

Labec Design srl

Start up Innovativa

www.labecdesign.com

labecdesign@gmail.com



RELAZIONE

LUMEN CENTER ITALIA S.r.l.

**Selezione ed individuazione dei materiali ottimali
per la stampa rotazionale. Analisi chemo-reologica,
termodegradativa e meccanica**

Indice

Introduzione	3
1. Acetato di cellulosa	5
1.1 Parte Sperimentale-a	10
1.1.1a Materiali e Metodi	10
1.1.2a Risultati e discussione	11
1.1.3a Conclusione	19
1.1 Parte Sperimentale-b	20
1.1.1b Materiali e Metodi	20
3.2 Risultati e discussione	22
2. Acido polilattico (PLA)	27
2.1 Parte sperimentale	31
2.1.1 Materiali e Metodi	31
2.1.2 Risultati e discussione	32
PROTOTIPAZIONE	37
APPENDICE TECNICHE STRUMENTALI UTILIZZATE	38
1. Spettroscopia nell'infrarosso a trasformata di Fourier (FT-IR)	38
2. Analisi termodegradativa (TGA)	41
3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	42
4. Analisi dinamico-meccanica (DMA)	43
5. Caratterizzazione meccanica: dinamometro	47
6. Reometro rotazionale a piatti paralleli	49
Bibliografia	53

Introduzione

Lo stampaggio rotazionale è una delle tecnologie industriali più moderne ed efficaci per produrre articoli per l'illuminazione. Lo stampaggio rotazionale, o rotostampaggio, è infatti un processo utilizzato per la produzione a bassa pressione e temperatura elevata di oggetti cavi, che presentano un'ottima finitura superficiale, dimensioni anche elevate ed assenza quasi totale di tensioni interne (Crawford et al., 2012). Il materiale, generalmente in polvere, viene introdotto nello stampo; lo stampo viene successivamente chiuso, riscaldato e raffreddato mentre esso ruota intorno a due assi ad angolo retto o mutualmente perpendicolari. Durante la fase di riscaldamento (tempo di permanenza nel forno), la polvere prima fonde parzialmente formando un film poroso sulla superficie interna dello stampo; questo gradualmente cresce fino a formare uno strato omogeneo con lo spessore voluto. Lo stampo deve stare nel forno per un tempo sufficiente per permettere al materiale di essere uniformemente distribuito e totalmente fuso; continuando a ruotare, viene successivamente posizionato nella zona di raffreddamento. Il raffreddamento avviene per ventilazione forzata o per getti di acqua oppure per una combinazione di entrambi. Quando lo stampo è freddo, viene posizionato nella zona di lavoro per essere aperto. Dopo l'estrazione del manufatto, lo stampo viene caricato per un ciclo successivo (Beall, 1998; Dodge, 1995; Crawford & Throne, 2002). Questa tecnologia è molto utilizzata per materiali polimerici termoplastici, soprattutto polietilene, policarbonato, poliammidi, polivinilcloruro, ABS ma anche termoindurenti (es. resine epossidiche e fenoliche) (Crawford, 1996; De Filippi, 2004). La grande versatilità dei polimeri plastici presenti sul mercato consente di creare oggetti leggeri, resistenti, funzionali e di grande impatto estetico. Tuttavia, la plastica convenzionale rappresenta oggi un problema ambientale di proporzioni catastrofiche. Si stima che ogni anno otto milioni di tonnellate di plastica galleggino negli oceani di tutto il mondo e, secondo uno studio, nel 2050 nel mare ci saranno più pezzi di plastica che pesci. Investire nello sviluppo di materiali più sostenibili e polimeri biodegradabili è dunque l'unica strada da percorrere per tamponare questa emergenza planetaria. In questa direzione hanno deciso di lavorare anche le aziende specializzate nella realizzazione di oggetti di design, dai mobili, ai complementi d'arredo, all'illuminazione, in plastica.

La selezione e l'individuazione dei materiali biodegradabili ottimali per la stampa rotazionale deve essere realizzata tenendo conto che i materiali plastici per questa tecnologia devono: 1) essere

facilmente convertibili in polvere, forma fisica preferibile per la lavorazione con questa tecnologia; 2) essere in grado di resistere a temperature elevate per tempi relativamente lunghi; 3) avere un valore di viscosità idoneo a questa tecnologia (valore superiore a 10 kPa·s); 4) presentare un sufficiente ritiro durante il raffreddamento in modo da facilitare l'estrazione del pezzo dallo stampo. I polimeri plastici utilizzati nello stampaggio rotazionale degli articoli per l'illuminazione, devono garantire anche una grande resistenza agli urti, agli agenti atmosferici ed ai raggi UV, alle alte temperature e devono essere lavabili con detergenti comuni.

Da un'indagine sui materiali plastici biodegradabili ottenuti da risorse rinnovabili presenti sul mercato, tenendo in considerazione i prerequisiti che questi devono possedere per essere processati con questa tecnologia, si ritengono molto promettenti l'acetato di cellulosa e l'acido polilattico (PLA).

La presente consulenza si è, dunque, incentrata sullo studio di alcune proprietà dell'acetato di cellulosa e del PLA con l'intento di migliorarle per l'applicazione prevista.

La relazione è strutturata quindi in due sezioni. La prima sezione riporta sia i risultati sperimentali riguardo lo studio e l'ottimizzazione del processo di termoplastificazione dell'acetato di cellulosa al fine di ottenere un materiale con caratteristiche reologiche idonee al processo di stampaggio rotazionale che i risultati della caratterizzazione sperimentale di un acetato di cellulosa termoplastico commerciale sviluppato sulla base dei risultati precedentemente ottenuti. La seconda sezione riporta invece i risultati della caratterizzazione chemo-reologica, termodegradativa e meccanica di un PLA commerciale. Infine, c'è un'appendice in cui vengono descritti gli strumenti utilizzati nell'attività sperimentale di questa consulenza.

1. Acetato di cellulosa

L'acetato di cellulosa appartiene alla famiglia delle resine cellulosiche comprendente cinque composti termoplastici: nitrato di cellulosa, acetato di cellulosa, acetato butirrato di cellulosa, etilcellulosa e acetato propionato di cellulosa. Le resine cellulosiche in generale, a differenza delle altre materie plastiche, vengono ottenute per semplice modifica chimica del polimero naturale cellulosa, una sostanza organica molto diffusa in natura. L'acetato di cellulosa è un estere acetato della cellulosa (Figura 1). L'estere di cellulosa si crea facendo reagire la cellulosa ad elevata purezza in più stadi di processo attraverso l'utilizzo di acidi e anidridi. La scelta di queste sostanze chimiche può determinare la composizione chimica e le proprietà finali del polimero cellulosico desiderato. La cellulosa naturale viene chimicamente modificata per trasformazione dei suoi gruppi alcolici in gruppi estere. Dato il grande numero di gruppi alcolici presenti in una macromolecola di cellulosa, il processo di trasformazione, può dar luogo a prodotti diversi a seconda del numero e della posizione dei gruppi alcolici esterificati dall'acido acetico.

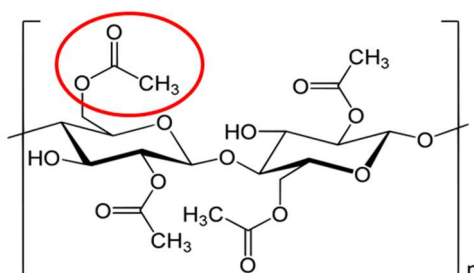


Figura 1: Struttura chimica dell'acetato di cellulosa.

Convenzionalmente si indicano per esempio come monoacetato di cellulosa i prodotti nei quali in media un gruppo alcolico per residuo di glucosio è esterificato dall'acido acetico e come diacetato i prodotti nei quali in media due gruppi alcolici per residuo di glucosio sono esterificati dall'acido acetico, mentre il cosiddetto triacetato di cellulosa, o triacetilcellulosa, è il prodotto nel quale tutti gli ossidrili alcolici della macromolecola della cellulosa sono esterificati dall'acido acetico (Figura 2). Il grado di sostituzione è quindi il numero medio di gruppi acetili sostituenti per unità anidroglicosica.

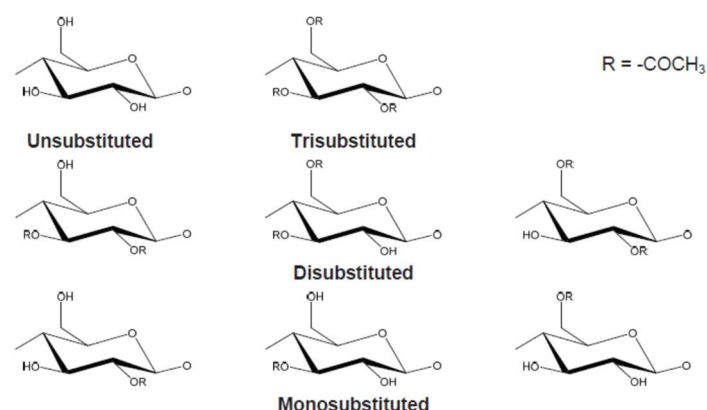


Figura 2: Struttura chimica del triacetato, diacetato e monoacetato di cellulosa.

Il triacetato di cellulosa, che è un polimero semicristallino, e il diacetato di cellulosa (DS=2.45), più amorfo, sono gli acetati di cellulosa più diffusi e commercializzati sul mercato. Le caratteristiche termiche e meccaniche così come la velocità di biodegradazione dipendono dal grado di sostituzione utilizzato, ma anche dalla percentuale di plasticizzante utilizzata, necessaria per processare e trasformare questo polimero. L'acetato di cellulosa è uno dei derivati della cellulosa più utilizzati e apprezzati (Rudaz & Budtova, 2013; Wan Daud & Djuned, 2015). È un polimero trasparente, lucido, non infiammabile e resistente con buona stabilità dimensionale ed elevata resistenza al calore e agli agenti chimici (Bao et al., 2015). In condizioni appropriate, l'acetato di cellulosa è biodegradabile e approvato per uso alimentare o cosmetico (Gonçalves et al., 2019).

Il nostro studio dell'acetato di cellulosa ha riguardato il polimero con grado di sostituzione 2.45, commercialmente il più diffuso, poiché è l'unico in cui la temperatura alla quale può essere processato è inferiore, anche se di pochissimo, alla temperatura di decomposizione (Figura 3).

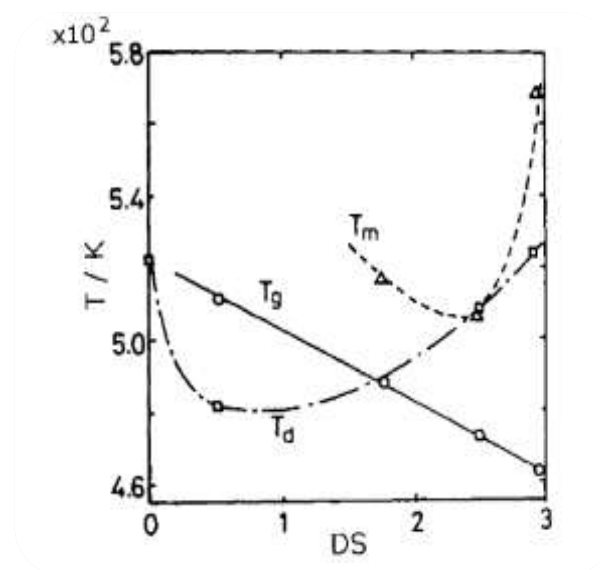


Figura 3: Dipendenza della T_g , T_m e T_d dal grado di sostituzione per l'acetato di cellulosa.

Proprio per favorire il processo dell'acetato di cellulosa, rendendo il polimero molto più flessibile riducendone drasticamente la temperatura di transizione vetrosa e ampliando notevolmente l'intervallo di temperatura a cui può essere lavorato, è fondamentale l'aggiunta di un plasticizzante adatto.

I plasticizzanti sono sostanze a basso peso molecolare che solitamente vengono aggiunti a polimeri rigidi e fragili al fine di indurre una maggiore flessibilità, e modificarne le proprietà meccaniche per migliorarne la lavorabilità. La loro azione è quella di ridurre la temperatura di transizione vetrosa dei polimeri. Questi, penetrando nel polimero, separano le catene le une dalle altre in modo da facilitare i movimenti molecolari, incrementare la lavorabilità, la flessibilità e l'estensibilità del polimero stesso. I plasticizzanti riducono anche la frizione tra le catene polimeriche.

Un ottimo plasticizzante deve possedere le seguenti proprietà: essere biodegradabile, non volatile, non tossico e presentare una minima migrazione durante il suo invecchiamento. Diversi sono i materiali che possono fungere da plasticizzanti esteri, idrocarburi, acqua, alcoli, glicoli (il poli(etilen glicole) (PEG), il poli(propilen glicole)), fenoli e chetoni (Phuong et al., 2014).

Un fattore importante che caratterizza un plasticizzante è la sua compatibilità nei confronti del polimero in esame. Quanto più è compatibile il plasticizzante tanto più esso è efficiente, la maggiore

compatibilità implica infatti una maggiore diffusione del plasticizzante all'interno del polimero. L'efficienza del plasticizzante dipende dalla sua miscibilità col polimero e dal suo peso molecolare; generalmente, i plasticizzanti con un più basso peso molecolare sono più efficienti, in quanto con essi si raggiunge una maggiore entropia di miscelazione. Quindi, il problema principale nella scelta dei plasticizzanti risiede nel loro grado di miscibilità con il materiale di base: questa scelta è importante per evitare successivi fenomeni di separazione. Dopo la lavorazione, infatti, se il plasticizzante selezionato non è completamente compatibile con il polimero si avrà la sua separazione in una fase distinta. Questo porta ad un doppio effetto negativo: da un lato, la migrazione superficiale del plasticizzante, dall'altro un ritorno al comportamento fragile del polimero. Tra i molti plasticizzanti utilizzati per processare l'acetato di cellulosa, è stata selezionata la triacetina (TA), che condivide con la matrice gli stessi gruppi acetili, che ne favoriscono i legami intermolecolari (Figura 4). La TA, chiamata anche triacetato di glicerina, oltre ad essere uno dei più efficaci plasticizzanti biodegradabili per l'acetato di cellulosa, ha anche un alto punto di ebollizione che consente temperature elevate durante il processo di fusione (Quintana et al., 2012). Essendo un additivo alimentare incolore e inodore, la sua possibile migrazione non rappresenta problemi di salute e sicurezza.

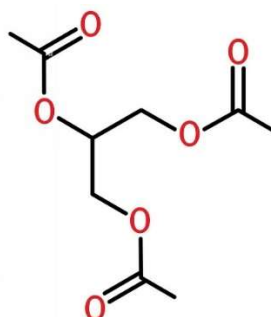


Figura 4: Struttura chimica della TA (C₉H₁₄O₆).

La prima parte del lavoro sperimentale sull'acetato di cellulosa, ha avuto come obiettivo lo studio del processo di termoplasticizzazione su scala di laboratorio come approccio sostenibile per modulare e migliorare le proprietà dell'acetato di cellulosa commerciale da utilizzare per lo stampaggio rotazione di prodotti per l'illuminazione. I materiali sono stati prodotti mediante un

miscelatore da laboratorio, introducendo differenti contenuti del plasticizzante TA. A livello sperimentale si è misurato il comportamento reologico fondamentale per il processo di stampaggio rotazionale. Per ottenere una caratterizzazione completa dei materiali si sono condotte anche prove meccaniche (test a trazione), dinamico-meccaniche (DMA) e termiche (TGA, DSC).

