportati in Tabella 15, mostrano che il film monostrato di MaterBi ha la più alta resistenza, lacerandosi sotto un peso di ben 855±30 g. Anche in questo

test, il peso che causa la rottura del bistrato, pari a 100 ± 15 g, è intermedio fra i valori dei due monostrati ed è controllato dalla presenza dello strato di PLA.

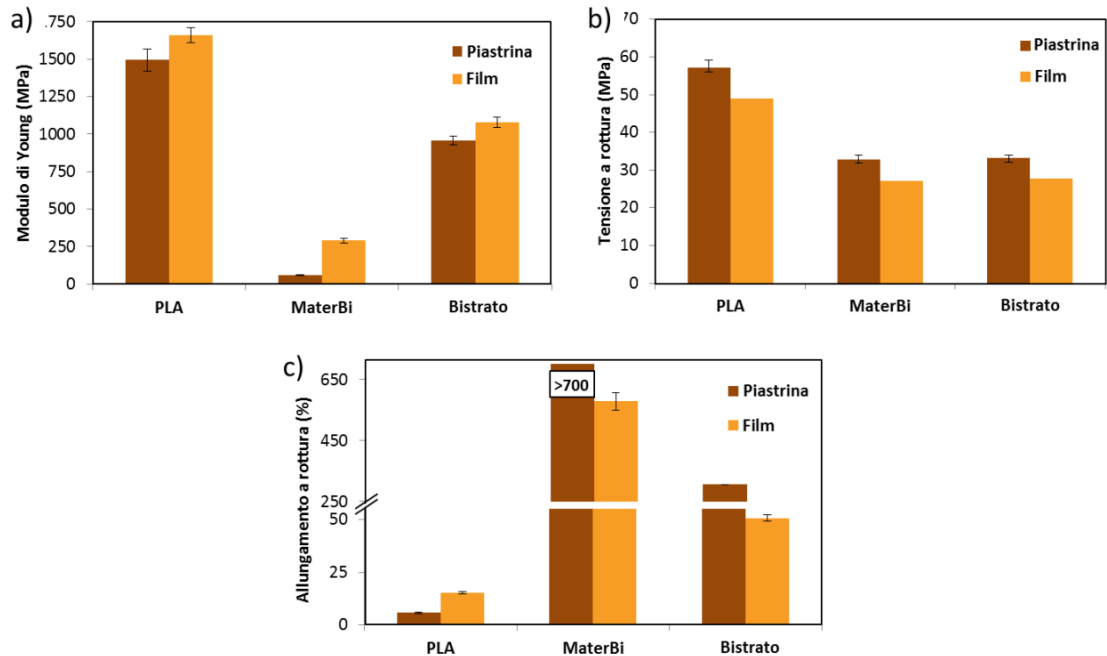


Figura 45. Proprietà meccaniche di film e piastrine monostrato e bistrato: a) modulo di Young, b) tensione a rottura, c) allungamento a rottura.

I valori del modulo di Young, della tensione a rottura e dell'allungamento a rottura di tutti i sistemi monostrato e bistrato, ovvero piastrine isotropiche e film, sono mostrati in Figura 45. Le piastrine isotropiche sono state preparate per fini di confronto. Focalizzando l'attenzione sul tipo di lavorazione, i film sia monostrato che bistrato presentano più alto modulo elastico e più bassa deformabilità rispetto alle piastrine isotropiche dei materiali corrispondenti (Figura 45a e c). Questi risultati potrebbero essere dovuti all'orientazione delle catene macromolecolari ottenuta durante l'operazione di filmatura in bolla, dove il polimero fuso è soggetto a flusso elongazionale non isoterma. Inoltre, l'orientazione delle catene durante l'operazione di filmatura potrebbe portare ad un aumento della cristallinità dei film rispetto alle piastrine.

Analizzando adesso le proprietà dei polimeri indipendentemente dal tipo di lavorazione, in Figura 45a-c, può essere chiaramente osservato che il PLA è il materiale che, sia nelle piastrine sia nei film, presenta il modulo elastico più alto e

la deformabilità più bassa mentre il MaterBi, che mostra elevatissima deformabilità, presenta valori di modulo elastico molto bassi.

I risultati ottenuti per tutti i sistemi bistrato PLA/MaterBi presentano generalmente valori intermedi tra i due polimeri di partenza. In particolare, nel film bistrato (Figura 45a e c), la presenza del PLA produce un considerevole incremento del modulo di Young rispetto al film monostrato di MaterBi e, allo stesso tempo, una drastica diminuzione dell'allungamento a rottura, sebbene sia da notare che il bistrato mostra un allungamento a rottura più alto rispetto al monostrato di PLA. Nel film bistrato, lo strato di PLA restringe la mobilità delle molecole di MaterBi producendo un minore allungamento a rottura. Un effetto simile era già stato descritto in altri lavori in letteratura in riferimento a film multistrato riguardanti il PLA [119,153]. Questo comportamento invece non avviene nelle piastrine bistrato, le quali presentano un valore di allungamento a rottura elevato (maggiore del 250%) e dovuto unicamente alla deformazione del MaterBi. Tale risultato è da imputare alla scarsa adesione e alla conseguente separazione dei due strati pressofusi avvenuta durante i test tensili, come mostrato nella foto di Figura 46. Al contrario, nel film bistrato non si verifica delaminazione (Figura 46).

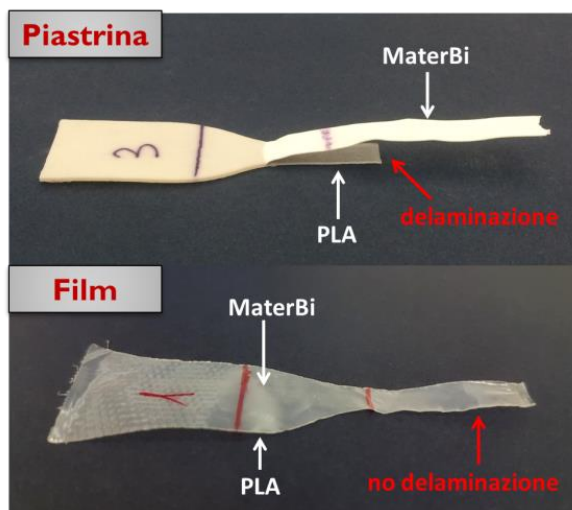


Figura 46. Fotografie dei sistemi bistrato dopo i test di trazione. In alto: piastrina; in basso: film.



La tensione a rottura dei sistemi bistrato resta quasi inalterata rispetto ai sistemi formati dal solo MaterBi e diminuisce rispetto ai valori del solo PLA sia nelle piastrine che nei film (Figura 45b). Sebbene tale risultato possa sembrare non entusiasmante, in realtà può essere considerato soddisfacente perché i valori di tensione a rottura ottenuti sono superiori a quelli di altri film biopolimerici bistrato presenti in letteratura a base di amido di palma di zucchero/PLA [17,18,154,155], proteina di soia/PLA [156] o rispetto ad altri film bistrato o miscele preparate mediante filmatura in bolla [152,157].

4.5.5 Caratterizzazione morfologica

La sezione trasversale del film bistrato PLA/MaterBi e le superfici di frattura dei campioni caratterizzati mediante test tensili e di impatto al dardo sono mostrate in Figura 47(a-d).

In Figura 47a è possibile osservare che i due strati polimerici sono facilmente identificabili e gli spessori rispettivi degli strati di PLA e MaterBi sono comparabili, con un valore all'incirca pari a 30 μm ; si nota una buona adesione interfacciale tra i due strati polimerici e, in particolare, l'interfaccia appare continua e senza vuoti. Le Figura 47b e c mostrano le superfici di frattura dopo i test di impatto al dardo e tensile, rispettivamente. Le micrografie rivelano che in entrambi i tipi di campioni la superficie di frattura del PLA è liscia e fragile mentre la superficie di frattura del MaterBi è stirata e assottigliata. La Figura 47d mostra l'illustrazione schematica esemplificativa della superficie di frattura del film caratterizzato mediante prova di trazione. Lo strato di MaterBi è schematizzato assottigliato e incurvato poiché quella mostrata dalla micrografia SEM in Figura 47c è la superficie laterale esposta dallo strato di MaterBi in seguito al suo assottigliamento e conseguente curvatura.

