

## Problematiche di stampaggio di materiali biodegradabili

### INTRODUZIONE

L'impiego di materiali polimerici nell'ambito delle attività agricole è ormai consuetudine in tutti i paesi aventi un settore agricolo altamente specializzato e meccanizzato e in grado di recepire i risultati della continua innovazione dei materiali e delle tecniche colturali. Il crescente utilizzo delle materie plastiche in agricoltura impone una seria riflessione non solo sulla programmazione della gestione del fine vita dei materiali polimerici, ma anche e soprattutto sulla loro origine. La ricerca scientifica in questo ambito è indirizzata alla individuazione di materiali biodegradabili e/o compostabili, in grado di apportare vantaggi sia di carattere ambientale sia di carattere economico agli attuali cicli colturali: la biodegradazione potendo essere sfruttata come proprietà funzionale a beneficio delle tecniche colturali, e la compostabilità a beneficio di uno smaltimento nel rispetto dell'ambiente, mediante la trasformazione in humus per il terreno. Ci sarebbero, inoltre, vantaggi anche dal punto di vista tecnologico grazie alla possibilità di effettuare i trapianti di piantine senza svasamento. Dal punto di vista dell'origine i materiali biodegradabili possono essere classificati in tre famiglie: quelli naturali (derivanti da amido, cellulosa, chitosano), quelli sintetici (poliesteri e co-poliesteri alifatici e alifatici-aromatici quali ad esempio il policaprolattone e l'acido polilattico) e in fine quelli di origine microbica (i polioidrossialcalonati). Nell'ambito dei polimeri biodegradabili di origine sintetica, ci sono poi prodotti i cui monomeri sono ottenuti da fonti rinnovabili (es. l'acido lattico impiegato per la produzione di acido polilattico); questi materiali, dunque oltre al requisito della biodegradabilità rispondono anche a quello della provenienza da fonti rinnovabili.

\* *Dipartimento di Ingegneria Chimica e Alimentare, Università di Salerno*

Tutti i materiali polimerici sono esposti a processi di degradazione nel corso della loro vita, sia durante la fase di processo sia durante il normale utilizzo. Tuttavia, i tempi vita dei manufatti realizzati con polimeri di origine sintetica, sono di gran lunga superiori al tempo di utilizzo dei manufatti, richiedono quindi lo smaltimento attraverso il riciclo o in larga parte mediante il conferimento in discarica. I polimeri biodegradabili costituiscono un'interessante alternativa per la risoluzione dei problemi di inquinamento ambientale. Tali polimeri, tuttavia, presentano notevoli problematiche connesse alla loro processabilità. La caratteristica di biodegradabilità è legata alla presenza di legami deboli e idrolizzabili (Chandra e Rustgi, 1998; Chasin e Langer, 1990). I polimeri biodegradabili subiscono significative variazioni nella struttura chimica per azione di agenti biologici in specifiche condizioni ambientali, ma soprattutto in tempi paragonabili ai tempi di utilizzo. 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 (La Mantia et al., 2002). Il loro impiego, come già accennato, si sta ampiamente diffondendo nell'ambito dell'ingegneria ambientale (agricoltura e packaging alimentare), ma anche in campo biomedico (protesi temporanee e rilascio di farmaci).

Oggetto del presente lavoro è l'individuazione di polimeri biodegradabili più idonei alla produzione di vasi mediante il processo di stampaggio a iniezione.

## I. MATERIALI E METODI

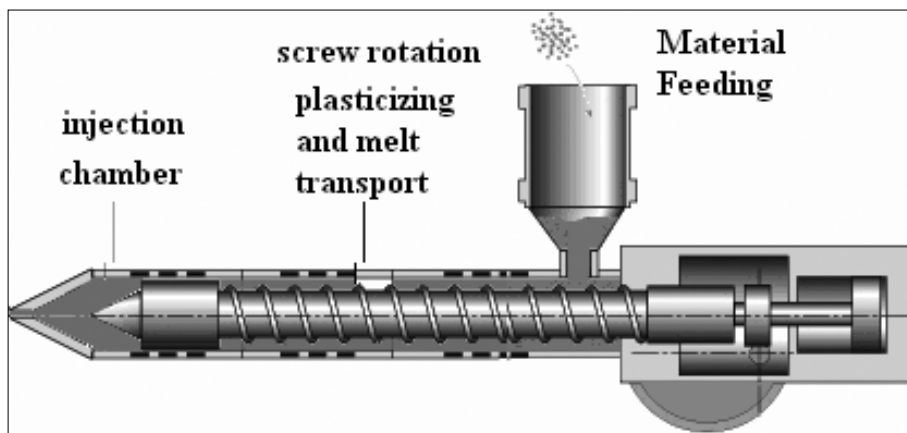
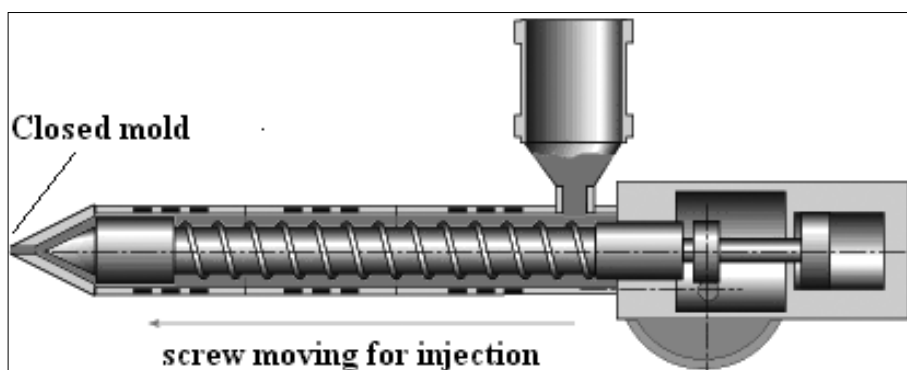
### I.1 *Lo stampaggio a iniezione*

Lo stampaggio a iniezione dei materiali termoplastici è la tecnologia più diffusa nella trasformazione delle materie plastiche. Si producono, in modo discontinuo, pezzi di forma e dimensioni diverse e dal peso variabile da pochi grammi a svariati chili. Una pressa per lo stampaggio a iniezione è costituita da tre componenti fondamentali:

- unità di iniezione;
- stampo;
- sistema di chiusura.