La seconda parte del lavoro ha avuto invece come obiettivo la caratterizzazione dell'acetato di cellulosa termoplastico sviluppato dalla Gibaplast Sas con un contenuto di TA pari al contenuto ottimizzato per l'applicazione prevista nella prima parte di questo lavoro. In particolare, sono state analizzate le proprietà chimiche (FTIR), termiche (TGA, DSC) e dinamico-meccaniche (DMA).

La Gibaplast sas nasce nel 1964 a Gazzada Schianno (VA), come produttrice di acetato di cellulosa in granuli per stampaggio ad iniezione, ricavati da materie prime pregiate di alta qualità. Tuttavia, l'azienda mette a punto formulazioni personalizzate che garantiscono un prodotto finito di prima qualità. La quotazione dell'acetato di cellulosa termoplastico della Gibaplast Sas è di 7 euro al Kg.

1.1 Parte Sperimentale-a

1.1.1a Materiali e Metodi

Materiali: La polvere di acetato di cellulosa con un grado di sostituzione (DS) di 2,45 (Numero prodotto 419028, Mn medio ~ 50.000, % in peso di acetile: 39,7) e la triacetina (Numero prodotto 525073, formula: C₉H₁₄O₆), sono state acquistate dalla Sigma- Aldrich (Italia) e usate così come sono state ricevute.

Preparazione dei film a base di acetato di cellulosa termoplastico: L'acetato di cellulosa in polvere è stato miscelato con il plasticizzante in un beaker con una spatola in modo da avere un impasto omogeneo. L'impasto è stato allora sottoposto ad uno stress termico e meccanico in un miscelatore bivate controrotante (Rheomix 600 Haake, Germania) connesso ad un'unità di controllo (Haake PolyLab QC) per la termoplasticizzazione. La torque e la temperatura del melt sono stati registrati durante il processo di miscelazione in modo da ottenere la storia del processo di miscelazione. La camera di miscelazione (volume pari a 50 cm³) è stata riempita con 50 g totali di massa in tutti gli esperimenti in un tempo approssimativamente di 3 min a 5 rpm. Un contenuto di plasticizzante del 20, 30 e 40 wt% è stato utilizzato. La temperatura di miscelazione, la velocità di rotazione e il tempo di miscelazione sono stati fissati a 150°C, 50 rpm e 5 minuti, rispettivamente.

Una pressa a caldo P300P (Collin, Germania) è stata poi utilizzata per preparare film a base di acetato di cellulosa termoplastico. I materiali raccolti dal miscelatore sono stati riscaldati alla stessa temperatura di miscelazione e pressati a 50 bar per 10 minuti e successivamente raffreddati a 30°C sotto pressione. Dalla zona centrale dei film sono stati ricavati i campioni per le differenti caratterizzazioni. Di seguito, i campioni sono codificati come CA-XTA, dove X è la quantità di triacetina (TA, % in peso) aggiunta alla polvere di acetato di cellulosa (CA).

Analisi Termica: Misure termogravimetriche (TGA) e calorimetriche a scansione (DSC) sono state condotte su CA, TA e CA-XTA al fine di valutare l'effetto del contenuto di plasticizzante sulle proprietà termiche dell'acetato di cellulosa. In particolare, gli esperimenti TGA sono stati condotti in una TGA Q500 (TA-Instruments, USA) in un range di temperatura che va da 30°C a 800°C ad una velocità di 10 °C/min sotto atmosfera inerte. Per le misure al DSC (Discovery, TA-Instruments, USA), invece, al fine di valutare la temperatura di transizione vetrosa (T_g), i campioni sono stati testati attraverso una procedura di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento, con una velocità di

scansione di 50°C/min nella scansione di riscaldamento e di 10°C in quella di raffreddamento. La scansione della temperatura è stata eseguita da -50 a 200°C per tutti i campioni.

Prove reologiche: Gli esperimenti reologici sono stati eseguiti utilizzando un reometro rotazionale (RheoScope MARS II, HAAKE, Germania) dotato di piastre parallele da 20 mm. I test sono stati eseguiti da 150°C a 180°C in atmosfera di azoto secco, utilizzando uno spessore del gap di 0,2 mm. Sono stati eseguiti test di sweep di frequenza da 0,01 a 100 Hz con una deformazione fissa di $\zeta=0,1\%$ per operare nella regione viscoelastica lineare. Questo limite di deformazione è stato precedentemente determinato eseguendo test di scansione della deformazione su tutti i campioni. Per ogni composizione, sono state costruite master curves da sweep di frequenza registrati a diverse temperature utilizzando una sovrapposizione tempo-temperatura.

Test meccanici: Le prove di trazione sono state eseguite a temperatura ambiente utilizzando una macchina di prova (Instron, USA) dotata di una cella di carico da 1 kN, a una velocità della traversa di 25 mm/min. La forza e lo spostamento sono stati misurati dal dinamometro e registrati per valutare la massima sollecitazione e l'allungamento a rottura. Provini rettangolari (10 x 1 cm) sono stati tagliati dai film e caratterizzati in termini di resistenza alla trazione, modulo elastico e allungamento a rottura. Sono stati testati cinque campioni per ogni composizione e sono stati considerati i valori medi.

Prove Meccaniche Dinamiche: Le prove DMA sono state effettuate mediante un Analizzatore Termomeccanico Dinamico Q800 (TA-Instruments, USA), in modalità tension. L'ampiezza dello spostamento è stata fissata allo 0,1% e le misurazioni sono state eseguite alla frequenza di 1 Hz. La velocità di riscaldamento utilizzata è stata di 3°C/min da -100°C a 190°C. I campioni testati sono stati tagliati in forma rettangolare dai film prodotti.

1.1.2a Risultati e discussione

Stabilità termica dei campioni: La stabilità termica di una miscela polimero-plasticizzante dipende fortemente dalla composizione e dalla compatibilità tra i singoli componenti (Ajitha A.R. & Thomas, 2020). Una buona miscelazione e un'elevata compatibilità tra i componenti consente di ottenere una miscela con una struttura uniforme e una stabilità termica simile a quella del polimero di partenza (Immergut & Mark, 1965; Mekonnen et al., 2013). L'effetto di TA sul comportamento degradativo delle composizioni selezionate, analizzate mediante analisi termogravimetrica (TGA), è

riportato nelle figure 5A e 5B. Questi grafici mostrano la perdita di peso e la corrispondente velocità di reazione di decomposizione di CA, TA e dei film CA-XTA in funzione della temperatura. La curva della velocità di decomposizione per TA mostra un unico picco a circa 190°C, dovuto alla sua evaporazione, mentre la polvere CA mostra un picco di degradazione centrato a circa 355°C. Questo picco di degradazione è presente in tutti i campioni CA-XTA ed è probabilmente dovuto alla pirolisi termica dello scheletro dell'acetato di cellulosa (Lucena et al., 2003). A temperature inferiori, le curve CA-20TA e CA-30TA presentano un picco aggiuntivo centrato rispettivamente a circa 280°C e 275°C. La curva CA-40TA mostra un comportamento più complesso con un grande picco di decomposizione intermedio tra i picchi di TA e CA. Questo comportamento può essere attribuito alla parziale miscibilità tra CA e TA. Infatti, in caso di miscibilità parziale (cioè separazione di fase), la miscela può essere considerata come un sistema a due fasi: fase ricca di acetato di cellulosa (fase ricca di CA) e fase ricca di plasticizzante (fase ricca di TA). Una quantità di circa il 25% in peso in TA, considerata come limite di separazione di fase, rappresenta l'inizio della miscibilità parziale tra CA e TA (Bao, 2015). Secondo questo limite di soglia, il comportamento dei diversi campioni può essere spiegato sulla base della quantità di molecole TA libere. Nel caso dei campioni CA-20TA e CA-30TA, un singolo picco vicino al picco di decomposizione del CA, è correlato alla fase ricca di CA. Per il campione CA-40TA, la fase ricca in TA si decompone dando origine ad un picco continuo tra 100°C e 300°C (figura 5B).

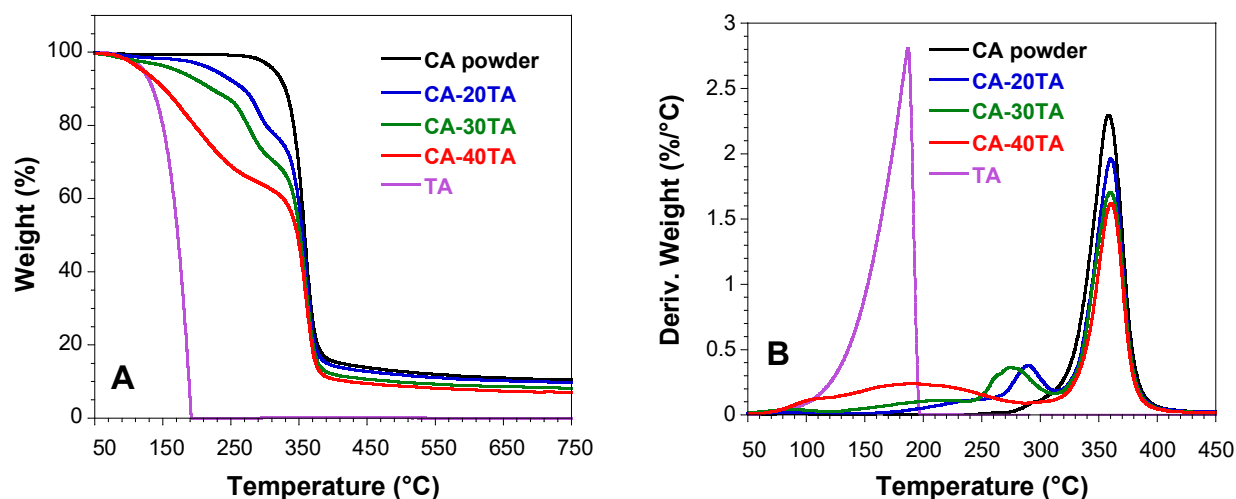


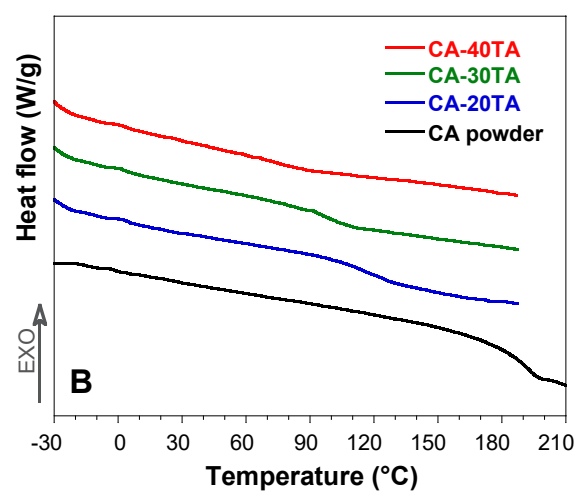
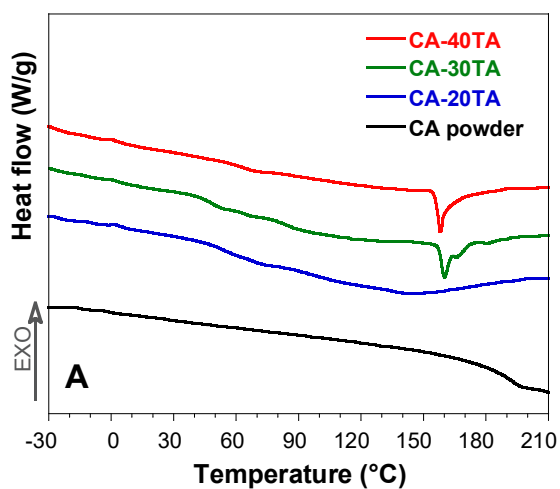
Figura 5: Curve TGA dei campioni CA, TA e CA-XTA: A) TGA, B) DTG.

Temperatura di transizione vetrosa: Le concentrazioni ottimali di plasticizzanti dovrebbero tenere conto delle proprietà termo-fisiche dei polimeri plasticizzati. I termogrammi DSC nelle figure 6A e 6B mostrano un'importante diminuzione della temperatura di transizione vetrosa con l'aumento della concentrazione di TA. Come mostrato in figura 6A, durante il primo riscaldamento la temperatura di transizione vetrosa diminuisce da circa 197°C per la polvere CA fino a circa 60°C per il campione ottenuto con il 40% di TA. Per i campioni CA-30TA e CA-40TA, un piccolo picco endotermico a circa 160°C è probabilmente dovuto all'evaporazione di molecole di TA debolmente legate. Questo picco non è presente per il campione CA-20TA, probabilmente perché in questo caso il contenuto di plasticizzante è all'interno del limite di separazione di fase. Durante il secondo riscaldamento (Figura 6B) i termogrammi sono più chiari e lineari anche perché la storia termomeccanica dei campioni è stata cancellata ed è stato rimosso l'eccesso di TA. Anche in questo caso la temperatura di transizione vetrosa è proporzionale al contenuto di plasticizzante e diminuisce da 197°C, a 127°C per CA-20TA, 110°C per CA-30TA e 92°C per CA-40TA. Questo effetto è stato spiegato dall'aumento del volume libero delle molecole di CA determinato dalla riduzione del legame polimero-polimero prodotto dalle molecole di TA (Charvet et al., 2019; Phuong et al., 2014). In lavori precedenti, è stato proposto che le molecole di plasticizzante interrompono le interazioni polimero-polimero come i legami idrogeno e le forze di Van der Waals o ioniche (Özeren et al., 2020). In particolare, si suppone che i gruppi acetilici di TA interagiscano con le molecole di CA attraverso interazioni dipolari e legami idrogeno. Come discusso in precedenza, CA-XTA è un sistema a due fasi con due transizioni vetrose: una Tg di fase ricca di CA e una Tg di fase ricca di TA. Entrambi dipendono dalla composizione e sono compresi tra i valori Tg del polimero puro e del plasticizzante (C. Bao, 2015). La previsione della temperatura di transizione vetrosa in una miscela binaria è generalmente descritta da equazioni empiriche, come l'equazione di Fox (Berry & Fox, 1976):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

Nell'equazione 1, Tg1 è la temperatura di transizione vetrosa del CA (DS=2.45), Tg2 è la temperatura di transizione vetrosa della TA, w1 e w2 sono le frazioni in peso di ciascun componente.

Sfortunatamente, la transizione corrispondente ai movimenti segmentali della fase ricca di plasticizzante è difficile da rilevare con DSC (Erdmann et al., 2021). L'analisi risulta più semplice se effettuata mediante analisi DMA. La figura 7 mostra i fattori di smorzamento ($\tan\delta$) misurati alla frequenza di 1 Hz, in funzione della temperatura per i campioni CA-20TA e CA-30TA. Come suggerito in letteratura, i picchi nelle curve $\tan\delta$ della figura 7 sono indicati come rilassamenti α - e $\beta+\alpha'$. In particolare, l' α -rilassamento corrisponde all'inizio del movimento segmentale di un polimero, che è l'origine molecolare della transizione vetrosa. Pertanto, la rispettiva temperatura di α -rilassamento può essere considerata come una temperatura di transizione vetrosa (Bao et al., 2015). Questo rilassamento viene spostato a una temperatura inferiore quando il contenuto di plasticizzante aumenta, indicando che il plasticizzante accelera la dinamica dell'acetato di cellulosa (Charvet et al., 2019). Il picco di rilassamento α è correlato o ai moti di CA, in un sistema completamente miscibile, o ai moti della fase ricca di CA, in un sistema parzialmente miscibile.



