

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**SVILUPPO DI BLEND POLIMERICI PER IL
MIGLIORAMENTO DELLE PROPRIETA' BARRIERA DI
POLIMERI PER IL PACKAGING ALIMENTARE**

Relatore: Prof. Michele Modesti

Correlatore: Ing. Stefano Besco

Laureando: CARLO BOARETTI

ANNO ACCADEMICO : 2011 – 2012

A Gino, un grande uomo

Riassunto

Il seguente lavoro di tesi ha previsto lo svolgimento di un'attività di ricerca atta all'individuazione di opportune soluzioni in grado di realizzare il miglioramento delle prestazioni barriera di materiali impiegati nel settore del packaging alimentare. Dato l'interesse e la collaborazione con un'importante azienda operante nel settore, le matrici di interesse sono state il PET, per la sua larga diffusione per tali tipologie di applicazioni, e il PLA, che per la sua biodegradabilità riveste particolare interesse in termini di sostenibilità ambientale. In questo segmento di mercato un miglioramento delle prestazioni di tali materiali, soprattutto in termini di permeabilità, ne permette una riduzione dei quantitativi impiegati per la realizzazione dei manufatti finali. In tal modo si ha la possibilità di ottenere un significativo vantaggio dal punto di vista dell'impatto ambientale, grazie alla riduzione dei costi di trasporto. Nello specifico sono stati realizzati *blend* binari a base PET e PLA, studiando e definendo dal punto di vista dei parametri un processo di miscelazione con piccole percentuali (tipicamente 5 e 10%) ponderali di polimeri ad elevata barriera (PVOH ed EVOH). Gli esiti delle caratterizzazioni hanno mostrato un sensibile miglioramento delle proprietà barriera in funzione dei diversi sistemi, più marcato all'aumentare della concentrazione dei polimeri barriera. D'altro canto le condizioni di *processing* hanno mostrato una certa sensibilità dei *blend* all'effetto dell'umidità e problemi di degradazione nell'accoppiamento dei polimeri con temperature di lavorazione troppo differenti tra loro. I risultati migliori sono stati ottenuti con il *blend* PET/EVOH, con il quale sono state effettuate anche prove industriali per la realizzazione di contenitori per bevande.

Indice

INTRODUZIONE	11
CAPITOLO 1 – Blend polimerici	13
1.1 TERMODINAMICA DEI <i>BLEND</i> POLIMERICI.....	14
1.2 MORFOLOGIA DI <i>BLEND</i> POLIMERICI.....	19
1.2.1 Morfologia di blend immiscibili	20
1.3 TRASPORTO DI GAS ATTRAVERSO <i>BLEND</i> POLIMERICI.....	22
1.3.1 Trasporto attraverso blend miscibili	22
1.3.2 Trasporto attraverso blend a fasi separate.....	23
CAPITOLO 2 – Permeazione di specie gassose attraverso membrane polimeriche	27
2.1 MODELLI PER LA PERMEAZIONE	27
2.1.1 Modello <i>solution-diffusion</i>	27
2.1.2 Altri modelli.....	29
2.2 FATTORI CHE INFLUENZANO LA PERMEAZIONE.....	29
2.2.1 Natura del polimero	30
2.2.1.1 Volume libero.....	30
2.2.1.2 Temperatura di transizione vetrosa	32
2.2.1.3 <i>Cohesive Energy Density</i> (CED)	33
2.2.1.4 Cristallinità	34
2.2.1.5 Orientazione delle catene.....	36
2.2.1.6 Copolimerizzazione	37
2.2.2 Fillers	38
2.2.3 Temperatura.....	39
2.2.4 Pressione	41
2.2.5 Concentrazione del penetrante (o pressione parziale).....	42
2.2.6 Umidità	43
2.3 PERMEAZIONE DI GAS IN POLIMERI AMORFI E SEMICRISTALLINI.....	44
2.3.1 Permeazione di gas in polimeri amorfi gommosi	44
2.3.2 Permeazione di gas in polimeri amorfi vetrosi	45
2.3.3 Permeazione di gas in polimeri semicristallini	47
2.4 METODI DI ANALISI PER LA PERMEAZIONE ATTRAVERSO MEMBRANE POLIMERICHE .	48
2.4.1 Il metodo time-lag.....	48

CAPITOLO 3 – Letteratura relativa a blend polimerici per il miglioramento delle proprietà barriera di PET e PLA	51
3.1 <i>BLEND A BASE PET</i>	51
3.2 <i>BLEND A BASE PLA</i>	54
CAPITOLO 4 – Materie prime impiegate	57
4.1 POLIETILEN TEREFTALATO (PET).....	57
4.2 ACIDO POLILATTICO (PLA).....	60
4.3 ETILEN-CO-VINIL ALCOOL (EVOH).....	64
4.4 <i>G-POLYMER</i>	68
CAPITOLO 5 – Processing e tecniche di caratterizzazione	71
5.1 PROCESSING DEI POLIMERI.....	71
5.1.1 Estrusione.....	71
5.1.1.1 L’estrusore bivate co-rotante intermeshing	72
5.2 STAMPAGGIO A COMPRESSIONE.....	74
5.3 STAMPAGGIO A INIEZIONE	75
5.4 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA: PROVE AL DINAMOMETRO.....	76
5.4.1 Prove di trazione al dinamometro (UNI EN ISO-527).....	78
5.4.2 Prove di flessione al dinamometro (UNI EN ISO-178)	79
5.5 DSC (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>).....	79
5.5.1 DSC a flusso di calore.....	81
5.6 TGA (<i>Thermo Gravimetric Analysis</i>)	82
5.7 DMA (<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>).....	84
5.8 Misure di barriera al gas: permeabilmetro	87
5.9 SEM (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)	89
5.10 TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)	90
CAPITOLO 6 – Prove sperimentali di caratterizzazione dei blend polimerici	91
6.1 MATERIE PRIME	92
6.2 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	92
6.3 PROVE DI CARATTERIZZAZIONE.....	93
6.4 BLEND POLIMERICI A BASE PET	94
6.4.1 Risultati e discussione	97
6.4.1.1 DSC.....	97
6.4.1.2 DMA	101
6.4.1.3 TGA	109
6.4.1.4 Misure gravimetriche.....	116
6.4.1.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	117

6.4.1.6	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	120
6.4.1.7	Prove meccaniche	127
6.4.1.8	Misure di permeabilità.....	132
6.4.1.9	Prove industriali.....	135
6.4.1.10	Conclusioni	138
6.5	BLEND POLIMERICI A BASE PLA.....	141
6.5.1	Risultati e discussione.....	143
6.5.1.1	DSC.....	143
6.5.1.2	DMA	147
6.5.1.3	TGA	152
6.5.1.4	Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	155
6.5.1.5	Prove meccaniche	159
6.5.1.6	Misure di permeabilità.....	163
6.5.1.7	Conclusioni	166
	CONCLUSIONI	169
	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	171

Introduzione

Il settore dei *blend* polimerici è una realtà che sta prendendo sempre più piede nel contesto del mercato delle materie plastiche. Un significativo incremento del numero di studi di letteratura, brevetti e applicazioni pratiche per questo tipo di materiali si è riscontrato a partire dagli anni '70 del XX secolo. Il vantaggio del *blending* risiede nella possibilità di ottenere materiali con specifiche proprietà mediante il mescolamento di polimeri diversi, senza la necessità di ricorrere allo studio e alla sintesi di nuovi polimeri. Per questo motivo e per la possibilità di ridurre i costi di investimento, si tratta di una tecnologia che attrae sempre di più l'interesse delle aziende. Contestualmente il settore del *packaging* sta conoscendo un rapido sviluppo negli ultimi anni e notevoli sforzi sono stati compiuti nel tentativo di sviluppare materiali in grado di fornire performance migliori delle tradizionali *commodities* polimeriche. Nell'ambito del *packaging* alimentare, per esempio, un aspetto molto importante riguarda la possibilità di ridurre gli spessori dei recipienti per bevande al fine di ottenere una significativa riduzione sui costi di materie prime, sintesi e trasporto dei prodotti finali. Per esempio, considerando le cifre attuali, ogni decimo di grammo risparmiato per la sintesi di una bottiglia in PET comporterebbe un risparmio enorme sia in termini di costi che di materiale, andando a vantaggio sia delle risorse naturali che dei budget di investimento, dal momento che il costo del materiale dipende in buona parte dal costo di produzione totale. Con i tradizionali materiali questa riduzione di spessore comporta una diminuzione delle proprietà barriera con conseguente riduzione della *shelf life* dei prodotti, a causa della loro elevata sensibilità nei confronti della permeazione di specie gassose come O₂, CO₂ e vapor acqueo. Sebbene tentativi di miglioramento siano stati condotti mediante la realizzazione di trattamenti superficiali o di sistemi multistrato, queste soluzioni risultano costose e richiedono specifici investimenti in termini di tecnologia produttiva. Il seguente studio di tesi, condotto con un'azienda *leader* nel settore delle bevande analcoliche, si è prefisso lo scopo di migliorare le proprietà barriera di polimeri per *packaging* alimentare (PET e PLA) mediante l'impiego di un processo di *blending* con piccole percentuali di polimeri ad elevata barriera nei confronti del gas, per valutare da un punto di vista tecnico e pratico l'applicabilità di una tale soluzione per la realizzazione di prodotti con rilevanza commerciale. In particolare si è ricorsi all'impiego di due diversi polimeri vinilici, l'etilen-co-vinil alcool (EVOH), che conosce già applicazioni nell'ambito dell'industria alimentare e farmaceutica, e un polivinil alcool completamente amorfo (*G-Polymer*) biodegradabile e idrosolubile. Lo studio ha previsto la realizzazione di *blend* binari a matrice PET e

PLA, rispettivamente, tramite mescolamento dei componenti allo stato fuso all'interno di un estrusore e la seguente caratterizzazione dei prodotti ottenuti mediante diverse tecniche di analisi tipiche dell'ambito delle materie plastiche, ponendo particolare attenzione alle misure di permeabilità che sono state condotte sia in ossigeno che in anidride carbonica. Lo studio è stato articolato nei seguenti capitoli:

- Capitolo 1: è presente una breve introduzione ai *blend* polimerici approfondendo gli aspetti termodinamici legati alla loro miscibilità, i fattori influenzanti e il comportamento morfologico ed infine una breve rassegna sulla trattazione teorica di modelli impiegati per la previsione del fenomeno di trasporto dei gas attraverso tali materiali,
- Capitolo 2: viene esposto un riassunto dei principali fattori che influiscono sulla permeabilità dei gas nei polimeri, indicando quali modelli teorici vengono impiegati per la descrizione di tale fenomeno e quali metodi di misura sono normalmente utilizzati,
- Capitolo 3: tratta una breve panoramica sulla letteratura scientifica relativa alla realizzazione di *blend* a matrice PET e PLA per il miglioramento delle loro proprietà barriera ai gas,
- Capitolo 4: espone le caratteristiche dei materiali impiegati nello studio condotto, descrivendo anche i relativi processi di sintesi,
- Capitolo 5: vengono descritte le macchine e i metodi adottati per produrre i *blend*. Inoltre, per quanto riguarda la loro caratterizzazione, vengono fornite informazioni teoriche di base e le descrizioni degli strumenti impiegati,
- Capitolo 6: tratta la parte sperimentale dello studio ed è suddiviso in base ai due filoni di ricerca impiegati (*blend* a base PET e *blend* a base PLA). Sono riportati i dati relativi alle condizioni di processo e i principali risultati delle tecniche di caratterizzazione impiegate (termiche, meccaniche, morfologiche e misure di permeabilità).

Capitolo 1

Blend polimerici

Negli ultimi decenni la crescente domanda di materiali polimerici in possesso di nuove ed affascinanti proprietà ed in grado di fornire alte prestazioni ha spinto la ricerca verso la realizzazione di *blend* ottenuti dal mescolamento di polimeri diversi. La ragione principale che ha condotto questo tipo di sviluppo risiede nella possibilità di ottenere un prodotto finale le cui proprietà possono essere opportunamente definite in relazione alla tipologia e alla modalità con cui si procede a mescolare i componenti di base. Tale caratteristica permette di rispondere più rapidamente alle necessità di mercato, riducendo sensibilmente il tempo e gli investimenti richiesti per l'identificazione di nuovi polimeri in grado di fornire le medesime prestazioni. Parallelamente il *blending* offre anche vantaggi in termini di migliore processabilità e uniformità di prodotto, rapidi cambi di formulazione, flessibilità di impianto ed elevata produttività. Le tipologie di *blend* polimerici sono abbastanza varie e comprendono diverse combinazioni di materiali, di interesse sia accademico che industriale. In tal senso la tecnologia in questione è pervasiva nei confronti di molti prodotti di tutti i giorni. Per esempio le gomme e i polimeri modificati per resistere all'impatto (HIPS, ABS, etc.) costituiscono *blend* prodotti in grandi quantità per applicazioni che spaziano dal campo elettronico fino all'automotive; *blend* a base di poliolefine sono invece utilizzati per realizzare una miriade di applicazioni per film.

Tabella 1.1 - Tipologie di *blend* polimerici

<i>Blend</i> elastomerici	<i>Blend</i> di polimeri ingegneristici
<i>Blend</i> emulsionanti	<i>Blend</i> polimero cristallino-polimero cristallino
Polimeri modificati per l'impatto	<i>Blend</i> polimero cristallino-polimero amorfo
<i>Blend</i> di polimeri termoindurenti	<i>Blend</i> di polimeri biodegradabili
Compositi molecolari	<i>Blend</i> reattivamente compatibilizzati
<i>Blend</i> a base di LCP	<i>Blend</i> di poliolefine
Network di polimeri interpenetranti	<i>Blend</i> di polimeri isomorfici
Complessi di polielettroliti	<i>Blend</i> di polimeri idrosolubili
<i>Blend</i> di polimeri riciclati	Sistemi di polimeri <i>core-shell</i>
<i>Blend</i> di polimeri compositi	<i>Blend</i> di polimeri elettricamente conduttivi
<i>Blend</i> di copolimero a blocchi-omopolimero	<i>Blend</i> comprendenti polimeri naturali

Quando si parla di *blend* polimerico si intende una miscela omogenea di due o più specie di polimeri. Tuttavia spesso, in letteratura, compaiono due termini associati a tale ambito e spesso confusi tra loro: compatibilità e miscibilità. Con quest'ultimo termine si identifica una condizione per cui una miscela di polimeri sia in grado di formare una singola fase (miscibilità a livello molecolare) all'interno di certi intervalli di temperatura, pressione e composizione. Con compatibilità si intende la capacità delle singole sostanze componenti il *blend* di mostrare adesione interfacciale. In tal senso un *blend* si considera compatibile quando è in grado di mostrare le proprietà richieste sebbene non sia necessariamente miscibile. Per tale motivo la prima sfida da affrontare durante la fase di sviluppo di un *blend* polimerico consiste sempre nel combinare componenti che siano compatibili tra loro, o che possano essere rese tali mediante un processo di compatibilizzazione. Le proprietà finali di un *blend* dipendono non solo dalle condizioni di flusso e di sforzo a cui è stato sottoposto in fase di lavorazione, ma anche dalle proprietà termodinamiche, termiche e reologiche dei suoi componenti. Quando due (o più) componenti della miscela (*blend*) sono compatibili, le performance del prodotto finale sono direttamente controllate dalle proprietà dei singoli materiali e dal loro rapporto di mescolamento. Quando, però, si incontrano dispersioni polimero/polimero che sono immiscibili tra loro, come accade nella maggior parte dei casi, è necessario far fronte al problema di controllare la morfologia e l'adesione interfacciale tra le fasi al fine di ottenere un prodotto ottimizzato. La maggior parte dei *blend* è immiscibile e questo determina una condizione per cui la componente minore tende a formare una fase dispersa (domini) all'interno del componente principale. La dimensione di questa fase viene solitamente identificata come la morfologia del *blend* ed ha significativi effetti sulle proprietà del *blend*. In particolare essa è influenzata da:

- tensione interfacciale
- rapporto di viscosità tra fase continua e fase dispersa
- elasticità di ogni fase
- concentrazione di componente minore
- ordine di mescolamento e di fusione

Proprio la capacità di comprendere la relazione esistente tra tali caratteristiche e le condizioni di processo è la chiave alla base dell'ottimizzazione di un *blend* per una data applicazione.

1.1 Termodinamica dei *blend* polimerici

La caratteristica più importante di un *blend* di due (o più polimeri) è il comportamento di fase. I *blend* polimerici, come i solventi a basso peso molecolare, possono mostrare

miscibilità o separazione di fase e vari livelli mescolamento tra gli estremi di composizione (e.g. parziale miscibilità). Tuttavia, quando due polimeri vengono mescolati il risultato più frequente è un sistema che esibisce una completa separazione di fase dovuta alle interazioni repulsive tra i diversi componenti. Come per altre miscele, la miscibilità polimero/polimero è governata dalle leggi della termodinamica. In particolare, dalla seconda legge della termodinamica, due componenti si possono mescolare tra loro solo quando viene soddisfatta la seguente condizione:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < 0 \quad (1.1)$$

Ciò significa che per garantire la miscibilità termodinamica l'energia libera di mescolamento deve essere negativa ($\Delta G_{mix} < 0$). Infatti $\Delta G_{mix} < 0$ implica che una miscela omogenea (singola fase) è più stabile rispetto a due componenti puri da soli. Il primo termine, ΔH_{mix} , è costituito dalla variazione di entalpia conseguente al processo di mescolamento; ΔS_{mix} è la variazione di entropia dovuta al mescolamento, costituita da:

- una parte combinatoria (ΔS_c), che nasce dal mescolamento statistico di due sostanze,
- una parte residua¹ (ΔS_r), dovuta alle differenze tra le interazioni specifiche intermolecolari e tra i volumi liberi dei componenti;

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_c + \Delta S_r \quad (1.2)$$

Per un sistema stabile ad una fase, il criterio per la stabilità di fase di una miscela binaria di composizione Φ a temperatura fissata, T , e pressione, p , è:

$$\Delta G_{mix} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial \phi^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (1.3)$$

Per le sostanze a basso peso molecolare il fattore principale che determina la miscibilità di due o più componenti è il contributo di entropia combinatoria, ΔS_c , che è molto maggiore rispetto a quello di polimeri. Ciò è dovuto al fatto che le unità di monomero nelle catene polimeriche sono legate covalentemente tra di loro e il numero di modi con cui possono essere disposte in una miscela è limitato. Quindi l'entropia di mescolamento, ΔS_{mix} , è molto ridotta per le miscele di polimeri e diventa quasi nulla per

¹ Il contributo residuo ad una proprietà di mescolamento è definito come il cambiamento osservato in quella proprietà a seguito di mescolamento (a T e P costanti) a cui viene sottratto il cambiamento in quella proprietà calcolato a seguito del mescolamento (alle stesse T , P e composizione), dove il calcolo si basa su un modello che funge da riferimento.

polimeri ad alto peso molecolare. Proprio tale contributo spiega come le miscele solvente-solvente e polimero-solvente forniscano un intervallo di miscibilità più ampio rispetto alle miscele polimero-polimero. Conseguentemente, la termodinamica predice che la miscibilità polimero-polimero deve risultare da un calore esotermico di reazione ($\Delta H_{mix} < 0$). Per miscele endotermiche ($\Delta H_{mix} > 0$) la miscibilità può avvenire solamente a temperature molto elevate. In generale sistemi di polimeri non polari determinano sempre $\Delta H_{mix} > 0$. Quest'ultima situazione accade quando le interazioni tra segmenti adiacenti di catena di polimeri strutturalmente diversi sono energeticamente più favorevoli rispetto alle interazioni intermolecolari tra coppie di segmenti. Esempi di interazioni che producono calori esotermici di reazione includono legami a idrogeno e interazioni dipolo-dipolo e ioniche. La determinazione sperimentale di ΔG_{mix} per miscele di polimeri è molto complicata perché molti metodi utilizzati per questo scopo nei sistemi polimero-solvente non sono applicabili a miscele polimeriche. Una teoria comunemente impiegata per esprimere tale termine è quella di Flory-Huggins:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RTv} = \left(\frac{\varphi_1}{V_1}\right) \ln \varphi_1 + \left(\frac{\varphi_2}{V_2}\right) \ln \varphi_2 + \left(\frac{\chi_{12}}{V_1}\right) \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.4)$$

dove φ_i è la frazione volumetrica, χ_{12} è il parametro di interazione binaria, mentre V_i è il volume molare della specie "i". I primi due termini logaritmici forniscono l'entropia combinatoria di mescolamento, mentre il terzo termine l'entalpia. Per i *blend* polimerici V_i assume grandi valori, quindi l'entropia combinatoria diventa infinitamente piccola e la miscibilità o immiscibilità del sistema dipende principalmente dai valori dell'ultimo termine. Nello specifico, la condizione di miscibilità viene definita quando il parametro di interazione binaria è inferiore ad un valore critico, ovvero è negativo ($\chi_{12} < \chi_{12,cr} = 0$). Originariamente si riteneva che tale parametro possedesse un unico valore caratteristico per un dato sistema. Tuttavia, fu presto riconosciuto che anche soluzioni polimeriche χ_{12} è funzione complessa di molte variabili indipendenti. La compatibilità o incompatibilità termodinamica dei componenti di un *blend* polimerico è governata dal diagramma di fase del sistema; è necessario enfatizzare che tale condizione in principio non è corretta perché la compatibilità dipende da molti fattori e su tutti dalla temperatura e dalla composizione. Non esistono coppie di polimeri quasi completamente incompatibili o compatibili ma ci sono varie condizioni a cui una coppia di polimeri è miscibile o immiscibile. Tuttavia, sulla base della costituzione chimica dei componenti miscelati, la finestra di miscibilità può essere molto ampia o, al contrario, molto ristretta. Il termine compatibilità è ampiamente utilizzato in letteratura, tuttavia, come descritto in precedenza, questo termine è utilizzato anche per la descrizione di una buona adesione tra i costituenti del *blend*. E' quindi più corretto parlare utilizzando il

termine "miscibilità". Tale termine è stato scelto per descrivere miscele di polimeri con comportamento simile a quello che ci si aspetta per un sistema a singola fase. Tuttavia questo non implica un miscelamento molecolare ideale, ma suggerisce che il livello del mescolamento molecolare è adeguato per fornire proprietà macroscopiche di un materiale a singola fase. Per la maggior parte dei *blend* polimerici la miscibilità incrementa con l'incremento della pressione. L'effetto dipende dalla grandezza del calore di miscelazione ΔH_{mix} . Per $\Delta H_{mix} < 0$ la miscibilità è migliorata tramite compressione, mentre per i *blend* con $\Delta H_{mix} > 0$ essa è ridotta. Un esempio schematico di diagramma di fase è riportato in Figura 1.1. Come si può notare esistono tre regioni a differente grado di miscibilità:

1. La regione miscibile di singola fase compresa tra le due curve binodali,
2. La quattro regioni metastabili frammentate tra le curve binodali e le spinodali,
3. Le due regioni separate di immiscibilità, delimitate dalle curve spinodali;

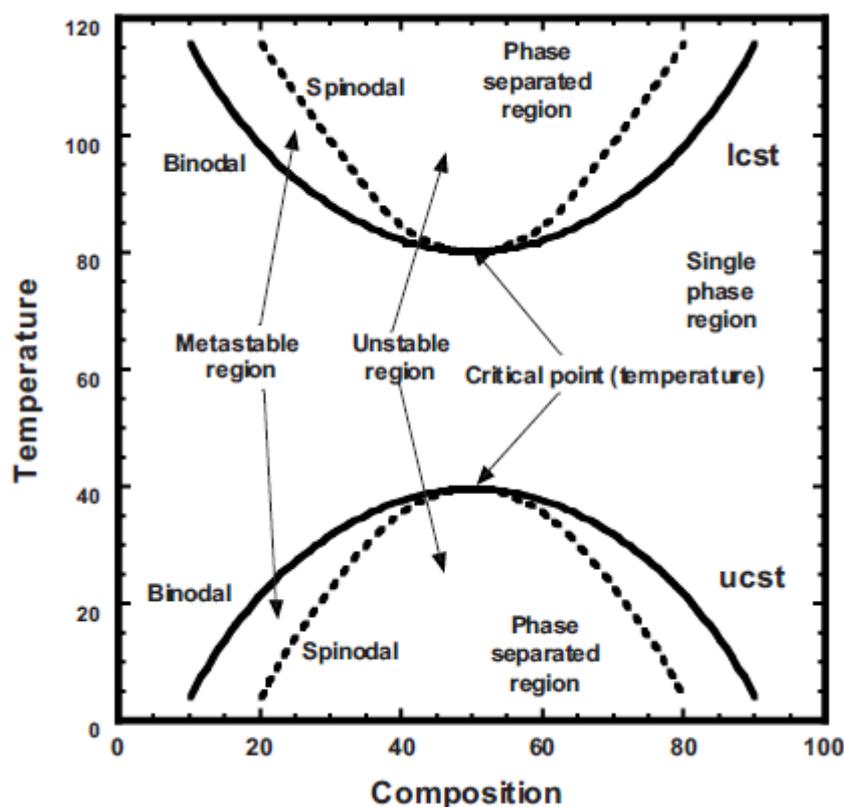


Figura 1.1 – Diagramma di fase che mostra i comportamenti LCST e UCST per i blend polimerici

Il diagramma mostra inoltre due temperature di soluzione critica, la minore, LCST (a maggiore temperatura), e la superiore, UCST (a minore temperatura). Il diagramma di fase con due punti critici è la regola per miscele di componenti a basse masse molari,

mentre i *blend* polimeri normalmente mostrano o la LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) o la UCST (*Upper Critical Solution Temperature*). Nel caso della LCST, che costituisce il comportamento più frequentemente osservato, la separazione di fase avviene con l'incremento della temperatura, perché le forze attrattive intermolecolari responsabili del comportamento miscibile tendono a sparire non appena l'energia interna delle molecole diventa grande a sufficienza da sovrastarle. L'origine del punto critico può essere identificata nell'effetto della temperatura sulla miscibilità. Patterson (1982) ha osservato che ci sono tre contributi principali al parametro di interazione binaria: le interazioni dispersive, di libero volume e le interazioni specifiche. La temperatura influisce su di essi in maniera differente. Quindi, per sistemi a basso peso molecolare dove le interazioni di dispersione e di volume libero sono predominanti, la somma di queste due da una forma ad U, intersecando il valore critico del parametro di interazione binaria in due punti - quindi si hanno due punti critici, UCST e LCST. Per contro, la maggior parte dei *blend* di polimeri fa derivare la propria miscibilità dalla presenza di specifiche interazioni, caratterizzate da un valore molto negativo del parametro di interazione binaria, che incrementa con la temperatura. Il sistema è anche affetto dal contributo di volume libero, così come da forze di dispersione, relativamente non importanti. La somma di queste interazioni raggiunge il valore critico solo ad una temperatura, la LCST. Le curve binodali separano la regione miscibile (1 fase) da quella metastabile, le spinodali separano la regione metastabile da quella a due fasi. Le condizioni termodinamiche per la separazione di fase sono perciò:

- spinodale

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi^2}\right)_{p,T} = 0 \quad (1.5)$$

- punto critico

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_{mix}}{\partial \phi^3}\right)_{p,T} = 0 \quad (1.6)$$

La separazione di fase avviene quando un sistema a singola fase è soggetto ad una variazione nella composizione, temperatura o pressione che lo forza ad entrare nella regione metastabile o in quella spinodale. Quando il sistema entra da una regione a singola fase in una regione metastabile, la separazione di fase avviene secondo un meccanismo che assomiglia alla cristallizzazione, lenta nucleazione seguita da crescita dei domini delle singole fasi. Per contro, quando il sistema è forzato a saltare da una singola fase nella regione spinodale di immiscibilità le fasi si separano spontaneamente con un meccanismo definito decomposizione spinodale.

1.2 Morfologia di *blend* polimerici

In generale, il termine morfologia si riferisce alla forma e organizzazione di un polimero su una scala superiore al livello atomico (e.g. arrangiamento delle molecole polimeriche in regioni amorfe e cristalline) e alla maniera in cui le catene della sua struttura sono organizzate in unità più complesse. Dall'altra parte la morfologia di un *blend* polimerico indica la dimensione, forma e la distribuzione spaziale delle fasi componenti tra loro. Dal momento che è ben consolidata l'idea che la maggior parte delle proprietà – meccaniche, ottiche, reologiche, dielettriche e barriera – dei *blend* polimerici siano influenzate dalla tipologia e dalle dimensioni della struttura di fase lo studio del controllo della morfologia dei *blend* polimerici è emersa come un area di continuo interesse per gli studiosi dei materiali polimerici nel corso delle ultime decadi. La morfologia di *blend* polimerici è strettamente dipendente dalla tipologia dei polimeri che costituiscono il *blend*, dalle condizioni di processo e dalla concentrazione dei componenti. A basse concentrazioni di uno dei componenti la fase dispersa forma delle gocce all'incirca sferiche e, a percentuali più elevate, si possono formare struttura cilindriche, fibre e lamine. Per questo motivo la morfologia può essere classificata come dispersa ad entrambe le estremità dell'intervallo di composizione e co-continua alle composizioni intermedie.

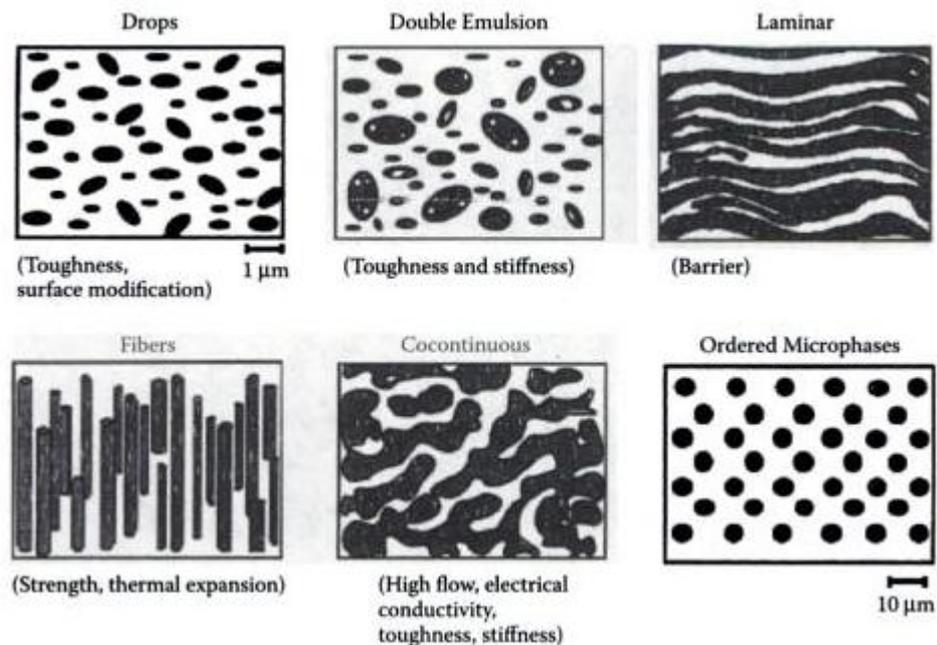


Figura 1.2 – Morfologie di interesse per applicazioni concernenti i *blend* polimerici

1.2.1 Morfologia di blend immiscibili

Per comprendere come si sviluppa la morfologia di un *blend* polimerico si deve primariamente comprendere come una singola goccia sospesa in un fluido si rompe durante il flusso. Le gocce sono tenute assieme dalla tensione interfacciale, che nasce da una distribuzione non uniforme della forza che agisce sulle molecole all'interfaccia. All'interno di un materiale, una molecola è legata alle sue vicine da forze attrattive relative alla densità di energia di coesione (*Coesive Energy density*, CED). All'interfaccia, tuttavia, le molecole sono parzialmente circondate da loro simili. Il materiale in corrispondenza dell'interfaccia può esercitare differenti forze attrattive. La differenza in queste forze attrattive da origine alla tensione interfacciale. Più simili sono i materiali, minore è la tensione interfacciale e minore è la forza che tiene assieme le goccioline. Se la gocciolina possiede un raggio a , allora questa forza di ritenuta è proporzionale al rapporto Γ/a , dove Γ è la tensione interfacciale. Wu (1992) ha dimostrato che la tensione interfacciale di un *blend* binario è legata alla tensione superficiale dei due polimeri puri in base alla seguente equazione di Good e Grifalco:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_1 + \Gamma_2 - 2\varphi\sqrt{\Gamma_1\Gamma_2} \quad (1.7)$$

dove Γ_{12} è la tensione interfacciale tra i polimeri 1 e 2, Γ_1 è la tensione superficiale polimero 1, Γ_2 è la tensione superficiale polimero 2 e φ è il parametro di interazione. La tensione può essere legata ai parametri di solubilità nel seguente modo:

$$\Gamma_i = 0.2575 \frac{\delta_i}{\sqrt[3]{\rho_i}} \quad (1.8)$$

dove δ_i è il parametro di solubilità del polimero i -esimo [(cal/mol)^{1/2}] e ρ_i è la densità del polimero i -esimo [g/ml] mentre il parametro di Good e Grifalco si definisce come:

$$\varphi = \frac{W_A}{\sqrt{W_{coh,1}W_{coh,2}}} \quad (1.9)$$

dove W_A è il lavoro di adesione e $W_{coh,i}$ sono i lavori di coesione delle due fasi a contatto. Combinando le equazioni precedenti, definendo densità di polimeri prossime a 1 e assumendo $\varphi = 1$ si trova che la tensione interfacciale è direttamente proporzionale al quadrato della differenza tra i parametri di solubilità:

$$\Gamma_{12} \cong 0.26 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.10)$$

Il campo di flusso esercita una forza di attrito che agisce per rompere le goccioline. Per un flusso di taglio, la forza di attrito è uguale alla viscosità della fase continua, η_c , per la velocità di taglio, γ , agente sull'area della particella:

$$F_{drag} \sim \eta_c \gamma a^2 \quad (1.11)$$

Si definisce, perciò, un numero adimensionale di capillarità, Ca , pari al rapporto della forza di attrito rispetto alla forza interfaciale:

$$Ca = \frac{F_{drag}}{F_{interfacial}} = \frac{\eta_c \gamma D_d}{2\Gamma_{12}} \quad (1.12)$$

Quando Ca eccede il valore critico, Ca_{crit} , la goccia si rompe in quanto la forza di attrito eccede la forza che tiene assieme la goccia. Questa instabilità idrodinamica fu proposta per la prima volta da Taylor, il quale trovò che Ca_{crit} per una goccia di Newtoniana inserita in un fluido Newtoniano, come funzione del rapporto di viscosità (rapporto della viscosità della goccia rispetto alla viscosità della fase continua). In un flusso di taglio, Ca_{crit} raggiunge un minimo quando il rapporto di viscosità è pari a 1. Quando il rapporto di viscosità eccede il valore di 3.5 la goccia non può più essere rotta con un flusso di taglio. La curva inferiore della Figura 2.2 mostra la relazione per il Ca_{crit} in condizioni di flusso elongazionale. Il flusso elongazionale dà un effetto più marcato sulla rottura delle goccioline. Il Ca_{crit} è inferiore e le goccioline possono rompersi anche ad elevati rapporti di viscosità.

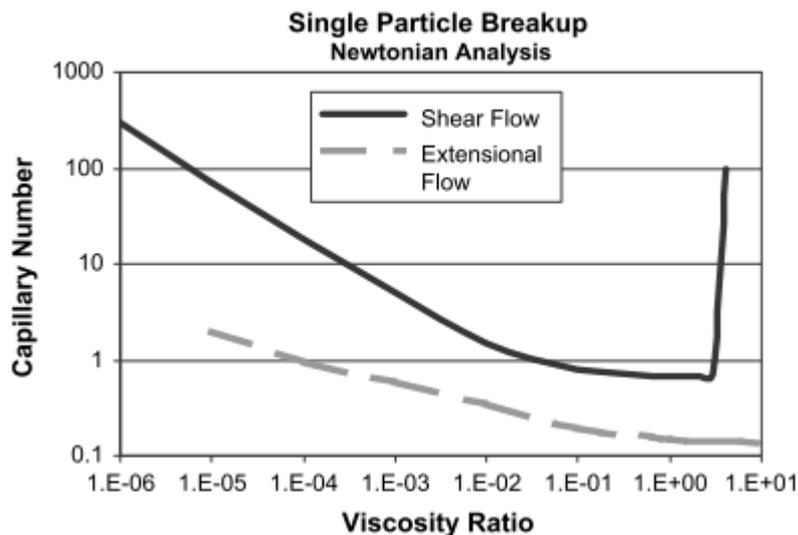


Figura 2.2 – Andamento del numero di capillarità in funzione del rapporto di viscosità per flusso a taglio ed elongazionale

Per flussi transitori è stato proposto un meccanismo diverso per la rottura di una goccia da Tomotika (1935), basato sulla teoria dell'instabilità di Rayleigh. Qui le gocce diventano delle ellissi allungate o dei cilindri che, dopo la cessazione del flusso si rompono in piccole gocce a causa di disturbi capillari. Nel caso di un *blend*, tipicamente, si vuole una componente minore con dimensione dei domini di modesta entità. Per esempio, per una buona trasparenza, la dimensione della fase dispersa dovrebbe essere inferiore alla lunghezza d'onda della luce, pari a circa $0,3 \mu\text{m}$. L'equazione 1.12 dimostra come si possa ottenere una diminuzione nella dimensione delle goccioline incrementando la viscosità della fase continua, incrementando la velocità di taglio o diminuendo la tensione interfacciale. Un'ulteriore riduzione della dimensione delle goccioline si ottiene facendo corrispondere la viscosità dei polimeri o impartendo un flusso elongazionale. La tensione interfacciale può essere ridotta diminuendo la differenza tra i parametri di solubilità o introducendo specifiche interazioni. Mentre la rottura di un singola goccia Newtoniana in un fluido Newtoniano è ben compresa, ci sono difficoltà nell'estensione dell'analisi al caso dei *blend* polimerici. La prima è che i fusi polimerici sono tipicamente non-Newtoniani nel loro comportamento a flusso. Sebbene diversi studi circa la rottura delle goccioline per fluidi non-Newtoniani siano stati condotti, questo fenomeno non è ancora ben compreso come nel caso Newtoniano. Studi sperimentali con fluidi non-Newtoniani hanno rivelato anche differenti meccanismi di rottura delle goccioline. Una gocciolina Newtoniana immersa in un fluido Newtoniano si rompe mediante meccanismi di instabilità di Taylor e Tomotika. Sotto certe condizioni, i fluidi non-Newtoniani possono anche rompersi in questa maniera, ma sono stati osservati anche altri meccanismi. In alcuni casi le goccioline si appiattiscono nella direzione del flusso e sono lacerate per effetto di gradiente di velocità. Una variabile importante nello studio dei meccanismi che determinano la morfologia di *blend* polimerici riguarda le incertezze circa il campo di flusso nell'apparecchiatura di mescolamento e come calcolare l'appropriato rapporto di viscosità. Dispositivi di miscelazione di polimeri con l'estrusore possiedono campi di flusso complessi che coinvolgono sia il taglio che il flusso elongazionale. I campi di flusso sono tipicamente non omogenei (uniformi) e la velocità di taglio varia lungo il canale della vite. Ulteriori complicazioni derivano dalle variazioni di temperatura lungo la vite.

1.3 Trasporto di gas attraverso *blend* polimerici

1.3.1 Trasporto attraverso *blend* miscibili

L'equazione chiave per predire la permeabilità ai gas di *blend* miscibili è:

$$\ln P_b = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (1.13)$$

Dove P_b , P_1 e P_2 sono i coefficienti di permeabilità del *blend* e del componente 1 e 2 (non miscelati). ϕ_1 e ϕ_2 sono le rispettive frazioni dei componenti 1 e 2. Questa relazione è stata riconosciuta come in grado di predire la permeabilità di copolimeri in funzione della composizione ed è una prima approssimazione della predizione della permeabilità di *blend* miscibili. Esempi di deviazione negativa da tale comportamento sono osservati, laddove la miscibilità porta a densificazione. Al fine di prendere in considerazione le variazioni da questa relazione semilogaritmica, Paul ha proposto la seguente analisi. Il coefficiente di diffusione del *blend* può essere espresso come:

$$\ln D_b = \phi_1 \ln D_1 + \phi_2 \ln D_2 + \frac{(\alpha RT - 1)\Delta E_{12}}{RT} \quad (1.14)$$

dove $(\alpha RT - 1)$ è approssimativamente -0.5 e $\Delta E_{12} = E_{ab} - \phi_1 E_{a1} - \phi_2 E_{a2}$ mentre E_{ab} , E_{a1} e E_{a2} sono le energie di attivazione del *blend* e dei due componenti non mescolati. Un valore positivo di ΔE_{12} indica che più energia viene richiesta per la diffusione attraverso il campione come ci si aspetterebbe dalla densificazione. La costante di solubilità per un *blend* polimerico è legata ai costituenti del *blend* dall'equazione:

$$\ln S_b = \phi_1 \ln S_1 + \phi_2 \ln S_2 + \phi_1 \phi_2 (B_{12} V_p RT) \quad (1.15)$$

Dove S_b , S_1 e S_2 sono le costanti di solubilità per un gas nel *blend* e per il polimero 1 ed il polimero 2, rispettivamente. B_{12} è la densità di interazione binaria e V_p è il volume molare del gas. Combinando opportunamente le prime due equazioni con quella per la permeabilità ($P = DS$), si ottiene l'espressione per la costante di permeabilità del *blend*:

$$\ln P_b = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 + (\alpha RT - 1)(\Delta E_{12}/RT) + (B_{12} V_p RT)\phi_1 \phi_2 \quad (1.16)$$

dalla quale poter determinare il parametro di densità di interazione.

1.3.2 Trasporto attraverso blend a fasi separate

Per *blend* a fasi separate, la permeabilità in funzione della composizione può essere più complessa a composizioni intermedie. Tuttavia, agli estremi di composizione, dove il componente 1 è interamente la fase continua o la fase dispersa, possono essere impiegati modelli in serie o in parallelo.

$$P_b = \phi_1 P_1 + \phi_2 P_2 \quad \text{modello in parallelo} \quad (1.17)$$

$$P_b = \frac{P_1 P_2}{(\phi_1 P_2 + \phi_2 P_1)} \quad \text{modello in serie} \quad (1.18)$$

Questi sono casi limitanti per la permeabilità del polimero, che comprende le fasi continuo o dispersa e il modello in parallelo rappresenta il limite superiore e il modello in serie quello inferiore. Un altro modello tipicamente impiegato, dove le sfere di un polimero sono disperse nella matrice dell'altro, è quello dato dall'equazione di Maxwell:

$$P_b = P_m \left[\frac{P_d + 2P_m - 2\phi_d(P_m - P_d)}{P_d + 2P_m + \phi_d(P_m - P_d)} \right] \quad (1.19)$$

dove b , m e d rappresentano nel *blend* la fase matrice e la fase dispersa. Un'analisi (EBM, *equivalent box model*) proposta da Kolarik *et al.* (2000), impiegante le costanti universali predette dalla teoria di percolazione di DeGennes, può essere usata per predire la permeabilità di *blend* a fasi separate. Le costanti universali possono inoltre essere considerate variabili aggiustabili per fittare specifici dati. L'approccio EBM impiega una combinazione di serie e parallelo:

$$P_b = P_1 \phi_{1p} + P_2 \phi_{2p} + \frac{\phi_s^2}{\left[\frac{\phi_{1s}}{P_1} + \frac{\phi_{2s}}{P_2} \right]} \quad \text{dove } \phi_s = \phi_{1s} + \phi_{2s} \quad (1.20)$$

dove ϕ_{1p} , ϕ_{2p} , ϕ_{1s} , ϕ_{2s} e ϕ_s sono definiti per mezzo delle seguenti espressioni:

$$\phi_{1p} = \left[\frac{(\phi_1 - \phi_{1cr})}{(1 - \phi_{1cr})} \right]^{T_1}; \quad \phi_{1s} = \phi_1 - \phi_{1p} \quad (1.21)$$

$$\phi_{2p} = \left[\frac{(\phi_2 - \phi_{2cr})}{(1 - \phi_{2cr})} \right]^{T_2}; \quad \phi_{2s} = \phi_2 - \phi_{2p} \quad (1.22)$$

e P_b , P_1 e P_2 sono, rispettivamente, le permeabilità del *blend* e dei componenti 1 e 2, ϕ_{1cr} e ϕ_{2cr} sono i valori di soglia critica di percolazione del componente 1 e 2, e T_1 e T_2 sono gli esponenti critici universali per i componenti. ϕ_{1cr} e ϕ_{2cr} , T_1 e T_2 possono essere considerati parametri aggiustabili. Per domini sferici discreti; $\phi_{1cr} = \phi_{2cr} = 0.156$ e $T_1 = T_2 = 1.833$ come predetto dalla teoria della percolazione. Nelle regioni di bassa concentrazione dove $0 < \phi_1 < \phi_{1cr}$ o $(0 < \phi_2 < \phi_{2cr})$; $\phi_{1p} = 0$ e $\phi_{1s} = \phi_1$ o $(\phi_{2p} = 0$ e $\phi_{2s} = \phi_2)$. Ovviamente questa rappresenta una prima approssimazione che non può rappresentare adeguatamente i dati sperimentali dal momento che i reali ϕ_{1cr} e ϕ_{2cr} sono influenzati dalle relative viscosità dei componenti, dalle condizioni di mescolamento, grossolanità della struttura delle fasi, etc. Il vantaggio dell'approccio EBM è che

permette di predire la permeabilità lungo l'intero intervallo di composizione, utilizzando valori relativi ai componenti e costanti universali. I valori di φ_{icr} e T_i possono essere variati se le costanti universali non fittano adeguatamente i dati sperimentali, in modo da caratterizzare meglio il sistema di studio.

Capitolo 2

Permeazione di specie gassose attraverso membrane polimeriche

La permeazione di specie gassose attraverso membrane polimeriche è un elemento chiave nell'ambito del *packaging* alimentare in quanto influisce in maniera determinante sulla *shelf life* dei prodotti. Gli studi condotti per la descrizione di tali fenomeni seguono due diverse strade:

- Lo sviluppo di teorie quantitative basate sulle caratteristiche termodinamiche e cinetiche dei sistemi gas-polimero,
- Gli studi sperimentali di permeazione di gas attraverso diverse tipologie di polimeri;

Molti ricercatori hanno tentato, in passato, di spiegare i meccanismi specifici che governano questo fenomeno per sviluppare opportuni modelli teorici predittivi, ma non si è ancora riuscito a definire una teoria unificata in grado di soddisfare questi requisiti. Il seguente capitolo si propone di definire una panoramica sulle principali teorie per la descrizione dei suddetti fenomeni e di indagare i meccanismi e i fattori che li influenzano.

2.1 Modelli per la permeazione

2.1.1 Modello *solution-diffusion*

Una teoria per la descrizione della permeazione di gas attraverso membrane polimeriche non venne sviluppata fino al 1866 quando Thomas Graham formulò il modello *solution-diffusion*. In base a questo modello la permeazione attraverso un film viene realizzato attraverso un processo articolato in tre fasi: la dissoluzione della specie penetrante sulla superficie superiore del film, seguita dalla sua diffusione attraverso la membrana per terminare con la dissoluzione dalla superficie inferiore del film. Le altre importanti osservazioni che fece al tempo furono che:

- La permeazione era indipendente dalla pressione,

- L'incremento della temperatura portava ad una diminuzione della solubilità del penetrante, ma rendeva la membrana più permeabile,
- Un'esposizione prolungata ad elevate temperature influenzava la capacità di ritenzione della membrana,
- Le differenze nella permeabilità potevano essere sfruttate per ottenere la separazione di gas diversi,
- Una variazione nello spessore di membrana alterava la velocità di permeazione, ma non le caratteristiche di separazione del polimero;

Verso la fine del anni '70 del XIX secolo Stefan ed Exner dimostrarono che la permeazione, P , attraverso una membrana di sapone era proporzionale al prodotto del coefficiente di solubilità, S , ed al coefficiente di diffusione di Fick, \mathcal{D} . Sulla base di queste scoperte Von Wroblewski costruì una soluzione quantitativa al modello *solution-diffusion* di Graham. La dissoluzione del gas era basata sulla legge di solubilità di Henry, dove la concentrazione del gas nella membrana era ritenuta direttamente proporzionale alla pressione del gas.

$$P = \mathcal{D} \cdot S \quad (2.1)$$

dove:

$$P = \frac{(\text{quantitativo di gas}) \times (\text{spessore della membrana})}{(\text{area della membrana}) \times (\text{tempo}) \times (\text{pressione})} \quad \left[\frac{\text{cm}^3 \text{mm}}{\text{m}^2 \text{day atm}} \right] \quad (2.2)$$

$$D = \frac{\text{Area della membrana}}{\text{tempo}} \quad \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] \quad (2.3)$$

$$S = \frac{\text{quantitativo di gas}}{(\text{volume di polimero}) \times (\text{pressione})} \quad \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \text{atm}} \right] \quad (2.4)$$

Von Wroblewski successivamente mostrò che, sotto le condizioni di stato stazionario e assumendo che i coefficienti di diffusione e solubilità siano indipendenti dalla concentrazione, il flusso del gas permeante può essere espresso come:

$$J = \mathcal{D} \cdot S \left(\frac{p_f - p_p}{l} \right) = P \left(\frac{\Delta p}{l} \right) \quad (2.5)$$

dove p_f e p_p sono le pressione a monte e a valle impostate sulla membrana, $(\Delta p/l)$ è il gradiente di pressione applicato lungo lo spessore della membrana (l) e P è definita la permeabilità al gas della membrana. Nel 1920, Daynes mostrò che era impossibile valutare sia il coefficiente di diffusione che quello di solubilità mediante esperimenti di

permeabilità allo stato stazionario. Egli presentò una soluzione matematica utilizzando la seconda legge di Fick della diffusione per calcolarne il relativo coefficiente, assumendo che esso fosse indipendente dalla concentrazione. Questo metodo “*time lag*” è il metodo più comune per la stima del coefficiente di diffusione di un gas attraverso una membrana di materiale.

2.1.2 Altri modelli

Dual Mode Sorption and Diffusion (Vieth *et al.*, 1976)

Questo modello propone un meccanismo che divide le molecole di gas assorbite in un polimero vetroso in due distinte popolazioni: una è dissolta nel bulk del polimero vetroso in accordo con la legge di Henry, l'altra è adsorbita in micro-vuoti della matrice del polimero e obbedisce all'isoterma di Langmuir. Le due popolazioni di molecole di gas diffondono attraverso la membrana con differenti mobilità. Molti studi sperimentali sembrano aver confermato la sua applicabilità alla permeazione di gas semplici attraverso membrane di polimeri vetrosi.

Modello a volume libero (Stern *et al.*, 1975)

Il modello assume che le velocità di trasporto dei componenti di una miscela gassosa in un polimero dipendano dal volume libero del sistema e che l'effetto di componenti di volume libero sia additivo. Per predire il flusso di permeazione si richiede la conoscenza dei parametri di volume libero del polimero.

Termodinamica irreversibile (Krishna *et al.*, 1986)

La teoria della termodinamica irreversibile, in particolare le relazioni generalizzate di Maxwell-Stefan sono utilizzate per descrivere il moto relativo di specie all'interno di una miscela. Questo modello prende in considerazione diverse forze motrici che possono risultare nel moto relativo di componenti attraverso la membrana e fornisce relazioni tra le forze motrici e le velocità di *mass transfer* delle specie. Tuttavia, questo approccio non prende in considerazione le proprietà fisico-chimiche del sistema gas/membrana. Diversi studiosi hanno descritto l'applicabilità e le limitazioni dei modelli ora in uso.

2.2 Fattori che influenzano la permeazione

Numerosi sono i fattori che possono influenzare il processo di permeazione di specie gassose attraverso una membrana polimerica. Basandosi sul modello teorico *solution-diffusion* si può osservare come il coefficiente di solubilità, S , sia dipendente

dall'interazione polimero-penetrante, dalla condensabilità della molecola penetrante e dalla densità di energia coesiva (CED) del polimero. Viceversa il coefficiente di diffusione, \mathcal{D} , è influenzato dalla dimensione della molecola penetrante, dal grado di cristallinità, dal volume libero del polimero e dalla rigidità delle catene polimeriche.

2.2.1 Natura del polimero

Il comportamento di un dato penetrante varia da un polimero all'altro. Le proprietà di trasporto dipendono dal volume libero all'interno del polimero e dalla mobilità dei segmenti delle catene polimeriche. Tale mobilità è influenzata dal grado di insaturazione del polimero, dal suo grado di *crosslinking*, dal grado di cristallinità e dalla natura dei sostituenti presenti.

2.2.1.1 Volume libero

La teoria molecolare del volume libero postula che il movimento delle molecole di gas sia indipendente dal volume libero disponibile nella matrice polimeriche, così come, dall'energia sufficiente delle molecole di gas di superare le forze attrattive tra le catene. Il concetto di volume libero è stato impiegato per descrivere la natura non equilibrata del polimero. Nel 1960 Fujita propose la presenza di volume libero all'interno di un polimero. Il concetto è basato sulla presenza di tre componenti per il volume specifico di ogni polimero: volume occupato dalle macromolecole, volume libero interstiziale e volume libero delle cavità che è grande a sufficienza da permettere il trasporto di gas. La dipendenza delle proprietà di trasporto di un penetrante in un polimero dall'impaccamento delle catene è spesso descritto impiegando correlazioni che coinvolgono la frazione di volume libero (*Fraction of Free Volume, FFV*) dei polimeri. Esso è costituito dal quantitativo complessivo di vuoti statici creati per impaccamento inefficiente delle catene o vuoti transitori creati da riarrangiamenti di catena indotti termicamente. Più numerosi e di maggiori dimensioni sono questi percorsi preferenziali alla diffusione, più velocemente le molecole migrano attraverso il polimero. La frazione di volume libero è definita come:

$$FFV = \frac{V_{SP} - V_0}{V_{SP}} \quad (2.6)$$

dove V_{SP} è il volume specifico di bulk del polimero, mentre V_0 è il volume occupato dalle catene di polimero. Il volume occupato è solitamente stimato per mezzo del metodo di Bondi (1964) come segue:

$$V_{SP} = 1,3V_0 \quad (2.7)$$

con V_0 volume di Van Der Waals determinabile con metodo di contribuzione a gruppi (Van Krevelen, 1990). FFV è stato correlato al coefficiente di diffusione mediante l'equazione di Doolittle (Cohen e Turnbull, 1959):

$$D = A \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right) \quad (2.8)$$

dove A e B sono costanti empiriche. Maggiore è FFV , più grande è il coefficiente di diffusione. La dipendenza della solubilità di FFV è solitamente debole rispetto a quella della diffusività, specialmente nei polimeri amorfi. Per tale motivo spesso la permeabilità segue una dipendenza dal volume libero simile alla diffusività del penetrante. Diversi tentativi sono stati condotti per correlare l' FFV dei polimeri con la permeabilità di gas. Come mostrato in Figura 2.1, una correlazione lineare è stata identificata tra il logaritmo del coefficiente di permeabilità dell'ossigeno e l'inverso dell' FFV in diverse famiglie di polimeri amorfi, vetrosi e polimeri a cristalli liquidi ad elevata barriera.

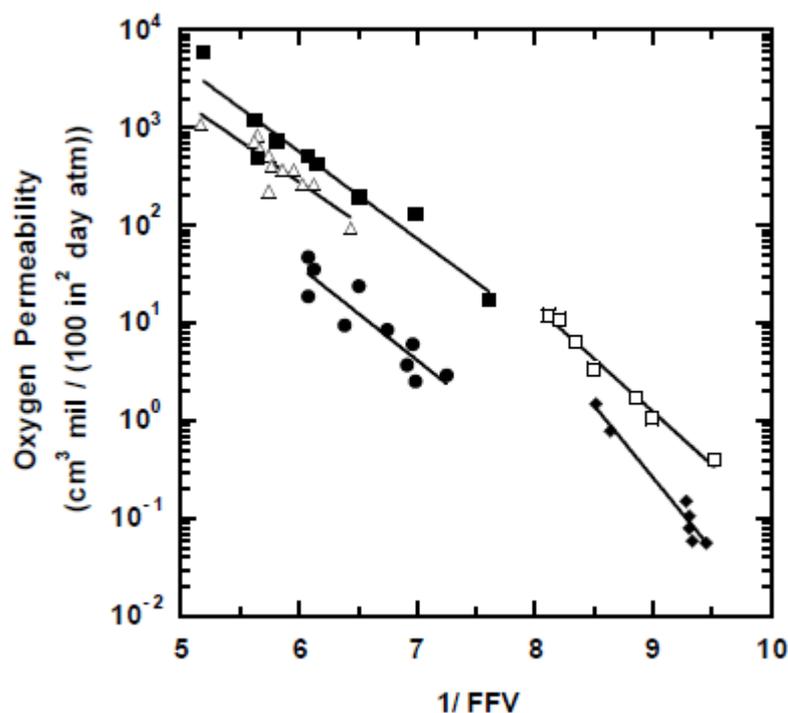


Figura 2.1 – Correlazione della permeabilità dell'ossigeno con la frazione di volume libero del polimero per diverse famiglie di polimeri amorfi, vetrosi e polimeri a cristalli liquidi (Weinkauf e Paul, 1992). (■) Polistirene (35°C), (△) Policarbonato (35°C), (●) Poliesteri (30°C), (□) Poliammidi (25°C), (◆) Polimeri a cristalli liquidi

Molti polimeri barriera sono materiali vetrosi, dal momento che la loro temperatura d'impiego è al di sotto della loro temperatura di transizione vetrosa. Nei polimeri

vetrosi, che sono materiali di non-equilibrio, il volume libero può essere alterato fino ad un certo grado mediante la storia termica del campione. Per esempio elevate velocità di raffreddamento creano un elevato volume libero nello stato vetroso, e vice versa. Un modo più significativo per alterare il volume libero è variare la struttura chimica, per esempio, mediante l'aggiunta o la rimozione di gruppi pendenti sulla catena principale del polimero. La presenza di gruppi polari con bassi volumi specifici possono ridurre il volume libero facilitando un più efficace impaccamento delle catene di polimero dovuto a più forti interazioni tra di esse (Singh e Koros, 1998).

2.2.1.2 Temperatura di transizione vetrosa

Uno dei parametri più importanti che influisce sulla mobilità delle catene e di conseguenza sulla permeabilità di un polimero è la temperatura di transizione vetrosa (T_g). Ciò è dovuto al fatto che nel passaggio dallo stato vetroso a quello gommoso si ha un significativo aumento del volume libero all'interno del polimero. Essendo, infatti, la transizione vetrosa una transizione del secondo ordine, essa determina una discontinuità nel volume specifico del polimero che permette movimenti cooperativi di grossi segmenti di catena, favorendo la permeazione nei polimeri contraddistinti da una bassa T_g . La presenza, o l'introduzione, di gruppi sostituenti ingombranti o polari in catena spesso incrementa la rigidità della catena stessa, portando ad un aumento della temperatura di transizione vetrosa, un miglioramento delle proprietà meccaniche e un incremento della densità di impaccamento delle catene. Gruppi laterali ingombranti come i gruppi aromatici diminuiscono la flessibilità della catena, aumentano la T_g e, quindi, riducono i coefficienti di diffusione del penetrante. Legami flessibili, come eteri o gruppi metilene, producono l'effetto opposto. I rilassamenti di catena al di sotto della transizione vetrosa sono un'altra indicazione del moto molecolare e sono state osservate correlazioni delle permeabilità di O_2 e CO_2 con rilassamenti di questo tipo all'interno di famiglie di poliesteri amorfi e copoliesteri. Tuttavia, l'esatta natura dei moti molecolari che controllano la diffusione del penetrante sono complessi e non chiari e quindi la T_g e i rilassamenti allo stato gommoso non forniscono, in generale, correlazioni predittive con la diffusività del penetrante. Cambiamenti nella struttura molecolare del polimero spesso modificano più di un singolo fattore che influenza la permeabilità e l'effetto complessivo può essere difficile da anticipare. Per esempio, come già asserito in precedenza, l'inserimento di gruppi laterali ingombranti può irrigidire le catene polimeriche, da cui ci si aspetterebbe una riduzione dei coefficienti di diffusione. Tuttavia, la medesima modifica può anche diminuire l'impaccamento delle catene in fase amorfa e ridurre il livello di cristallinità nel polimero, fattori che dovrebbero

umentare i coefficienti di diffusione. Di conseguenza il risultato netto di questi effetti competitivi può essere difficile da predire a priori.