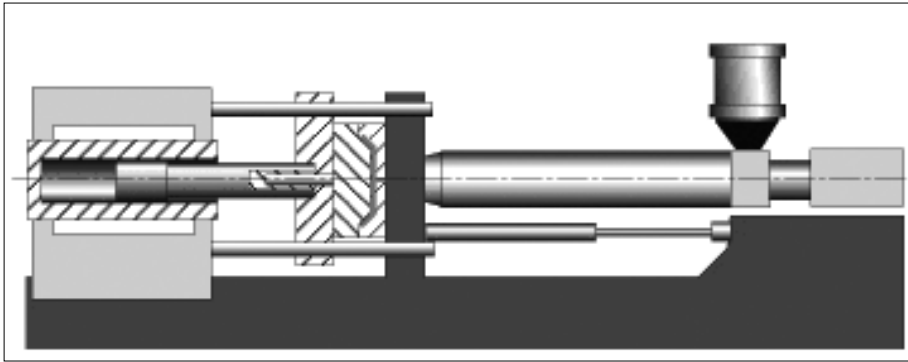
Il ciclo di stampaggio a iniezione può essere riassunto nelle seguenti fasi:

- *Plastificazione*: il materiale viene caricato nel cilindro di plastificazione all'interno del quale scorre una vite che può sia ruotare che traslare. La

Fig. 1 *Plastificazione*Fig. 2 *Iniezione*

vite e il cilindro riscaldato contribuiscono alla plastificazione del materiale in granuli e la vite traslando, realizza l'iniezione in cavità.

- *Iniezione*: il materiale fluido, giunto nella camera d'iniezione, viene iniettato tramite traslazione della vite a una certa velocità, all'interno dello stampo. Affinché si possa realizzare una corretta iniezione, il materiale non deve essere eccessivamente viscoso.
- *Mantenimento*: riempita la cavità il polimero viene tenuto in pressione allo scopo di compensare, con altro materiale, l'aumento della densità conseguente alla diminuzione di temperatura. La pressione varia nel tempo e normalmente raggiunge centinaia di atmosfere.

Fig. 3 *Mantenimento*Fig. 4 *Distribuzione morfologica di un manufatto ottenuto per stampaggio a iniezione*

- *Apertura stampo*: apertura dello stampo ed estrazione del pezzo tramite estrattori. La vite nel frattempo arretra per caricare il materiale per il ciclo successivo.

Il comportamento reologico allo stato fuso è fondamentale per l'orientazione e la morfologia che si sviluppano ed è soprattutto importante durante la fase di solidificazione del materiale. Va ricordato che la solidificazione del materiale all'interno della cavità stampo avanza dalla superficie verso l'interno, dando luogo a una morfologia complessa e disomogenea. Un esempio di distribuzione di morfologia di un manufatto realizzato mediante stampaggio a iniezione è riportato in figura 4.

Le valutazioni di idoneità dei materiali sono state dunque fatte sulla base della processabilità (proprietà reologiche e riempimento della cavità

SIGLA MATERIALE	COMPOSIZIONE
M00	Poliestere (SB ) semicristallino non amidaceo
M01	Poliestere (SB )semicristallino non amidaceo
M05	M01/GNP 50/50 w/w
M06	M01/GNP 40/60 w/w
M05/S <sub>60</sub> *	M01/S 40/60 w/w
M05/K	M01/K 50/50 w/w
M09	M01/GNP 50/50 w/w + distaccante (3% sul totale)
M16	M01/GNP 50/50 w/w + distaccante + miglioramento superficiale
M17	M01/GNP 60/40 w/w + distaccante + miglioramento superficiale
M60 (M60/50 e M60/80)	Poliestere (EG) semicristallino non amidaceo (il 2° numero indica la Melt Flow Rate)
M60/TGNP-5	M60/50 (60%)+T (35%)+ GNP (5%)
M60/TGNP-20	M60/50 (60%)+T (20%)+ GNP (20%)
M12	M01/Compost 50/50 w/w

Tab. 1 *Materiali destinati allo stampaggio a iniezione*

stampo) e in termini di proprietà finali (proprietà meccaniche di provini realizzati a partire da bio-vasi sia nuovi sia in seguito a interrimento con diverse colture).

I materiali analizzati sono riportati nella tabella 1, nella quale vengono indicati sia il nome dato alla miscela che la sua composizione.

Le sigle GNP, S, K, T stanno a indicare, rispettivamente, polvere di gusci di nocciola piemontese (100-400  $\mu\text{m}$ ), tegumento di soia essiccato e polverizzato (100-400  $\mu\text{m}$ ), tegumento di caffè essiccato, macinato e pellettizzato, e infine talco micronizzato. I materiali M00 e M01 sono puri, non amidacei, e hanno un diverso peso molecolare (il materiale M01 è quello che ha il peso molecolare maggiore), il materiale M60 è anch'esso puro, non a base di amido e con un peso molecolare ancora più alto del materiale M01.

## 1.2 *Caratterizzazione reologica*

Al fine di valutare la processabilità e la stabilità termica dei diversi materiali polimerici, sono state condotte prove reologiche sia mediante reometro a capillare (Bohlin Flowmaster) con rapporto L/D di 16, sia mediante reometro rotazionale SR5000 (Rheometric Inc.), fissando una geometria piatto-cono (R=25 mm, gap=0.0508 mm), in atmosfera di azoto. Il materiale è stato sottoposto a preconditionamento:



Fig. 5 *Stampo a spirale*

- condizionamento “nd”: 60% umidità relativa e temperatura ambiente (25°C) per una settimana. La sigla “nd”, sta a indicare che il campione non è stato essiccato;
- essiccamento sotto vuoto a temperatura ambiente per 48h. Questo tipo di pre-condizionamento sarà in seguito indicato come “d48”.

Dopo il trattamento di pre-condizionamento sono state misurate la viscosità in flusso di shear e la viscosità complessa nel fuso alle temperature di 140-160-180°C.

### 1.3 *Riempimento dello stampo*

Per quanto riguarda le prove di stampabilità, è stato progettato e realizzato uno stampo particolare. Si tratta di uno stampo che funziona da spirale irregolare di dimensioni ridotte (spessore 0.5mm, larghezza 2.6 mm, lunghezza circa 85 mm) (fig. 5). Quanto più il materiale da studiare riesce a riempire la spirale, tanto più esso risulta facilmente processabile. Se, invece, il materiale percorre poco spazio nella spirale, esso risulta poco adatto allo stampaggio

Temperatura di iniezione	140 °C
Temperatura stampo	30 °C
Tempo di iniezione	10 s
Pressione di iniezione	variabile da 100 a 800 bar

Tab. 2 *Condizioni operative delle prove di stampaggio a iniezione*

perché i manufatti stampati potrebbero risultare incompleti o potrebbero richiedere pressioni di esercizio molto elevate. In figura 5 si riporta la vista dello stampo con l'impronta che funziona da spirale irregolare.

Il riepilogo delle condizioni operative delle prove di stampaggio è riportato in tabella 2.

#### 1.4 *Caratterizzazione meccanica*

La resistenza dei materiali alle varie sollecitazioni è stata misurata con delle prove meccaniche. La più importante prova convenzionale meccanica è la prova di trazione. È stata eseguita su ogni materiale allo scopo di rilevare le caratteristiche di *resistenza, deformabilità e di elasticità*, indici di confronto che consentono la formulazione di giudizi relativi allo stato del materiale e alle possibilità del suo impiego.