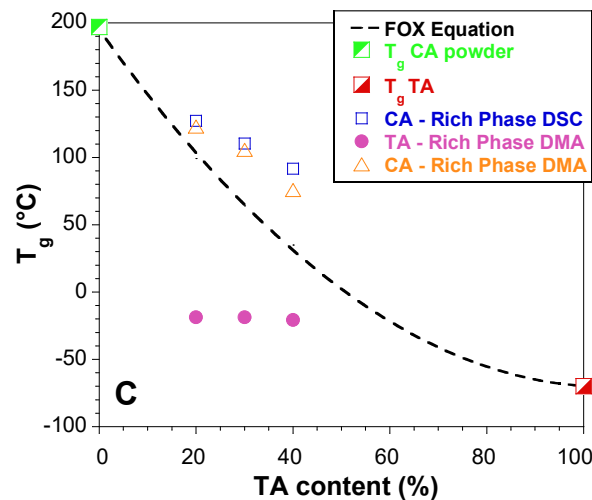


Figura 6: Analisi DSC dei campioni CA, TA e CA-XTA: A) Primo scan in riscaldamento, B) Secondo scan in riscaldamento, C) Temperatura di transizione vetrosa (T_g) dei campioni CA-XTA in funzione del contenuto di TA.

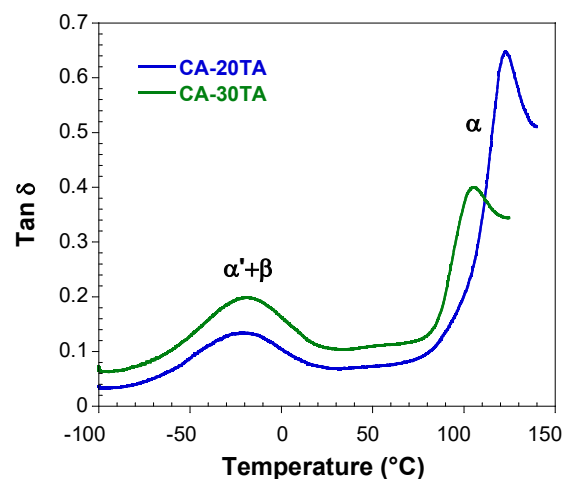


Figura 7: Fattore di smorzamento $\tan \delta$ per i campioni CA-20TA e CA-30TA, ottenuto mediante indagine DMA.

Secondo l'analisi termica, il rilassamento α per il campione CA-30TA è a temperatura inferiore rispetto a quello del campione CA-20TA (Figura 7). Il β -rilassamento ha in letteratura interpretazioni diverse e dibattute (Scandola & Ceccorulli, 1985). Per la CA plasticizzata, la transizione β è la sovrapposizione di due eventi di rilassamento, il rilassamento secondario β dovuto al movimento localizzato della catena cellulosica CA non plasticizzata e il rilassamento α' che corrisponde ai movimenti segmentali della fase ricca di TA. Se l'origine molecolare del β -rilassamento è il movimento localizzato della catena cellulosica, allora la natura dell'origine molecolare del β -

rilassamento è in realtà la stessa dell' α -rilassamento (C. Bao, 2015). Il picco a bassa temperatura a -20°C è associato al rilassamento $\beta+\alpha'$ e la sua intensità aumenta con l'aumentare del contenuto di TA. Nella figura 6C sono riassunte le Tg sperimentali dei campioni in funzione del contenuto di TA, misurato sia con DSC che con DMA. Nella stessa figura sono anche riportate, come linea tratteggiata, le predizioni dell'Equazione di Fox (Equazione 1). Le differenze tra i risultati sperimentali e la previsione del modello sono probabilmente dovute al fatto che il modello Fox si basa sull'ipotesi di un sistema binario perfetto in cui i costituenti non interagiscono tra loro (Kalogeris & Brostow, 2009). Le interazioni specifiche come i legami H e le interazioni dipolari, che predominano tra CA e TA, non vengono prese in considerazione.

Comportamento reologico: Si prevede inoltre che l'aggiunta di plastificante fornisca una maggiore mobilità molecolare diminuendo l'energia di attivazione necessaria per i movimenti delle catene polimeriche (Zhu et al., 2013). Ha un'influenza diretta sulle proprietà viscoelastiche delle miscele. La variazione della mobilità delle catene polimeriche può essere osservata monitorando con test oscillatori, il modulo elastico (G') e il modulo viscoso (G'') e la viscosità complessa (η^*) in funzione della temperatura e della frequenza angolare. In Figura 8 sono riportate le master curve per G' , G'' e η^* in funzione della frequenza di oscillazione (f) per ciascuna composizione analizzata, alla temperatura di riferimento di 160°C e alla deformazione fissa di $\zeta=0.1\%$. Come previsto, tutti i campioni hanno mostrato un aumento di G' con la frequenza, ma diminuisce con l'aumento del contenuto di TA. Si suppone che l'abbassamento di G' con la quantità di plasticizzante sia originato dalla diminuzione degli entanglements molecolari nelle miscele (Ge et al., 2013), che implicava che l'elasticità allo stato fuso dei campioni fosse svantaggiata dalla presenza di plasticizzante. Nell'intervallo di frequenza analizzato, anche G'' diminuisce fortemente con il contenuto di TA. Questo effetto è probabilmente dovuto a un cambiamento nell'organizzazione supramolecolare prodotto dalle molecole TA (Ge et al., 2013). La figura 8D mostra le curve principali della viscosità complessa per i campioni CA-XTA in funzione della frequenza di oscillazione. Tutti i campioni mostrano chiaramente un comportamento newtoniano a bassa frequenza seguito da un forte assottigliamento al taglio correlato all'orientamento macromolecolare alle alte frequenze. L'influenza del plasticizzante sembra più evidente nell'intervallo di velocità di taglio inferiore, mentre a frequenze più elevate la sua influenza è parzialmente oscurata dall'assottigliamento del

taglio (Zepnik et al., 2013). Se si considera un processo come lo stampaggio rotazionale in cui è coinvolta la deposizione lenta di polvere di polimero che deve, una volta raggiunto il punto di fusione, ricoprire la parte interna di uno stampo adatto alla preparazione di parti cave di grandi dimensioni, sarà necessario considerare il valore di viscosità prossimo a quello di zero shear e quindi di frequenza, che deve risultare superiore a 10 kPa·s. Il valore di viscosità a zero shear di tutti i campioni CA-XTA è superiore a 10 kPa·s, risultando idonei all'applicazione prevista.

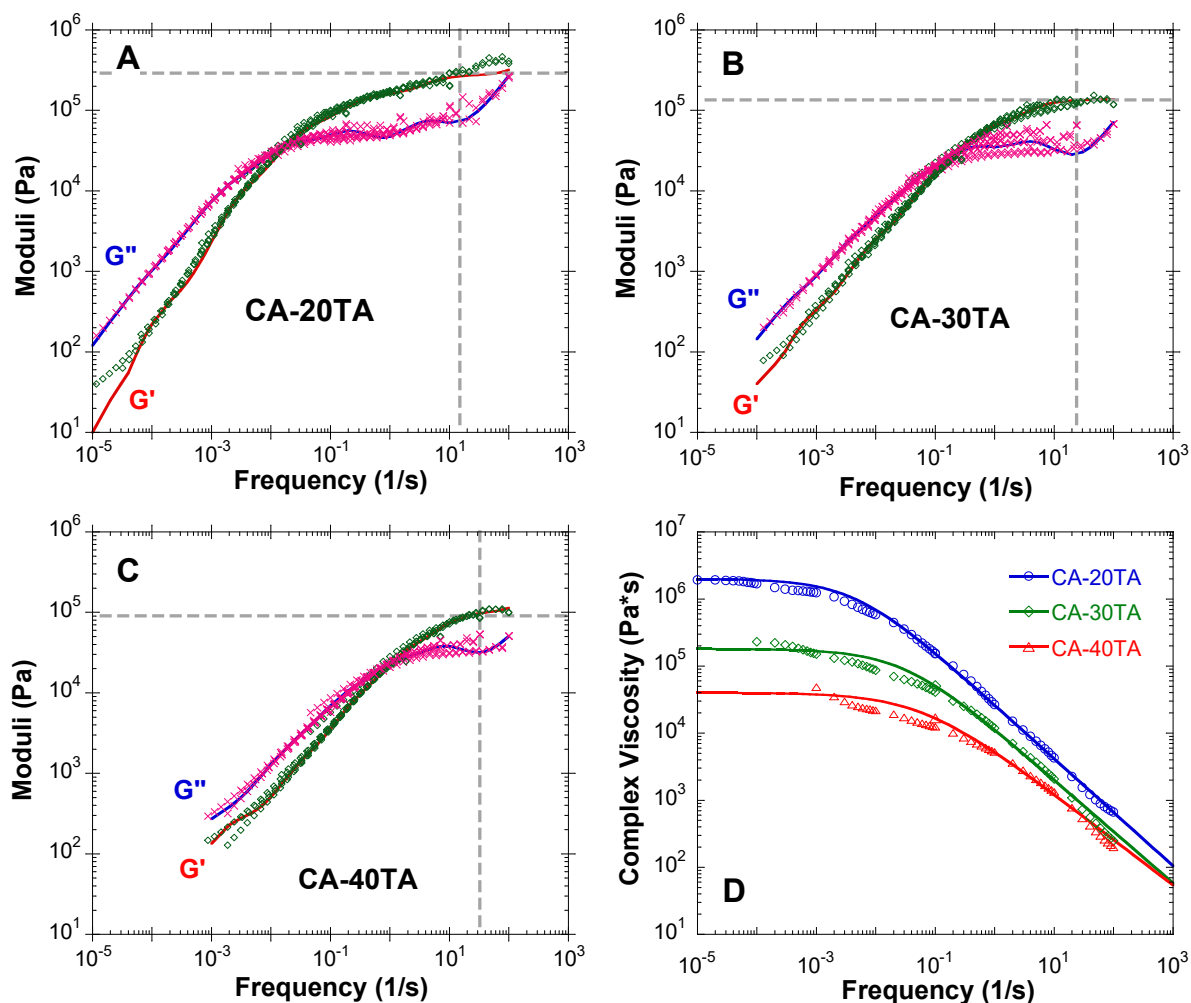


Figura 8: Caratterizzazione reologica: Master curves a 160°C di G' e G'' per (A) CA-20TA, (B) CA-30TA, (C) CA-40TA; e (D) Confronto della viscosità complesse a 160°C.

Proprietà meccaniche: L'effetto della concentrazione di TA sulle proprietà meccaniche dei campioni CA-XTA è stato studiato mediante test di trazione. Le curve sperimentali rappresentative del comportamento sforzo/deformazione dei campioni sono riportate in Figura 9. I moduli di Young, determinati da misure di trazione condotte a una velocità di deformazione di 25 mm/min, sono ottenuti dalla pendenza della retta nella regione lineare della risposta meccanica (Charvet et al., 2019). La Tabella 1 riassume la media e la deviazione standard del modulo elastico, del carico di snervamento, della sollecitazione e della deformazione a rottura dei campioni CA-XTA.

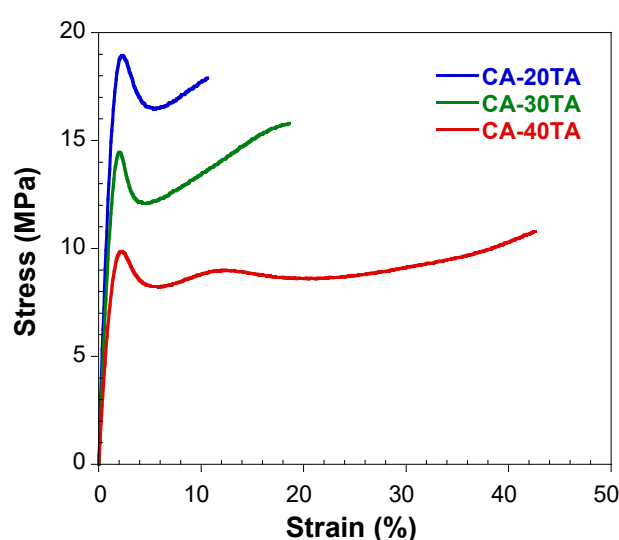


Figura 9: Curve stress-strain dei campioni CA-20TA, CA-30TA and CA-40TA.

Tabella 1: Risultati dei test meccanici dei campioni CA-XTA.

	Elastic Modulus (MPa)	Yield Strength (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
CA-20TA	1484.5 ±114.64	19.03 ±1.23	18.76 ±1.58	12.16 ±2.23
CA-30TA	1108.4 ±58.94	14.54 ±0.56	15.8 ±1.41	20.62 ±2.90
CA-40TA	781.1 ±38.67	10.14 ±0.42	10.84 ±1.22	41.96 ±0.63

L'effetto della plasticizzazione si osserva chiaramente con un aumento della duttilità dei film termoplastici. In particolare, il modulo elastico (Elastic Modulus), la resistenza allo snervamento (Yield Strength) e la tensione a rottura (Stress at break) si riducono proporzionalmente alla

concentrazione del plastificante. Al contrario, l'allungamento a rottura (Strain at break) aumenta drasticamente, probabilmente perché le molecole di TA svolgono il ruolo di lubrificante tra le molecole di CA (Cindradewi et al., 2021; Park et al., 2004). Quando il contenuto di TA supera il 20% i gruppi funzionali di CA sono completamente solvatati. Ulteriori aumenti delle concentrazioni di TA smontano semplicemente le singole molecole di CA, diminuendo le loro interazioni a catena (Phuong et al., 2014). Per tutte le miscele CA-XTA, oltre l'8% di deformazione, si verifica un regime di incrudimento (Charvet et al., 2019). Questo comportamento è meno marcato per il campione CA-40TA probabilmente perché in questa miscela è presente un comportamento non omogeneo e una separazione di fase. Tuttavia, per il campione CA-40TA si osserva un regime di incrudimento secondario dopo il 20% di allungamento. L'origine microscopica dell'incrudimento, e anche l'effetto specifico del plasticizzante durante il regime di incrudimento, è stata oggetto di intensi studi ma è ancora oggetto di discussione. L'orientamento delle catene polimeriche sembra svolgere un ruolo chiave (Charvet et al., 2019).

1.1.3a Conclusioni

In conclusione, in questa attività è stato dimostrato che attraverso l'aggiunta di un plasticizzante a basso peso molecolare è possibile adattare la CA alla stampa rotazionale. La giusta quantità di plastificante (30 wt%) può migliorare la stampabilità, garantendo un valore di viscosità e una stabilità termica sufficienti per questo tipo di processo e preservando un idoneo comportamento meccanico.

È stato chiesto quindi alla Gibaplast di fornirci pellets di acetato di cellulosa termoplastico con un questo contenuto di triacetina.

1.1 Parte Sperimentale-b

1.1.1b Materiali e Metodi

Materiali: L'acetato di cellulosa termoplastico (CA) con grado di sostituzione pari a 2,45, peso specifico = 1,31 e un contenuto di triacetato di glicerolo (numero CAS 102-76-1) come plasticizzante di circa il 30% è stato fornito in forma di pellet dalla Gibaplast (Italia).