2.2.1.3 Cohesive Energy density (CED)

Materiali barriera convenzionali come il poliacrilonitrile (PAN) o il polivinil alcool (PVOH) possiedono permeabilità molto basse all'ossigeno per effetto dei loro ristretti movimenti di catena e dell'elevata interazione tra le catene dovuta alla presenza di gruppi polari. L'interazione tra le catene di polimero può essere quantificata tramite la densità di energia di coesione (CED), la quale possiede una forte influenza sulla permeazione del penetrante. La CED di un polimero è la radice quadrata del suo parametro di solubilità e caratterizza la forza di attrazione (o interazione) tra le catene di polimero. Può essere stimata utilizzando tecniche di contribuzione a gruppi.

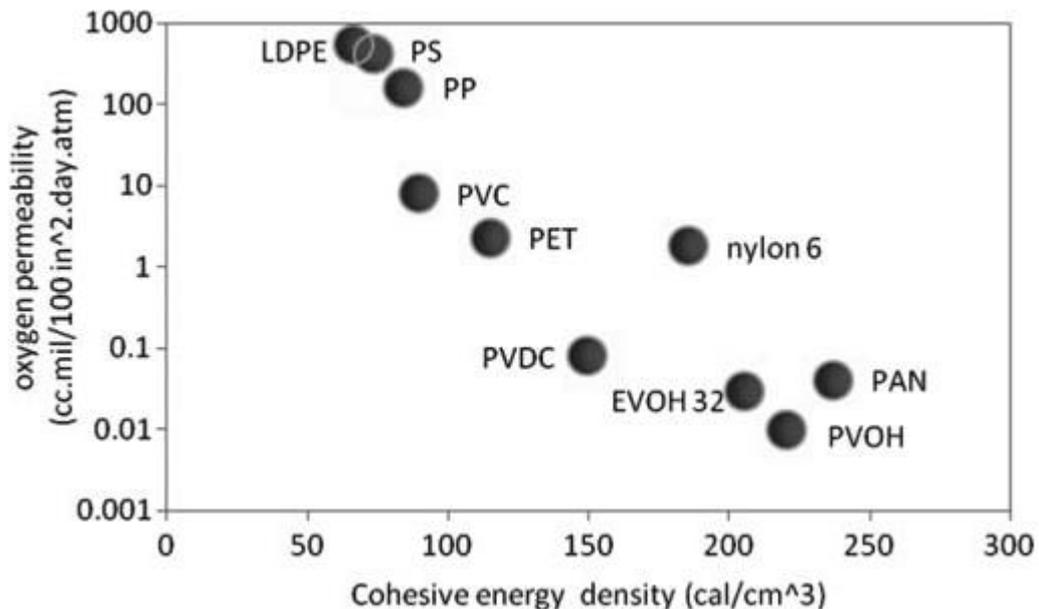


Figura 2.2 – Relazione tra la permeabilità all'ossigeno (misurata a 23°C e allo 0% di umidità relativa) e la CED di alcuni polimeri

Il polietilene (PE), per esempio, con le sue catene flessibili possiede una bassa CED. La matrice molecolare fornisce una bassa resistenza alla diffusione del gas e quindi tale polimero è contraddistinto da un'elevata permeabilità all'ossigeno. Per tale motivo un metodo per ridurre la flessibilità delle catene e quindi la permeabilità del polimero è quello di aggiungere gruppi sostituenti alla catena idrocarburica. Sostituenti non polari come il gruppo metilico determinano un moto ostacolato delle catene e quindi minori permeabilità. Tuttavia, nonostante una diminuzione della permeabilità di circa tre volte il valore del PE, il PP possiede ancora ridotte proprietà barriera. L'inserimento del gruppo metacrilato all'interno del polipropilene dà origine al polimetilmetacrilato

(PMMA) che possiede una CED superiore al PE ed al PP. Tale polimero, grazie alla minore flessibilità di catena possiede una minore permeabilità all'ossigeno. L'introduzione di un gruppo estereo polare, invece, incrementa la CED, determinando una riduzione del volume libero. Tuttavia esso serve anche come sito per interazioni a ponte idrogeno per le molecole polari di acqua, tramite cui si ha una riduzione della resistenza all'umidità del polimero. La sostituzione di gruppi alogeni altamente polari sulle catene idrocarburiche dà origine a polimeri come il polvinil cloruro (PVC) e il polvinil fluoruro (PVF). Entrambi possiedono elevate interazioni tra le catene che determinano una maggiore rigidità, una bassa densità di impaccamento, una bassa permeabilità e una buona resistenza all'acqua nonostante la presenza di gruppi polari.

2.2.1.4 Cristallinità

L'incremento della cristallinità in un polimero solitamente diminuisce la permeabilità del gas (Tabella 2.1). La cristallinità influenza sia il coefficiente di solubilità che quello di diffusione. Per la maggior parte dei polimeri e penetranti di interesse, le regioni cristalline, che sono molto più dense e ordinate rispetto a quelle amorfe, precludono il sorbimento del penetrante e riducono, perciò, la solubilità. Inoltre, la presenza di cristalliti impermeabili in una matrice polimerica agisce come una barriera alla diffusione, incrementando la lunghezza del percorso che il gas deve effettuare e, in alcuni casi, incrementando la rigidità di catena, fattore che contribuisce a sua volta alla riduzione del coefficiente di diffusione (Weinkauff e Paul, 1990).

Tabella 2.1 – Effetto della cristallinità sulla permeabilità dei polimeri

<i>Polimero</i>	<i>Morfologia</i>	<i>Permeabilità all'ossigeno [cc·mil/(100 in²·day·atm)]</i>
EVOH ²	58% di cristallinità (non orientato)	0.71
	68% di cristallinità (orientato uniassialmente)	0.25
	70% di cristallinità (orientazione bi-assiale)	0.15
LDPE ³	50% di cristallinità	480
	75% di cristallinità	110
PET ³	10% di cristallinità	10
	50% di cristallinità	5
PP ³	Atattico (bassa cristallinità)	250
	Isotattico (elevata cristallinità)	150

² Dati misurati a 20°C e 100% di umidità relativa per un EVOH al 32% molare in etilene

³ Dati misurati a 23°C e al 50% di umidità relativa

Mentre la dimensione, la forma e l'orientazione dei cristalliti solitamente non influiscono in maniera significativa sulla solubilità del gas nel polimero, questi fattori possono essere importanti nella diffusione di penetranti gassosi. Michaels *et al.* (1963) hanno espresso l'effetto della cristallinità sulla diffusione di un penetrante utilizzando il seguente modello:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad (2.9)$$

dove D_a è il coefficiente di diffusione del polimero amorfo, τ è l'impedenza geometrica (tortuosità) e β è un fattore di immobilizzazione della catena. Le regioni cristalline impermeabili forzano il penetrante a seguire percorsi tortuosi attraverso le regioni amorphe permeabili. Questo effetto è descritto per mezzo del fattore τ , che è il rapporto tra la distanza media viaggiata da una molecola di penetrante e lo spessore del campione. τ può essere una funzione complessa del contenuto cristallino così come della dimensione, della forma e dell'orientazione dei cristalliti. I cristalliti possono inoltre restringere la mobilità segmentale agendo come vulcanizzanti fisici (*physical crosslinks*). Questo effetto è preso in considerazione dal fattore β ed è generalmente più pronunciato nei polimeri gommosi flessibili come il PE. Nei polimeri vetrosi come il PET, la rigidità inerente della catena impone una maggiore impedenza alla mobilità rispetto ai cristallini e quindi β è pari a 1. Un modello a due fasi è spesso impiegato per descrivere la solubilità del penetrante in un polimero semicristallino:

$$S = S_A \varphi_A \quad (2.10)$$

Dove S_A è il coefficiente di solubilità nelle regioni amorphe del polimero e φ_A è la frazione di volume della fase amorfa. Questo modello assume che la solubilità delle regioni cristalline sia nulla e che la presenza di cristalliti non modifichi il coefficiente di solubilità della fase amorfa. Per polimeri che vengono impiegati nelle applicazioni di *packaging* ad elevata barriera, l'assunzione di solubilità nulla nelle regioni cristalline è generalmente accurata (Puleo *et al.*, 1989). La seconda assunzione in base a cui la solubilità della fase amorfa è indipendente dal contenuto cristallino non è necessariamente verificata, in particolar modo nei polimeri vetrosi la cui organizzazione strutturale della fase amorfa può essere influenzata significativamente da comuni protocolli di processo (e.g. orientazione, stretching, invecchiamento, contatto con agenti che inducono la cristallizzazione, etc.) Ad ogni modo, il più semplice e comune modello per esprimere l'effetto della cristallinità sulla permeabilità di stato stazionario è basata su queste assunzioni ed è espressa dalla seguente relazione:

$$P = (S_A \varphi_A) \left(\frac{D_A}{\tau \beta} \right) \quad (2.11)$$

Nei polimeri vetrosi, le approssimazioni più utilizzate per τ e β sono $\tau = \varphi_A^{-1}$ e $\beta = 1$.

2.2.1.5 Orientazione delle catene

L'orientazione è una tecnica industriale comunemente utilizzata per aumentare la cristallinità di un polimero e di conseguenza migliorarne le proprietà meccaniche e, sotto certe condizioni, le proprietà barriera. Durante l'operazione di orientazione le catene di polimero sono tese in direzioni specifiche. Se un polimero è soggetto ad uno stress esterno immediatamente dopo la cristallizzazione le catene di polimero si allineano preferenzialmente nella direzione dello stress dal momento che le proprietà intrinseche della catena polimerica sono fortemente dipendenti dalla direzione. Lo *stretching* viene solitamente realizzato a temperature leggermente al di sotto del punto di fusione, quando i cristalli sono parzialmente fusi e la forma desiderata viene mantenuta durante il raffreddamento. L'orientamento può essere uni-assiale, se il materiale viene stirato in una sola direzione (quella della macchina), o bi-assiale, se il materiale viene stirato in due direzioni ortogonali tra loro (direzione della macchina e direzione trasversale). Il grado di orientazione raggiunto dalle catene è dipendente dal rapporto di stiro e da altre condizioni di processo. L'orientazione è solitamente caratterizzata dalla birifrangenza e quantificata per mezzo della funzione di orientazione di Herman, f

$$f = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.12)$$

dove θ è l'angolo medio tra l'asse della catena del polimero e la direzione di stiro (*draw direction*). In funzione della modalità di deformazione e del processo fisico che avviene durante l'orientazione, la permeabilità può o incrementare, o diminuire con l'incremento dell'orientazione. I cristalliti polimerici impermeabili possono diventare orientati in strutture lamellari durante la deformazione, e questo processo solitamente diminuisce la diffusività grazie all'aumento della tortuosità del percorso che il penetrante deve effettuare. Inoltre, il *drawing* di polimeri semicristallini può migliorare le proprietà barriera attraverso la cristallizzazione e orientazione indotte da *stress* della rimanente fase amorfa. Quindi, la riduzione nella permeabilità causata dall'orientazione dei polimeri cristallizzabili può essere maggiore rispetto a quella di polimeri non cristallizzabili. Per altri sistemi, tuttavia, sono stati riportati anche incrementi nella permeabilità a seguito di un'orientazione biassiale. Per un copolimero vinilidene cloruro/vinil cloruro, per esempio, è stato riportato un incremento della permeabilità

all'ossigeno da $0.2 \text{ cm}^3 \text{ mil}/(100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$ a $0.3 \text{ cm}^3 \text{ mil}/(100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$ a seguito di un'orientazione biassiale $2,5 \times$. L'incremento nella permeabilità è stato attribuito allo sviluppo di microvuoti durante l'orientazione delle catene di polimero dopo aver raggiunto una completa cristallinità.

2.2.1.6 Copolimerizzazione

La copolimerizzazione è uno strumento importante per combinare le proprietà desiderabili di due o più materiali nello stesso polimero. Il polivinil alcool (PVOH), per esempio, possiede una delle più basse permeabilità all'ossigeno riportate in letteratura, in condizioni di assenza di umidità. Ciò è dovuto alle elevate interazioni tra catena e catena generate dalla formazione di legami a ponte idrogeno e domini cristallini che permettono di ottenere un elevato impaccamento del polimero. Il polimero, tuttavia, perde le sue proprietà barriera ad elevati valori di umidità relativa ed inoltre si dissolve in acqua. Le molecole di acqua possiedono un'elevata affinità per la matrice polimerica, determinando la cessazione delle interazioni secondarie tra le catene e plastificando il polimero. In questo stato le catene di polimero diventano flessibili e la permeabilità incrementa di alcuni ordini di grandezza. La plastificazione avviene quando la concentrazione del penetrante nella matrice polimerica è sufficientemente alta per favorire salti diffusivi di una molecola penetrante grazie alla presenza a livello locale di un'altra molecola penetrante. La riduzione della concentrazione di gruppi chimici capaci di dare interazioni a ponte di idrogeno in catena riduce la concentrazione di molecole d'acqua nel polimero. Un esempio di materiale sviluppato secondo questo approccio è il copolimero etilen-co-vinil alcool (EVOH). La frazione etilenica non polare del polimero serve a ridurre le possibili interazioni a ponte idrogeno nella matrice polimerica e quindi a ridurre la solubilità dell'acqua nel polimero. La maggiore resistenza dell'EVOH all'assorbimento di acqua costituisce un miglioramento rispetto al PVOH, ma le permeabilità sono ancora dipendenti dalla umidità relativa. La permeabilità all'ossigeno dell'EVOH è maggiore rispetto a quella del PVOH a secco, ma significativamente minore rispetto a quella del PE. Incrementando la frazione di componente etilenica nel copolimero si riduce la dipendenza dall'umidità relativa; tuttavia questa componente fornisce anche una maggiore flessibilità alla catena polimerica, incrementando la sua permeabilità ai gas. Variando il contenuto relativo di etilene e monomero di alcool vinilico si riescono ad ottimizzare le proprietà di barriera ai gas e di resistenza all'assorbimento di umidità da parte del materiale. In modo simile, miglioramenti delle proprietà barriera del PVC possono essere ottenute mediante copolimerizzazione con cloruro di vinile. Il poliviniliden cloruro (PVDC) omopolimero possiede basse permeabilità all'ossigeno con eccellenti proprietà di resistenza

all'umidità, ma non è in generale impiegato come omopolimero. Nonostante una certa riduzione delle proprietà barriera, la copolimerizzazione con PVC sembra da preferire per bilanciare le proprietà meccaniche e di barriera del polimero risultante. Diminuendo la frazione di cloruro di vinile si ottengono maggiori permeabilità all'ossigeno e all'acqua. La copolimerizzazione di olefine e monossido di carbonio in presenza di catalizzatore metallico porta alla formazione di polichetoni che possiedono eccellenti proprietà barriera combinate ad una elevata T_g . Il polimero possiede forti gruppi polari che determinano catene molto ordinate. Talvolta si ricorre all'aggiunta di una piccola frazione di propilene al copolimero per ridurre il punto di fusione e la temperatura di *processing*.

2.2.2 Fillers

La diffusione e il trasporto di polimeri carichi dipende dalla natura del filler, dal suo *aspect ratio*⁴, dal grado di adesione e dalla loro compatibilità con la matrice polimerica. Se il filler è inerte utilizzato è compatibile con la matrice polimerica, il filler occuperà il volume libero all'interno della matrice polimerica e creerà un percorso tortuoso per le molecole permeanti. Il grado di tortuosità dipende dalla frazione di filler e dalla forma e orientazione delle particelle. Maggiore è l'*aspect ratio* e più tortuoso è il percorso che il gas deve effettuare e di conseguenza più lungo è il processo di diffusione.

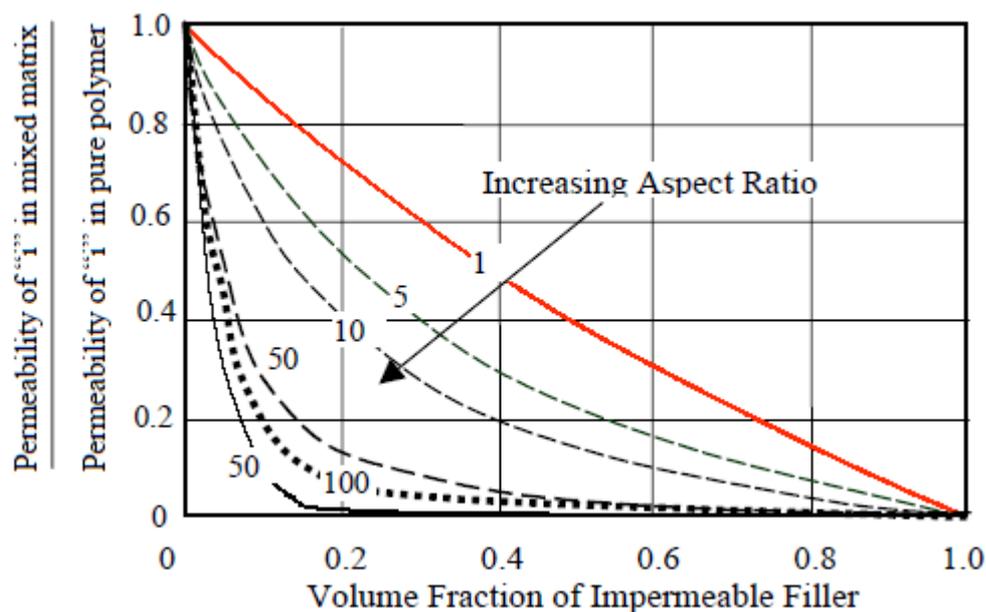


Figura 2.3 – Permeabilità effettiva di un polimero caricato con particelle impermeabili a differenti rapporti di forma

⁴ L'*aspect ratio* di cariche inorganiche o componenti impermeabili presenti in una matrice polimerica viene definito come il rapporto tra la dimensione laterale e lo spessore che le caratterizza.

Per contro, quando il filler è incompatibile con il polimero si tendono a formare vuoti all'interfaccia che portano ad un incremento nel volume libero del sistema e conseguentemente ad un incremento della permeabilità del polimero.

2.2.3 Temperatura

Gli effetti termici sulla diffusività e sulla solubilità mostrano andamenti opposti. In generale, per l'adsorbimento di gas, la solubilità diminuisce con l'incremento della temperatura come la condensabilità del penetrante diminuisce con la temperatura. La diffusività e permeabilità sono solitamente modellate ricorrendo ad una relazione di tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (2.13)$$

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{E_P}{RT}\right) \quad (2.14)$$

dove E_P e E_D sono energie di attivazione per la permeazione e diffusione e P_0 e D_0 sono fattori pre-esponenziali. L'effetto della temperatura sulla solubilità è solitamente espressa da una relazione di tipo Van t'Hoff:

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2.15)$$

dove S_0 è un fattore pre-esponenziale e ΔH_S è il calore di sorbimento del penetrante nel polimero. La solubilità in termini termodinamici è considerata un processo a due stadi. Il primo coinvolge la condensazione della molecola del gas nel polimero, seguita dalla creazione di un vuoto di dimensione molecolare per accomodare questa molecola di gas. Questi due stadi individuali contribuiscono alla entalpia di sorbimento totale, rappresentata matematicamente come:

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_{mix} \quad (2.16)$$

dove ΔH_{cond} è l'entalpia di condensazione del gas e ΔH_{mix} è il calore parziale molare di mescolamento tra il gas ed il polimero. Per deboli interazioni, ΔH_{mix} è positivo e può essere calcolato mediante la seguente equazione:

$$\Delta H_{mix} = V_1(\delta_1 - \delta_2)^2\varphi_2^2 \quad (2.17)$$

dove V_l è il volume parziale molare del gas, φ_2 è la frazione volumetrica del polimero, δ_1 e δ_2 sono i parametri di solubilità del gas e del polimero, rispettivamente. Per gas supercritici a basso peso molecolare, la bassa condensabilità fa sì che lo stadio di *mixing* sia quello che controlla le proprietà di sorbimento del polimero. Per il caso di deboli interazioni tra la molecola di gas ed il polimero, la variazione nell'entalpia di *mixing* è positiva, il che porta ad un incremento nella solubilità con l'incremento della temperatura. Per il caso di gas e vapori condensabili, la variazione di entalpia per la condensazione è negativa e dominante, mostrando una diminuzione della solubilità con l'incremento della temperatura. Dal momento che la permeabilità a stato stazionario è il prodotto della diffusività e solubilità, l'energia di attivazione della permeazione può essere definita come la somma dell'energia di attivazione della diffusione e del calore di sorbimento:

$$E_p = E_D + \Delta H_S \quad (2.18)$$

E_D è sempre positivo e ΔH_S può essere positivo o negativo per gas leggeri (come H_2 , O_2 , N_2 etc.) così come per penetranti più solubili e di maggiori dimensioni (come C_3H_8 , C_4H_{10} , etc.). Come notato in precedenza, la diffusione di penetrante è un processo attivato. A temperature lontane da quelle di transizione (e.g. temperatura di transizione vetrosa, punto di fusione, etc.) la relazione di Arrhenius viene soddisfatta e con un'energia di attivazione della diffusione nota, E_D , il coefficiente di diffusione di un penetrante in un polimero può essere stimato ad ogni temperatura. Nel caso in cui E_D non venga riportato può essere stimato utilizzando correlazioni note, riportate da Barrer (1942) e Van Amerongen (1946), tra D_0 e E_D :

$$\ln D_0 = a \frac{E_D}{RT} - b \quad (2.19)$$

dove a e b sono indipendenti dal tipo di penetrante. Il parametro a è indipendente dal tipo di polimero e possiede un valore universale di 0.64; b ha un valore di 9.2 ($-\ln(10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s})$) per polimeri gommosi (i.e., polimeri al di sopra della loro T_g) e 11.5 ($-\ln(10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s})$) per polimeri vetrosi (i.e., polimeri al di sotto della loro T_g). Tale equazione viene spesso definita come relazione "linear free energy". Quando questa viene combinata con la relazione per la diffusività si ottiene:

$$D = \exp \left[-b - (1 - a) \frac{E_D}{RT} \right] \quad (2.20)$$

Conoscendo un singolo valore del coefficiente di diffusione ad una data temperatura, E_D può essere stimato da questa equazione. Parallelamente essa permette di stimare il coefficiente di diffusione ad altre temperature, a patto che queste due temperature non attraversino una transizione termica (come la transizione vetrosa) e che la morfologia del polimero non sia modificata in altro modo. Nel caso di polimeri vetrosi, tutti e tre i parametri di trasporto del gas diminuiscono con l'incremento della temperatura. Alcune eccezioni sono osservate ad alte temperature dove, a causa della bassa solubilità, sono introdotti più errori nel *fitting* della curva del *dual mode* di sorbimento.

2.2.4 Pressione

La dipendenza dei coefficienti P , \mathcal{D} e S dalla pressione del gas penetrante è molto differente a seconda che ci si trovi ad una temperatura al di sotto o al di sopra della T_g del polimero. Quando i polimeri si trovano allo stato gommoso la dipendenza dalla pressione di questi coefficienti dipende a sua volta dalla solubilità del gas nei polimeri. Per esempio se i gas penetranti sono scarsamente solubili e non plastificano significativamente il polimero il coefficiente P così come quelli \mathcal{D} e S sono indipendenti dalla pressione del gas penetrante. Questo è il caso di gas supercritici con T_c molto basse come il caso dei gas del gruppo dell'He (H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , etc.) la cui concentrazione nel polimero gommoso è all'interno del limite della legge di Henry anche ad elevate pressioni. Gas subcritici, come vapori organici, sono molto più solubili nei polimeri e, conseguentemente, il comportamento precedente si verifica solo a pressioni molto basse. Come la pressione del penetrante viene incrementata e i polimeri vengono plastificati sempre più dal gas penetrante, i coefficienti P , \mathcal{D} e S incrementano rapidamente ed in alcuni casi anche esponenzialmente con l'incremento della pressione. Per contro tali coefficienti per polimeri vetrosi sono funzioni fortemente non lineari della pressione del gas penetrante. Tale comportamento è osservato anche quando il polimero non è eccessivamente plastificato dal gas penetrante. Questo comportamento è descritto in maniera soddisfacente dal modello "*dual mode*" che lo attribuisce all'eterogeneità dei polimeri vetrosi. In accordo con questo modello P e S diminuiscono e \mathcal{D} aumenta all'aumentare della pressione del penetrante; tutti e tre questi coefficienti raggiungono valori asintotici a pressioni sufficientemente elevate. Il modello *dual-mode sorption*, inoltre, mostra che i coefficienti di permeabilità, diffusione e solubilità devono diventare indipendenti dalla pressione a pressioni sufficientemente basse. Questo tipo di comportamento è stato osservato sperimentalmente, per un certo numero di gas, in molti polimeri vetrosi. Quando la concentrazione dei gas penetranti nei polimeri vetrosi diventa sufficientemente elevata da plastificare i polimeri, i coefficienti P , \mathcal{D} e S

devieranno rispetto al comportamento del modello di *dual-mode sorption* e incrementeranno all'aumentare della pressione.

2.2.5 Concentrazione del penetrante (o pressione parziale)

L'influenza della concentrazione di un penetrante sulla solubilità, diffusività e, di conseguenza, sulla permeabilità varia in dipendenza dal sistema penetrante-polimero. Polimeri gommosi e vetrosi tipicamente mostrano una ridotta o nessuna dipendenza della solubilità, diffusività e permeabilità dalla concentrazione per gas leggeri come H_2 , N_2 , O_2 etc. consistentemente con questa affermazione la figura sottostante mostra l'assenza di qualunque relazione della pressione di H_2 con la permeabilità del PE. Gas come la CO_2 che sono più solubili rispetto a gas leggeri, tipicamente possiedono una risposta pressione-permeabilità in polimeri vetrosi che è simile a quella riportata in Figura 2.4.

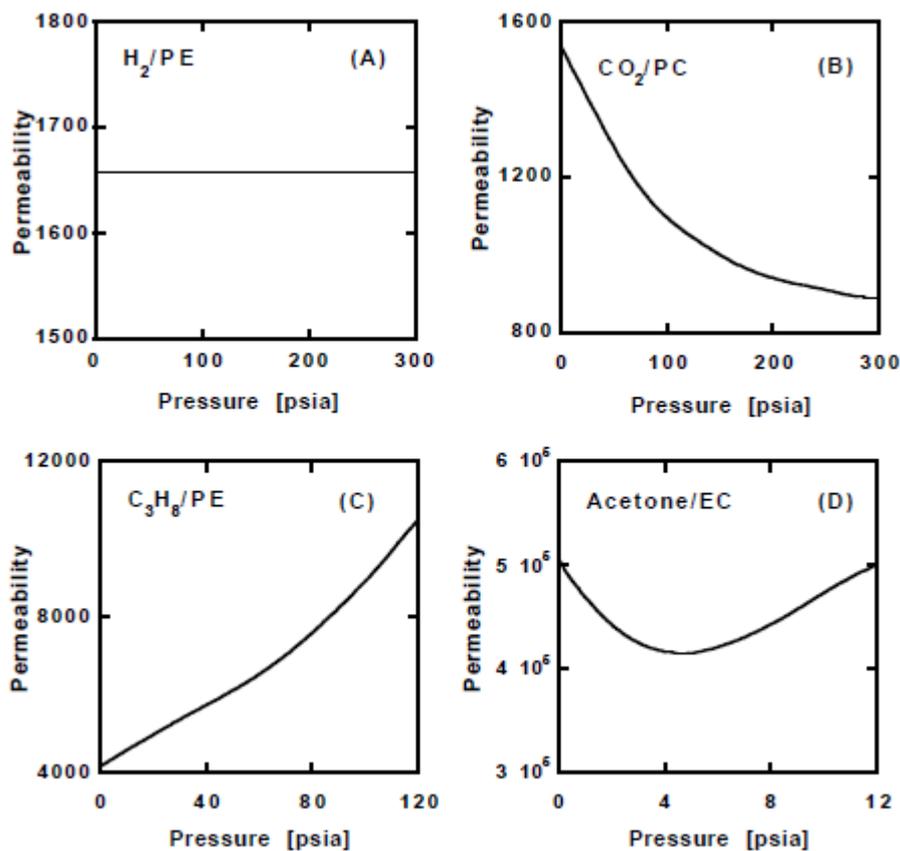


Figura 2.4 – Tipica dipendenza permeabilità-pressione in polimeri gommosi e vetrosi. (A) idrogeno in polietilene (PE) a 30°C, (B) anidride carbonica in policarbonato (PC) a 35°C, (C) propano in polietilene a 20°C, (D) acetone in etil cellulosa (EC) a 40°C. I valori di permeabilità hanno come unità di misura pari a ($cm^3 \text{ mil}/(100 \text{ in}^2 \text{ day atm})$).

La permeabilità diminuisce monotonicamente con l'incremento della pressione come predetto dal modello *dual-sorption*. L'entità della permeabilità diminuisce in funzione del quantitativo del cosiddetto volume di eccesso di non-equilibrio nel polimero, che può incrementare con l'incremento della T_g , l'affinità del penetrante per il volume di eccesso di non-equilibrio e la mobilità del penetrante nel volume di eccesso di non-equilibrio rispetto alla mobilità nel volume libero di equilibrio. La permeabilità di un polimero gommoso in un vapore organico spesso mostra il comportamento riportato in Figura 2.4c. L'incremento monotonicamente nella permeabilità è spesso dovuto all'incremento nella solubilità del penetrante con l'incremento della pressione accoppiato con incrementi nella diffusività con incremento della pressione. La risposta mostrata in Figura 2.4d è tipica per penetranti fortemente interagenti (e.g. vapori organici) in polimeri vetrosi a pressioni parziali di penetrante sufficientemente elevate. Può essere visto come una sovrapposizione dei comportamenti nelle Figure 2.4b e 2.4c. Il netto incremento nella permeabilità comincia quando il penetrante plastifica il polimero. La plastificazione avviene quando molecole di penetrante si dissolvono nella matrice del polimero a concentrazioni sufficienti da forzare la separazione di segmenti di catene, incrementando il volume libero, e di conseguenza, facilitando il moto dei segmenti di polimero. Questo aumento di mobilità, osservabile dalla depressione della T_g , determina un incremento della diffusione del penetrante e, di conseguenza, della permeabilità.

2.2.6 Umidità

L'assorbimento di acqua può incrementare, diminuire, o non avere effetti sulla permeabilità di polimeri barriera. Per esempio, incrementando l'umidità relativa dallo 0 al 50%, incrementa di un ordine di grandezza la permeabilità all'ossigeno del cellophane (cellulosa rigenerata) e, l'esposizione al 90% di umidità relativa lo rimuove dalla classe di materiali ad elevata barriera a causa di un ulteriore incremento della permeabilità di più di un ordine di grandezza. Per il *packaging* di prodotti alimentari che richiedono la protezione contro l'ingresso di ossigeno dall'ambiente esterno, il cellophane è ricoperto o laminato con barriere all'acqua come le poliolefine. Altri polimeri barriera idrofilici, con l'eccezione di alcune poliammidi amorfe, perdono le loro proprietà barriera con l'incremento dell'umidità relativa. Questo accade perché l'acqua agisce come un plastificante e incrementa il volume libero del polimero. Tuttavia, a basse o moderate umidità relative, le poliammidi amorfe e il PET mostrano proprietà leggermente migliori con l'incremento dell'umidità relativa. Questo comportamento è stato spiegato stabilendo che dal momento che le molecole di acqua non rigonfiano il polimero, ma occupano, invece, parte dei siti di volume libero del

polimero, determinano una riduzione nella permeabilità di altri gas. I copolimeri del vinilidene cloruro, i copolimeri dell'acrilonitrile e le poliolefine, per esempio, non mostrano alcun effetto dell'umidità relativa sulla permeabilità del gas.

2.3 Permeazione di gas in polimeri amorfi e semicristallini

La dipendenza del volume interstiziale dalla temperatura è essenziale nella definizione delle differenze tra stato gommoso e vetroso di un polimero amorfo. La T_g è spesso definita come il punto in cui il coefficiente di espansione termica del polimero cambia. Il polimero al di sotto della T_g è trattato come un solido ed è definito polimero vetroso mentre il polimero al di sopra della sua T_g è definito polimero gommoso e mostra proprietà simili ad un liquido viscoso.

2.3.1 Permeazione di gas in polimeri amorfi gommosi

Sorption

La solubilità di gas in polimeri amorfi gommosi è ben definita in termini della legge di Henry della solubilità. Ciò avviene quando le specifiche interazioni tra le catene di polimero e le molecole di gas sono più deboli delle interazioni polimero/polimero. Assumendo che il coefficiente di solubilità S è costante ad una data temperatura e che la fugacità e la pressione siano equivalenti, la concentrazione di equilibrio in un polimero gommoso è data da:

$$C = k_D p \quad (2.21)$$

dove p è la pressione e k_D è la costanti di dissoluzione della legge di Henry. In questo caso la costante k_D risulta uguale al coefficiente di solubilità. Il modello è valido per gas a basso peso molecolare e gas a bassa pressione. Deviazioni positive a questo modello sono state osservate a causa del rigonfiamento della matrice del polimero in presenza di determinati penetranti. Le forti interazioni sinergiche avvengono primariamente con il sorbimento di vapori e acqua. Effetti di una fase gas non ideale sono talvolta corretti sostituendo i termini di pressione del gas con le corrispondenti fugacità.

Diffusione

Il trasporto di gas attraverso materiali gommosi è descritto in termini della legge di Fick della diffusione. Il coefficiente di diffusione mostra una indipendenza dalla concentrazione ogni qualvolta la legge di Henry della solubilità può essere applicata. Dal momento che i polimeri gommosi non esibiscono una buona selettività, pochi sforzi

sono stati effettuati per studiare gli effetti della concentrazione sul trasporto di gas attraverso polimeri gommosi.

2.3.2 Permeazione di gas in polimeri amorfi vetrosi

Sorption

L'incapacità da parte della legge di Henry di descrivere l'elevata capacità di sorbimento nei polimeri amorfi vetrosi viene spiegata in termini della combinazione di due diversi modelli per il sorbimento. Il modello teorico *dual sorption* (MDS) assume che un polimero consista di una matrice continua di catene, assieme a micro-cavità congelate nella matrice. Le micro-cavità, presenti in domini sia discreti che continui, sono causate dallo stato di non equilibrio termodinamico del polimero vetroso. Il meccanismo *dual sorption* è quindi definito in termini della legge di solubilità di Henry (dissoluzione in una matrice di catene continue) e *sorption* di tipo Langmuir (*sorption* in micro-vuoti) ed è ancora il modello più accettato dalla maggior parte dei ricercatori per spiegare il fenomeno di *sorption* di gas in polimeri vetrosi. Tale modello assume l'esistenza di due tipologie di volumi libero o vacanze (o modalità) che sono sempre in equilibrio tra loro: la modalità di Henry nella matrice continua di catene e la modalità di Langmuir nelle microcavità di volume libero di eccesso. I "siti di Henry" nelle regioni di denso impaccamento sono più piccoli mentre i "siti di Langmuir", che corrispondono a difetti di impaccamento, sono più grandi e più variabili in termini di dimensioni. Questi "siti di Langmuir" nascono dalla ristretta mobilità di catena caratteristica di un materiale vetroso; alcuni di questi siti rimangono congelati all'interno del materiale. Il modello originale assumeva che il penetrante sorbito nei siti di Langmuir fosse completamente immobilizzato e non contribuiva al flusso diffusivo. Il modello attuale considera, invece, che il penetrante sorbito in entrambe le modalità sia comunque mobile. Le assunzioni di base per la modellizzazione sono che:

1. Le due modalità avvengono simultaneamente
2. Le due modalità sono sempre in equilibrio
3. I penetranti sorbiti in modalità Langmuir sono completamente immobilizzati
4. La diffusione avviene solo nella modalità dissolta
5. Il coefficiente di diffusione è indipendente dalla concentrazione

La concentrazione di gas nel polimero per una data pressione applicata, p , è descritta perciò dalla seguente relazione non lineare:

$$C = C_D + C_H = K_D + \frac{C'_H bp}{1 + bp} \quad (2.22)$$

dove:

- C = concentrazione del gas
- C_D = concentrazione del gas per normale dissoluzione
- C_H = concentrazione del gas per riempimento di cavità
- K_D = costante di dissoluzione della legge di Henry
- C'_H = costante di saturazione delle cavità
- b = costante di affinità delle cavità
- p = pressione del gas

Se si assume una condizione di equilibrio locale tra C_D e C_H allora la concentrazione totale viene espressa in termini di una concentrazione di dissoluzione (C_D) come

$$C = C_D + \frac{KC_D}{(1 + \alpha C_D)} \quad (2.23)$$

dove:

$$\alpha = \frac{b}{k_D} \quad \text{e} \quad K = \frac{C'_H b}{k_D} \quad (2.24)$$

I due parametri (b e C'_H) dell'isoterma di Langmuir sono definite concettualmente come l'affinità delle molecole di gas di essere sorbite nelle cavità (parametro b) e la concentrazione totale di queste cavità nel polimero (parametro C'_H). Il parametro di affinità è descritto come il rapporto delle costanti di velocità per l'adsorbimento e il desorbimento delle molecole di gas nel polimero. Nel caso in cui $bp \ll 1$ la solubilità del gas nei polimeri vetrosi è proporzionale alla pressione applicata del gas come definito dalla legge di Henry, mentre, per $bp \gg 1$ l'isoterma di adsorbimento devia dalla linearità per un valore costante C'_H . Un'ampia accettazione di questo modello si basa sull'eccellente accordo tra dati sperimentali e predizioni teoriche, assieme ad una semplice descrizione concettuale del processo.

Diffusione

Il comportamento a diffusione di polimeri vetrosi è stato descritto adattando la prima o seconda legge di Fick al modello di trasporto *dual*. Diversi modelli sono stati proposti per tenere in considerazione i modi di Langmuir ed Henry.

2.3.3 Permeazione di gas in polimeri semicristallini

Sorption

I polimeri semicristallini sono trattati come materiali costituiti da due fasi, la fase cristallina impermeabile e la matrice amorfa permeabile. Le prime ricerche rivelarono che la solubilità dal gas è direttamente correlata alla cristallinità del polimero. La solubilità è quindi rappresentata come:

$$S = S_A \varphi_A \quad (2.25)$$

Con S_A coefficiente di solubilità per polimeri amorfi e φ_A frazione volumetrica di polimero amorfo. Ricerche successive hanno mostrato variazioni significative del semplice modello a due fasi a causa della presenza di cristalliti a bassa densità.

Diffusione

Il processo di diffusione nei polimeri semi-cristallini è studiata in termini di distribuzione spaziale della fase cristallina impermeabile e della fase amorfa permeabile che sono collegate trasversalmente tra loro mediante delle catene. Queste causano una ridotta mobilità per le catene nella fase amorfa. Il flusso di gas attraverso un polimero semicristallino è dato dalla seguente espressione:

$$J = \frac{\alpha}{\tau} D_A \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.26)$$

dove D_A è la diffusività di un gas per un polimero completamente amorfo, a è l'area della sezione trasversale disponibile per il trasporto, τ è il fattore di tortuosità che tiene in considerazione l'impedimento delle molecole di gas dovuto alla presenza della fase cristallina. Gli effetti di legame trasversale sono tenuti in considerazione calcolando un fattore di tortuosità β che tiene conto dell'elevata energia di attivazione richiesta per la diffusione del gas in questi polimeri. Il coefficiente di diffusione può essere definito come:

$$D = \frac{D_A}{\tau \beta} \quad (2.27)$$

In questo modello un penetrante può diffondere attraverso il materiale amorfo. Quindi i cristalliti creano un percorso tortuoso per il penetrante agendo come una barriera impermeabile alla diffusione. Il fattore di immobilità del segmento di catena è dato da:

$$\beta = \exp \left[k \left(d - \frac{\sqrt{\varphi_L}}{2} \right) \right]^2 \quad (2.28)$$

dove k è indipendente dal penetrante, d è il diametro del penetrante e $\sqrt{\phi_L}/2$ è all'incirca uguale alla distanza media non occupata tra due segmenti di catena. β è uguale a 1 nei polimeri vetrosi e maggiore di 1 in quelli gommosi.

2.4 Metodi di analisi per la permeazione attraverso membrane polimeriche

Diverse sono le metodologie che possono essere impiegate per l'analisi del trasporto di massa all'interno di materiali solidi. Tra questi vi sono i cosiddetti metodi di "permeazione integrale", basati sulla misura del quantitativo di penetrante che diffonde attraverso una membrana solida all'interno di un recipiente chiuso. Questi metodi forniscono una tecnica semplice e nel contempo efficace per la determinazione dei parametri di trasporto che caratterizzano il sistema solido-penetrante.

2.4.1 Il metodo *time-lag*

Tale metodo si basa sul fatto che il processo di permeazione possa essere diviso nelle sue componenti di stato transitorio e stato stazionario. La componente transitoria o dinamica può essere rappresentata del parametro *time-lag*, ottenuto dalla differenza finita di tempo osservata tra il momento in cui il penetrante entra nella membrana e il tempo a cui la portata della specie diffondente all'interno del volume chiuso raggiunge una permeazione di stato stazionario. Tale tecnica fu originariamente concepita nel 1920 da Daynes, che modellò il trasporto di massa attraverso una membrana di gomma e ottenne una soluzione per il *time-lag* osservabile come funzione del coefficiente di diffusione. Il punto di partenza per lo sviluppo di questo metodo si basa sulla risoluzione della seconda equazione della diffusione di Fick. Nel 1855 Adolf Fick sviluppò il lavoro di Graham asserendo che la diffusione potesse essere descritta utilizzando i medesimi modelli matematici impiegati per la descrizione della legge di Fourier della conduzione del calore o la legge di Ohm della conduzione elettrica. Entrambe queste relazioni definiscono una proporzione tra la velocità di trasferimento dell'energia (calore ed elettricità, rispettivamente) e le distanza percorsa da questa energia. Il quantitativo di gas, $Q(t)$, che attraversa la membrana, nel tempo t , è dato dallo sviluppo in serie limitato impiegato per approssimare l'integrazione della seconda legge di Fick:

$$\frac{Q(t)}{lC_1} = \frac{\mathfrak{D}t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{\mathfrak{D}n^2\pi^2t}{l^2}\right) \quad (2.30)$$

dove \mathcal{D} è il coefficiente di diffusione, l lo spessore del film, C_1 è la concentrazione del penetrante, nel lato superiore del film, in equilibrio con la pressione parziale del penetrante a monte del film. Quando t tende a tempi molto lunghi, lo stato stazionario viene raggiunto e il termine esponenziale diventa trascurabile. La curva che rappresenta $Q(t)$ in funzione del tempo (Figura 2.5) è quindi una linea retta rappresentata dalla seguente relazione:

$$Q(t) = \frac{\mathcal{D}C_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6\mathcal{D}} \right) \quad (2.31)$$

L'intercetta tra questa linea e l'asse delle ascisse è pari a:

$$\theta = \frac{l^2}{6\mathcal{D}} \quad (2.32)$$

dove θ viene definito "time lag".

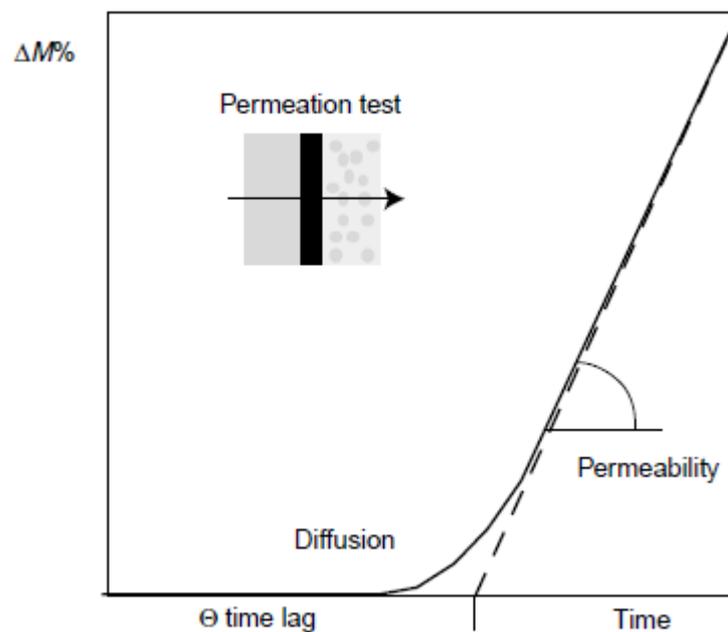


Figura 2.5 – Andamento di una curva teorica per un esperimento di permeazione al gas di una membrana polimerica

In condizioni stazionarie, utilizzando questa equazione è possibile definire il coefficiente di diffusione e procedere poi alla definizione del coefficiente di solubilità dal rapporto tra la costante di permeabilità del polimero e il coefficiente di diffusione così calcolato.

Capitolo 3

Letteratura relativa a *blend* polimerici per il miglioramento delle proprietà barriera di PET e PLA

I materiali polimerici stanno acquisendo sempre più un maggiore impatto sulla vita quotidiana degli esseri umani grazie alla loro capacità di sostituire efficacemente materiali diversi come vetro, legno o metallo. Il PET è oramai diventato il materiale più largamente utilizzato per il *packaging* plastico grazie alle sue buone proprietà di *processing*, le eccellenti proprietà meccaniche e di barriera al gas. Tuttavia la recente crisi economica e l'altalena dei prezzi relativi al costo delle materie prime di sintesi spingono sempre più la ricerca di nuovi metodi per migliorare le prestazioni di questo polimero. Il PLA, dal canto suo, è un materiale relativamente nuovo nel campo del *packaging*, ma sta acquisendo sempre più l'attenzione del mercato grazie alla sua biodegradabilità e alla possibilità di essere sintetizzato a partire da risorse rinnovabili. Tuttavia, a causa della suo elevato costo, della sua fragilità e delle scarse proprietà barriera nei confronti dei gas non risulta essere un materiale economicamente conveniente per impieghi come materiale di largo consumo. Per entrambi questi polimeri il *blending* può costituire una tecnica di interesse, in grado di soddisfare più esigenze contemporaneamente. Nonostante questo, gli studi sperimentali riguardanti l'impiego di tale tecnica per il miglioramento delle proprietà barriera di questi due poliesteri sono ancora pochi.

3.1 *Blend* a base PET

Notevoli sforzi e ricerche sono stati realizzati nel tentativo di migliorare le proprietà barriera del PET come materiale per il *packaging* attraverso, per esempio, la coestrusione di sistemi multistrato, la deposizione di strati barriera su contenitori per il *packaging* e lo sviluppo di nuovi poliesteri ad elevata barriera. Sebbene questi metodi possano migliorare le proprietà barriera del PET, esse non hanno trovato ampie applicazioni a causa di un significativo incremento del costo di investimento sulle apparecchiature, i complicati processi di produzione, un sostanziale incremento nel costo dei materiali e una diminuzione nella trasparenza o nelle proprietà meccaniche del prodotto finale. Un metodo alternativo è quello di ricorrere al *blending* mediante

l'impiego di materiali ad alta barriera. Tra questi, molto impiegato è il polietilen-2,6-naftalato, poliestere termoplastico sintetizzato per policondensazione dell'acido 2,6-naftalendicarbossilico o del dimetil-2,6-naftalendicarbossilato con glicole etilenico. Il PEN è un polimero con prestazioni superiori al PET, soprattutto in termini barriera, ma con elevati costi. Wu *et al.* (2006) sono ricorsi ad un metodo *one-step* per la realizzazione di miscele PET/PEN e successiva produzione di film bi-orientati per cercare di migliorare le proprietà barriera all'aria del PET. Essi hanno osservato come il PEN possieda una permeabilità all'aria 4-5 inferiore a quella del PET e che le proprietà del *blend* sono superiori a quelle del PET puro, con un progressivo miglioramento all'incrementare del contenuto di PEN. Il medesimo studio ha mostrato come l'effetto dell'orientazione bi-assiale possa promuovere la formazione di microstrutture di PEN molto allungate e separate tra loro, che determinano un ulteriore miglioramento delle proprietà barriera grazie al maggiore percorso che le particelle di gas devono compiere all'interno del materiale. Una seconda tipologia di *blend* a base PET largamente studiata è quella contenente piccole percentuali di una poliammide aromatica, la poli(m-xylilene) adipammide (MXD6), ottenuta mediante la policondensazione della m-xylilene diammina con acido adipico. Le poliammidi aromatiche hanno un punto di fusione simile a quello del PET, forniscono una migliore barriera rispetto alle poliammidi alifatiche e, differentemente da quest'ultime, mantengono tali buone proprietà anche in condizioni di elevata umidità. Tuttavia, l'ottenimento di una struttura con buona barriera mediante *blend* PET/PA è compromesso dall'incompatibilità tra i polimeri costituenti. Per tale motivo sono state pensate opportune strade di compatibilizzazione tra le due fasi. Una delle più utilizzate consiste nell'aggiunta di piccoli quantitativi di un ionomero che incorpora gruppi costituenti altamente polari che possono interagire con il costituente polare del *blend* (poliammide), mentre la parte di catena non ionica può essere più compatibile con il costituente meno polare. Prati *et al.* (2005) hanno studiato il miglioramento delle proprietà barriera all'ossigeno di un *blend* PET/MXD6 in rapporto di composizione ponderale pari a 90/10, confrontandolo con *blend* PET/MXD6 di corrispondente composizione, ma ottenuti mediante l'incorporazione di piccole quantità di sodio 5-sulfoisofalato all'interno della matrice di PET (all'incirca il 0.38% e 0.76% su base molare). Le prove sono state condotte a 23°C e al 43% di umidità relativa e sono state distinte in relazione al fatto che i film testati fossero o meno orientati bi-assialmente. Nel caso dei film non orientati lo studio ha evidenziato come l'aggiunta di un 10% di MXD6 sia in grado di diminuire la permeabilità del 16% rispetto al valore caratteristico del PET, mentre si è contestualmente notato come la compatibilizzazione non abbia alcun effetto su tale proprietà. Nel caso dei film orientati (rapporto di stiro 2.7×2.7) dei *blend* è stata notata una deformazione della fase secondaria che ha portato alla formazione di particelle

lamellari con elevato rapporto di forma. L'orientazione del film di PET ha promosso una diminuzione della sua permeabilità, ma ha determinato un aumento di quella della poliammide. Apparentemente questo è stato attribuito alla presenza delle interazioni a ponte idrogeno che inibiscono le modifiche conformazionali che portano ad una riduzione della permeabilità come accade nel PET. Parallelamente, la parziale rottura di queste interazioni determina un fenomeno di dedensificazione, incrementando la permeabilità ai gas. Nel caso dei *blend* la deformazione della fase secondaria è risultata più significativa per i campioni compatibilizzati, che hanno mostrato una maggiore diminuzione della permeabilità a causa della maggiore tortuosità imposta al percorso del gas. Tale studio ha perciò evidenziato come, nel caso di film orientati, la permeabilità dei blend non dipenda esclusivamente dalla composizione ma anche dalla morfologia del sistema. Hu *et al.* (2005) hanno studiato il miglioramento delle proprietà barriera all'ossigeno e all'anidride carbonica di *blend* a base PET sia con una seconda fase costituita da MXD6 che da una copoliammide a base MXD6 in cui il 12% molare di adipammide è stato sostituito da isoftalammide (MXD6-12I), ricorrendo, inoltre, al medesimo meccanismo di compatibilizzazione visto nel caso precedente e alla variazione delle condizioni di umidità relativa per le misure. Anche per questo studio sono state condotte misure differenziando i casi in cui i film non erano orientati da quelli in cui si è ricorso all'orientamento bi-assiale (rapporto di stiro 2.7×2.7). In base alle misure di permeabilità all'ossigeno condotte per i film non orientati la presenza di una fase secondaria meno permeabile del PET ha mostrato un ridotto effetto in termini di miglioramento delle proprietà barriera (massimo -20%, con il 10% di fase secondaria). L'effetto dell'orientamento ha mostrato miglioramenti più sensibili grazie alla deformazione delle particelle di fase secondaria (-70% per il blend PET/MXD6 90/10 e -70% per il blend PET/MXD6-12I 90/10). Parallelamente è stata notata una certa dipendenza della permeabilità dall'umidità relativa. I risultati migliori sono stati ottenuti al 43% mentre sia allo 0% che all'85% si è registrato un significativo peggioramento. Ciò è stato associato al fatto che i domini di poliammide non fossero completamente impermeabili in condizioni di bassa e alta umidità. Le misure di permeabilità all'anidride carbonica mostrano un andamento simile con una più netta riduzione della permeabilità per i film orientati, attribuita all'interazione della molecola polare di CO₂ con i gruppi polari della poliammide. Maio *et al.* (1996) hanno studiato le proprietà di permeabilità al gas di *blend*, a diverse composizioni, contenenti PET e un LCP termotropico costituito al 40% mol di PET e al 60% di acido p-idrossibenzoico. Essi hanno notato come anche l'introduzione di una piccola quantità di LCP all'interno della matrice di PET (2%) sia in grado di produrre una sostanziale diminuzione nella permeabilità (-30%) rispetto al PET puro. Tale effetto incrementa all'aumentare della percentuale di LCP all'interno del *blend* ma quantitativi superiori al 30% determinano

difficoltà di processo dovute al fatto che i film si indeboliscono. Anche in questo caso il miglioramento delle proprietà barriera è attribuibile al fatto che la fase secondaria sia in grado di rendere più tortuoso il percorso che il gas deve effettuare, abbassando il coefficiente di diffusione. In particolare, mediante analisi al SEM, gli autori hanno riscontrato che per basse percentuali di LCP la morfologia è costituita da domini sferoidali e da fibre di piccole dimensioni. All'aumentare di questa percentuale, invece, si assiste ad una migliore dispersione della fase secondaria che tende a formare preferenzialmente fibrille ad elevato rapporto di forma, giustificando la riduzione della permeabilità riscontrata nelle misure.

3.2 *Blend* a base PLA

Molti studi sono stati condotti per superare le scarse proprietà barriera del PLA e, con ciò, per espandere le potenziali applicazioni di questo polimero nelle applicazioni di packaging. L'attenzione di questi studi si è concentrata principalmente sullo sviluppo di nano compositi o sull'utilizzo di questo polimero come parte di strutture multistrato. Un altro modo per migliorare sia le proprietà di barriera che meccaniche del PLA è quello di ricorrere al *blending* con altri polimeri, soprattutto se ottenuti anch'essi da risorse rinnovabili. Alcuni esempi sono i *blend* con PVAc e PVOH i quali, però, presentano alcuni svantaggi in termini di diminuzione della degradazione enzimatica e la formazione di sistemi a fasi separate, rispettivamente. *Razavi et al.* (2012) hanno studiato le proprietà barriera all'ossigeno di film realizzati con *blend* di PLA e polivinil acetato-co-vinil alcool P(VAc-co-VA) al 5, 10 e 15% ponderale di alcool vinilico. I *blend* sono stati realizzati in rapporto di composizione di 95/5, 90/10 e 85/15. Gli esiti dello studio hanno mostrato come per i *blend* contenenti il 5% di copolimero si ottenga una diminuzione della permeabilità del 22, 35 e del 39%, rispetto al PLA puro. La riduzione di permeabilità dei *blend* aumenta con l'incremento del contenuto del copolimero dal 10 al 15%. La giustificazione di questi risultati è stata associata al fatto che le unità di alcool vinilico contengono gruppi pendenti i quali riescono a dare forti interazioni energetiche tra le catene di polimero e i legami a idrogeno, un efficiente impaccamento delle catene, un basso volume libero e, di conseguenza, una minore permeabilità. Sebbene dotato di scarse proprietà barriera, il PLA è stato anche utilizzato all'interno di *blend* con polimeri contraddisti da una maggiore permeabilità. Per esempio *Suyatma et al.* (2004) hanno realizzato *blend* in chitosano/PLA in rapporto di composizione 90/10, 80/20, 70/30 e ne hanno misurato la permeabilità al vapore acqueo confrontando i relativi dati con quelli dei polimeri puri. Il chitosano è un polimero naturale, biodegradabile, ottenuto dalla deacetilazione della chitina, che è il secondo più abbondante biopolimero in natura dopo la cellulosa. Lo studio mostra come l'aggiunta

di PLA promuova la diminuzione della permeabilità al vapore acqueo del chitosano con un miglioramento più marcato nel caso al 10% rispetto a quelli al 20 e 30% a causa della scarsa miscibilità del PLA con il chitosano.

Capitolo 4

Materie prime impiegate

4.1 Polietilen tereftalato (PET)

Il polietilen tereftalato (PET) è un polimero termoplastico aromatico appartenente alla famiglia dei poliesteri, contraddistinto da buone proprietà barriera nei confronti dei gas ed ampiamente utilizzato per la produzione di fibre sintetiche, manufatti termoformati e per la realizzazione di contenitori per bevande ed alimenti. Il PET è stato sintetizzato per la prima volta in Inghilterra da J. Rex Whinfield e James T. Dickson della *Calico Printers Association* durante uno studio sull'acido tereftalico iniziato nel 1940. Film a base PET sono stati disponibili a partire dagli anni 50' del secolo scorso e l'utilizzo di tale polimero si è esteso rapidamente a partire dalla sua introduzione, nel 1973, come materiale per la produzione di bottiglie per bibite analcoliche. Il grande successo commerciale del PET deriva da una diretta combinazione di bassi costi di produzione ed un eccellente bilancio di proprietà che includono la facilità di *processing* allo stato fuso, l'elevata resistenza meccanica, l'elevata barriera nei confronti dei gas, la trasparenza ottica, l'abilità di cristallizzare per stiro, la resistenza termica, la buona resistenza al *creep*, la tingibilità e la riciclabilità del materiale.

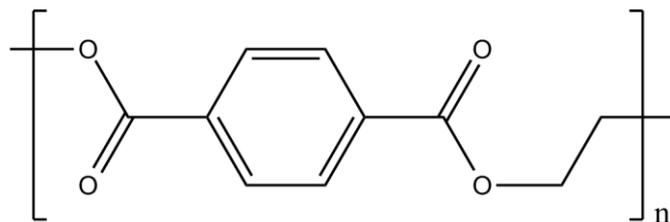


Figura 4.1 – Unità ripetitiva delle struttura del PET

Le materie prime di partenza necessarie alla sua sintesi sono p-xylene ed etilene. In una prima fase il p-xylene può essere convertito a dimetil tereftalato (DMT) o acido tereftalico (TA), mentre l'etilene viene a sua volta convertito a glicole etilenico (EG). A partire da questi composti, il monomero di partenza, il bis-β-idrossitereftalato, può essere sintetizzato secondo due diversi processi di policondensazione: o mediante una reazione di esterificazione diretta tra TA ed EG, che porta alla liberazione di acqua come sottoprodotto, o una reazione di transesterificazione tra DMT e EG che libera metanolo.