Le caratteristiche rilevabili da questo tipo di prova sono le seguenti:

- il carico di rottura che definisce il rapporto tra il carico che provoca la rottura del provino e la sezione iniziale del provino stesso;
- l'allungamento a snervamento e a rottura, che rappresentano, rispettivamente, la fine del campo elastico lineare e il valore limite cui il materiale può essere deformato prima di rompersi;
- il modulo a trazione, che rappresenta la pendenza iniziale della curva sforzo deformazione nel campo elastico lineare.

Sono state eseguite prove meccaniche a trazione mediante dinamometro Instron modello 4301, su provini a geometria rettangolare [dimensioni 12 x 90 mm], ricavati mediante fustella. Le prove sono state condotte con una cella di carico di 1 kN.

Le prove di trazione sono state effettuate su campioni preconditionati. Il modulo elastico, l'allungamento e lo sforzo a rottura, sono stati misurati in funzione del tempo d'esposizione e dell'umidità. È stata impostata una doppia velocità di avanzamento della traversa; 5 mm/min fino a un allungamento del 10% per la valutazione del modulo elastico, e poi una successiva velocità di 50 mm/min, per la misurazione delle proprietà ultime (sforzo e deforma-

Grandezze misurate	Corsa massima traversa	Velocità avanzamento traversa	Cella di carico	Morsetti
Modulo elastico [MPa], Sforzo a rottura [MPa], allungamento a rottura [%]	508 [mm]	Prima Velocità: <b>5 [mm/min]</b> fino al raggiungimento di 1 [mm] di allungamento del provino (determinazione del modulo elastico)  Seconda Velocità <b>50 [mm/min]</b> al fine di determinare le proprietà ultime (sforzo e allungamento a rottura)	1 [KN]	meccanico

Tab. 3 *Protocollo sperimentale per le prove al dinamometro*

zione percentuale a rottura) dei campioni. Le condizioni operative adottate nei test sono riassunte nella tabella 3. Per ciascun materiale, sono stati testati almeno dieci provini.

## 2. RISULTATI E DISCUSSIONI

### 2.1 *Reologia*

In figura 6 è riportata una prova di stabilità termica al reometro rotazionale per i materiali M00 (sinistra) e M01 (destra). Le misure hanno evidenziato la scarsa stabilità del materiale M00 ad alta temperatura: dopo circa 100s, la sua viscosità subisce un decremento di un fattore circa due, mentre il materiale M01 è risultato essere nettamente più stabile alle alte temperature.

Le prove reologiche condotte sul materiale M00 hanno mostrato che questo materiale subisce una degradazione rilevante: in tempi dell'ordine di quelli di processo, la viscosità diminuisce quasi di un fattore due; tale effetto aumenta notevolmente in presenza di umidità. Dunque, l'M00 subisce considerevolmente l'effetto del preconditionamento (sottovuoto e a umidità ambiente). Quindi, il materiale non può essere considerato idoneo allo stampaggio industriale. Al contrario, le prove condotte sull'M01 hanno mostrato che il materiale ha una viscosità più alta dell'M00. Esso può essere considerato idoneo allo stampaggio industriale dal momento che mostra un comportamento reologico del tutto in linea con quello tipico dei polimeri comunemente impiegati per lo stesso processo; inoltre si è osservato che la degradazione, alle temperature di processo e in diverse condizioni di umidità, è sufficientemente lenta.



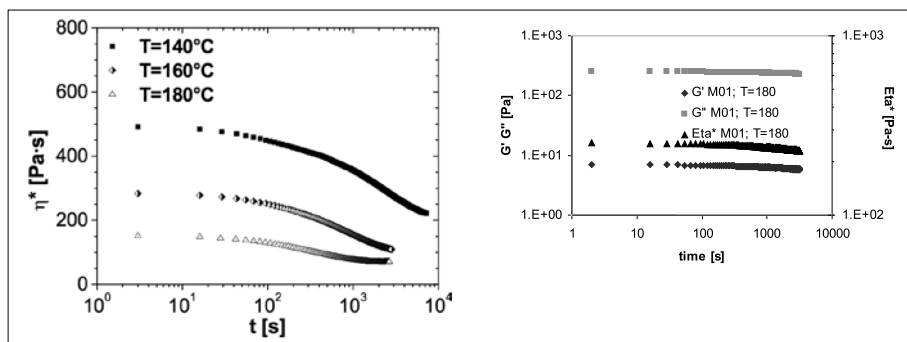
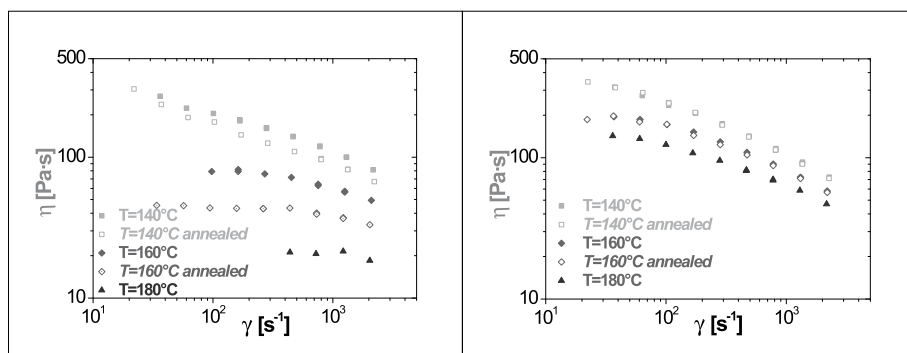


Fig. 6 Prove di stabilità termica al reometro rotazionale per i materiali M00 (sinistra) e M01 (destra)

"M00 nd"

"M01 nd"



"M00 d48"

"M01 d48"

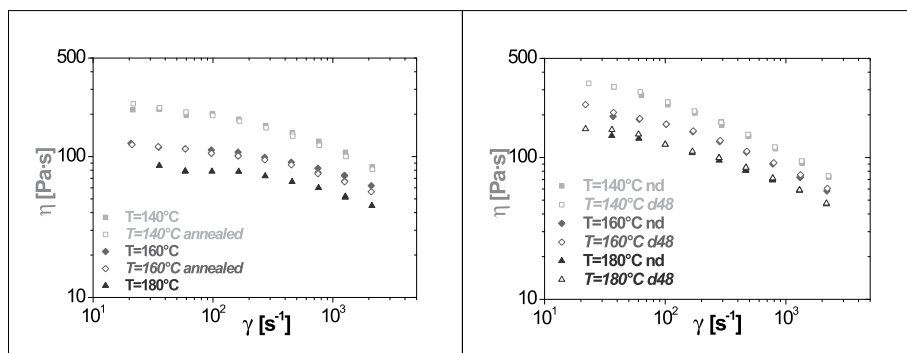


Fig. 7 Prove al reometro rotazionale per i materiali M00 e M01 sia in condizioni di precondizionamento e sottoposti ad annealing

Poiché nei processi di trasformazione dei polimeri vengono raggiunte alte velocità di deformazione, l'effetto della velocità di deformazione sulla viscosità in dipendenza della storia di pre-condizionamento è stata analizzata attraverso misure al reometro a capillare.