Preparazione del film a base di CA: I pellet, sono stati sottoposti ad uno stress termico e meccanico in un miscelatore bivate controrotante (Rheomix 600 Haake, Germania) connesso ad un'unità di controllo (Haake PolyLab QC) per la miscelazione (Figura 10A). La torque e la temperatura del melt sono stati registrati durante il processo di miscelazione in modo da ottenere la storia del processo. La camera di miscelazione (volume pari a 50 cm³) è stata riempita con 50 g totali di massa in un tempo approssimativamente di 3 min a 5 rpm. La temperatura di miscelazione, la velocità di rotazione e il tempo di miscelazione sono stati fissati a 150°C, 50 rpm e 5 minuti, rispettivamente. Una pressa a caldo P300P (Collin, Germania) è stata poi utilizzata per preparare il film a base di CA (Figura 10B). Il materiale raccolto dal miscelatore è stato riscaldato alla stessa temperatura di miscelazione e pressato a 50 bar per 10 minuti e successivamente raffreddato a 30°C sotto pressione. Dalla zona centrale del film sono stati ricavati i campioni per le differenti caratterizzazioni.

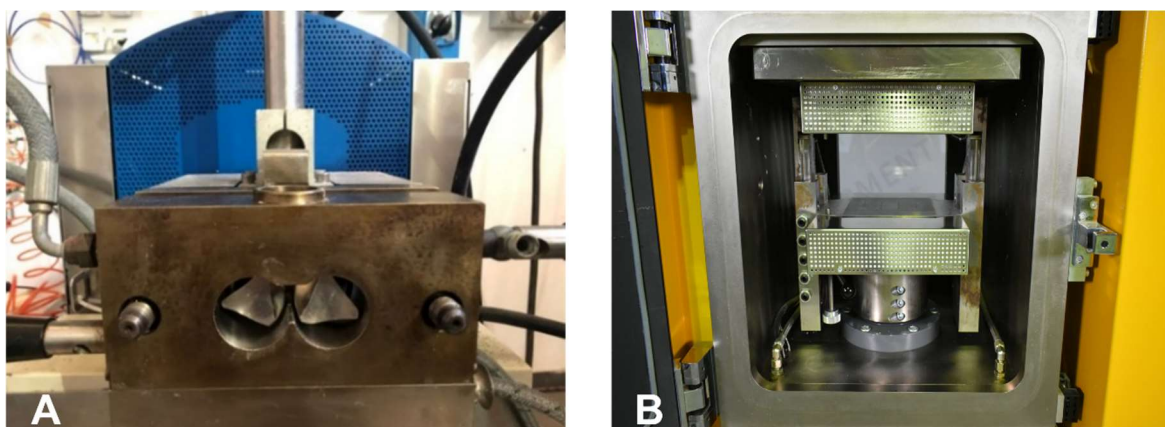


Figura 10: A) Miscelatore bivate, B) Pressa a caldo.

Successivamente è stata effettuata con successo anche un'estrusione a testa piana (Figura 11A) dei pellet CA mediante l'utilizzo di un estrusore bivate PRISMA EUROLAB 16 XL (Thermo Electron Corporation, Germania), con cui sono state prodotte a 40 rpm e 160 °C bobine di film con spessore di circa 200 μm (Figura 11B).

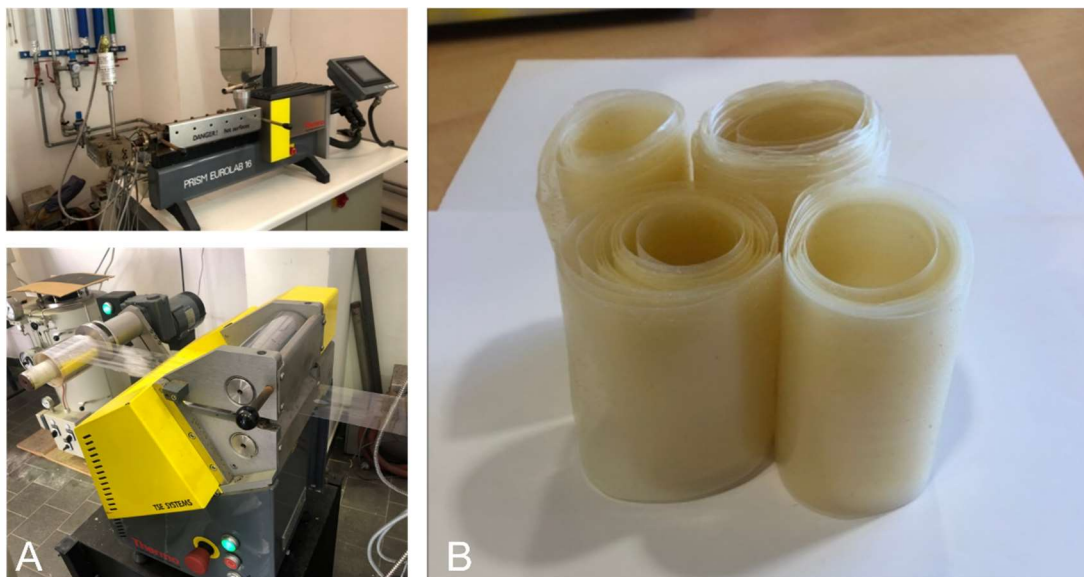


Figura 11: A) Estrusore a testa piana e calandra, B) bobine di film a base di CA.

Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR): Le analisi FT-IR sono state eseguite utilizzando uno strumento Nicolet (Thermo Scientific, Italia) a temperatura ambiente. I campioni sono stati analizzati in modalità ATR da 4000 a 600 cm^{-1} con una risoluzione del numero d'onda di 4 cm^{-1} per 64 scansioni.

Analisi Termica: Misure termogravimetriche (TGA) e calorimetriche a scansione (DSC) sono state condotte su campioni di film a base di CA. In particolare, gli esperimenti TGA sono stati condotti in una TGA Q500 (TA-Instruments, USA) in un range di temperatura che va da 30°C a 800°C ad una velocità di 10 °C/min sotto atmosfera inerte. Per le misure al DSC (Discovery, TA-Instruments, USA), invece, al fine di valutare la temperatura di transizione vetrosa (T_g), i campioni sono stati testati attraverso una procedura di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento, con una velocità di scansione di 50°C/min nella scansione di riscaldamento e di 10°C in quella di raffreddamento. La scansione della temperatura è stata eseguita da -50 a 200°C.

Prove Meccaniche Dinamiche: Le prove DMA sono state effettuate mediante un Analizzatore Termomeccanico Dinamico Q800 (TA-Instruments, USA), in modalità tension. L'ampiezza dello spostamento è stata fissata allo 0,1% e le misurazioni sono state eseguite alla frequenza di 1 Hz. La velocità di riscaldamento utilizzata è stata di 3°C/min da -100°C a 190°C. I campioni testati sono stati tagliati in forma rettangolare dal film prodotto.

3.2 Risultati e discussione

Stabilità termica dei campioni: In Figura 12A sono riportate le curve relative alla velocità di decomposizione termica (dw/dt) della triacetina, della polvere di acetato e del film di acetato di cellulosa termoplastico commerciale. In Figura 1B invece sono riportate le curve relative alla velocità di decomposizione termica dei sistemi termoplastificati in laboratorio con diversi contenuti di plasticizzante. La curva della velocità di decomposizione per la triacetina mostra un unico picco a circa 190°C, dovuto alla sua evaporazione, mentre la polvere di acetato di cellulosa mostra un picco di degradazione centrato a circa 355°C. Questo picco di degradazione è presente anche nel campione termoplastico commerciale e nel campione CA-30TA ed è probabilmente dovuto alla pirolisi termica dello scheletro dell'acetato di cellulosa (Lucena et al., 2003). A temperature inferiori, la curva CA-30TA presenta un picco aggiuntivo centrato a circa 275°C. La curva del campione a base di acetato di cellulosa commerciale mostra un comportamento più complesso con un grande picco aggiuntivo di decomposizione intermedio tra i picchi di TA e CA. Questo comportamento può essere attribuito alla parziale miscibilità tra CA e TA. Infatti, in caso di miscibilità parziale (cioè separazione di fase), la miscela può essere considerata come un sistema a due fasi: fase ricca di acetato di cellulosa (fase ricca di CA) e fase ricca di plasticizzante (fase ricca di TA). Nel caso del campione CA-30TA, un singolo picco vicino al picco di decomposizione del CA, è correlato alla fase ricca di CA. Per il campione termoplastico commerciale, abbiamo oltre alla fase ricca di CA anche una fase ricca in TA che si decompone dando origine ad un picco continuo tra 100°C e 300°C.

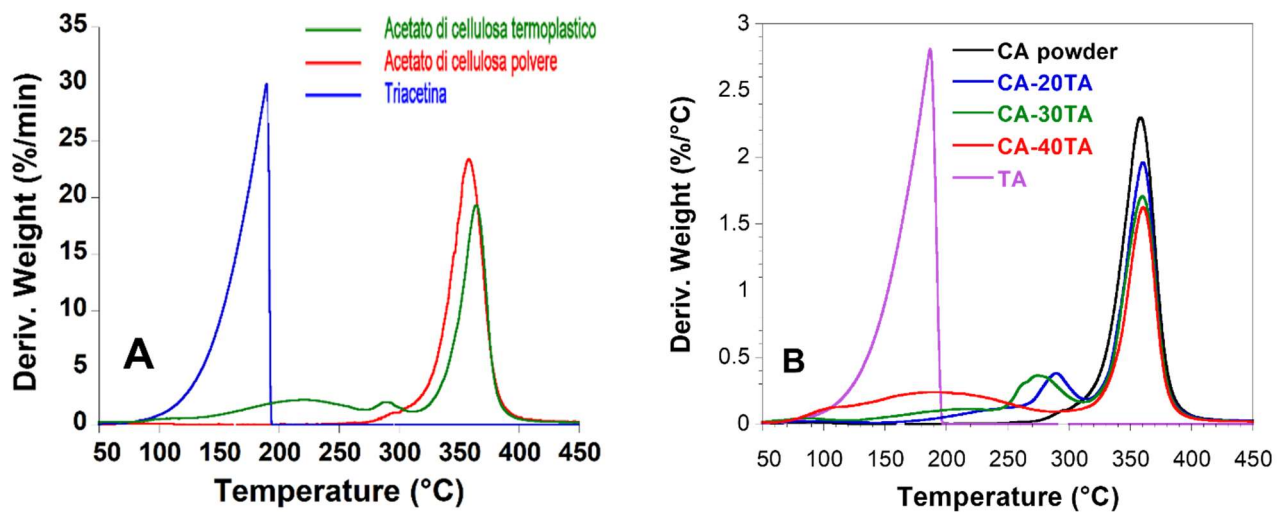


Figura 12: Curve DTG della triacetina, della polvere di acetato di cellulosa, dell'acetato di cellulosa termoplastico commerciale e dei campioni CA-XTA.

Temperatura di transizione vetrosa: In Figura 13, sono riportati i termogrammi DSC della polvere di acetato di cellulosa e del film termoplastico commerciale. Come si può notare in Figura, la temperatura di transizione vetrosa T_g si riduce drasticamente, come atteso, in seguito alla termoplastificazione. La temperatura di transizione vetrosa, infatti, come già accennato in precedenza, diventa funzione della tipologia ma soprattutto della percentuale di plasticizzante utilizzato. La T_g si abbassa da 192°C per la polvere di acetato di cellulosa, a 121°C per il film termoplastico commerciale in accordo alla T_g determinata per il sistema termoplastico CA-30TA prodotto in laboratorio.

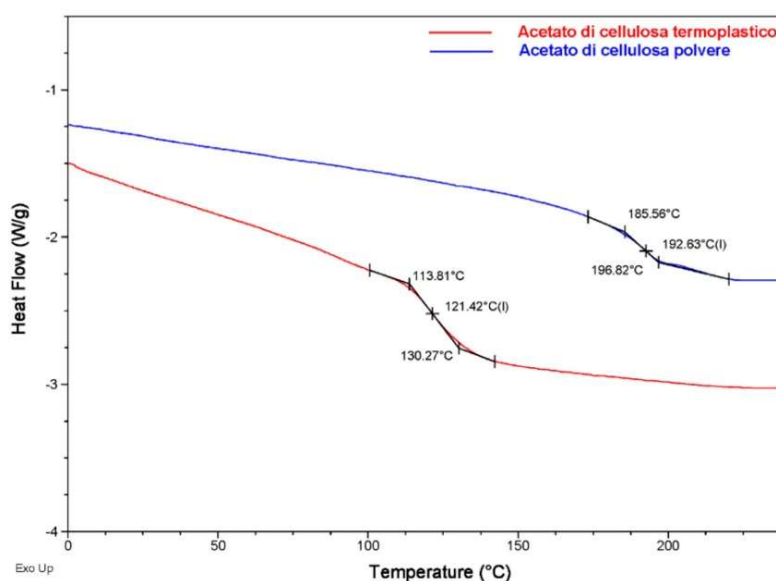


Figura 13: Analisi DSC dei campioni acetato di cellulosa polvere e acetato di cellulosa termoplastico commerciale (secondo scan in riscaldamento).

Spettroscopia FTIR: La Figura 14 mostra gli spettri ATR dei campioni CA polvere, triacetina e CA film termoplastico commerciale. Il campione CA film termoplastico mostra un ampio picco a 3483 cm⁻¹ assegnato all' -OH stretching della cellulosa non acetilata. I picchi di assorbimento al numero d'onda di 2947 e 1738 cm⁻¹ corrispondevano al CH stretching dei gruppi metilici (-CH₃) e allo stretching carbonilico (C=O) del gruppo acetato.

Gli altri picchi situati a 1642, 1437, 1373, 1211, 1033 e 901 cm⁻¹ sono correlati all' H-O-H bending dell'acqua assorbita, al CH₂ bending, al C-H bending del CH₃ nel gruppo acetile, al C-O stretching del gruppo acetile, al C-O-C stretching della spina dorsale della cellulosa e al C-O-C stretching al legame glicosidico β-(1→4), rispettivamente (Puls et al., 2011). Tuttavia, poiché il campione contiene circa il 30% in peso di plasticizzante, l'interpretazione di FTIR deve essere effettuata considerando anche la presenza di triacetina. Quando i componenti si mescolano, si osservano legami fisici e interazioni chimiche attraverso cambiamenti nei picchi caratteristici dello spettro IR. L'acetato di cellulosa e la triacetina condividono gli stessi gruppi funzionali principali, così come è evidente dagli spettri riportati in Figura 14 e dai picchi riportati in Tabella X; quindi la presenza di plasticizzante nei campioni deve essere rilevata principalmente dall'aumento dell'intensità di assorbimento di queste funzionalità e dal leggero spostamento delle bande di allungamento C-O

dell'acetato. La miscelazione generalmente migliora i gruppi alcossilici delle molecole di triacetina e acetato di cellulosa (Cindradewi et al., 2021).

