

STAMPAGGIO AD INIEZIONE DI POLIMERI BIODEGRADABILI

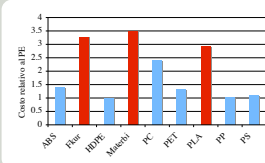


L'interesse per l'aspetto "biodegradabilità" dei materiali polimerici nasce sotto la spinta di problemi inerenti lo smaltimento dei rifiuti, nei quali la frazione costituita dalla plastica è in continuo aumento. Inoltre, in tempi di crisi petrolifera, la possibilità di ottenere polimeri da fonti rinnovabili rappresenta un aspetto di primaria importanza che rientra in molti progetti nazionali di sviluppo tecnologico. Molte aziende hanno perciò profuso considerevoli sforzi verso la produzione e la trasformazione di polimeri biodegradabili, il cui utilizzo tuttavia presuppone un investimento per la ricerca di nuove tecnologie che ne favoriscano l'uso. Infatti, la caratteristica di biodegradabilità richiede la presenza di legami deboli ed idrolizzabili. Questo ovviamente rende le caratteristiche (meccaniche e reologiche prima di tutto) di questi polimeri estremamente sensibili alle condizioni di stoccaggio, di processo e di utilizzo. Inoltre i polimeri biodegradabili presentano due principali svantaggi, che ne hanno finora precluso l'utilizzo industriale su larga scala:

le scarse proprietà meccaniche (e in particolare la scarsa resistenza a temperatura) e il costo specifico elevato (circa tre volte più alto rispetto al polietilene).
La ricerca condotta presso il DICA sullo stampaggio ad iniezione di polimeri biodegradabili mira a valutare la finestra processabilità e le proprietà dei manufatti ottenuti in funzione della morfologia. Si cerca inoltre di individuare delle metodologie che consentano di migliorare le proprietà dei materiali e nel contempo di ridurre il costo (ad esempio attraverso compounding con fibre biodegradabili).



La resistenza al calore di molti polimeri biodegradabili è scarsa
Nelle figure viene mostrato l'effetto del contatto al calore sul PLA: un liquido caldo distorce un bicchiere; il contatto con acqua a 80°C deforma una forchetta. La scarsa resistenza al calore è attualmente uno dei limiti maggiori alla diffusione di questi materiali



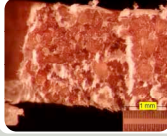
Sono indicati in figura i costi orientativi relativi al polietilene dei materiali polimerici più comuni: il PLA e la classe Materbi hanno un costo orientativo che va da 2 a oltre 3 volte maggiore dei termoplastici tipici

COMPOUNDING

Presso il DICA sono disponibili apparecchiature adatte a miscelare i polimeri fra di loro e con additivi. Tale miscelazione può avvenire utilizzando pochi grammi di polimero (con l'apparecchiatura mostrata qui di fianco) o svariati chili. La miscelazione è particolarmente rilevante per i polimeri biodegradabili. Attraverso l'aggiunta di fibre naturali si ottengono i cosiddetti "ecompositi", costituiti da una matrice polimerica caricata con appropriate fibre naturali. Scegliendo tra le fibre quelle più economiche e disponibili, oppure quelle di scarto di altre lavorazioni che altrimenti sarebbero perdute o peggio inquinanti, si possono ottenere da una parte miglioramenti delle caratteristiche del polimero biodegradabile, e dall'altra una riduzione del costo.



Granuli di nocciola
Nella figura sono mostrati al microscopio dei granuli di gusci di nocciola macinati. Se additivati al polimero costituiscono un ottimo riempitivo di basso costo



Sezione di poliestere biodegradabile additivato
Nella figura è mostrata una sezione al microscopio di un poliestere alifatico biodegradabile additivato con il 40% in peso di granuli di gusci di nocciola macinati.



Degradazione durante la miscelazione
Nella figura sono mostrati provini ottenuti da PLA puro essiccato lasciato nel miscelatore bivariate per tempi crescenti da 0 a 6h. Si può notare il progressivo imbrunimento del campione dovuto alla degradazione

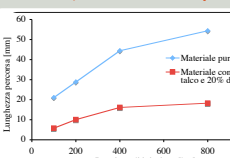
Attraverso la miscelazione possono essere aggiunti ai polimeri anche agenti nucleanti per la cristallizzazione. Il controllo della cristallizzazione è fondamentale perché dal livello di cristallinità dipendono tutte le proprietà del materiale. Le apparecchiature di cui il DICA dispone per il compounding consentono un controllo attento della miscelazione attraverso misure reologiche on line. La variazione della viscosità del materiale nel tempo è indice della bontà della miscelazione e fornisce indicazioni sulla possibile degradazione del materiale. Si può quindi definire attentamente il tempo, la temperatura e l'intensità della miscelazione.