È da notare che l'adesione interfacciale nel film dopo i test meccanici è peggiorata rispetto al caso del film tal quale prima della caratterizzazione, tuttavia essa resta ancora soddisfacente poiché, durante tutta la prova e fino alla rottura, i

due strati polimerici non si separano e il film bistrato si è sempre comportato come un unico sistema mostrando una forte adesione (Figura 46).

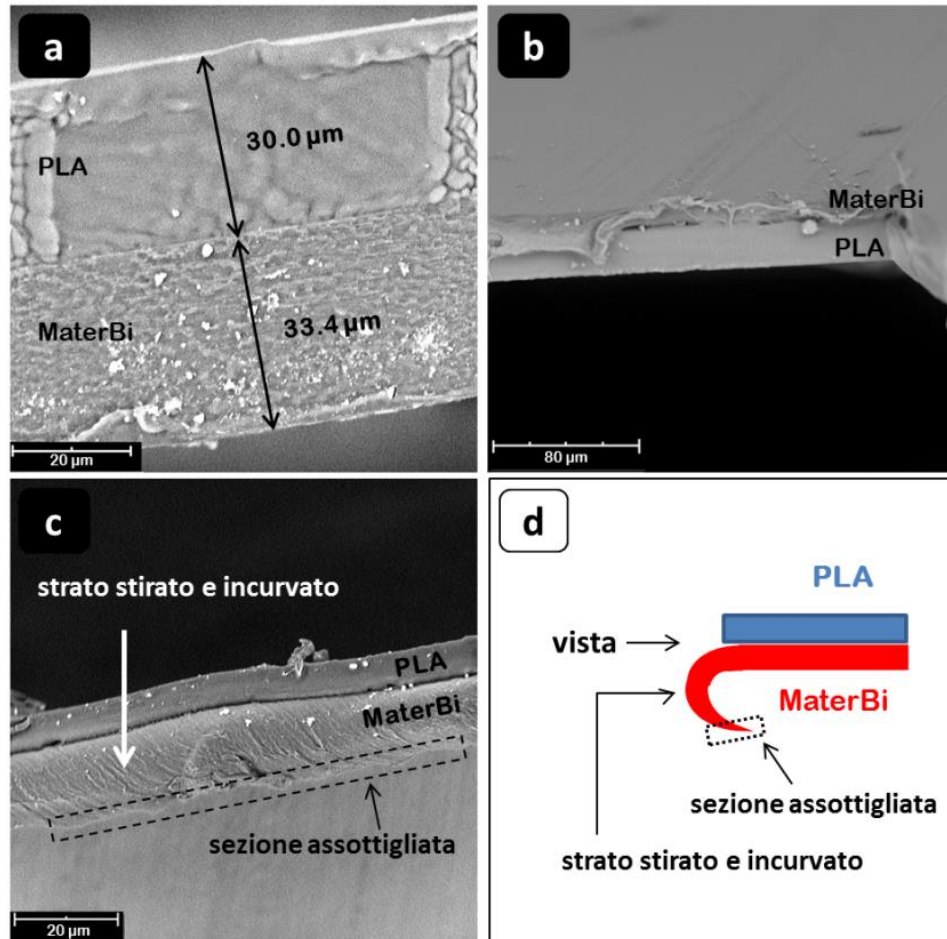


Figura 47. Micrografie SEM della sezione trasversale dei film bistrato. a) Film PLA/MaterBi prima della caratterizzazione; b) superficie di frattura dopo il test di impatto al dardo; c) superficie di frattura dopo il test di trazione; d) illustrazione schematica della superficie di frattura dopo il test di trazione.

4.5.6 Caratterizzazione termica

La Tabella 16 mostra le proprietà termiche delle piastrine e dei film preparati, ovvero i valori delle entalpie di fusione e di cristallizzazione (ΔH_m and ΔH_{cc} , rispettivamente) e i valori delle temperature di transizione vetrosa (T_g), di fusione (T_m) e di cristallizzazione a freddo (T_{cc}). Rispetto alle piastrine, nei film monostrato dei corrispondenti materiali si osservano valori più bassi delle



temperature di transizione vetrosa, di cristallizzazione a freddo e di fusione. I film monostrato mostrano una cristallinità maggiore rispetto alle piastrine isotropiche. Questi risultati, più marcati nel caso del PLA, possono essere dovuti all'orientazione delle macromolecole polimeriche durante il processo di filmatura in bolla e sono in accordo con i valori di modulo di Young più alti nei film rispetto alle piastrine corrispondenti (Figura 45a).

Tabella 16. Risultati DSC di piastrine e film monostrato e bistrato.

Campione	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	ΔH_m - ΔH_{cc} (J/g)	χ (%)
<i>Piastrine</i>								
PLA	61.7	-	168.2	-	-	1.9	1.9	2
MaterBi	-	108.0	169.0	-	3.0	4.4	1.4	-
<i>Film</i>								
PLA	60.9	123.7	167.5	-	5.0	29.1	24.1	25.8
MaterBi	-	106.4	168.2	-	1.7	5.0	3.3	-
Bistrato	61.9	112.7	166.0	170.2	7.6	18.1	10.6	-

La fusione del film bistrato PLA/MaterBi ha un comportamento differente rispetto ai monostrati poiché avviene a due differenti temperature, la prima a 166 °C e la seconda a 170.2 °C. I due picchi, dovuti rispettivamente alla fusione del PLA e del MaterBi, sono spostati verso valori più bassi rispetto alle temperature di fusione dei due singoli polimeri. Ponendo l'attenzione ai valori delle differenze $\Delta H_m - \Delta H_{cc}$, poiché non è possibile per il MaterBi calcolare direttamente il valore di cristallinità χ essendo sconosciuto il valore dell'entalpia di fusione del polimero 100% cristallino, si può osservare che la cristallinità del bistrato è intermedia tra quella dei film di PLA e MaterBi, come aspettato.

4.5.7 Test di degradazione

La degradazione idrolitica è stata effettuata sui film monostrato di PLA e MaterBi e sul film bistrato PLA/MaterBi a tre differenti pH. Le curve di perdita di

peso a pH 4, 7, e 10, misurate a 37 °C in funzione del tempo fino a 1296 ore, sono mostrate in Figura 48. Dato il piccolo spessore (decine di micron) dei campioni, i film hanno subito una degradazione di bulk [152]. I campioni degradati a pH 4 hanno mostrato la velocità di perdita di peso più bassa. Questo comportamento è dovuto alla pKa dell'acido lattico che è pari a 3.84 [36,75]. In un mezzo con $\text{pH} > 4$ l'acido lattico si trova principalmente in forma dissociata la quale accelera l'idrolisi, mentre in un mezzo a $\text{pH} < 4$ l'acido lattico alle terminazioni di catena preferisce la forma acida associata. Di conseguenza la velocità di degradazione del polimero è la più bassa a pH 4, come riportato in altri studi [152]. Questo comportamento, tipico dei poliesteri [152], si verifica anche per il MaterBi dal momento che esso contiene poliesteri alifatici [158]. Di conseguenza, anche il film bistrato mostra una percentuale di perdita di peso circa uguale a zero (Figura 48).