Dalla figura 7 si osserva che il materiale M00 mostra una riduzione della viscosità in seguito ad annealing; mentre i campioni sottoposti a essiccamento presentano una maggiore stabilità termica. Per il materiale M01, invece, non si rilevano significative variazioni di viscosità in seguito ad annealing o pre-condizionamento.

Per la miscela M05 si è potuto constatare che l'aggiunta di GNP provoca un aumento della viscosità in tutto l'intervallo di frequenze esaminato. Prove di stabilità termica effettuate alla temperatura di 170 °C (10 °C in meno rispetto a quella di M01 e M05) per i materiali contenenti soia e caffè hanno evidenziato un comportamento poco stabile delle miscele già dopo 100 secondi. In particolare per il materiale contenente tegumento di caffè, si è osservata una riduzione di viscosità di un fattore circa due, per quello a base di soia si ha una diminuzione pari a un ordine di grandezza.

Dai confronti effettuati è risultato che la migliore carica è quella costituita da gusci di nocciola piemontese, pertanto è stata condotta una campagna di sperimentazione mirata a individuare la migliore percentuale di tale carica, da un punto di vista reologico. È stato osservato che all'aumentare della carica, la viscosità assume valori molto maggiori, anche nel campo dei gradienti elevati che interessano le operazioni di stampaggio. In conclusione tra i materiali con la sigla iniziale M05, quello che risulta più idoneo al processo di stampaggio è la miscela M05. Tale materiale infatti ha una buona curva di viscosità e presenta la migliore stabilità termica.

Una volta stabilito che la carica migliore è costituita da gusci di nocciole piemontesi e che la miscela più adatta a essere processata è quella indicata con la sigla M05, si è partiti da questa per cercare di ottenere un materiale in grado di garantire le migliori prestazioni dal punto di vista della processabilità e di conferire le migliori caratteristiche al prodotto finito (ad es. un vaso). Pertanto sono stati analizzati i materiali M09, M16, M17 che rispetto alla miscela M05, contengono in più agenti distaccanti e di miglioramento superficiale.

I risultati delle prove reologiche hanno mostrato che la presenza del distaccante nella miscela M09 comporta un aumento della viscosità rispetto al materiale M05; l'ulteriore aggiunta di additivo per il miglioramento superficiale (M16) comporta un rilevante aumento di viscosità, inoltre, la sola

diminuzione di carica (M17) porta la viscosità del materiale a valori inferiori di un fattore due rispetto a quelli rilevati per la miscela M16.

Dal punto di vista della stabilità termica, si è osservato che l'aggiunta di distaccante (M09) non produce variazioni sostanziali rispetto al materiale M05. L'ulteriore aggiunta di un additivo per il miglioramento superficiale causa un aumento di viscosità nel tempo (M16); tale miglioramento, però, non ha un effetto rilevante, su una miscela meno caricata (M17).

I test effettuati sui derivati della miscela M05 hanno evidenziato che l'aggiunta di distaccante non influisce in maniera significativa sulle proprietà reologiche, mentre l'additivo per il miglioramento superficiale comporta delle variazioni importanti che diventano meno rilevanti al diminuire della percentuale di carica. L'additivo per il miglioramento superficiale è necessario per rendere l'aspetto del vasetto stampato più gradevole possibile, pertanto si è deciso di non prendere ulteriormente in considerazione il materiale M09, privo di additivo per il miglioramento superficiale.

Un confronto tra i materiali puri M01 e M60 ha evidenziato che l'M60 presenta valori di viscosità inferiori rispetto al materiale M01 per le condizioni in cui sono state effettuate le prove, e una stabilità termica minore per tempi lunghi e temperature elevate. Tuttavia esso risulta stabile per circa 1000 secondi, di conseguenza anche il materiale M60 è stato considerato idoneo per lo stampaggio a iniezione.

Le curve reologiche relative ai materiali, M60/85 e M60/50 sono state confrontate con quelle dei materiali M60/35 e M01. I materiali M60/35 e M01 danno praticamente gli stessi valori di viscosità in corrispondenza di basse frequenze. Alle alte frequenze la viscosità dell'M60/35 assume valori inferiori rispetto a quella dell'M01. I materiali M60/50 e M60/85, più fluidi, mostrano curve di viscosità più basse; in particolare, l'M60/50 ha un valore di viscosità che è circa un mezzo di quello dell'M01 mentre l'M60/85 ha una viscosità più bassa rispetto all'M01 di un fattore circa 3. Entrambe i materiali analizzati, M60/50 e M60/85, hanno mostrato una buona stabilità termica.

Infine, la resina base M60/50, è stata caricata con talco e GNP, a varie percentuali. La caratterizzazione reologica, condotta a  $T=170^{\circ}\text{C}$  e  $T=180^{\circ}\text{C}$ , ha evidenziato che il materiale denominato M60/TGNP/5 presenta, già a basse frequenze, un comportamento shear thinning, che risulta accentuato alle basse temperature, inoltre, la stabilità termica è buona. Per quanto riguarda l'M60/TGNP/20, si è osservato un comportamento shear thinning, con viscosità che non varia in maniera significativa con la temperatura. Confrontando le prove effettuate a  $T=180^{\circ}\text{C}$ , per i due materiali, si osserva che quello con una maggiore percentuale di talco mostra valori di viscosità più alti in

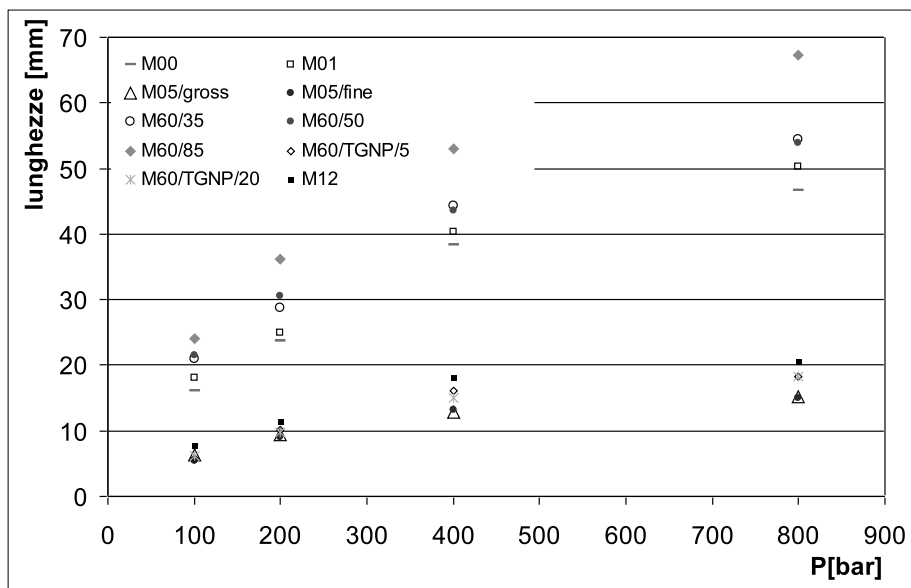


Fig. 8 Lunghezze riempite con vari materiali e per diverse pressioni di iniezione

tutto l'intervallo di frequenze esaminate. Entrambi i materiali sono risultati stabili con la temperatura.