STOCCAGGIO E CARATTERIZZAZIONE

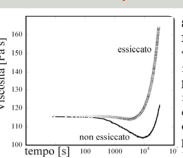
Le apparecchiature disponibili sono in grado di misurare tutte le proprietà rilevanti per il processo. La caratterizzazione può essere di tipo standard, con la misura di Melt flow index, più completa, con reometri a capillare e rotazionali, ma anche particolarmente diretta al processo di stampaggio, con il cosiddetto Spiral Flow index, una misura di stampabilità diretta e molto efficace, che prevede l'utilizzo della pressa da stampaggio.



Spirale per misura di stampabilità
Nelle figure sono mostrate la spirale per le misure di stampabilità ed un provino ottenuto stampando un campione di Mater-bi. Lo stampo a spirale consente di misurare anche l'evoluzione della pressione in vari punti.



Nella lunghezza percorsa della spirale dal materiale caricato è notevolmente minore rispetto al materiale puro: la stampabilità è molto ridotta

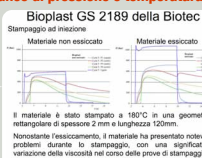


Stabilità reologica
La viscosità dei polimeri può variare nel tempo. Questo fenomeno è più rilevante per i polimeri biodegradabili, ed è fortemente dipendente dalle condizioni di stoccaggio e di essiccamento. Questa è la ragione per cui è difficile stabilizzare le condizioni di processo

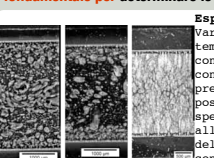
E' possibile inoltre condizionare i campioni con essiccatori o con camere a temperatura e umidità controllate. La caratterizzazione delle proprietà di processo in funzione delle condizioni di pre-trattamento o di stoccaggio è fondamentale per i polimeri biodegradabili, che sono particolarmente sensibili alle condizioni di umidità ambientali. Inoltre è fondamentale comprendere come cambiano le proprietà (prima di tutto la viscosità) nel tempo in determinate condizioni di temperatura e di umidità. E' noto, infatti, che durante lo stampaggio di polimeri biodegradabili le condizioni cambiano continuamente, tanto che l'operatore è costretto a modificare di continuo i parametri. La caratterizzazione preliminare consente di trovare in tempi rapidi le condizioni termiche più adeguate al processo e più stabili nel tempo.

PROCESSO

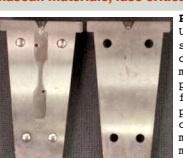
Il DICA dispone di una pressa da stampaggio Negri-Bossi da 70tonnellate, della serie CANBIMAT. La pressa ha due iniettori: uno verticale con una capacità di plastificazione di 46ccm e una pressione massima di 2000bar; l'altro orizzontale, con una capacità di plastificazione di 73ccm e una pressione massima di 2100bar. L'iniettore verticale può passare dalla zona iniezione alla zona stampo, così da realizzare sia il processo di co-iniezione che quello di bi-iniezione. Si tratta di una pressa industriale, sebbene di piccole dimensioni, su cui possono essere montati stampi di prova. La pressa è completamente strumentata per letture simultanee di pressione e temperatura in vari punti. Questa strumentazione è fondamentale per determinare le migliori condizioni di processo per ciascun materiale, fase critica per i polimeri biodegradabili.



Prove di stampaggio con Polimeri Biodegradabili
Nella figura è mostrata una prova di stampabilità condotta con un biopolimero: in particolare sono mostrate le misure di pressione in vari punti lungo il cammino del fuso. Analizzando tali andamenti, si può analizzare il ciclo di stampaggio



Espansi strutturali
Variando rapidamente la temperatura della cavità e controllando indipendentemente con un'atmosfera gassosa la pressione nella cavità, è possibile controllare lo spessore dello strato compatto alla parete e la morfologia della parte schiumata al centro.



Prove preliminari di Stampaggio
Utilizzando una mini-pressa da stampaggio ad iniezione (in grado di processare pochi grammi di materiale) si possono ottenere provini stampati utilizzando formulazioni di prova. Tali provini possono essere caratterizzati (ad esempio misurando le proprietà meccaniche) scegliendo così le formulazioni migliori

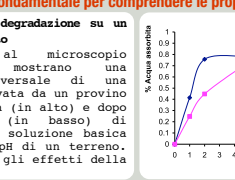
La pressa è equipaggiata con una centralina gas in grado di realizzare lo stampaggio di schiume e quindi ottenere i cosiddetti "espansi strutturali": sono manufatti che hanno una superficie compatta, ma una parte interna schiumata. Consentono una considerevole riduzione di peso (fino al 30% circa) senza una grossa perdita di proprietà meccaniche. Possono essere una soluzione all'eccessivo costo dei polimeri biodegradabili.

MORFOLOGIA E PROPRIETÀ

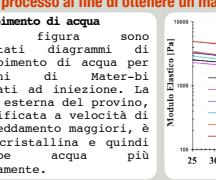
Le proprietà di un manufatto stampato ad iniezione dipendono fortemente dalla morfologia (grado cristallino, orientazione, distribuzione della carica - nel caso di materiali carcati, distribuzione delle celle - nel caso di manufatti schiumati). A sua volta, la morfologia dipende dalle condizioni di processo. L'analisi della morfologia è pertanto fondamentale per comprendere le proprietà e per stabilire le condizioni di processo al fine di ottenere un manufatto con caratteristiche ideali.