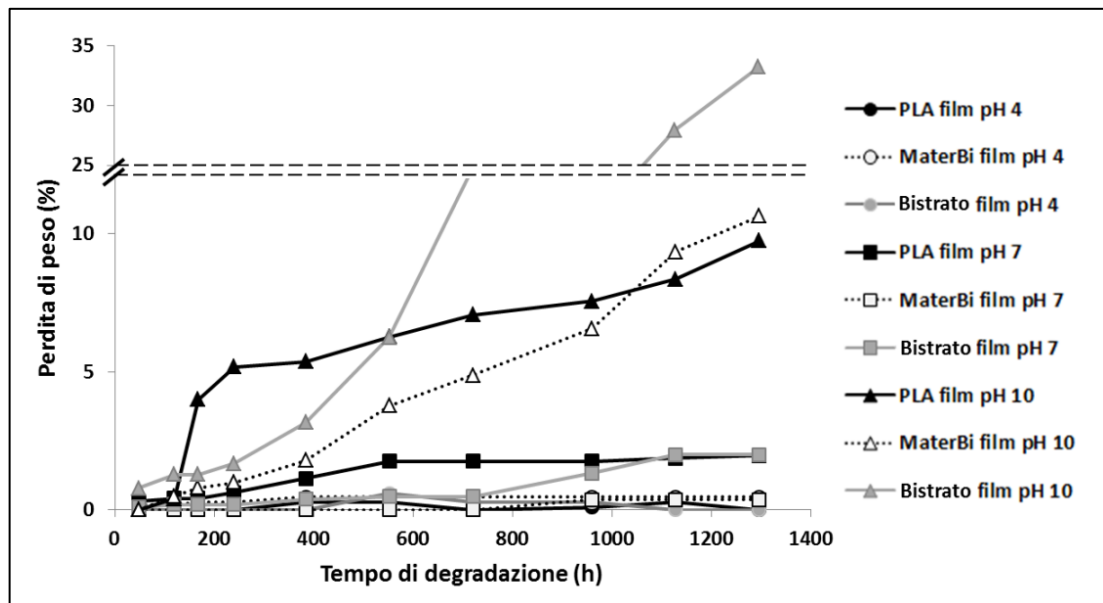


Figura 48. Curve di perdita dei film monostrato e bistrato a pH 4, 7, e 10, in funzione del tempo di degradazione.

In Figura 48 può essere osservato che a pH 7 la perdita di peso rimane ancora bassa per tutti e tre i tipi di film. È evidente che il monostrato di PLA è caratterizzato da due diverse velocità di perdita di massa. Da 0 a 552 h, quando la perdita di peso è circa il 2%, la curva ha un profilo lineare, dopo 552 h il processo



di perdita di peso procede lentamente. La perdita di massa del film monostrato di MaterBi rimane all'incirca invariata durante l'intero periodo di degradazione a pH 7 mentre il film bistrato mostra un iniziale periodo di induzione (definito come la fase iniziale lenta di perdita di peso la quale dopo accelera) fino a 720 ore in cui la perdita di peso è all'incirca zero; dopo di ciò la velocità di perdita di peso aumenta fino al rallentamento in corrispondenza del tempo di 1128 ore. Il comportamento del bistrato è dominato dalla presenza dello strato di MaterBi con perdita di peso uguale circa a zero fino a 720 h, dopo questo tempo è lo strato di PLA a governare il profilo della curva di perdita di peso (Figura 48).

A pH 10 tutti i film preparati mostrano velocità di perdita di peso più elevata rispetto ai pH 4 e 7, coerentemente a quanto riportato in letteratura [159–161]. I tre tipi di film testati, dopo un iniziale periodo di induzione più o meno breve, cominciano a perdere massa a differenti velocità (Figura 48). I film monostrato di PLA mostrano un periodo di induzione di circa 120 h dopo il quale la massa diminuisce costantemente fino ad una perdita di peso di circa il 10% a 1296 h. Il film monostrato di MaterBi ha un periodo di induzione più lungo (240 h) rispetto al PLA, dopo il quale la perdita di massa mostra un trend all'incirca costante fino a raggiungere il valore dell'11% alla fine degli esperimenti di degradazione.

Sorprendentemente, dalla Figura 48 si osserva che il film bistrato a pH 10 mostra la perdita di peso più alta superando addirittura quella dei film monostrato. Il profilo della curva sembra essere controllato dallo strato di MaterBi, tuttavia il valore finale di perdita di peso è più del doppio rispetto ai valori iniziali dei polimeri nei film monostrato. Questo comportamento inaspettato potrebbe essere spiegato con la delaminazione interfacciale dei due strati nel film bistrato che ha permesso alla soluzione tampone di accumularsi all'interfaccia tra le due fasi e agire in modo sinergico nella degradazione. Tale delaminazione dei due sistemi in miscele o in compositi, dovuta alla soluzione assorbita che tende ad accumularsi all'interfaccia, è stata generalmente verificata per i composti idrofilici [6,14]. Al fine di corroborare questa ipotesi, è stata eseguita un'osservazione SEM del film bistrato degradato a pH 10 dopo 240 h, ovvero in corrispondenza del tempo in cui la velocità di degradazione aumenta repentinamente. Come visibile in Figura 49, i due strati non sono ancora completamente separati ma è evidente un principio di

delaminazione che, con ogni probabilità, influenza la velocità di perdita di peso del film bistrato rispetto ai film monostrato.

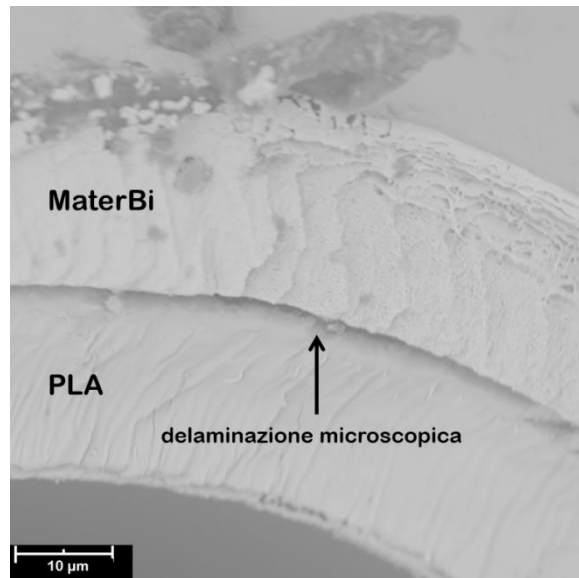


Figura 49. Morfologia della sezione trasversale del film bistrato dopo 240 ore di degradazione a pH 10.

Conclusioni

I risultati ottenuti hanno mostrato che la filmatura in bolla mediante coestrusione è una tecnica performante per la fabbricazione di film bistrato con forte adesione interfacciale, il cui ottenimento rappresenta una delle sfide nello sviluppo di film multistrato biodegradabili. L'analisi morfologica ha rivelato che il film bistrato PLA/MaterBi prodotto mantiene buona adesione interfacciale anche durante lo stiramento nelle prove meccaniche fino alla rottura.

I risultati sperimentali mostrano che il PLA e il MaterBi non si miscelano durante la preparazione del film bistrato, e mediante un appropriata impostazione dei parametri di processo è possibile ottenere spessori comparabili dei due strati polimerici. Le proprietà termiche e ottiche sono intermedie tra quelle dei due polimeri di partenza. I test meccanici mostrano che il film bistrato ha più alta rigidità rispetto al MaterBi e deformazione a rottura maggiore rispetto al PLA. I test di degradazione hanno rivelato che la perdita di peso maggiore per tutti e tre i



sistemi si verifica in condizioni alcaline (pH 10) e, inaspettatamente, il film bistrato degrada più velocemente dei rispettivi monostrati.

Alla luce di quanto esposto si può affermare che l'accoppiamento di PLA e MaterBi per lo sviluppo di film bistrato è potenzialmente promettente per la produzione di materiali biopolimerici multistrato per applicazioni nell'imballaggio.



5 Conclusioni

Nel corso del lavoro sperimentale del dottorato sono stati preparati e studiati nuovi materiali nanostrutturati a matrice biopolimerica per applicazioni nel campo degli imballaggi.