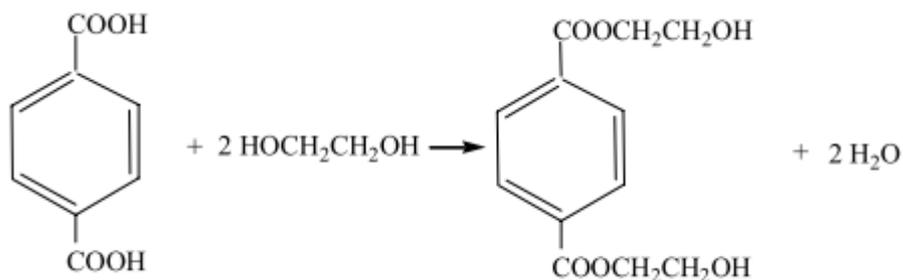


Figura 4.2 – Produzione di bis- β -idrossitereftalato a partire dal glicole etilenico e acido tereftalico

A causa della difficoltà nella purificazione del TA per molti anni gli impianti per la sintesi del PET si basavano sul processo con DMT, il quale, dal canto suo, garantiva una maggiore reattività nei confronti dell'EG e la possibilità di condurre la reazione di condensazione a temperature inferiori. Tuttavia la quasi totalità degli impianti moderni sfrutta il metodo a base TA grazie all'incremento della disponibilità di TA purificato derivante dai nuovi progressi ottenuti in tale processo.

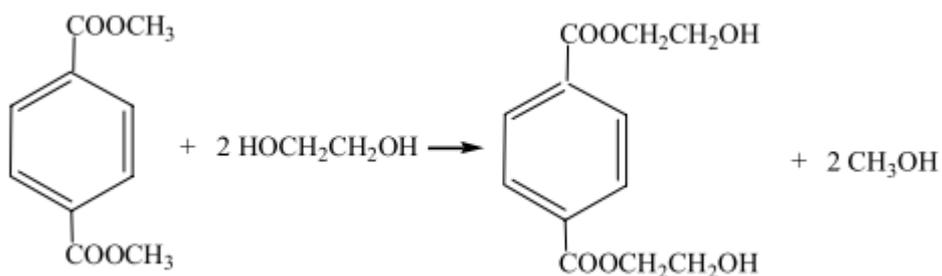


Figura 4.3 - Produzione di bis- β -idrossitereftalato a partire dal glicole etilenico e dimetil tereftalato

I catalizzatori utilizzati per la policondensazione allo stato fuso del PET includono acetati di antimonio (Sb), zinco (Zn) o piombo (Pb), ossidi di Sb, germanio (Ge), o Pb, Ti(OR)₄ e composti organo-stannici.

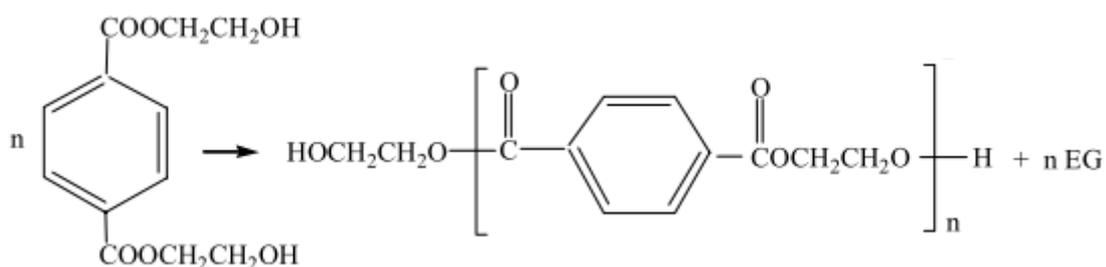


Figura 4.4 – Sintesi di PET mediante policondensazione del bis- β -idrossitereftalato

Con il solo processo di policondensazione è difficile ottenere un PET con un peso molecolare medio numerico superiore a 20,000 g/mole (viscosità intrinseca, IV ~ 0.6

dL/g) a causa della relativamente alta viscosità del fuso che riduce le velocità del *mass transfer* per la rimozione dell'EG e dell'acqua, della degradazione che accompagna le più elevate temperature richieste per ridurre la viscosità e i lunghi tempi di residenza richiesti per ottenere tale elevato peso molecolare. Il PET prodotto per polimerizzazione allo stato fuso è direttamente utilizzato principalmente come materiale tessile per indumenti, applicazione che non richiede elevati pesi molecolari. Applicazioni specifiche quali bottiglie e fibre industriali richiedono pesi molecolari più elevati, normalmente raggiungibili mediante una fase di post-polimerizzazione allo stato fuso (*Solid State Polymerization, SSP*) riscaldando il materiale essiccato ad una temperatura compresa tra quella di transizione vetrosa e quella di fusione. Risulta quindi evidente che in base agli specifici utilizzi finali, si possono scegliere differenti livelli di peso molecolare di PET. A livello industriale, generalmente, il peso molecolare del PET viene analizzato in termini di viscosità intrinseca (IV) sfruttando una specifica relazione che lega queste due quantità e che dipende da condizioni di misura quali temperatura e tipologia di solvente impiegato.

Tabella 4.1 – Utilizzi del PET in funzione della viscosità intrinseca

<i>Utilizzi</i>	<i>IV [dl/g]</i>
Fibre Tessili	0.55-0.65
Film & Nastri	0.65-0.75
Fibre industriali	1.00
Bottiglie	0.70-1.00

Tabella 4.2 – Principali proprietà fisico-chimiche del PET (fonte: *Polymer Data Handbook, Mark J.E.*)

<i>Proprietà</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
Peso molecolare medio	g/mol	30,000-80,000
Temperatura di transizione vetrosa	K	342-388
Temperatura di fusione	K	538
Calore di fusione	kJ/mol	24.1
Sforzo a rottura (trazione)	MPa	50
Modulo elastico di Young (trazione)	MPa	1700
Assorbimento di acqua (dopo 24h)	%	0.5
Indice di rifrazione	-	1.57-1.58

In realtà il PET commerciale maggiormente utilizzato per la produzione di contenitori per bevande viene sintetizzato sottoforma di copolimeri, ovvero materiali costituiti da lunghe catene di PET puro alternate da monomeri bifunzionali diversi dal TA e dal EG.

Normalmente i comonomeri sono presenti in piccole quantità, allo scopo di migliorare la processabilità del polimero oppure al fine di incrementare le prestazioni dei contenitori. Quelli più utilizzati sono l'acido isoftalico (IPA) al posto del TA e il cicloesan-dimetanolo in sostituzione del EG. Per quanto concerne le proprietà specifiche del PET è importante sottolineare come queste siano profondamente legate alla particolare struttura chimica che contraddistingue questo polimero. La presenza di anelli aromatici all'interno delle sue unità ripetitive gli conferisce una notevole rigidità e forza, specialmente quando le catene di polimero vengono allineate l'una con l'altra in una disposizione ordinata mediante un processo di stiro. Sebbene il PET sia un materiale semicristallino e possa cristallizzare fino a livelli significativi, esso possiede un limitato intervallo di temperatura lungo il quale la sua cristallizzazione può avvenire. Inoltre il prodotto finale può essere reso cristallino o meno in funzione della velocità di raffreddamento, spaziando in un intervallo di cristallinità che varia dallo 0 al 50%. La velocità di cristallizzazione è poi funzione anche del peso molecolare del materiale, più alto è e più bassa è la velocità di cristallizzazione del prodotto finale. Il PET impiegato per bottiglie e film è in gran parte amorfo, con cristalliti di piccole dimensioni ed un'eccellente trasparenza. Maggiormente cristallino è il PET e meno soggetto risulta a deformazioni sotto stress, specialmente ad elevate temperature, rispetto alla sua controparte amorfa, risultando più fragile a basse temperature. I principali vantaggi del PET per la realizzazione di contenitori per bibite riguardano la possibilità di ottenere manufatti omogenei e trasparenti, il soddisfacimento dei regolamenti internazionali circa il contatto con il cibo, la buona resistenza chimica, l'elevata resistenza all'impatto e alla trazione, le buone proprietà barriera all'anidride carbonica e al vapore acqueo che assicurano una buona *shelf life* ai prodotti imbottigliati. Il PET come tale non può, tuttavia, essere utilizzato per tutti gli alimenti o le bevande a causa della sua parziale permeabilità all'ossigeno atmosferico a cui molti prodotti sono sensibili. Inoltre vi possono essere problemi legati alla sensibilità ai raggi UV: per ovviare a questo inconveniente si utilizzano spesso pigmenti colorati o additivi, che aggiunti al PET in fase di plastificazione restano uniformemente distribuiti nella parete della bottiglia e assorbono le radiazioni che altrimenti danneggerebbero la bevanda.

4.2 Acido polilattico (PLA)

L'acido polilattico (PLA) è un poliesteri 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 sia come

sostituito di tradizionali termoplastiche nell'ambito dell'industria del *packaging*, sia come materiale biocompatibile/bioassorbibile nel campo medico.

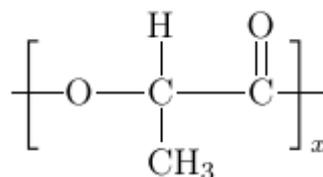


Figura 4.5 – Unità ripetitiva della struttura dell'acido polilattico

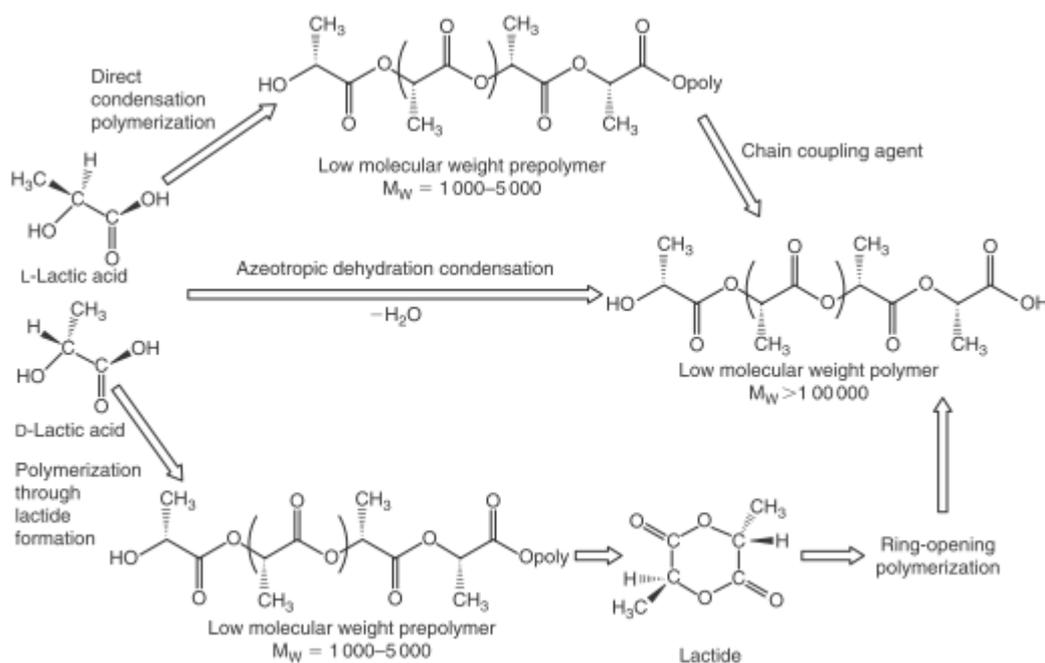


Figura 4.6 – Metodi di sintesi per ottenere PLA ad elevato peso molecolare

La materia prima per la sintesi di acido lattico 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 un PLA costituito dall'isomero L(+) che permette di ottenere un polimero cristallino, mentre per via chimica si ottiene solo la forma racemica⁵ 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

⁵ La racemizzazione in chimica organica consiste nella trasformazione di un composto organico otticamente attivo nella forma otticamente inattiva (racemo). Il composto racemico è una miscela di uguali quantità dei due antipodi ottici di uno stesso composto. Poiché essi presentano uguale potere rotatorio specifico, ma di segno contrario, la miscela risulta otticamente inattiva.

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

- (i) 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,
- (ii) 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%;

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 sintesi di acido lattico in PLA ad elevato peso molecolare può seguire diversi processi di polimerizzazione (Figura 4.6). Un primo processo consiste nella reazione di polimerizzazione di apertura dell'anello del lattide, 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 aggiuntive 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 un 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 T_g di 55°C e una T_m 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 basata 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. 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).

Tabella 4.3 - *Principali proprietà fisico-chimiche del PLA*

<i>Proprietà</i>	<i>Unità di misura</i>	<i>Valore</i>
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

Dal momento che il PLA trova molte applicazioni nel settore del *packaging*, le sue proprietà barriera sono state studiate a fondo. Sebbene tale materiale possieda buone proprietà barriera nei confronti di molecole di grandi dimensioni, aspetto importante per conservare l'aroma e il sapore dei prodotti alimentari, esso non possiede simili performance con molecole gassose di dimensioni inferiori. Il PLA può essere infatti classificato come un polimero a media barriera relativamente all'ossigeno e come a ridotta barriera nei confronti del vapore acqueo. La permeabilità all'ossigeno del PLA è maggiore di quella del PET, PEN, PVOH ed EVOH, ma inferiore a quella del PP, PE e PS a parità di condizioni di misura. Processi di ricottura del PLA ad elevate Tc determina migliori proprietà di barriera all'ossigeno rispetto al PET amorfo. Tuttavia, i valori di permeabilità all'ossigeno del PLA sono ancora inferiori a quelli caratteristici del PET quando entrambi i polimeri possiedono un valore comparabile di cristallinità.

Tabella 4.4 – Valori di permeabilità per materiali comunemente utilizzati nel packaging

<i>Polimero</i>	<i>Permeabilità all'ossigeno⁶</i> [cm ³ mm/(m ² day atm)]	<i>Permeabilità al vapore acqueo⁷</i> [g mm/(m ² day atm)]
PET	1-5	0.5-2
PP	50-100	0.2-0.4
PE	50-200	0.5-2
PS	100-150	1-4
PEN	0.5	0.7
PA	0.1-1	0.5-10
PVOH	0.02	30
EVOH	0.001-0.01	1-3
PLA	3.5-15	1.6-3.6

Questo motivo ha spinto ad una continua ricerca di metodi in grado di migliorare le sue proprietà barriera, sia mediante la realizzazione di film multistrato che mediante l'applicazione di trattamenti superficiali. Per quanto riguarda le proprietà barriera del PLA in relazione alla sua struttura *Driedskens et al.* (2009) hanno analizzato la permeabilità di tale polimero all'ossigeno scindendolo nelle due componenti, termodinamica (diffusività del gas) e cinetica (solubilità del gas). Essi hanno notato un comportamento insolito dal momento che, sebbene la cristallinità determini una diminuzione della permeabilità all'ossigeno, essa non avviene in proporzione lineare con la diminuzione di volume amorfo. E' stato dimostrato come, nella prima fase del processo di cristallizzazione, la diffusività sia dipendente dal numero e dalla dimensione dei cristalli mentre successivamente, al termine della crescita di tali cristalli, la diffusività risulta influenzata principalmente dal miglioramento della struttura cristallina durante la cristallizzazione secondaria. Parallelamente è stato notato come all'incrementare della cristallinità vi sia parallelamente un inaspettato aumento del livello della solubilità, spiegato per mezzo della presenza di una fase amorfa rigida a bassa densità causata dal trattamento termico dei campioni realizzato per promuovere la cristallinità.

4.3 Etilen-co-vinil alcool (EVOH)

L'etilen-co-vinil alcool (EVOH) è un copolimero termoplastico che possiede una notevole utilità commerciale nell'industria del packaging alimentare, così come nell'industria biomedica e farmaceutica, grazie alle sue eccellenti proprietà barriera nei

⁶ Misure condotte a 23°C ed al 50% di umidità relativa

⁷ Misure condotte a 23°C ed all'85% di umidità relativa

confronti di gas, idrocarburi e solventi organici. Si tratta di un copolimero casuale ottenuto dalla polimerizzazione per via radicalica di etilene e alcool vinilico. Tuttavia, poiché quest'ultimo monomero esiste principalmente nella sua forma tautomerica, l'acetaldeide, il copolimero viene in realtà prodotto mediante una reazione di sintesi tra etilene e vinil acetato per ottenere etilen vinil acetato (EVA). In una seconda fase questo copolimero, in presenza di catalizzatore, viene successivamente idrolizzato per dare EVOH.

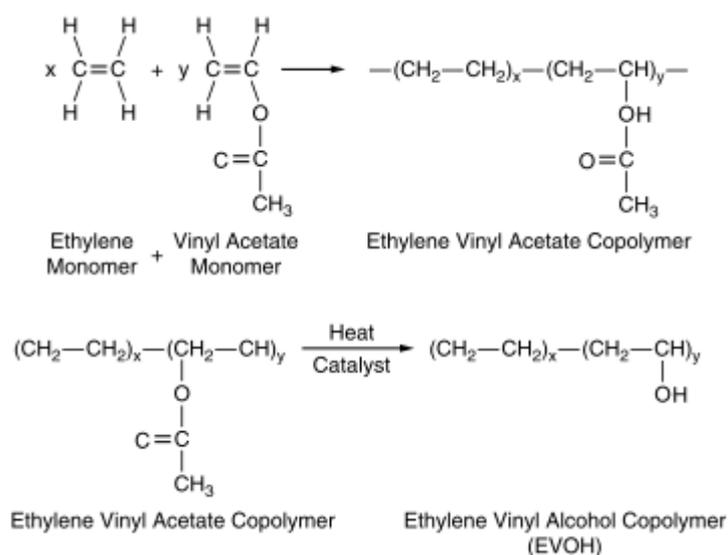


Figura 4.7 – Fasi di sintesi dell'EVOH

L'EVA può essere prodotto mediante processi di polimerizzazione in soluzione, in sospensione, in massa ed emulsione. Per la produzione del copolimero EVOH, il precursore EVA è generalmente ottenuto mediante polimerizzazione in soluzione al fine di ottenere un migliore controllo della composizione del copolimero, della causalità della distribuzione dei monomeri, della ramificazione e del grado di polimerizzazione del prodotto. E' noto che un polimero per poter cristallizzare deve possedere un certo grado di regolarità chimica, geometrica e spaziale. I copolimeri naturalmente sono noti per mancare della necessaria regolarità chimica lungo la catena. Inoltre, la regolarità geometrica in questi copolimeri prodotti mediante polimerizzazione radicalica si verifica raramente. Le catene di EVOH sono note per essere atattiche, possedendo configurazioni spaziali disordinate. Studi di diffrazione ai raggi X hanno dimostrato che le unità di alcool vinilico e di etilene nell'EVOH sono distribuite casualmente lungo il polimero in una configurazione planare a zig-zag. Nonostante la mancanza di stereoregolarità, è stato verificato che i copolimeri EVOH possono cristallizzare a tutte le composizioni del copolimero. Questo è stato attribuito al fatto che la dimensione dei gruppi idrossilici sulle catene polimeriche è piccola a sufficienza, relativamente allo

spazio disponibile nella struttura cristallina, affinché la simmetria del polimero non sia significativamente influenzata (Mokwena e Tang, 2012).

Tabella 4.5 – Principali proprietà fisico-chimiche dell'EVOH in funzione della percentuale di unità etilenica (fonte: *Polymer Data Handbook*, Mark J.E.)

Proprietà	Unità di misura	Contenuto di unità etilenica [% mol]		
		32	38	44
Densità	g/cm ³	1.19	1.17	1.14
Calore di fusione	J/g	81.9	81.1	79.8
Temp. di transizione vetrosa	K	342	335	328
Temperatura di fusione	K	454	448	437
Modulo elastico (trazione)	MPa	2,648	2,352	2,062
Sforzo a rottura (trazione)	MPa	71.6	46.1	51.0
Allungamento a rottura	%	230	280	380

In termini di proprietà fisico-chimiche tale materiale possiede il vantaggio di costituire un'eccellente barriera nei confronti di gas e aromi, possedere un'elevata resistenza termica e un'elevata cinetica di cristallizzazione, assieme ad ottime proprietà meccaniche e caratteristiche ottiche. I gruppi idrossilici presenti nell'EVOH sono responsabili per l'elevata energia coesiva (*Cohesive Energy Density*, CED) che contraddistingue le macromolecole. Questo comporta una diminuzione del volume libero a disposizione per lo spostamento delle molecole e determina, quindi, delle ottime proprietà barriera. Tuttavia, la natura idrofilica dell'EVOH, causa una significativa diminuzione nelle sue proprietà barriera quando tale materiale viene esposto ad ambienti caratterizzati da elevati valori di umidità relativa (RH). Questo aspetto ha limitato l'impiego pratico dell'EVOH all'interno di film multistrato, proteggendolo tra strati di film polimerici idrofobici, come polipropilene (PP) o polietilene (PE). L'incremento nella permeabilità ai gas, in particolare nei confronti dell'ossigeno, in condizioni di elevata umidità relativa è attribuito all'effetto di plasticizzazione indotta dall'acqua che viene assorbita dal polimero per effetto dell'affinità con la sua struttura chimica, schermando le interazioni a ponte idrogeno tra le catene del polimero e aumentando il volume libero all'interno del polimero. Alcuni studi sperimentali hanno mostrato, per esempio, come la permeabilità in ossigeno dell'EVOH vari in maniera esponenziale in funzione di tale e fattore e sia in grado di aumentare di circa due ordini di grandezza incrementando l'umidità relativa da 0 a 94%.

Tabella 4.6 – Proprietà barriera dell'EVOH in funzione delle diverse percentuali di contenuto di etilene

EVOH (%mol di etilene)	Permeabilità ai gas ⁸				Vapor acqueo ⁹
	O ₂	CO ₂	N ₂	He	
27	0.01	0.04	-	7.7	6.8
32	0.02	0.05	0.002	15.5	3.8
38	0.03	0.10	0.003	25.5	2.1
44	0.07	0.20	0.005	40.0	1.4
48	0.11	0.32	0.007	52.0	1.4

Tabella 4.7 – Temperature di transizione vetrosa (T_g) in funzione dell'umidità relativa dei campioni di EVOH a diversi contenuti di componente etilenica (% mol) misurate mediante DSC (heating rate: 10°C/min)

Campione	T _g [°C]					
	0%	45%	65%	72%	88%	100%
EVOH 32% mol	60	38	37	16	-	3
EVOH 38% mol	58	40	37	38	18	6
EVOH 44% mol	55	38	36	37	-	8

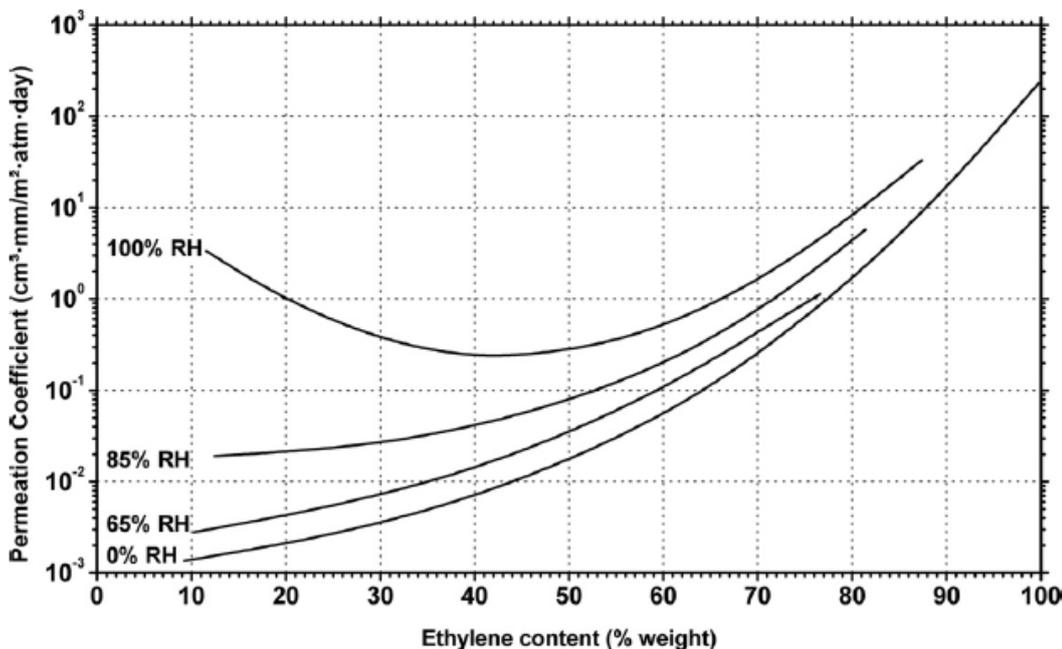


Figura 4.8 – Andamento del coefficiente di permeazione all'ossigeno dell'EVOH in funzione del contenuto di etilene in peso e della percentuale di umidità relativa (RH) a 20°C

⁸ in [cm·mil/(100in²·24h·atm)] a 20°C ed al 65% di umidità relativa

⁹ in [g·mil/(100in²·24h·atm)] a 40°C ed al 90% di umidità relativa

Un secondo fattore che influisce sulla permeabilità di tale materiale è il contenuto di componente etilenica. L'aumento di tale componente, infatti, abbassa la T_g e la T_m , migliora la stabilità termica del materiale, lo rende meno sensibile all'azione dell'umidità e ne impedisce la dissoluzione in acqua, ma tende a determinare un comportamento alla permeazione più simile a quello del PE. L'impiego di questo materiale per specifici scopi barriera richiede, perciò, una corretta valutazione del contenuto di componente etilenica al fine di bilanciare esigenze di *processing* con esigenze di resistenza alla permeazione di specie gassose. Nello specifico un EVOH con un contenuto di etilene al di sotto del 20% è troppo igroscopico e quindi perde le sue caratteristiche di applicabilità pratica, mentre un EVOH con un contenuto pari o superiore al 50% di etilene non è in grado di fornire un'elevata barriera nei confronti dei gas. Queste motivazioni hanno portato a considerare che tale materiale possa soddisfare entrambe le necessità qualora il suo contenuto di etilene vari tra un 25% ed un 45% su base molare. In aggiunta ad una bassa resistenza all'umidità, i copolimeri EVOH non possiedono una buona compatibilità (adesione e miscibilità) con altri polimeri sia di tipo polare che non polare. La mancanza di buona compatibilità viene ritenuta una conseguenza del fatto che i copolimeri EVOH sono fortemente auto-interagenti, mentre le interazioni dei gruppi idrossilici dell'EVOH con, per esempio, i gruppi carbossilici di polimeri complementari sono comparativamente deboli. Per tale motivo, sebbene si possa pensare che l'EVOH sia in grado di formare *blend* miscibili con esteri, acrilati, metacrilati, piridine, eteri etc., sono solamente pochi gli esempi di *blend* completamente miscibili riportati in letteratura.

4.4 G-Polymer

Il *G-Polymer* è un polimero di nuova concezione e commercializzato solo recentemente. Si tratta di un polimero biodegradabile, compostabile e idrosolubile a base di alcool vinilico. In base ai dati ricevuti dal produttore, si tratta più specificatamente di un polivinil alcool altamente amorfo, pensato per applicazioni che richiedono materiali contraddistinti da un elevato potere barriera nei confronti dei gas. La sua particolarità è quella di combinare caratteristiche che non sono normalmente in possesso di un tradizionale PVOH. Possiede, infatti, un basso punto di fusione che ne permette l'ampliamento dell'intervallo di processabilità, un'ottima trasparenza ed un'elevata forza di interazione secondaria derivante dalle interazioni a ponte idrogeno dovute alla presenza di gruppi -OH lungo la catena del polimero. Come un tradizionale PVOH, il *G-Polymer* è un polimero che mostra buone proprietà di barriera nei confronti dei gas in condizioni di bassa/nulla umidità relativa. Questo aspetto legato, poi, alla sua

idrosolubilità hanno permesso un suo impiego pratico esclusivamente a sistemi multistrato, in analogia con quanto già discusso relativamente all'EVOH.

Capitolo 5

Processing e tecniche di caratterizzazione

5.1 Processing dei polimeri

5.1.1 Estrusione

L'estrusione è la più importante tecnica di *processing* dei polimeri, sia a livello industriale che di laboratorio. Essa viene realizzata alimentando da una tramoggia dei *pellets* di polimero direttamente lungo il profilo di una o, a seconda del tipo di estrusore, due viti di acciaio, in rotazione all'interno di una camera cilindrica. Grazie alla possibilità di impostare un profilo di temperatura della vite e grazie al fatto che la camera rimane fissa mentre le viti ruota, si generano l'attrito, la pressione e il calore necessari a fondere il materiale e favorire il suo mescolamento omogeneo. La camera e il profilo della vite sono realizzati in modo da garantire un flusso distribuito in corrispondenza dello stampo di uscita. Quest'ultimo è un elemento metallico dotato di un'apertura realizzata in modo tale che la plastica estrusa, fuoriuscendo dalla testa dell'estrusore, formi uno spaghetto con una sezione trasversale che ne ricalchi la forma. Il prodotto ottenuto dallo stampo di uscita viene, poi, solidificato rapidamente. In base alla tipologia del prodotto finale, questa soluzione può essere ottenuta tramite immersione in acqua, raffreddamento ad aria o contatto con rulli di raffreddamento. Una volta solidificato il materiale può essere filato o tagliato in pezzi di lunghezza definita in base alla tipologia di utilizzo finale. Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la vite, che assolve contemporaneamente più funzioni. In relazione al profilo che la contraddistingue, essa può essere, in genere, suddivisa in tre distinte zone: sezione di alimentazione, sezione di compressione e sezione di laminazione.

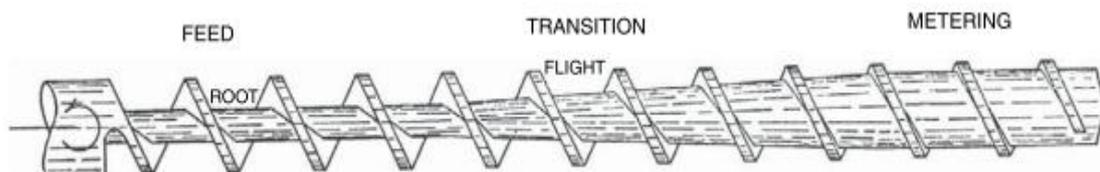


Figura 5.1 – Zone funzionali in cui può essere suddivisa la vite di un estrusore

Nella sezione di alimentazione il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione e fusione: in questo settore grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale plastico giunge gradualmente a fusione. Una volta completamente fuso, il polimero viene trasportato e lavorato attraverso la zona di laminazione o di trasporto fluido. Quest'ultimo settore è di fondamentale importanza per ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero. Al fine di conseguire buoni esiti nella miscelazione di componenti diversi è necessario modulare opportunamente la filettatura della vite in base ai materiali utilizzati, introducendo sezioni con profili di tipo diverso, in grado di essere più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni. Una geometria della vite che favorisce la miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio è quella sinistrorsa: il polimero fuso tende ad essere rimandato a monte del settore considerato (controcorrente), mentre il suo flusso netto verso la filiera avviene attraverso la luce presente tra cilindro e filetto della vite.

5.1.1.1 L'estrusore bivate co-rotante intermeshing

Per lo scopo previsto dal presente lavoro di tesi, il tipo di estrusore più adatto è il bivate co-rotante *intermeshing*, il più impiegato industrialmente fra gli estrusori bivate, assieme al contro-rotante *intermeshing*. In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso ad otto attorno alle viti stesse permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro, rendendo efficiente il riscaldamento per via termica. In sistemi a vite contro-rotante, invece, il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto, sopra e sotto, tra le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo la vite per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico agenti sul materiale molto elevati, ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto complessivo dello sforzo di taglio è pertanto inferiore agli estrusori bivate contro-rotanti e simile ai monovite: buona parte del materiale non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportato alla fine dell'estrusore. Un'ulteriore differenza tra estrusore bivate co-rotante e contro-rotante risiede nel tempo di residenza del polimero all'interno del sistema: il co-rotante è caratterizzato da una certa distribuzione di questo tempo di residenza, con code più lunghe e altre più corte. Questo allo stesso tempo è un bene in quanto si raggiunge un'ottima miscelazione (caratteristica adatta per la realizzazione di *blend*), ma è anche negativa se il polimero è termolabile e quindi degrada, poiché il fenomeno viene facilitato dalla presenza di elevati sforzi di taglio. Esistono diverse tipologie di estrusori, ognuna delle quali si differenzia per numero, senso di rotazione e geometria delle viti.

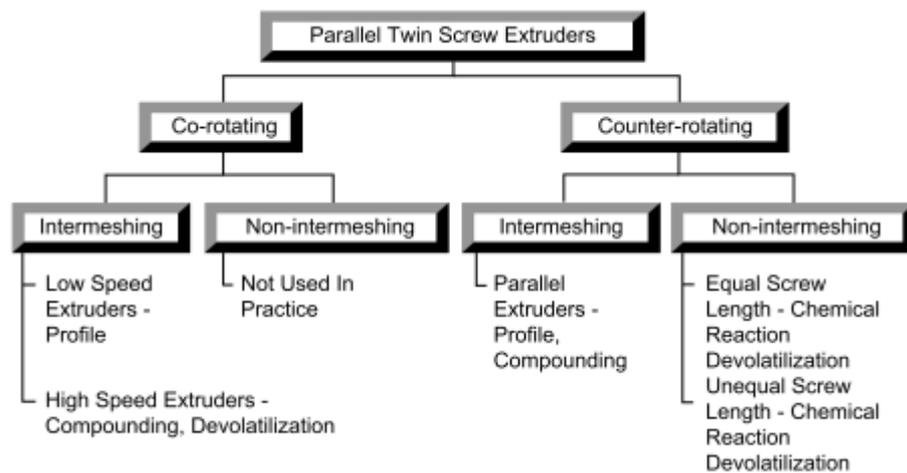


Figura 5.2 – Classificazione delle diverse tipologie di estrusori per la lavorazione dei polimeri

Le viti si differenziano tra loro in base alla geometria del loro profilo sia trasversale che longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti di una vite sono rappresentati graficamente di seguito.

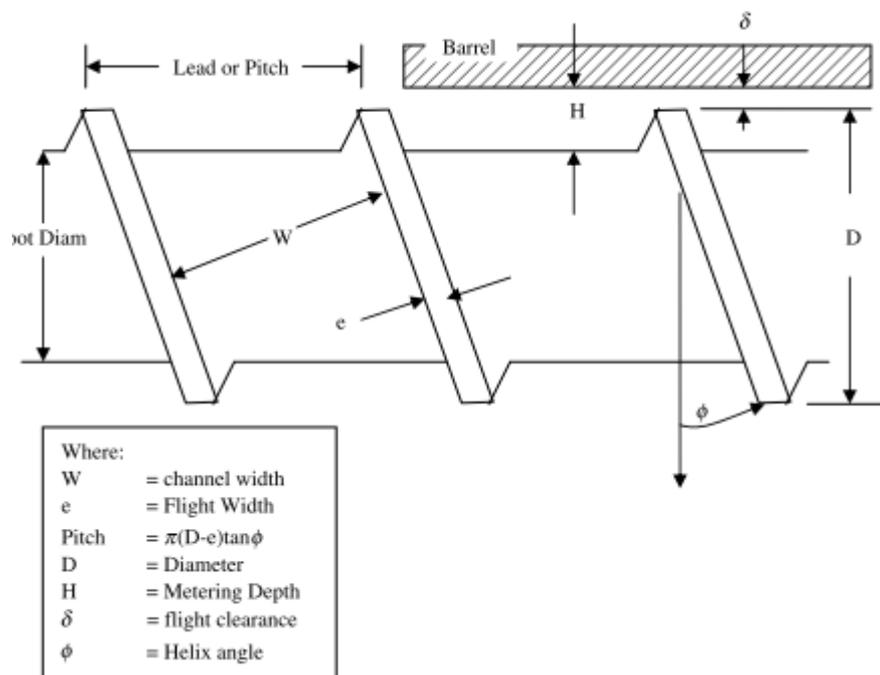


Figura 5.3 – Parametri caratteristici della vite di un estrusore

Un parametro assai importante che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri (L/D), ovvero il rapporto tra la lunghezza totale della vite L, e il suo diametro esterno D_1 ; questo parametro è una misura indicativa della capacità di lavorare e miscelare il materiale, inoltre fornisce anche informazioni sull'energia necessaria per la rotazione della vite (amperaggio): alti valori del rapporto indicano normalmente buone

caratteristiche di miscelazione e buone capacità di fusione, spesso però associate ad alti valori di energia assorbita dalla macchina.



Figura 5.4 – Estrusore bivate co-rotante intermeshing Collin

Altro fattore importante in un sistema di estrusione è il rapporto di compressione H_D/H_M fra la profondità del canale della zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di laminazione o trasporto fluido.

5.2 Stampaggio a compressione

Lo stampaggio a compressione viene realizzato mediante una macchina costituita da due piastre metalliche riscaldate, di cui una fissa e l'altra mobile, controllate mediante un sistema pneumatico. Normalmente le piastre possono essere raffreddate mediante acqua e/o da un sistema di raffreddamento. La temperatura e la pressione (ed eventualmente anche il raffreddamento) sono impostate per mezzo di un pannello di controllo. Le apparecchiature più recenti sono equipaggiate con pannelli elettronici che permettono di realizzare programmi a più cicli, definendo i tempi specifici di ogni fase. Al fine di ottenere campioni con una forma predefinita si ricorre all'impiego di una piastra metallica opportunamente sagomata e riempita di *pellets* di polimero, posizionata tra le piastre metalliche dell'apparecchiatura. Solitamente vengono impiegati due fogli di politetrafluoroetilene per coprire le estremità della piastra

sagomata, al fine di evitare l'adesione con le piastre del macchinario a causa della pressione che viene applicata.



Figura 5.5 – Pressa a compressione Collin

5.3 Stampaggio a iniezione

L'apparecchiatura necessaria per lo stampaggio a iniezione consiste di due elementi principali: l'unità di iniezione, simile ad un estrusore, e l'unità di bloccaggio. L'elemento centrale della tecnica è lo stampo, costituito da una cavità di geometria definita, ricavata da un blocco metallico, entro cui il materiale plastico viene iniettato allo stato fuso e successivamente raffreddato per ottenere il campione con la geometria desiderata. Il ciclo completo di stampaggio a iniezione consta di diverse fasi:

1. Inizio della plastificazione: la vite, riscaldata secondo un certo profilo di temperatura, ruota e richiama materiale da una tramoggia di alimentazione trasportando il fuso attraverso la camera fino alla zona di fronte alla punta della vite stessa,
2. Fine della plastificazione: la rotazione della vite viene bloccata. In questo momento nella camera è presente materiale in quantità sufficiente per realizzare lo stampo,
3. Chiusura dello stampo: l'unità di bloccaggio si muove in avanti fino a che le metà dello stampo non vengono a stretto contatto,
4. Inizio dell'iniezione: la vite si muove avanti assialmente senza rotazione e trasporta il fuso all'interno della cavità,

5. Fine dell'iniezione e raffreddamento dello stampo: lo stampo viene riempito volumetricamente con del fuso caldo. Come la parte fusa nello stampo si raffredda dalla temperatura di fusione altro fuso viene inviato nella cavità per compensare la contrazione di volume. Successivamente l'unità di iniezione inizia a plastificare e preparare il materiale per una successiva iniezione (ripetizione delle varie fasi a partire da 1.),
6. Eiezione del campione stampato: dopo che la parte stampata è stata raffreddata sufficientemente lo stampo si apre ed il manufatto solidificatosi viene espulso. La procedura di plastificazione è terminata (ripetizione dello step 2) e la produzione dello stampo successivo può cominciare (step 3);

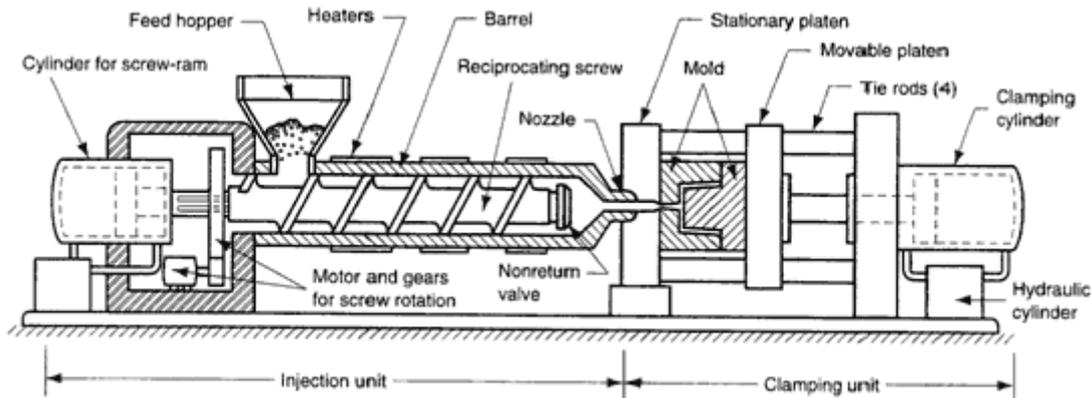


Figura 5.6 – Schema di un'apparecchiatura per stampaggio ad iniezione

5.4 Caratterizzazione meccanica: prove al 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 forme: 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:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E\varepsilon \quad (5.1)$$

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 disaggrovigliamento 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 disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale. Per quantificare l'effetto dell'introduzione di piccole percentuali di polimeri sulle proprietà meccaniche di poliesteri quali PET e PLA sono stati effettuati test meccanici mediante dinamometro al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione,
- Modulo elastico a flessione,

- Allungamento percentuale a snervamento,
- Allungamento percentuale a rottura,
- Carico a snervamento,
- Carico a rottura;

5.4.1 Prove di trazione al dinamometro (UNI EN ISO-527)

I provini impiegati per l'esecuzione dei test a trazione hanno la tipica forma ad osso di cane: sono stati prodotti per stampaggio ad iniezione e presentano parametri geometrici concordi con la norma di riferimento (Tabella 5.1). I provini devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, i bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggiore precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è infatti spesso impreciso e meno attendibile. La velocità di salita della traversa durante la prova a rottura è stata di 50mm/min con un precarico di 50N.

Tabella 5.1 – Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a trazione

<i>Caratteristica geometrica</i>	<i>Dimensione [mm]</i>
Lunghezza totale	150
Lunghezza della parte utile	50
Larghezza alle estremità	20
Larghezza della parte utile	10
Spessore	4

Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde ad una precisione di 1 μm per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli, né scivolamento tra estensimetro e provino. Nella determinazione del modulo a trazione la prova è stata svolta con una velocità di trazione di 1mm/min e un precarico di 0.50 MPa. Il provino è stato sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione dello 0.7% circa e, successivamente, si è provveduto a calcolare graficamente il modulo a trazione come coefficiente angolare di una retta secante nel primo tratto di deformazione elastica del provino.

5.4.2 Prove di flessione al dinamometro (UNI EN ISO-178)

Il metodo è utilizzato in generale nell'analisi del comportamento di un provino a flessione per la determinazione del relativo modulo, della sua resistenza e per lo studio degli altri aspetti inerenti alla relazione sforzo-deformazione. La prova è stata eseguita su provini che hanno le dimensioni riportate in Tabella 5.2, ed è applicabile ad una trave semplice, appoggiata liberamente e con carico applicato in mezzzeria (prova a tre punti).

Tabella 5.2 – Caratteristiche geometriche dei provini per la prova a flessione

<i>Caratteristica geometrica</i>	<i>Dimensione [mm]</i>
Lunghezza	124.6
Larghezza	12.00
Spessore	3.25

Con queste condizioni di carico, il modulo di Young a flessione si calcola in base alla relazione:

$$E_f = \frac{L^3}{4be} \left[\frac{\Delta F}{\Delta y} \right] \quad (5.2)$$

dove L è la distanza tra gli appoggi, b è la lunghezza del provino, e è lo spessore della provetta, ΔF è l'incremento della forza cui è soggetto il materiale tra due punti del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione, Δy è la differenza delle frecce corrispondenti a ΔF . In qualsiasi provetta la norma prevede che lo spessore del tratto centrale su un terzo della lunghezza non debba variare di più del 2% rispetto al valore medio, la corrispondente variazione massima della larghezza è del 3%. La sezione trasversale del provino inoltre deve essere rettangolare e non avere bordi arrotondati. La prova è stata condotta applicando una velocità di discesa della traversa di 2.0 mm/min (con un precarico di 3N) fino al raggiungimento del 3% di deformazione, come previsto dalla già citata norma di riferimento.

5.5 DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

La DSC¹⁰ (*Differential Scanning Calorimetry*) è una tecnica termo-analitica che misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche di un campione rispetto ad un riferimento (inerte), quando questi vengono sottoposti a scansioni di temperatura in

¹⁰ In accordo alla norma ASTM E 473, la DSC è una tecnica in cui la differenza nella velocità del flusso di calore di una sostanza rispetto ad un campione viene misurata come funzione della temperatura, mentre il campione è soggetto ad un programma di temperatura controllato.

atmosfera controllata. Concordemente alla classificazione delle transizioni di fase termodinamiche di un materiale (Ehrenfest, 1933) si possono distinguere:

- *transizioni del primo ordine*: quando si ha una discontinuità nella derivata prima dell'energia libera di Gibbs rispetto ad una variabile termodinamica (e.g. temperatura, pressione). Dal momento che tali derivate corrispondono a grandezze quali volume, entropia ed entalpia, processi quali fusione, evaporazione, cristallizzazione, condensazione e sublimazione sono transizioni del primo ordine,
- *transizioni del secondo ordine*: quando si ha continuità nella derivata prima, ma discontinuità nella derivata seconda dell'energia libera di Gibbs. Esempi di questi fenomeni sono la transizione magnetica al punto di Curie, la transizione superfluida dell'elio liquido, la transizione vetrosa e le transizioni secondarie nel caso di polimeri amorfi e semicristallini;

Nel caso dei polimeri tale tecnica è particolarmente utile al fine di determinare informazioni quali:

- temperatura di fusione,
- calore di fusione,
- percentuale di cristallinità,
- temperatura di transizione vetrosa,
- cristallizzazione,
- presenza di riciclati/rimacinati,
- plasticizzanti,
- presenza, composizione e compatibilità di *blend* polimerici;

La tecnica si basa sulla misura dell'energia necessaria per annullare la differenza di temperatura tra la sostanza in analisi e il riferimento costituito da un inerte, mentre entrambi sono soggetti ai medesimi regimi di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata. Esistono due tipologie di sistemi DSC comunemente utilizzati:

- *DSC a compensazione di potenza*: dove la cella di analisi consiste di due fornaci separate che sono controllate indipendentemente secondo un programma di riscaldamento definito. Se un fenomeno esotermico o endotermico comporta una variazione di temperatura rispetto al riferimento la macchina fornisce o rimuove energia dalla fornace del campione al fine di compensare tale variazione. L'energia richiesta per fare ciò è una misura dell'entalpia relativa del campione rispetto al riferimento,

- *DSC a flusso di calore*: in questo caso il campione ed il riferimento sono connessi da un disco metallico a bassa resistenza e il sistema è racchiuso in una singola fornace. In questo modo la temperatura della cella viene variata in base a un predefinito programma, mentre lo strumento provvede a misurare la differenza di temperatura tra campione e riferimento, in funzione della temperatura stessa. Tale differenza è direttamente proporzionale al flusso di calore;

5.5.1 DSC a flusso di calore

Tale apparecchiatura consiste solitamente in una cella di riferimento e un porta campione separati da un ponte che funge da dispersore di calore, circondati da un blocco costituito da un corpo a temperatura costante. Il blocco è l'alloggiamento che contiene il sistema di riscaldamento, i sensori e i supporti. Quest'ultimi sono piattaforme rialzate su cui i recipienti del riferimento e del campione vengono posizionati. La dispersione di calore facilita un trasferimento rapido del calore e permette un tempo ragionevole per il raggiungimento dello stato stazionario. Il comportamento differenziale del campione e del riferimento viene registrato ed è successivamente utilizzato per determinare le proprietà termiche del campione.

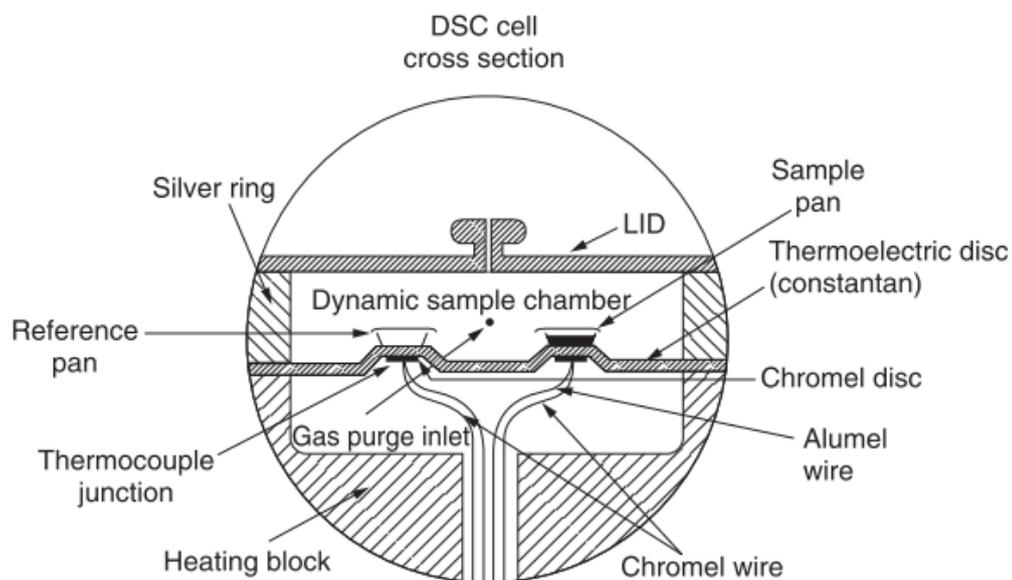


Figura 5.7 – Rappresentazione schematica di una cella DSC

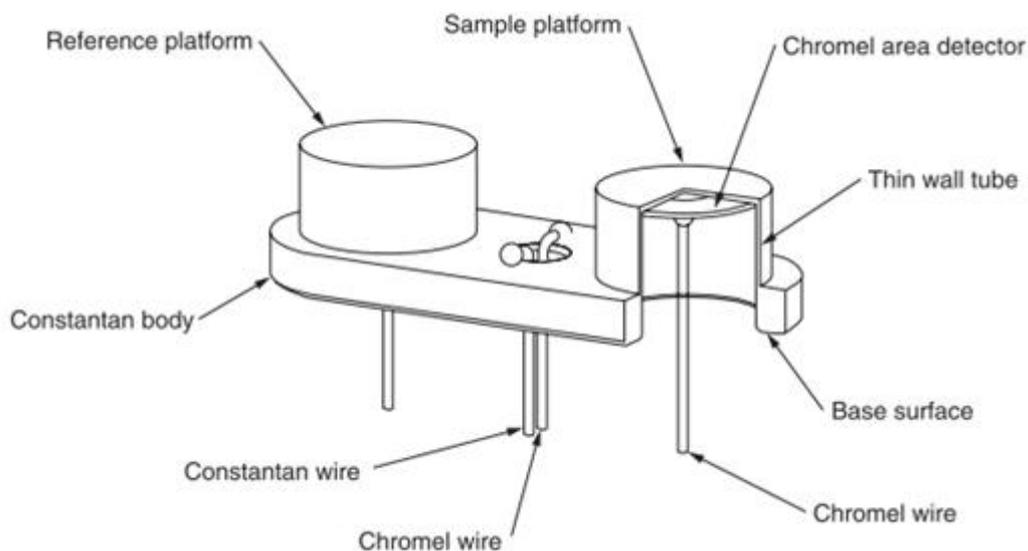


Figura 5.8 – Rappresentazione del supporto di una cella DSC

Un sensore di temperatura è posizionato alla base di ogni piattaforma. Associata alla cella vi è una fornace e un sensore. La fornace è progettata per fornire un riscaldamento con velocità lineare. Tuttavia non solo la velocità di riscaldamento deve essere lineare, ma anche quella di raffreddamento. Ciò può essere realizzato raffreddando l'alloggiamento fino a basse temperature. Infine, del gas inerte, tipicamente azoto, fluisce all'interno della cella. L'operazione del flusso di calore della DSC è basata sull'equivalente termico della legge di Ohm. La legge di Ohm stabilisce che la corrente corrisponde al rapporto tra il voltaggio e la resistenza, per cui, nel caso dell'analogo termico si ha:

$$\dot{Q} = \frac{\Delta T}{R} \quad (5.3)$$

dove \dot{Q} è la velocità del flusso termico, ΔT è la differenza di temperatura tra i sensori del campione e del riferimento e R è la resistenza termica del disco dissipatore di calore.

5.6 TGA (*Thermo Gravimetric Analysis*)

L'analisi termo-gravimetrica è una tecnica in cui la variazione della massa di un campione viene misurata in funzione della temperatura e/o del tempo mentre il campione stesso è soggetto ad un programma di riscaldamento a velocità costante in atmosfera controllata. Tale tecnica è comunemente applicata nel campo della ricerca e dell'analisi dei polimeri in quanto fornisce informazioni utili circa stabilità termica, stabilità ossidativa, quantità di umidità assorbita e di volatili presenti, quantitativi di componenti organiche e inorganiche (e.g. cariche) presenti nel materiale.

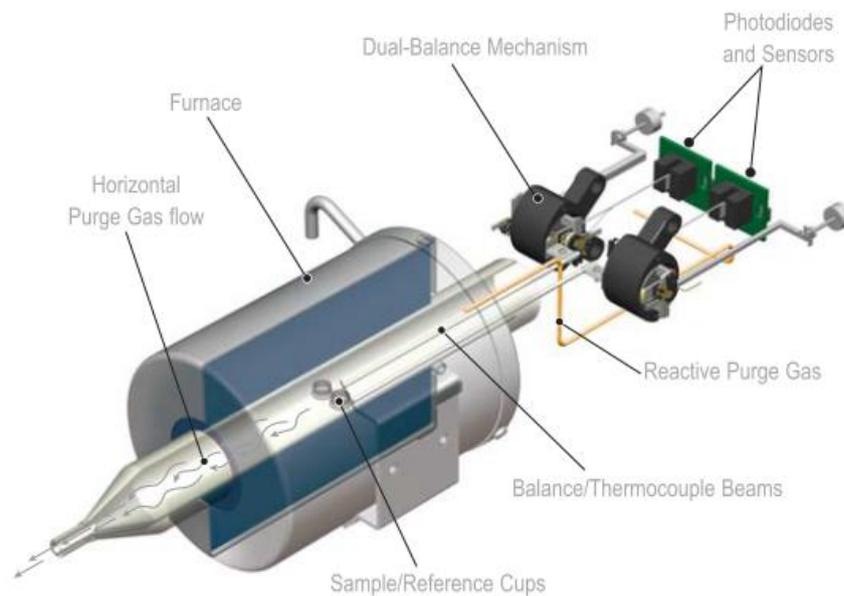


Figura 5.9 – Rappresentazione schematica di una termobilancia TGA

I dati vengono registrati su di un termogramma che mostra la decomposizione del campione mediante la diminuzione della sua massa con l'aumento della temperatura. L'essenza dello strumento consiste in una termobilancia, racchiusa all'interno di una fornace cilindrica, che misura le variazioni di peso del campione rispetto ad un riferimento in funzione della temperatura sulla base al programma di riscaldamento adottato. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va a interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione. Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle modificazioni chimiche con scissione dei legami che di solito portano alla formazione di specie volatili. Per tale motivo i dati delle analisi TGA forniscono curve caratteristiche per un dato polimero in quanto ogni polimero possiede un unico schema di reazioni a specifiche temperature. La scelta dell'atmosfera può avere un significativo effetto sui risultati di un'analisi TGA. Utilizzare azoto o un altro tipo di inerte in contrapposizione all'ossigeno o all'aria ritarda l'inizio della decomposizione e può modificare la forma dell'interno termogramma. Tipicamente, in questo lavoro, per valutare la stabilità termica di un materiale, saranno misurati alcuni parametri:

- T_{onset1} = temperatura di primo offset, come temperatura di degradazione iniziale,
- T_{onset2} = seconda temperatura di offset, come temperatura di degradazione finale,

- $T_{\max \text{ MLR}}$ = temperatura corrispondente alla massima velocità di perdita in peso che graficamente corrisponde alla temperatura relativa al picco della curva della derivata del termogramma,
- $T_{0.05}$ e $T_{0.1}$ = temperatura relative alla perdita del 5% e 10% in peso, rispettivamente. In molti studi il valore di temperatura relativi ad una perdita specifica di peso sono presi come indice di stabilità termica;

5.7 DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*)

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:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (5.4)$$

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

$$\sigma(t) = E \cdot \varepsilon(t) = E \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5.5)$$

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:

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (5.6)$$

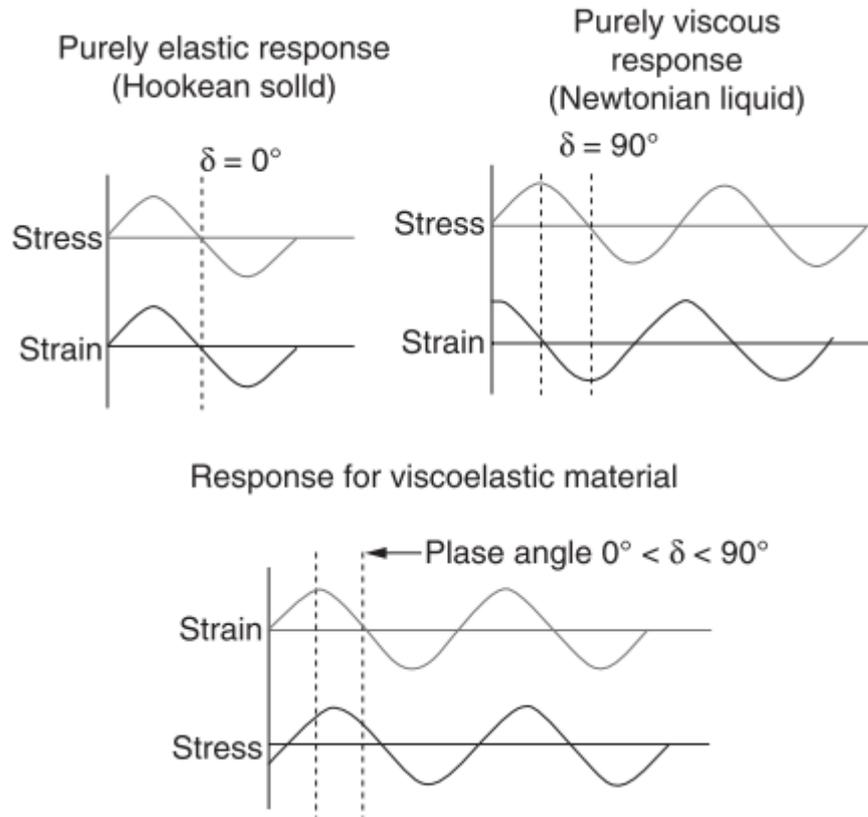


Figura 5.10 – Grafici per la comparazione della risposta di un materiale elastico rispetto ad uno viscoso e ad un viscoelastico in relazione all'applicazione di una sollecitazione di tipo sinusoidale

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

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (5.7)$$

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

$$\tau(t) = \eta \dot{\gamma}(t) = \eta \frac{d\gamma(t)}{dt} = \eta \gamma_0 \cos(\omega t) = \eta \gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (5.8)$$

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. 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 immaginaria:

$$E^* = E' + iE'' \quad (5.9)$$

dove:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (5.10)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (5.11)$$

E' 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*:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{\sin(\delta)}{\cos(\delta)} = \tan(\delta) \quad (5.12)$$

Questa quantità è nota come il fattore di perdita del materiale o comunemente “ $\tan \delta$ ”. Il $\tan \delta$ 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 dal 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: normalmente si recupera il valore in corrispondenza del picco di $\tan \delta$, ovvero nell'intervallo in cui lo *storage modulus* cala bruscamente.