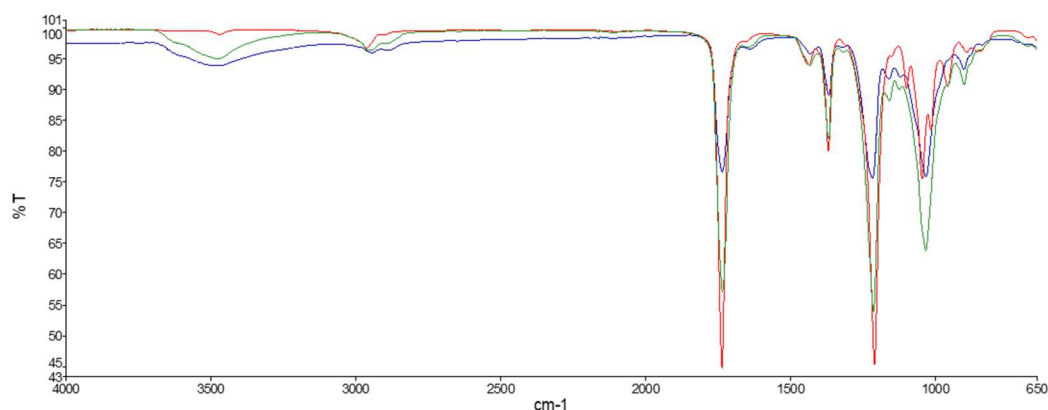


Figure 14. Spettri FTIR dei campioni CA polvere, triacetina e CA film termoplastico commerciale.

Tabella 2: Bande principali associate all'acetato di cellulosa e alla triacetina

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
Band associated with Cellulose acetate	
1736	C=O carbonyl stretching of ester
1367	CH ₃ symmetric deformation
1217	C-O stretching of acetyl group
1032	C-O symmetric stretching of primary alcohol
901	C-O-C stretching at β-(1→4) glycosidic linkage
Band associated with Triacetin	
1736	C=O carbonyl stretching of ester
1210	C-O stretching vibration of ether bond in alkoxy group
1439	CH ₃ asymmetric deformation

Proprietà dinamico-meccaniche: In Figura 15 è riportato l'andamento dello storage modulus e del Tan Delta in funzione della temperatura per il film termoplastico commerciale. Si osserva un primo flesso dello storage modulus rilevabile anche da un primo picco di Tan Delta. Ciò evidenzia una

miscelazione solo parziale tra la matrice e il plasticizzante, essendo questo picco relativo al rilassamento di una fase del polimero ricca principalmente in triacetina. Successive cadute del modulo con conseguenti valori di T_g rilevabili dai picchi di $\tan \Delta$, a temperature concomitanti con la transizione vetrosa ricavata dall'analisi DSC, sono quindi relative alla fase di polimero termoplastico ricca in acetato di cellulosa. Il modulo elastico del nostro film di acetato di cellulosa, termoplasticizzato con il 30% di triacetina (come accennato in precedenza le proprietà meccaniche possono essere variate in funzione della percentuale di plasticizzante aggiunta) è di 1200 MPa a 30°C.

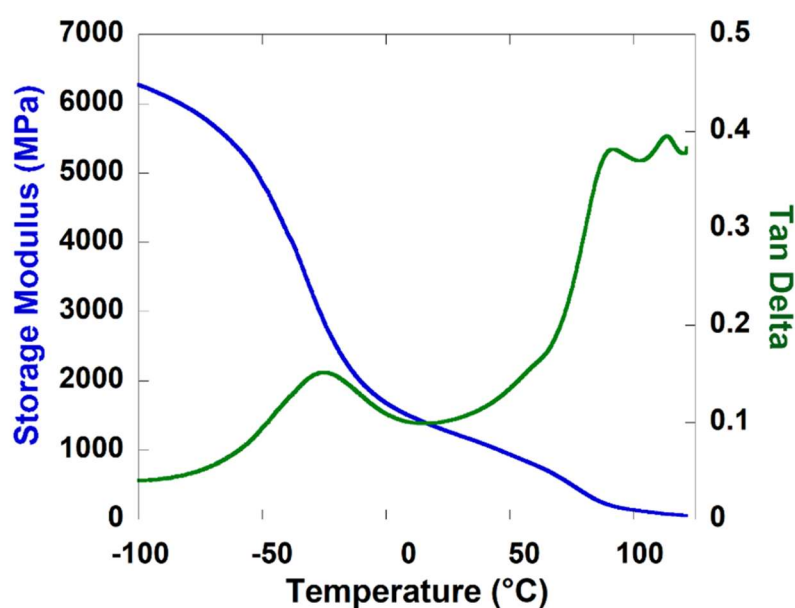


Figure 15. Andamento dello Storage Modulus e del Tan Delta in funzione della temperatura per il campione CA film termoplastico commerciale.

2. Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico (PLA) è un poliestere termoplastico, alifatico, compostabile e di origine naturale, ottenuto sia dalla condensazione diretta dell'acido lattico (acido 2-idrossipropionico) che dalla polimerizzazione di apertura dell'anello (Ring Opening Polymerization, ROP) del dimero ciclico lattide. Tale materiale ha suscitato grande interesse negli ultimi anni grazie alla sua possibilità di trovare impiego in differenti settori applicativi.

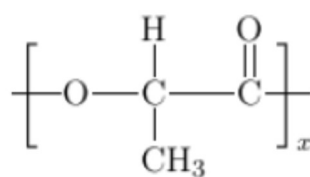


Figura 16: Unità ripetitiva della struttura dell'acido polilattico.

La materia prima per la sintesi del PLA viene prodotta dalla fermentazione e dalla sintesi chimica da carboidrati. L'acido lattico è il più semplice idrossiacido esistente e possiede un atomo di carbonio centrale asimmetrico con due configurazioni otticamente attive, gli isomeri L(+) e D(-). Mediante il processo di fermentazione è possibile produrre esclusivamente l'acido lattico costituito dall'isomero L(+) che permette di ottenere un polimero cristallino, mentre per via chimica si ottiene solo la forma racema che dà origine ad un prodotto completamente amorfo. Tendenzialmente il processo che viene utilizzato per la sintesi di acido lattico è quello basato sulla fermentazione batterica di carboidrati (soprattutto glucosio ma anche maltosio, lattosio e saccarosio) ottenuti da mais, patate, canna da zucchero e barbabietole.

Questi processi di fermentazione possono essere classificati in funzione del tipo di batteri utilizzati:

- Il metodo etero-fermentativo, che produce meno di 1.8 moli di acido lattico per mole di glucosio, con altri metaboliti in significanti quantitativi, come acido acetico, etanolo, glicerolo, mannitolo e CO₂.
- Il metodo omo-fermentativo, che porta a maggiori rese di acido lattico e più bassi valori di sotto-prodotti ed è principalmente utilizzato nei processi industriali. La resa in conversione da glucosio ad acido lattico è più del 90%.

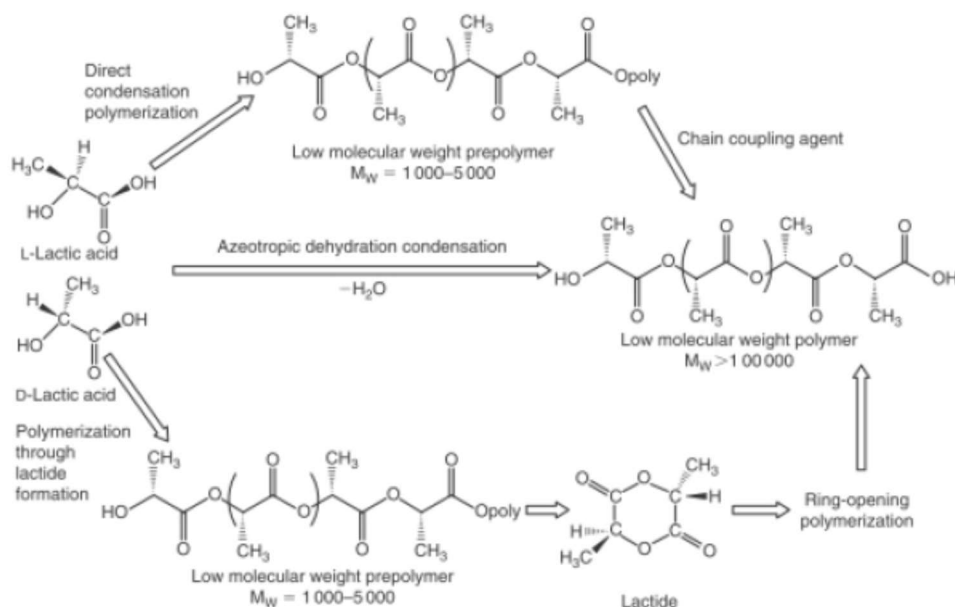


Figura 17: Metodi di sintesi per ottenere PLA ad elevato peso molecolare.

La maggioranza dei processi di fermentazione utilizzano specie di Lactobacilli che forniscono elevate rese di acido lattico. Alcuni organismi producono essenzialmente l'isomero L, come Lactobacilli amylophilus, L. bavaricus, L. casei e L. maltaromicus, mentre, L. delbrueckii, L. jensenii o L. acidophilus producono l'isomero D o una miscela di L e D. Come già accennato in precedenza la trasformazione di acido lattico in PLA ad elevato peso molecolare può seguire diversi processi di polimerizzazione (Figura 17). Un primo processo consiste nella reazione di polimerizzazione di apertura dell'anello del lattide (ROP), ottenuto mediante depolimerizzazione dell'acido polilattico policondensato a basso peso molecolare ($M_w \sim 1,000-5,000$). Tale processo si rende necessario in quanto la reazione di condensazione diretta dal polimero determina un prodotto vetroso, fragile e a basso peso molecolare che, per la maggior parte, è inutilizzabile per qualsiasi tipo di applicazione. Il peso molecolare di questo polimero è basso a causa del fuso viscoso, della presenza di acqua, di impurità, della bassa concentrazione di gruppi terminali reattivi e della reazione di back-biting di equilibrio che favorisce la formazione degli anelli a sei atomi del lattide. Il PLA realizzato mediante il metodo ROP richiede una reazione a due stadi che solitamente coinvolge delle fasi di purificazione

addizionali ed è quindi legato a costi significativi. Il forte interesse commerciale nei confronti di questo materiale ha dato, però, impulso alla ricerca di processi di sintesi economicamente convenienti, quali la policondensazione assistita da solvente e la policondensazione allo stato fuso seguita da quella allo stato solido. Un terzo approccio disponibile per ottenere PLA ad elevato peso molecolare è di utilizzare i gruppi terminali del prepolimero in un processo di linking che impiega agenti reticolanti. Tali prepolimeri possono essere composti da solo uno stereoisomero, una combinazione dei due in vari rapporti di composizione, o acido lattico in combinazione con altri idrossiacidi o comonomeri multifunzionali (e.g. dioli o diacidi). Il PLA omopolimero ha una Tg di 55°C e una Tm di 175°C e per essere lavorato richiede temperature operative che devono superare i 185-190°C. A queste temperature si verificano reazioni di idrolisi che favoriscono la perdita di peso molecolare e degradazione termica limitando notevolmente la finestra di processo di tale materiale. Il metodo più largamente impiegato per migliorare la processabilità del PLA è basato sulla depressione del punto di fusione mediante l'incorporazione casuale di piccole quantità di enantiomeri di lattide di configurazioni opposte nel polimero. Questo, tuttavia, comporta una diminuzione della cristallinità e della velocità di cristallinità del materiale. Generalmente, in funzione della particolare composizione che lo contraddistingue, il PLA possiede una transizione vetrosa spazia da 50°C a 80°C, ed una temperatura di fusione varia da 130°C a 180°C. Per quanto riguarda le proprietà del materiale è possibile osservare che da un punto di vista reologico il fuso presenta una elasticità inferiore rispetto a quella delle tradizionali poliolefine. Le proprietà fisiche dipendono da caratteristiche molecolari come spessore dei cristalliti, grado di cristallinità, dimensioni degli sferuliti, morfologia e orientazione delle catene.

Tabella 3: Principali proprietà fisico-chimiche del PLA.

Proprietà	Unità di misura	Valore
Densità	g/cm ³	1.21-1.43
Temperatura di transizione vetrosa	°C	50-80
Temperatura di fusione	°C	130-180
Modulo elastico di Young	MPa	350-2800
Resistenza a trazione	MPa	10-60
Assorbimento di acqua	%	0.5-5

Le proprietà meccaniche, invece, possono variare da quelle di un polimero amorfo a quelle di un polimero semicristallino e solitamente sono intermedie tra quelle caratteristiche del PET e quelle del polistirene (PS).

In questa seconda sezione sono riportati i risultati dei test reologici, termici (TGA, DSC) e meccanici (test a trazione) di un PLA commerciale.

2.1 Parte sperimentale

2.1.1 Materiali e Metodi

Materiali: IL PLA utilizzato in questa attività è un NatureWorks® Ingeo™ 4032D Film Grade PLA.

Preparazione del film a base di PLA: I pellet essiccati, sono stati sottoposti ad uno stress termico e meccanico in un miscelatore bivate controrotante (Rheomix 600 Haake, Germania) connesso ad un'unità di controllo (Haake PolyLab QC) per la miscelazione. La torque e la temperatura del melt sono stati registrati durante il processo di miscelazione in modo da ottenere la storia del processo. La camera di miscelazione (volume pari a 50 cm³) è stata riempita con 50 g totali di massa in un tempo approssimativamente di 3 min a 5 rpm. La temperatura di miscelazione, la velocità di rotazione e il tempo di miscelazione sono stati fissati a 200°C, 50 rpm e 5 minuti, rispettivamente. Una pressa a caldo P300P (Collin, Germania) è stata poi utilizzata per preparare il film a base di PLA. Il materiale raccolto dal miscelatore è stato riscaldato alla stessa temperatura di miscelazione e pressato a 50 bar per 10 minuti e successivamente raffreddato a 30°C sotto pressione. Dalla zona centrale del film sono stati ricavati i campioni per le differenti caratterizzazioni. I campioni prima di essere analizzati sono stati essiccati sottovuoto a 60°C per 24h per rimuovere l'acqua.

Analisi Termica: Misure termogravimetriche (TGA) e calorimetriche a scansione (DSC) sono state condotte su campioni di film di PLA. In particolare, gli esperimenti TGA sono stati condotti in una TGA Q500 (TA-Instruments, USA) in un range di temperatura che va da 30°C a 800°C ad una velocità di 10 °C/min sotto atmosfera inerte. Per le misure al DSC (Discovery, TA-Instruments, USA), invece, al fine di valutare la temperatura di transizione vetrosa (Tg) e la temperatura di fusione (Tm), i campioni sono stati testati attraverso una procedura di riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento, con una velocità di scansione di 10°C/min sia nella scansione di riscaldamento che di raffreddamento. La scansione della temperatura è stata eseguita da -20 a 200°C.

Prove reologiche: Gli esperimenti reologici sono stati eseguiti utilizzando un reometro rotazionale (RheoScope MARS II, HAAKE, Germania) dotato di piastre parallele da 20 mm di diametro. I test sono stati eseguiti a differenti temperature in atmosfera di azoto secco, utilizzando uno spessore del gap di 0,2 mm. Sono stati eseguiti test di dinamic sweep di frequenza da 100 rad/s fino a 0,1 rad/s con una deformazione fissa di $\zeta=0,1\%$ per operare nella regione viscoelastica lineare. Questo limite di

deformazione è stato precedentemente determinato eseguendo test di scansione della deformazione. Le misure di viscosità a taglio costante sono state effettuate con lo stesso reometro a piatti paralleli.