Inizialmente è stato condotto uno studio preliminare con differenti matrici e differenti nanocariche al fine di selezionare i sistemi più performanti in relazione alle proprietà finali ottenute. Particolare attenzione è stata rivolta alle relazioni proprietà-struttura dei sistemi preparati. A tal fine, oltre alle caratterizzazioni morfologiche-strutturali dei nanocompositi semplicemente preparati, sono state condotte caratterizzazioni morfologiche-strutturali di nanocompositi il cui fuso polimerico è stato sottoposto a flusso elongazionale in condizioni non isoterme. È stata investigata l'entità della variazione della struttura morfologica dei materiali nanocompositi sottoposti a flusso elongazionale e, di conseguenza, l'entità della variazione delle loro proprietà finali ed è stato osservato come l'applicazione del flusso elongazionale sia più efficace per i nanocompositi rispetto alla matrice polimerica; ciò avviene sia grazie all'orientazione delle nanoparticelle lungo la direzione di stiro, che rinforza il materiale, sia grazie all'aumento dell'intercalazione e ad un principio di esfoliazione indotto dal flusso elongazionale. Inoltre, nonostante l'aumento della rigidità, la deformazione a rottura aumenta a seguito dell'applicazione del flusso elongazionale e si osserva una transizione fragile-duttile dei materiali.

Sempre in riferimento allo studio delle relazioni proprietà-struttura dei materiali, è stato studiato l'effetto del riciclo sulla struttura molecolare, morfologica e sulle proprietà di bionanocompositi rilavorati in estrusore fino a cinque ricicli e i risultati hanno mostrato come la dispersione della nanocarica, la cristallinità, la massa molare viscosa influenzino le proprietà nel fuso, in soluzione e nel solido in modo differente. Inoltre, due fenomeni sono stati osservati essere in competizione: l'effetto della nanocarica e l'effetto della degradazione termomeccanica e a seconda del numero di riciclo predomina l'uno o l'altro.



Infine, dopo un'attenta analisi degli effetti della matrice e della nanocarica sulle proprietà meccaniche dei materiali nanostrutturati preparati, due delle matrici studiate sono state scelte per la preparazione di un film biopolimerico bistrato mediante filmatura in bolla in coestrusione. I risultati ottenuti hanno mostrato che tale tecnica è ottimale per la fabbricazione di film bistrato con forte adesione interfacciale, il cui ottenimento rappresenta una delle attuali sfide nello sviluppo di film multistrato biodegradabili. Inoltre, il film bistrato biopolimerico preparato è potenzialmente promettente per applicazioni nel campo degli imballaggi grazie alle proprietà finali del sistema che hanno superato i limiti dei singoli materiali di partenza.



6 Prospettive future

Le attività future di ricerca avranno come obiettivo lo studio della biodegradabilità dei sistemi preparati, sia film monostrato sia film bistrato. Un ulteriore passo sarà l'incorporazione di una carica nanostrutturata all'interno del film bistrato al fine di migliorarne la performance meccanica e le proprietà barriera, e l'incorporazione di un agente antimicrobico al fine di ottenere un film biopolimerico multistrato nanostrutturato e multifunzionale.



Ringraziamenti

Ringrazio tutte le persone che in qualche modo hanno accompagnato il mio cammino di vita in questi tre anni.



Bibliografia

- [1] B. Li, W.-H. Zhong, Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5595–5614. doi:10.1007/s10853-011-5572-y.
- [2] H. Kim, A.A. Abdala, C.W. Macosko, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules.* 43 (2010) 6515–6530.
- [3] H. Norazlina, Y. Kamal, Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review, *Polym. Bull.* 72 (2015) 931–961.
- [4] R. Scaffaro, L. Botta, A. Maio, M.C. Mistretta, F.P. La Mantia, Effect of Graphene Nanoplatelets on the Physical and Antimicrobial Properties of Biopolymer-Based Nanocomposites, *Materials (Basel).* 9 (2016).
- [5] R. Scaffaro, L. Botta, A. Maio, G. Gallo, PLA graphene nanoplatelets nanocomposites: Physical properties and release kinetics of an antimicrobial agent, *Compos. Part B Eng.* 109 (2017) 138–146. doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.058.
- [6] V. Fiore, L. Botta, R. Scaffaro, A. Valenza, A. Pirrotta, PLA based biocomposites reinforced with *Arundo donax* fillers, *Compos. Sci. Technol.* 105 (2014) 110–117.
- [7] R. Scaffaro, L. Botta, E. Passaglia, W. Oberhauser, M. Frediani, L. Di Landro, Comparison of different processing methods to prepare poly(lactid acid)-hydrotalcite composites, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 1804–1810. doi:10.1002/pen.23724.
- [8] M. Ho, K. Lau, H. Wang, D. Hui, Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles, *Compos. Part B Eng.* 81 (2015) 14–25. doi:10.1016/j.compositesb.2015.05.048.
- [9] M. Morreale, R. Scaffaro, A. Maio, F.P. La Mantia, Mechanical behaviour of Mater-Bi/wood flour composites: A statistical approach, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 1537–1546. doi:10.1016/j.compositesa.2008.05.015.
- [10] M.P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, J.M. Kenny, PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties, *Polym. Degrad. Stab.* 107 (2014) 139–149. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.010.
- [11] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate, *Langmuir.* 26 (2010) 402–411. doi:10.1021/la9028595.
- [12] Z. Song, H. Xiao, Y. Zhao, Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper, *Carbohydr. Polym.* 111 (2014) 442–448. doi:10.1016/j.carbpol.2014.04.049.
- [13] A. Gupta, W. Simmons, G.T. Schueneman, D. Hylton, E.A. Mintz, Rheological and thermo-mechanical properties of poly (lactic acid)/lignin-coated cellulose nanocrystal composites,



- ACS Sustain. Chem. Eng. 5 (2017) 1711–1720.
- [14] R. Scaffaro, L. Botta, E. Passaglia, W. Oberhauser, M. Frediani, L. Landro, Comparison of different processing methods to prepare poly (lactid acid)--hydrotalcite composites, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 1804–1810.
- [15] F.P. La Mantia, M. Ceraulo, M.C. Mistretta, F. Sutura, L. Ascione, G. Nasillo, Effect of Elongational Flow and Polarity of Organomodified Clay on Morphology and Mechanical Properties of a PLA Based Nanobiocomposite, *Int. Polym. Process.* 31 (2016) 541–547. doi:10.3139/217.3224.
- [16] R. Scaffaro, L. Botta, F. Lopresti, A. Maio, F. Sutura, Polysaccharide nanocrystals as fillers for PLA based nanocomposites, *Cellulose.* 24 (2016) 447–478. doi:10.1007/s10570-016-1143-3.
- [17] M.L. Sanyang, S.M. Sapuan, M. Jawaid, M.R. Ishak, J. Sahari, Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films, *Carbohydr. Polym.* 146 (2016) 36–45.
- [18] A. González, C.I.A. Igarzabal, Soy protein-Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging, *Food Hydrocoll.* 33 (2013) 289–296.
- [19] M.C. Roco, R.S. Williams, P. Alivisatos, Nanotechnology research directions: IWGN workshop report: vision for nanotechnology in the next decade, Springer Science & Business Media, 2000.
- [20] A.K. Bhowmick, M. Bhattacharya, S. Mitra, K.D. Kumar, P.K. Maji, A. Choudhury, J.J. George, G.C. Basak, Morphology--property relationship in rubber-based nanocomposites: some recent developments, in: *Adv. Rubber Compos.*, Springer, 2010: pp. 1–83.
- [21] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 28 (2000) 1–63.
- [22] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, John Wiley, 2000.
- [23] M. Ogawa, K. Kuroda, Preparation of inorganic--organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 2593–2618.
- [24] G. Cleo, E. Isenring, R. Thomas, P. Glasziou, Could habits hold the key to weight loss maintenance? A narrative review, *J. Hum. Nutr. Diet.* (2017).
- [25] N.M. Alej, C.M. Paula, A.M. Patricia, others, Study of Nutrition Habits in Primary School Students, *J. Clin. Nutr. Diet.* 2 (2016).
- [26] T. Jin, H. Zhang, Biodegradable polylactic acid polymer with nisin for use in antimicrobial food packaging, *J. Food Sci.* 73 (2008).
- [27] M.P. Arrieta, M.D. Samper, M. Aldas, J. López, On the use of PLA-PHB blends for sustainable food packaging applications, *Materials (Basel).* 10 (2017) 1–26. doi:10.3390/ma10091008.
- [28] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *J.*