5.8 Misure di barriera al gas: permeabilmetro

Una delle proprietà di interesse per l'indagine svolta sui materiali a disposizione è la permeabilità, dato che permette di identificare le capacità barriera dei film esaminati in relazione al passaggio di gas attraverso la loro superficie. Tale proprietà è particolarmente importante per il settore del *packaging* alimentare, dove la capacità di limitare l'ingresso dell'ossigeno o la fuoriuscita di anidride carbonica (nel caso delle bevande gassate), permette di conservare più a lungo le proprietà organolettiche del prodotto (gusto, colore, odore), incrementando la cosiddetta *shelf life*, ovvero il periodo che intercorre tra la produzione e il consumo del bene alimentare. Le misure sono state condotte mediante un permeabilmetro su film di circa 50 cm² di superficie, ottenuti mediante stampaggio a compressione, in condizioni di temperatura e umidità relativa controllate e costanti.

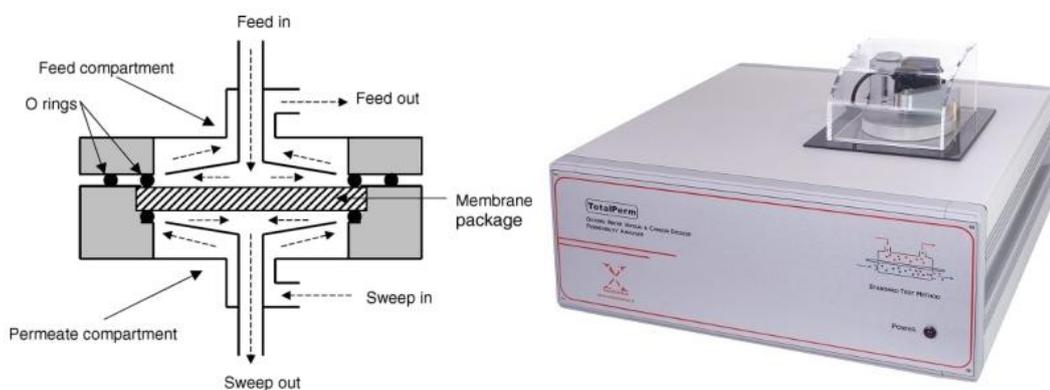


Figura 5.11 – Dettaglio della cella di misura (a sinistra) e del permeabilmetro TotalPerm della Extrasolution per le misure di permeabilità a O_2 , CO_2 e vapor acqueo

Lo strumento in questione è costituito da due celle separate dal film polimerico da analizzare, tra le quali viene stabilita una differenza di pressione al fine di valutare il passaggio del gas da un'estremità all'altra del campione. La cella superiore è costituita da un cilindro fissato, mediante la pressione di una vite metallica, alla sede del film dove un o-ring di gomma permette di isolare il sistema dalle infiltrazioni dell'atmosfera esterna e, tramite la formazione di vuoto nella cella inferiore, creare il battente di pressione che permette il flusso del gas attraverso il film. Nelle prime fasi di funzionamento, dette di condizionamento, la macchina invia un flusso di azoto anidro elettronicamente controllato, sia nella cella superiore che in quella inferiore dove avviene la rilevazione effettiva della permeabilità del film. Questa fase è necessaria al fine di rimuovere le tracce di gas residuo che sono presenti nel caricamento e all'interno del campione. Quando la concentrazione di gas si attesta su un valore minimo il flusso di azoto nella semicella inferiore, *carrier*, viene ridotto al valore di lavoro. Ne consegue un incremento della concentrazione di gas fino al raggiungimento di un valore di stazionario. Rilevato il valore di stazionario raggiunto e quindi il valore di zero, per poter effettuare una misura differenziale, nella cella superiore viene fatto fluire ossigeno che permeando attraverso il setto separatore verrà raccolto dal *carrier* e rilevato dal sensore a valle. Quando la velocità di trasmissione del gas raggiunge un valore costante lo strumento registra il valore come output della misura. Tutte le operazioni sopra descritte vengono eseguite mantenendo la cella a temperatura costante impostata dall'utente con una stabilità a lungo termine migliore di 0.1 °C. Viene, inoltre, eseguito un controllo/monitoraggio dell'umidità relativa, dei flussi e di tutte le variabili che possono alterare la permeazione dell'oggetto in esame come, ad esempio, la pressione atmosferica. L'output della macchina è il grado di trasmissione del gas, Q , espresso come:

$$Q = \frac{V}{A} \frac{273}{273 + T} \frac{1}{P} \frac{1}{dt} \quad (5.13)$$

dove V [cm³] è il volume della cella a bassa pressione, A [m²] è l'area della sezione di trasmissione, T [°C] è la temperatura della cella a bassa pressione, P [bar] è la pressione tra le due facce del film, t [s] è il tempo di permeazione e dt è la pendenza della curva pressione vs. tempo di misura determinata nello stato stazionario. La permeabilità ai gas è quindi caratterizzata dal coefficiente di permeabilità, ρ , prodotto del coefficiente di diffusione per quello di solubilità e misurato in [cc·cm/(m²·24h·bar)]:

$$\rho = \frac{L}{PA t} Q \quad (5.14)$$

dove L è lo spessore del film in cm.

5.9 SEM (Scanning Electron Microscopy)

Nel microscopio elettronico a scansione (SEM), una sorgente di elettroni viene focalizzata nel vuoto in un fascio sottile che viene collimato sulla superficie del campione. Il fascio di elettroni emesso per effetto termoionico viene accelerato in una direzione per l'applicazione di una differenza di potenziale. Successivamente il fascio passa attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche che hanno il compito di focalizzare il fascio riducendone le dimensioni fino all'ordine dei nm. Sono poi presenti dei deflettori elettrostatici che deviando le traiettorie degli elettroni permettono la scansione del fascio sulla superficie del campione. Come gli elettroni penetrano la superficie, avvengono un certo numero di interazioni che determinano l'emissione di elettroni o fotoni da o attraverso la superficie.

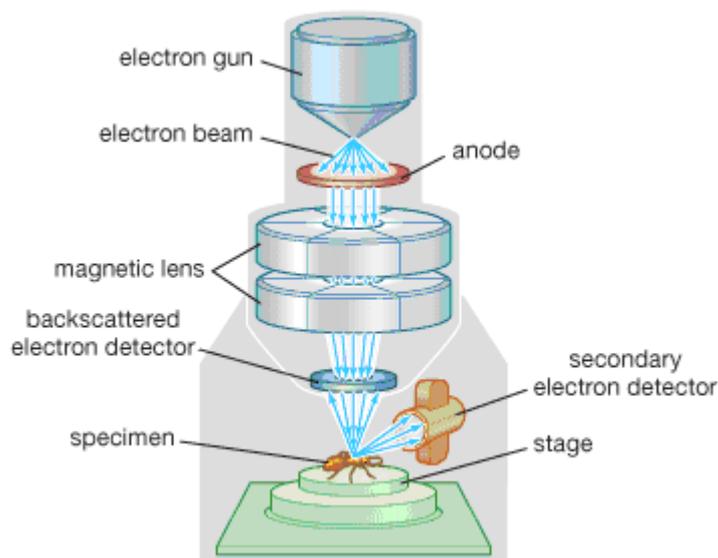


Figura 5.12 – Schema dell'apparato di un SEM

Una ragionevole frazione di elettroni emessi può essere raccolta da appropriati *detectors*, e l'*output* può essere utilizzato per modulare la luminosità di un tubo a raggi catodici¹¹ i cui input x e y sono guidati in sincronismo con i voltaggi di *rastering* x-y del fascio di elettroni. In questo modo si produce un'immagine nel tubo a raggi catodici; ogni punto che il fascio colpisce sul campione viene mappato direttamente su un punto dello schermo.

¹¹ Un tubo a raggi catodici è un tubo, in cui viene fatto il vuoto, che produce immagini quando la sua superficie fosforescente viene colpita da fasci di elettroni. Questi tubi possono essere monocromi (utilizzando un solo cannone elettronico) o colorati (tipicamente impiegando tre cannoni elettronici per produrre immagini rosse, verdi e blu che quando vengono combinate formano un'immagine multicolore).

5.10 TEM (*Transmission Electron Microscopy*)

La microscopia a trasmissione elettronica (TEM) è un'ulteriore tecnica di microscopia elettronica basata sul passaggio e l'interazione di un fascio di elettroni con un dato campione. Gli elettroni vengono emessi da una sorgente e sono focalizzati e accelerati da un sistema di lenti magnetiche. Il fascio di elettroni confinato da due lenti condensatrici, che inoltre controllano la luminosità del fascio, attraversa l'apertura del condensatore e colpisce la superficie del campione. Il fascio di elettroni viene poi focalizzato da una lente obiettivo, che forma un'immagine primaria. Questa immagine viene poi ingrandita da un sistema di lenti intermedie e di una lente proiettore, che forma l'immagine finale su uno schermo fluorescente.

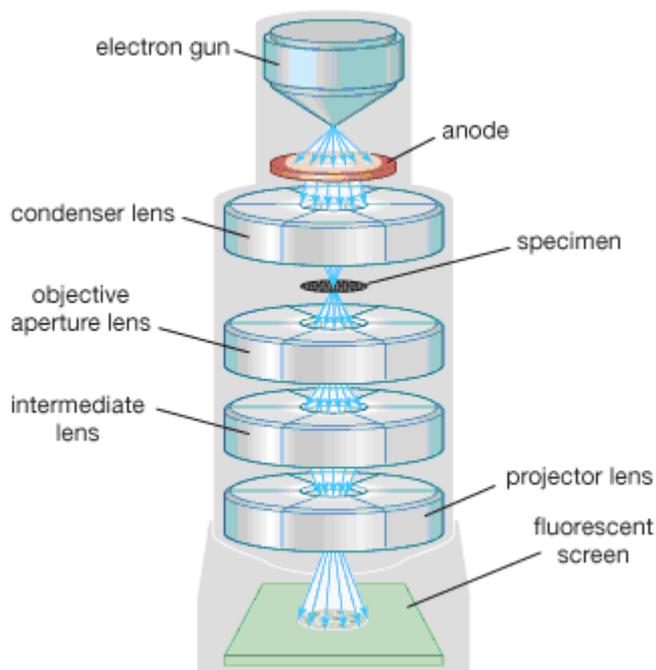


Figura 5.13 – Schema dell'apparato di un TEM

Gli elettroni che sono diffusi elasticamente consistono di raggi trasmessi, che passano attraverso le lenti obiettivo. Le lenti obiettivo formano l'immagine visualizzata mentre le successive aperture, l'obiettivo e l'apertura dell'area selezionata vengono usati per scegliere degli elettroni diffusi elasticamente che formeranno l'immagine al microscopio. Infine, il fascio giunge al sistema di ingrandimento che consiste di tre lenti, la prima e la seconda lente intermedie che controllano l'ingrandimento dell'immagine e la lente del proiettore. L'immagine formata viene visualizzata su uno schermo fluorescente o su un monitor, oppure su entrambi. I campioni da analizzare al TEM devono essere particolarmente sottili per permettere la penetrazione degli elettroni. Per tale motivo si ricorre all'utilizzo di un ultramicrotomo con punta in diamante effettuando tagli a temperature criogeniche al fine di ottenere campioni molto sottili.

Capitolo 6

Prove sperimentali di caratterizzazione dei *blend* polimerici

Scopo delle seguenti analisi è stato quello di identificare dei materiali polimerici compatibili tra loro in termini di processabilità e caratteristiche fisico-chimiche al fine di produrre *blend* in grado di migliorare le prestazioni di polimeri normalmente impiegati nell'ambito dell'industria alimentare per la realizzazione di contenitori per bevande, come PET e PLA. In tal modo si sono voluti identificare quali fossero i migliori accoppiamenti tra i diversi polimeri, le opportune percentuali di additivo da inserire nella matrice principale e le migliori condizioni di processo al fine di ottenere adeguate caratteristiche di compatibilità tra matrice e additivo per permettere di realizzare un prodotto finale in grado di fornire alte prestazioni, anche a fronte di una potenziale diminuzione del quantitativo di materiale impiegato per la sua realizzazione. I filoni di ricerca principali che si sono voluti sviluppare sono stati due:

- da una parte la realizzazione di *blend* polimerici a base PET, ricorrendo all'introduzione di piccole percentuali di polimeri vinilici con eccellenti proprietà barriera aggiunti come additivi, al fine di ottenere materiali in grado di ridurre il peso finale del contenitore senza intaccare la *shelf life* del prodotto;
- dall'altra la realizzazione di *blend* utilizzando come matrice il PLA, miscelato con i sopraccitati polimeri barriera, con lo scopo di ottenere prodotti finali contraddistinti da un certo grado di biodegradabilità ed in grado di migliorare le proprietà, per certi versi, non eccellenti del PLA, soprattutto in termini di permeabilità ai gas

Questo tipo di soluzione è stata adottata nel tentativo di realizzare un prodotto a potenziale impiego industriale come alternativa ai tradizionali materiali di *packaging* per il *beverage*, senza la necessità di ricorrere all'accoppiamento dei vari componenti in una struttura multistrato usufruendo della tecnologia di co-estrusione, di difficile gestione e contraddistinta da elevati costi di investimento.

6.1 Materie prime

Dalle Gatronova Industries è stata reperita la resina PET di gradazione A80 (viscosità intrinseca 0.80 dL/g), specifica per la produzione di bottiglie per bevande. La Nippon Gohsei ha fornito il copolimero etilen-co-vinil alcool (EVOH) SG721 (contenuto di unità etilenica 38-44%), dotato di una gradazione specifica per l'accoppiamento con il PET. La medesima azienda ha fornito, il *G-Polymer* OKS8077P. Quest'ultimo è un materiale di nuova concezione, biodegradabile e compostabile, la cui esatta composizione non è resa nota dal produttore. Si tratta di un polimero idrosolubile in grado di combinare un'elevata forza di interazione secondaria, dovuta alla presenza di legami a idrogeno, e un basso punto di fusione con un livello di cristallinità variabile in base alla sua gradazione, determinando proprietà che non sono normalmente ottenibili da un normale polivinil alcool (PVOH). Infine, tramite NatureWorks, è stato reperito il PLA 7000D, anch'esso con gradazione specifica per la realizzazione di bottiglie per bevande a scopo alimentare.

6.2 Preparazione dei campioni

Al fine di rimuovere l'umidità presente ed evitare problemi di lavorazione e/o stampaggio il PET è stato preventivamente essiccato a 160°C per circa 4 ore, mentre i rimanenti polimeri non hanno necessitato di questo trattamento. Tutte le miscele sono state realizzate andando a mescolare i diversi componenti allo stato fuso all'interno di un estrusore bivate co-rotante (Collin Teach-line zk25t), secondo opportuni profili di temperatura della camera scelti in base alle caratteristiche dei polimeri, al fine di garantire un'adeguata dispersione dei componenti minori all'interno delle matrici principali. Dal momento che questo aspetto influisce significativamente sul conferimento della morfologia del prodotto finale e possiede, quindi, ripercussioni sulle proprietà dello stesso, una prima prova è stata eseguita impostando una velocità di rotazione delle viti pari a 50 rpm e solo successivamente, per i casi di maggiore interesse e/o rilevanza, è stata effettuata una seconda prova incrementando la velocità fino a 100 rpm per osservare il grado di influenza di tale parametro. Una volta estrusi i *batch*, di circa 250-300 g ciascuno, il materiale è stato tagliato in piccoli *pellets* mediante una taglierina automatica in modo da poter essere direttamente utilizzabile per le prove di caratterizzazione. Il materiale così ottenuto è stato successivamente essiccato in stufa a 70°C per circa 4 ore per eliminare le tracce di umidità dovute al raffreddamento post-estrusione condotto all'interno di un bagno d'acqua. I campioni per i test meccanici sono stati prodotti per stampaggio ad iniezione (pressa ad iniezione idraulica Negri Bossi CanBio V55), mentre i film per le misure di permeabilità ai gas sono stati prodotti mediante stampaggio a compressione (pressa Collin P200 E).

6.3 Prove di caratterizzazione

DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

L'identificazione e l'analisi delle transizioni termiche e del comportamento della fase cristallina è stata condotta mediante un calorimetro a scansione differenziale, DSC (TA Instruments Q200), impiegando per tutte le prove una modalità di tipo *heat/cool/heat* con una *heating rate* di 10°C/min e una *cooling rate* di 5°C/min; le analisi sono state condotte sia su campioni ottenuti direttamente dall'estrusore che su campioni ricavati dai provini ottenuti mediante stampaggio a compressione.

DMA (*Dynamical Mechanical Analysis*)

Il comportamento della fase amorfa ed in particolare la valutazione della compatibilità dei *blend* in relazione alla presenza o meno di una singola temperatura di transizione vetrosa (T_g) è stata effettuata eseguendo misure di *loss modulus* e $\tan \delta$ in funzione della temperatura mediante un'apparecchiatura di analisi dinamico-meccanica (TA Instruments Q800). L'analisi è stata condotta su campioni rettangolari (25x10x4 mm), ottenuti mediante stampaggio ad iniezione, agendo in scansione di temperatura (velocità di riscaldamento di 3°C/min) con una frequenza di 1 Hz e un'ampiezza di oscillazione di 15 μm , partendo da una temperatura iniziale di circa -110°C.

TGA (*Thermo Gravimetric Analysis*)

La determinazione del comportamento di degradazione termica dei diversi materiali in atmosfera ossidante (69 ml/min in aria) è stata realizzata mediante una bilancia termogravimetrica (TA Instruments Q600) impostando una velocità di riscaldamento di 15°C/min, a partire da temperatura ambiente fino a 900°C.

Prove meccaniche

Le prove meccaniche sono state condotte mediante dinamometro (Galdabini, modello Sun 2500). Sono stati realizzati test a trazione e rottura (norma di riferimento ISO-527) con provini a forma di osso di cane e a flessione (norma di riferimento ISO-178) con provini rettangolari prodotti mediante stampaggio a iniezione, al fine di determinare i principali moduli elastici dei vari materiali e le condizioni necessarie a portare a rottura il materiale. Per la riproducibilità dei dati sono stati testati almeno cinque provini per ciascuna tipologia di prova, concordemente con le norme di riferimento.

Test di permeabilità

Misure di permeabilità di film polimerici a O₂ e CO₂ sono state realizzate impiegando un permeabilmetro (Extrasolution, modello MultiPerm), su film, stampati a compressione, di circa 50 cm² di superficie e spessore di qualche decimo di mm, impostando opportune condizioni di temperatura e umidità relativa.

Test gravimetrici

Misure gravimetriche in acqua sono state realizzate per analizzare il contenuto massimo di acqua assorbibile da parte dei provini stampati ad iniezione (polimeri puri tal quali e *blend* a base PET) in condizioni di completa immersione con lo scopo di valutare l'effetto dell'inglobamento dell'additivo polimerico, molto affine con l'acqua, all'interno della matrice di PET.

Analisi di microscopia elettronica (TEM/SEM)

Infine sono state condotte analisi di microscopia elettronica a scansione, SEM (JEOL, modello JSM-6490), e a trasmissione, TEM (FEI, modello Tecnai 12), per l'analisi della morfologia dei campioni stampati ad iniezione. I campioni per quest'ultima analisi sono stati preventivamente tagliati in sottili fettine (50 nm di spessore circa) mediante un ultramicrotomo (Reichert Ultracut) per migliorare la risoluzione delle immagini al microscopio.

6.4 Blend polimerici a base PET

Una prima campagna di prove sperimentali è stata condotta per la caratterizzazione di *blend* a base PET ricorrendo all'impiego di piccole percentuali di polimeri polivinilici noti per le loro ottime proprietà di barriera al gas, specialmente in condizioni di bassa umidità relativa. Tali polimeri sono stati aggiunti alla matrice principale di PET in ragione di percentuali del 5% e del 10% al fine di non alterare eccessivamente alcune delle caratteristiche più importanti della matrice (ottiche e meccaniche) ed ottenere dei materiali da testare che potessero avere, in caso di esito positivo delle prove di caratterizzazione, una potenziale applicazione industriale senza necessitare di costi proibitivi in termini di materie prime impiegate. Nel caso del *G-Polymer* è stata fatta un'eccezione in quanto, dal momento che esso possiede straordinarie capacità barriera, è stata realizzata un'ulteriore miscela al 2.5% ponderale per poter osservare se, anche con percentuali così basse, fosse possibile ottenere risultati soddisfacenti sul prodotto finale. In Tabella 6.1 è riportato un breve riassunto dei vari *blend* realizzati e, per ognuno di essi, sono indicate le prove di caratterizzazione che sono state eseguite. Le

condizioni utilizzare per la fase di lavorazione in estrusore sono riportate in Tabella 6.2. Esse sono molto importanti in quanto influiscono sulle viscosità e sui meccanismi di mescolamento dei componenti del *blend*. Nel caso in esame la massima temperatura è stata raggiunta in corrispondenza dello stampo in testa all'estrusore, in un intervallo compreso tra 265 e 280°C. Questa scelta è legata alla necessità di fondere il PET evitando, nel contempo, di degradare l'additivo del *blend* che, sia nel caso dell'EVOH che del *G-Polymer*, possiede un punto di fusione notevolmente inferiore a quello della matrice. Dalla tabella è altresì possibile notare come, alle temperature di processo, l'elevata viscosità del PET influisca sui valori di pressione ed amperaggio del motore che comanda la rotazione delle viti dell'estrusore.

Tabella 6.1. – *Elenco dei vari blend a matrice PET realizzati e indicazione delle relative prove di caratterizzazione eseguite*

<i>Blend/Polimero</i>	<i>DSC</i>	<i>DMA</i>	<i>TGA</i>	<i>Meccaniche</i>	<i>SEM/TEM</i>	<i>Permeabilità</i>
PET Gatronova	✓	✓	✓	✓	✓	✓
G-Polymer OKS8077P	✓	✓	✓	✓	-	✓
EVOH SG721	✓	✓	✓	✓	-	✓
<i>Blend PET/G-Polymer</i>						
97.5/2.5 (50 rpm)	✓	✓	✓	-	-	✓
95/5 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
95/5 (100 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
90/10 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Blend PET/EVOH</i>						
95/5 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
90/10 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Avendo i due polimeri vinilici un minore punto di fusione del PET, sono molto più fluidi della matrice e aumentando le percentuali con cui vengono aggiunti in miscela si assiste, in molti casi e specialmente nei *blend* con *G-Polymer*, ad una progressiva diminuzione dello sforzo del motore, necessario al mantenimento della velocità di rotazione impressa, e della pressione del fuso. L'effetto dell'aumento della velocità di rotazione delle viti per il *blend* al 5% in *G-Polymer* sembra un controsenso dal momento una maggiore velocità dovrebbe comportare un aumento dello sforzo del motore per imprimere la rotazione; in realtà la diminuzione è associata ad un minore dosaggio di materiale (non riportato in tabella) dalla tramoggia di carico (da un 70% iniziale ad un 60% della velocità massima di rotazione della vite del dosatore). Infatti per evitare l'accumulo di materiale nella camera dell'estrusore si è osservato empiricamente che dovrebbe sussistere una certa relazione tra il dosaggio del materiale

di alimentazione della tramoggia e la velocità di rotazione della vite. Portando la velocità di rotazione a 100 rpm è stato necessario aumentare contestualmente la velocità di dosaggio del materiale. Quest'ultimo fatto ha però determinato un dosaggio discontinuo e la produzione di uno spaghetti non omogeneo. Per tale motivo la velocità di dosaggio è stata abbassata e si è provveduto a compensare manualmente il dosaggio.

Tabella 6.2. – Condizioni di estrusione e parametri di processo misurati per il PET e per i vari blend, a matrice PET, realizzati

<i>Blend/Polimero</i>	<i>Velocità viti</i> [rpm]	<i>Pressione alla filiera</i> [bar]	<i>Profilo di temperatura</i> [°C]	<i>Amperaggio motore</i> [%]	<i>Portata materiale</i> [g/min]
PET	50	7	130-210-230-260-280	65	-
<i>Blend PET/G-Polymer</i>					
97.5/2.5	50	-	130-200-230-260-280	-	-
95/5	50	8	130-200-230-260-280	65	-
95/5	100	5	130-200-230-260-280	56	26
90/10	50	7-8	130-200-230-260-280	57	-
<i>Blend PET/EVOH</i>					
95/5	50	12	170-240-255-260-265	60	35.8
90/10	50	9	170-240-255-260-265	53	34.8

Tabella 6.3. – Condizioni di stampaggio a compressione per la realizzazione dei film dei polimeri puri e dei diversi blend per le prove di permeabilità al passaggio di gas

<i>Blend / Polimero</i>	<i>Ciclo 1</i>			<i>Ciclo 2</i>			<i>Ciclo 3</i>		
	<i>T[°C]</i>	<i>P[bar]</i>	<i>t[s]</i>	<i>T[°C]</i>	<i>P[bar]</i>	<i>t[s]</i>	<i>T[°C]</i>	<i>P[bar]</i>	<i>t[s]</i>
PET	265	0	120	265	10	120	60	20	860
G-Polymer	180	0	60	180	10	100	60	20	600
EVOH	180	0	60	180	10	100	60	20	600
PET/G-Polymer	250	0	60	250	5	100	60	10	860
PET/EVOH	250	0	60	250	5	100	60	10	860

La realizzazione dei film necessari alle prove di permeabilità è stata condotta mediante una pressa a compressione, fondendo i *pellets* del materiale estruso tra due piastre metalliche riscaldate. Tale macchina opera secondo tre diversi cicli di lavoro, per ognuno dei quali si possono definire temperature e pressioni operative. Normalmente i primi due cicli operano ad alta temperatura, il primo per fondere il materiale ed il secondo per comprimere il fuso, mentre il terzo opera un raffreddamento fino a temperatura ambiente incrementando la pressione rispetto al valore caratteristico del

secondo ciclo per contrastare il ritiro del materiale dovuto alla diminuzione della temperatura. L'ottimizzazione dei parametri di questo processo, specialmente per quanto riguarda la temperatura, è particolarmente significativa dal momento che essendo raffreddata ad acqua, essa possiede una velocità di raffreddamento molto ridotta e quindi il materiale ha tempi di residenza, ad elevate temperature, superiori a quelle dell'estrusore, con maggiore rischio di degradazione. In Tabella 6.3 sono riportate le condizioni per lo stampaggio dei film per i polimeri puri e per i diversi *blend*. Sono state provate diverse condizioni di stampaggio al fine di identificare i parametri di processo più opportuni per i materiali impiegati. In particolare si è cercato di limitare il più possibile la temperatura ed i tempi delle due fasi di riscaldamento, contestualmente alla necessità di stampaggio, per evitare un'eccessiva fluidità del materiale e quindi l'ottenimento di film fragili ed eccessivamente sottili.

6.4.1 Risultati e discussione

6.4.1.1 DSC

Blend PET/G-Polymer

I picchi di fusione e di cristallizzazione dei polimeri puri e dei *blend* sono mostrati nelle Figure 6.1 e 6.2, mentre in Tabella 6.4 vengono riportati i principali parametri dalle analisi DSC.

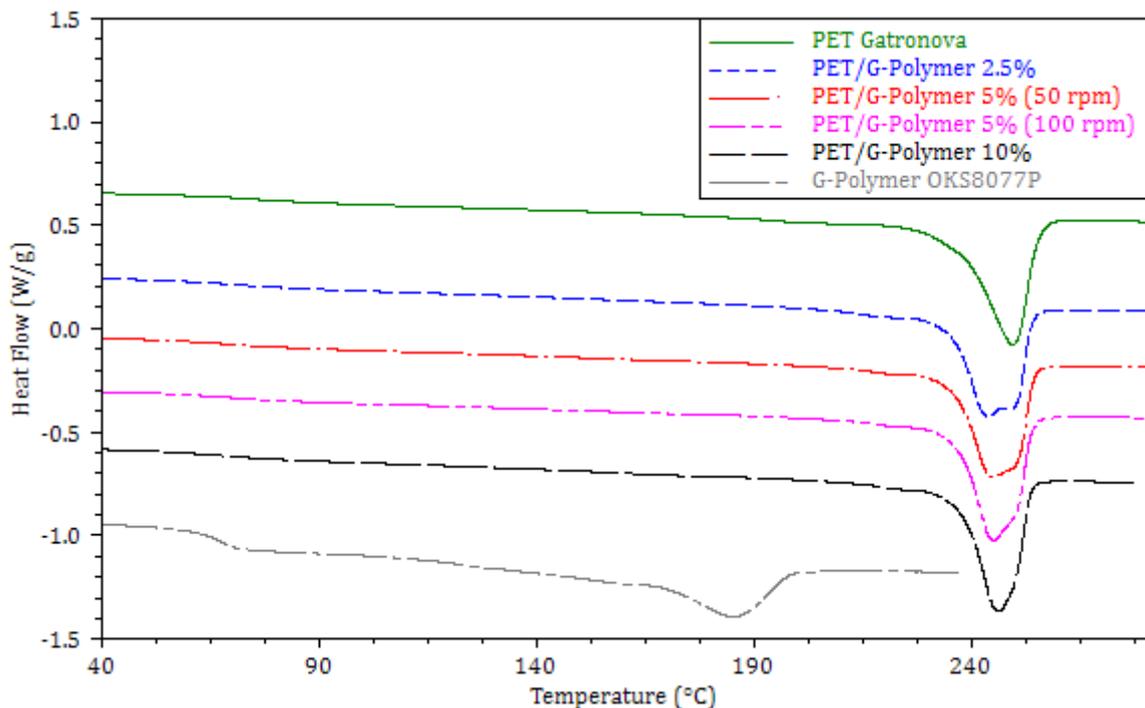


Figura 6.1 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei *blend*, a matrice PET, contenenti G-Polymer: fase di secondo riscaldamento

I polimeri puri sono entrambi semicristallini e presentano un diverso contenuto di fase amorfa, molto più significativa per il *G-Polymer* che presenta una T_g di circa 68°C . Il PET, dal canto suo, presenta solitamente una T_g di circa 75°C , ma l'elevato contenuto di fase cristallina ne impedisce la identificazione dai grafici. Tale fatto, unito alla relativa vicinanza delle temperature di transizione vetrosa dei due polimeri puri e al ridotto contenuto di *G-Polymer* nei *blend*, non permette di identificare, mediante questa analisi, la o le T_g dei *blend* e quindi di effettuare valutazioni circa la possibile compatibilità o miscibilità delle due fasi.

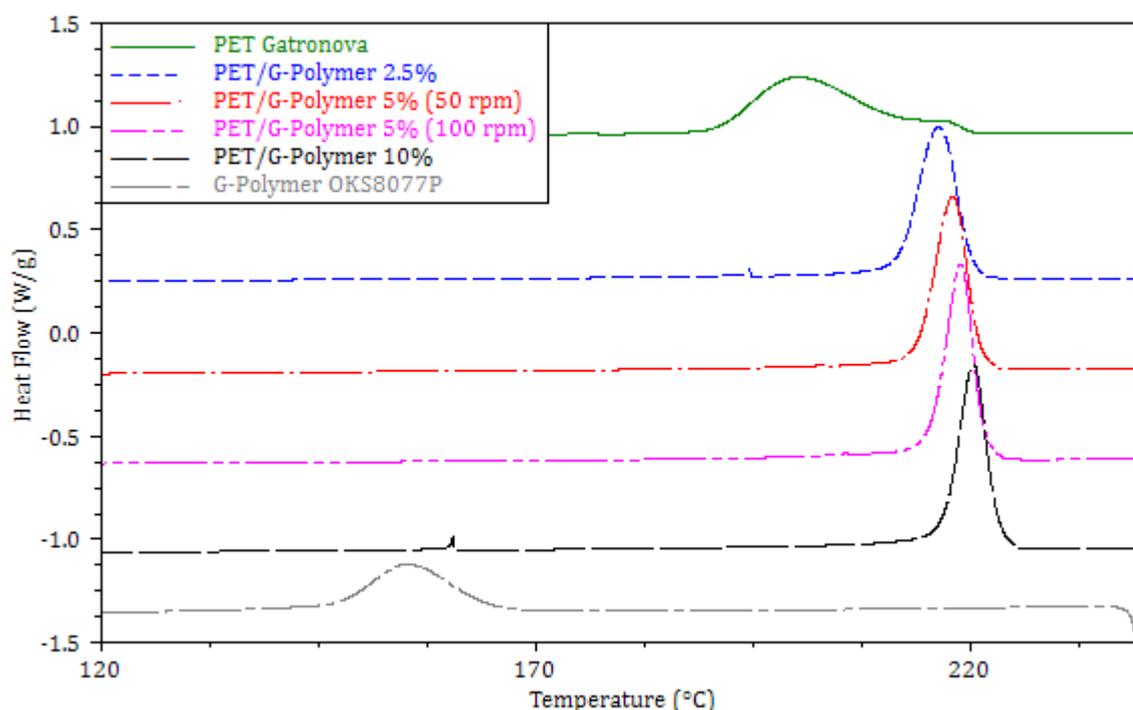


Figura 6.2 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti *G-Polymer*: fase di raffreddamento

Tabella 6.4 – Parametri DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti *G-Polymer*: temperature dei picchi di cristallizzazione/fusione (T_c e T_m) e relative entalpie (ΔH_c e ΔH_m)

Campione	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
PET Gatronova	200.3	51.6	249.3	50.7
Blend PET/ <i>G-Polymer</i>				
97.5/2.5 (50 rpm)	216.3	51.9	243.7	51.6
95/5 (50 rpm)	217.9	53.1	245.1	52.7
95/5 (100 rpm)	218.8	53.9	245.1	54.2
90/10 (50 rpm)	220.3	54.5	246.1	54.4
<i>G-Polymer</i> OKS8077P	154.9	32.2	185.8	32.3

Per quanto riguarda la fase cristallina, invece, è possibile osservare come il *G-Polymer* sia contraddistinto da un picco di fusione esteso con una T_m di circa 185°C, mentre il PET ha una struttura con cristalli più omogenei e quindi un picco più stretto, con una T_m di circa 250°C. I *blend* presentano un comportamento a fusione con la presenza di più picchi, associabili a fenomeni di polimorfismo, che sembrano tanto più marcati quanto minore risulta essere il quantitativo di *G-Polymer* presente. Per contro l'incremento della percentuale di questo polimero determina un certo abbassamento della T_m , ma le percentuali addizionate sono tali da non permettere un approfondimento specifico per la valutazione del grado di compatibilità dei componenti mediante l'analisi del fenomeno di *melting point depression*. La cristallizzazione del PET avviene in un ampio intervallo di temperatura e la sua T_c risulta fortemente influenzata dalle condizioni di raffreddamento del materiale. Per le condizioni di analisi scelte si riscontra la presenza di una coppia di picchi, il più rilevante dei quali si trova a temperatura inferiore ed è stato considerato da riferimento per il confronto con i *blend*. Anche il *G-Polymer* cristallizza in fase di riscaldamento ma presenta un picco più ampio e meno pronunciato ed una T_c notevolmente inferiore a quella del PET. La presenza di *G-Polymer* nel *blend*, anche in piccole quantità e la relativa dispersione al suo interno determinano la presenza di picchi di cristallizzazione molto stretti, ad indicare un incremento della velocità di cristallizzazione per un effetto nucleante indotto sul PET, testimoniato anche ad un certo incremento della temperatura di cristallizzazione del materiale. In particolare, nell'intervallo di composizioni impiegate, la T_c aumenta progressivamente da 16 °C fino ad un valore di 20°C oltre il valore di T_c caratteristica del PET, man mano che aumenta la percentuale di *G-Polymer* all'interno del *blend*. Per contro non sono presenti picchi di cristallizzazione associabili al solo polimero utilizzato come additivo.

Blend PET/EVOH

I risultati ottenuti nel caso del *blend* contenente EVOH, mediante la medesima analisi, sono riportate nelle Figure 6.3 e 6.4, che mostrano i picchi di fusione e cristallizzazione rispettivamente, e in Tabella 6.5, dove sono riportate le temperature e i calori coinvolti nelle principali transizioni termiche dei materiali. L'EVOH, essendo un copolimero casuale, possiede: un certo grado di cristallinità dovuto ad un picco di fusione particolarmente pronunciato che si manifesta ad temperatura inferiore a quello del *G-Polymer* e la cui area e localizzazione è solitamente funzione del contenuto di componente etilenica (tipicamente il PE presenta una T_m intorno a 120-130°C), una singola T_g , dovuta alla casualità della sua struttura, a circa 50°C. Così come il PET anche l'EVOH cristallizza in fase di raffreddamento, mostrando un picco esotermico a circa 137°C. La presenza di una fase cristallina per un copolimero casuale come

l'EVOH non deve stupire in quanto i gruppi $-OH$ e $-H$ sono isomorfi tra loro e questo non va ad interferire con il processo di cristallizzazione.

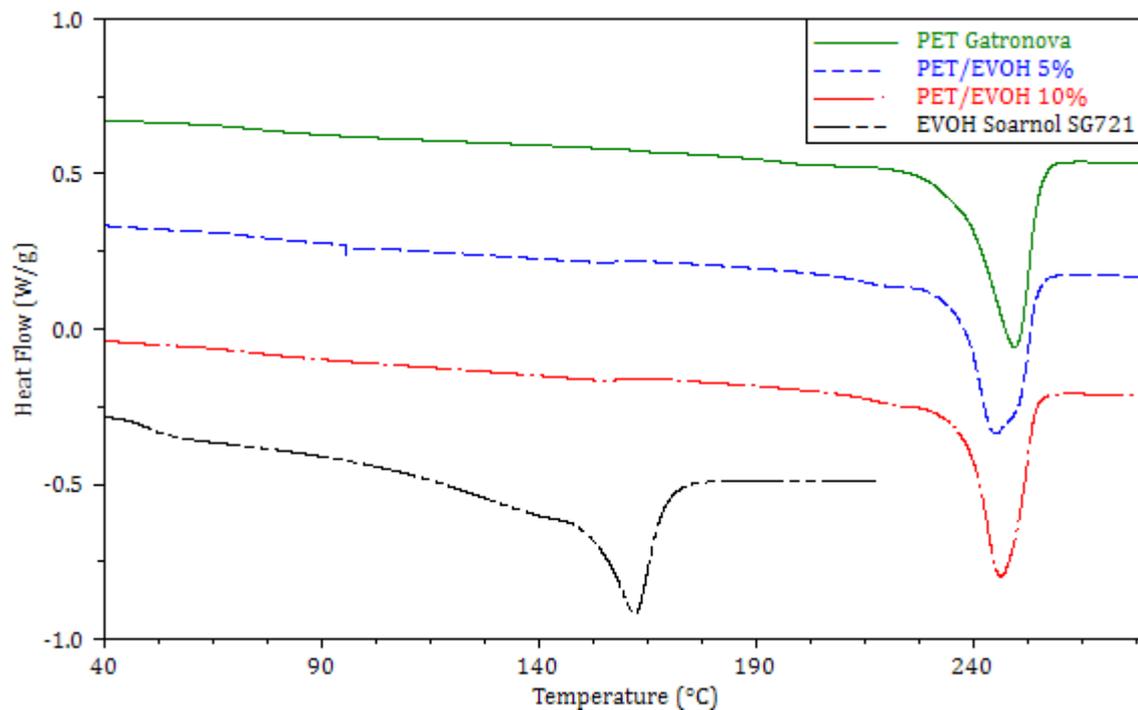


Figura 6.3 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET contenenti EVOH: seconda fase di riscaldamento

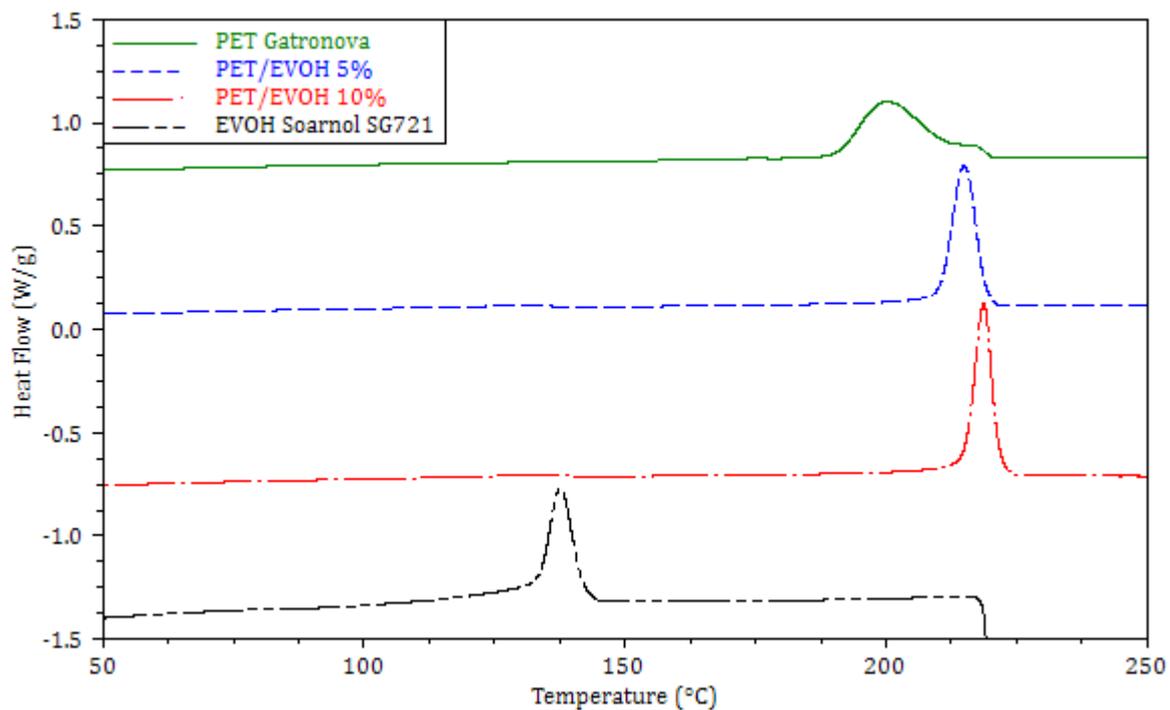


Figura 6.4 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti EVOH: fase di raffreddamento

Tabella 6.5 – Parametri DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti EVOH: temperature dei picchi cristallizzazione/fusione (T_c e T_m) e relative entalpie (ΔH_c e ΔH_m)

<i>Campione</i>	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]
PET Gatronova	200.3	51.6	249.3	50.7
95/5 (50 rpm)	217.9	49.5	245.0	48.9
90/10 (50 rpm)	220.3	49.9	246.3	49.3
EVOH Soarnol SG721	137.6	47.1	161.9	47.1

Per quanto riguarda il comportamento dei *blend*, è possibile notare come l'aggiunta di EVOH in piccole percentuali ha un certo effetto sul comportamento termico del materiale. In analogia con il caso del *G-Polymer* l'aggiunta di un secondo polimero favorisce la cristallizzazione del PET ad elevate temperature, grazie alla fine dispersione delle sue particelle che fungono da centri di nucleazione. L'incremento della T_c risulta direttamente proporzionale al contenuto di EVOH presente all'interno del *blend*. Contestualmente, con il progressivo aumento percentuale di tale polimero si determina una riduzione delle aree sottostanti ai picchi di fusione e di cristallizzazione delle miscele rispetto al caso del PET puro e si ottiene, quindi, una diminuzione del contenuto cristallino complessivo del sistema, con potenziali ripercussioni sulle proprietà meccaniche e di barriera ai gas dei *blend*. Purtroppo anche in questo caso, sebbene sia presente un abbassamento del punto di fusione, l'impossibilità di identificare chiaramente la T_g del PET e la necessità di ridurre le quantità di polimero vinilico nel *blend* per questioni di fattibilità economica rendono impossibile specificare un'eventuale compatibilità/miscibilità dei componenti impiegati, necessitando un approfondimento specifico mediante analisi dinamico-meccanica.

6.4.1.2 DMA

Blend PET/G-Polymer

Nelle Figure 6.5, 6.6 e 6.7 sono riportati, rispettivamente, i valori dello *storage modulus*, del *loss modulus* e di $\tan \delta$ in funzione della temperatura, secondo il ciclo di riscaldamento impostato per l'analisi. All'interno della regione a comportamento vetroso, ovvero per temperature al di sotto di quella di transizione vetrosa, il *G-Polymer* presenta il valore più elevato di *storage modulus* e quindi una maggiore rigidità, rispetto agli altri campioni. Tale peculiarità potrebbe essere ascritta alla particolare composizione chimica del materiale, in particolare alla presenza di gruppi polari idrossilici che danno origine ad forti interazioni di tipo secondario, quali legami a ponte idrogeno. Fino a 40°C il decadimento del modulo è lineare con la temperatura, ma

superato tale valore esso decade in maniera più netta e giunge a valore nullo in un intervallo di circa 50°C con un andamento che sembra suggerire la presenza di due diverse transizioni.

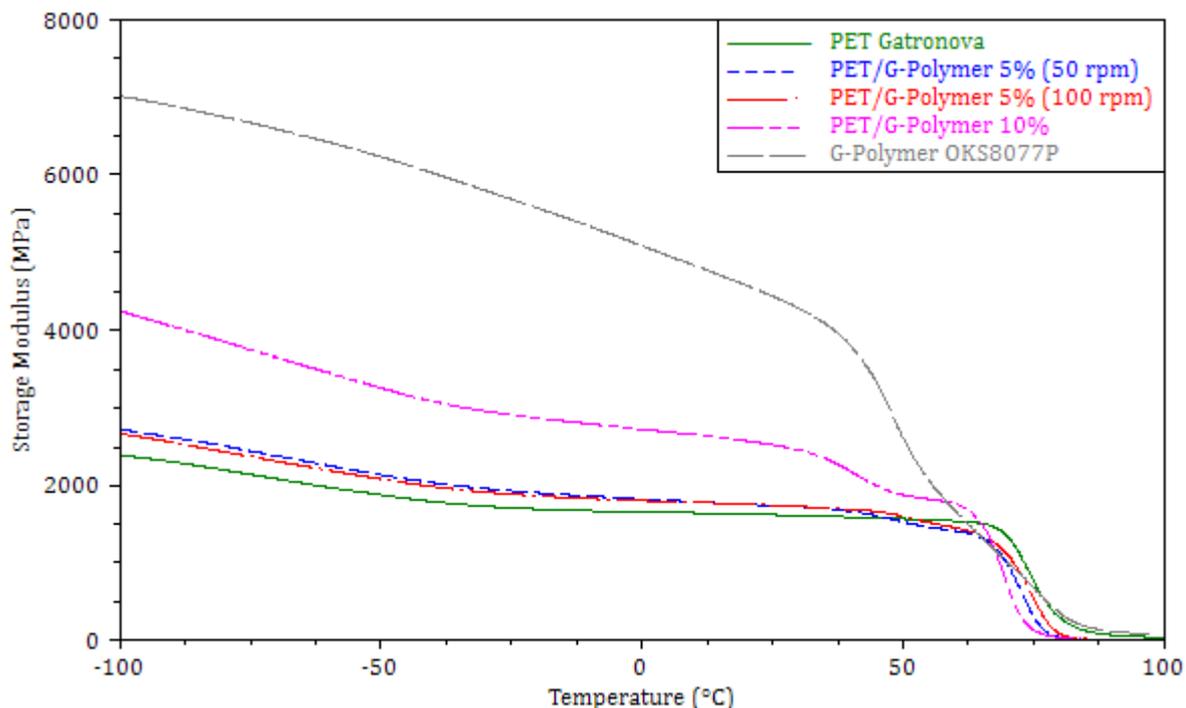


Figura 6.5 – Andamento dello storage modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i blend, a matrice PET, contenenti G-Polymer

L'aggiunta di un 5% di G-Polymer alla matrice di PET non sembra influenzare significativamente l'andamento dei moduli elastici, mostrando un comportamento simile a quello del PET. Per contro un incremento del 10% del contenuto di G-Polymer comporta un notevole aumento dello *storage modulus* nella regione a comportamento vetroso, mentre in quella a comportamento gommoso si notano due nette fasi di decadimento del modulo che sono associabili alla due diverse fasi presenti, la prima dovuta al G-Polymer e la seconda dovuta al PET. Ciò che risulta evidente è che l'aggiunta di piccole percentuali di G-Polymer permette di incrementare lo *storage modulus* dei *blend* rispetto al comportamento caratteristico del PET, ma parallelamente determina un abbassamento del valore della transizione vetrosa del PET risultante da una certa interazione che si manifesta tra le fasi e che viene identificata dalla più prematura caduta dello *storage modulus* nella transizione dallo stato vetroso a quello gommoso. E' importante sottolineare il fatto che tutti i campioni, sia dei materiali puri che dei *blend*, mostrano un comportamento tipico dei polimeri amorfi, con un completo decadimento del modulo elastico dopo la transizione vetrosa. Ciò può essere dovuto in parte al rapido raffreddamento subito in fase di stampaggio ad iniezione che ha inibito

la formazione di una significativa fase cristallina la quale, però, non è del tutto assente data l'opacità dei campioni che sono stati testati.

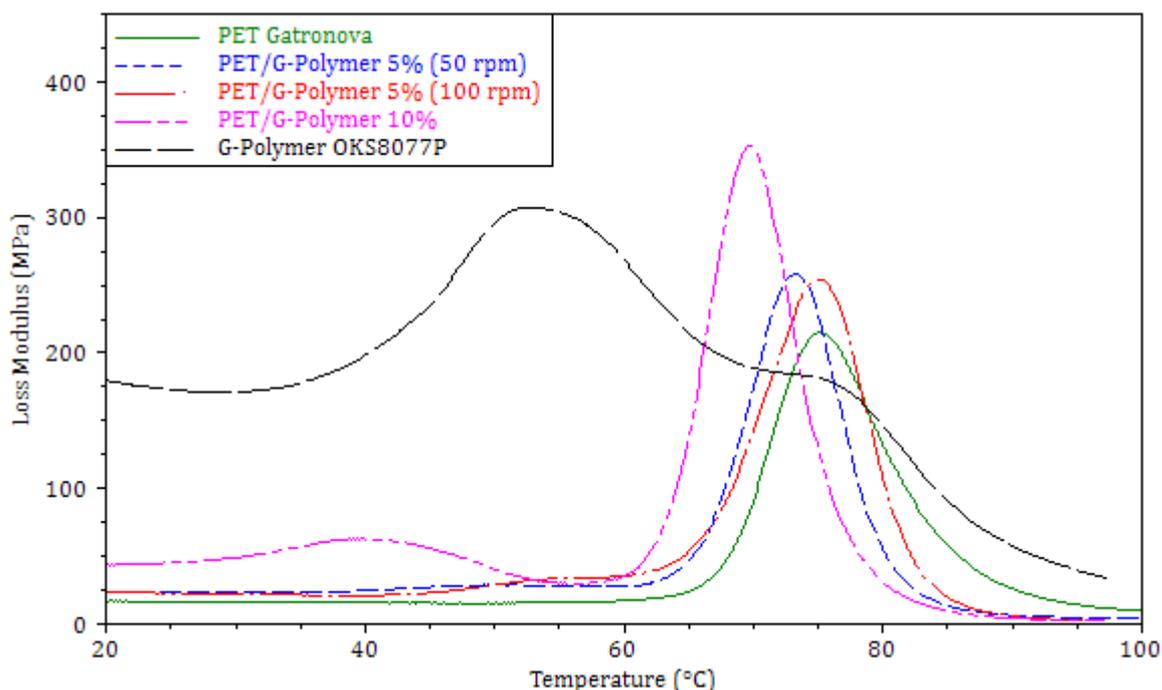


Figura 6.6 – Andamento del loss modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PET, contenenti G-Polymer

Tabella 6.6 – Comparazione delle T_g dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti G-Polymer in base ai picchi del loss modulus e del $\tan \delta$, determinati alla frequenza di 1 Hz

Campione	Picchi loss modulus [°C]		Picchi $\tan \delta$ [°C]	
	T_{g1}	T_{g2}	T_{g1}	T_{g2}
PET Gatronova	75.2	-	82.1	-
95/5 (50 rpm)	49.4	73.3	53.3	79.6
95/5 (100 rpm)	56.5	75.2	53.7	81.8
90/10 (50 rpm)	39.6	69.8	42.5	76.6
G-Polymer OKS8077P	53.8	74.2	61.5	86.9

Gli andamenti del *loss modulus* e, in particolar modo, del *tan δ* sono solitamente più utili alla valutazione sia della presenza di eventuali transizioni secondarie che del grado di compatibilità/miscibilità dei *blend* binari rispetto ad una convenzionale analisi DSC, grazie alla maggiore sensibilità nel riuscire ad identificare i picchi relativi alle transizioni vetrose dei diversi componenti.

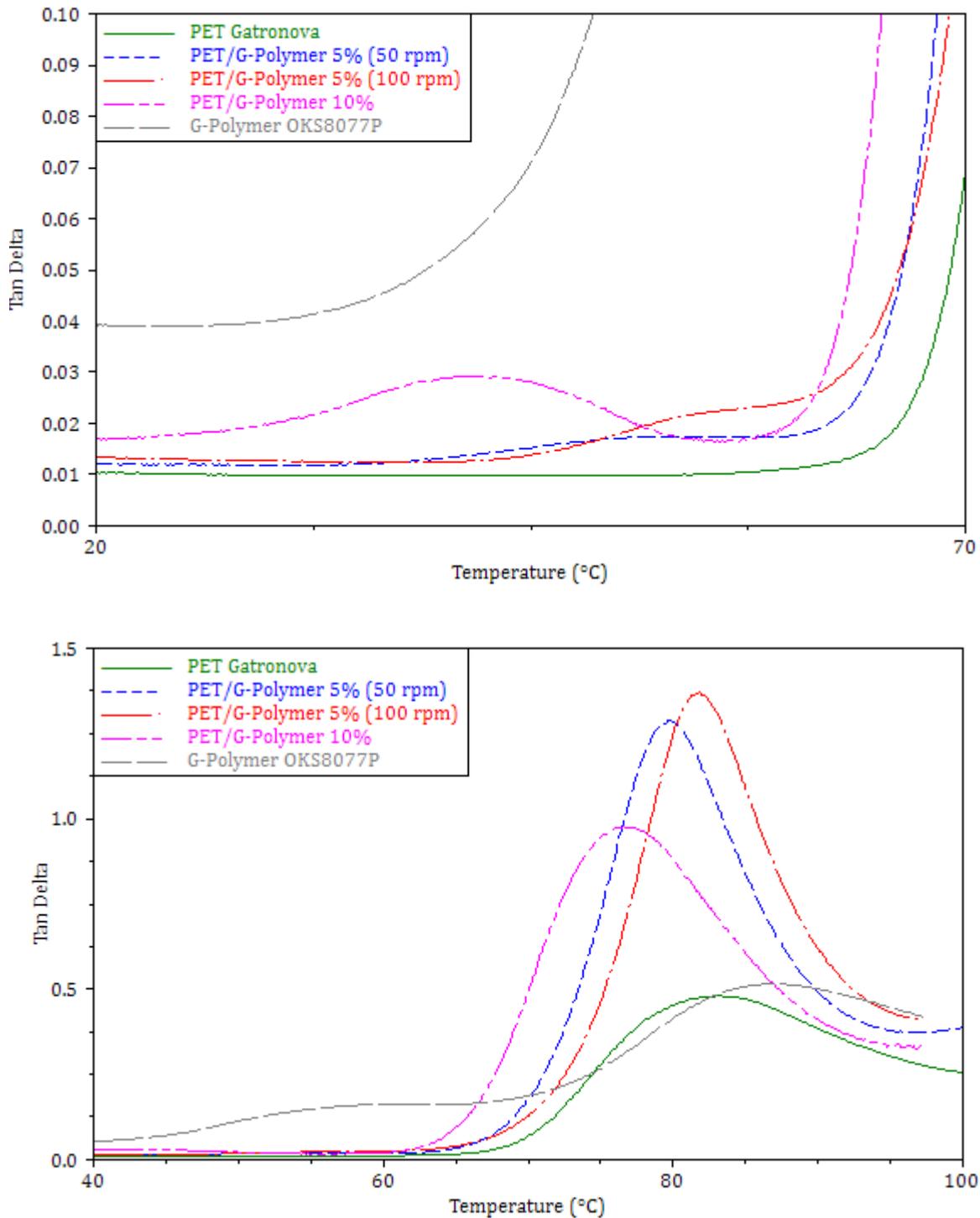


Figura 6.7 – Andamento del valore di $\tan \delta$ in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i blend, a matrice PET, contenenti G-Polymer in diversi intervalli di temperatura

Tuttavia una prima considerazione riguarda il comportamento del G-Polymer in quanto tale materiale mostra due distinti picchi sia nel grafico del *loss modulus* che del $\tan \delta$. In particolare nel primo di questi i picchi in questione sono significativamente visibili e i valori di temperatura a cui essi si manifestano permettono di escludere che si trattino di transizioni minori dovute a rotazioni di piccole porzioni di catena, ma possono essere

interpretate come due distinte transizioni vetrose del materiale. Questo tipo di analisi permette, quindi, di approfondire maggiormente la comprensione della natura di tale polimero che molto probabilmente è quella di un copolimero. Per quanto concerne i *blend*, invece, è possibile osservare come la relativa vicinanza delle transizioni vetrose dei due componenti e le ridotte percentuali di *G-Polymer* impiegate non permettano di definire con sicurezza l'eventuale miscibilità dei due in quanto, per i casi al 5% si manifestano dei picchi secondari poco visibili e che vanno a costituire le spalle dei picchi maggiori dovuti alla transizione vetrosa della fase principale mentre solo nel caso al 10% si notano due distinti picchi attribuibili alle differenti fasi del *blend*. In quest'ultimo caso, però, sebbene non vi sia miscibilità non è nemmeno possibile parlare di una qualche forma specifica di interazione dal momento che sebbene vi sia una diminuzione della T_g relativa al PET vi è parallelamente una più consistente diminuzione del medesimo parametro per la componente *G-Polymer*. Questo fatto potrebbe essere legato all'effetto di plasticizzazione indotto dalla presenza di acqua all'interno del campione testato dal momento che dalle analisi DSC emerge una differenza di appena 6°C tra le T_g dei due polimeri. D'altro canto bisogna tenere in considerazione che sebbene l'impiego della valutazione della temperatura di transizione vetrosa di un *blend* sia un metodo utile per valutarne la miscibilità, è parallelamente un metodo che può essere afflitto da relative incertezze di misura. In particolare tale metodo diventa insensibile per quantitativi di fase secondaria inferiori al 10% e non dovrebbe essere utilizzato per *blend* che contengano polimeri le cui T_g che non differiscano di almeno 10°C l'una dall'altra (*Polymer Blends Handbook*, L. A. Utracki 1999). Va inoltre precisato, come dimostrato da Schultz e Young (1980) che la T_g non è tanto sensibile alla miscibilità termodinamica dei componenti, quanto al grado di dispersione. Anche sotto le condizioni più favorevoli la T_g potrebbe non essere capace di discriminare tra la presenza o l'assenza di miscibilità termodinamica in quanto sebbene un sistema miscibile possieda una singola T_g allo stesso modo anche un sistema immiscibile dotato di una fase dispersa molto fine potrebbe mostrare una singola T_g . Per tale motivo è necessario un ulteriore approfondimento dei *blend* da un punto di vista morfologico, possibile solo mediante tecniche di microscopia elettronica.