## 2.2 Prove di stampabilità

In figura 8 si riportano la lunghezza media riempita per ogni materiale e a ogni pressione di iniezione, in prove di stampabilità eseguite nella spirale descritta nel §1.3.

Le prove hanno mostrato una buona ripetibilità per tutti i materiali, eccetto per il materiale M05/gross costituito da granella di nocciola grossa (dimensioni 150-400 micron).

Dal grafico si nota un andamento lineare della lunghezza almeno fino a pressioni di 400 bar. In corrispondenza delle lunghezze più basse, si trovano i materiali caricati. Non si nota una grande differenza nelle lunghezze riempite da M05/gross e M05/fine. Ad alte pressioni sono stati osservati valori di lunghezza leggermente più elevati nel caso di pezzatura maggiore della carica. Passando ai materiali puri, M00 e M01, si nota che la lunghezza percorsa nel caso dell'M01 è leggermente superiore all'altra. Per quanto riguarda i materiali con sigla iniziante con M60, si constata una certa somiglianza nel com-

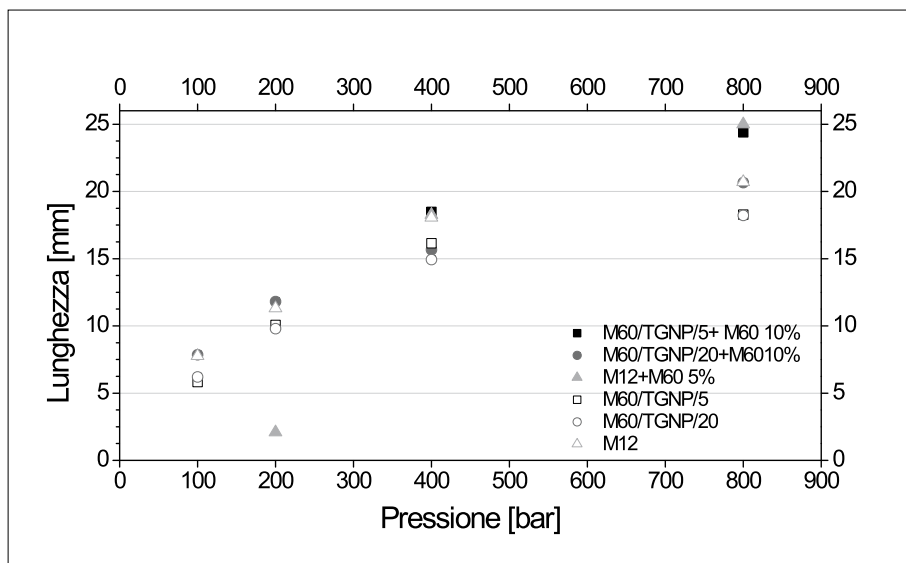


Fig. 9 Lunghezze riempite con vari materiali al variare della pressione di iniezione: effetto dell'aumento della percentuale di polimero. Per confronto, sono riportate le lunghezze dei materiali M60/TGNP/5, M60/TGNP/20 e M12

portamento dei materiali M60/35 e M60/50. Il materiale M60/85, a più alto MFI, riempie lunghezze maggiori rispetto agli altri due, come ci si aspettava.

I materiali caricati M12, M60/TGNP/5 e M60/TGNP/20 riescono a riempire lunghezze fino circa 20mm; l'alta percentuale di carica (40-50%) non consente comunque alla miscela di fluire all'interno del canale sottile. Rispetto alle lunghezze riempite dal materiale puro, M60/50, essi percorrono un terzo della distanza a basse pressioni e poco meno della metà ad alte pressioni.

L'M12 sembra il materiale più stampabile tra i caricati, in quanto riesce a percorrere nella spirale lunghezze del 10% superiori a quelle percorse dalle altre miscele. Gli M05 la cui carica è costituita esclusivamente da GNP sembrano invece i materiali che presentano più problemi di stampaggio.

In figura 9 sono riportate le lunghezze percorse dai materiali M60/TGNP/5+M60 10%, M60/TGNP/20+M60 10%, e M12+M60 5% al variare della pressione di iniezione. Le lunghezze percorse da questi materiali sono state confrontate con quelle percorse dai materiali M60/TGNP/5, M60/TGNP/20, e M12 sempre al variare della pressione di iniezione. Si osserva che l'aggiunta di altro polimero migliora notevolmente la stampabilità.