- Macromol. Sci. Part C Polym. Rev. 44 (2004) 231–274.
- [29] M.P. Arrieta, E. Fortunati, N. Burgos, M.A. Peltzer, J. López, L. Peponi, Nanocellulose-Based Polymeric Blends for Food Packaging Applications, *Multifunct. Polym. Nanocomposites Based Cellul. Reinf.* (2016) 205.
- [30] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 835–864.
- [31] G. Kale, T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, S.E. Selke, S.P. Singh, Compostability of bioplastic packaging materials: an overview, *Macromol. Biosci.* 7 (2007) 255–277.
- [32] M.L. Sanyang, S.M. Sapuan, Development of expert system for biobased polymer material selection: food packaging application, *J. Food Sci. Technol.* 52 (2015) 6445–6454.
- [33] R. Scaffaro, F. Sutura, M.C. Mistretta, L. Botta, F.P. La Mantia, Structure-properties relationships in melt reprocessed PLA/hydroxycalcites nanocomposites, *Express Polym. Lett.* 11 (2017) 555.
- [34] R. Scaffaro, F. Lopresti, A. Maio, F. Sutura, L. Botta, Development of polymeric functionally graded scaffolds: a brief review., *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 15 (2017).
- [35] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—a comprehensive review, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 367–392.
- [36] G. Lo Re, M. Morreale, R. Scaffaro, F.P. La Mantia, Biodegradation paths of Mater-Bi/kenaf biodegradable composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 3198–3208.
- [37] R. Scaffaro, M. Morreale, G. Lo Re, F.P. La Mantia, Degradation of Mater-Bi/wood flour biocomposites in active sewage sludge, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1220–1229.
- [38] G. Lo Re, M. Morreale, R. Scaffaro, F.P. La Mantia, Kenaf-filled biodegradable composites: rheological and mechanical behaviour, *Polym. Int.* 61 (2012) 1542–1548.
- [39] V.A. Alvarez, A. Vázquez, Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2004) 13–21.
- [40] R. Scaffaro, M. Morreale, G. Lo Re, F.P. La Mantia, Effect of the processing techniques on the properties of eco-composites based on vegetable oil-derived Mater-Bi and wood flour, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 2855–2863.
- [41] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of heterogeneous catalysis*, (1997).
- [42] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials, *Small.* 6 (2010) 711–723.
- [43] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Astrophys. J.* 314 (1987) 352–355.
- [44] T. Kijima, *Inorganic and metallic nanotubular materials: recent technologies and applications*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [45] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56–58.
- [46] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V



- Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669.
- [47] Z. Youssef, R. Vanderesse, L. Colombeau, F. Baros, T.R. Carmes, C. Frochot, H. Wahab, J. Toufaily, T. Hamieh, S. Acherar, The application of titanium dioxide , zinc oxide , fullerene , and graphene nanoparticles in photodynamic therapy, *Cancer Nanotechnol.* (2017). doi:10.1186/s12645-017-0032-2.
- [48] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [49] K. Ojha, O. Anjaneyulu, A.K. Ganguli, Graphene-based hybrid materials: synthetic approaches and properties, *Curr. Sci.* 107 (2014) 397–418.
- [50] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, The role of graphene for electrochemical energy storage, *Nat. Mater.* 14 (2015) 271–279.
- [51] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene, *Nature.* 438 (2005) 201–204.
- [52] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [53] K.S. Novoselov, A.K. Geim, Sv. Morozov, D. Jiang, Mi. Katsnelson, Iv. Grigorieva, Sv. Dubonos, Firsov, AA, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200.
- [54] T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, others, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 327–331.
- [55] H. Pang, Y.-C. Zhang, T. Chen, B.-Q. Zeng, Z.-M. Li, Tunable positive temperature coefficient of resistivity in an electrically conducting polymer/graphene composite, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 251907.
- [56] H. Pang, C. Chen, Y.-C. Zhang, P.-G. Ren, D.-X. Yan, Z.-M. Li, The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 1980–1988.
- [57] K. Spyrou, P. Rudolf, An introduction to graphene, *Funct. Graphene.* (2014) 1–20.
- [58] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102 (2005) 10451–10453.
- [59] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang, R.B. Kaner, A chemical route to graphene for device applications, *Nano Lett.* 7 (2007) 3394–3398.
- [60] P.K. Ang, S. Wang, Q. Bao, J.T.L. Thong, K.P. Loh, High-throughput synthesis of graphene by intercalation- exfoliation of graphite oxide and study of ionic screening in graphene transistor, *ACS Nano.* 3 (2009) 3587–3594.
- [61] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217–224.



- [62] B. Partoens, F.M. Peeters, From graphene to graphite: Electronic structure around the K point, *Phys. Rev. B.* 74 (2006) 75404.
- [63] A. Blumstein, Polymerization of adsorbed monolayers. II. Thermal degradation of the inserted polymer, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 3 (1965) 2665–2672.
- [64] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185–1189.
- [65] P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Müllhaupt, G. Stöppelmann, Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12, *Acta Polym.* 49 (1998) 116–123.
- [66] Z. Wang, T.J. Pinnavaia, Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chem. Mater.* 10 (1998) 3769–3771.
- [67] M. Okamoto, S. Morita, T. Kotaka, Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 2685–2688.
- [68] S. Yin, R. Tuladhar, F. Shi, R.A. Shanks, M. Combe, T. Collister, Mechanical Reprocessing of Polyolefin Waste : A Review, *Polym. Eng. Sci.* (2015). doi:10.1002/pen.
- [69] R. Scaffaro, L. Botta, G. Di Benedetto, Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 637–648.
- [70] M. del M. Castro López, S. Dopico García, A. Ares Pernas, J.M. López Vilariño, M.V. González Rodríguez, Effect of PPG-PEG-PPG on the tocopherol-controlled release from films intended for food-packaging applications, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 8163–8170.
- [71] M.P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, J. López, J.M. Kenny, Bionanocomposite films based on plasticized PLA--PHB/cellulose nanocrystal blends, *Carbohydr. Polym.* 121 (2015) 265–275.
- [72] V.G.L. Souza, A.L. Fernando, Nanoparticles in food packaging: biodegradability and potential migration to food—A review, *Food Packag. Shelf Life.* 8 (2016) 63–70.
- [73] F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, R. Scaffaro, R. Marino, Morphology and properties of polyethylene/clay nanocomposite drawn fibers, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 83–91. doi:10.1002/mame.200700204.
- [74] F.P. La Mantia, R. Marino, N.T. Dintcheva, Morphology modification of polyethylene/clay nanocomposite samples under convergent flow, *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 575–581. doi:10.1002/mame.200900066.
- [75] F.P. La Mantia, R. Arrigo, M. Morreale, Effect of the orientation and rheological behaviour of biodegradable polymer nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 54 (2014) 11–17. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.02.007.
- [76] F.P. La Mantia, M.C. Mistretta, R. Scaffaro, L. Botta, M. Ceraulo, Processing and characterization of highly oriented fibres of biodegradable nanocomposites, *Compos. Part B Eng.* 78 (2015) 1–7.
- [77] E. Garofalo, G.M. Russo, P. Scarfato, L. Incarnato, Nanostructural modifications of