Test meccanici: Le prove di trazione sono state eseguite a temperatura ambiente utilizzando una macchina di prova (Instron, USA) dotata di una cella di carico da 1 kN, a una velocità della traversa di 25 mm/min. La forza e lo spostamento sono stati misurati dal dinamometro e registrati per valutare la massima sollecitazione e l'allungamento a rottura. Provini rettangolari (10 x 1 cm) sono stati tagliati dai film e caratterizzati in termini di resistenza alla trazione, modulo elastico e allungamento a rottura. Sono stati testati cinque campioni per ogni composizione e sono stati considerati i valori medi.

2.1.2 Risultati e discussione

Proprietà termiche: In Figura 18 è riportata la perdita di peso e la corrispondente velocità di reazione di decomposizione del campione PLA in funzione della temperatura. Come mostrato in figura, il PLA inizia a decomporsi a 312°C ed esegue uno step di degradazione nell'intervallo di temperature che va 312 a 380°C, lasciando una trascurabile quantità di residuo a 800°C.

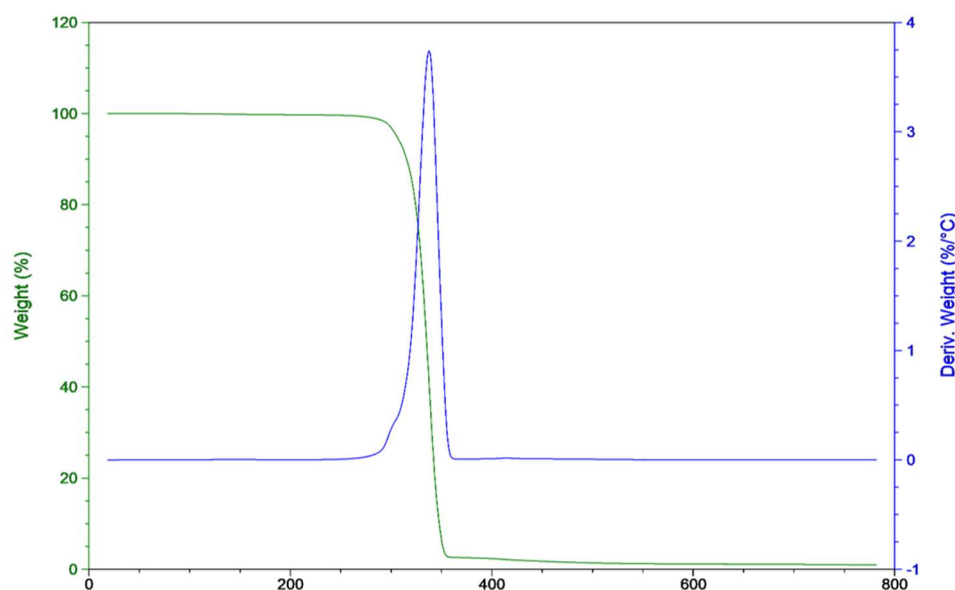


Figura 18: Curve TGA DTG per il campione PLA.

La Figura 19 mostra i risultati DSC. Il grafico superiore mostra il flusso di calore quando il campione di PLA viene raffreddato alla temperatura di -20°C a 10°C/min. Il grafico inferiore mostra il flusso di calore del campione durante il riscaldamento da -20°C a 200°C. Il grafico di raffreddamento non mostra nessun picco, il che significa che il PLA puro non cristallizza durante il processo di raffreddamento a una velocità di raffreddamento di 10°C/min. Il secondo grafico di riscaldamento mostra la transizione vetrosa, la temperatura di fusione, l'entalpia di cristallizzazione a freddo (ΔH_{cc}), e l'entalpia di fusione (ΔH_m) del campione. I valori sono elencati nella Tabella 4, dove l'entalpia di cristallizzazione a freddo e l'entalpia di fusione sono quasi uguali. Ciò indica che la cristallizzazione del PLA non si verifica durante il raffreddamento in questa procedura e si verifica principalmente (più del 99%) durante il processo di riscaldamento.

Il grado di cristallinità X_c è stato calcolato con la seguente formula:

$$\text{Crystallinity } (X_c) = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \times 100 (\%)$$

($\Delta H = \Delta H_c$ alla curva di raffreddamento e $\Delta H = \Delta H_m - \Delta H_{cc}$ alla curva di riscaldamento) dove ΔH è l'entalpia di fusione del campione, ΔH_m^0 è l'entalpia di fusione del PLA cristallino al 100% (93 J/g) (25,26), ΔH_c è l'entalpia di cristallizzazione del campione, e ΔH_m e ΔH_{cc} rappresentano rispettivamente le entalpie endotermiche ed esotermiche misurate generate dalla cristallizzazione del campione prima della fusione.

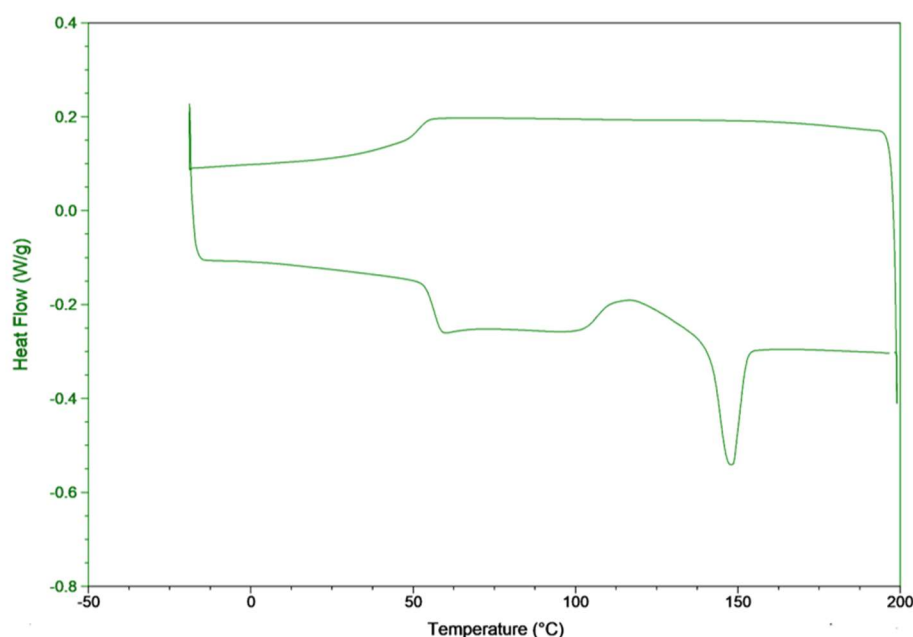


Figura 19: Curve DSC (raffreddamento e secondo riscaldamento).

Tabella 4: Risultati DSC.

Sample	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PLA	57	148	10.1	9.3	0.9

Comportamento reologico: Le proprietà reologiche, in particolare la viscosità di taglio (η), hanno effetti importanti sui processi termici, come la filmatura in bolla, lo stampaggio a iniezione o rotazionale, la formatura di fogli e la filatura di fibre.

Come altri polimeri plastici, la fusione del PLA è di natura viscoelastica. In altre parole, presenta un comportamento di flusso che è una combinazione di flusso viscoso irreversibile dovuto allo slittamento della catena polimerica e di deformazione elastica reversibile dovuta al groviglio molecolare. Le varie tipologie di PLA allo stato fuso si comportano come tipici fluidi non newtoniani. A differenza dei fluidi newtoniani, il rapporto tra lo sforzo di taglio (τ) e la velocità di deformazione

($\dot{\gamma}$) per un fluido non newtoniano non è una costante quando è sottoposto a una deformazione di taglio. Questo rapporto che definisce la viscosità del fluido (chiamata “viscosità apparente, η ” per i fluidi non newtoniani) dipende invece dall'entità dello sforzo di taglio o della velocità di deformazione. Pertanto, la viscosità apparente (η) di un fluido non newtoniano è una funzione della velocità di taglio. Alcuni fluidi non newtoniani presentano anche un comportamento dipendente dal tempo, cioè lo sforzo di taglio cambia nel tempo a una data velocità di taglio e a una temperatura costante (Fang et al., 1999).

Le proprietà reologiche dinamiche al taglio del PLA e del LLDPE sono riportate nella Figura 20, dove si osserva una variazione significativa nelle risposte reologiche G' e G'' dell'LLDPE rispetto al PLA a tutte le frequenze. Questo perché la densità di entanglement dell'LLDPE è più alta di quella del PLA, il che ha porta ad una maggiore deformazione elastica reversibile (G') dei fusi. Questo risultato suggerisce che la proprietà elastica dell'LLDPE è superiore a quella del PLA, ma si può immaginare di realizzare delle miscele PLA/LLDPE, per aumentare la proprietà elastica che porta di certo ad un incremento di G' e G'' e quindi un miglioramento della processabilità del film.

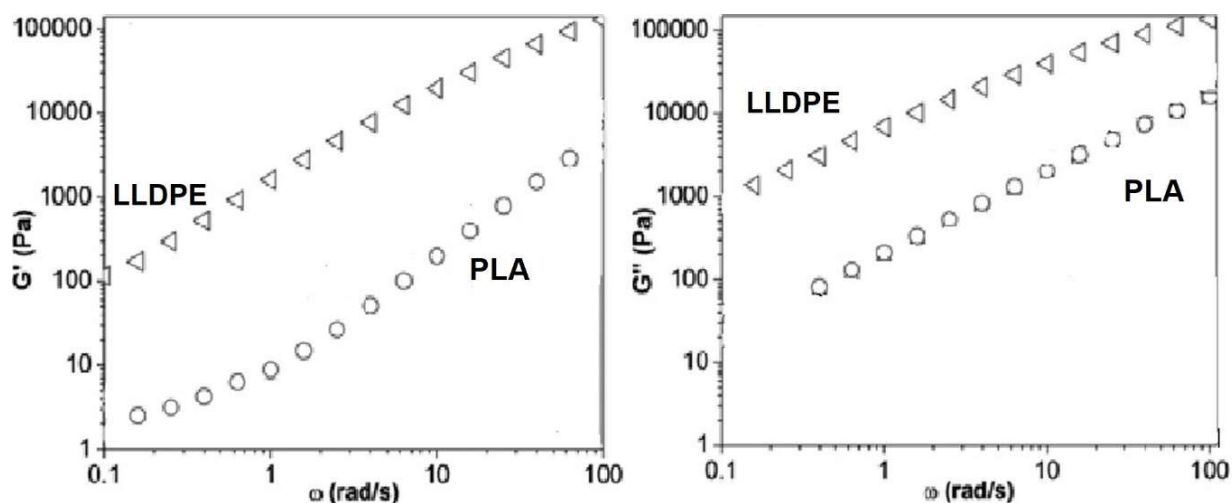


Figura 20: Modulo Elastico, G' e modulo viscoso G'' del LLDPE e del PLA.

I dati sulla viscosità complessa del PLA e del LLDPE hanno mostrato lo stesso andamento della reologia dinamica al taglio. La viscosità complessa del PLA risulta inferiore a LLDPE in tutto il range di frequenza (Figura 21) e minore del valore di viscosità necessario per il processo di stampaggio rotazionale.

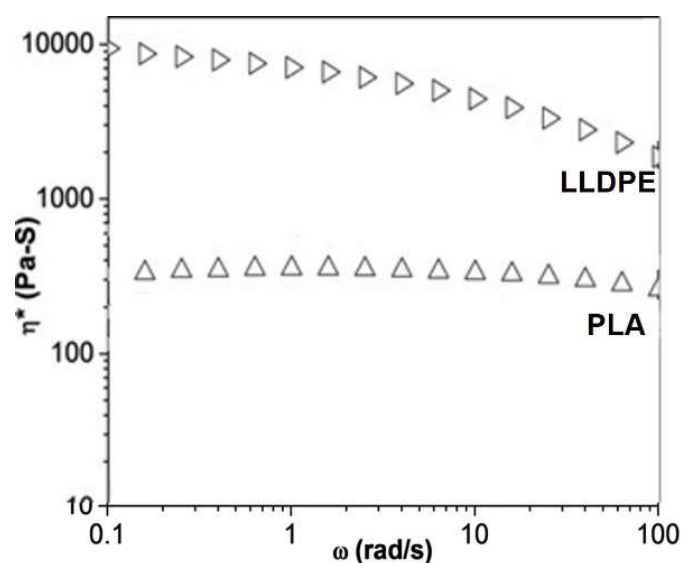


Figura 21: Viscosità complessa in funzione della frequenza per i campioni LLDPE e PLA.

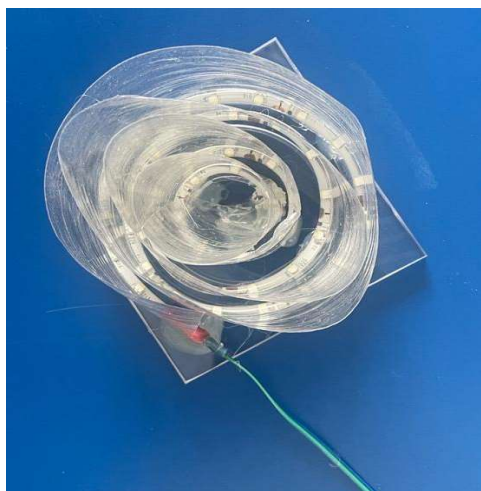
Proprietà meccaniche: Le proprietà meccaniche del campione PLA sono state studiate mediante test di trazione. La curva sperimentale rappresentativa del comportamento sforzo/deformazione del PLA non è riportata per questioni di brevità. Il modulo di Young, determinato da misure di trazione condotte a una velocità di deformazione di 25 mm/min, è stato ottenuto dalla pendenza della retta nella regione lineare della risposta meccanica (Charvet et al., 2019). La Tabella 5 riassume la media del modulo elastico, del carico di snervamento, della sollecitazione e della deformazione a rottura del campione PLA. I valori riportati sono quelli relativi ad un PLA semicristallino.

	Elastic Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
PLA	3.5 ±0.3	60 ±2.4	53±4.6	6±0.8

PROTOTIPAZIONE

Dal punto di vista sperimentali i materiali sopra descritti, PLA e Acetato di Cellulosa, sono stati utilizzati per la realizzazione di un prototipo di lampada.

In Figura 22 si riportano le immagini relative alla realizzazione su scala lab di un prototipo di lampada ottenuta utilizzando film di acetato di cellulosa ed una base (placchetta rigida) in PLA..



APPENDICE TECNICHE STRUMENTALI UTILIZZATE

1. Spettroscopia nell'infrarosso a trasformata di Fourier (FT-IR)

La spettroscopia a trasformata di Fourier è un metodo di analisi non distruttiva utilizzata per l'identificazione dei materiali tramite l'analisi delle vibrazioni dei legami chimici. Si basa sull'assorbimento da parte dei materiali della radiazione infrarossa.

La radiazione infrarossa si riferisce, in generale, a quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde.

In particolare, dividiamo questa zona in:

- IR vicino (*IR*): $13.000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- IR medio (*MIR*): $4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$
- IR lontano (*FIR*): $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$

La zona d'indagine che comunque interessa maggiormente è quella compresa fra 4.000 e 400 cm^{-1} . Considerando quanto detto, più precisamente questa è una spettroscopia di vibrazione, infatti quando una molecola organica viene investita da una radiazione infrarossa la cui frequenza (espressa in termini di numeri d'onda) sia compresa fra 10.000 e 100 cm^{-1} , l'energia ceduta dalla radiazione stessa viene convertita in energia vibrazionale, e ci sono due modi in cui la molecola può vibrare:

- Vibrazione di *stretching* (stiramento): dovuto a stiramento ritmico lungo l'asse di legame quindi legato alla variazione della lunghezza di legame;
- Vibrazione di *Bending* (piegamento): dovuto a variazioni dell'angolo di legame;

Una vibrazione di stretching, quindi, è un movimento ritmico lungo l'asse di legame con conseguente aumento e diminuzione della distanza interatomica.