Blend PET-EVOH

L'analisi dinamico-meccanica condotta parallelamente per il caso dei *blend* contenenti EVOH è mostrata nelle Figure 6.8, 6.9 e 6.10.

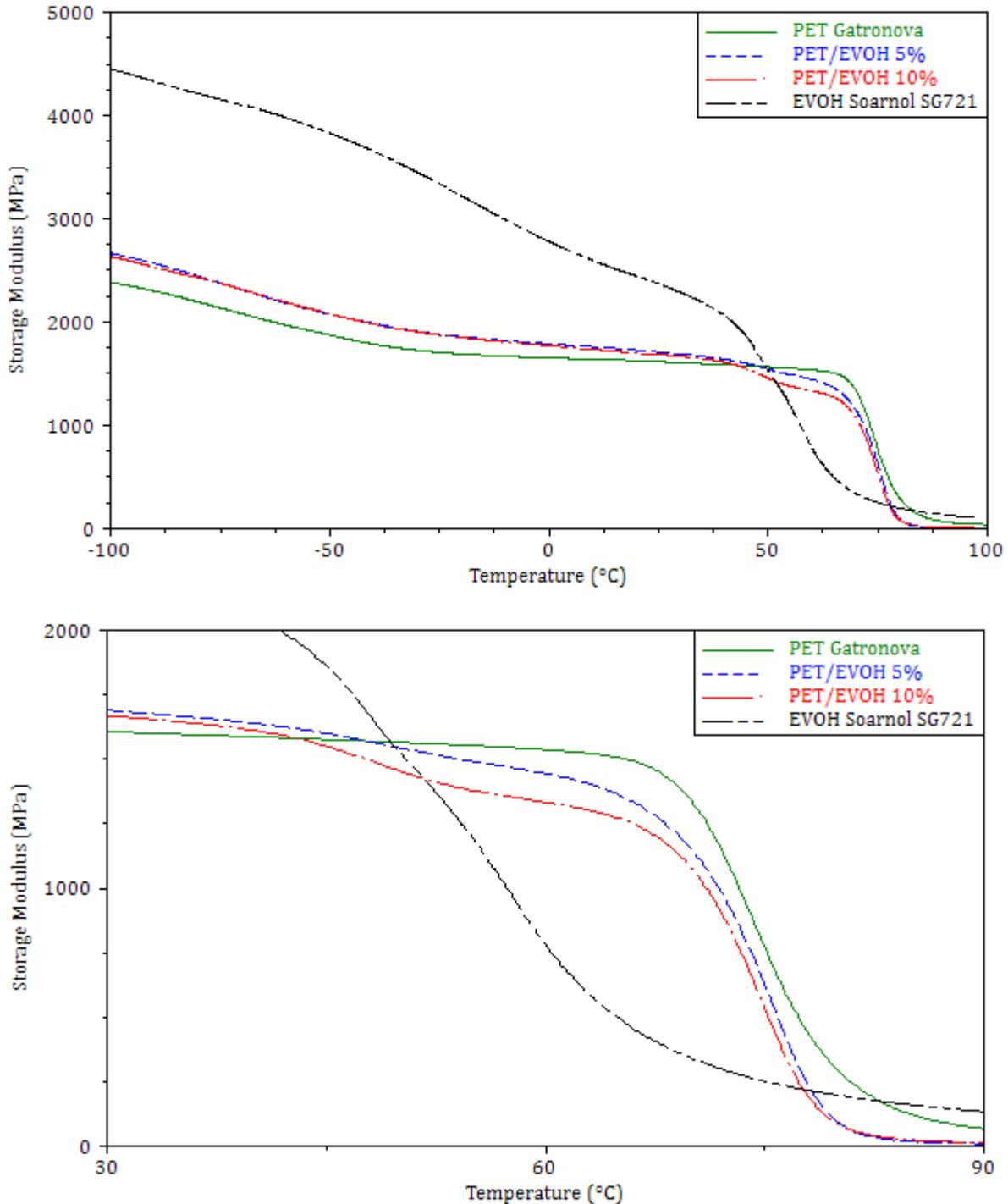


Figura 6.8 - Andamento dello storage modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i blend, a matrice PET, contenenti EVOH in differenti intervalli di temperatura

Nella regione a comportamento gommoso l'EVOH presenta un *loss modulus* particolarmente elevato e superiore a quello caratteristico del PET e dei *blend* realizzati. Effettuando una comparazione con il caso precedente si nota come il valore assoluto di tale modulo sia inferiore a quello caratteristico del *G-Polymer*, testimoniando la differente composizione del materiale ed in particolar modo la riduzione quantitativa

della componente polare che per effetto delle interazioni secondarie che genera garantisce tali particolari proprietà meccaniche. L'EVOH, così come il PET, mostra una diminuzione non lineare dello *storage modulus* per temperature al di sotto di 0°C, indicando la presenza di transizioni secondarie dovute a particolari movimenti di gruppi laterali di catena. In analogia con il *G-Polymer* anche lo *storage modulus* dell'EVOH mostra un decadimento meno netto in corrispondenza della sua transizione vetrosa e non si annulla completamente in seguito a tale fenomeno. Il comportamento dei *blend* è abbastanza simile a quello caratteristico della matrice, le differenze principali si riscontrano nella regione a comportamento vetroso dei materiali dove il valore assoluto dello *storage modulus* risulta superiore di qualche centinaio di MPa rispetto a quello del PET, senza particolari differenze tra i due *blend* relativamente alla loro composizione. La fase secondaria presente inizia a farsi sentire a temperature poco al di sopra di quella ambiente, dove si assiste ad un inversione del comportamento precedentemente rilevato: il modulo dei due *blend* diminuisce in maniera direttamente proporzionale al loro contenuto di EVOH a partire da 40°C, decadendo completamente in modo analogo al PET ma mantenendo valori che, a parità di temperatura, sono inferiori ad esso. Il *loss modulus* dell'EVOH mostra la presenza di due picchi prossimi tra loro, ma distinguibili, il primo dei quali è stato preso come riferimento per definire la transizione vetrosa del materiale. Rispetto alla linea di base del PET, nell'intervallo tra 30°C e 60°C, sono individuabili picchi legati alla fase secondaria del *blend* (Figura 6.11.).

Tabella 6.7. – Comparazione delle T_g dei polimeri puri e dei *blend*, a matrice PET, contenenti *G-Polymer* in base ai picchi del *loss modulus* e del $\tan \delta$, determinati alla frequenza di 1 Hz

<i>Campione</i>	<i>Picchi loss modulus [°C]</i>		<i>Picchi tan δ [°C]</i>	
	T_{g1}	T_{g2}	T_{g1}	T_{g2}
PET Gatronova	75.2	-	82.1	-
95/5 (50 rpm)	52.2	75.6	53.2	81.9
90/10 (50 rpm)	51.6	75.3	53.7	80.8
EVOH Soarnol SG721	52.5	-	55.7	-

In questo caso i picchi identificati sia nei grafici del *loss modulus* che del $\tan \delta$ si mantengono pressoché immutati al variare della composizione dei *blend*, a testimoniare non solo l'assenza della miscibilità dei due componenti nelle percentuali impiegate ma anche l'assenza di una qualche forma di interazione tra le catene dei due polimeri.

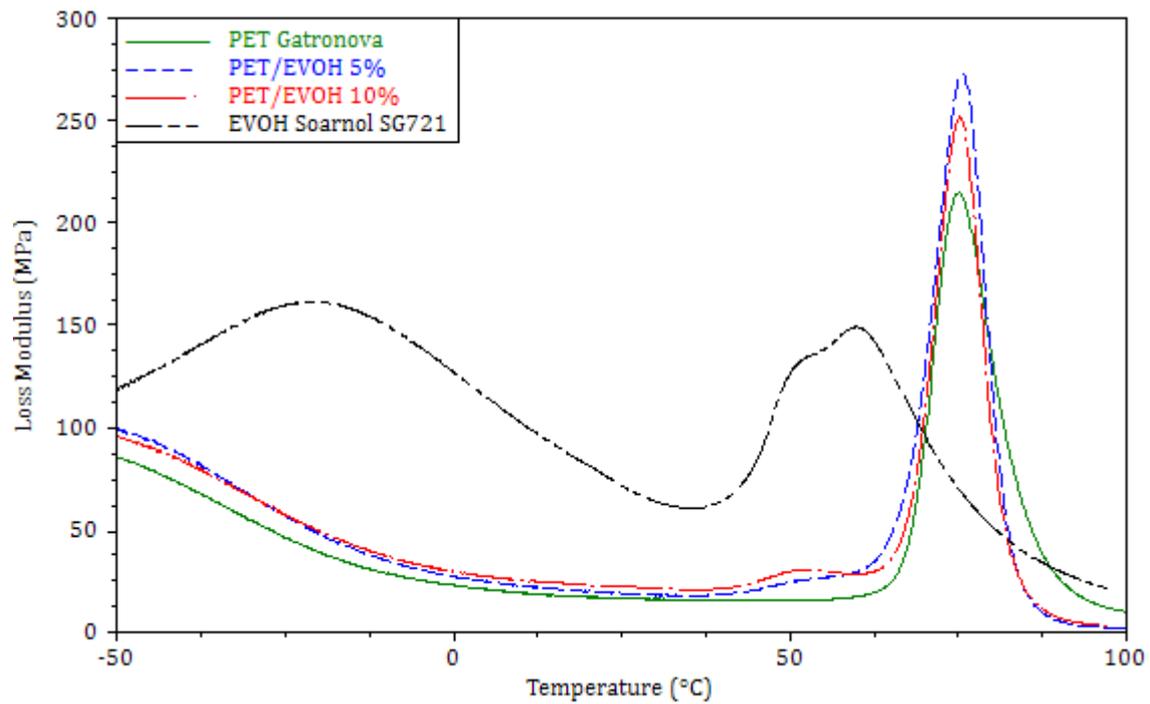


Figura 6.9 - Andamento del loss modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PET, contenenti EVOH

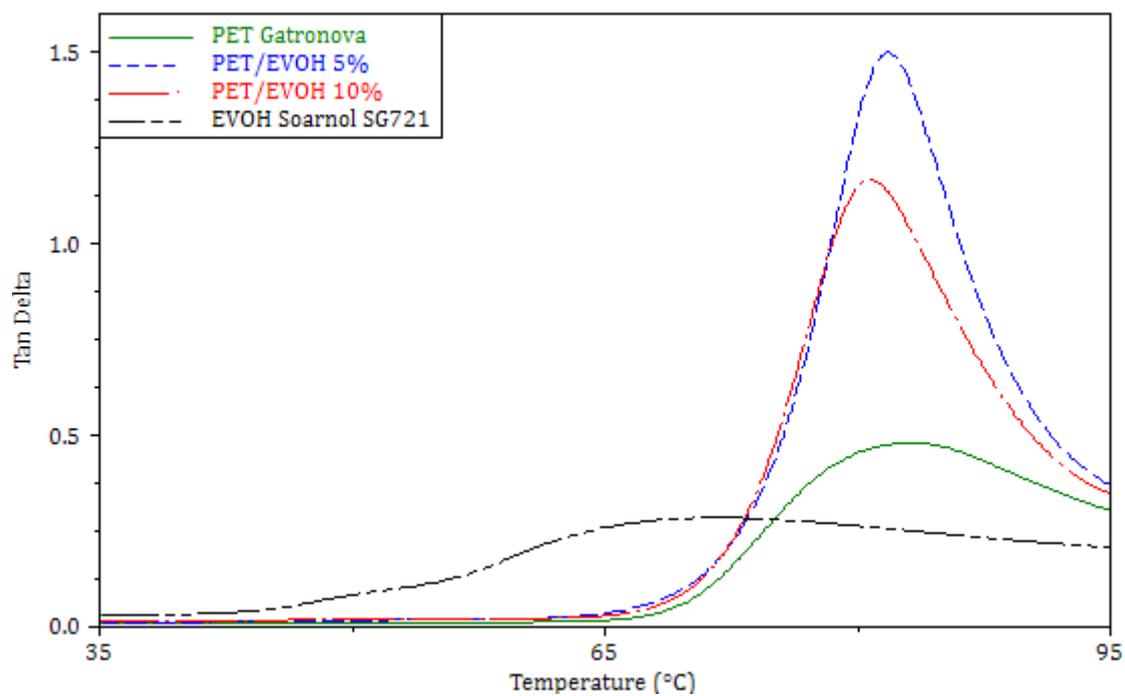


Figura 6.10 - Andamento del $\tan \delta$ in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PET, contenenti EVOH: intervallo tra 35°C e 95°C

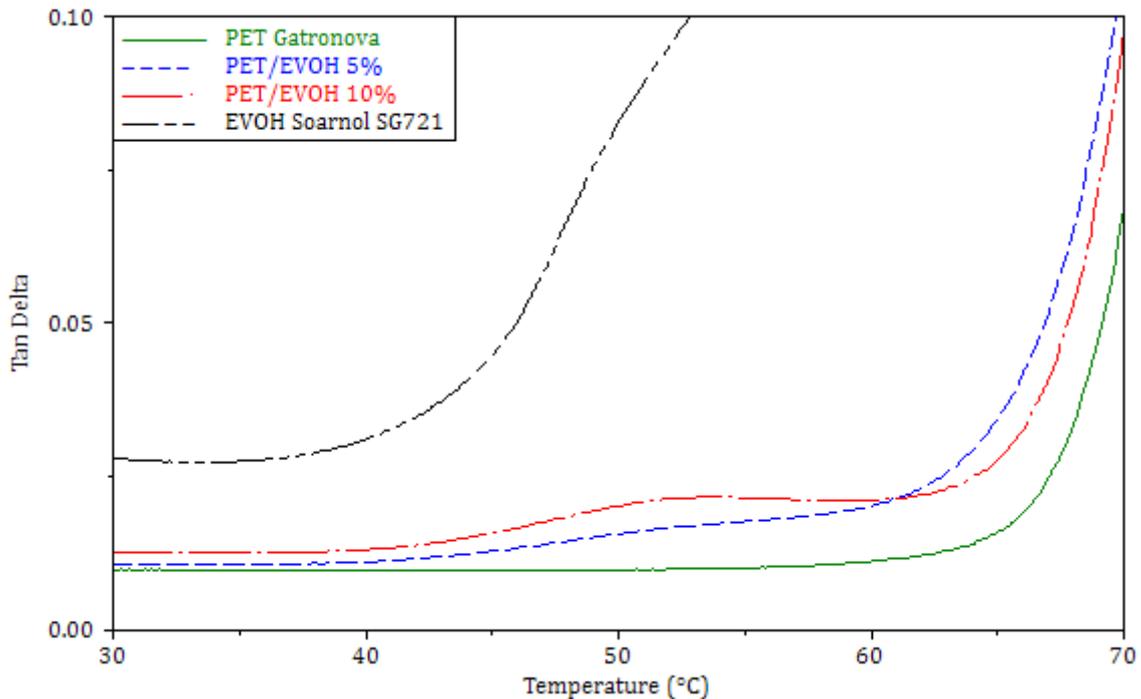


Figura 6.11 - Andamento del $\tan \delta$ in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PET, contenenti EVOH: ingrandimento dell'intervallo tra 40°C e 70°C

6.4.1.3 TGA

La comprensione della stabilità termica dei diversi materiali che vengono impiegati è di rilevante importanza nell'identificazione delle migliori condizioni di estrusione e stampaggio di *blend* polimerici, specie se contraddistinti da componenti che possiedono temperature di fusione molto diverse tra di loro, come nel caso di studio in questione. L'analisi termogravimetrica permette di condurre questo tipo di valutazioni misurando la perdita in peso di un materiale in funzione della temperatura, operando in atmosfera inerte o ossidativa. Diversi studi condotti sui prodotti di degradazione del PET hanno indicato che la degradazione termica di tale materiale viene realizzata secondo due distinti intervalli. Inizialmente essa viene promossa da scissioni di catena del legame estereo, portando alla formazione di gruppi carbossilici e vinil esterei. La degradazione massima, corrispondente alla perdita di circa l'80% in peso, viene realizzata nell'intervallo tra 377 e 427°C, a causa di tali scissioni di catena casuali. Il secondo stadio riguarda, invece, la degradazione termo-ossidativa del *char* formatosi e comporta la completa eliminazione del rimanente materiale presente. Per contro un materiale come l'EVOH possiede una stabilità termica profondamente influenzata dal contenuto di etilene nel copolimero. Un minore contenuto dell'unità etilenica comporta la presenza di molti gruppi idrossilici in catena, i quali possiedono un'elevata affinità con le superfici metalliche e per tale motivo hanno una maggiore tendenza a permanere

all'interno di apparecchiature come un estrusore. Inoltre, un basso contenuto di etilene, comporta difficoltà nell'ottimizzazione delle condizioni di processo a causa delle ristrette finestre di processo (intese come intervalli di temperatura tra il punto di fusione e la massima temperatura utilizzabile) dovute alla rapida degradazione causata dalla eliminazione di acqua per scissione dei gruppi idrossilici laterali di catena. Per tale motivo l'aggiunta di unità etileniche in catena può essere visto come una forma di stabilizzazione termica del materiale, il quale tendenzialmente mostra due distinti stadi di decomposizione; il primo, che si verifica a temperature più basse, è caratteristico della componente idrossilica, mentre il secondo si riferisce alla componente etilenica.

Blend PET-G Polymer

Dalle curve termogravimetriche ottenute mediante riscaldamento in ambiente ossidante e riportata nelle Figure 6.14 e 6.15 si nota come non vi siano rilevanti differenze relativamente al comportamento della stabilità termica dei *blend* rispetto al caso del PET puro. I *blend* presentano una degradazione a più stadi molto simile a quella della matrice, differenziandosi solo per una più accentuata degradazione iniziale del primo stadio e nella parte terminale del secondo. Il *G-Polymer* è un polimero molto meno stabile, con un ampio intervallo di temperatura per la sua completa degradazione e con un comportamento termo-ossidativo a stadi più complesso, probabilmente dovuto alla sua particolare struttura chimica (Figura 6.13).

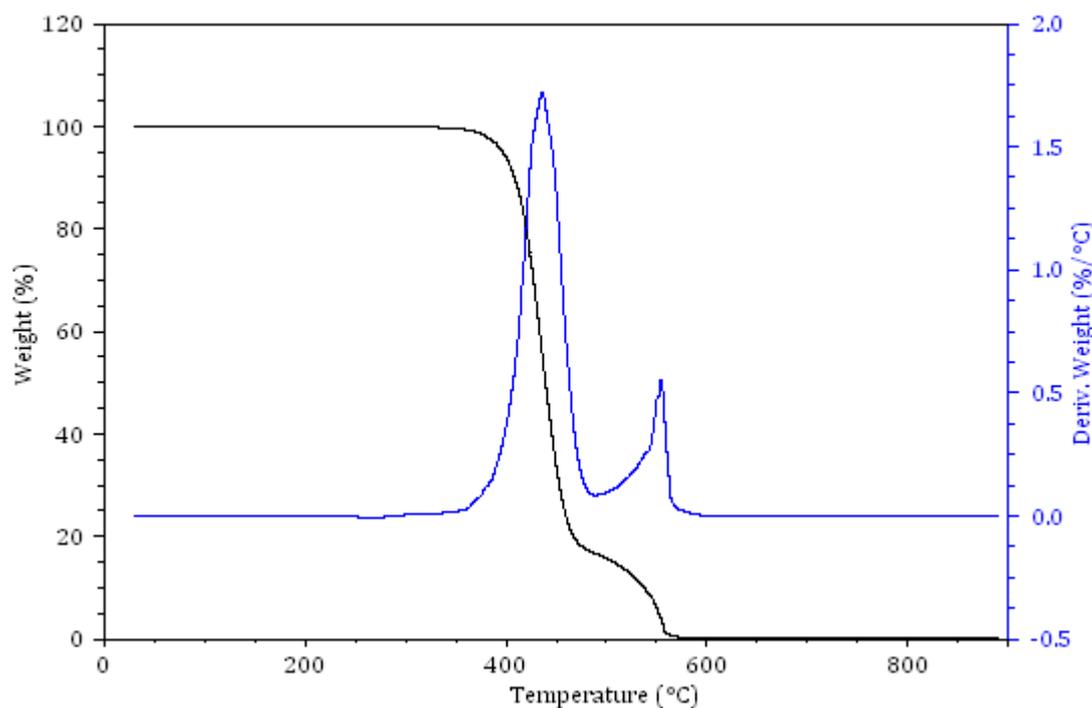


Figura 6.12 – Termogramma TGA in ambiente ossidativo del PET (curva nera) e derivata della perdita di peso in funzione della temperatura (curva blu)

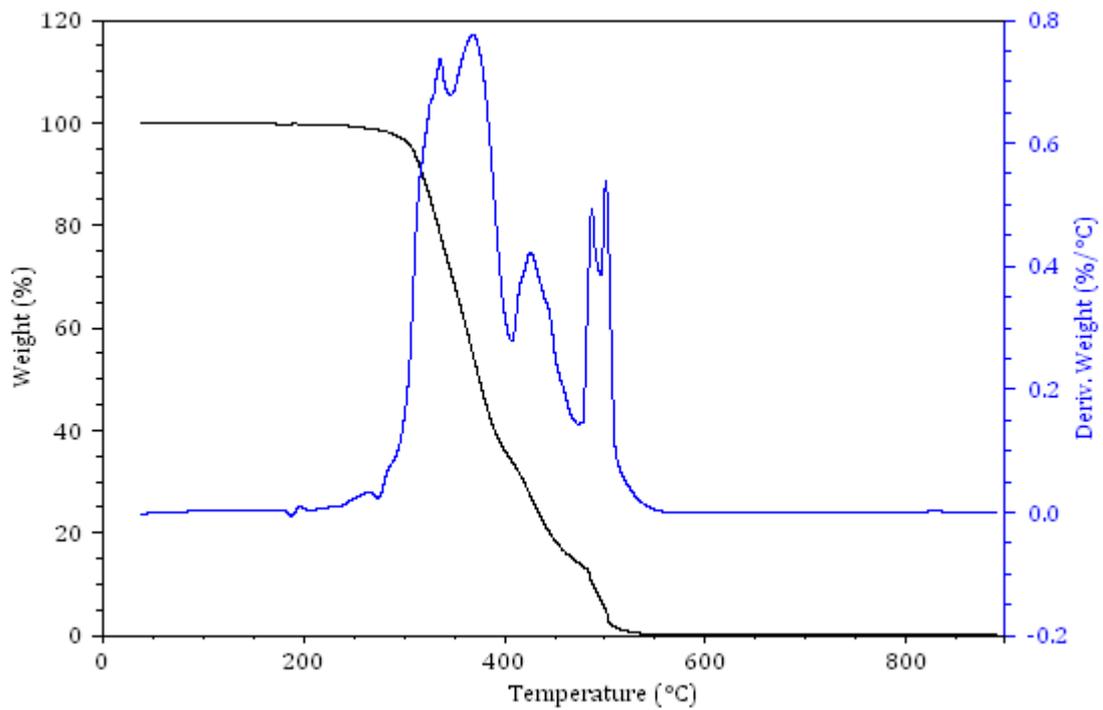


Figura 6.13 – Termogramma TGA in ambiente ossidativo del G-Polymer (curva nera) e derivata della perdita di peso in funzione della temperatura (curva blu)

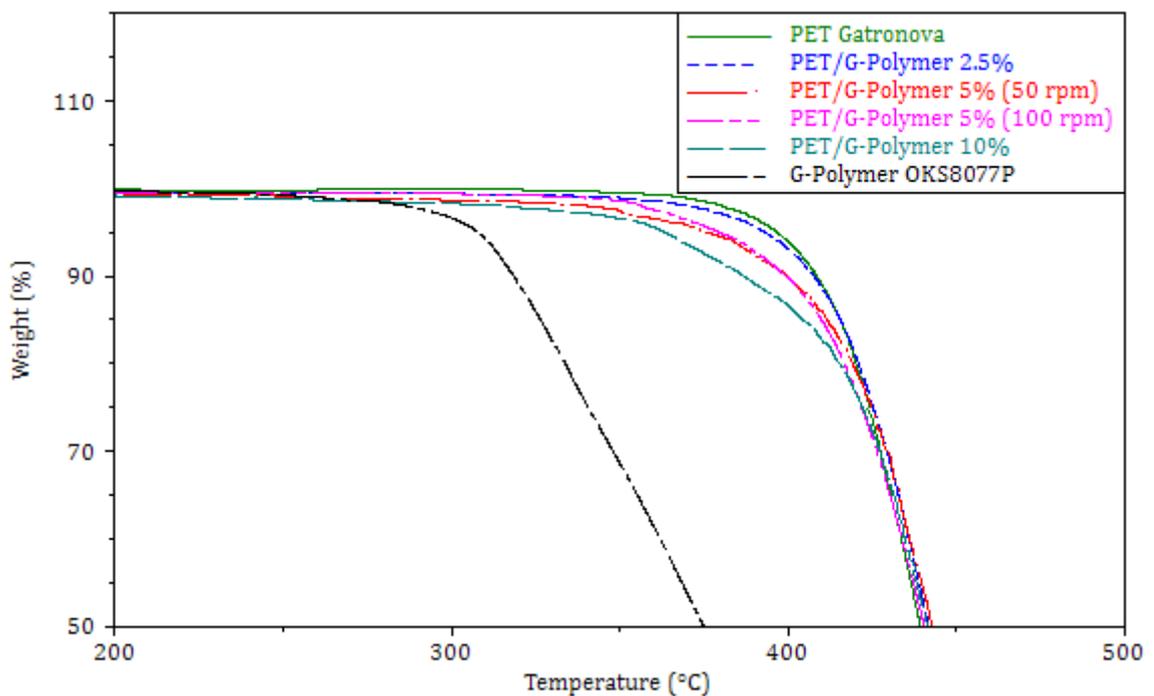


Figura 6.14 – Curve TGA in flusso d'aria per i blend, a matrice PET, contenenti G-Polymer

In particolare i *blend* che possiedono una maggiore percentuale di *G-Polymer* si degradano parzialmente a basse temperature in maniera proporzionale alle percentuali di additivo polimerico presenti, mostrando invece una maggiore resistenza prima della completa degradazione quando si arriva ad alte temperature.

Tabella 6.8 – Parametri TGA in ambiente ossidante dei polimeri puri e dei *blend*, a matrice PET, contenenti *G-Polymer*: temperatura di massima velocità di perdita di peso (T_{maxDR}), temperature corrispondente ad una perdita del 5% e 10% in peso ($T_{0.05}$ e $T_{0.10}$) e temperature di inizio (T_{onset1}) e fine (T_{onset2}) della degradazione principale

<i>Campione</i>	T_{maxDR} [°C]	$T_{0.05}$ [°C]	$T_{0.1}$ [°C]	T_{onset1} [°C]	T_{onset2} [°C]
PET Gatronova	436.6	396.7	408.5	410.2	457.3
97.5/2.5 (50 rpm)	443.2	393.2	407.6	412.9	458.3
95/5 (50 rpm)	446.9	375.9	399.7	409.1	459.3
95/5 (100 rpm)	443.6	379.6	399.3	411.8	458.7
90/10 (50 rpm)	445.2	363.4	386.8	408.3	459.9
<i>G-Polymer</i> OKS8077P	368.7	308.4	318.5	309.1	388.7

Questa prima degradazione si verifica, comunque a temperature di oltre 60°C al di sopra di quelle corrispondenti al *G-Polymer*, dimostrando come il PET riesca a isolare parzialmente il *G-Polymer*, inglobato al suo interno, dall'atmosfera esterna. Nel caso del *blend* al 5% ponderale la variazione della velocità di rotazione in fase di estrusione ha un certo effetto sul comportamento termo-ossidativo del materiale; in particolare aumentando la velocità di rotazione delle viti da 50 a 100 rpm il *blend* ha, nella fase iniziale del primo stadio di decomposizione, una degradazione intermedia tra quella del *blend* 2.5% e quella del *blend* 5% a 50 rpm. Successivamente, nell'intervallo tra 400 e 420°C si degrada più velocemente del suo analogo a 50 rpm e si avvicina maggiormente al comportamento del *blend* al 10% di composizione in EVOH. Nel secondo stadio di decomposizione il comportamento dei vari *blend* viene invertito ed il campione ottenuto incrementando la velocità in fase di estrusione mantiene un profilo di degradazione più simile al *blend* con maggiore contenuto di *G-Polymer*, che risulta essere quella maggiormente resistente all'azione termo-ossidativa dell'ambiente di analisi.

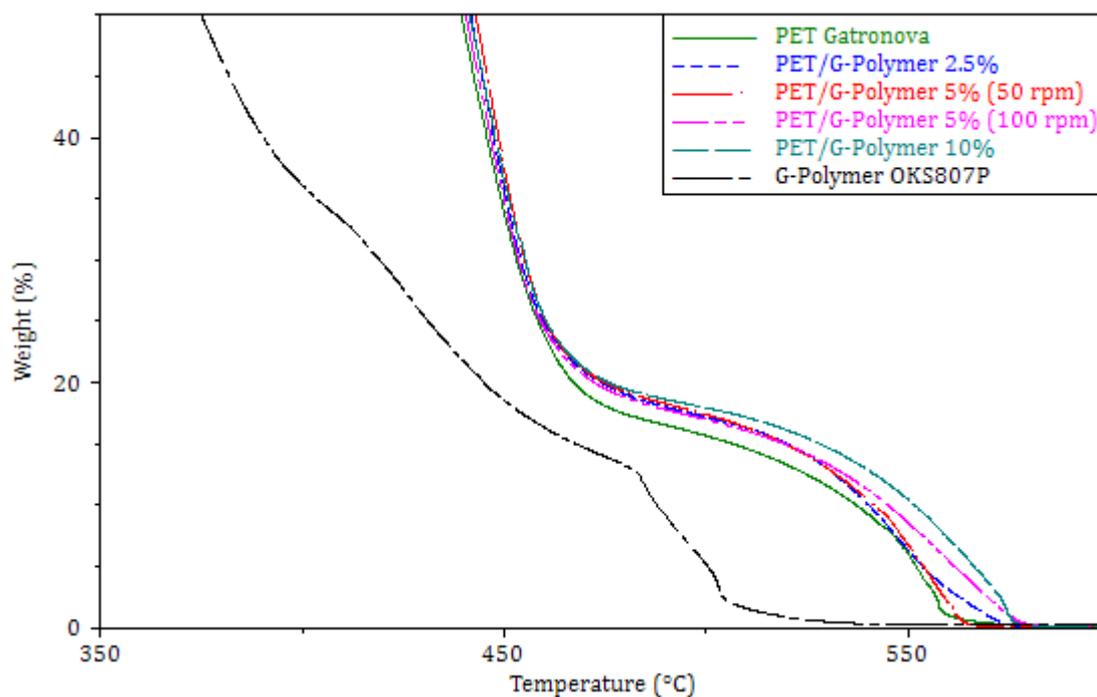


Figura 6.15 - Curve TGA in flusso d'aria per i blend, a matrice PET, contenenti G-Polymer

Si può quindi valutare che, sebbene il G-Polymer sia un polimero contraddistinto da una ridotta stabilità termica in ambienti ossidanti, miscelandolo in piccole percentuali con il PET si riesce ad ottenere un materiale che può essere lavorato a temperature prossime a quelle del PET.

Blend PET-EVOH

Come già anticipato in precedenza, l'EVOH, grazie alla presenza della componente etilenica, risulta essere maggiormente resistente alla degradazione termo-ossidativa rispetto ad un normale PVA. Al di là di questo fatto è possibile notare come l'EVOH presenti un profilo di degradazione complesso e articolato secondo più stadi. La sua stabilità termo-ossidativa è comunque inferiore a quella caratteristica del PET e il divario tra il comportamento di questi due polimeri incrementa man mano che incrementa la temperatura di riscaldamento in fase di misura. Al 50% di peso residuo la temperatura del PET è 30°C superiore a quella dell'EVOH, al 25% è di 40°C e al 10% è pari a circa 70°C. Ciò è evidentemente dovuto sia alla particolare struttura chimica del PET, che presenta anelli aromatici in catena, che alla natura dei composti solidi che si vengono a formare a seguito della prima fase di decomposizione del materiale. Il profilo di degradazione dei *blend* in ambiente ossidativo si presenta articolato in due distinte fasi, non ascrivibili alla degradazione separata dei due componenti delle varie miscele.

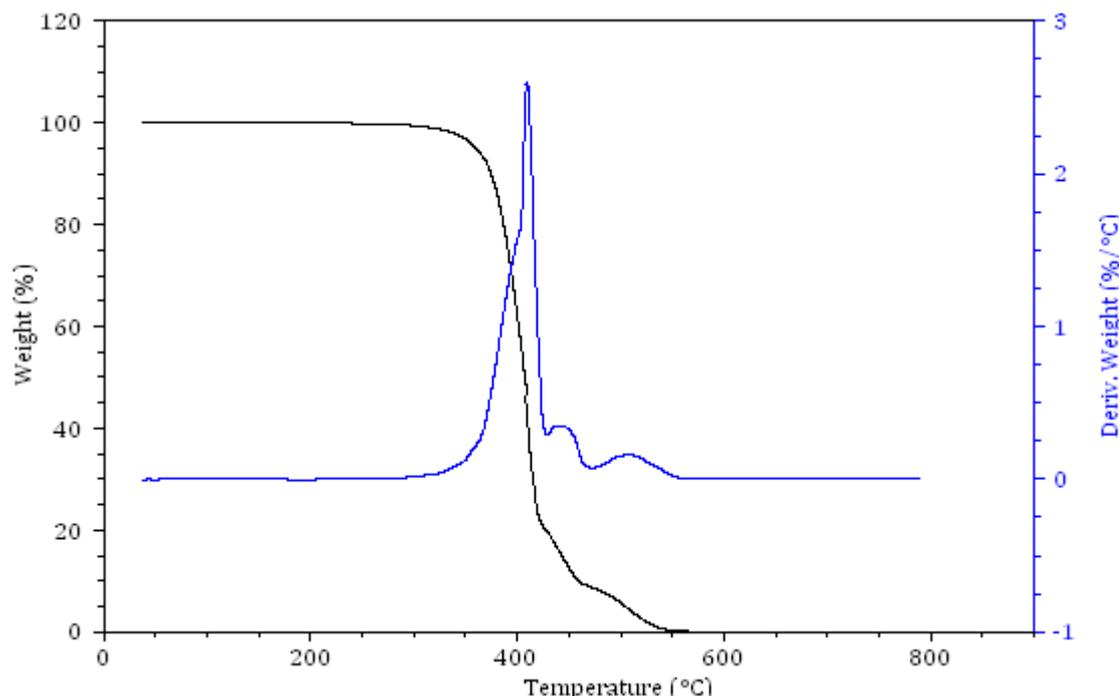


Figura 6.16 – Termogramma TGA in ambiente ossidativo dell'EVOH (curva nera) e derivata della perdita di peso in funzione della temperatura (curva blu)

Come si evince dalle Figure 6.17 e 6.18 la degradazione dei *blend* si articola secondo profili che si snodano tra quelli caratteristici dei due componenti puri. Nella prima fase, fino ad una temperatura di circa 400°C è possibile osservare come effettivamente i profili dei *blend* oscillino nella zona intermedia dell'intervallo dei profili dei componenti puri. Infatti ad una perdita complessiva di peso pari al 5% i due *blend* mostrano temperature che distano circa 15°C da quella dell'EVOH e 20°C da quella specifica del PET.

Tabella 6.9 – Parametri TGA in ambiente ossidante dei polimeri puri e dei *blend*, a matrice PET, contenenti EVOH: temperatura di massima velocità di perdita di peso (T_{maxDR}), temperature corrispondenti ad una perdita del 5% e 10% in peso ($T_{0.05}$ e $T_{0.1}$) e temperature di inizio (T_{onset1}) e fine (T_{onset2}) degradazione principale

<i>Campione</i>	T_{maxDR} [°C]	$T_{0.05}$ [°C]	$T_{0.1}$ [°C]	T_{onset1} [°C]	T_{onset2} [°C]
PET Gatronova	436.6	396.7	408.5	409.4	457.3
95/5 (50 rpm)	437.4	376.0	390.8	409.3	458.6
90/10 (50 rpm)	441.0	374.9	387.8	403.0	456.2
EVOH Soarnol SG721	409.8	360.0	374.5	378.0	417.2

Superati i 400°C tale temperatura si assiste ad una lieve differenziazione dei profili con una maggiore degradazione per il *blend* a maggiore contenuto di EVOH e complessivamente ad un progressivo avvicinamento al comportamento caratteristico del

PET. Evidentemente a cavallo di tale temperatura avviene effettivamente la degradazione della componente di EVOH presente, il quale presenta proprio una velocità di massima decomposizione in corrispondenza di una temperatura di circa 410°C.

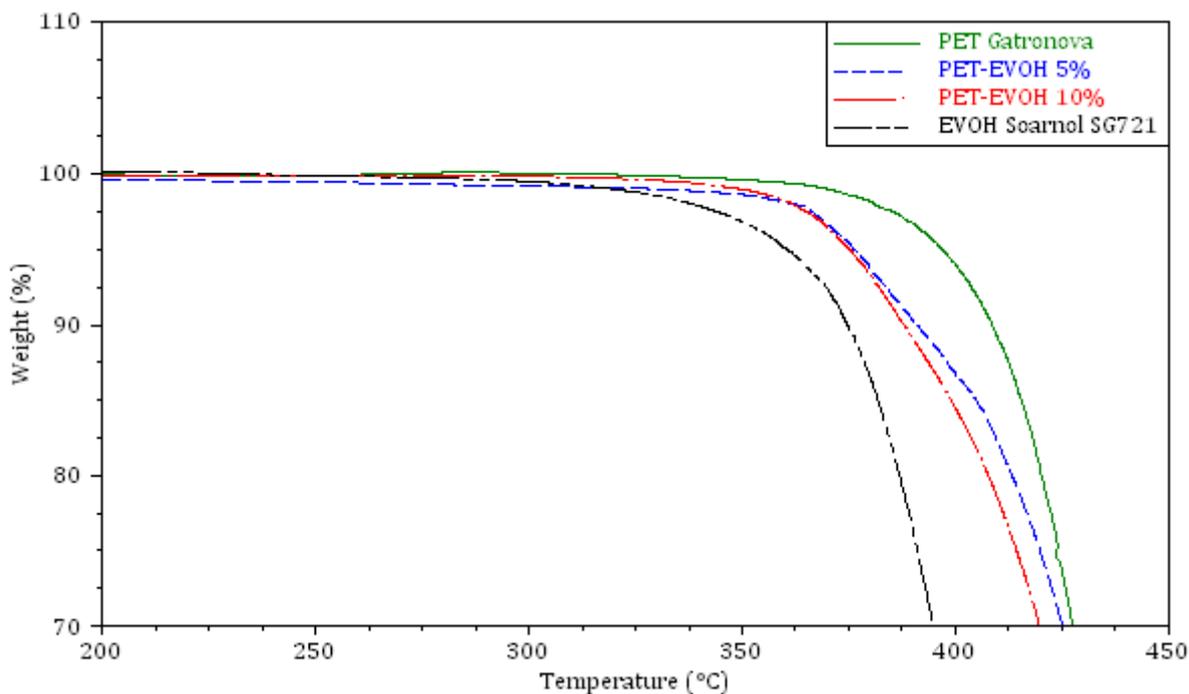


Figura 6.17 – Curve TGA in flusso d'aria per i polimeri puri e i blend, a matrice PET, contenenti EVOH

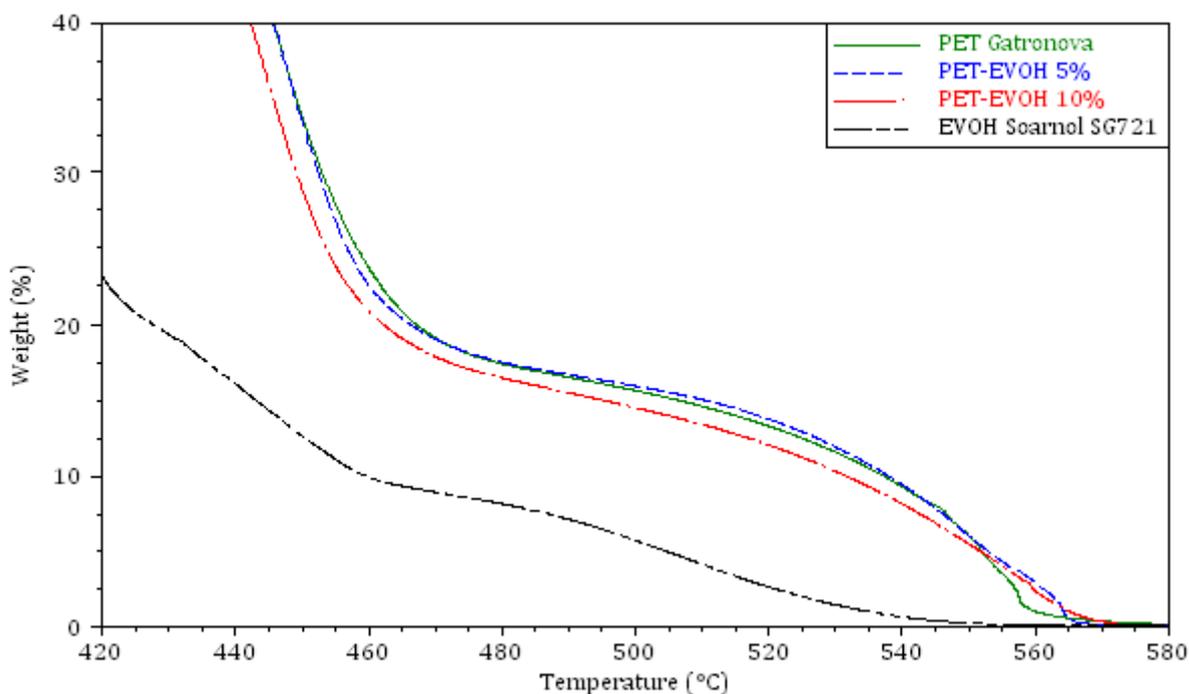


Figura 6.18 – Curve TGA in flusso d'aria per i polimeri puri e i blend, a matrice PET, contenenti EVOH

In definitiva risulta evidente come complessivamente la migliore stabilità termica dell'EVOH non apporti significativi miglioramenti della stabilità termica dei *blend* rispetto ai casi analizzati con il *G-Polymer* a causa delle ridotte percentuali di fase secondaria presente. D'altro canto per entrambi i polimeri utilizzati si nota che in corrispondenza delle temperature impiegate per l'estrusione si ha una piccola percentuale di riduzione del peso complessivo dei campioni, che risulta aumentare con l'aumentare della percentuale con cui essi sono presenti nel *blend*. Evidentemente potenziali fenomeni di degradazione dei materiali possono essere evitati se si gestiscono in maniera adeguata i tempi di residenza ad elevate temperature, tenendo conto del tipo di polimero aggiunto come additivi e dei rapporti di composizione impiegati.

6.4.1.4 Misure gravimetriche

Data la particolare affinità dei polimeri vinilici ad assorbire l'acqua si è provveduto a testare i provini stampati ad iniezione per confrontare il comportamento dei materiali puri tra loro ed in relazione al loro accoppiamento all'interno dei *blend* realizzati. A tale scopo i provini sono stati essiccati mediante riscaldamento in stufa per una notte a 120°C e successivamente inseriti in recipienti in modo che fossero completamente immersi. Il peso di tali campioni è stato poi misurato ad intervalli regolari.

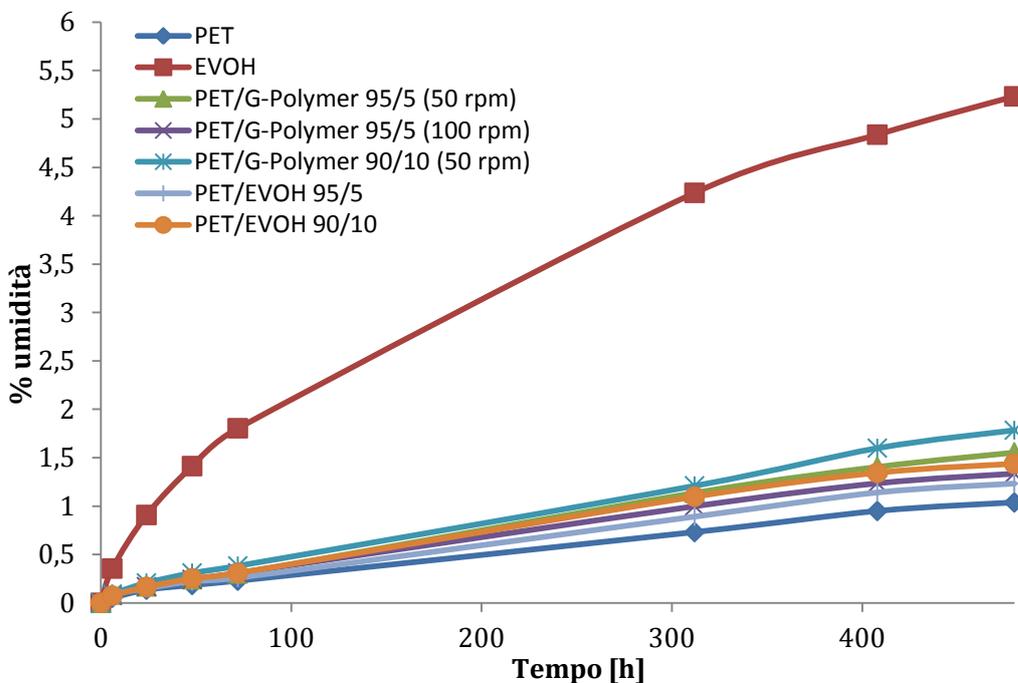


Figura 6.19 – Variazione % del peso dei campioni dei polimeri puri e dei blend a base PET immersi in acqua in funzione del tempo

E' importante sottolineare che in essa non compare il *G-Polymer* dal momento che la sua perdita di peso è talmente rapida da determinare una sua completa dissoluzione in acqua nell'arco di all'incirca sei ore. Dalle misure realizzate e dal grafico riassuntivo si riesce a vedere innanzitutto una significativa differenza nel comportamento degli altri due materiali puri. L'EVOH è particolarmente igroscopico e assorbe molta più acqua del PET man mano che aumenta il tempo con cui i campioni rimangono immersi in acqua. Il comportamento dei *blend* è intermedio tra quello dei due suddetti polimeri, ma si differenzia in funzione del tipo di fase secondaria presente, determinando un più accentuato aumento di peso all'aumentare della percentuale di fase secondaria e in presenza della componente più igroscopica. Per esempio nel caso del *G-Polymer* risulta singolare il fatto che i campioni acquistino peso piuttosto che perderlo dal momento che possiedono un componente che si scioglie facilmente in acqua. Tale fatto è singolare poichè possedendo una componente affine all'acqua e solubile in essa, la prima ipotesi sarebbe quella di pensare ad una progressiva diminuzione di peso a causa dello scioglimento della componente di *G-Polymer* del *blend* più a diretto contatto con l'ambiente esterno. D'altro canto l'incremento di peso potrebbe essere ascritto ad un assorbimento maggiore dell'acqua da parte della miscela a causa della sua componente idrosolubile, la quale potrebbe sciogliersi solo superficialmente, ma trattenere l'acqua negli strati interni a causa del confinamento dei suoi domini nella matrice di PET e quindi impedire un'eccessiva perdita di peso. Tale fatto non è rilevabile macroscopicamente tramite una prima analisi superficiale ad occhio nudo dalla quale il campione sembra omogeneo sebbene presenti un effetto perlato precedentemente non riscontrato sui provini non testati in acqua. Per tale motivo si è ritenuto opportuno approfondire l'indagine ricorrendo a tecniche di microscopia elettronica, in grado di raggiungere un elevato dettaglio nell'approfondimento della struttura tramite ingrandimenti che arrivano ad identificare particelle con dimensioni fino all'ordine di qualche decina/centinaia di nanometri.

6.4.1.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Blend PET/G-Polymer

Il maggiore incremento di peso misurato per i campioni di *blend* immersi in acqua rispetto al corrispondente peso dei campioni di PET suggerisce che la presenza di una fase secondaria così affine all'acqua può influire sulle proprietà finali del materiale, specialmente per quanto riguarda le sue caratteristiche di barriera nei confronti della permeazione di specie gassose. In particolare l'effetto di assorbimento è più marcato per i *blend* che contengono *G-Polymer* e questo motivo ha spinto ed investigare le caratteristiche superficiali di campioni di materiale contenente tale polimero in

percentuale pari al 10% ponderale mediante analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM). Per completezza di analisi sono confrontati tali campioni rispetto al riferimento costituito dal PET puro, sia prima che dopo l'immersione in acqua. Le immagini ottenute fanno riferimento ad un campione di materiale immerso in acqua per un tempo complessivo pari a 16 ore e sono riportate nelle Figure 6.20 e 6.21.

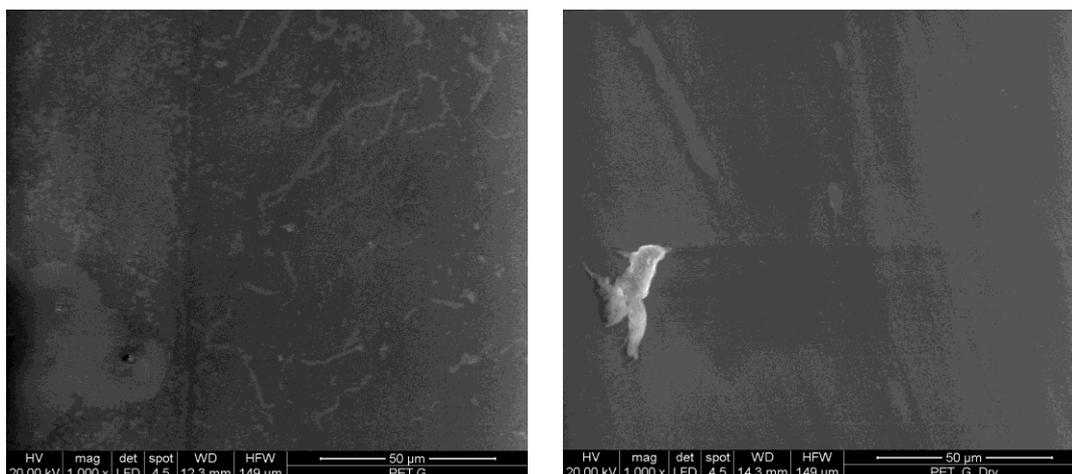


Figura 6.20 – Immagini al SEM della superficie di un provino PET/G-Polymer testato in acqua (a destra) e della superficie di un provino PET/G-Polymer “a secco” (a sinistra)

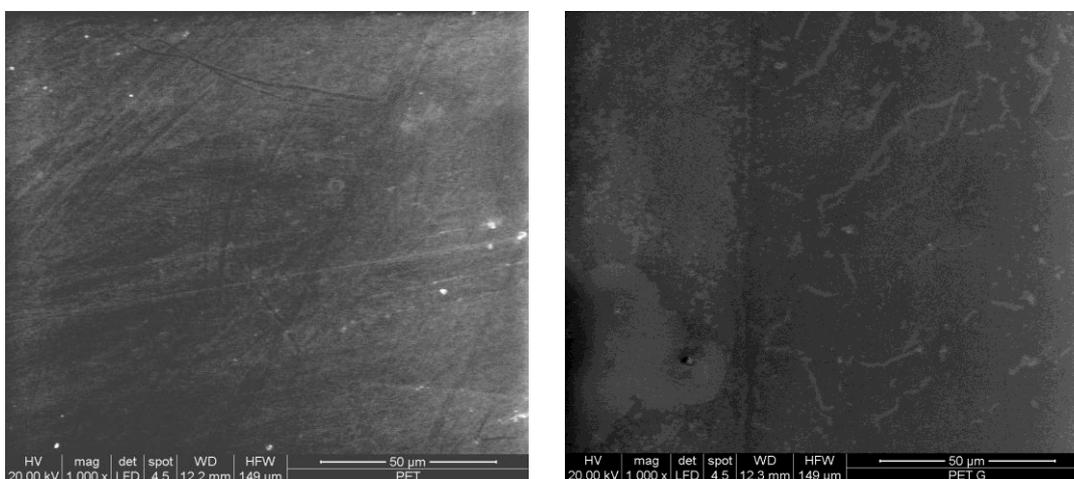


Figura 6.21 – Immagini al SEM della superficie di un provino di PET (a sinistra) e di un provino PET/G-Polymer (a destra) testati in acqua

Le immagini della superficie esterna mostrano chiaramente la presenza di un effetto superficiale di erosione sul provino del *blend* testato in acqua, identificato da zone chiare sia a forma allungata che puntiforme. Tale effetto non si riscontra nel caso della miscela PET/G-Polymer “a secco” e nemmeno nel caso del PET, sia tal quale che sia testato in acqua. Ciò significa che tale fenomeno non è dovuto al PET, ma al G-Polymer aggiunto e disperso all'interno della matrice. Questo risultato può effettivamente indicare come da un lato l'aumento di peso del campione misurato nei test gravimetrici

sia dipeso dall'assorbimento di acqua dovuto alla componente di *G-Polymer* e dall'altro che ci deve essere comunque stata una perdita del medesimo dovuta allo scioglimento in acqua della componente di *G-Polymer* sulla superficie esterna del provino. Tuttavia tale fatto non comporta una progressiva erosione di tutta la struttura del campione grazie alla discontinuità tra i singoli microdomini di *G-Polymer*, che non sono in diretto contatto tra loro. Per contro questa maggiore tendenza all'assorbimento di acqua può essere controproducente dal punto di vista delle proprietà barriera del materiale dal momento che l'additivo aggiunto per ostacolare la permeazione del gas peggiora notevolmente la sua *performance* all'aumentare dell'umidità cui viene sottoposto. Parallelamente sarebbe necessario valutare se il quantitativo della componente superficiale di *G-Polymer* del *blend* che si scioglie a contatto con l'acqua sia al di sotto o meno del livello richiesto per bevande di tipo alimentare poiché tale aspetto potrebbe ostacolare la potenziale commercializzazione di un tale materiale. La valutazione può essere fatta con prove di cessione che non sono state condotte in questo studio di caratterizzazione.

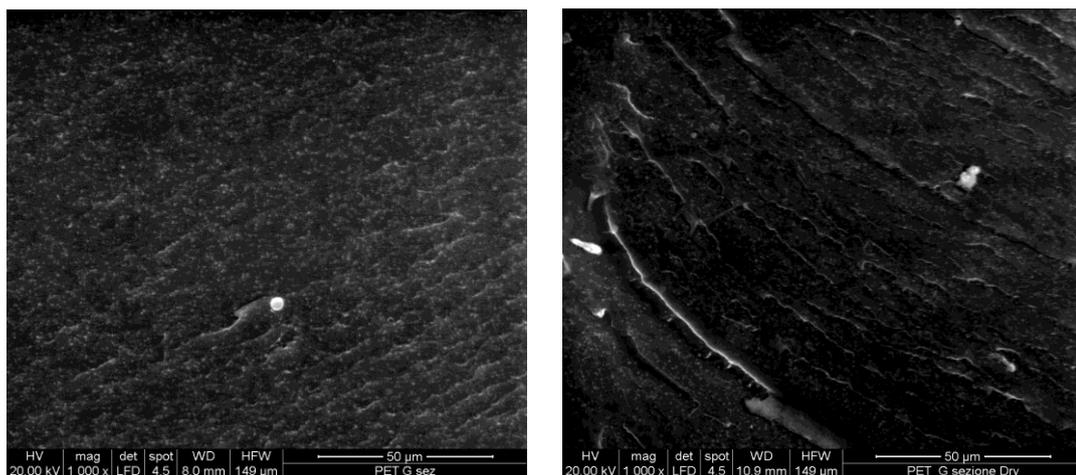


Figura 6.22 – Immagini al SEM della sezione di un provino PET/G-Polymer testato in acqua (a destra) e della sezione di un provino PET/G-Polymer a secco” (a sinistra), entrambi al 10% ponderale di fase secondaria

Le immagini relative alla sezione dei diversi provini sono riportate in Figura 6.22. Tramite esse è possibile osservare come nel caso della miscela sia presente una fine puntinatura, omogeneamente dispersa nella matrice principale lungo tutta la sezione del provino. Dal momento che tale morfologia strutturale non si presenta nel caso del PET è lecito considerare di attribuirlo alla dispersione della fase di *G-Polymer* che quindi forma dei microdomini di dimensione quasi nanometrica, non visibili in precedenza lungo la superficie esterna del provino. Una così fine dispersione del componente minore può essere di buon auspicio relativamente alla valutazione delle proprietà finali del *blend* dal momento che indica una relativa compatibilità tra i due componenti e

quindi la possibilità di avere degli effetti sinergici tali da permettere di sfruttare le proprietà desiderate di entrambe le fasi o di svilupparne delle altre non possedute da nessuna delle due fasi.

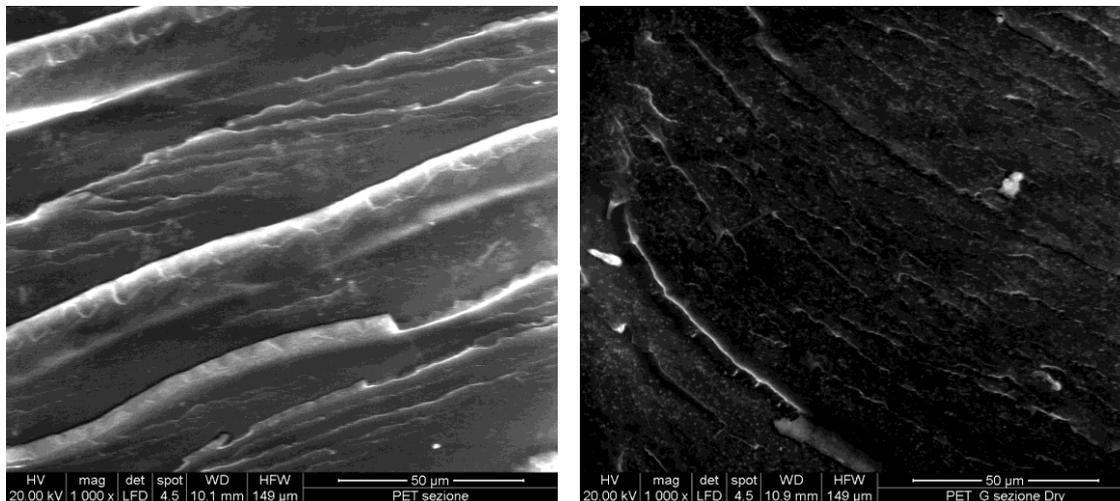


Figura 6.23 – Immagini al SEM della superficie di un provino di PET (a destra) e di un provino PET/G-Polymer (a sinistra), al 10% di fase secondaria, entrambi a “secco”

Tale risultato potrebbe essere particolarmente utile ai fini delle misure di permeabilità ai gas in quanto nel percorso che il gas impiega per attraversare il film che viene testato, questi microdomini possono agire come isole di materiale impermeabile al gas in maniera analoga a quanto succede con i nanocompositi. Ciò significherebbe che la permeabilità del *blend* potrebbe diminuire rispetto a quella della matrice in quanto il gas si sposterebbe lungo il percorso a minore resistenza incontrando, però, una certa tortuosità a causa della presenza di una fase minore così finemente dispersa. La maggiore tortuosità, infatti, allunga i tempi che il gas impiega per attraversare lo spessore della membrana polimerica, abbassando il coefficiente di diffusione e quindi la permeabilità del materiale. Tale aspetto richiede sia una conferma sperimentale mediante misure di permeabilità che un approfondimento ulteriore per comprendere più specificatamente la reale morfologia del *blend*.