- polyamide/MMT hybrids under isothermal and nonisothermal elongational flow, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47 (2009) 981–993.
- [78] G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai, Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives, *J. Polym. Environ.* 19 (2011) 637–676. doi:10.1007/s10924-011-0317-1.
- [79] J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, A. Ribes-Greus, Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 670–678. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.019.
- [80] M. Zenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska, T. Karasiewicz, Characterisation of multi-extruded poly(lactic acid), *Polym. Test.* 28 (2009) 412–418. doi:10.1016/j.polymertesting.2009.01.012.
- [81] V. Peinado, P. Castell, L. Garcia, A. Fernandez, Effect of extrusion on the mechanical and rheological properties of a reinforced poly(lactic acid): Reprocessing and recycling of biobased materials, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 7106–7117. doi:10.3390/ma8105360.
- [82] R. Scaffaro, M. Morreale, F. Mirabella, F.P. La Mantia, Preparation and recycling of plasticized PLA, *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 141–150.
- [83] M. Morreale, A. Liga, M.C. Mistretta, L. Ascione, Mechanical , Thermomechanical and Reprocessing Behavior of Green Composites from Biodegradable Polymer and Wood Flour, (2015) 7536–7548. doi:10.3390/ma8115406.
- [84] F.P. La Mantia, L. Botta, M. Morreale, R. Scaffaro, Effect of small amounts of poly (lactic acid) on the recycling of poly (ethylene terephthalate) bottles, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 21–24.
- [85] F.P. La Mantia, R. Scaffaro, C. Bastioli, Recycling of a starch-based biodegradable polymer, in: *Macromol. Symp.*, 2002: pp. 133–140.
- [86] R. Scaffaro, F. Lopresti, L. Botta, A. Maio, Mechanical behavior of Polylactic acid/Polycaprolactone porous layered functional composites, *Compos. Part B Eng.* 98 (2016) 70–77. doi:10.1016/j.compositesb.2016.05.023.
- [87] K. Van de Velde, P. Kiekens, Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications, *Polym. Test.* 21 (2002) 433–442. doi:https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6.
- [88] P. Scarfato, L. Di Maio, L. Incarnato, Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) n/a--n/a. doi:10.1002/app.42597.
- [89] M. Niaounakis, *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*, William Andrew, 2013.
- [90] J.D. Badia, A. Ribes-Greus, Mechanical recycling of polylactide, upgrading trends and combination of valorization techniques, *Eur. Polym. J.* 84 (2016) 22–39.
- [91] F.R. Beltrán, V. Lorenzo, M.U. de la Orden, J. Mart'inez-Urreaga, Effect of different



- mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly (l-lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.* 133 (2016) 339–348.
- [92] F.R. Beltrán, V. Lorenzo, J. Acosta, M.U. de la Orden, J.M. Urreaga, Effect of simulated mechanical recycling processes on the structure and properties of poly (lactic acid), *J. Environ. Manage.* (2017).
- [93] N.S.Q.S. Amorin, G. Rosa, J.F. Alves, S.P.C. Gonçalves, S.M.M. Franchetti, G.J.M. Fachine, Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) 1–8. doi:10.1002/app.40023.
- [94] S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, *Waste Manag.* 29 (2009) 2625–2643. doi:10.1016/j.wasman.2009.06.004.
- [95] F.P. La Mantia, M.C. Mistretta, M. Morreale, Recycling and thermomechanical degradation of LDPE/modified clay nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* 299 (2014) 96–103. doi:10.1002/mame.201200449.
- [96] R. Scaffaro, L. Botta, F.P. La Mantia, Preparation and Characterization of Polyolefin-Based Nanocomposite Blown Films for Agricultural Applications, *Macromol. Mater. Eng.* 294 (2009) 445–454.
- [97] R. Scaffaro, L. Botta, M.C. Mistretta, F.P. La Mantia, Preparation and characterization of polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites in the presence of compatibilisers and stabilizing system, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2547–2554.
- [98] L. Delva, K. Ragaert, J. Degrieck, L. Cardon, The effect of multiple extrusions on the properties of montmorillonite filled polypropylene, *Polymers (Basel)*. 6 (2014) 2912–2927. doi:10.3390/polym6122912.
- [99] A.M. Peres, R.R. Pires, R.L. Oréfice, Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends, *Carbohydr. Polym.* 136 (2016) 210–215.
- [100] C. Remili, M. Kaci, A. Benhamida, S. Bruzard, Y. Grohens, The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of polystyrene/Cloisite15A nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1489–1496.
- [101] N. Touati, M. Kaci, S. Bruzard, Y. Grohens, The effects of reprocessing cycles on the structure and properties of isotactic polypropylene / cloisite 15A nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1064–1073. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.015.
- [102] M. Tesfaye, R. Patwa, A. Gupta, M.J. Kashyap, V. Katiyar, Recycling of poly (lactic acid)/silk based bionanocomposites films and its influence on thermal stability, crystallization kinetics, solution and melt rheology, *Int. J. Biol. Macromol.* 101 (2017) 580–594.
- [103] A.F. Rojas Gonzalez, J.I. Carrero Mantilla, Cinética de degradación térmica de poliácido láctico en múltiples extrusiones, *Ing. Y Univ.* 19 (2015) 189. doi:10.11144/Javeriana.iyu19-1.tdkp.
- [104] L. Nascimento, J. Gamez-Perez, O.O. Santana, J.I. Velasco, M.L. Maspocho, E. Franco-



- Urquiza, Effect of the Recycling and Annealing on the Mechanical and Fracture Properties of Poly(Lactic Acid), *J. Polym. Environ.* 18 (2010) 654–660. doi:10.1007/s10924-010-0229-5.
- [105] Q. Zhou, M. Xanthos, Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1450–1459.
- [106] N.T. Dintcheva, R. Marino, F.P. La Mantia, The role of the matrix-filler affinity on morphology and properties of polyethylene/clay and polyethylene/compatibilizer/clay nanocomposites drawn fibers, *E-Polymers.* (2009) 1–10.
- [107] R. Scaffaro, L. Botta, G. Gallo, Photo-oxidative degradation of poly (ethylene-co-vinyl acetate)/nisin antimicrobial films, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 653–660.
- [108] A.R. V Ferreira, C.A. V Torres, F. Freitas, C. Sevrin, C. Grandfils, M.A.M. Reis, V.D. Alves, I.M. Coelho, Development and characterization of bilayer films of FucoPol and chitosan, *Carbohydr. Polym.* 147 (2016) 8–15.
- [109] K. Goh, J.K. Heising, Y. Yuan, H.E. Karahan, L. Wei, S. Zhai, J.X. Koh, N.M. Htin, F. Zhang, R. Wang, A.G. Fane, M. Dekker, F. Deghani, Y. Chen, Sandwich-Architected Poly(lactic acid)-Graphene Composite Food Packaging Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 9994–10004. doi:10.1021/acsami.6b02498.
- [110] M.A. Cerqueira, M. Rovira, J.L. Castro-Mayorga, A.I. Bourbon, L.M. Pastrana, A.A. Vicente, J.M. Lagaron, Use of electrospinning to develop antimicrobial biodegradable multilayer systems: encapsulation of cinnamaldehyde and their physicochemical characterization, *Food Bioprocess Technol.* 9 (2016) 1874–1884.
- [111] H. Tian, Y. Wang, L. Zhang, C. Quan, X. Zhang, Improved flexibility and water resistance of soy protein thermoplastics containing waterborne polyurethane, *Ind. Crops Prod.* 32 (2010) 13–20.
- [112] L. Botta, M.C. Mistretta, S. Palermo, M. Fragalà, F. Pappalardo, Characterization and processability of blends of polylactide acid with a new biodegradable medium-chain-length polyhydroxyalkanoate, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 478–486.
- [113] M. Kurek, S. Galus, F. Debeaufort, Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein, *Food Packag. Shelf Life.* 1 (2014) 56–67. doi:10.1016/j.fpsl.2014.01.001.
- [114] M.A. Cerqueira, M.J. Fabra, J.L. Castro-Mayorga, A.I. Bourbon, L.M. Pastrana, A.A. Vicente, J.M. Lagaron, Use of Electrospinning to Develop Antimicrobial Biodegradable Multilayer Systems: Encapsulation of Cinnamaldehyde and Their Physicochemical Characterization, *Food Bioprocess Technol.* 9 (2016) 1874–1884. doi:10.1007/s11947-016-1772-4.
- [115] T. Messin, N. Follain, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, N. Delpouve, V. Gaucher, S. Marais, Confinement effect in PC/MXD6 multilayer films: Impact of the microlayered structure on water and gas barrier properties, *J. Memb. Sci.* 525 (2017) 135–145.
- [116] I. Belyamani, F. Prochazka, G. Assezat, Production and characterization of sodium caseinate