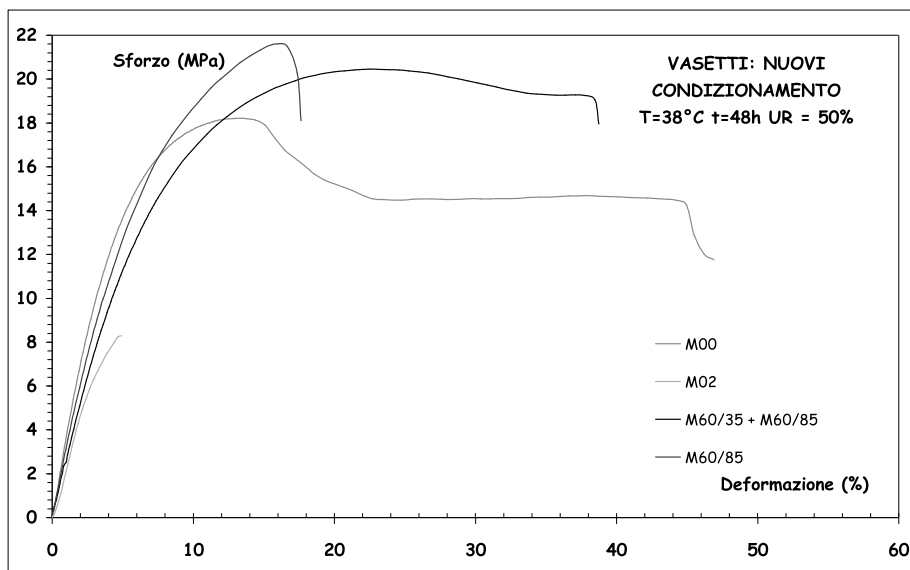


Fig. 10 Curve sforzo deformazione medie, per vasi nuovi

### 2.3 Proprietà meccaniche

Nelle figure 11-14 sono riportate le curve sforzo-deformazione relative a provini ricavati dai vasi ottenuti per stampaggio a iniezione a partire dai materiali M01, M02, M60/35+ M60/85, M60/85. I provini, ricavati dai vasi tagliandoli assialmente, prima di essere sottoposti a prove meccaniche, sono stati condizionati per 48 h a  $T=38^{\circ}\text{C}$  e  $\text{UR}=50\%$ . Le prove sono state condotte sia su vasi nuovi sia su vasi usati nelle colture di asparago e di cavolo, quindi assoggettati a differenti condizioni di invecchiamento. Per l'M00 si è osservato che i vasi usati, rispetto ai nuovi mostrano una duttilità ridotta (diminuzione di circa il 70% della deformazione a rottura); d'altra parte essi presentano un sensibile irrigidimento, evidenziato dall'aumento del modulo elastico e dei valori dello sforzo di snervamento e rottura. Tuttavia, un aumento ulteriore del tempo di interrimento determina un peggioramento anche di queste ultime proprietà. Anche i vasi in M60/35 + M60/85 mostrano comportamento simile (diminuzione di circa il 40% della deformazione a rottura). È stato osservato, in particolare, che all'aumentare del tempo di interrimento, tutte le proprietà meccaniche subiscono un sensibile peggioramento, a eccezione del modulo elastico, il quale raggiunge un valore massimo di 365 (MPa). Superati i cinque mesi di inter-

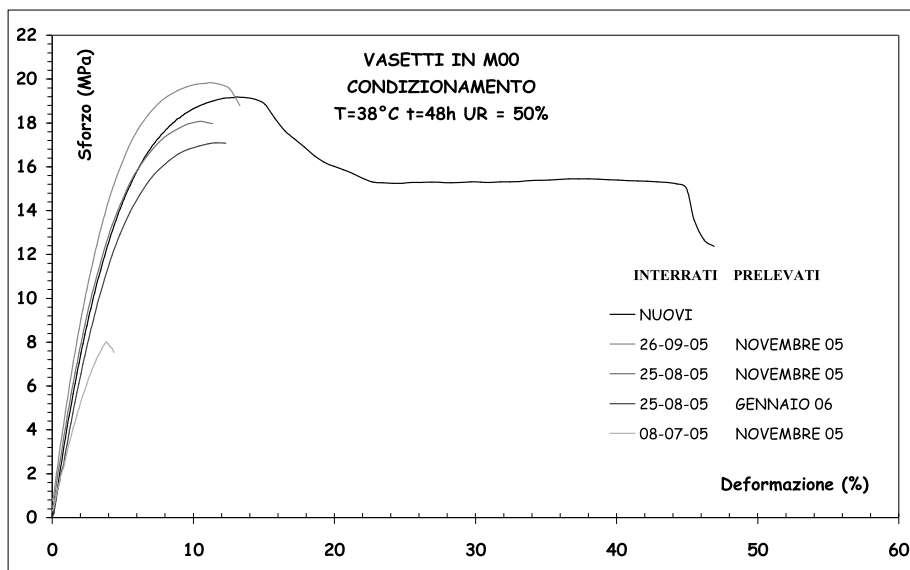


Fig. 11 Curve sforzo deformazione medie, per i vasi stampati a partire dalla miscela di M00, a diversi tempi di interrimento

ramento, comunque, anche il modulo elastico peggiora notevolmente. Per i vasi usati in M60/85, si osserva, rispetto ai nuovi diminuzione di circa il 28% della deformazione a rottura, e contemporaneamente una lieve diminuzione dello sforzo e della deformazione a rottura con un comportamento fragile alla trazione (scomparsa dello snervamento). Anche in questo caso, al crescere del tempo di interrimento si osserva una graduale riduzione di tutte le proprietà meccaniche.

Confrontando i valori di rigidità dei due materiali e della miscela di M60/35 + M60/85 (50:50), a parità di direzione di stiro e di condizionamento, si è osservato che il modulo e la tensione a rottura sono più alti per l'M60/85 a riprova della sua maggiore rigidità, evidenziata anche dalla sua minore deformabilità. La miscela M60/35 + M60/85 a parità di condizionamento e direzione di stiro ha mostrato una deformazione a rottura considerevolmente maggiore rispetto all'M60/35, in virtù anche della sua maggiore capacità di assorbimento dell'umidità. Non si osserva inoltre snervamento, in nessuno dei provini analizzati. Infine occorre osservare che il comportamento meccanico riscontrato per la miscela M60/85 e M60/35 (al 50%), in termini di modulo, di tensione a rottura e di deformazione a rottura è più vicino all'M60/85 che all'M60/35 nelle stesse direzione di stiro e di umidificazione.

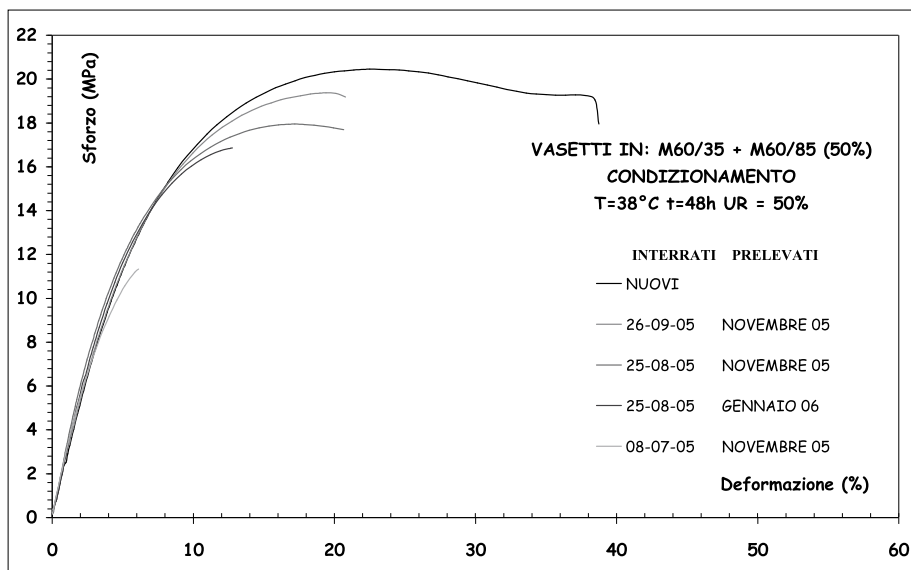


Fig. 12 Curve sforzo deformazione medie, per i vasi stampati a partire dalla miscela di M60/35 + M60/85 (50%), a diversi tempi di interrimento