6.4.1.6 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Blend PET/G-Polymer

Le proprietà di un *blend* polimerico dipendono fortemente dalla morfologia che esso sviluppa in relazione alle diverse fasi di processing a cui viene sottoposto. La morfologia finale deriva da una combinazione delle proprietà dei singoli componenti del *blend* e dalle condizioni di processo. Per esempio la dispersione della fase finale del

blend dipende da fattori quali la tipologia di flusso che viene realizzato (di taglio o elongazionale), la tensione interfacciale, la composizione e viscoelasticità dei componenti. La fase dispersa può presentarsi secondo morfologie nodulari, laminari o fibrillari in relazione alla composizione del *blend* e alle condizioni di lavoro. Solitamente la morfologia di *blend* polimerici fusi è il risultato di una condizione di equilibrio tra la rottura e la coalescenza tra le particelle. L'approfondimento della morfologia dei campioni del *blend* PET/G-Polymer è stato perciò condotto mediante l'impiego di microscopio a scansione elettronica (TEM). Per effettuare tale analisi i campioni di materiale sono stati tagliati in fette di spessore nanometrico mediante l'impiego di un ultramicrotomo al fine favorire la rapida interazione degli elettroni della sorgente con il campione in analisi. Successivamente le fette ricavate sono state depositate su una griglia di supporto e analizzate in punti diversi mediante il microscopio. In Figura 6.24 sono riportate le immagini relative ad un'analisi condotta sulla superficie della sezione di un campione di PET a diversi valori di ingrandimento.

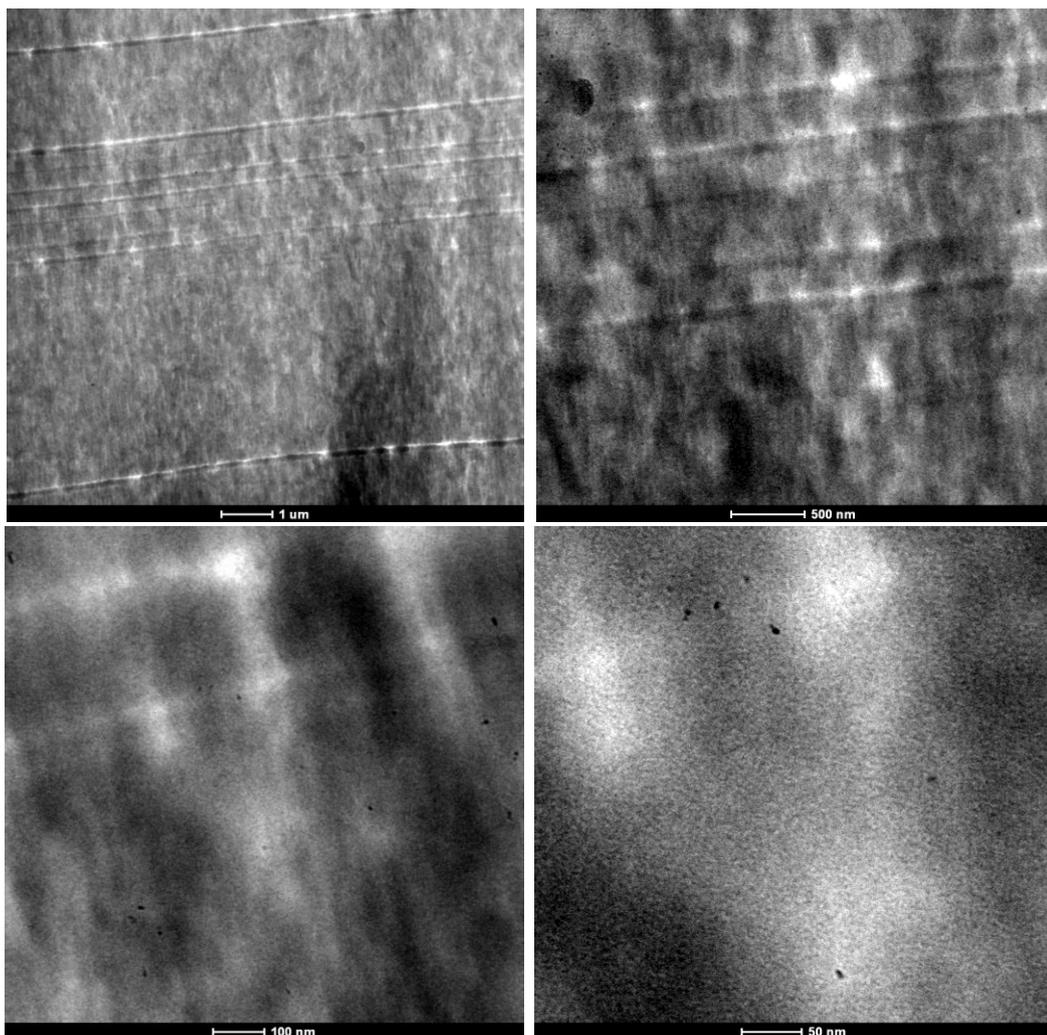


Figura 6.24 – Immagini al TEM della sezione di un campione di PET a diversi gradi di ingrandimento

Da queste è possibile osservare che, al di là di qualche irregolarità dovuta alla superficie lungo cui è stato tagliato il campione o impurità del campione stesso, complessivamente il PET risulta essere abbastanza omogeneo ed è quindi preso come riferimento per il confronto relativo alla morfologia del *blend*. In Figura 6.25, invece, sono riportate le immagini relative alla superficie del campione del *blend* contenente il 10% di *G-Polymer*, per il quale sono stati preparati dei campioni con acetato di uranile ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in soluzione sia di acqua che di alcool. L'impiego di questi due liquidi ha facilitato l'analisi dei campioni dal momento che il loro spessore micrometrico ha permesso la dissoluzione della componente di *G-Polymer* permettendo alla luce di attraversarne la struttura e migliorare il contrasto rispetto alla matrice di PET.

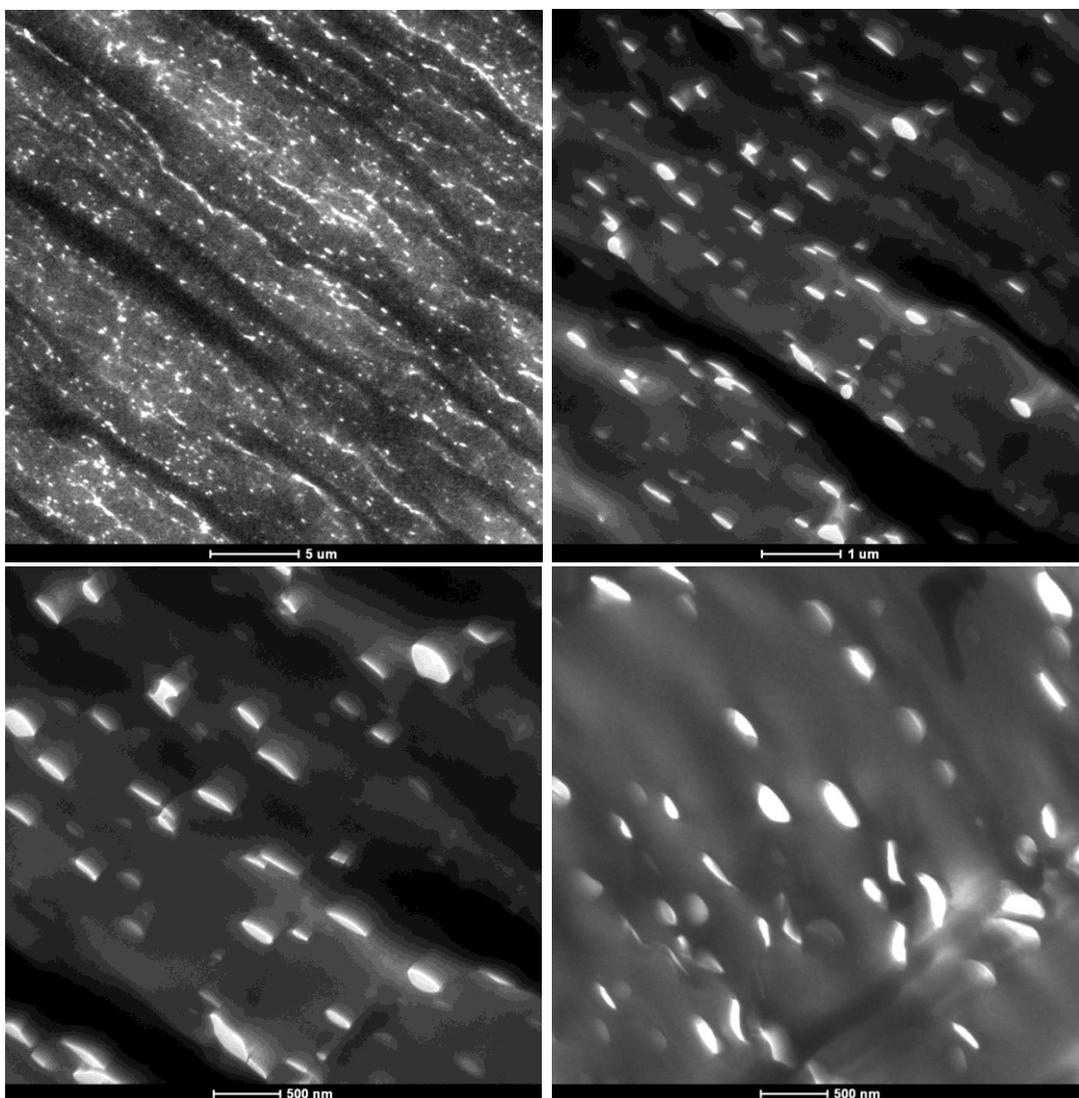


Figura 6.25 – Immagini al TEM della sezione di un campione del *blend* PET/*G-Polymer*, al 10% ponderale di fase secondaria, a diversi gradi di ingrandimento

La morfologia del campione sembra discretamente omogenea in termini di dispersione della fase minore e mostra la presenza di particelle di *G-Polymer* di forma ellissoidale e/o lamellare, finemente distribuite all'interno della matrice ed orientate secondo la direzione di taglio del provino. Tipicamente in un campo di sforzi di taglio la forza di attrito che si manifesta su una goccia di fluido viscoso presente all'interno di una fase secondaria di tipo viscoso tende a deformarla dalla sua forma inizialmente sferica. Gli sforzi viscosi esercitati dalla matrice sono bilanciati da quelli che corrispondono alla tensione superficiale delle gocce, portando alla formazione di gocce ellissoidali. Questo fenomeno è tipico dei fluidi Newtoniani ma si può verificare anche nel caso di fluidi viscoelastici, come lo sono i polimeri, quando si ha una significativa differenza di elasticità presente tra la matrice e la fase dispersa. In questo caso, sebbene ci possa essere un fenomeno di deformazione indotto dalla preparazione dei campioni, si può ipotizzare che vi sia anche un effetto di questo tipo date le differenti caratteristiche dei due polimeri mescolati nel *blend*. Come già affermato in precedenza, una dimensione così ridotta di tali domini può indicare una relativa interazione dei componenti del *blend* e quindi una ridotta forma di compatibilità o semplicemente una buona condizione di mescolamento dovuta alle caratteristiche reologiche dei materiali in relazione alle condizioni di mescolamento e di temperatura impiegate, ma essa non è tale da permettere di ottenere un *blend* completamente miscibile. D'altro canto la formazione di queste "fibre" ellissoidali di fase secondaria può essere dovuta alla deformazione impressa dal taglio delle fettine di campione o dalla contrazione delle stesse a causa del calore dovuto al fascio di elettroni, mascherando la reale morfologia del *blend*.

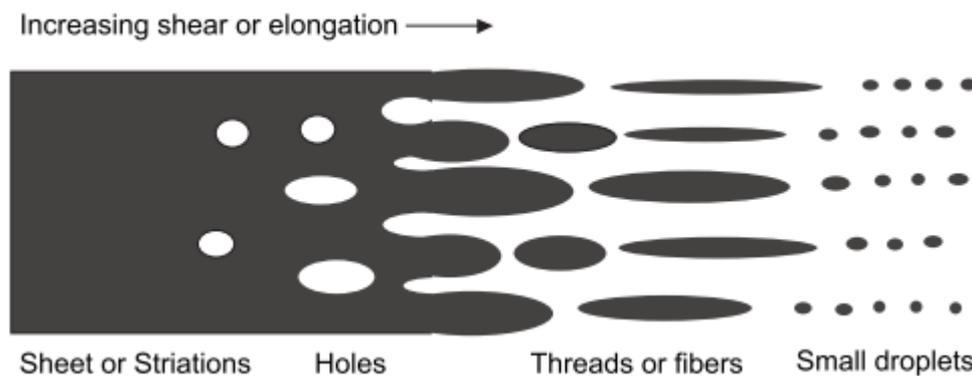


Figura 6.26 – Sviluppo della morfologia durante la fusione e la susseguente azione di sforzo di taglio all'interno di un estrusore. Striature e lamine si formano durante la fusione. Il taglio e lo sforzo causano la formazione di vuoti, seguiti da filamenti e dalla rottura di particelle. Questo processo porta a significativi cambiamenti nella morfologia della fase minore (Wagner, 2009).

Nonostante questo una eventuale modifica delle condizioni di lavoro, come l'incremento della velocità di rotazione delle viti dell'estrusore potrebbe aiutare a

facilitare la dispersione della fase secondaria, favorendo una più fine dispersione, con potenziali ripercussioni sulle proprietà finali del *blend*. Per tale motivo si è approfondito ulteriormente lo studio andando a confrontare due campioni di *blend* al 5% ponderale in *G-Polymer*, ottenuti con condizioni di lavoro differenti (50 e 100 rpm). I risultati sono mostrati in Figura 6.27.

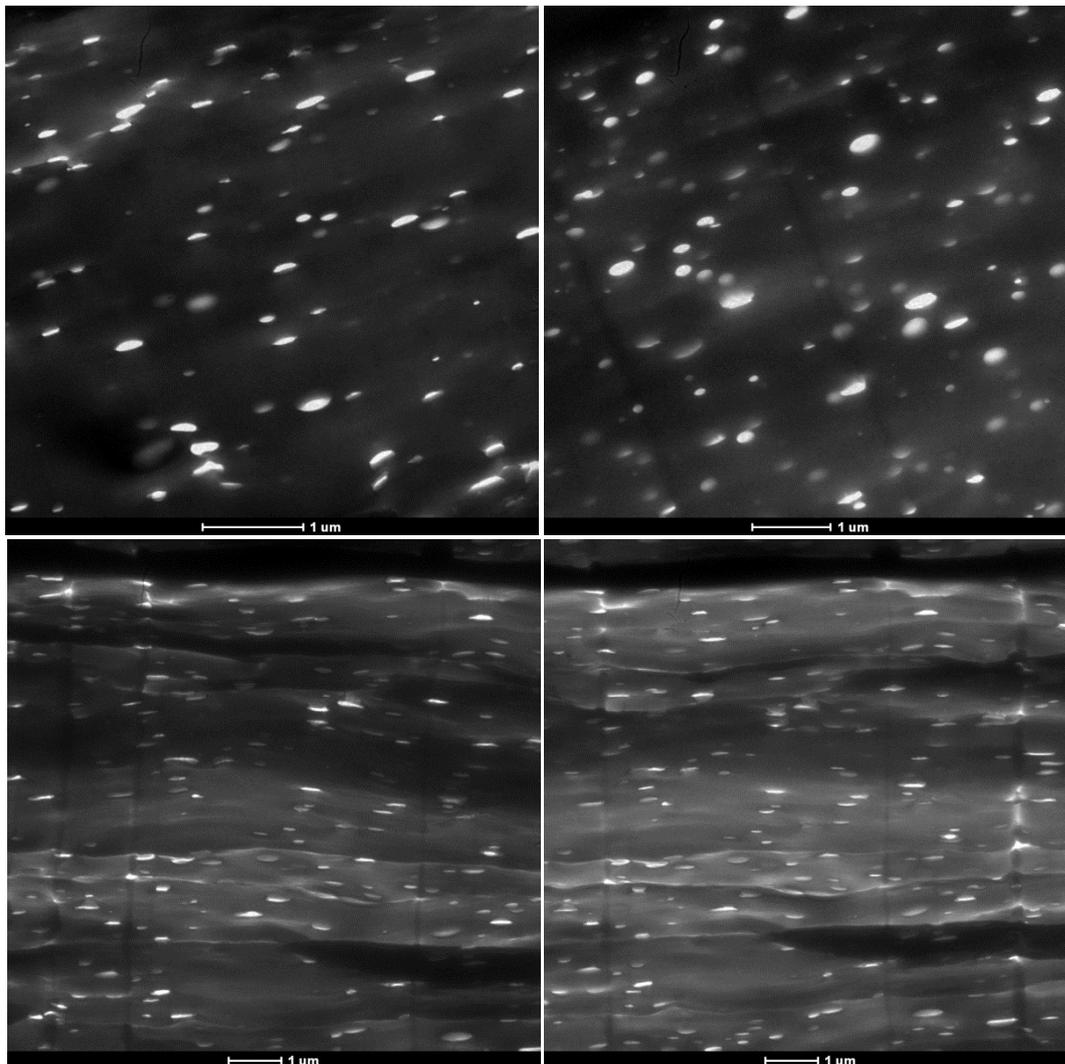


Figura 6.27 - Immagini al TEM della sezione di un campione del blend PET/*G-Polymer*, al 5% ponderale a 50 rpm (in alto) e 100 rpm (in basso)

Ciò che si può concludere dall'analisi delle immagini è che effettivamente non sembra che vi siano differenze sostanziali tra le due situazioni. In entrambi i casi la dispersione della fase secondaria è buona e vi è una certa deformazione delle particelle di *G-Polymer* in direzione perpendicolare a quella di taglio. Le immagini a 100 rpm sembrano mostrare particelle di minori dimensioni, ma si tratta di un effetto ottico indotto dal diverso ingrandimento realizzato rispetto al caso a 50 rpm. Evidentemente, per questo tipo di *blend*, il parametro di velocità di rotazione delle viti non influisce in

maniera determinante sulla dispersione della fase secondaria così come fa, invece, il rapporto di viscosità tra fase principale e fase secondaria.

Blend PET/EVOH

Un'analisi simile è stata condotta per valutare le diverse morfologie assunte dai *blend* nel caso delle miscele contenenti EVOH, comparando la sezioni trasversali di provini ottenuti con le due diverse composizioni al 5 e 10% ponderale di fase secondaria. Le Figure 6.28 e 6.29 mostrano gli ingrandimenti ottenuti a differenti gradi di ingrandimento dei campioni.

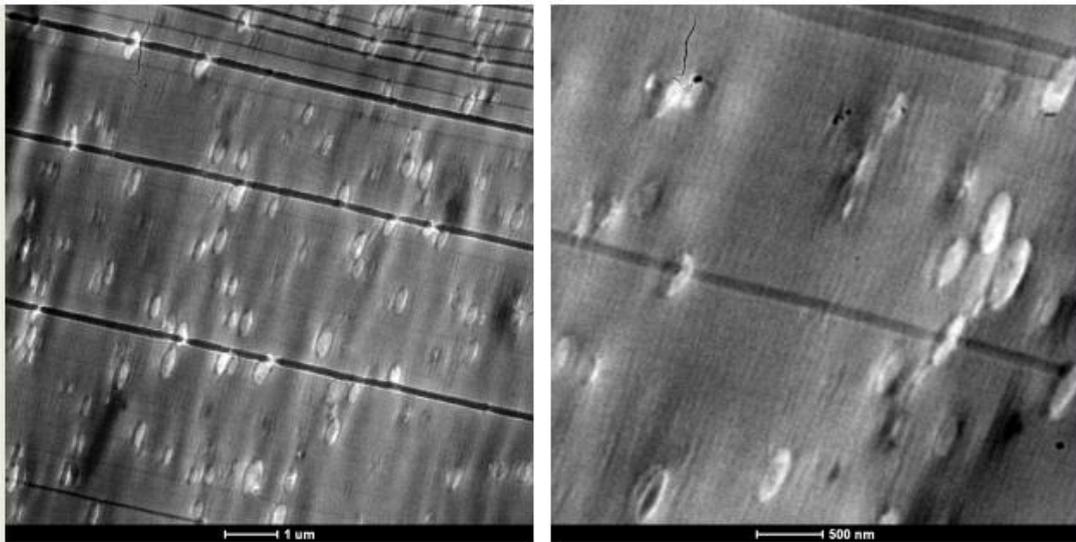


Figura 6.28 – Immagini al TEM della sezione di un campione del *blend* PET/EVOH, al 5% ponderale di fase secondaria, a diversi gradi di ingrandimento

Nel primo caso è possibile osservare come l'EVOH risulti disperso in maniera abbastanza omogenea sottoforma di gocce ellittiche con un asse maggiore dell'ordine di qualche centinaia di nanometri. Per quanto riguarda il caso del *blend* al 10%, invece, queste gocce disperse hanno una forma molto più arrotondata, sono più numerose e presentano una maggiore dispersione in termini di dimensioni, con valori che in alcuni casi possono superare i 500 nm. La potenziale deformazione di questi aggregati, dovuta all'azione di taglio applicata per la realizzazione del campione da analizzare permette di supporre che la reale morfologia del *blend* sia costituita da gocce di forma pseudo-sferica.

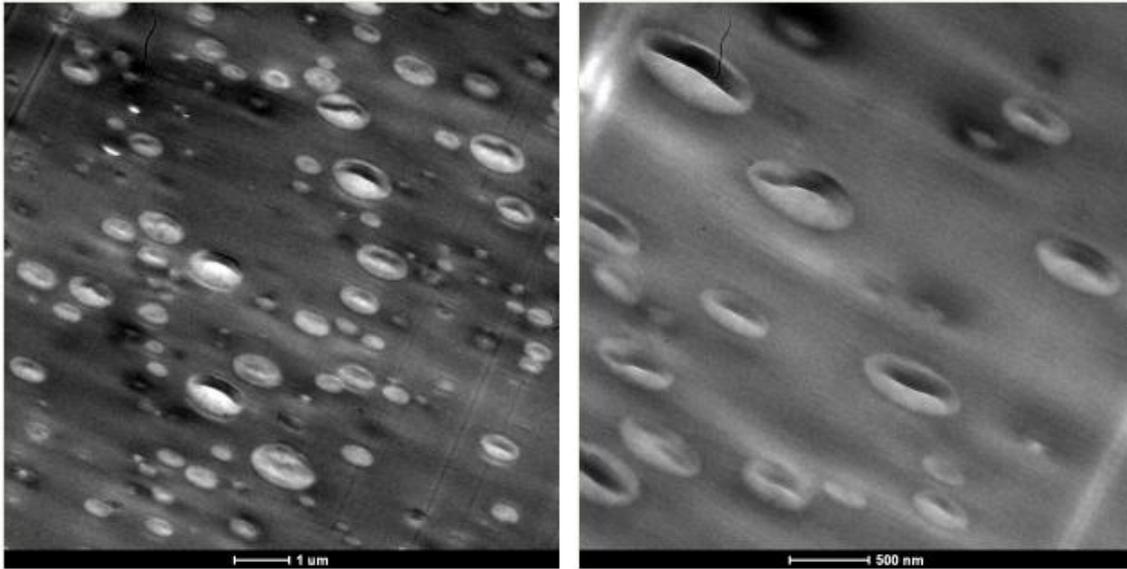


Figura 6.29 – Immagini al TEM della sezione di un campione del blend PET/EVOH, al 10% ponderale di fase secondaria, a diversi gradi di ingrandimento

La polidispersità registrata nell'ultimo caso potrebbe essere legata a eventuali fenomeni di coalescenza o, più probabilmente, alla variazione delle condizioni di distribuzione degli sforzi meccanici indotti dal sistema sul fuso durante la fase di estrusione, dal momento che per questi *blend* sebbene sia stata modificato il rapporto di composizione si è mantenuta invariata la velocità di rotazione della vite. L'entità della dimensione degli gocce di fase secondaria può giocare un ruolo rilevante sulle caratteristiche ottiche del prodotto finale. Sebbene i due componenti del *blend* presentino una buona trasparenza, il fatto di mescolarli assieme potrebbe creare dei problemi sia in relazione all'aumento della velocità di cristallizzazione che alla dimensione delle gocce disperse dal momento che possiedono dimensioni confrontabili con la lunghezza d'onda della luce visibile (400÷800 nm). Parallelamente è necessario tenere in considerazione che per le analisi TEM, così come per quelle SEM, esiste un cosiddetto “effetto di sezione trasversale” che nasce dal fatto che la micrografia è una sezione 2D di particelle tagliate in modo casuale. Come risultato di ciò, il diametro apparente della particella sull'immagine è minore rispetto al diametro effettivo se la particella non viene tagliata lungo il suo centro, e ciò è tanto più frequente quanto maggiore risulta essere il diametro delle particelle sferiche (Figura 6.30). Tale effetto implica delle misurazioni grezze che sovrastimano la frazione delle particelle di piccole dimensioni. D'altro canto esiste anche un fenomeno di “proiezione”, più specifico della microscopia a trasmissione, che nasce dallo spessore finito della sottile sezione di materiale analizzata. Tutte le particelle con centro all'interno del film sottile appariranno sull'immagine con il loro diametro effettivo.

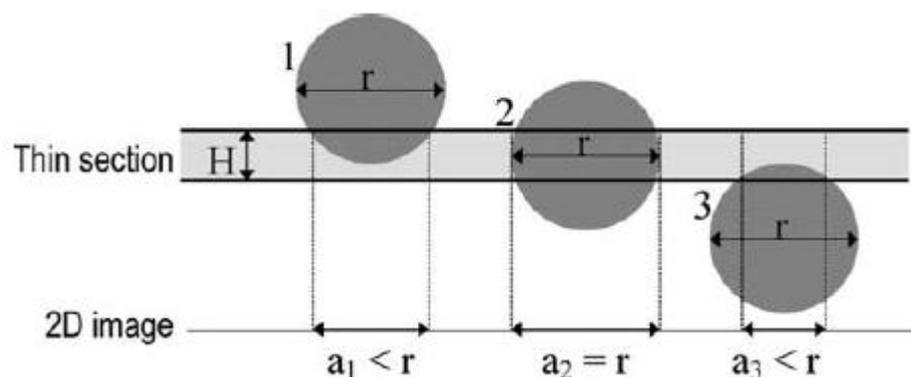


Figura 6.30 – La microscopia a trasmissione mostra una proiezione bi-dimensionale di una sottile sezione. Le particelle 1, 2 e 3 possiedono il medesimo diametro, r . Il centro delle particelle 1 e 3 si trova, rispettivamente, al di sopra e al di sotto della sottile sezione. I loro diametri apparenti a_1 e a_3 sono più piccoli del loro diametro reale r (effetto di sezione trasversale). Il centro della particella 2 è all'interno della sottile sezione. Appare all'interno dell'immagine con il suo reale diametro (effetto di proiezione)

Quindi, quest'ultimo effetto, può controbilanciare l'effetto visto in precedenza limitando gli errori di valutazione che possono essere fatti. Un parziale miglioramento può essere ottenuto mediante analisi più specifiche (tomografia) oppure mediante tecniche di analisi d'immagine che impieghino algoritmi specifici in grado di ricostruire la distribuzione tridimensionale del *blend* a partire da quella 2D.

6.4.1.7 Prove meccaniche

Blend PET/G-Polymer

L'esito delle prove meccaniche a trazione e flessione è riportato in Tabella 6.10 e schematizzato nelle Figure 6.31 e 6.32.

Tabella 6.10 – Risultati delle prove meccaniche a trazione e flessione condotte per i campioni di polimeri puri e dei blend a matrice PET contenenti G-Polymer

<i>Blend/Polimero</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Modulo elastico a flessione [MPa]</i>	<i>Allungamento % a rottura [%]</i>	<i>Sollecitazione nominale a rottura [MPa]</i>
PET Gatronova	1657.0 ± 129.1	2516.4 ± 46.5	19.3 ± 4.9	28.6 ± 0.7
95/5 (50 rpm)	2061.2 ± 156.8	2444.3 ± 104.4	5.4 ± 0.7	51.1 ± 2.8
95/5 (100 rpm)	1841.5 ± 115.3	2682.6 ± 40.3	5.7 ± 0.5	59.5 ± 2.6
90/10 (50 rpm)	1798.4 ± 170.6	2378.3 ± 41.4	314.5 ± 29.0	25.7 ± 0.6
G-Polymer OKS8077P	4198.6 ± 542.6	6506.3 ± 45.8	2.0 ± 0.2	19.16 ± 4.1

Dalle prove eseguite si nota come il *G-Polymer* sia un materiale molto rigido e fragile, capace di giungere a rottura per piccolissimi valori di deformazione del campione. Il PET, per contro, è un materiale più duttile, maggiormente tenace e capace di snervare prima di giungere alla completa rottura. E' importante sottolineare che le curve a rottura che caratterizzano il comportamento di tale materiale si dissociano completamente dal comportamento dei *blend* in quanto i provini a "osso di cane" manifestano una netta separazione tra la fase amorfa superficiale e quella cristallina, localizzata nel bulk della sezione a seguito del raffreddamento non omogeneo ottenuto durante lo stampaggio ad iniezione. Appare quindi difficile utilizzare come termine di paragone le curve di trazione della sola matrice polimerica essendo i risultati profondamente influenzati dall'omogeneità e dal grado di cristallinità della struttura. L'aggiunta di piccole percentuali *G-Polymer* non modifica significativamente il valore dei moduli a trazione e flessione dei *blend* rispetto al valore caratteristico del PET sebbene la variazione di tali grandezze tra i due componenti puri sia abbastanza rilevante. Solamente l'aggiunta di 5% di *G-Polymer*, ad una velocità delle viti pari a 50 rpm, sembra migliorare fino ad un certo grado il valore del modulo a trazione. Variazioni sulle percentuali o sulla velocità di rotazione inducono diminuzioni nei valori di tale modulo, che comunque si mantiene al di sopra del valore che contraddistingue il PET.

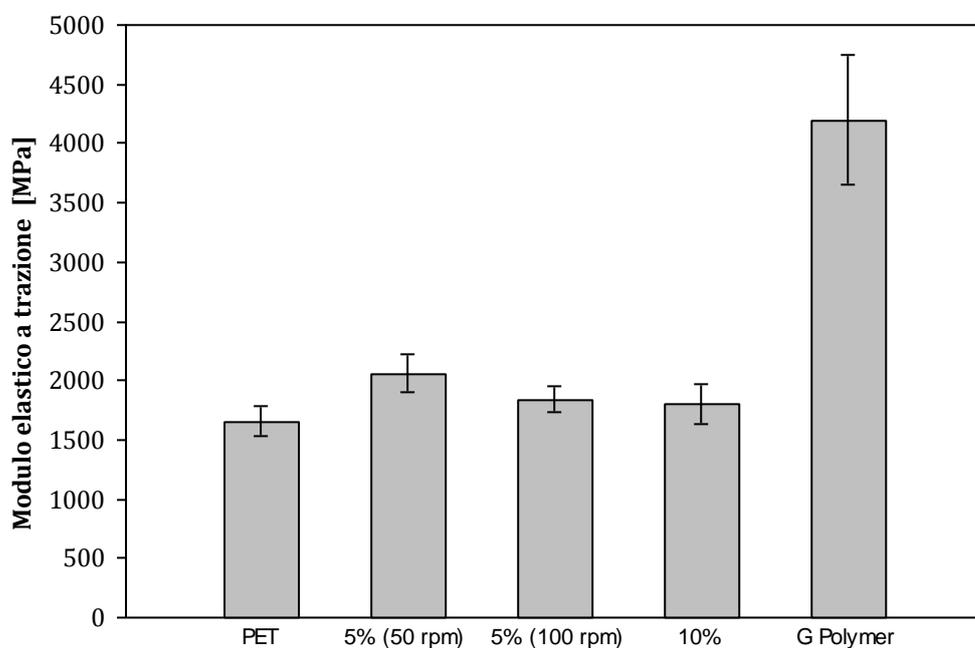


Figura 6.31 – Andamento del modulo elastico a trazione dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, in funzione delle composizioni percentuali in peso di *G-Polymer* contenuto e delle condizioni di estrusione (velocità di rotazione delle viti)

Il comportamento a flessione, invece, è differente dal momento che solo un aggiunta del 5%, con velocità di rotazione delle viti pari a 100 rpm, è in grado di determinare un modulo elastico superiore a quello della matrice, mentre in tutti gli altri casi analizzati il valore risulta essere inferiore. L'incremento complessivo dei valori dei moduli elastici può, allora, essere ottenuto aggiungendo *G-Polymer* in ragione di una percentuale del 5%, lavorando il materiale in fase di estrusione ad una velocità di rotazione delle viti pari a 100 rpm. Le prove a trazione per la rottura mostrano un comportamento singolare. Per una percentuale pari al 5% di *G-Polymer* i *blend* mostrano un comportamento a rottura di tipo fragile, con un piccolo incremento relativamente alla deformazione prima della completa rottura ed un aumento del valore della corrispondente sollecitazione. Tali valori di sollecitazione sono molto prossimi ai valori di massima sollecitazione della matrice, corrispondenti alla condizione di snervamento del materiale (dati non riportati in Tabella 6.10).

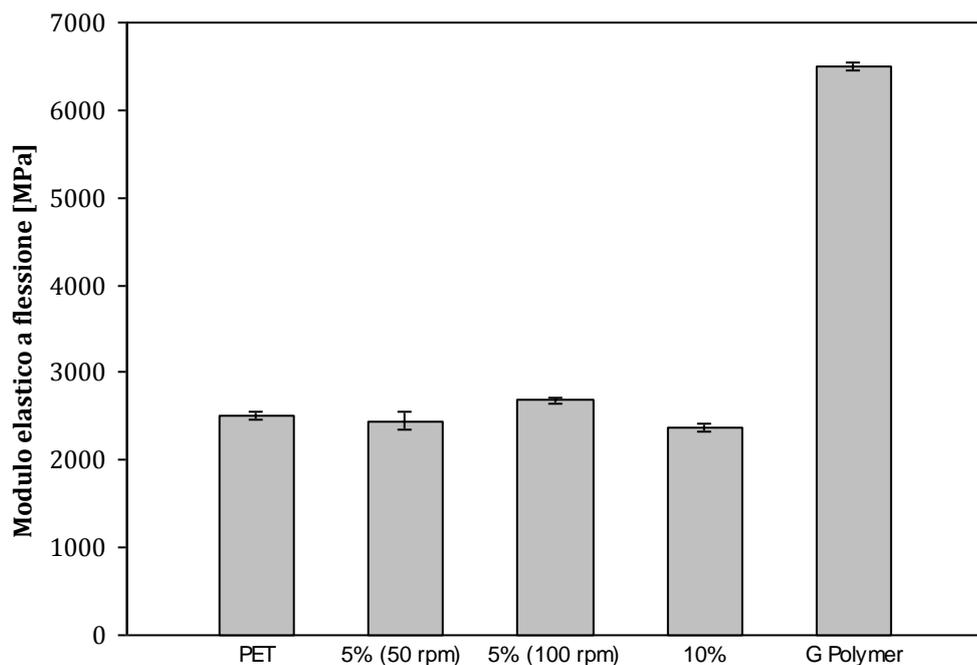


Figura 6.32 – Andamento dei moduli elastici a flessione dei polimeri puri e dei blend, a base PET, in funzione delle composizioni percentuali in peso di *G-Polymer* contenuto e delle condizioni di estrusione (velocità di rotazione delle viti)

Un effetto più significativo si riscontra con il *blend* al 10% di *G-Polymer*. Infatti in tal caso è possibile osservare come vi sia un anomalo aumento dell'allungamento della percentuale a rottura dei campioni, conseguente alla formazione di un esteso plateau legato al fenomeno della strizione del materiale. Quest'ultima termina con una fase a carico oscillante, provocando la formazione di striature lungo il profilo della sezione

strizionata dei campioni. Tale fenomeno può essere legato alle proprietà meccaniche della matrice PET. E' stato infatti dimostrato da alcuni studi (Pegoretti *et al.*, 2004) che tale comportamento è caratteristico della stiratura a freddo del PET e sia dovuto a fluttuazioni termiche insite nel materiale nella fase di *cold-drawing*. Nel caso in analisi, però, il grado di cristallinità è limitato dalla presenza di una seconda fase nella struttura del materiale, ma proprio quest'ultima, come rilevato dalle analisi DSC, promuove una maggiore velocità di cristallizzazione del PET. Ciò potrebbe significare che in tali condizioni il *blend* riesca a produrre un effetto sinergico dall'accoppiamento dei due polimeri, ma l'anomalia rispetto al caso al 5% induce a pensare che vi sia la presenza di un effetto di plastificazione, dovuto ad un maggiore assorbimento di acqua, che come effetto complessivo favorisce lo scorrimento reciproco delle macromolecole, favorendo la deformazione del materiale.

Blend PET/EVOH

La sostituzione del polimero aggiunto alla matrice di PET dei *blend* determina un comportamento analogo al caso visto in precedenza. I risultati delle prove condotte sui provini stampati ad iniezione sono riportate in Tabella 6.11 e nelle Figure 6.33 e 6.34. A differenza del *G-Polymer*, l'EVOH utilizzato risulta essere un polimero più duttile e capace di giungere a snervamento. Tale comportamento è dovuto alla componente etilenica del polimero che determina un abbassamento della densità di energia di coesione (*Cohesive Energy Density*, CED) e quindi un abbassamento del valore del modulo elastico, sia a flessione che a trazione, del materiale e consente una maggiore deformazione delle catene.

Tabella 6.11 – Risultati delle prove meccaniche a trazione e flessione condotte per i campioni di polimeri puri e dei *blend* a matrice PET contenenti EVOH

<i>Campione</i>	<i>Modulo elastico a trazione</i> [MPa]	<i>Modulo elastico a flessione</i> [MPa]	<i>Allungamento % a rottura</i> [%]	<i>Sollecitazione nominale a rottura</i> [MPa]
PET Gatronova	1657.0 ± 129.1	2516.4 ± 46.5	19.3 ± 4.9	28.6 ± 0.7
95/5 (50 rpm)	2078.3 ± 63.1	2465.6 ± 41.5	353.6 ± 19.8	29.0 ± 4.10
90/10 (50 rpm)	2130.5 ± 81.8	2468.8 ± 23.4	320.0 ± 38.9	28.1 ± 3.1
EVOH SG721	3075.7 ± 150.5	3265.2 ± 54.9	32.4 ± 7.0	27.2 ± 0.5

Anche in questo caso una ridotta percentuale di polimero vinilico aiuta ad incrementare il valore del modulo elastico a trazione mostrando un comportamento tale per cui si ottiene un miglioramento più marcato se si limita l'aggiunta del polimero ad un 5%, mentre il risultato è comparativamente peggiore se si arriva al 10%.

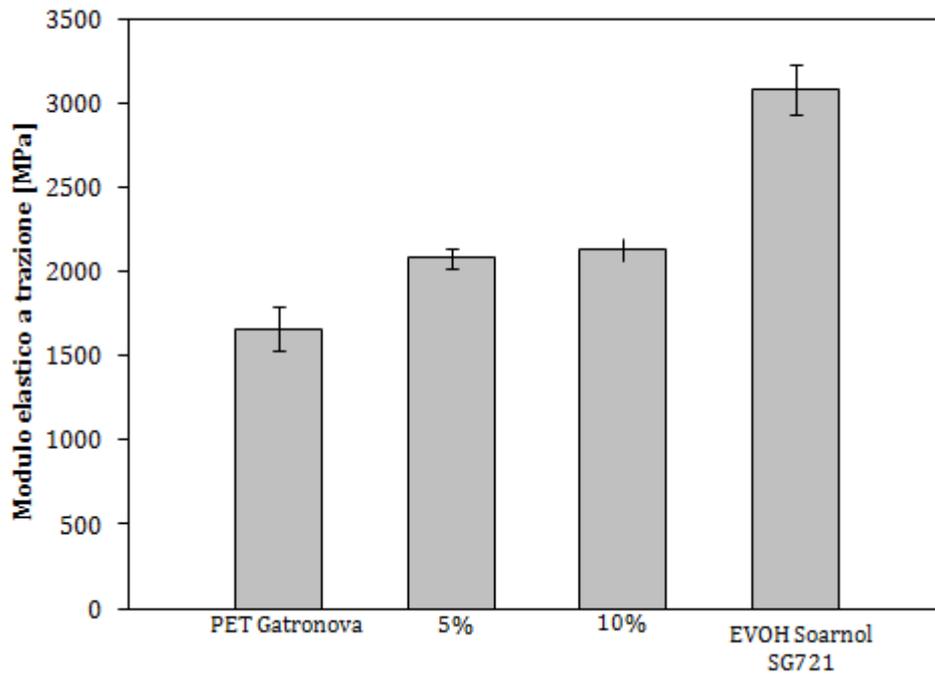


Figura 6.33 - Andamento dei moduli elastici a trazione dei polimeri puri e dei blend, a base PET, in funzione delle composizioni percentuali in peso di EVOH contenuto

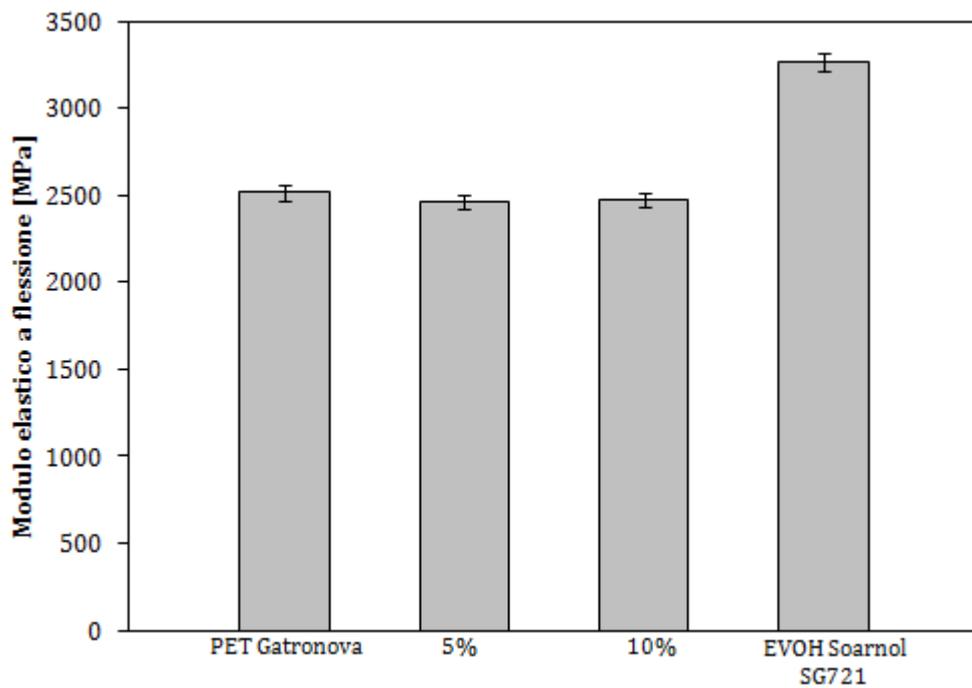


Figura 6.34 – Andamento dei moduli elastici a flessione dei polimeri puri e dei blend, a base PET, in funzione delle composizioni percentuali in peso di EVOH contenuto

Diversamente dal caso con il *G-Polymer* i moduli a flessione non variano con l'aggiunta di EVOH, sebbene tale polimero possieda un modulo notevolmente maggiore a quello della matrice dei *blend*. Nuovamente si riscontra un effetto sinergico per quanto riguarda il comportamento relativo all'allungamento a rottura. In particolare, in questo specifico caso, si ottiene un allungamento a rottura che arriva a superare il 300% per entrambe le percentuali utilizzate, determinando una significativa tenacità del materiale che, all'interno dell'intervallo di composizioni sfruttate, sembra aumentare con il contenuto di EVOH.

6.4.1.8 Misure di permeabilità

La caratterizzazione delle proprietà barriera dei diversi *blend* è stata condotta ricorrendo a misure di permeabilità a O₂ e CO₂ mediante permeabilmetro a singola cella in condizioni di 23°C di temperatura e al 50% di umidità relativa. Tutti i dati di permeazione sono stati determinati per almeno due campioni al fine di confermare la riproducibilità dei risultati sperimentali. Nello specifico si è prima provveduto ad uno screening preliminare al fine di identificare i campioni delle miscele in grado di fornire le migliori prestazioni barriera nei confronti dell'ossigeno e successivamente si è provveduto a testare tali campioni per le prove con CO₂. I film impiegati per la misura non sono stati sottoposti a *quenching* a partire da alte temperature e in tal senso i campioni presentano una certa percentuale di fase cristallina. E' importante considerare che le misure condotte per i polimeri barriera possono essere state influenzate dal contenuto di umidità che essi possono aver assorbito dall'atmosfera prima di essere sottoposti a misura. Sebbene i film siano stati conservati in maniera opportuna per cercare di limitare il fenomeno, non si è provveduto ad essicarli prima di procedere ad effettuare le misure. La misura vera e propria al permeabilmetro viene, infatti, preceduta da una fase di condizionamento della macchina che serve a depurare il film da tracce di umidità ed altri gas che possono essere presenti all'interno del film. In questa fase l'umidità viene non viene regolata dalla macchina mentre successivamente, all'avvio della misura vera e propria, essa procede a impostare il valore di misura desiderato per la prova. Al di là di queste considerazioni gli esiti delle misure condotte, confrontando campioni essiccati e non prima della misura, ha mostrato come in realtà per i polimeri vinilici impiegati la fase di condizionamento non è in grado di regolare opportunamente il quantitativo di acqua presente all'interno del film. Ciò comporta la possibilità di avere film che possiedono all'interno un quantitativo di acqua teoricamente superiore a quello di equilibrio alle condizioni di misura impostate definendo un valore di permeabilità equivalente a quello ottenibile in condizioni di umidità superiori a quelle teoriche di misura. E' importante anticipare che nel valutare

le proprietà barriera dei materiali e nell'interpretazione dei risultati ottenuti si deve sempre tenere in considerazione degli eventuali errori compiuti, sia quelli strumentali del permeabili metro, che di misura dello spessore dei film.

Blend PET/G-Polymer

I risultati delle misure condotte in ossigeno sono riportati in Tabella 6.12 assieme ai valori dei parametri del modello *solution-diffusion* utilizzato per l'interpretazione dei dati misurati. Per effetto delle condizioni di raffreddamento impostate per la realizzazione dei film, entrambi i polimeri puri sono semicristallini e nelle condizioni di misura si trovano al di sotto della T_g e dunque allo stato vetroso. Gli esiti delle prove all'ossigeno realizzate mostrano che il *G-Polymer* presenta una costante di permeabilità di valore pari a circa metà di quella del PET. In base all'interpretazione data dal modello impiegato questo è associato ad una netta diminuzione della solubilità del gas nel polimero mentre si ha un aumento di circa un ordine di grandezza del coefficiente di diffusione, probabilmente legato al maggiore contenuto di componente amorfa rispetto al PET puro.

Tabella 6.12 – Costanti di permeabilità e coefficienti del modello *solution-diffusion* per le misure di permeabilità all'ossigeno dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti *G-Polymer*

<i>Campione</i>	<i>Costante di permeabilità O₂</i> [(cc·mm)/(m ² ·24h·bar)]	<i>Variazione percentuale</i> [%]	<i>Coefficiente di diffusione</i> [mm ² /s]	<i>Coefficiente di solubilità</i> [cm ³ /(cm ³ ·bar)]
PET Gatronova	1.37	-	5.12*E-07	3.20*E-02
97.5/2.5 (50 rpm)	1.93	+40.9	2.68*E-07	1.05*E-01
95/5 (50 rpm)	1.73	+26.3	3.46*E-07	5.79*E-02
95/5 (100 rpm)	1.22	-11.1	3.35*E-07	4.17*E-02
90/10 (50 rpm)	0.69	-49,6	4.06*E-07	2.67*E-02
<i>G-Polymer</i> OKS8077P	0.755	-44.8	2.13*E-06	4.10*E-03

La situazione dei campioni del *blend* è piuttosto eterogenea per quanto concerne i dati ricavati. In effetti è possibile notare come l'aggiunta di *G-Polymer* possa, fino ad un certo punto, favorire l'abbassamento della permeabilità, ma solamente per specifiche percentuali. In particolare un miglioramento si nota a partire dal caso relativo al *blend* al 5%, con l'incremento della velocità di rotazione delle viti in fase di estrusione da 50 a 100 rpm. Portando la percentuale di polimero barriera al 10% si nota una riduzione molto significativa e pari al 50% della costante di permeabilità misurata per il PET. Per le altre percentuali si ha invece un certo aumento della permeabilità all'ossigeno legato,

probabilmente, all'effetto combinato dell'umidità assorbita dall'esterno e della bassa stabilità termica del *G-Polymer*. E' infatti possibile valutare che per tutti i vari casi concernenti i *blend* si ha un effettiva diminuzione del coefficiente di diffusione, che tuttavia cresce all'aumentare della percentuale di fase secondaria presente, mentre si ha un contestuale incremento del coefficiente di solubilità rispetto al valore caratteristico del PET. Questi risultati sono stati interpretati considerando che l'aumento della solubilità sia stato indotto da un maggior quantitativo di acqua presente nei campioni che da origine ad un effetto di plasticizzazione; mentre si è considerato che la diminuzione del coefficiente di diffusione sia effettivamente legata alla presenza della fase secondaria, ma la sua decrescita al variare della composizione può essere legata a fenomeni di idrolisi che si attivano alle temperature di stampaggio, necessarie per la fusione del PET, e che sono più intensi all'aumentare del quantitativo di fase secondaria. Tali fenomeni degradano il materiale (si è riscontrata la formazione di aloni giallastri ai lati dei film), abbassano il peso molecolare del materiale (i film sono risultati particolarmente fragili, al limite di frantumarsi completamente non appena tolti dallo stampo) e creano vuoti all'interno del materiale che favoriscono la diffusione del gas.

Blend PET/EVOH

Le corrispondenti misure di permeabilità all'ossigeno e all'anidride carbonica per i *blend* contenenti EVOH sono, rispettivamente, mostrati nelle Tabelle 6.13 e 6.14 dove sono contestualmente riportati anche i valori dei parametri del modello *solution-diffusion* utilizzato per l'interpretazione dei dati ottenuti. Le prove di permeabilità all'anidride carbonica sono state condotte solamente per i *blend* con EVOH dal momento che i risultati con l'ossigeno con i *blend* con *G-Polymer* hanno dato esiti confortanti solo con le percentuali maggiori di fase secondaria e sono risultate troppo influenzate dalle condizioni di umidità e dalla diversità tra i punti di fusione dei due materiali impiegati. Sebbene l'EVOH risulti essere un polimero ad elevata barriera nei confronti dei gas, le sue prestazioni, così come quelle del *G-Polymer*, sono influenzate dal contenuto di umidità presente all'interno del film. Tuttavia, sebbene tale polimero non possieda proprietà barriera eccezionali come quelle di un PVOH, esso mostra un comportamento meno variabile in funzione della percentuale di umidità relativa a cui vengono condotte le misure, grazie alla limitazione della componente idrofila nella catena principale del copolimero. Al di questo aspetto, tale polimero possiede una maggiore tendenza del PET ad assorbire acqua dall'ambiente circostante e le condizioni di misura impostate limitano le sue prestazioni barriera nei confronti dei gas.

Tabella 6.13 – Costante di permeabilità e coefficienti del modello solution-diffusion per le misure di permeabilità all'ossigeno dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti EVOH

<i>Campione</i>	<i>Costante di permeabilità O₂</i> [(cc·mm)/(m ² ·24h·bar)]	<i>Variazione percentuale</i> [%]	<i>Coefficiente di diffusione</i> [mm ² /s]	<i>Coefficiente di solubilità</i> [cm ³ /(cm ³ ·bar)]
PET Gatronova	1.37	-	5.12*E-07	3.20*E-02
95/5	1.22	-10.9	3.05*E-07	4.89*E-02
90/10	0.93	-32,1	3.78 E-07	2.92 E-02
EVOH SG721	1.13	-17,5	4.19 E-07	3.12 E-02

Tabella 6.14 – Costante di permeabilità e coefficienti del modello solution-diffusion per le misure di permeabilità all'anidride carbonica dei polimeri puri e dei blend, a matrice PET, contenenti EVOH

<i>Campione</i>	<i>Costante di Permeabilità CO₂</i> [(cc·mm)/(m ² ·24h·bar)]	<i>Variazione percentuale</i> [%]	<i>Coefficiente di diffusione</i> [mm ² /s]	<i>Coefficiente di solubilità</i> [cm ³ /(cm ³ ·bar)]
PET Gatronova	5.83	-	8.01*E-08	8.41 E-01
95/5	4.69	-19.6	7.37 E-08	7.37 E-01
90/10	3.62	-37.9	6.17 E-08	7.86 E-01

Se si osservano i risultati ottenuti per le analisi condotte sui *blend* è possibile notare come siano stati ottenuti risultati confortanti sia per le misure in ossigeno che in anidride carbonica. In particolare la diminuzione più significativa della costante di permeabilità si è ottenuta, per entrambi i casi, alla maggiore percentuale di fase secondaria. Tali miglioramenti sono ascritti sia alla diminuzione del coefficiente di diffusione che a quello di solubilità.

6.4.1.9 Prove industriali

Per effetto degli esiti positivi sulle prove di permeabilità si è proceduto a condurre delle prove sperimentali impiegando un impianto pilota messo a disposizione dell'azienda che ha collaborato al progetto di tesi. In particolare si è tentato di realizzare bottiglie da 0,5 L con profilo liscio, mediante un processo di estrusione e soffiaggio bottiglie dei *blend* con G-Polymer ed EVOH addizionati al 10% al PET. Il processo consiste nella seguente sequenza di operazioni:

1. Estrusione verso il basso di un tubulare di materia (*parison*) da una testa di estrusione a filiera circolare;
2. il *parison* viene introdotto tra due semistampi aperti che chiudendosi formano la cavità entro cui la bottiglia sarà formata indi viene tagliato a monte e serrato;

3. contemporaneamente al fondo dello stampo entra un maschio che dà la forma al collo della bottiglia, esso è attraversato da un canale centrale che permette l'ingresso dell'aria compressa; l'insufflazione del gas realizza la forma finale per adesione e raffreddamento della membrana sulle pareti

Al fine di poter lavorare il materiale, solitamente il PET, prima di essere estruso, viene essiccato in maniera molto spinta per limitarne il contenuto di umidità in modo da non superare i 40-50 ppm. Si tratta, infatti, di un materiale igroscopico che tende ad assorbire umidità dall'ambiente circostante fino ad un valore massimo dello 0,5%. In assenza di una sufficiente rimozione di acqua, a 150°C possono verificarsi fenomeni di idrolisi che vengono accelerati al di sopra dei 180°C, portando alla rottura delle catene di polimero e quindi alla perdita di proprietà meccaniche oltre a pregiudicare la trasparenza del prodotto finale e favorire la formazione di altri indesiderati fenomeni quali la formazione di bolle o striature superficiali. Una corretta essiccazione della resina prima della lavorazione è, perciò, fondamentale per ottenere buoni risultati. Nello specifico, presso l'azienda in questione, si adotta un ciclo di essiccamento che combina l'azione di altra temperatura (circa 160°C) e condizioni di vuoto, operando in maniera ciclica per un determinato lasso di tempo. Al termine di questa fase il materiale viene direttamente inviato in estrusore attraverso una condotta di collegamento, venendo trasportato mediante un sistema pneumatico al fine di evitare il contatto con l'atmosfera esterna. Questa procedura di condizionamento è stata adottata tal quale anche con i *blend* testati. Sfortunatamente è stato possibile constatare come nelle condizioni definite il materiale abbia subito fenomeni di degradazione che hanno determinato un ingiallimento dei *pellets* e problemi di impaccamento del materiale all'interno dell'essiccatore. In particolare tale problematica si è manifestata in maniera molto più evidente nel caso del *blend* contenente *G-Polymer* dove il materiale si è successivamente degradato ulteriormente in fase di estrusione, impedendo la realizzazione delle preforme. Qualche miglioramento è stato notato nel caso del *blend* con l'EVOH dove, però, le preforme realizzate hanno mostrato degli avvallamenti che hanno portato ad un'alterazione del profilo cilindrico in prossimità del collo della bottiglia. La successiva fase di soffiatura non è andata a buon fine in quanto si hanno avuto dei problemi nel deformare omogeneamente il materiale all'interno dello stampo. Le bottiglie ottenute, oltre a mostrare l'ingiallimento tipico del materiale a seguito della fase di essiccamento condotta, sono risultate leggermente opache e presentavano forature e accumulo di materiale al fondo del manufatto. Una possibile giustificazione del fenomeno verificatosi potrebbe essere quella di considerare innanzitutto la maggiore capacità di assorbimento d'acqua da parte dei *blend* rispetto al PET tal quale. Parallelamente la fase di essiccamento condotta è stata realizzata a temperature

prossime a quelle necessarie per innescare fenomeni di idrolisi all'interno del materiale e che risultano visibili nei *blend* a causa della particolare natura chimica della fase secondaria, che presenta una certa affinità con l'acqua. Questo fatto può essere giustificato in relazione al maggior fenomeno di degradazione subito dal *blend* contenente *G-Polymer*, contraddistinto da un maggior contenuto di componente idrossilica rispetto all'EVOH. Una possibile soluzione per evitare queste problematiche potrebbe essere quella, da un lato, di limitare la presenza di tali polimeri vinilici all'interno del *blend* e, dall'altro, di condurre una fase di essiccamento a temperature più blande, sebbene questo abbia la controindicazione di allungare maggiormente la fase di pre-lavorazione del materiale. Prove condotte successivamente hanno permesso di evidenziare che la fase di essiccamento condotta nel caso precedente portata ad insufficiente abbassamento del quantitativo di umidità, che risultava ben al di sopra di quello teoricamente ipotizzato. Per tale motivo si è proceduto ad estrudere nuovamente un *batch* del *blend* PET/EVOH al 5% ponderale di fase secondaria, pre-essiccandolo in laboratorio per circa 8 ore a 140°C al fine di rimuovere il più possibile l'acqua eventualmente presente a causa del potenziale assorbimento in fase di raffreddamento post-estrusione.



Figura 6.35 – Immagini delle bottiglie realizzate mediante stretch blow molding con un impianto pilota: a sinistra sono rappresentate le bottiglie con le preforme (bottiglia in PET, in PET/EVOH 90/10 parzialmente degradato e in PET/EVOH 95/5 non degradato), a destra sono visibili i dettagli del fondo bottiglie e delle preforme

Successivamente si è condotta un'ulteriore fase di essiccamento in azienda con un ciclo più breve, abbassando la temperatura impiegata per le prove precedenti (circa 140°C per mezz'ora e successiva applicazione del vuoto per un'altra mezz'ora). Questa volta è stato possibile realizzare con buoni risultati un recipiente con il suddetto *blend*, che non

ha presentato fenomeni di degradazione e maldistribuzioni di materiale. L'unico inconveniente presentato è stata una lieve opalescenza lungo il corpo della bottiglia e una completa opacità sul filetto dovuta, probabilmente, ad un fenomeno di cristallizzazione facilitato dalla dispersione della fase secondaria. Questo buon esito richiede, però, successivi approfondimenti, soprattutto per quanto riguarda il miglioramento delle proprietà barriera dovuto all'effetto dell'orientamento bi-assiale impartito durante il processo di *stretch-blow molding* che, come testimoniato in molti studi sperimentali di letteratura, potrebbe promuovere una morfologia che migliora la barriera del materiale tramite una netta diminuzione del coefficiente di diffusione.