- edible films made by blown-film extrusion, *J. Food Eng.* 121 (2014) 39–47.
- [117] L. Botta, R. Scaffaro, F.P. La Mantia, N.T. Dintcheva, Effect of different matrices and nanofillers on the rheological behavior of polymer-clay nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 48 (2010) 344–355.
- [118] A. Nostro, R. Scaffaro, G. Ginestra, M. D’Arrigo, L. Botta, A. Marino, G. Bisignano, Control of biofilm formation by poly-ethylene-co-vinyl acetate films incorporating nisin, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87 (2010) 729–737.
- [119] M. Cunha, B. Fernandes, J.A. Covas, A.A. Vicente, L. Hilliou, Film blowing of PHBV blends and PHBV-based multilayers for the production of biodegradable packages, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016).
- [120] P. Cerruti, G. Santagata, G.G. d’Ayala, V. Ambrogi, C. Carfagna, M. Malinconico, P. Persico, Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 839–846.
- [121] A. Nostro, R. Scaffaro, L. Botta, A. Filocamo, A. Marino, G. Bisignano, Effect of temperature on the release of carvacrol and cinnamaldehyde incorporated into polymeric systems to control growth and biofilms of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Biofouling*. 31 (2015) 639–649. doi:10.1080/08927014.2015.1079703.
- [122] Y. Du, T. Wu, N. Yan, M.T. Kortschot, R. Farnood, Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly (lactic acid) composites, *Compos. Part B Eng.* 56 (2014) 717–723.
- [123] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Scatteia, D. Acierno, Rheological behavior of new melt compounded copolyamide nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 3487–3496. doi:10.1016/j.polymer.2004.03.005.
- [124] J.R. Dorgan, J. Janzen, D.M. Knauss, S.B. Hait, B.R. Limoges, M.H. Hutchinson, Fundamental solution and single-chain properties of polylactides, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 3100–3111. doi:10.1002/polb.20577.
- [125] J. Ren, A.S. Silva, R. Krishnamoorti, Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites, *Macromolecules*. 33 (2000) 3739–3746. doi:10.1021/ma992091u.
- [126] F.P. La Mantia, N. Tzankova Dintcheva, Eva copolymer-based nanocomposites: Rheological behavior under shear and isothermal and non-isothermal elongational flow, *Polym. Test.* 25 (2006) 701–708. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.03.003.
- [127] F.P. La Mantia, M.C. Mistretta, S. Palermo, M. Ceraulo, Morphology, rheology, and mechanical properties of a new nanobiocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–5. doi:10.1002/app.42128.
- [128] F.P. La Mantia, R. D’Amico, D. Acierno, Uniaxial hot stretching of polystyrene and mechanical properties of the oriented samples, *Acta Polym.* 30 (1979) 685–688. doi:10.1002/actp.1979.010301104.



- [129] F.P. La Mantia, P. Fontana, M. Morreale, M.C. Mistretta, Orientation induced brittle – Ductile transition in a polyethylene/polyamide 6 blend, *Polym. Test.* 36 (2014) 20–23. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.03.009>.
- [130] R. Malinowski, Effect of high energy β -radiation and addition of triallyl isocyanurate on the selected properties of polylactide, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 377 (2016) 59–66.
- [131] J. Trifol, D. Plackett, C. Sillard, P. Szabo, J. Bras, A.E. Daugaard, Hybrid poly (lactic acid)/nanocellulose/nanoclay composites with synergistically enhanced barrier properties and improved thermomechanical resistance, *Polym. Int.* (2016).
- [132] P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 125–155.
- [133] J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, Polylactide (PLA)-based nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1504–1542.
- [134] L. Di Maio, P. Scarfato, M.R. Milana, R. Feliciani, M. Denaro, G. Padula, L. Incarnato, Bionanocomposite polylactic acid/organoclay films: Functional properties and measurement of total and lactic acid specific migration, *Packag. Technol. Sci.* 27 (2014) 535–547.
- [135] E. Narimissa, R.K. Gupta, N. Kao, H.J. Choi, M. Jollands, S.N. Bhattacharya, Melt rheological investigation of polylactide-nanographite platelets biopolymer composites, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2014) 175–188. doi:10.1002/pen.23550.
- [136] Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, L. Sun, Z. Guo, Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 1951–1959. doi:10.1002/macp.201100263.
- [137] I. Pillin, N. Montrelay, A. Bourmaud, Y. Grohens, Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly (lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 321–328.
- [138] S.-Y. Gu, J. Ren, Q.-F. Wang, Rheology of poly (propylene)/clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2427–2434.
- [139] L. Di Maio, E. Garofalo, P. Scarfato, L. Incarnato, Effect of polymer/organoclay composition on morphology and rheological properties of polylactide nanocomposites, *Polym. Compos.* 36 (2015) 1135–1144. doi:10.1002/pc.23424.
- [140] D. Bagheriasl, P.J. Carreau, B. Riedl, C. Dubois, W.Y. Hamad, Shear rheology of polylactide (PLA)--cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites, *Cellulose.* 23 (2016) 1885–1897.
- [141] F.P. La Mantia, M.C. Mistretta, S. Palermo, E. Koci, M. Ceraulo, Thermomechanical degradation of PLA-based nanobiocomposite, *Polym. Adv. Technol.* 27 (2016) 308–313.
- [142] G. Gedler, M. Antunes, V. Realinho, J.I. Velasco, Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1297–1304. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.027>.
- [143] R. Scaffaro, L. Botta, M. Ceraulo, F.P. La Mantia, Effect of kind and content of organo-modified clay on properties of PET nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 122 (2011) 384–



392.

- [144] R. Pantani, F. De Santis, A. Sorrentino, F. De Maio, G. Titomanlio, Crystallization kinetics of virgin and processed poly (lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1148–1159.
- [145] M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, Y. Sugimoto, C. Nakafuku, Thermal analysis of the double-melting behavior of poly (L-lactic acid), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 42 (2004) 25–32.
- [146] P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue, Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly (L-lactide): molecular weight dependence, *Macromolecules.* 40 (2007) 6898–6905.
- [147] G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer (Guildf).* 39 (1998) 267–273. doi:10.1016/S0032-3861(97)00229-2.
- [148] M. Radjabian, M.H. Kish, N. Mohammadi, Characterization of poly (lactic acid) multifilament yarns. I. The structure and thermal behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010) 1516–1525.
- [149] E.M. Davis, G. Theryo, M.A. Hillmyer, R.A. Cairncross, Y.A. Elabd, Liquid water transport in polylactide homo and graft copolymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 3997–4006. doi:10.1021/am2008618.
- [150] K. Elfehri Borchani, C. Carrot, M. Jaziri, Biocomposites of Alfa fibers dispersed in the Mater-Bi® type bioplastic: Morphology, mechanical and thermal properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 78 (2015) 371–379. doi:10.1016/j.compositesa.2015.08.023.
- [151] R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz, Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1898–1914.
- [152] S. Lyu, D. Untereker, Degradability of polymers for implantable biomedical devices, *Int. J. Mol. Sci.* 10 (2009) 4033–4065. doi:10.3390/ijms10094033.
- [153] M. Puccini, M. Seggiani, S. Vitolo, Polyethylene and Hydrolyzed Collagen Blend Films Produced by Blown Extrusion, *Chem. Eng.* 43 (2015) 1705–1710.
- [154] J.F. Martucci, R.A. Ruseckaite, Three-layer sheets based on gelatin and poly (lactic acid), part 1: Preparation and properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010) 3102–3110.
- [155] J.-W. Rhim, H.-M. Park, C.-S. Ha, Bio-nanocomposites for food packaging applications, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1629–1652.
- [156] A.M. Eyal, R. Canari, pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: effects of pKa, amine basicity, and diluent properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1789–1798.
- [157] S. Lazzari, F. Codari, G. Storti, M. Morbidelli, D. Moscatelli, Modeling the pH-dependent PLA oligomer degradation kinetics, *Polym. Degrad. Stab.* 110 (2014) 80–90. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.08.012.
- [158] A.-A.A. Abdel-Azim, A.M. Atta, M.S. Farahat, W.Y. Boutros, Determination of intrinsic



- viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity measurement, *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 6827–6833.
- [159] T. Bourtoom, M.S. Chinnan, Preparation and properties of rice starch--chitosan blend biodegradable film, *LWT-Food Sci. Technol.* 41 (2008) 1633–1641.
- [160] A.J. Svagan, A. Åkesson, M. Cárdenas, S. Bulut, J.C. Knudsen, J. Risbo, D. Plackett, Transparent films based on PLA and montmorillonite with tunable oxygen barrier properties, *Biomacromolecules*. 13 (2012) 397–405.
- [161] P.I.C. Claro, A.R.S. Neto, A.C.C. Bibbo, L.H.C. Mattoso, M.S.R. Bastos, J.M. Marconcini, Biodegradable Blends with Potential Use in Packaging: A Comparison of PLA/Chitosan and PLA/Cellulose Acetate Films, *J. Polym. Environ.* 24 (2016) 363–371. doi:10.1007/s10924-016-0785-4.