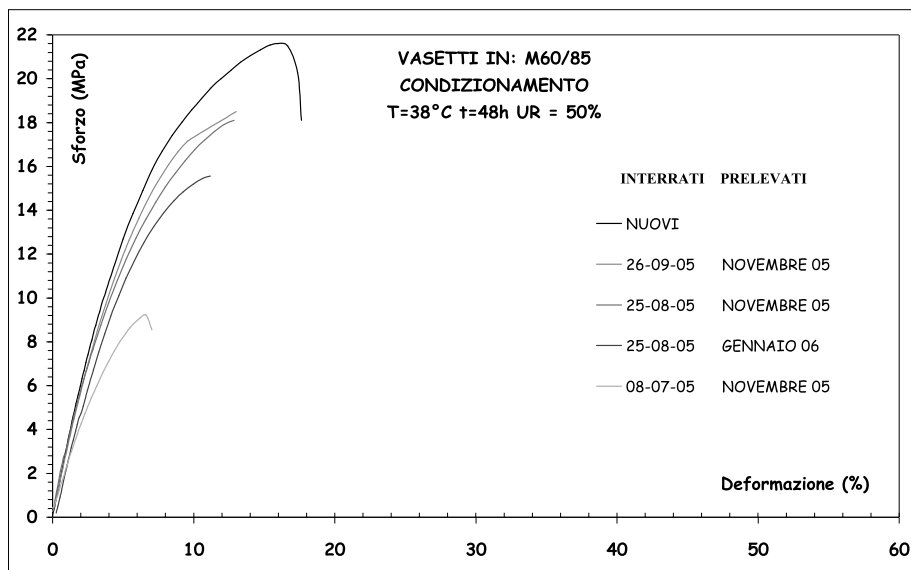


Fig. 13 Curve sforzo deformazione medie, per i vasetti stampati a partire dal materiale M60/85° diversi tempi di interrimento



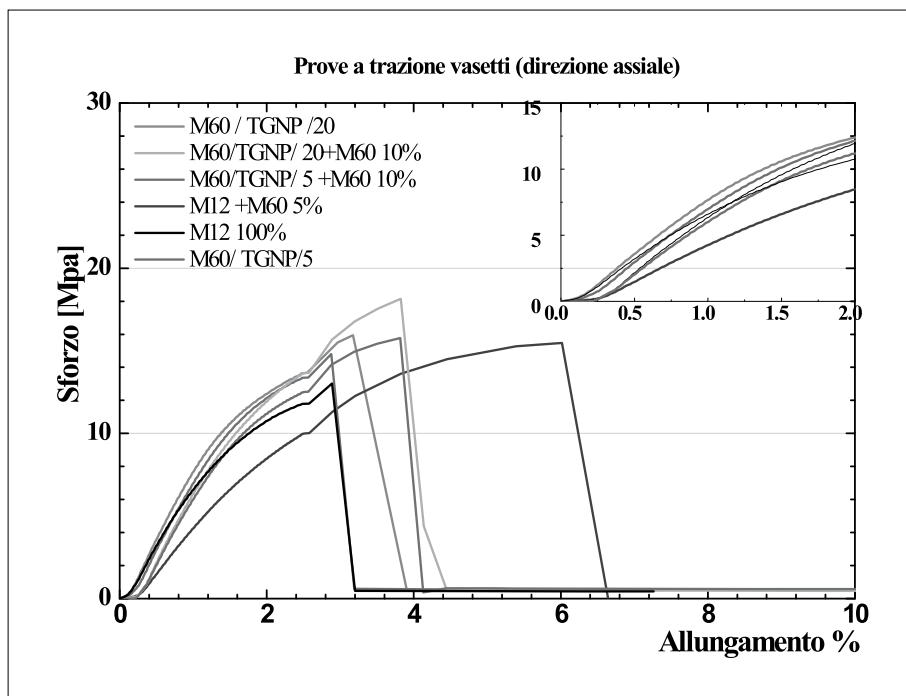


Fig. 14 Curve sforzo-allungamento percentuale per tutti e sei i tipi di vasetti caratterizzati

Anche per i vasi realizzati a partire da M60/35 +M16(80:20) e M60/35 +M16(90:10), si è evidenziata una significativa riduzione dello sforzo e della deformazione sia a rottura sia a snervamento passando dal materiale nuovo a quello prelevato dopo l'uso. Per i vasi stampati, invece, a partire dalla miscela di M60/35, si ha una considerevole riduzione delle deformazioni a snervamento e a rottura e una meno significativa riduzione dello sforzo sia a rottura sia a snervamento. Per quanto riguarda il modulo elastico, esso si riduce passando dai materiali nuovi a quelli usati, seppur in modo limitato.

Per confronto, sono state valutate le proprietà meccaniche di vasi dello stesso diametro ma stampati a partire da polipropilene. Da queste prove è emerso un comportamento quasi invariabile in funzione del tempo d'invecchiamento, fatta eccezione per una piccola riduzione dello sforzo a rottura e un altrettanto modesto aumento della tensione a snervamento.

Per tutti i materiali investigati, al crescere del tempo di interrimento si è osservato un graduale peggioramento di tutte le proprietà meccaniche rispetto a quelle relative agli stessi vasi nuovi. Per il materiale puro, passando dai vasi nuovi a quelli impiegati nelle diverse colture, si è osservato un aumento

del modulo, mentre lo sforzo a rottura si mantiene a valori elevati; si è inoltre osservata una riduzione della deformabilità. Nelle miscele si è osservato che quasi tutte le proprietà meccaniche tendono a diminuire con il tempo di interrimento.

Infine, in figura 14 sono riportate le curve dello sforzo in funzione dell'allungamento percentuale, per i vasi nuovi in M60 TGNP/5+M60 10%, M60 TGNP/20+M60 10%, M12+M60 5%, M60 TGNP/5, M60/TGNP/20, M12. Le prove hanno mostrato che i vasi in M60/TGNP/5+M60 10% e in M60/TGNP/5 presentano dei valori del modulo e della deformazione a rottura pressoché simili, inoltre i vasi in M60/TGNP/5 sono gli unici a mostrare una, seppur minima, deformazione a snervamento. Per quanto riguarda i vasi in M60/TGNP/20+M60 10% e in M60/TGNP/20 sono state osservate delle lievi differenze nelle proprietà meccaniche: il materiale M60/TGNP/20+M60 10% mostra una migliore duttilità con l'aggiunta di polimero puro.