6.4.1.10 Conclusioni

Al fine di valutare l'applicabilità di *blend* polimerici a matrice PET, addizionati con piccole percentuali di polimeri vinilici ad elevate prestazioni barriera nei confronti dei gas, sono state condotte prove di caratterizzazione su campioni a differente contenuto di additivo polimerico (2.5, 5, 10 %) e, per alcuni casi, ottenuti con diverse condizioni di estrusione (50 e 100 rpm di velocità di rotazione delle viti). Le analisi DSC mostrano come l'aggiunta anche di piccole percentuali di polimero vinilico agisca da nucleante per favorire l'incremento della velocità di cristallizzazione del PET determinando, però, la formazione di strutture cristalline diverse, come confermato dai diversi picchi di fusione in fase di riscaldamento. L'incremento della velocità di cristallizzazione può costituire un problema dal momento che, per applicazioni come la soffiatura dove si ha una stringente richiesta in termini di trasparenza ottica del prodotto finale, è desiderabile avere un elevato contenuto di polimero amorfo. Ciò richiede elevate velocità di raffreddamento del fuso al fine di produrre cristalliti di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce, impossibilitati a rifletterne i raggi. Le analisi DMA hanno dimostrato l'impossibilità di definire l'eventuale miscibilità dei componenti del *blend* per le composizioni che sono state utilizzate e hanno mostrato come, nonostante vi sia un incremento della velocità di cristallizzazione, i provini realizzati a iniezioni abbiano subito un raffreddamento tale da inibire la formazione di una fase cristallina dal momento che essi subiscono un decadimento completo delle proprietà meccaniche al superamento della transizione vetrosa. La morfologia dei *blend* è stata osservata mediante analisi al microscopio elettronico sia a scansione (SEM) che ad trasmissione. Da un punto di vista pratico, a questo livello di studio, è stato possibile effettuare solamente delle valutazioni quantitative per comprendere la particolare morfologia riscontrata. Tali analisi hanno mostrato come, nel caso del *G-Polymer*, le condizioni di estrusione abbiano determinato una buona dispersione della fase minore all'interno della matrice di PET, formando aggregati a forma lamellare con dimensione prossima a

qualche centinaio di nm. Nel caso dei *blend* contenenti EVOH la fase secondaria si presenta con particelle a forma più arrotondata, con una maggiore dispersità in termini di dimensioni, all'aumentare della percentuale di EVOH presente nel *blend*. Ad ogni modo, in entrambi i casi, le due fasi risultano distintamente separate e per tale motivo, nelle percentuali prese in considerazione, i polimeri che sono stati impiegati sono immiscibili tra loro. Le proprietà meccaniche dei *blend* condotte al dinamometro mostrano un incremento del modulo elastico a trazione del materiale e una diminuzione del modulo a flessione. In tal senso, per entrambe le tipologie di *blend* realizzati, i risultati migliori si ottengono addizionando un 5% di polimero vinilico. Le proprietà a rottura migliorano significativamente, conferendo al materiale una tenacità non posseduta da nessuna delle componenti dei *blend*. Tale effetto si riscontra per tutte le percentuali sfruttate nel caso dell'EVOH, mentre solo con un 10% ponderale nel caso del *G-Polymer*. Dalle misure di permeabilità del *blend* emerge la possibilità di migliorare le prestazioni barriera nei confronti dell'ossigeno sia con il *G-Polymer* che con l'EVOH, sebbene non con tutte le percentuali impiegate. In particolare il caso dei *blend* con *G-Polymer* ha mostrato una grande variabilità sui dati di permeabilità in relazione alla composizione dei vari campioni, senza permettere di identificare un trend effettivo. In tale senso si sono riscontrate problematiche relative a fenomeni di idrolisi dovuti all'effetto dell'umidità assorbita dall'ambiente esterno e dalle alte temperature richieste per lo stampaggio dei film sottoposti a misura. I *blend* con EVOH, invece, non hanno mostrato questa problematica e hanno permesso di ottenere un certo miglioramento della permeabilità sia all'ossigeno che all'anidride carbonica. In tal senso l'EVOH si candida come il migliore materiale, tra i due testati, per l'accoppiamento con il PET per applicazioni di packaging, soprattutto in virtù della sua insolubilità in acqua. Sebbene esso sia sensibile all'umidità per le condizioni impiegate (umidità relativa del 50%), la possibilità di inglobarlo in una seconda matrice può limitare il grado di umidità assorbito e permettergli di agire efficacemente come ostacolo alla permeazione di specie gassose, rendendo praticabile una riduzione dello spessore di contenitori realizzati con tali materiali senza intaccare la *shelf life* del prodotto imbottigliato. Gli esiti delle prove industriali hanno mostrato come la realizzazione di bottiglie mediante un processo di *stretch blow molding* a seguito della fase di estrusione per la realizzazione delle preforme in opportuni stampi richieda un'accurata fase di essiccamento del materiale. La tendenza dei polimeri vinilici impiegati ad assorbire acqua e gli elevati tempi di essiccamento richiesti al fine di ridurre il quantitativo di umidità ai livelli richiesti per questo tipo di *processing* richiedono particolare attenzione alla fase di pre-trattamento per evitare fenomeni di degradazione. E' inoltre importante tenere conto della minore stabilità termica dei polimeri barriera rispetto alla matrice in PET, specialmente in fase di lavorazione dove

il materiale può permanere per tempi significativi alle temperature di estrusione del PET a causa delle tempistiche associate alla realizzazione ed al raffreddamento delle preforme.

6.5 Blend polimerici a base PLA

Una seconda fase della campagna sperimentale è stata incentrata sulla realizzazione di *blend* polimerici a matrice PLA, polimero biodegradabile di origine naturale e impiegato solo recentemente nell'ambito del *packaging* alimentare. Sebbene vantaggioso in termini ambientali, infatti, il PLA soffre di un notevole permeabilità nei confronti delle specie gassose che riduce la *shelf life* dei prodotti e di conseguenza ne limita la diffusione come materiale per contenitori di liquidi ad uso alimentare. I polimeri utilizzati come additivi e le relative percentuali con cui sono stati aggiunti nei *blend* sono i medesimi impiegati per il precedente caso relativo ai *blend* a base PET, così come del tutto analoghe sono le indagini condotte per la caratterizzazione dei prodotti ottenuti. L'unica differenza riguarda l'assenza di prove condotte incrementando la velocità di rotazione della vite dell'estrusore e l'assenza di un *blend* al 2.5% ponderale in G-Polymer.

Tabella 6.15 – Elenco dei vari *blend* a matrice PLA realizzati e delle relative prove di caratterizzazione

<i>Materiali</i>	<i>DSC</i>	<i>DMA</i>	<i>TGA</i>	<i>Meccaniche</i>	<i>SEM/TEM</i>	<i>Permeabilità</i>
PLA 7000D	✓	✓	✓	✓	-	✓
G-Polymer OKS8077P	✓	✓	✓	✓	-	✓
EVOH Soarnol SG721	✓	✓	✓	✓	-	✓
<i>Blend PLA/G-Polymer</i>						
95/5 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
90/10 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<i>Blend PLA/EVOH</i>						
95/5 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
90/10 (50 rpm)	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Le condizioni di estrusione sono riportate in Tabella 6.16, mentre in Tabella 6.18 sono riportati i parametri impiegati per lo stampaggio dei film sottoposti a misure di permeabilità. Nel caso in questione la relativa vicinanza tra i punti di fusione dei polimeri impiegati evita la necessità di impiegare elevate temperature di processo, ma per contro abbassa la fluidità dei polimeri allo stato fuso determinando un aumento della pressione e di conseguenza dell'ampereaggio del motore delle viti dell'estrusore. Questo aspetto è importante in quanto può avere delle ripercussioni sulla morfologia finale del *blend*. Per quanto concerne le condizioni di stampaggio la relativa vicinanza tra i punti di fusione dei tre polimeri impiegati ha permesso di avere una certa elasticità nella definizione delle condizioni di processo più opportune. Sia per i polimeri puri che per i

blend si è deciso di impiegare una temperatura sufficientemente prossima a quella di fusione del *G-Polymer*, polimero con il più elevato punto di fusione tra quelli a disposizione. Tuttavia, la necessità di operare in un ristretto intervallo di temperature, a causa della ridotta stabilità del PLA e del *G-Polymer* a temperature superiori al loro suo punto di fusione, e la relativa vicinanza dei punti di fusione dei vari polimeri ha limitato la riduzione di viscosità dei diversi materiali miscelati all'interno della camera di estrusione rispetto al caso relativo ai *blend* a matrice PET.

Tabella 6.16 – Condizioni di estrusione del PLA e dei vari *blend* a matrice PLA

<i>Blend/Polimero</i>	<i>Velocità viti</i> [rpm]	<i>Pressione melt</i> [bar]	<i>Profilo di temperatura</i> [°C]	<i>Amperaggio motore</i> [%]	<i>Portata materiale</i> [g/min]
PLA 7000D	50	47	130-160-180-190-200	59	30.0
<i>Blend PLA/G-Polymer</i>					
95/5	50	78	130-155-170-180-190	76	-
90/10	50	72.5	130-155-170-180-190	76	-
<i>Blend PLA/EVOH</i>					
95/5	50	55	130-160-180-190-200	64	44.7
90/10	50	39	130-160-180-190-200	55	29.5

Fortunatamente i materiali impiegati possiedono MFI molto diversi tra loro. In particolare, dalle schede tecniche dei materiali risulta che il *G-Polymer* è notevolmente più fluido del PLA, con quest'ultimo che è a sua volta meno fluido dell'EVOH a parità di condizioni di misura (Tabella 6.17). Questo dato è, però, molto relativo dal momento che le condizioni di temperatura a cui è stato misurato l'MFI risultano differenti da quelle imposte per la fase di lavorazione in estrusore, ma può essere indicativo del comportamento dei polimeri in fase di lavorazione.

Tabella 6.17 – MFI dei polimeri impiegati nei *blend* a matrice PLA

<i>Campione</i>	<i>MFI</i> ¹² [g/10 min]
PLA 7000D	2.6
G-Polymer OKS8077	40
EVOH Soarnol	13

¹² Dati misurati a 210°C e con un carico pari a 2160g (dati da schede tecniche)

Tabella 6.18 – Condizioni di stampaggio a compressione per la realizzazione dei film dei polimeri puri e dei diversi blend per le prove di permeabilità al passaggio di gas

Blend / Polimero	Ciclo 1			Ciclo 2			Ciclo 3		
	T[°C]	P[bar]	t[s]	T[°C]	P[bar]	t[s]	T[°C]	P[bar]	t[s]
PLA 7000D	190	0	60	190	10	120	40	20	600
G-Polymer	180	0	60	180	10	120	40	20	600
EVOH SG721	180	0	60	180	10	120	40	20	600
PLA/G-Polymer	190	0	60	190	10	120	40	20	600
PLA-EVOH	190	0	60	190	10	120	40	20	600

Si può infatti considerare che nelle condizioni di lavoro vi sia stato un elevato rapporto tra gli indici di fluidità, fattore che per un *blend* polimerico solitamente permette di ottenere una buona dispersione della componente minore all'interno della fase principale. Per quanto riguarda le condizioni di stampaggio si può osservare che anche in questo caso le impostazioni utilizzate hanno previsto una fase di raffreddamento condotta in un ampio arco temporale, tuttavia questo non sembra aver favorito la formazione di una fase cristallina anche se i campioni ottenuti risultano opachi. Tale aspetto è importante ai fini della valutazione del comportamento dei vari materiali alla permeazione dei gas dal momento che la fase cristallina viene solitamente considerata come completamente impermeabile al passaggio di specie gassose.

6.5.1 Risultati e discussione

6.5.1.1 DSC

Blend PLA/G-Polymer

Il PLA messo a disposizione per le prove sperimentali è un polimero termoplastico semicristallino, con una bassa velocità di cristallizzazione. In ragione di tale fatto, a seguito della fase iniziale di riscaldamento per l'eliminazione della storia termica del materiale, tale polimero non è stato in grado di cristallizzare alle velocità impostate sia per la successiva fase di raffreddamento che di riscaldamento, come evidenziabile dalla Figura 6.36. Anche in questo caso è possibile riscontrare un effetto nucleante dovuto alla fase secondaria presente nei *blend* che favorisce una parziale cristallizzazione del PLA durante la fase di riscaldamento. A dispetto di ciò il contenuto cristallino dei *blend* non è particolarmente elevato e permette ancora una facile identificazione della temperatura di transizione del materiale, corrispondente al valore caratteristico della matrice di PLA.

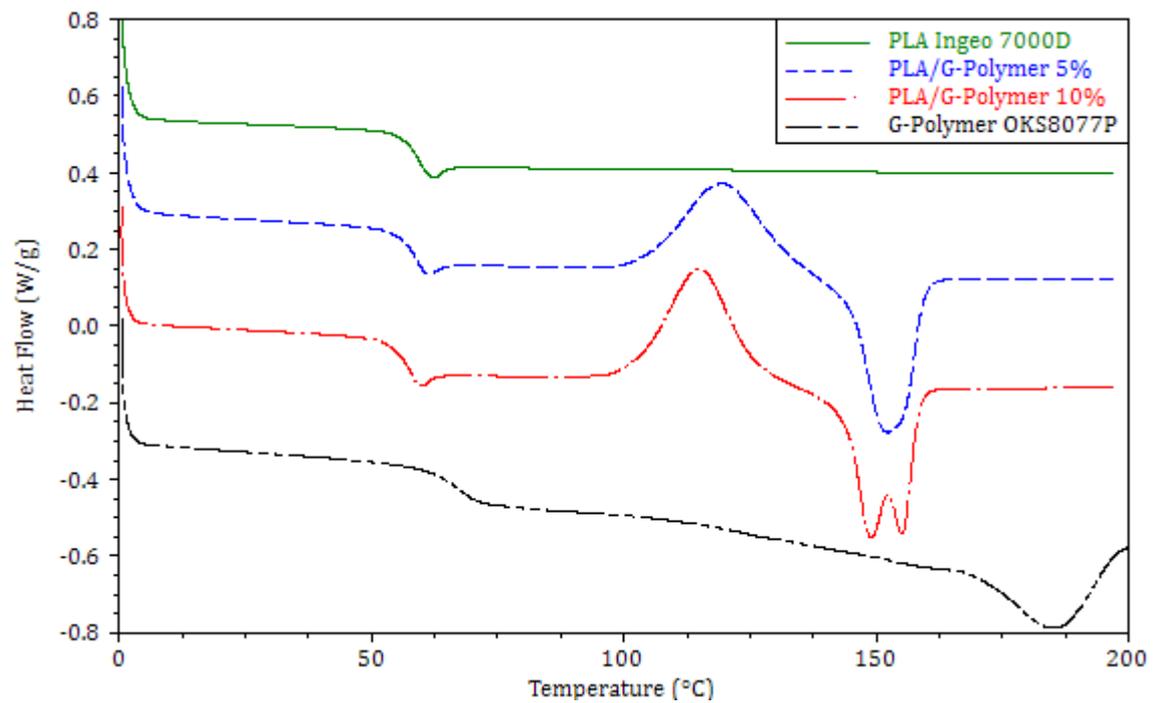


Figura 6.36 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend contenenti PLA: fase di riscaldamento

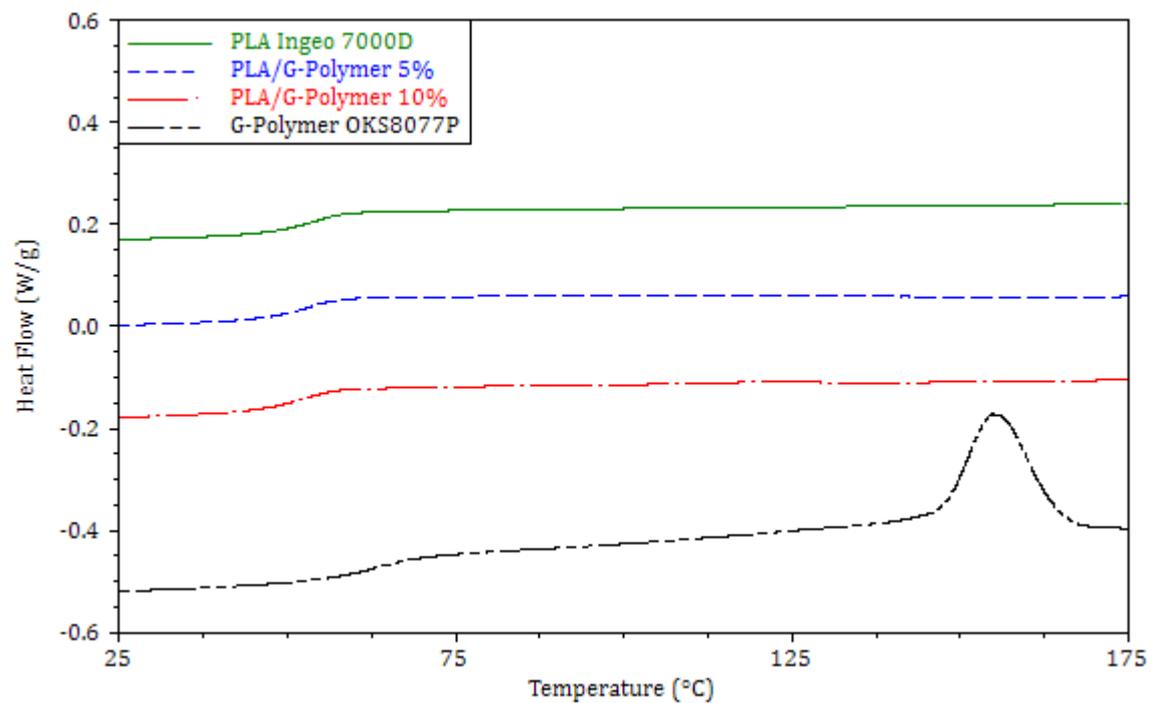


Figura 6.37 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend a matrice PLA: fase di raffreddamento

Tabella 6.19 – Parametri DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PLA, contenenti EVOH: temperature dei picchi di cristallizzazione/fusione (T_c , T_{m1} e T_{m2}) e relative entalpie (ΔH_c e ΔH_m)

<i>Campione</i>	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	ΔH_m [J/g]
PLA 7000D	-	-	-	-	-
PLA/G-Polymer 5%	119.3	26.9	152.3	-	27.6
PLA/G-Polymer 10%	115.5	30.2	149.2	155.1	30.4
G-Polymer OKS8077P	154.9	32.2	185.8	-	32.3

La variazione della percentuale di *G-Polymer* all'interno dei vari *blend* influisce in maniera diretta sulla velocità di cristallizzazione del PLA. Incrementando tale percentuale non soltanto si ottiene un abbassamento della T_c del materiale, ma si ottiene anche un allargamento dell'intervallo di tale transizione, favorendo la formazione di fasi cristalline diverse, identificabili dalla presenza di più picchi di fusione. Per quanto riguarda il comportamento in fase di raffreddamento, si può notare che durante tale fase i *blend* mostrano un comportamento del tutto simile a quello della matrice e, nonostante il *G-Polymer* presenti un picco di cristallizzazione, non sono presenti fenomeni di cristallizzazione riconducibili alla fase minore, nemmeno nel caso al 10%.

Blend PLA/EVOH

Il comportamento relativo alle transizioni dei *blend* con l'aggiunta di EVOH in percentuali del 5 e 10% è rappresentato, per le due differenti fasi del programma di analisi DSC, nelle Figure 6.38 e 6.39, mentre in Tabella 6.20 sono riportati i dati ricavati da tali analisi.

Tabella 6.20 – Parametri DSC dei polimeri puri e dei blend, a matrice PLA, contenenti EVOH: temperature dei picchi di cristallizzazione/fusione (T_c , T_{m1} e T_{m2}) e relative entalpie (ΔH_c e ΔH_m)

<i>Campione</i>	T_c [°C]	ΔH_c [J/g]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	ΔH_m [J/g]
PLA 7000D	-	-	-	-	-
PLA/EVOH 5%	130.6	12.2	153.9	-	13.2
PLA/EVOH 10%	115.1	32.1	150.1	156.1	32.1
EVOH Soarnol SG721	137.6	47.1	161.9	-	47.1

Il comportamento osservato è molto simile a quello visto in precedenza nei *blend* contenenti *G-Polymer*. Infatti anche in questo caso si riscontra un analogo effetto di nucleazione sul PLA indotto dalla fase minore di polimero vinilico, con la formazione

di una fase cristallina durante la fase di raffreddamento del materiale, rapidamente seguita dalla sua fusione in corrispondenza di temperature relative alla fusione del PLA puro semicristallino.

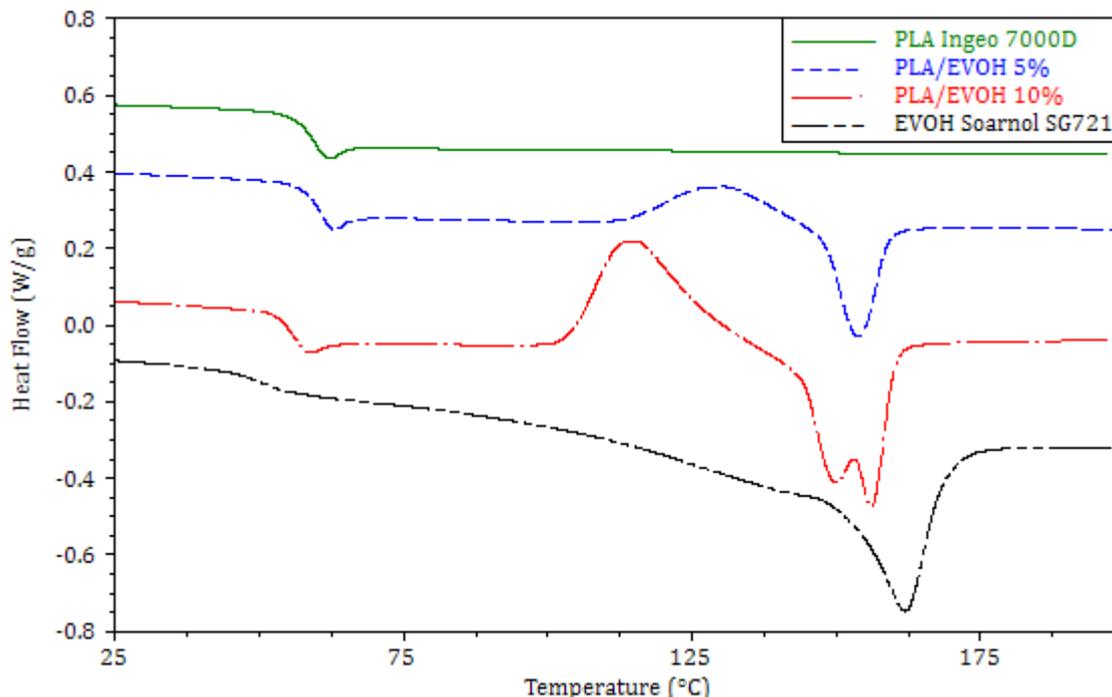


Figura 6.38 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend contenenti PLA: fase di riscaldamento

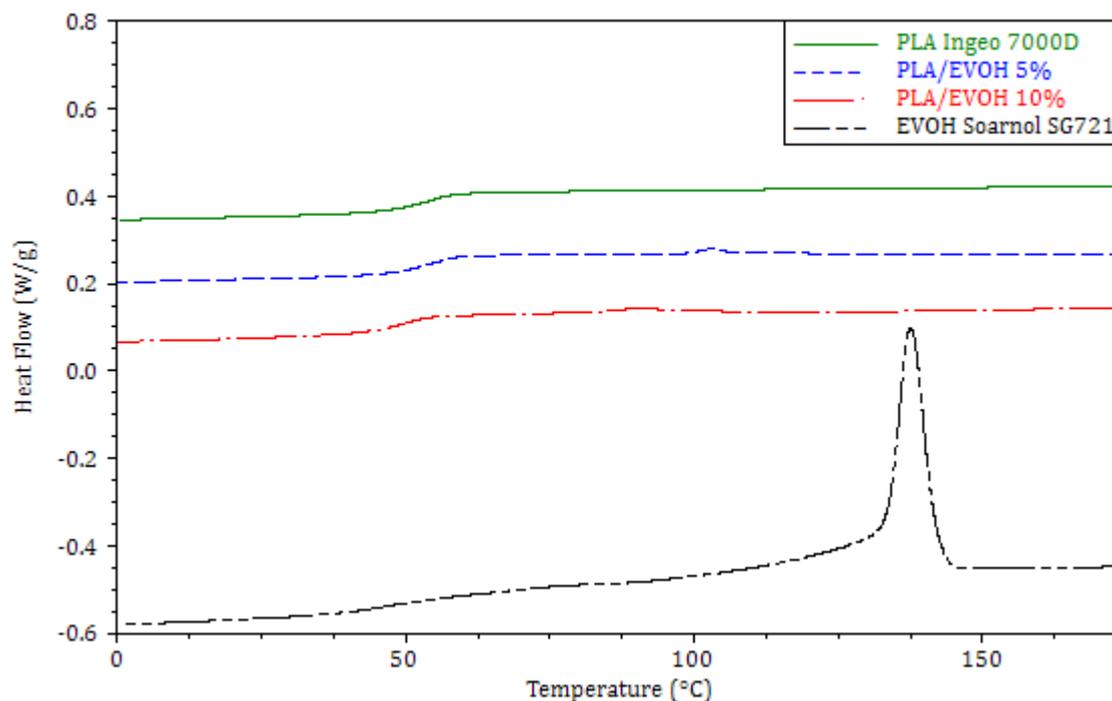


Figura 6.39 – Analisi DSC dei polimeri puri e dei blend a matrice PLA: fase di raffreddamento

Proseguendo nelle analisi delle analogie tra i due casi si può ancora notare come l'aumento della percentuale di polimero addizionato al PLA permetta di incrementare la velocità di cristallizzazione del PLA e favorisca, nel caso al 10% in EVOH, la formazione di due diverse fasi cristalline, evidenziate da due distinti picchi di fusione. Al di là di queste similitudini, una certa differenza tra le due situazioni è evidenziabile. In primo luogo l'effetto di cristallizzazione dell'EVOH sul PLA è diverso rispetto a quello indotto dal *G-Polymer*; in particolare se si confrontano i due casi, al 5 e 10%, si riscontra come la curva esotermica di cristallizzazione sia notevolmente più ampia e con un picco più pronunciato nel caso con maggiore contenuto di EVOH. I picchi di cristallizzazione dei due *blend*, inoltre, differiscono tra loro di circa 15°C differentemente dai 4°C riscontrati nel caso del *G-Polymer*. In secondo luogo, se si confrontano i relativi dati sui calori coinvolti nelle transizioni termiche, si rileva un aumento più che doppio nei valori delle entalpie, associato, evidentemente, ad un netto incremento della componente cristallina del materiale che si ipotizza essere costituita dal solo PLA.

6.5.1.2 DMA

Blend PLA/G-Polymer

Come facilmente deducibile dalle Figure 6.40 e 6.41, il comportamento dinamico-meccanico dei due polimeri che costituiscono il *blend* è profondamente diverso.

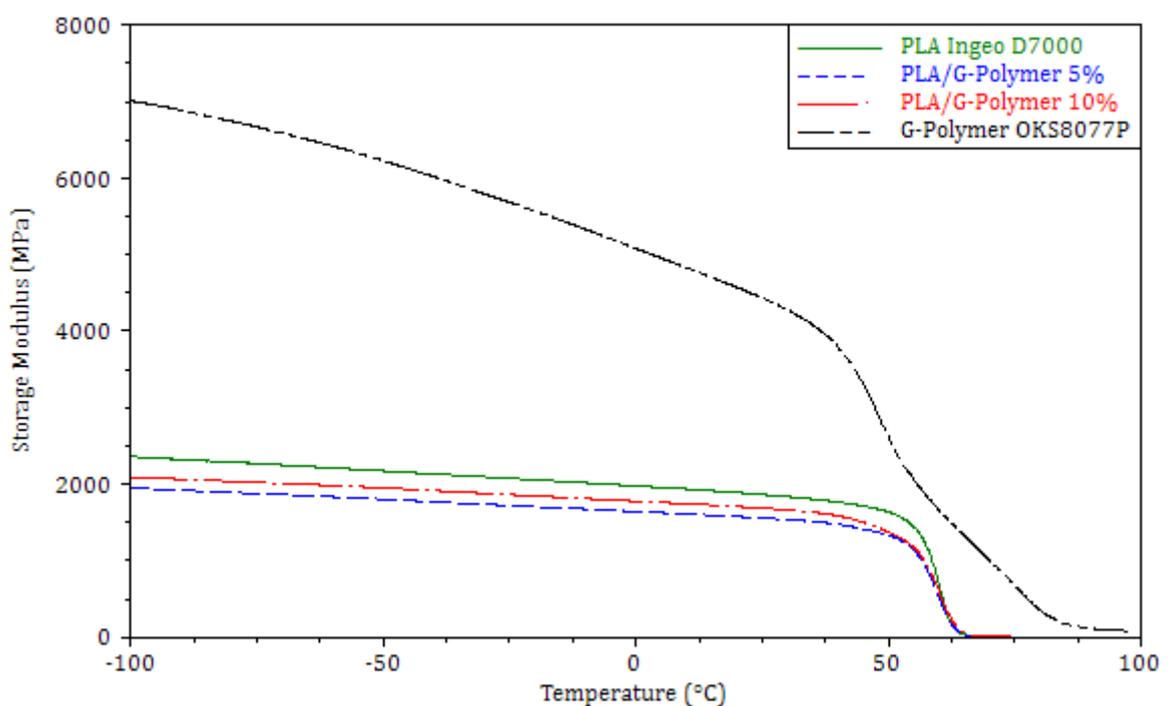


Figura 6.40 - Andamento dello storage modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i blend, a matrice PLA, contenenti *G-Polymer*

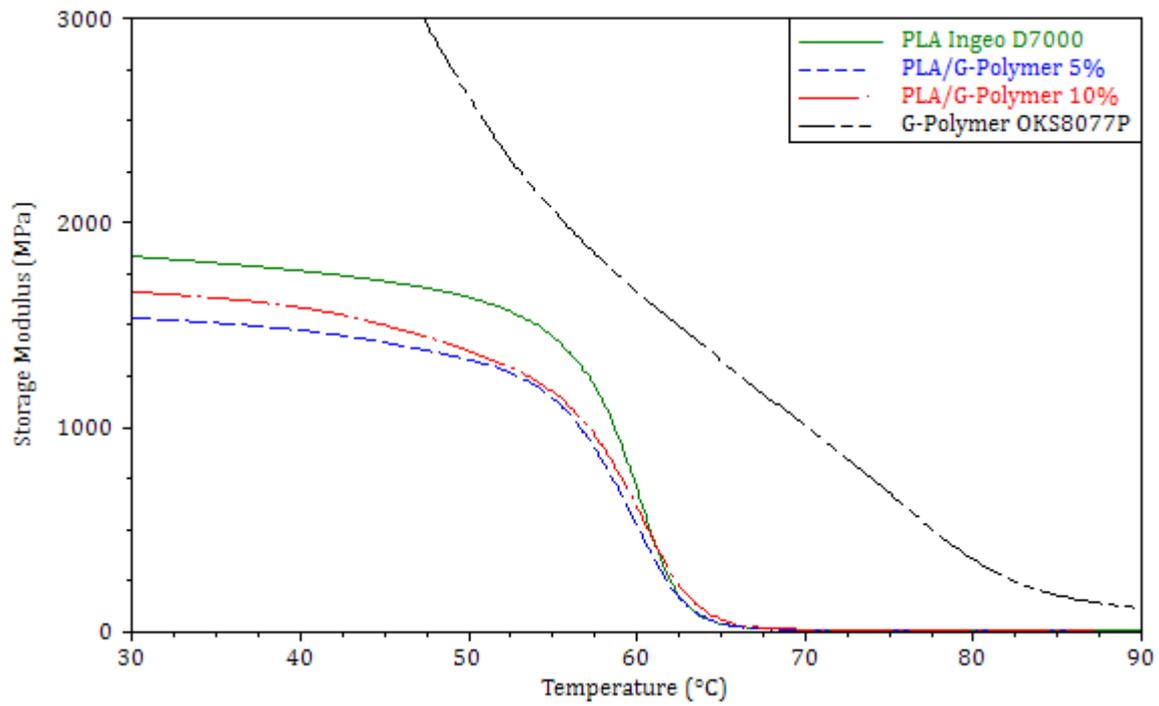


Figura 6.41 - Andamento dello storage modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i blend, a matrice PLA, contenenti G-Polymer

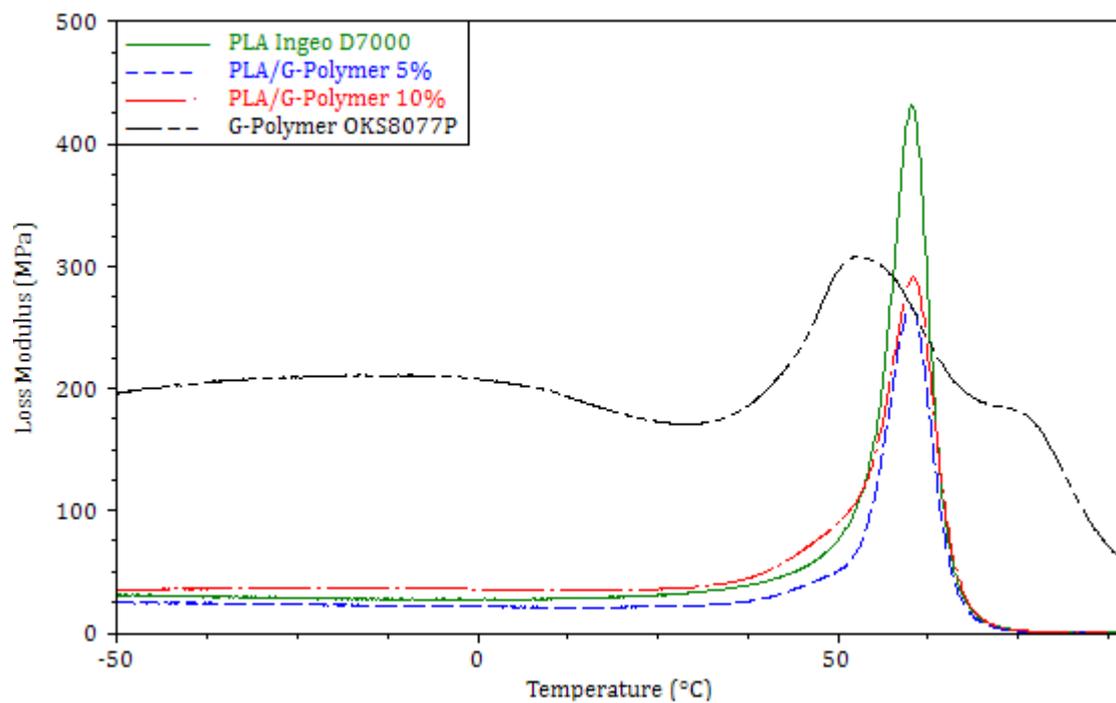


Figura 6.42 - Andamento del loss modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PLA, contenenti G-Polymer

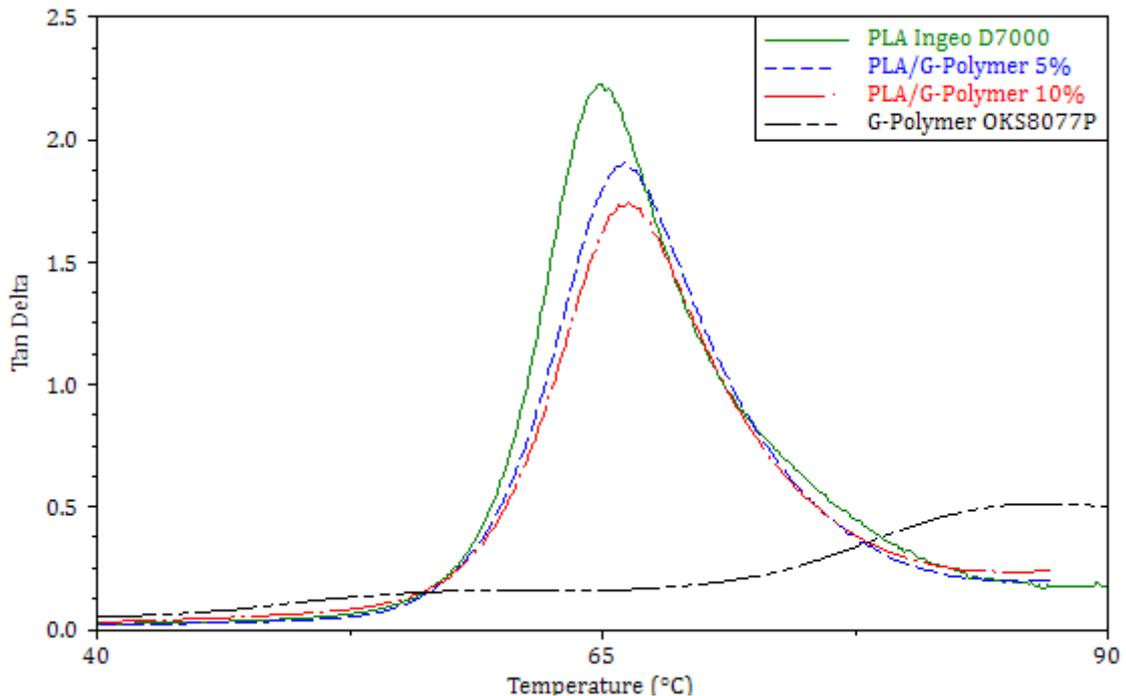


Figura 6.43 - Andamento del $\tan \delta$ in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PLA, contenenti G-Polymer

A basse temperature il G-Polymer possiede uno *storage modulus* molto elevato, più grande di circa un ordine di grandezza rispetto al valore caratteristico del PLA. Passando progressivamente a temperature maggiori tale valore diminuisce linearmente per degradare con maggiore decisione al di sopra di 20°C con un decadimento articolato in due diversi stadi e che si realizza in un ampio intervallo di temperatura. Per contro il PLA è in grado di limitare più efficacemente la riduzione dello *storage modulus* fino a circa 50°C; superata tale temperatura l'attivazione di moti cooperativi di catena associati alla transizione vetrosa determina una variazione netta del modulo, che decade completamente superati gli 80°C. L'andamento della curva di $\tan \delta$ in funzione della temperatura (Figura 6.43) mostra come l'unica transizione termica rilevabile nei *blend* sia la transizione vetrosa caratteristica della matrice di PLA, indipendentemente dalle composizioni dei campioni. La variazione di intensità nei picchi può essere associata al diverso contenuto di fase amorfa nei *blend* ed è in accordo con i risultati evidenziati dalle analisi DSC. Una modesta variazione nel valore di temperatura dei picchi è presente, ma si può considerarla trascurabile e farla rientrare all'interno della bande di errore della macchina, permettendo di escludere la presenza di particolari interazioni tra le due fasi della miscela.

Blend PLA/EVOH

Gli esiti dell'analisi DMA per i *blend* contenenti EVOH (Figure 6.44, 6.45 e 6.46) mostrano come tali materiali esibiscano un comportamento molto simile a quello della matrice di PLA.

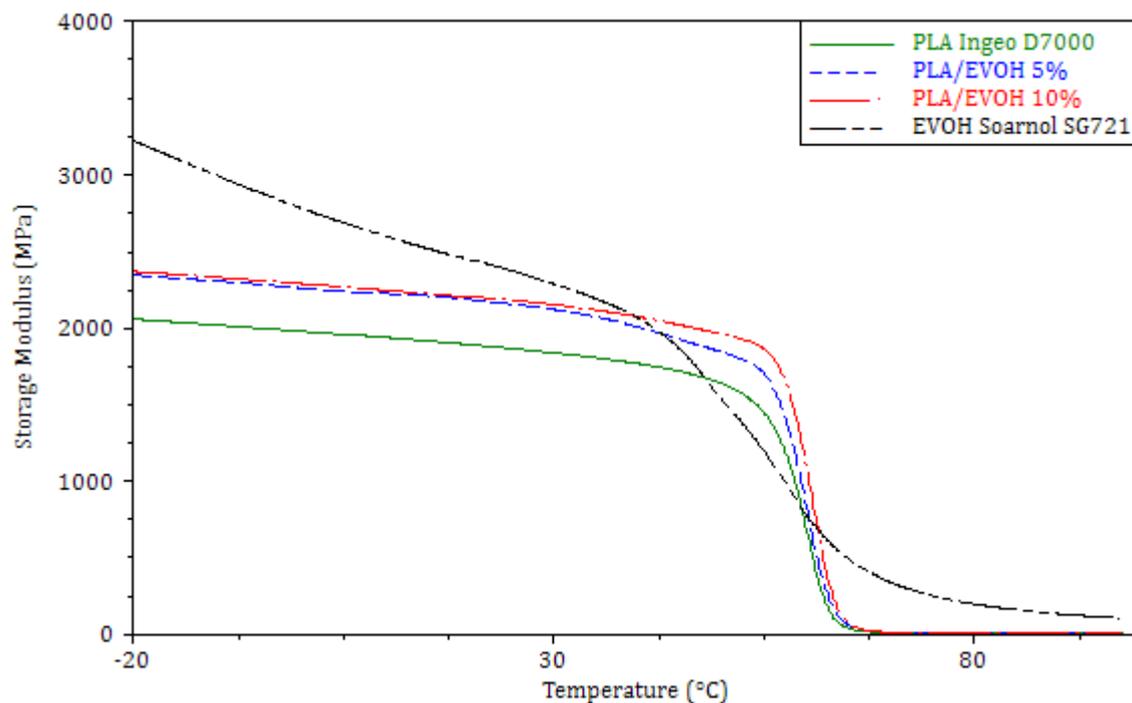


Figura 6.44 - Andamento dello storage modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i blend, a matrice PLA, contenenti EVOH

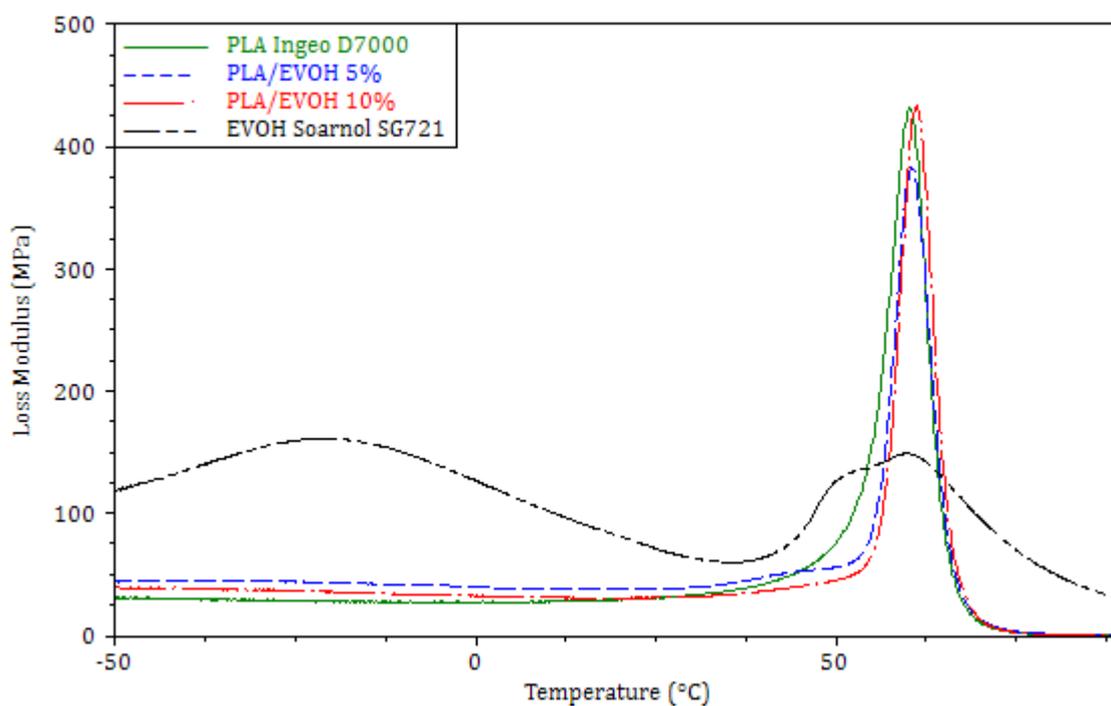


Figura 6.45 - Andamento del loss modulus in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PLA, contenenti EVOH

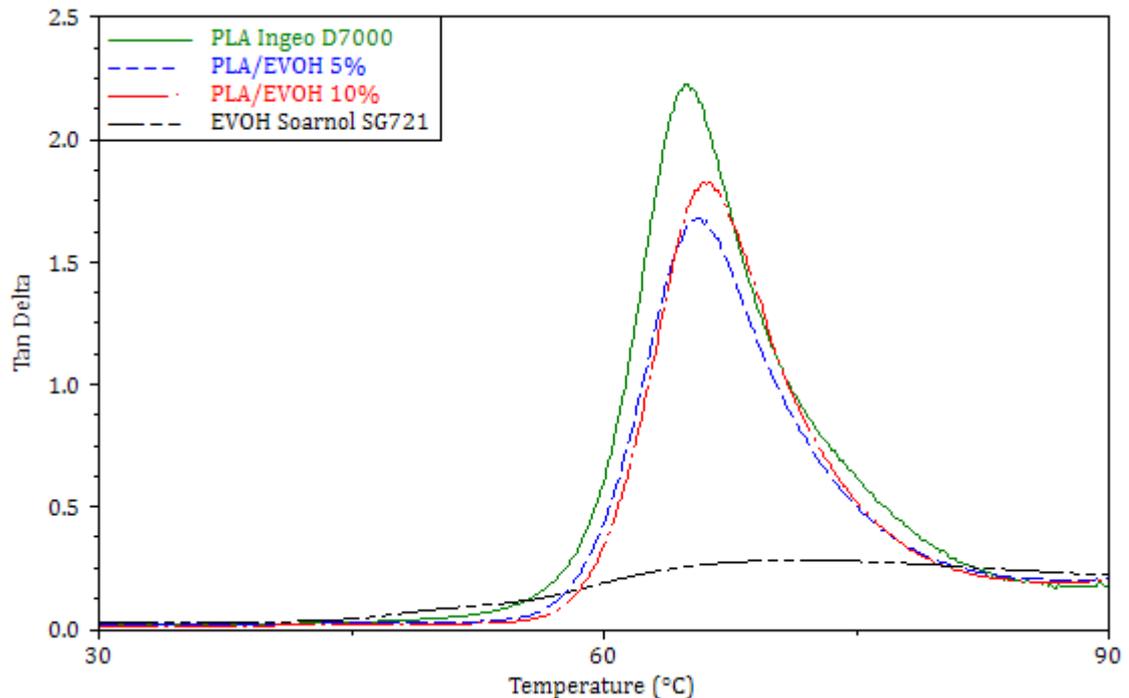


Figura 6.46 – Andamento del $\tan \delta$ in funzione della temperatura per i polimeri puri e per i vari blend, a matrice PLA, contenenti EVOH

Per temperature prossime e al di sotto di quella ambiente, quando tutti i materiali si trovano allo stato gommoso, la presenza di EVOH nel *blend* determina un certo aumento del valore dello *storage modulus*, che sembra essere indipendente dal suo contenuto percentuale in peso. Nell'intervallo tra 50 e 60°C il modulo dell'EVOH degrada progressivamente, mentre i *blend* riescono a mantenere dei moduli elastici superiori a quelli dei due componenti puri. Tuttavia questa situazione muta molto rapidamente e a circa 60°C si ha un improvviso ed immediato crollo dovuto alla transizione vetrosa della matrice polimerica, ritornando a valori inferiori a quelli caratteristici dell'EVOH. Questo comportamento è del tutto simile a quella del PLA puro per cui l'unico effetto tangibile dell'inclusione del polimero barriera risiede nella capacità di incrementare il valore modulo del *blend* rispetto a quella della matrice esclusivamente per valori di temperatura inferiori a quella della transizione vetrosa. L'analisi dei picchi relativi ai grafici del *loss modulus* e del $\tan \delta$, riportati nelle Figure 6.45 e 6.46, mostra, come già confermato dall'esito delle analisi DSC, la difficoltà nel potere distinguere in maniera efficace le transizioni vetrose dei due componenti del *blend*. Nelle precedenti analisi, infatti, è emerso come la differenza tra queste due temperature sia inferiore alla decina di gradi ed è quindi logico aspettarsi che all'interno del singolo picco presente per le analisi DMA dei *blend* siano in realtà presenti le transizioni vetrose di entrambi i componenti. Di conseguenza, da questo tipo di analisi

per questa coppia di polimeri, non è possibile dedurre la presenza di condizioni o accenni a fenomeni di miscibilità delle due fasi.

6.5.1.3 TGA

Blend PLA/G-Polymer

Il comportamento termodegradativo dei blend in PLA contenenti G-Polymer è riportato in Figura 6.48, mentre in Tabella 6.21 sono riassunti alcuni dati interessanti relativi alle analisi condotte.

Tabella 6.21 – Parametri TGA in ambiente ossidante dei polimeri puri e dei blend, a matrice PLA, contenenti G-Polymer: temperatura di massima velocità di perdita di peso (T_{maxDR}), temperature corrispondente ad una perdita del 5% e 10% in peso ($T_{0.05}$ e $T_{0.10}$) e temperature di inizio (T_{onset1}) e fine (T_{onset2}) della degradazione principale

Campione	T_{maxDR} [°C]	$T_{0.05}$ [°C]	$T_{0.1}$ [°C]	T_{onset1} [°C]	T_{onset2} [°C]
PLA 7000D	371.4	330.5	341.5	352.9	378.8
PLA/G-Polymer (5% wt)	366.0	327.3	336.7	341.9	380.1
PLA/G-Polymer (10% wt)	355.6	323.4	330.4	332.8	372.9
G-Polymer OKS8077P	368.7	308.4	318.5	309.1	388.7

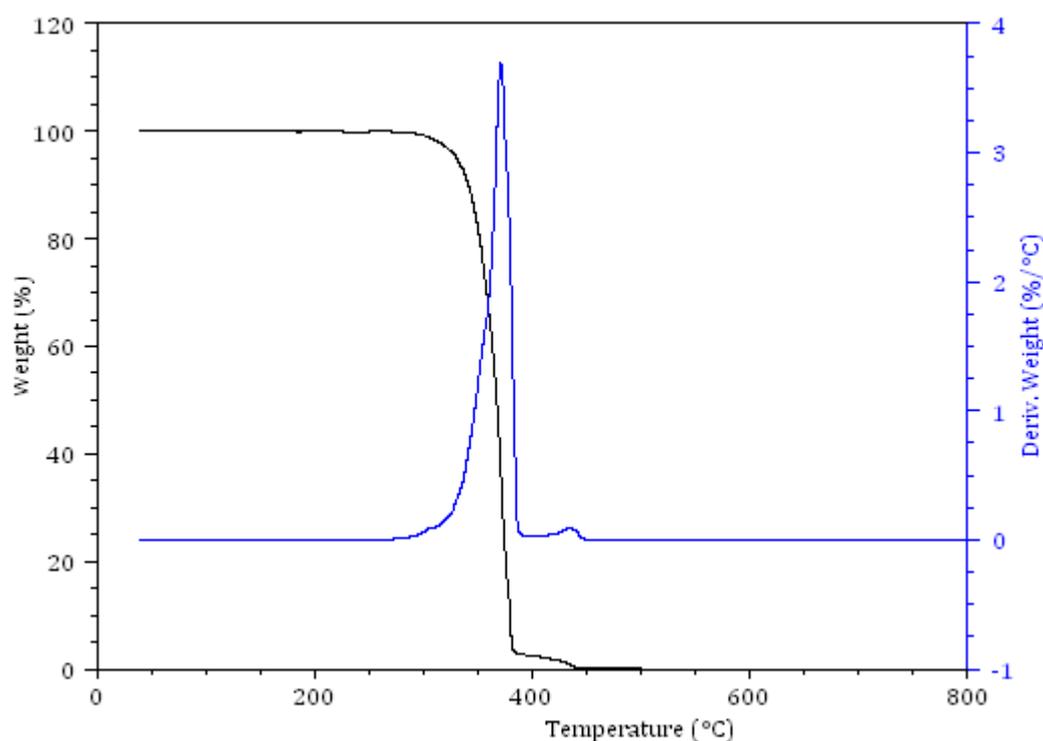


Figura 6.47 – Termogramma in ambiente ossidativo del PLA (curva nera) e derivata della perdita in peso del campione in funzione della temperatura (curva blu)

E' innanzitutto importante sottolineare come il PLA e il G-Polymer abbiano tra loro comportamenti nettamente differenti. Il PLA, come già anticipato, è un polimero che possiede una ridotta stabilità termica e già dopo i 450°C si degrada completamente.

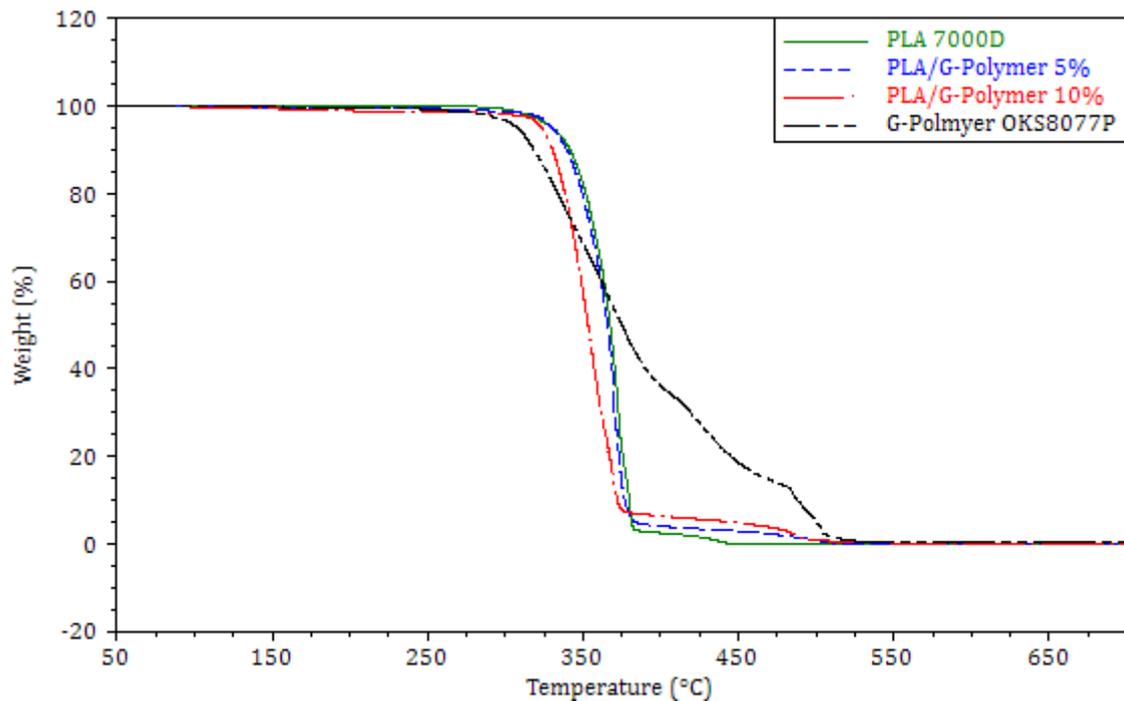


Figura 6.48 – Termogramma in ambiente ossidativo dei blend, a base PLA, contenenti G-Polymer e dei polimeri puri

Dalle misure condotte esso mostra un profilo di degradazione simile a quanto visto anche nel caso del PET. E' presente un primo stadio di degradazione, molto significativo e ristretto in un ridotto intervallo di temperatura, in cui si concentra la maggior parte della perdita di peso, ed uno secondario, di modesta entità, dove si completa la degradazione. Il G-Polymer, invece, tende a degradarsi in un ampio intervallo di temperatura per cui inizialmente perde peso con velocità maggiore del PLA, ma quando quest'ultimo inizia a degradarsi sensibilmente si assiste ad un inversione di comportamento con il PLA che degrada con maggiore velocità. Tale inversione si verifica a circa 365°C, quando entrambi i materiali hanno perso all'incirca il 57% del loro peso iniziale. Interessante è osservare quello che accade per i *blend* realizzati; essi hanno un profilo di degradazione che risulta molto simile a quello della matrice, come già osservato con i *blend* a base PET. Tuttavia si nota come essi possiedano, a parità di peso, una maggiore tendenza a degradarsi nel primo stadio rispetto al PLA, che risulta più marcata all'aumentare del contenuto di EVOH all'interno del *blend*. Nel secondo stadio, invece, si assiste ad un inversione di comportamento. I due *blend* assumono profili che spaziano all'interno dell'intervallo di temperatura in cui, a parità di peso, si degradano i due componenti puri.

Blend PLA/EVOH

L'ultima serie di analisi TGA ha riguardato il *blend* a base PLA, contenente EVOH con percentuali del 5% e 10% in termini ponderali.

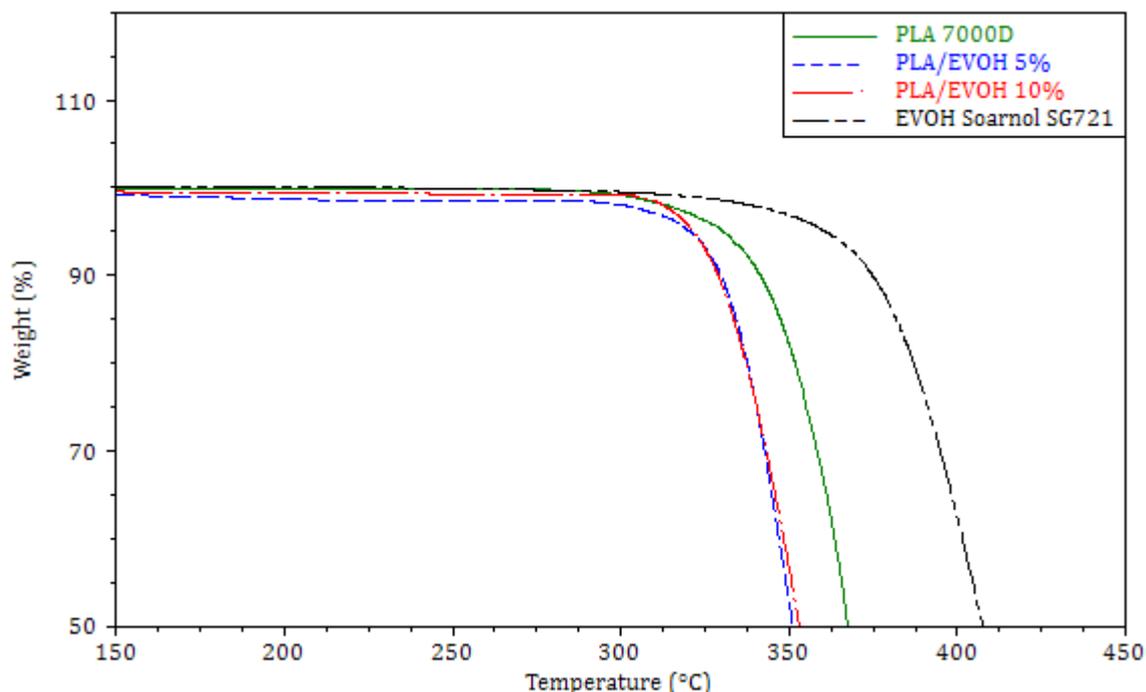


Figura 6.49 - Termogramma in ambiente ossidativo dei blend, a base PLA, contenenti G-Polymer e dei polimeri puri: intervallo di perdita di peso tra 100% e 50%

Tabella 6.22– Parametri TGA in ambiente ossidante dei polimeri puri e dei blend, a matrice PLA, contenenti EVOH: temperatura di massima velocità di perdita di peso (T_{maxDR}), temperature corrispondente ad una perdita del 5% e 10% in peso ($T_{0.05}$ e $T_{0.10}$) e temperature di inizio (T_{onset1}) e fine (T_{onset2}) della degradazione principale

Campione	T_{maxDR} [°C]	$T_{0.05}$ [°C]	$T_{0.1}$ [°C]	T_{onset1} [°C]	T_{onset2} [°C]
PLA 7000D	371.4	330.5	341.5	352.9	378.8
PLA/EVOH (5% wt)	365.5	327.8	336.7	341.5	377.4
PLA/EVOH (10% wt)	362.0	325.0	335.0	339.0	376.9
EVOH Soarnol SG721	409.8	360.0	374.5	378.0	417.2

In questo secondo caso è possibile osservare come vi sia un differente comportamento del polimero aggiunto al *blend* come fase secondaria. L'EVOH, grazie alla presenza della componente etilenica, mostra una maggiore resistenza alla degradazione termo-ossidativa in tutto l'intervallo di variazione del peso. La differenza di peso tra le due

componenti tende ad accentuarsi significativamente, a parità di temperatura, nell'intervallo tra 350 e 400°C.