Pubblicazioni

- R. Scaffaro, F. Sutera, L. Botta, Biopolymeric bilayer films produced by co-extrusion film blowing, *Polym. Test.* (2018).
doi:10.1016/j.polymertesting.2017.11.010.
- L. Botta, R. Scaffaro, F. Sutera, M. C. Mistretta, Reprocessing of PLA/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites”, *Polymers* (2017)
- R. Scaffaro, F. Sutera, F. Lopresti, *Using Taguchi method for the optimization of processing variables to prepare porous scaffolds by combined melt mixing/particulate leaching*, *Mater. Des.* 131 (2017) 334–342.
doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.025.
- F.P. La Mantia, M. Biondo, M.C. Mistretta, F. Sutera, M. Morreale, *Photooxidation Behavior of a LDPE/Clay Nanocomposite Monitored through Creep Measurements*, *Polymers (Basel)*. 9 (2017).
- R. Scaffaro, F. Sutera, M.C. Mistretta, L. Botta, F.P. La Mantia, *Structure-properties relationships in melt reprocessed PLA/hydroxycalcites nanocomposites*, *Express Polym. Lett.* 11 (2017) 555.
- R. Scaffaro, F. Lopresti, A. Maio, F. Sutera, L. Botta, *Development of polymeric functionally graded scaffolds: a brief review*, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 15 (2017) 0–0. doi:10.5301/jabfm.5000332.
- R. Scaffaro, L. Botta, F. Lopresti, A. Maio, F. Sutera, *Polysaccharide nanocrystals as fillers for PLA based nanocomposites*, *Cellulose*. 24 (2016) 447–478. doi:10.1007/s10570-016-1143-3.
- F.P. La Mantia, M. Ceraulo, M.C. Mistretta, F. Sutera, L. Ascione, G. Nasillo, *Effect of elongational flow and polarity of organomodified clay on morphology and mechanical properties of a PLA based nanobiocomposite*, *Int. Polym. Process.* 31 (2016) 541–547. doi:10.3139/217.3224.
- R. Scaffaro, F. Lopresti, L. Botta, A. Maio, F. Sutera, M.C. Mistretta, F.P. La Mantia, *A Facile and Eco-friendly Route to Fabricate Poly(Lactic Acid) Scaffolds with Graded Pore Size*, *J. Vis. Exp.* (2016) 1–8. doi:10.3791/54595



Capitolo di libro

- Scaffaro, R., et al. “*Green nanocomposites based on PLA and natural organic fillers*”, 21th Chapter in: Handbook of composites from renewable materials. Published by Wiley-Scrivener (2016)

Conference Paper – Conferenze di Rilevanza Internazionale

- F.P. La Mantia, R. Scaffaro, L. Botta, F. Sutura “Biodegradable bilayer films prepared by co-extrusion”. 2nd International Congress “Advances in the Packaging Industry - Product and Process”, Milano, 26-27 Ottobre 2017.
- P.F. Teixeira, F. Sutura , R. Scaffaro , L. Hilliou , J.A. Covas “In-process material characterization at constant extrusion conditions: application to clay/PLA bionanocomposites”. “IBEREO, The Multidisciplinary Science of Rheology” Valencia, 6-8 Settembre 2017. Oral Communication
- La Mantia Francesco Paolo, Ceraulo Manuela, Mistretta Maria Chiara, Sutura Fiorenza, Ascione Laura, “Effect of Polarity and Elongational Flow on the Morphology and Properties of a New Nanobiocomposite”, GT70 International Conference, Salerno 15-17 Ottobre 2015.

Conference Paper – Conferenze di Rilevanza Nazionale

- Botta L., Scaffaro R., Sutura F., “Biopolymeric Bilayer Films for Packaging Applications Prepared by Co-Extrusion Film Blowing”, XI INSTM Conference, Ischia (NA), 12-15 Luglio 2017
- Lopresti F, Botta L, Sutura F, Gallo G, Sutura A, Scaffaro R, “Enhancing Wettability of PLA Electrospun Membranes for Immobilization and Actinorhodin Production Intensification of Streptomyces Coelicolor Cultivations”, XI INSTM Conference, Ischia (NA), 12-15 Luglio 2017



- Sutera F., Ascione L., Mistretta M. C., Botta L., Maio A., “Orientation and exfoliation of clay nanoparticles in the spinning of a nanobiocomposite sample”, XIII Convegno Nazionale AIMAT, Ischia Porto (NA), 13-15 Luglio 2016
- R. Scaffaro, F. P. La Mantia, F. Sutera, F. Lopresti, “Parameters optimization in porous scaffold fabrication process based on Taguchi method and ANOVA”, X INSTM Conference, Favignana (TP), 28 Giugno – 1 Luglio 2015

Coadiutore di tesi di laurea:

- Magistrale in Ingegneria dei Materiali “*Materiali multistrato a base biopolimerica per applicazioni in imballaggi*” (A.A. 2016-2017).
- Triennale in Ingegneria Meccanica “*Analisi delle Caratteristiche Termomeccaniche dell’Acido Polilattico per Applicazioni Veicolistiche*” (A.A. 2016-2017).

Coadiutatore di attività didattiche integrative per i corsi di insegnamento:

- *Tecnologia dei polimeri* – Prof. F.P. La Mantia
- *Degradazione e Riciclo dei Materiali* – Prof. F.P. La Mantia
- *Biomateriali* – Prof. R. Scaffaro
- *Scienza e Tecnologia dei Materiali e Materiali per il Design* – Prof. R. Scaffaro

Attività di formazione

Corsi di insegnamento seguiti nell’ambito del Dottorato di Ricerca:

- *Tecnologia dei polimeri* – Prof. F.P. La Mantia
- *Degradazione e Riciclo dei Materiali* – Prof. F.P. La Mantia
- *Packaging dei prodotti alimentari* – Ing. Luigi Botta



Partecipazione a **corsi di formazione** nell'ambito del Dottorato di Ricerca:

- "Occasioni di finanziamento della ricerca e della mobilità in ambito europeo", Palermo, 9-12 Novembre 2015
- "Inside the review process", Palermo, 27-28 Ottobre 2015

Partecipazione a **seminari** nell'ambito del Dottorato di Ricerca:

- *(Workshop) "User Experience Design and Practices"*, Palermo, 15 Giugno 2017
- *"HORIZON 2020: Le Azioni Marie Skłodowska-Curie"* Palermo, 20 Marzo 2017
- *"How to write a great research paper – tips & tricks and what not to do"* (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca"), Palermo, 24 marzo 2016
- *"Internet Of Things and industrial applications"* (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca"), Palermo, 15 Ottobre 2015
- *"Spin-off accademico: fare impresa all'Università di Palermo"* (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca"), Palermo, 30 Settembre 2015
- *"Indici bibliometrici: come valutare la propria attività scientifica"* Palermo, 21 Maggio 2015
- *"Author workshop: How to write a paper"* (Ciclo di eventi "Formazione per la Ricerca") Palermo, 23 Marzo 2015
- *"Green composites" a matrice polimerica: proprietà, applicazioni e prospettive*, Palermo, 15 Marzo 2017