Effetto della degradazione su un provino stampato
Le foto al microscopio elettronico mostrano una sezione trasversale di una fettina prelevata da un provino stampato prima (in alto) e dopo 100 giorni (in basso) di immersione in soluzione basica (allo stesso pH di un terreno. Sono evidenti gli effetti della degradazione



Absorbimento di acqua
Nella figura sono riportati diagrammi di assorbimento di acqua per provini di Mater-bi stampati ad iniezione. La parte esterna del provino, solidificata a velocità di raffreddamento maggiori, è meno cristallina e quindi assorbe acqua più rapidamente.



Miglioramento della resistenza meccanica indotta dal processo
Nella figura sono riportati diagrammi di moduli meccanici di provini stampati di PLA in funzione della temperatura per vari tempi di permanenza in stampo caldo. All'aumentare del tempo, aumenta la frazione cristallina e migliora notevolmente la resistenza al calore

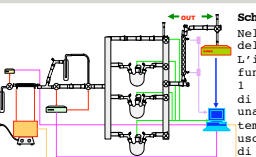
L'analisi delle proprietà va dalla caratterizzazione calorimetrica a quella meccanica (sia sui pezzi stampati che su fettine prelevate dagli stessi). La microscopia è particolarmente utile alla caratterizzazione dei polimeri biodegradabili: sia la microscopia ottica in luce polarizzata che quella elettronica a scansione che quella a forza atomica. La combinazione delle tecniche microscopiche consente di ottenere informazioni complete sulla distribuzione di strutture cristalline e dimensioni dei cristalli, che inducono proprietà particolari. La spettroscopia a raggi infrarossi si è dimostrata negli studi condotti di recente dai ricercatori del DICA di ottenere rilevanti informazioni sul profilo di degradazione all'interno dei manufatti stampati con polimeri biodegradabili. La diffrazione dei raggi X consente inoltre di caratterizzare le varie fasi cristalline presenti. E' possibile infine misurare le proprietà di trasporto: la permeabilità all'acqua influenza fortemente la biodegradabilità

BIODEGRADAZIONE

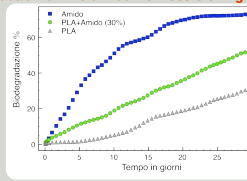
I ricercatori del DICA hanno ben presente che qualunque ricerca condotta sui polimeri biodegradabili non può prescindere dall'analisi della biodegradabilità del polimero stesso. Nella letteratura scientifica e in commercio sono presenti esempi clamorosi di modifiche indotte su materiali biodegradabili al fine di ridurre il costo o migliorarne le proprietà, che hanno tuttavia reso i prodotti assolutamente non biodegradabili. La normativa di riferimento è lo standard UNI EN 13432.



Per stabilire la compostabilità vanno valutati: Biodegradabilità, Disintegrabilità, Qualità del Compost. Ciascuno di questi requisiti è necessario per la definizione della compostabilità ma da solo non è sufficiente. Ad esempio, un materiale biodegradabile non è necessariamente compostabile perché deve anche disintegrarsi durante un ciclo di compostaggio. D'altra parte, un materiale che si frantuma durante un ciclo di compostaggio in pezzi microscopici che non sono però totalmente biodegradabili non è compostabile.



Schema dell'impianto di biodegradazione
Nella figura è riportato lo schema dell'impianto di biodegradazione. L'impianto consiste di 8 reattori funzionanti in parallelo (6 campioni, 1 riferimento, 1 bianco), un sistema di soffiaggio di aria priva di CO₂, una stufa per il controllo della temperatura, trappole per la CO₂ in uscita dai reattori, un analizzatore di CO₂ ad infrarossi.



Absorbimento di acqua
Nella figura sono riportati diagrammi di biodegradazione ottenuti su campioni di amido, di PLA e di una miscela amido+PLA. Il compost (proveniente da scarti vegetali) è stato gentilmente fornito dall'impianto AMA di Maccarese (ROMA). Considerato il costo contenuto dell'amido, una miscela con il PLA consente di ottenere un materiale dal costo più basso del PLA puro, con caratteristiche di biodegradabilità addirittura migliori

STANDARD	REQUISITI PER LA BIODEGRADABILITÀ	TEMPI
DIN	60%	6 mesi
ASTM	90%	6 mesi
CEN	60%	in totale
OECD	60%(sostanze chimiche)	28giorni

I laboratori del DICA si sono dotati di recente di un impianto per la biodegradazione (mostrato nella foto a sinistra), in grado di stabilire il tempo in cui un manufatto viene biodegradato. L'obiettivo è ovviamente il controllo della biodegradazione, ossia poter stabilire in anticipo in quanto tempo il polimero scomparirà

Prof. Roberto Pantani
Dip. Ing. Chimica e Alimentare
via Ponte don Melillo
84084 Fisciano(SA)
tel 089964141
fax 089963458
email rpantani@unisa.it
www.polymertechgroup.unisa.it