## CONCLUSIONI

Sono stati caratterizzati diversi polimeri biodegradabili al fine di individuare i materiali più idonei a essere processati mediante stampaggio a iniezione. A tal fine sono state condotte prove reologiche sia al reometro rotazionale sia al reometro capillare; inoltre sono state condotte prove di stampabilità mediante una pressa da laboratorio dotata di uno stampo appositamente costruito. I risultati hanno evidenziato che il materiale non amidaceo puro M00 è instabile alle alte temperature e sensibile al condizionamento, pertanto è stato ritenuto non idoneo alla stampaggio a iniezione. Il materiale non amidaceo M01 (a più alto peso molecolare) ha mostrato invece un comportamento reologico del tutto in linea con quello tipico dei polimeri comunemente impiegati per lo stesso processo; inoltre si è osservato che la degradazione, alle temperature di processo e in diverse condizioni di umidità, è sufficientemente lenta. Inoltre il materiale M01 è risultato essere nettamente più stabile alle alte temperature rispetto all'M00, ed è stato quindi ritenuto idoneo allo stampaggio a iniezione. Tuttavia, a causa dell'elevato costo dell'M01, si è cercato di diminuire il costo del materiale aggiungendo il polimero con scarti vegetali quali uva, soia, caffè, gusci di nocciole piemontesi o mandorle. Le prove condotte su questi materiali hanno evidenziato che la carica migliore è costituita da gusci di nocciola (GNP). Si è partiti dalla miscela con GNP (M05) per cercare di ottenere un materiale in grado di garantire le migliori prestazioni dal punto di vista della processabilità e di conferire le migliori caratteristiche al prodotto

finito. Pertanto sono stati analizzati i materiali M09, M16, M17 che, rispetto alla miscela M05, contengono in più agenti distaccanti e di miglioramento superficiale.

I test effettuati sui derivati della miscela M05 hanno evidenziato che l'aggiunta di distaccante non influisce in maniera significativa sulle proprietà reologiche, mentre l'additivo per il miglioramento superficiale comporta delle variazioni importanti che diventano meno rilevanti al diminuire della percentuale di carica.

Sono state testate parallelamente miscele del materiale non amidaceo M60, anche esso ritenuto idoneo allo stampaggio a iniezione. Le prove di stampabilità hanno evidenziato che i materiali ottenuti caricando l'M60 possono essere stampati, seppure con una maggiore difficoltà rispetto al materiale puro. Tali difficoltà sono comunque minori di quelle incontrate per stampare i materiali ottenuti a partire dall'M05.

Inoltre, il materiale M12 costituito da compost vegetale e M60 (50/50) risulta essere il materiale più stampabile tra quelli caricati, in quanto riesce a percorrere nella spirale lunghezze del 10% superiori a quelle percorse dalle altre miscele; in aggiunta va considerato che la stampabilità migliora ulteriormente se all'M12 si aggiungono piccole percentuali di matrice non amidacea M60. Anche da un punto di vista delle proprietà meccaniche i vasi in M12+M60 5%, mostrano un sensibile miglioramento della duttilità rispetto ai vasi realizzati col solo M12; il modulo elastico, invece, risulta diminuire di circa il 25%. Per tutti i materiali analizzati, si è osservato che le proprietà meccaniche decadono notevolmente in seguito a interrimento, mostrando una sensibilità alla morfologia e alle caratteristiche dell'ambiente di interrimento. In conclusione, la composizione dei sistemi va calibrata in base alla durata della coltura.

## RIASSUNTO

L'impiego di materiali polimerici nell'ambito delle attività agricole è ormai consuetudine in tutti i paesi aventi un settore agricolo altamente specializzato e impone una seria riflessione non solo sulla programmazione della gestione del fine vita dei materiali polimerici, ma anche e soprattutto sulla loro origine. La ricerca scientifica in questo ambito punta alla individuazione di materiali biodegradabili e/o compostabili, in grado di apportare vantaggi sia di carattere ambientale che economico agli attuali cicli colturali.

I polimeri biodegradabili, sebbene rappresentino un valida alternativa ai materiali di natura sintetica, presentano notevoli problematiche connesse alla loro processabilità. Lo scopo di questo lavoro è l'individuazione di polimeri biodegradabili più idonei alla produzione mediante il processo di stampaggio a iniezione di vasi capaci di degradare con la crescita

della piantina, se interrati. Sono state condotte prove reologiche e prove di stampabilità mediante una pressa da laboratorio dotata di uno stampo appositamente costruito. Un materiale amidaceo denominato M00 non è risultato adatto a essere stampato ad iniezione; sono stati però identificati materiali biodegradabili adatti allo stampaggio, si è poi cercato di diminuirne il costo aggiungendo i polimeri con scarti vegetali di diversa natura. Le prove condotte su questi materiali hanno evidenziato che la carica migliore è costituita da gusci di nocciola (GNP). Sono stati così preparati e provati materiali con diverse cariche sia vegetali che processing aids. Il materiale M12 costituito da un polimero biodegradabile non amidaceo e compost vegetale è risultato essere il materiale più stampabile tra quelli caricati. Per tutti i materiali analizzati, si è osservato che le proprietà meccaniche decadono notevolmente in seguito a interrimento per alcuni mesi del vaso, inoltre l'entità della degradazione è legata alla morfologia e alle caratteristiche dell'ambiente di interrimento.

#### ABSTRACT

*Injection moulding of biodegradable materials.* Using polymeric materials in the agricultural field is nowadays normal practice in all countries having a highly specialized agricultural sector; this requires a careful attention on the full material life from its production to the end of its life. The scientific research focuses its activities on individuating biodegradable/compostable materials able to cause both economic and environmental advantages in the current agricultural cycles. However, although biodegradable polymers represents a good alternative to synthetic ones, often their processability has to overcome difficulties larger than not biodegradable materials.

This work focuses on individuating biodegradable materials able to be easily processed by the injection molding process for the production of flower pots which would degrade with the plant growth, if buried. To this purpose, rheological and injection molding tests on several biodegradable materials were made. A material made from starch (named M00) was found not processable by injection molding; otherwise not-starch based materials were suitable to be injection molded; but due to the high costs of these materials, vegetable discards (hazelnut shells resulted the best fillers) were added to reduce the cost. Several not-starched mixtures were investigated, three of them were found suitable to be injection molded. Besides, the material named M12 (containing a not starched mixture and a vegetable compost) was found to be the most processable one by injection molding.

For all materials investigated, it was observed that the mechanical properties of the flower pots, made out of the selected biodegradable materials, markedly decay after burying and keeping them for months in the ground. The experiments showed also that the extent of degradation is related to morphology and characteristic of the ground.

#### BIBLIOGRAFIA

- CHANDRA S.R., RUSTGI R. (1998): «Prog. Polym. Sci.», 23, pp. 1273-1335.  
 CHASIN M., LANGER R. (1990): *Biodegradable Polymers as drug Delivery Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York.  
 LA MANTIA F.P., SCAFFARO R., BASTIOLI C. (2002): «Macromol. Symp.», 180, pp. 133-140.