Una vibrazione di bending invece può essere dovuta ad una variazione dell'angolo nei legami con un atomo in comune, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano gli atomi nel gruppo, uno rispetto all'altro.

Lo spettro che viene fuori da un'analisi FTIR sarà rappresentato da un grafico assorbanza vs lunghezza d'onda oppure trasmittanza vs numero d'onda. I parametri che caratterizzano una banda di assorbimento IR sono:

- **POSIZIONE:** la posizione di una banda viene indicata con la sua $\lambda_{\max}$ (in micrometri) o più spesso in numero d'onda ν (cm^{-1}). La $\nu_{\max}$ (e quindi la $\lambda_{\max}$) dipende dalla costante di forza di legame interessato ovvero più rigido è il legame, quanto maggiore è l'energia necessaria per amplificare le vibrazioni.
- **INTENSITA':** l'intensità di una banda (cioè l'altezza del picco) esprime la probabilità che avvenga la transizione energetica dallo stato fondamentale a quello eccitato (da parte del gruppo funzionale) che provoca l'assorbimento. Tale parametro dipende strettamente dalla variazione del momento dipolare. È dunque possibile classifica e le bande in:
 - forti (*strong*): s ;
 - medie (*medium*): m ;
 - deboli (*weak*): w ;
- **FORMA:** La forma delle bande IR possono essere di due tipi:
 - Stretta (*sharp*)
 - Larga (*broad*)

Lo spettrofotometro FT-IR focalizza la radiazione infrarossa sul campione per misurare le lunghezze d'onda assorbite dal materiale e l'intensità dell'assorbimento, cioè la concentrazione del gruppo chimico responsabile dell'assorbimento. Ciò viene realizzato sfruttando l'interferometro, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente (istante per istante con la medesima intensità) in un interferogramma, dove l'assorbimento non è più funzione della frequenza, ma del tempo (cioè si passa da dominio delle frequenze a dominio dei tempi). A differenza degli spettrofotometri tradizionali, quindi, in questa apparecchiatura non si ha un monocromatore a dispersione, ma viene utilizzato l'interferometro di *Michelson*, il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame dove quest'ultimo viene trasformato da un computer in un tradizionale spettro infrarosso mediante un'operazione matematica, la cosiddetta trasformata di Fourier.

Lo spettrofotometro si compone:

- Di una sorgente luminosa ad incandescenza che emette un raggio luminoso nel campo dell'IR mediante l'utilizzo di un filamento di *Nerst*;

- Uno specchio semiriflettente (*beamsplitter*, un cristallo di KBr rivestito di Geranio) che divide il raggio luminoso in due parti;
- Uno specchio mobile e uno specchio fisso a cui giunge il raggio luminoso suddiviso e direzionato dallo specchio semiriflettente: la prima torna sempre con la stessa lunghezza d'onda, mentre la seconda ritorna al punto di partenza implicando un'interferenza distruttiva o costruttiva. Il fine di questa divisione è che al materiale arrivi una singola frequenza.
- Una cella porta campione a cui arriva una singola radiazione infrarossa.
- Un rivelatore che registra eventuali interazioni tra la frequenza mandata ed il materiale;
- Un sistema di elaborazione segnale e presentazione dati;

Il risultato ottico dello spettrofotometro è un interferogramma in cui è riportata l'intensità luminosa in funzione del tempo e riferisce se la molecola ha reagito o meno. Il calcolatore, mediante la trasformata di *Fourier* si passa dall'interferogramma allo spettro in cui sarà riportata l'intensità luminosa in funzione del numero d'onda.

Per registrare uno spettro IR è necessario collocare il campione lungo il percorso del raggio di analisi, ma i dispositivi per fare ciò sono ovviamente diversi a seconda che i campioni siano solidi, liquidi o gassosi. Nel caso della preparazione di un campione solido, quest'ultimi non sono solubili nei comuni solventi usati per l'infrarosso, o comunque i solventi impiegati in genere causano interferenze con l'analisi. La sospensione in fase liquida può essere effettuata mediante l'utilizzo di circa 1 *mg* di olio di paraffina è macinato finemente in un mortaio di agata. La pasta che ne deriva viene inserita fra due lastre di NaCl in modo da ottenere un film uniforme. Oppure si può operare mediante l'utilizzo di pastiglie di KBr, dove il solido viene macinato e quindi aggiunto al KBr anidro, in un mortaio di agata ed infine compresso sottovuoto con una pressa idraulica fino ad ottenere una pastiglia omogenea. Si usa il KBr poiché risulta completamente trasparente all'IR.

2. Analisi termodegradativa (TGA)

L'analisi termogravimetrica, TGA, è una tecnica analitica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una data temperatura. Da questa analisi si ottengono dei grafici (massa in funzione della temperatura) chiamate curve termogravimetriche. La termogravimetria è una tecnica di analisi termica largamente impiegata nel caso dei materiali polimeri. E' noto come il meccanismo di degradazione termica dei polimeri possa essere notevolmente influenzato dalle condizioni sperimentali in cui viene eseguito il riscaldamento. Pertanto, la riproducibilità dei dati di termogravimetria dei polimeri richiede un controllo molto dettagliato delle condizioni operative dell'esperimento quali dimensione e forma del campione, velocità di riscaldamento, tipo di atmosfera nella quale si scalda il campione.

Le condizioni di impiego della termogravimetria dipendono dalle informazioni che si vogliono ottenere. Tuttavia gli esperimenti termogravimetrici impiegati per osservare la degradazione di un materiale vengono eseguiti mediante un riscaldamento in corrente di gas inerte con innalzamento della temperatura di 10°C/min. I risultati dell'esperimento sono normalmente descritti e rappresentati in termini di percentuali di peso residuo del campione, in funzione della temperatura di riscaldamento.

Uno degli usi più frequenti della TGA riguarda la valutazione della stabilità termica dei polimeri, in relazione alla possibilità di utilizzarli a temperature al di sopra della temperatura ambiente, cioè la massima temperatura alla quale si può scaldare un polimero, prima che esso subisca modificazioni fisiche irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà.

La strumentazione (Figura 1) è relativamente semplice, ma molto delicata e precisa e necessita di controllo e calibrazione periodici. In sostanza è una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fin ad oltre 1000°C con rampe di salita in temperatura programmabili. I componenti principali dell'apparato sono:

- a. Bilancia analitica sensibili (di portata compresa tra 5 e 20 mg)
- b. Fornace (temperatura dai 25 ai 1500°C)
- c. Sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte e la diffusione del calore in ogni punto

- d. Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati.

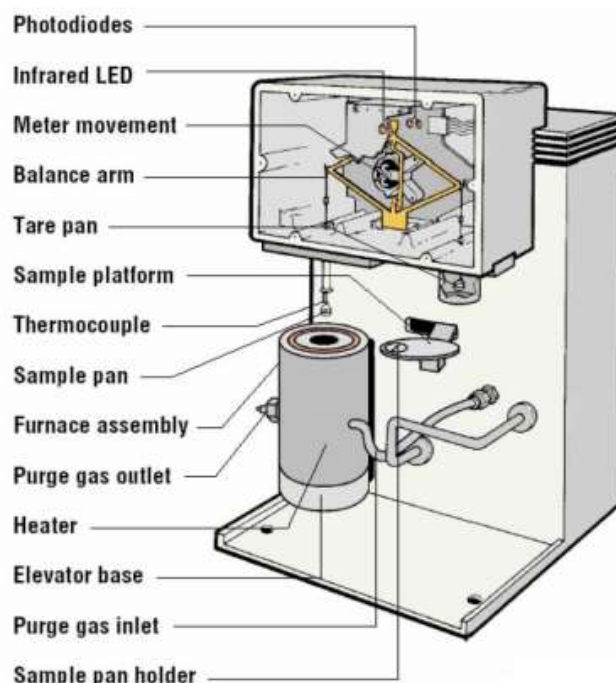


Figura 1: Rappresentazione schematica dell'analizzatore termogravimetrico

3. Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale è una delle principali tecniche di analisi termica più utilizzata per caratterizzare i materiali, tra cui polimeri e metalli.

Si basa sul principio che ogni modifica dello stato fisico del materiale avviene con assorbimento o cessione di calore. Ha lo scopo di determinare le *temperature* caratteristiche a cui avvengono questi processi e le entalpie ad esse associate. Quindi la tecnica consiste nel misurare la differenza di flusso di calore fra il campione in esame rispetto a un sistema di riferimento, costituito da materiale "*termicamente inerte*", nell'intervallo di *temperatura* considerato.

Per quanto riguarda i materiali polimerici consente di determinare la temperatura di transizione vetrosa, di cristallizzazione, di fusione e le entalpie associate alle transizioni di fase.

Lo strumento prevede un'apposita cella in cui sono alloggiati capsule di alluminio o platino con il campione in esame e quello di riferimento. La cella usa un disco di costantana come metodo per trasferire il calore al campione e al riferimento. Inoltre, è presente un programmatore di

temperatura ed un sistema di controllo per assicurarsi che la temperatura media del campione e quella del riferimento siano uguali e coincidano con quella del programmatore. Il flusso di calore viene misurato tramite termocoppie alloggiate sotto il campione. L'analisi viene condotta in ambiente inerte di N₂ preriscaldato prima di entrare nella camera di campionamento.

Il risultato della scansione è un termogramma in cui si riporta il flusso di calore misurato dallo strumento (o grandezze direttamente collegate ad esso) in funzione della temperatura o del tempo. C'è da precisare che le curve DSC sono influenzate da fattori connessi sia con il tipo di apparato (fattori strumentali quali: velocità di riscaldamento, capacità termiche di porta campioni e termocoppia ecc.) sia con la natura fisica e chimica del campione utilizzato (per esempio dimensione del campione, storia termica del campione ecc.); pertanto grande attenzione deve essere riposta nella standardizzazione del metodo e nella determinazione dei fattori che possono alterare la curva. In generale, bisogna operare a basse velocità di scansione per evitare fenomeni indesiderati quali surriscaldamento, sotto raffreddamento, ricottura e ricristallizzazione.

4. Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica consiste nell'imporre una piccola deformazione ciclica su un campione e misurarne la risultante risposta di stress, o equivalentemente, imporre uno stress ciclico sul campione e misurare la risultante risposta di deformazione. La DMA viene utilizzata sia per lo studio dei processi di rilassamento nei polimeri che per determinare le proprietà meccaniche (e.g. modulo e smorzamento) e di flusso inerenti, in funzione del tempo e della temperatura. Con i risultati acquisibili si possono effettuare delle analisi di correlazione struttura-proprietà del polimero determinando:

- temperatura di transizione vetrosa
- transizioni secondarie
- cristallinità
- massa molecolare/crosslinking
- separazioni di fase
- invecchiamento
- effetto di additivi

Per comprendere il comportamento del campione si consideri cosa accade quando una deformazione sinusoidale viene applicata ad un solido elastico lineare:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$$

Ad ogni punto nel tempo lo sforzo sarà proporzionale alla deformazione coerentemente con la legge di Hooke:

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon(t) = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$$

Quindi, per un solido ideale lo sforzo sarà una funzione sinusoidale in fase con la deformazione e il rapporto dell'ampiezza dello sforzo e della deformazione costituisce il modulo del materiale:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}$$

Ora se si considera cosa accade se una deformazione a taglio di tipo sinusoidale viene applicata ad un liquido ideale si ottiene:

Ad ogni punto nel tempo lo sforzo sarà proporzionale alla velocità di deformazione in accordo con la legge di Newton per la viscosità:

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma}(t) = \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} = \eta \gamma_0 \cos(\omega t) = \eta \gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

Quindi per un liquido ideale lo sforzo sarà una funzione sinusoidale sfasata di 90° rispetto alla deformazione. Questa differenza di fase di 90° tra lo stress sinusoidale e la deformazione nei liquidi è la chiave per utilizzare la DMA come strumento per la caratterizzazione dei materiali viscoelastici come i polimeri.

Dal momento che un materiale viscoelastico possiede proprietà intermedie tra quelle di un solido ideale e quelle di un liquido ideale, mostra un ritardo di fase compreso tra 0° (solido ideale) e 90° (liquido ideale). Tale ritardo tra sforzo e deformazione corrisponde al tempo necessario per ottenere riarrangiamenti molecolari. I dati ottenibili mediante questo tipo di analisi sono comunemente espressi utilizzando una quantità che viene definita come modulo complesso. Tale quantità deriva da una trattazione complessa delle variabili della deformazione sinusoidale e può essere definito

come il rapporto tra lo sforzo sinusoidale applicato e la deformazione risultante. Il modulo complesso è una proprietà caratteristica del materiale che cambia solo quando il materiale cambia. È esclusivamente funzione del tempo, dal momento che gli esperimenti DMA sono realizzati in condizioni di deformazioni molto ridotte.

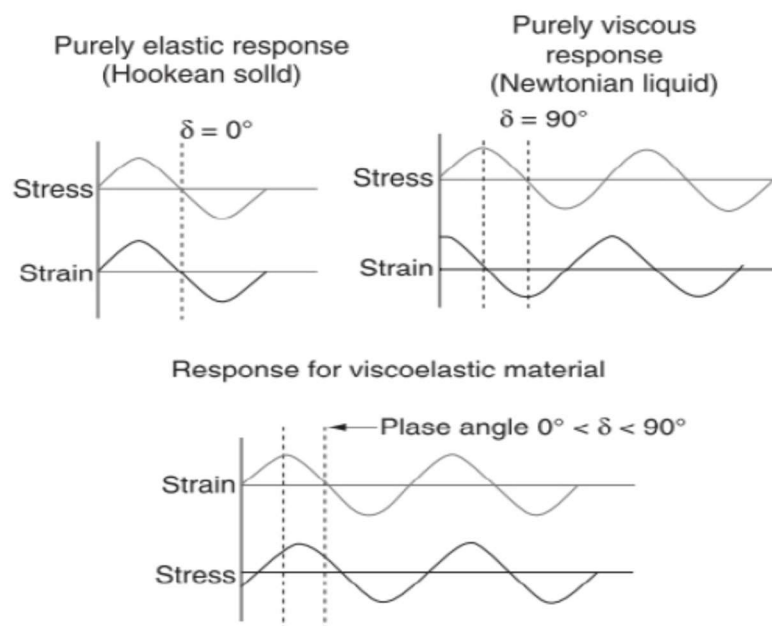


Figura 2: Grafici per la comparazione della risposta di un materiale elastico rispetto ad uno viscoso e ad un viscoelastico in relazione all'applicazione di una sollecitazione di tipo sinusoidale.