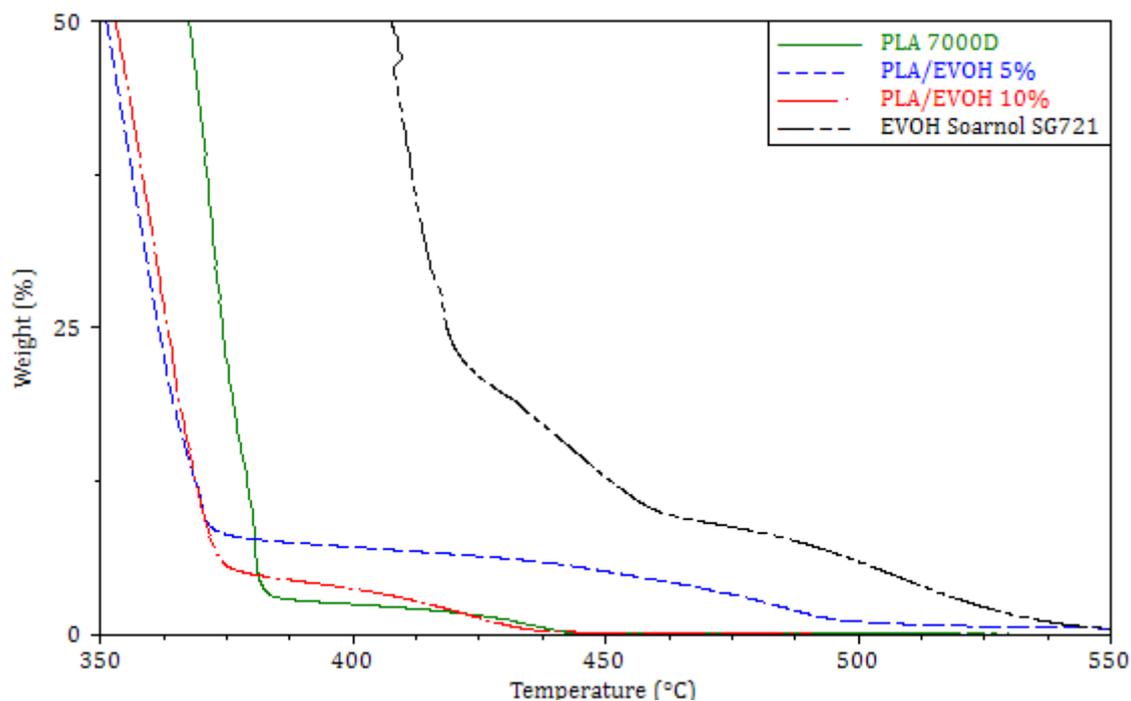


Figura 6.50 - Termogramma in ambiente ossidativo dei blend, a base PLA, contenenti G-Polymer e dei polimeri puri: intervallo di perdita di peso tra 100% e 50%

Il comportamento dei *blend* è in parte simile a quello visto nel caso precedente in quanto con entrambe le percentuali di EVOH impiegato i *blend* mostrano una inferiore stabilità rispetto al caso della matrice lungo gran parte del profilo di degradazione. Solamente attorno al 10%, quando incomincia il secondo stadio di degradazione, la loro velocità di degradazione diminuisce. Questo secondo stadio è associabile alla decomposizione di un residuo che è profondamente influenzato dalla componente di EVOH inizialmente presente nel *blend* dato che la corrispondente perdita totale di peso si articola in un intervallo di temperatura maggiore per il *blend* al 10% rispetto a quello al 5%.

6.5.1.4 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

Blend PLA/G-Polymer

Un approfondimento circa la particolare morfologia che si viene a formare nei *blend* in funzione della composizione è stata condotta anche nel caso delle miscele realizzate utilizzando come matrice il PLA mediante analisi al microscopio elettronico a trasmissione (TEM). In Figura 6.51 sono riportate le immagini che mostrano la

morfologia del *blend* contenente *G-Polymer* al 10% ponderale a due diversi gradi di ingrandimento.

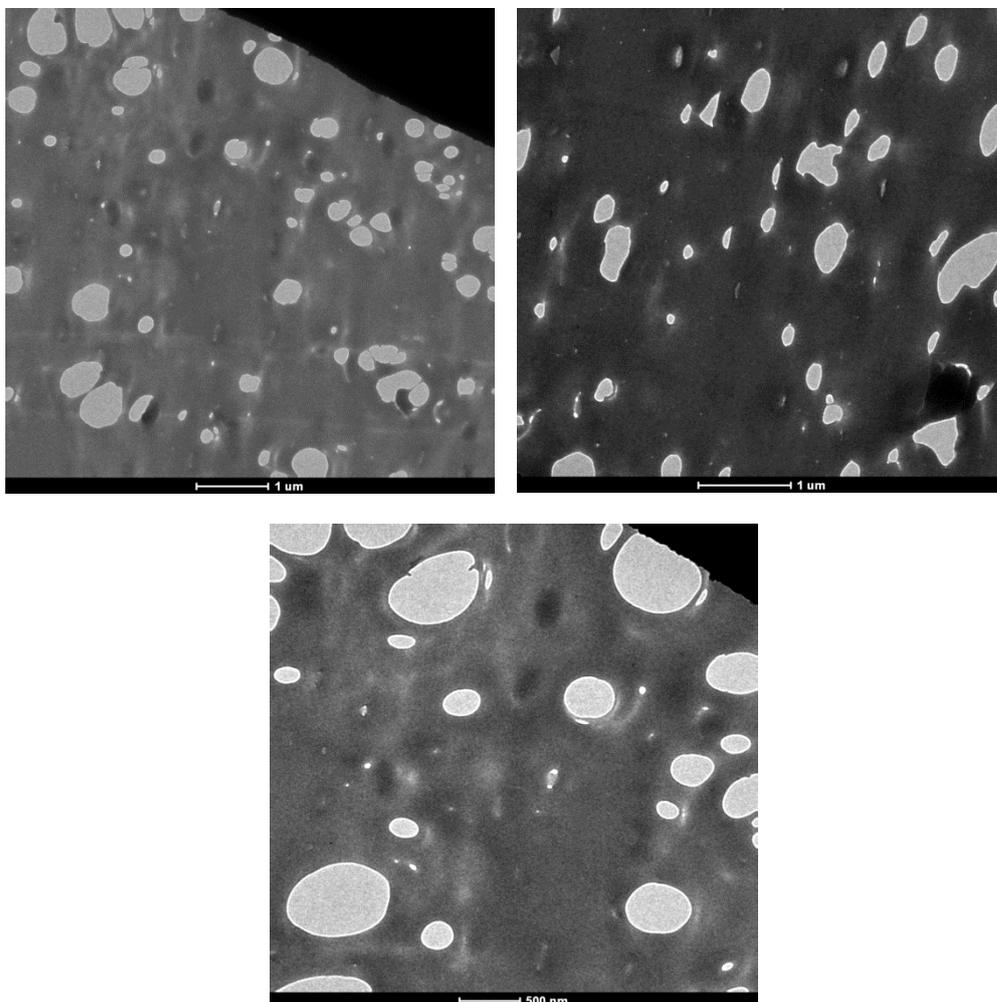


Figura 6.51 - Immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/G-Polymer, al 10% ponderale di fase secondaria, a diversi gradi di ingrandimento

Anche in questo caso, in alcune zone del campione, si sono riscontrati fenomeni di deformazione indotti dal taglio per la preparazione dei campioni di spessore micrometrico per le analisi, ma nel contempo è stato possibile identificare delle zone in cui tale aspetto non ha influito particolarmente, permettendo di analizzare effettivamente la reale morfologia del campione. Le immagini ottenute mostrano una certa dispersione della fase secondaria che forma degli aggregati di forma sferica dotati di una discreta varianza in termini di dimensione. Differentemente da quanto visto per i *blend* a base PET, in questo caso la fase secondaria si presenta con gocce dotate di una maggiore rotondità, spesso dotate di diametri superiori ai 500 nm. Mentre la forma di queste particelle è probabilmente giustificata da deformazioni indotte in fase di taglio o osservazione al microscopio, la loro dimensione da una parte giustifica l'opacità dei

campioni che si ottengono anche mediante stampaggio e successivo *quenching* dei film per le prove di permeabilità, mentre dall'altro potrebbe ostacolare un reale miglioramento delle caratteristiche di permeabilità del materiale in quanto, se effettivamente il gas preferisce diffondere attraverso la fase di PLA, a parità di percentuale di fase secondaria presente, una maggiore dimensione delle gocce crea una minore tortuosità e quindi una più contenuta diminuzione del coefficiente di diffusione del materiale.

Blend PLA/EVOH

Per completezza di analisi si è proceduto ad analizzare al TEM anche i campioni del *blend* PLA/EVOH in rapporti di composizione 95/5 e 90/10. Le immagini ottenute sono riportate in Figura 6.52

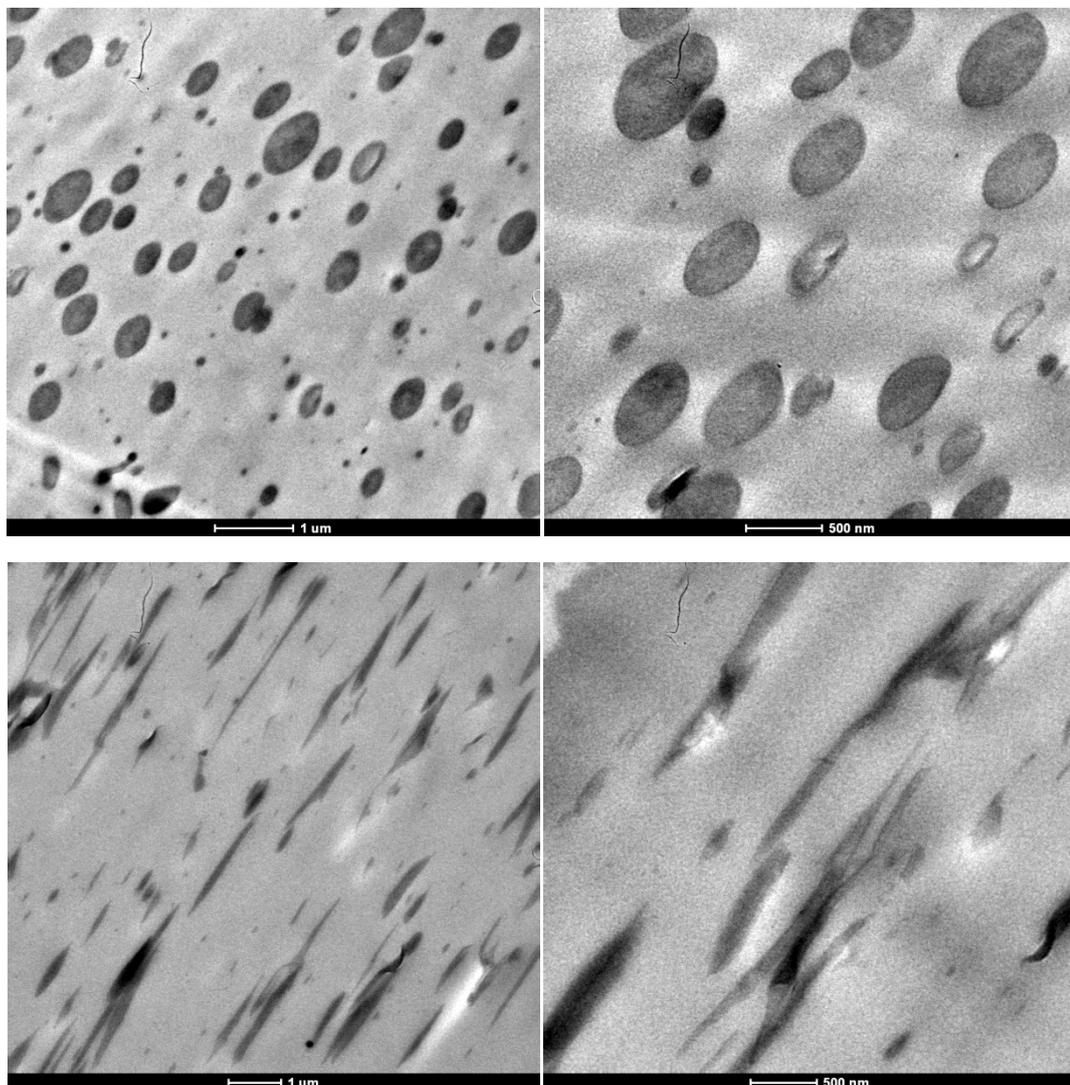


Figura 6.52 - Immagini al TEM della sezione di un campione del blend PLA/EVOH al 5% (in alto) e 10% (in basso) ponderale di fase secondaria, a diversi gradi di ingrandimento

In questo secondo caso è interessante notare come vi sia una sensibile differenza in termini di morfologia tra i due casi. Per il *blend* al 5% in EVOH la fase secondaria risulta dispersa formando delle gocce pseudo-sferiche con diametri massimi che possono arrivare a sfiorare anche il valore di 1 μm . In questo caso, così come visto per il corrispettivo *blend* con il PET, la presenza di una componente non idrosolubile fa sì che la deformazione del taglio sia meno incisiva dal momento che lo sforzo meccanico indotto è più significativo nei campioni in cui sono presenti i vuoti di una fase scomparsa per dissoluzione. In tal modo si può considerare che i campioni in EVOH presentino morfologie che più si avvicinano a quella effettiva del *blend*. Tuttavia c'è da considerare che un certo effetto può essere indotto dalla lavorazione a stampaggio per iniezione per cui le considerazioni non possono essere completamente trasferibili ai film ottenuti per compressione. Ad ogni modo si nota che una fase secondaria di tale dimensione può essere anche presente nei film, giustificando l'opacità che si riscontra anche a seguito di *quenching*, a partire da elevate temperature, al fine di inibire la cristallizzazione del materiale. Nel caso del *blend* al 10% ponderale di fase secondaria sembra essere presente una morfologia di tipo fibrillare. In questo caso, infatti non sono presenti gocce ma aggregati simili a filamenti e che si estendono per lunghezze che possono arrivare anche fino a qualche micron. La giustificazione che può essere data è che in questo caso la differenza di viscosità tra le due fasi abbia giocato un ruolo determinante, assieme alla variazione della percentuale di EVOH rispetto al caso precedente. Una morfologia simile a quella fibrillare è per certi versi ricercata nei *blend* se si vuole ottenere un miglioramento delle proprietà barriera in quanto ostacola maggiormente il passaggio dei gas rispetto ad una morfologia più dispersa. Tuttavia questo fenomeno potrebbe essere stato indotto anche dalle condizioni di stampaggio in quanto dalle misure di permeabilità, come si vedrà in seguito, non è stato possibile osservare un netto miglioramento delle proprietà barriera nel passaggio di composizione. Questo tipo di ragionamento porta a concludere che per comprendere effettivamente la reale morfologia dei vari *blend* sia più efficace ricavare dei campioni mediante stampaggio a compressione, dove si ha l'applicazione di una forza statica, e successiva analisi al SEM, che non è contraddistinto da problemi di deformazione indotti dalla preparazione del campione o dal riscaldamento che può essere indotto dal fascio di elettroni di analisi così come avviene nel caso del TEM.

6.5.1.5. Prove meccaniche

Blend PLA/G-Polymer

I provini di PLA ottenuti mediante stampaggio a iniezione e successivamente testati mediante dinamometro hanno mostrato come tale materiale sia rigido e fragile, con un lieve accenno di snervamento, rapidamente seguito dalla rottura dei campioni. Rispetto al *G-Polymer*, il PLA più tenace e presenta valori dei moduli elastici a trazione e flessione all'incirca pari alla metà di quelli misurati per il *G-Polymer* stesso.

Tabella 6.23 – Risultati delle prove meccaniche a trazione e flessione condotte per i campioni di polimeri puri e dei blend a matrice PLA contenenti *G-Polymer*

<i>Campione</i>	<i>Modulo elastico a trazione</i> [MPa]	<i>Modulo elastico a flessione</i> [MPa]	<i>Allungamento % a rottura</i> [%]	<i>Sollecitazione nominale a rottura</i> [MPa]
PLA 7000D	2406.2 ± 265.5	3085.7 ± 59.8	6.1 ± 0.7	57.2 ± 2.7
95/5	3205.9 ± 220.2	2463.1 ± 269.7	5.2 ± 0.7	50.7 ± 2.6
90/10	3432.2 ± 283.5	2674.8 ± 207.9	4.1 ± 0.7	40.1 ± 5.6
G-Polymer OKS8049P	4198.6 ± 542.6	6506.3 ± 45.8	2.0 ± 0.2	19.16 ± 4.1

Gli esiti delle prove condotte sui *blend* mostrano andamenti contrastanti relativamente al comportamento dei materiali a trazione e flessione. Nel primo caso, infatti, l'aggiunta di un 5% di *G-Polymer* porta ad un incremento del modulo a trazione di circa il 25%, mentre con il 10% si ha sempre un incremento di tale proprietà, ma in maniera più ridotta e pari ad un 30% rispetto al valore caratteristico del PLA. Tale fatto potrebbe essere associato all'effetto di nucleazione indotto dalla seconda fase del *blend* che permette di ottenere un prodotto semicristallino con proprietà migliori rispetto a quelle PLA amorfo ottenuto mediante stampaggio ad iniezione. Il comportamento a flessione, invece, mostra una certa diminuzione del valore del modulo di entrambi i *blend*, ma con un andamento tale per cui una iniziale percentuale del 5% di *G-Polymer* determina una perdita di rigidità che viene recuperata solo parzialmente nel *blend* al 10%, sebbene i valori nei due casi possano essere considerati praticamente simili dal momento che nel caso al 5% la deviazione standard misurata sui dati è particolarmente elevata ed in grado di comprendere l'intervallo caratteristico del caso al 10%. Tuttavia, complessivamente si deduce una riduzione del modulo a flessione pari ad un 13% rispetto a quello del PLA, nonostante gli elevati valori caratteristici del *G-Polymer*.

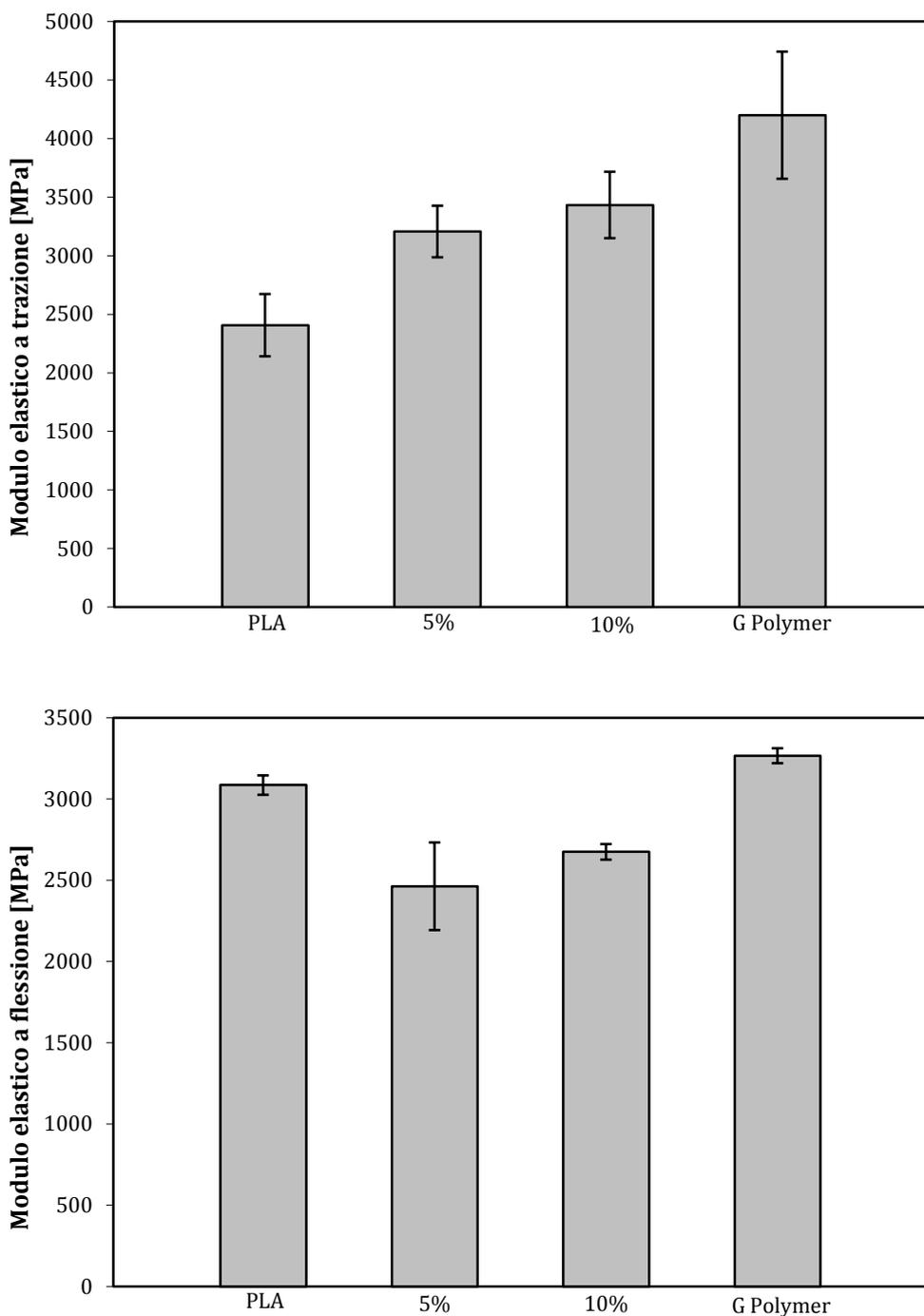


Figura 6.53 – Andamento dei moduli elastici a trazione e flessione dei polimeri puri e dei blend a base PLA, in funzione delle diverse composizioni percentuali in peso di G-Polymer

Per quanto riguarda le prove a rottura non si notano effetti sinergici come nel caso del PET; sia il valore dell'allungamento percentuale a rottura che il valore della sollecitazione nominale a rottura sono contraddistinti da valori intermedi tra quelli dei due polimeri puri che compongono i *blend*, ma non fittabili mediante modelli in serie o in parallelo. Ciò significa che, da un punto di vista meccanico, l'aggiunta di G-Polymer,

anche in piccole percentuali, irrigidisce il materiale e lo rende molto meno tenace rispetto alla matrice principale.

Blend PLA/EVOH

L'ultima serie di test meccanici ha riguardato la caratterizzazione dei *blend* a matrice PLA addizionati a percentuali del 5 e 10% in EVOH, per effettuare un confronto con i valori dei polimeri puri che compongono il *blend*. Il PLA e l'EVOH sono materiali con caratteristiche fisiche simili e si distinguono principalmente per la maggiore tenacità di quest'ultimo, capace di dare origine ad una frattura di tipo duttile.

Tabella 6.24 – Risultati delle prove meccaniche a trazione e flessione condotte per i campioni di polimeri puri e dei blend a matrice PLA contenenti EVOH

<i>Campione</i>	<i>Modulo elastico a trazione [MPa]</i>	<i>Modulo elastico a flessione [MPa]</i>	<i>Allungamento % a rottura [%]</i>	<i>Sollecitazione nominale a rottura [MPa]</i>
PLA 7000D	2406.2 ± 265.5	3085.7 ± 59.8	6.1 ± 0.7	57.2 ± 2.7
95/5	2869.6 ± 149.2	3266.5 ± 14.3	6.08 ± 0.6	54.0 ± 1.4
90/10	3001.4 ± 228.2	3184.6 ± 47.9	4.7 ± 0.3	52.9 ± 4.0
EVOH SG721	3075.7 ± 150.5	3265.2 ± 54.9	32.4 ± 7.0	27.2 ± 0.5

Il valore del modulo elastico dell'EVOH è superiore di circa 600 MPa rispetto a quello caratteristico del PLA, ma anche in piccole percentuali esso è in grado di migliorare significativamente le proprietà del PLA. Già con un 5% si ottiene un incremento del 19% del modulo rispetto al valore corrispondente del PLA mentre con un 10% si riesce ad ottenere un valore comparabile con quello dello stesso EVOH. Le prove a rottura mostrano come, nonostante l'EVOH abbia la capacità di snervare e strizionare prima di giungere a rottura, l'aggiunta di tale polimero in percentuali crescenti all'interno del PLA, contraddistinto da un comportamento fragile, ha un effetto opposto a quello che si può pensare in quanto aumentando la percentuale con cui viene aggiunto si contribuisce ad un ulteriore infragilimento del materiale. Mentre i *blend* al 5% mostrano la capacità di accentuare in parte la tendenza del PLA a snervare, una percentuale del 10% abbassa l'allungamento a rottura, favorendo la frattura di tipo fragile. Ciò giustifica la significativa differenza che si riscontra nei valori di sollecitazione nominale a rottura dei *blend* rispetto al valore caratteristico dell'EVOH puro, per il quale il valore dello sforzo viene calcolato senza tenere conto della diminuzione della sezione utile del provino a seguito del fenomeno di strizione prodotto dopo lo snervamento.

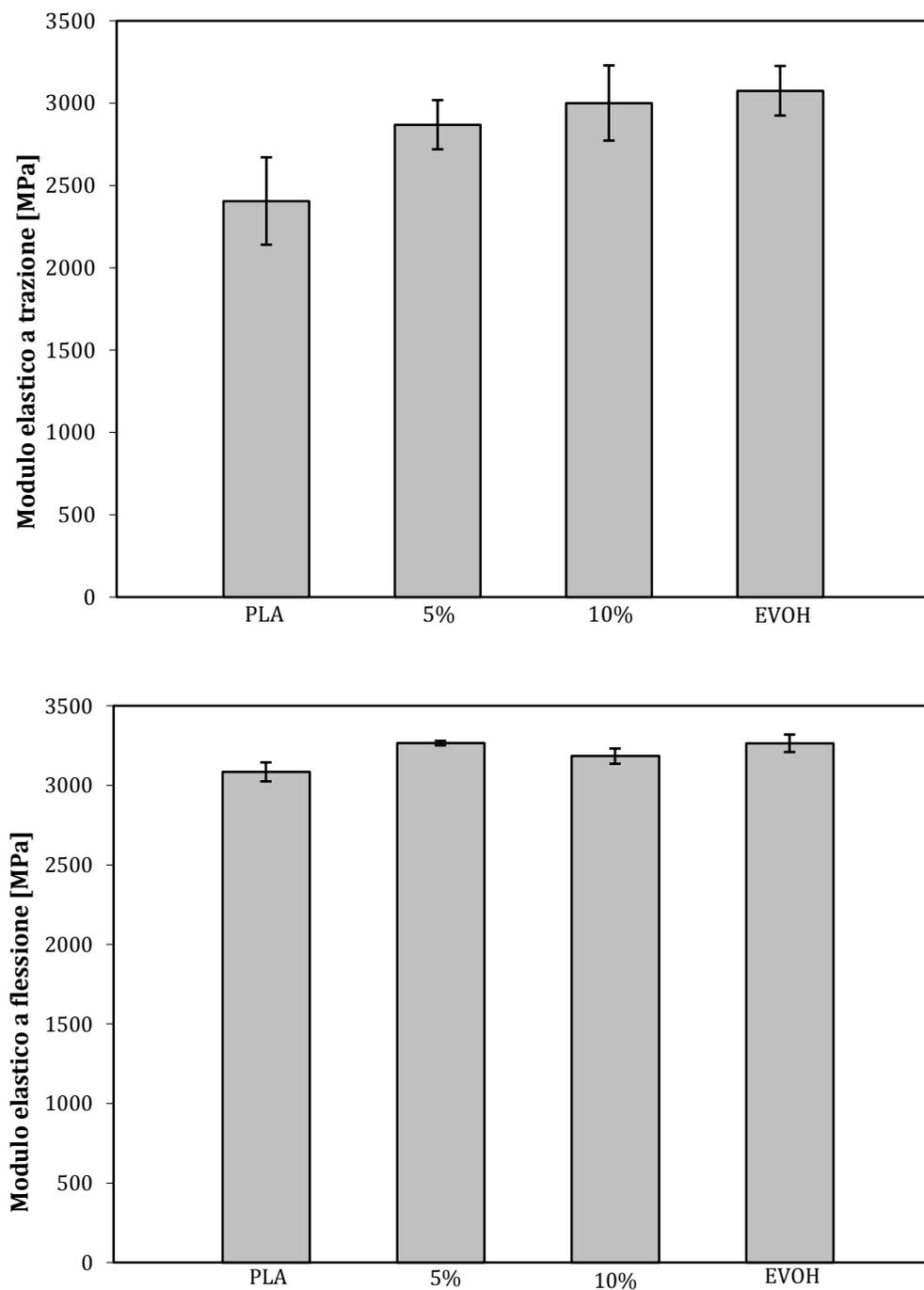


Figura 6.54 – Andamento dei moduli elastici a trazione e flessione dei polimeri puri e dei blend a base PLA, in funzione delle diverse composizioni percentuali in peso di EVOH

Le prove a flessione mostrano come i due materiali puri possiedano moduli elastici molto simili tra loro, con una differenza che si attesta sull'ordine di poche centinaia di MPa a favore dell'EVOH. Dal canto loro i *blend* mostrano un comportamento intermedio tra questi due estremi con valori che sono pressoché insensibili alla loro diversa composizione.

6.5.1.6 Misure di permeabilità

Blend PLA/G-Polymer

Il PLA è un materiale termoplastico estrudibile e soffiabile, di origine naturale, biodegradabile, compostabile, dotato di una buona trasparenza e della possibilità di venire a contatto con liquidi a scopo alimentare. Queste particolari caratteristiche hanno favorito la possibilità di impiegare tale polimero come sostituto al PET nella realizzazione di contenitori in plastica per bevande. Sfortunatamente, nonostante le sopraccitate proprietà, un limite molto forte alla diffusione di tale materiale è derivato, da una parte, dagli elevati costi della materia prima e, dall'altro, dalle peggiori performance in termini di proprietà barriera alla permeazione dei gas rispetto ad un convenzionale PET. Proprio quest'ultimo fatto ha determinato la necessità di restringere il suo campo di applicazione al settore delle bevande non gassate e a definire una riduzione della *shelf life* dei prodotti a causa dell'elevata permeazione che dimostra nei confronti del vapore acqueo.

Tabella 6.25 – Coefficienti del modello *solution-diffusion* per le misure di permeabilità all'ossigeno dei polimeri puri e dei blend contenenti G-Polymer

<i>Campione</i>	<i>Costante di permeabilità</i> [(cc·mm)/(m ² ·24h·bar)]	<i>Variazione</i> %	<i>Coefficiente di diffusione</i> [mm ² /s]	<i>Coefficiente di solubilità</i> [cm ³ /(cm ³ ·bar)]
PLA 7000D	16.24	-	1.73*E-06	1.09 *E-01
95/5	15.33	-5.6	1.82*E-06	9.79*E-02
90/10	15.01	-7.6	1.74*E-06	1.01*E-01
G-Polymer OKS8077	0.755	-95.4	2.13*E-06	4.10*E-03

Tabella 6.26 – Coefficienti del modello *solution-diffusion* per le misure di permeabilità all'anidride carbonica dei polimeri puri e dei blend contenenti G-Polymer

<i>Campione</i>	<i>Costante di permeabilità</i> [(cc·mm)/(m ² ·24h·bar)]	<i>Variazione</i> %	<i>Coefficiente di diffusione</i> [mm ² /s]	<i>Coefficiente di solubilità</i> [cm ³ /(cm ³ ·bar)]
PLA 7000D	60.2	/	3.3 E-07	2.1 E+00
95/5	54.9	-8.7	2.9 E-07	2.2 E+00
90/10	53.3	-11.4	2.8 E-07	2.2 E+00

Dati i risultati ottenuti nelle prove di permeazione condotte con *blend* a matrice PET, si è deciso di ricorrere a formulazioni del tutto simili in termini di percentuali e materiali impiegati anche per i *blend* che impiegano come matrice il PLA sia per la misure con

ossigeno che con anidride carbonica. Per quest'ultima tipologia di misure si è ricorsi solo a test sui *blend* contenenti *G-Polymer* data la rilevante possibilità di ottenere un prodotto finale completamente biodegradabile. I risultati ottenuti per i campioni contenenti *G-Polymer*, sia relativamente alle prove di permeazione all'ossigeno che all'anidride carbonica, sono riassunti in Tabella 6.25 e 6.26, rispettivamente. Per quanto riguarda le prove all'ossigeno si può notare che, rispetto ad un convenzionale PET, il PLA mostra una costante di permeabilità all'ossigeno circa dieci volte superiore. Tale differenza è sì legata alle caratteristiche intrinseche del materiale ma è anche in parte dovuta alla struttura completamente amorfa del PLA a causa della sua bassa velocità di cristallizzazione. Dalle analisi DSC, infatti, è già stato riscontrato come il materiale non riesca a cristallizzare anche per basse velocità di riscaldamento e/o raffreddamento e questo è, a maggior ragione, vero per i film realizzati per stampaggio a compressione, dove la velocità di raffreddamento è comparabile o addirittura superiore al valore impiegato nelle analisi termiche condotte. Il comportamento dei *blend* è pressoché simile a quello della matrice, non si avvertono variazioni di rilievo sull'entità della permeazione all'ossigeno e all'anidride carbonica nonostante il *G-Polymer* possieda una costante di permeabilità di più di un ordine di grandezza inferiore a quella caratteristica del PLA. E' inoltre importante notare che potrebbe essere presente un'azione nucleante del *G-Polymer* sia in grado di favorire la cristallizzazione del PLA, formando regioni che sono impermeabili al passaggio del gas. Nei *blend* dovrebbe quindi essere presente un'azione combinata dell'additivo polimerico e della fase cristallina che, però, non possono essere quantificate singolarmente. Sebbene questa supposizione possa essere corroborata dal fatto che i film dei *blend* si presentino opachi, è stato verificato mediante analisi DSC che il contenuto di fase cristallina dei film stampati a compressione è pressoché nullo. Ciò da un lato giustifica parzialmente il mancato miglioramento delle proprietà barriera dei *blend* rispetto al PLA e dall'altro permette di considerare che è la dimensione delle particelle di fase secondaria ad interferire con la lunghezza d'onda della luce e a provocarne la diffusione e non la fase cristallina che si ipotizzava potesse essere presente. Questo aspetto complica le cose dal momento che in termini pratici l'applicabilità di tali materiali per la realizzazione di contenitori per liquidi è anche legata alla possibilità di ottenere manufatti completamente trasparenti poiché si tratta di un requisito normalmente richiesto da parte dei consumatori. Gli esiti delle prove di permeabilità complicano le interpretazioni possibili dal momento che il ridotto miglioramento delle proprietà barriera all'ossigeno risulta essere indotto dall'abbassamento della solubilità dei campioni mentre quello all'anidride carbonica dalla diminuzione della diffusione rispetto ai valori caratteristici del PLA.

Blend PLA-EVOH

Anche nel caso dei *blend* contenenti EVOH si riscontra un trend abbastanza simile al caso precedente, dimostrando come con il PLA la presenza di tali polimeri barriera abbia scarsa influenza sulle proprietà di barriera al gas del materiale. La minore costante di permeabilità dell'EVOH rispetto al *G-Polymer* non sembra influenzare le proprietà del *blend*. Dal punto di vista pratico, in base all'interpretazione che può essere fatta mediante il modello *solution-diffusion*, l'aggiunta di EVOH influisce principalmente in termini di riduzione del coefficiente di diffusione del *blend* mentre determina un certo incremento del valore di solubilità del gas all'interno del materiale. Anche in questo caso si può escludere la presenza di una fase cristallina all'interno dei *blend* tra i fattori che influenzano l'esito delle misure.

Tabella 6.27 – Coefficienti del modello *solution-diffusion* per le misure di permeabilità all'ossigeno dei polimeri puri e dei blend contenenti EVOH

<i>Campione</i>	<i>Costante di permeabilità</i> [(cc·mm)/(m ² ·24h·bar)]	<i>Variazione</i> %	<i>Coefficiente di diffusione</i> [mm ² /s]	<i>Coefficiente di solubilità</i> [cm ³ /(cm ³ ·bar)]
PLA 7000D	16.24	-	1.73*E-06	1.09*E-01
95/5	15.17	-6.6	1.50* E-06	1.22* E-01
90/10	17.16	+5.7	1.53*E-06	1.36*E-01
EVOH SG 721	1.128	-93.1	4.19 E-07	3.12 E-02

Questo fatto può giustificare la mancata diminuzione del coefficiente di solubilità dal momento che la cristallizzazione del PLA viene inibita durante il raffreddamento dei film durante lo stampaggio, ma il suo incremento rimane di difficile interpretazione. E', infatti, assunzione comune che i cristalliti rappresentino una fase impermeabile alle molecole di gas, le quali sono costrette a diffondere nella zona amorfa del polimero. Se per un polimero amorfo vale la legge di Henry:

$$c = SP \quad (6.1)$$

dove c è la concentrazione del gas disciolto, S è il coefficiente della fase amorfa e P la pressione del gas, per un semicristallino si ha:

$$S = S_0(1 - \varphi_c) \quad (6.2)$$

dove S_0 è il coefficiente della fase amorfa e φ_c la frazione volumetrica di fase cristallina. I cristalliti, inoltre, hanno un duplice effetto sul processo di diffusione, perché oltre ad agire come barriere impermeabili nei confronti delle molecole gassose,

possono anche immobilizzare i lati delle catene della fase amorfa, riducendo ulteriormente il volume libero sfruttato dal gas e innalzando l'energia di attivazione necessaria alla diffusione. Parallelamente si può notare che la diminuzione del coefficiente di diffusione non è dello stesso ordine di grandezza di quella misurato per il caso relativo ai *blend* PET (circa un 12% contro un 25%, rispettivamente) a parità di percentuali di polimero barriera introdotto. Evidentemente qui la morfologia può giocare un certo ruolo, se il gas diffonde attraverso la matrice il probabile minor rapporto di forma delle particelle e la loro maggiore dimensione (richiede conferma con analisi TEM) riduce la tortuosità del percorso che il gas deve compiere e giustificerebbe questo risultato. Un possibile miglioramento delle proprietà barriera del *blend* può essere quindi ottenuto se si riuscisse a promuovere la formazione di una fase cristallina e attraverso una duplice effetto di riduzione e deformazione delle gocce di fase secondaria presente, magari provando a modificare alcuni dei parametri di lavorazione come, per esempio, la velocità di rotazione delle viti o la temperatura all'interno della camera dell'estrusore.

6.5.1.7 Conclusioni

Parallelamente all'investigazione di *blend* polimerici a base PET è stato perseguito un secondo percorso di indagine realizzando *blend* a base PLA ricorrendo all'impiego dei medesimi polimeri barriera impiegati per le indagini del primo filone sperimentale. In questa seconda attività di ricerca si è sempre provveduto all'inserimento di piccole percentuali (5 e 10%), senza modificare le condizioni di lavoro in fase di estrusione (si è sempre mantenuta una velocità di rotazione delle viti pari a 50 rpm). Le analisi DSC condotte hanno permesso di evidenziare come, in analogia con i *blend* a base PET, queste piccole percentuali di polimeri vinilici fungano da agenti nucleanti per la matrice del *blend*, favorendo la cristallizzazione del PLA in fase di riscaldamento e aumentando, parallelamente, la velocità di cristallizzazione con l'incremento della percentuale di polimero addizionato in miscela. Questo aspetto non è limitante dal momento che il PLA commercializzato sottoforma di contenitore per bevande possiede una certa percentuale di cristallinità, ma richiede, nel caso di soffiaggio di bottiglie, il controllo accurato delle condizioni di raffreddamento del materiale per evitare la formazione di cristalliti di dimensioni tali da opacizzare il materiale. Il PLA presenta una stabilità termica più esigua del PET e dei polimeri barriera impiegati, ma l'aggiunta di quest'ultimi come componenti secondari dei *blend* non aiuta a promuovere un incremento della resistenza del materiale in ambienti ossidanti ad elevate temperature, favorendone, invece, un peggioramento. Gli esiti delle prove meccaniche mostrano come i *blend* siano contraddistinti da una maggiore rigidità a trazione rispetto al PLA

puro con incrementi, del relativo modulo, che si verificano con l'aumento del contenuto di fase secondaria presente, sebbene non direttamente proporzionali al suo quantitativo ponderale aggiunto. Le prove a flessione, invece, hanno mostrato comportamenti diversi. Nel caso dei *blend* con *G-Polymer* i moduli sono diminuiti di circa un 15% rispetto al valore caratteristico del PLA, mentre nel caso dei *blend* con EVOH i valori sono rimasti pressoché immutati rispetto a quelli caratteristici della matrice. Differentemente dal caso del PET i *blend* con PLA non manifestano la capacità di snervare né un incremento particolare dell'allungamento a rottura del materiale. Tutti i parametri a rottura hanno valori compresi tra quelli caratteristici dei materiali puri che compongono i *blend*, con variazioni significative nonostante le ridotte percentuali con cui sono stati aggiunti i polimeri barriera. Quest'ultimo fatto, legato a ragioni di convenienza economica, non ha permesso di fittare i valori dei moduli elastici con modelli in serie o in parallelo dal momento che essi sono applicabili a *blend* a morfologia co-continua. Le misure di permeabilità all'ossigeno che sono state condotte hanno evidenziato come nel caso di PLA l'aggiunta di piccole percentuali di polimeri barriera abbia uno scarso effetto in termini di riduzione della capacità di permeazione del materiale. Tali risultati sono influenzati dalla mancata nucleazione dei campioni dei *blend* nonostante sia stato dimostrato mediante analisi DSC che la presenza di una fase secondaria favorisca la nucleazione del PLA. Tuttavia le prove sperimentali hanno dimostrato che in base all'interpretazione del modello *solution-diffusion* del meccanismo di permeazione stazionaria, si registrano diminuzioni più contenute, rispetto al caso del PET, nel coefficiente di diffusione dei *blend* contenenti EVOH rispetto a quello caratteristico del PLA amorfo e un certo incremento della solubilità, la cui interpretazione potrebbe essere associata a fenomeni di plasticizzazione favoriti anche dalla igroscopicità del PLA. Tuttavia verifiche a supporto di tale ipotesi non sono state realizzate. I *blend* contenenti *G-Polymer* invece hanno mostrato andamenti opposti. In alcuni casi l'abbassamento della permeabilità è stato indotto da un abbassamento del coefficiente di solubilità (ossigeno) del materiale mentre in altri dalla solubilità (anidride carbonica). Un'ultima considerazione riguarda il fatto che l'opacità dei film ottenuti non essendo indotta dalla presenza di una fase cristallina è da imputare alla dimensione caratteristica delle particelle di fase secondaria che formano gocce di dimensione confrontabile con la lunghezza d'onda della luce, favorendo fenomeni di diffusione. Per evitare questo fenomeno sarebbe opportuno riuscire a ridurre la dimensione di queste particelle agendo sui parametri di processo in fase di lavoro, verificando successivamente se, qualora fosse possibile ottenerla, questa nuova morfologia possa anche aiutare a migliorare le caratteristiche barriera dei *blend*.

Conclusioni

Lo studio di tesi condotto ha previsto un'indagine di tipo sperimentale volta al miglioramento delle proprietà barriera di polimeri per il *packaging* alimentare sfruttando l'utilizzo di polimeri a ridotta permeabilità mediante un processo di *blending* allo stato fuso. I polimeri presi come riferimento sono stati il PET ed il PLA, a cui sono stati aggiunti, in percentuali massime fino al 10% ponderale, due polimeri vinilici quali l'EVOH e un PVOH altamente amorfo (ivi denominato *G-Polymer*). I *blend* ottenuti sono stati caratterizzati mediante analisi termiche (DSC, DMA, TGA), meccaniche (prove a trazione e flessione), dinamico-meccaniche (DMA), morfologiche (SEM, TEM) e misure di permeabilità (all'ossigeno e all'anidride carbonica). Le analisi DSC hanno mostrato che, per entrambi i casi, l'aggiunta di piccole percentuali di un secondo polimero alle matrici dei due poliesteri genera un'azione nucleante che favorisce la cristallizzazione della fase principale, determinando fenomeni di polimorfismo all'aumentare della percentuale di fase secondaria, ma senza mostrare la formazione di una singola transizione vetrosa, caratteristica di *blend* miscibili. Le analisi DMA hanno mostrato l'assenza di fenomeni di miscibilità tra le due fasi e un comportamento dinamico-meccanico dei *blend* del tutto simile a quello delle matrici. L'assenza di miscibilità per alcuni casi è imputabile alla effettiva mancanza di una singola transizione vetrosa, mentre per altri si riscontra l'impossibilità di una effettiva valutazione a causa della ridotta distanza tra le temperature relative alla transizione dei singoli componenti del *blend*. Tramite le prove meccaniche è stato possibile osservare come i *blend* a matrice PET mostrino proprietà meccaniche simili a quelle della matrice polimerica, con un effetto sinergico sull'allungamento a rottura per il caso del *blend* contenente EVOH. I *blend* con PLA hanno mostrato proprietà intermedie tra quelle dei polimeri costituenti, con un certo incremento della rigidità del materiale all'aumentare della percentuale di fase secondaria presente. Le analisi al microscopio elettronico hanno permesso di analizzare la morfologia dei diversi campioni. Si è potuto osservare come la fase secondaria si disperda, omogeneamente e su scala nanometrica, all'interno delle matrici di PET e PLA andando quindi a contribuire alla diminuzione della permeabilità tramite l'incremento della tortuosità del percorso che deve effettuare il gas. Per contro con questo tipo di analisi non è possibile determinare la reale morfologia dei campioni a causa delle deformazioni indotte nella preparazione dei campioni e per il riscaldamento indotto dal fascio di elettroni necessario per condurre l'analisi. Le prove di permeabilità hanno mostrato come i *blend* a base PET forniscano i risultati migliori ricorrendo al mescolamento con EVOH, ottenendo riduzioni di permeabilità anche con

percentuali del 5% di fase secondaria. I *blend* con *G-Polymer* hanno mostrato una certa variabilità in termini di risultati per effetto della presenza di umidità che ha probabilmente favorito fenomeni di idrolisi accelerati dalle alte temperature necessarie per lo stampaggio dei film per le misure. Limitando questi fenomeni si riesce comunque ad ottenere dei buoni risultati in termini di riduzione della permeabilità, particolarmente significativi alle percentuali maggiori di fase secondaria. I *blend* a matrice PLA hanno mostrato un miglioramento più contenuto in termini di permeabilità ed è stato possibile osservare come i film realizzati risultassero amorfi nonostante l'effetto nucleante della fase secondaria riscontrato mediante analisi DSC dei *blend* estrusi. Per i *blend* a matrice PET si è provveduto quindi ad effettuare dei test industriali per la realizzazione di bottiglie per bevande durante i quali sono state evidenziate e risolte particolari criticità inerenti la fase di essiccazione e dovute ai suddetti fenomeni di degradazione dei *blend*. Nonostante le numerose criticità che caratterizzano il complesso processo di stampaggio-stiro/soffiaggio delle bottiglie è stato quindi possibile ottenere la realizzazione di recipienti in PET modificato con una processabilità paragonabile a quella del PET tradizionale. Essi saranno oggetto di successive analisi ed approfondimenti. Si può quindi concludere che il miglioramento delle proprietà barriera del PET può essere efficacemente condotto mediante incorporazione di piccole percentuali di EVOH in quanto i *blend* ottenibili mostrano netti miglioramenti in termini di permeabilità, rispetto ai corrispondenti *blend* contenenti PVOH e rispetto, ovviamente, al PET tal quale. L'EVOH, inoltre, è insolubile in acqua, meno sensibile al peggioramento delle caratteristiche di barriera ai gas in relazione all'effetto dell'umidità (specialmente se confinato all'interno di una matrice di PET) e garantisce buone prestazioni meccaniche. Per il PLA l'accoppiamento migliore potrebbe essere quello con il PVOH data la possibilità di ottenere un prodotto biodegradabile. Vi è però da sottolineare che in tal caso vi è un più contenuto miglioramento della barriera ai gas e si deve parallelamente tenere conto dei problemi di solubilità del *G-Polymer* che richiederanno successivi approfondimenti mediante l'impiego di prove di cessione. I possibili sviluppi futuri potrebbero, quindi, prevedere la realizzazione di una campagna di misure di permeabilità al vapore acqueo dei vari *blend* realizzati, l'approfondimento della relazione esistente tra la morfologia dei *blend* e le loro proprietà e la valutazione dell'effetto dello stiro bi-assiale sulle proprietà barriera dei medesimi, oltre a verificare l'assenza di fenomeni di de-laminazione già riscontrati in altri *blend* barriera (e.g. PET/MXD6).

Riferimenti bibliografici

- Auras R., L. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, (2010). *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications*, Wiley, Hoboken (U.S.A.)
- Barrer R. M. (1942). Transition-State Theory of Diffusion in Crystals, *Transactions of the Faraday Society*, **38**, 78
- Bondi, A. (1964). Van der Waals Volumes and Radii, *Journal of Physical Chemistry*, **68** (3), 441
- Brent, A. (1996). *Plastic materials and processing*, Bingham university, Prentice Hall
- Cahn, R.W., Haasen, P., Kramer, E.J. (1997). *Material Science and Technology: a comprehensive treatment*, Vol 18: Processing of Polymers, Meijer, H.E.H, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim (Germany)
- Cava, D., L. Cabedo, E. Gimenez, R. Gavara, J.M. Lagaron, (2006). *Polymer testing*, **25**, 254-261
- Cohen, M. H., D. Turnbull (1959). Molecular Transport in Liquids and Glasses, *Journal of Chemical Physics*, **31**, 1164
- Comyn, J. (1985). *Polymer Permeability* (1st ed.), Elsevier Applied Science Publishers LTD, Belfast (Northern Ireland)
- Crank, J. (1968). *Diffusion in Polymers*; J. Crank and G. S. Park, Eds.; Academic Press: New York (U.S.A.);
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion* (2nd edition), Oxford University Press, Bristol (U.K.)
- Dhingra, S.S. (1997). "Mixed Gas Transport Study through Polymeric Membranes: a Novel Technique", *Dissertation in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering*, Virginia Polytechnic Institute and State University (U.S.A.)
- Dhoot, S. N. (2004). Sorption and Transport of Gases and Organic Vapors in Poly(ethylene terephthalate), *Dissertation*, University of Texas (U.S.A.)
- Drieskens M., R. Peeters, J. Mullens, D. Franco, P.J. Lemstra, D. G. Hristova-Bogaerds, (2009). *Journal of Polymer science: Part B: Polymer Physics*, **47**, 2247-2258, Wiley
- Feldman, D. (2001). Polymer Barrier Films, *Journal of Polymers and Environment*, **9**, 49-55
- Feng, X. (1990). Gas and Vapor Permeation through Polymer Membranes, *Thesis for the degree of master of applied science*, University of Ottawa (Canada)
- Flaconnèche, B., J. Martin, M.H. Kloppfer (2001). Transport Properties of Gases in

- Polymers : Experimental Methods, *Oil & Gas Science and Technology*, **56**, 245-259
- Garlotta, D.,(2001). *Journal of polymers and the environment*, **9**, 63-84
- George, S.C. , S. Thomas (2001). Transport phenomena through polymeric systems, *Progress in Polymer Science*, **26**, 85-1017
- Henchman, R. H. (1995). Diffusion of Small Molecules in Amorphous Glassy Polymer, *Thesis for the Degree of Bachelor of Science*, University of Sidney (Australia)
- Hu Y. S., V. Pratiapati, S. Mehta, D.A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer (2005). *Polymer*, **46**, 2685-2698, Elsevier
- Isayev, A.I. (2011). *Encyclopedia of Polymer Blends – Volume 2: Processing*, Wiley-VCH Verlag & Co., Weinheim (Germany)
- Jiang, L., Wolcott, M. P., Zhang J. (2006). Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends, *Biomacromolecules*, **7**, 199-207
- Kolarik, J., Fambri L., Pegoretti A., Penati A. (2000). Prediction of the Gas Permeability of Heterogeneous Polymer Blends, *Polymer Engineering Science*, **40**, 127-131
- Koros, W. J. (2002), Permeation Processes in Barriers and Membranes: Complementary Differences, *TAPPI PLACE Conference*, 8-12 Settembre, Boston (U.S.A.)
- Kravelen, D.W., K.T. Nijenhuis (2009). *Properties of Polymers: Their Correlation With Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, Oxford (UK)
- Krishna, R., G. L. Standart, R. Taylor (1979). The Maxwell-Stefan Formulation of Irreversible Thermodynamics for Simultaneous Heat and Mass Transfer, *Chemical Engineering Communications*, **3**, 277-289
- Langaron, J.M, E. Gimenez, J.J. Saura, R. Gavara (2001). *Polymer*, **42**, 7381-7394
- Laot, C., (2001). Gas Transport Properties in Polycarbonate: Influence of the Cooling Rate, Physical Aging and Orientation, *Ph. D. Thesis in Chemical Engineering*, Virginia Polytechnic Institute and State University, (U.S.A.)
- Larkin, P. (2011). *Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretations*, Elsevier, Waltham (U.S.A.)
- Lunt, J., (1998). Large –scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation adn Stability*, **59**, 145-152
- Mark, J.M., (1999). *Polymer Data handbook*, Oxford University Press
- Menard, K.P. (2008). *Dynamic Mechanical Analysis*, CRC Press, Boca Raton (U.S.A.)
- Menczel, J. D. , R. B. Prime (2009). *Thermal analysis of polymers: fundamentals with applications*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken (U.S.A.)
- Michaels, A. S., W. R. Vieth, J. A. Barrie (1963). Diffusion of Gases in Poly(ethylene

- terephthalate), *Journal of Applied Physics*, **34** (1), 13
- Mohanty, A. K., Misra M., Drzal L.T (2005). *Natural Fibers, Bipolymers and Biocomposites*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton (U.S.A.)
- Mokwena, K. K., J. Tang (2012), Ethylene Vinyl Alcohol: a Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **52**, 640-650
- Motta, O., L. di Maio, L. Incarnato, D. Acierno (1996). *Polymer*, **37**, 2373-2377, Elsevier Science Ltd
- Neogi, P. (1996). *Diffusion in Polymers*, CRC Press, New York
- Patterson, D. D. (1982). Polymer Compatibility with or without a Solvent, *Polymer Engineering Science.*, **22**, 64
- Pegoretti A, Kolarik J, Peroni C, Migliaresi C. (2004). Recycled Poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties, *Polymer*, **45**(8): 2759
- Pötsch, G., W. Michaeli (2008). *Injection molding: an introduction*, Carl Hanser Verlag, Munich (GER)
- Prattipati, V., Y. S. Hu, S. Bandi, D. A. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, S. Metha, (2005). *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 1361-1370, Wiley
- Puleo, A.C. D. R. Paul, P. K. Wong, (1989). Gas Sorption and Transport in Semicrystalline Poly(4-methyl-1-pentene), *Polymer*, **30**, 1357
- Razavi S.M., S. Dabin, M. Frounchi, (2012). *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, E20-E26, Wiley
- Robeson L.M. (2007). *Polymer Blends: a Comprehensive Review*, Hanser-Verlag, Munich (Germania)
- Rutherford, S. W., D.D. Do (1997). Review of Time Lag Permeation Technique as a Method for Characterization of Porous Media and Membranes, *Adsorption*, **3**, 283-312
- Singh, A., W. J. Koros (1998). Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities. Polymers, *Laminations & Coatings Conference*, San Francisco, CA (U.S.A.)
- Smith, R. (2005) *Biodegradable polymers for industrial applications*, CRC Press Taylor & Francis Group Boca Raton (U.S.A.)
- Stern S. A., S. M. Fang, H. L. Frisch (1975), Free Volume Model of Permeation of Gas and Liquid Mixtures through Polymeric Membranes, *Chemical Engineering Science*, **30**, 773-780
- Suyatma N. E., A. Copinet, L. Tighzert, V. Coma (2004). *Journal of Polymers and the Environment*, **12**, 1-6, Plenum
- Tomotika, S. (1935). On the Stability of a Cylindrical Thread of a Viscous Liquid

- Surrounded by Another Viscous Fluid, *Proceedings of the Royal Society, Ser. A* **150**, 322
- Utracki, L. A. (1982). *Polymer Blends Handbook - Volume 1*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (Netherlands)
- Van Amerongen, G. J. (1946). Permeability of Different Rubbers to Gases and its Relation to Diffusivity and Solubility, *Journal of Applied Physics*, **17**, 972
- Van Krevelen, D.W. (1990). *Properties of Polymers: Their Correlations with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier (Olanda)
- Vieth, W. R., J. Howell, J. Hsieh (1976). Dual Sorption theory, *Journal of Membrane Science*, **1**, 177-220
- Wagner, J.R Jr., (2010). *Multilayer Flexible Packaging: technology and Applications for The Food, Personal Care and Over-The-Counter Pharmaceutical Industries*, Elsevier Inc., Oxford (England)
- Weinkauff, D. H., D. R. Paul (1992). Gas Transport Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesters. II The Effect of Copolymer Composition, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Ed.* **30**, 837
- Weinkauff, D. H., D. R. Paul (1990). Effects of Structural Order on Barrier Properties in *Barrier Polymers and Structures*, edited by W. J. Koros (American Chemical Society, Washington, DC), **423**, 60
- Wu, S. (1982). *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York (U.S.A.)
- Wu, W., M. H. Wagner, Q. Qian, W. Pu, S. Kheriandish (2006). *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 1309-1316, Wiley
- Zhang, Z.; I.J. Britt, M.A. Tung (2001). *Journal of applied polymer science*, **82**, 1866-1872

Siti web:

<http://www.matbase.com/material/polymers/agrobased/polylactic-acid-pla/properties>