Sotto queste condizioni la risposta del materiale si trova nell'intervallo viscoelastico lineare. Ciò significa che l'entità dello sforzo e della deformazione sono linearmente legati tra loro e il comportamento a deformazione è completamente specificato dalla funzione del modulo complesso. Il modulo complesso può essere diviso in due componenti: una reale ed una

$$E^* = E' + iE''$$

dove:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta)$$

immaginaria:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta)$$

È noto come storage modulus ed è una misura del carattere elastico o della natura di pseudo solido del materiale, E'' è noto come loss modulus ed è una misura del carattere viscoso o di pseudo liquido del materiale. Maggiore è E' rispetto ad E'' , maggiore è l'energia che viene richiesta per deformare il campione in modo elasticamente reversibile. Maggiore è E'' rispetto ad E' , maggiore è l'energia di deformazione che viene dissipata viscosamente come calore. Dal punto di vista fisico, lo storage modulus è legato alla rigidità del materiale e il loss modulus riflette la capacità di smorzamento del materiale. Esiste, poi, una terza quantità può essere definita prendendo in considerazione il rapporto tra il loss modulus e lo storage modulus:

$$\frac{E'}{E''} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan(\delta)$$

Questa quantità è nota come il fattore di perdita del materiale o comunemente "tan δ ". Il tan δ varia da zero per un solido elastico ideale fino all'infinito per un liquido ideale e rappresenta il rapporto tra l'energia dissipata e l'energia accumulata per ciclo di deformazione. L'andamento delle tre grandezze citate permette di identificare le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono, infatti, associabili effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a determinate temperature. Da un punto di vista strutturale, infatti, la catena polimerica durante il riscaldamento è soggetta ad una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g): è la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti cooperativi di grandi segmenti di catena. Dal punto di vista macroscopico questa transizione può essere rilevabile in termini di proprietà del materiale che passa da uno stato rigido-fragile, lo stato vetroso, ad uno gommoso e facilmente deformabile, lo stato gommoso. Le tecniche per la determinazione del valore della T_g dall'andamento delle grandezze rilevate dallo strumento sono molteplici: in questo lavoro è stato ricavato in corrispondenza del picco del loss modulus, ovvero nell'intervallo in cui lo storage modulus cala bruscamente.

5. Caratterizzazione meccanica: dinamometro

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccole deformazioni, se una volta tolta la forza applicata il materiale ritorna alla sua configurazione originale, la deformazione viene definita elastica. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro che viene fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta che la sollecitazione cessa. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diversa forma: dividendo la forza applicata, F , per l'area della sezione trasversale, A , si ottiene lo sforzo, σ , e dividendo la variazione di lunghezza, ΔL , per la lunghezza iniziale, L_0 , si ottiene la deformazione, ϵ . La relazione tra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E\epsilon$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione in condizioni elastiche. Il comportamento di un materiale reale è in genere diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ϵ sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

- Proportional limit: è il punto dove la curva σ - ϵ comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono entro questo limite
- Limite di snervamento: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita
- Limite a rottura: è il punto della curva in cui si ha la rottura del pezzo

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico, infatti, la deformazione avviene per effetto di un movimento recuperabile delle catene, rappresentato dal

disaggregamento delle macromolecole della zona amorfa che si orientano lungo la direzione di sollecitazione, con una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura. Superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entanglements fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva σ - ϵ ingegneristica presenta un massimo dato dallo snervamento, a cui segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto, per effetto della strizione, si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino, lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono all'aumento dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata; in questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggregamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale. Per quantificare l'effetto dell'introduzione di alcuni additivi sulle proprietà meccaniche del PLA sono stati effettuati test meccanici mediante dinamometro al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione
- Modulo elastico a flessione
- Allungamento percentuale a rottura
- Carico a snervamento



Figura 3: Dinamometro Instron.

6. Reometro rotazionale a piatti paralleli

Un esperimento di reometria consiste nella valutazione contemporanea di due grandezze una di natura dinamica (forza, momento, differenza di pressione etc.) e una cinematica (velocità, portata, etc.), una imposta e l'altra misurata.

Un reometro è uno strumento atto a misurare le proprietà reologiche di un materiale. In particolare, di sistemi allo stato liquido (liquidi puri o loro miscele) e di fluidi strutturati quali, per esempio, sospensioni, emulsioni e soluzioni polimeriche.

Il tipo di cinematica del sistema di misura permette di suddividere i reometri in *non rotazionali* e *rotazionali*.

Nel primo caso si hanno traiettorie aperte e quindi il flusso non è mai a regime; la mancanza degli effetti centrifughi permette di raggiungere elevate shear rate; questi tipi di reometri (a capillare, magnetici, a caduta di sfera...) sono adatti, per esempio, a determinare la viscosità di fluidi che devono essere vaporizzati e quindi sottoposti ad elevatissimi gradienti di velocità.

Nel secondo caso si hanno invece traiettorie chiuse e quindi in teoria si possono sempre raggiungere condizioni stazionarie; per contro occorre fare attenzione agli effetti inerziali della rotazione, cioè le forze centrifughe, e agli effetti di bordo, che limitano necessariamente la valutazione della viscosità a basse shear rate (<100 1/s).

Nel caso di reometri rotazionali, le procedure sperimentali per la misura delle proprietà viscosive e viscoelastiche utilizzano due tipi di geometrie, piatto-piatto e piatto-cono.

La geometria piatto-piatto non permette la misura *diretta* della viscosità per materiali non newtoniani poiché la velocità di scorrimento non è la stessa lungo tutte le superfici di flusso.

Il reometro rotazionale a piatti paralleli è costituito da due piatti circolari paralleli e il campione viene posto fra le due superfici in rotazione l'una rispetto all'altra in maniera tale da non avere fuoriuscita di campione dal piatto durante l'esperimento.

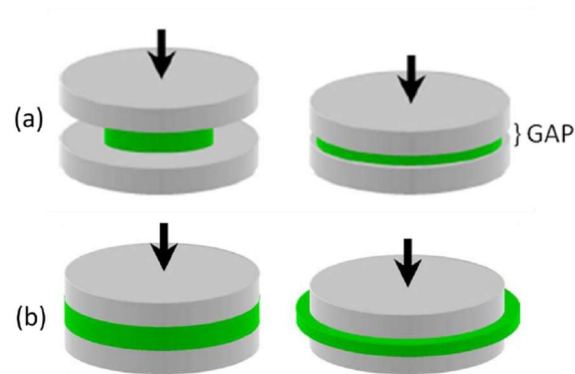


Figura 4: Schema del caricamento del campione su una geometria piatto-piatto: campione in quantità insufficiente **(a)** e fuoriuscita del campione dal piatto **(b)**.

Il piatto superiore (direttamente collegato al motore) è posto in movimento ed è un piatto acrilico del diametro di 20 mm, mentre quello inferiore è fermo.

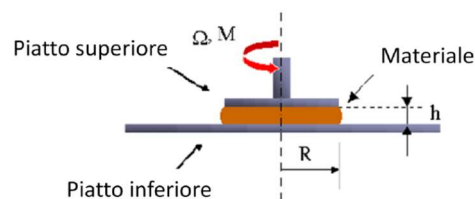
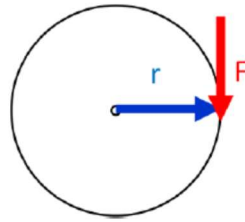


Figura 5: schema di una geometria piatto-piatto.

h è la distanza (gap) fra i piatti, r è il raggio del piatto e Ω la velocità angolare del motore. In un esperimento di reologia si studia la relazione tra *stress* (forza/area) e *deformazione*. I fattori che in un reometro rotazionale si possono direttamente controllare sono il *torque*, lo *spostamento angolare* e la *velocità angolare*.

1) Torque



Il *torque* M in un reometro rotazionale rappresenta l'entità della forza di taglio (*shear*) che il motore deve applicare al campione per farlo ruotare.

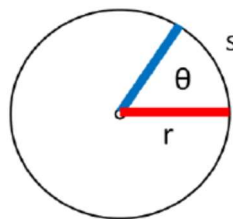
$$M = r \cdot F \cdot \sin(\theta)$$

r è il raggio della geometria, F è la forza applicata e θ è l'angolo percorso in rotazione. La relazione tra **torque** e **shear stress** è:

$$\sigma = \frac{2}{\pi \cdot r^3} \cdot M$$

È evidente dalla relazione che la valutazione dello stress dipende dalla geometria del sistema.

2) Spostamento angolare



Lo *spostamento angolare* s rappresenta l'angolo percorso (in radianti) dal motore durante lo spostamento:

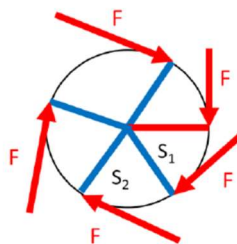
$$s = r \cdot \theta$$

La relazione tra **spostamento angolare** e **shear strain** è:

$$\gamma = \frac{r}{h} \cdot \theta$$

Anche in questo caso c'è dipendenza dalla geometria.

3) Velocità angolare



La *velocità angolare* Ω del motore può essere messa in relazione allo shear rate, cioè alla variazione di deformazione per unità di tempo della misura.

La relazione tra **velocità angolare** e **shear rate** è:

$$\dot{\gamma} = \frac{r}{h} \cdot \Omega$$

I tipi di test che si effettuano in un esperimento di reologia sono:

test in oscillazione: permettono di individuare la zona di viscoelasticità dei campioni (scansione di sforzo-deformazione, “*stress-strain sweep*”) e il comportamento dei moduli elastico G' e viscoso G'' nel tempo e/o dopo sollecitazione (pre-shear) (scansione nel tempo, “*time sweep*”). I test in oscillazione permettono, inoltre, di ottenere spettri meccanici del materiale (scansione in frequenza, “*frequency sweep*”);

test in flusso: permettono di avere informazioni sulla viscosità dinamica dei campioni, cioè l'andamento della viscosità in funzione dell'intensità della sollecitazione applicata (flusso in stato stazionario, “*steady state flow*”);

test transienti: permettono di valutare la capacità o meno di recuperare la deformazione subita dal campione all'applicazione di un carico costante (“*creep-recovery*”) o viceversa la capacità di rilassamento dello stress all'applicazione di una deformazione costante (“*stress relaxation*”).

Bibliografia

- Ajitha A.R., & Thomas, S. (2020). Introduction. In *Compatibilization of Polymer Blends* (pp. 1–29).
- Beall, G.L. Rotational Molding – Design, Materials, Tooling and Processing 1998, Munich: Hanser. 245.
- Bao, C. Y., Long, D. R., & Vergelati, C. (2015). Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems. *Carbohydrate Polymers*, 116, 95–102.
- Berry, G. C., & Fox, T. (1976). The viscosity of polymers and their concentrated solutions. In *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* (pp. 261–357).
- Charvet, A., Vergelati, C., & Long, D. R. (2019). Mechanical and ultimate properties of injection molded cellulose acetate/plasticizer materials. *Carbohydrate Polymers*, 204, 182–189.
- Cindradewi, A. W., Bandi, R., Park, C.-W., Park, J.-S., Lee, E.-A., Kim, J.-K., Kwon, G.-J., Han, S.-Y., & Lee, S.-H. (2021). Preparation and Characterization of Cellulose Acetate Film Reinforced with Cellulose Nanofibril. *Polymers*, 13(17), 2990.
- Crawford, R.J Rotational Moulding of Plastics 1996, 2nd edition, Research Studies Press, UK.
- Crawford, R.J. and Throne, J.L. Rotational Molding Technology 2002, William Andrew Publishing (now Elsevier).
- Crawford, R.J.; Kearns, M. P. Practical Guide to Rotational Moulding, 2nd edition, RAPRA Technology, Shawbury, Shrewsbury, UK 2012.
- De Filippi, A. M. Fabbricazione di componenti in materiali polimerici 2004, Hoepli.
- Dodge, P.T. Rotational Molding – The Basic Process 1995, The Association of Rotational Molders: Chicago, Illinois. 14.
- Erdmann, R., Kabasci, S., & Heim, H.-P. (2021). Thermal Properties of Plasticized Cellulose Acetate and Its β -Relaxation Phenomenon. *Polymers*, 13(9), 1356.
- Fang Qi, Hanna Milford A, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers, Industrial Crops and Products, Volume 10, Issue 1, 1999
- Ge, H., Yang, F., Hao, Y., Wu, G., Zhang, H., & Dong, L. (2013). Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 127(4), 2832–2839.

- Gonçalves, S. M., dos Santos, D. C., Motta, J. F. G., Santos, R. R. dos, Chávez, D. W. H., & Melo, N. R. de. (2019). Structure and functional properties of cellulose acetate films incorporated with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, 209, 190–197.
- Immergut, E. H., & Mark, H. F. (1965). Principles of Plasticization. In *Plasticization and Plasticizer Processes* (pp. 1–26).
- Kalogeras, I. M., & Brostow, W. (2009). Glass transition temperatures in binary polymer blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(1), 80–95.
- Lucena, M. da C. C., V. de Alencar, A. E., Mazzeto, S. E., & Soares, S. de A. (2003). The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1), 149–155.
- Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., & Bressler, D. (2013). Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(43), 13379.
- Özeren, H. D., Guivier, M., Olsson, R. T., Nilsson, F., & Hedenqvist, M. S. (2020). Ranking Plasticizers for Polymers with Atomistic Simulations: PVT, Mechanical Properties, and the Role of Hydrogen Bonding in Thermoplastic Starch. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(5), 2016–2026.
- Park, H.-M., Liang, X., Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2004). Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecules*, 37(24), 9076–9082.
- Phuong, V. T., Verstiche, S., Cinelli, P., Anguillesi, I., Coltelli, M.-B., & Lazzeri, A. (2014). Cellulose Acetate Blends - Effect of Plasticizers on Properties and Biodegradability. *Journal of Renewable Materials*, 2(1), 35–41.
- Puls, J.; Wilson, S.A.; Hölter, D. Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review. *J. Polym. Environ.* **2011**, 19, 152–165.
- Quintana, R., Persenaire, O., Bonnaud, L., & Dubois, P. (2012). Recent advances in (reactive) melt processing of cellulose acetate and related biodegradable bio-compositions. *Polym. Chem.*, 3(3), 591–595.
- Rudaz, C., & Budtova, T. (2013). Rheological and hydrodynamic properties of cellulose acetate/ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1966–1971.

Scandola, M., & Ceccorulli, G. (1985). Viscoelastic properties of cellulose derivatives: 2. Effect of diethylphthalate on the dynamic mechanical relaxations of cellulose acetate. *Polymer*, 26(13), 1958–1962.

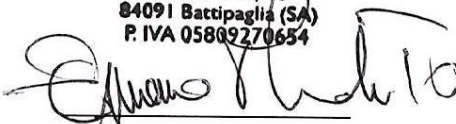
Turner JFII, Riga A, O'Connor A, Zhang J, Collis J. Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry. *J Therm Anal Calorim*. 2004;75(1):257–68.

Wan Daud, W. R., & Djuned, F. M. (2015). Cellulose acetate from oil palm empty fruit bunch via a one step heterogeneous acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 132, 252–260.

Zepnik, S., Kabasci, S., Kopitzky, R., Radusch, H.-J., & Wodke, T. (2013). Extensional Flow Properties of Externally Plasticized Cellulose Acetate: Influence of Plasticizer Content. *Polymers*, 5(3), 873–889.

Zhu, J., Li, X., Huang, C., Chen, L., & Li, L. (2013). Plasticization effect of triacetin on structure and properties of starch ester film. *Carbohydrate Polymers*, 94(2), 874–881.

LABEC DESIGN S.R.L.
Via Caserta, 18
84091 Battipaglia (SA)
P. IVA 05809270654



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'E. Manno', is written over the printed company information.