



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**MODIFICA SUPERFICIALE E CARATTERIZZAZIONE DI FIBRE DI LINO PER
LO SVILUPPO DI BIOCOMPOSITI INNOVATIVI**

**SURFACE MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF FLAX FIBERS
FOR THE DEVELOPMENT OF INNOVATIVE BIOCOMPOSITES**

Relatrice:

Dott.ssa Luzi Francesca

Tesi di Laurea di:

Strinati Riccardo

Correlatori:

Prof. Bellezze Tiziano

Prof.ssa Sabbatini Simona

A.A. 2022 / 2023

Indice

Introduzione	1
CAPITOLO 1- Sviluppo sostenibile	3
1.1 Strategie adottate dall'UE per la riduzione dell'impatto ambientale	3
1.2 Economia Circolare	5
1.3 Biopolimeri: che cosa sono e come si ottengono	7
CAPITOLO 2- Materiali e metodi	10
2.1 Modifica superficiale di fibre e matrici nei compositi polimerici	10
2.1.1 Modifica superficiale delle fibre di lino mediante coating	16
2.1.2 Modifica superficiale delle fibre di lino mediante grafting	17
2.2 Caratterizzazione termica.....	20
2.2.1 Calorimetro a scansione differenziale (DSC).....	21
2.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA)	23
2.3 Caratterizzazione microscopica delle fibre	25
2.4 Caratterizzazione spettroscopica delle fibre (FT-IR).....	29
2.5 Simulazione computazionale dell'interfaccia tra le fibre di lino e la matrice polimerica di PLA_PBAT	29
CAPITOLO 3- Risultati e discussione	31
3.1 Analisi termica delle fibre di lino	31
3.2 Analisi morfologica delle fibre di lino	33
3.3 Analisi FT-IR delle fibre di lino	36
3.4 Analisi delle simulazioni computazionali dell'interfaccia tra le fibre di lino e la matrice polimerica PLA_PBAT	38
CAPITOLO 4- Conclusioni e sviluppi futuri	40

Introduzione

Il seguente lavoro di tesi nasce dall'attività di ricerca svolta durante il periodo di tirocinio nel Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia, dell'Ambiente ed Urbanistica (SIMAU) dell'Università Politecnica delle Marche. Lo studio nasce in collaborazione con il gruppo di ricercatori di materiali e chimica. Nello specifico, tale ricerca ha come obiettivo quello di apportare delle modifiche superficiali alle fibre di lino mediante semplice rivestimento (*coating*) e sintesi chimica (*grafting*). Il trattamento chimico di *grafting* permette di modificare la chimica superficiale delle fibre lignocellulosiche inducendo la polimerizzazione del monomero in questo caso *L*-lattide a PLA. Lo scopo è quello di migliorare l'interfaccia tra la matrice polimerica e le fibre naturali di lino. Tale miglioramento permette di sviluppare materiali compositi ecosostenibili altamente performanti per le applicazioni ingegneristiche, come il settore della mobilità alleggerita.

Capitolo 1

Sviluppo sostenibile

1.1 Strategie adottate dall'UE per la riduzione dell'impatto ambientale

L'UE ha tradizionalmente adottato un approccio a compartimenti stagni riguardo le aree politiche del cambiamento climatico, della biodiversità e dell'economia circolare, che non sempre ha messo in luce le varie interconnessioni tra questi diversi ambiti. Per favorire ciò, è stato attuato il *Green Deal Europeo*, il quale nasce come una strategia di crescita che punta a trasformare l'Europa in un'economia climaticamente e ambientalmente neutra, come mostrato nella figura 1 [1].



Figura 1- Green Deal Europeo (<https://www.das.it/green-deal-europeo-le-5-cose-da-sapere/>)

L'impegno primario del *Green Deal* è quello di rendere l'Europa il primo continente al mondo a impatto climatico zero, visto che i cambiamenti climatici rappresentano una delle sfide più grandi della nostra epoca. A testimonianza di ciò, tutti e 27 gli Stati membri si sono uniti in questa direzione e per raggiungere tale traguardo hanno preso l'impegno di ridurre le emissioni di almeno il 55% entro il 2030 rispetto ai livelli del 1990 [1].

Tra i principali obiettivi climatici rientrano [1]:

riduzioni delle emissioni in un'ampia gamma di settori;

aumento dei pozzi naturali di assorbimento di carbonio;

attribuire un prezzo all'inquinamento e generare investimenti nella transizione verde;

aiuto sociale ai cittadini e alle piccole imprese.

Con le nuove norme sulle emissioni di CO₂, entro il 2035 tutte le automobili e i furgoni nuovi immatricolati in Europa saranno a emissioni zero. Come tappa intermedia, entro il 2030 le emissioni medie delle auto nuove dovranno ridurre del 55% e quelle dei furgoni nuovi del 50%. Così facendo, il trasporto su strada sarà già un passo avanti nel raggiungimento della mobilità a emissioni zero entro il 2050. L'UE si sta anche impegnando per lanciare sul mercato le infrastrutture necessarie per ricaricare tali veicoli. Inoltre, a partire dal 2027, al trasporto in strada si applicherà lo scambio di quote di emissioni, al fine di attribuire un prezzo all'inquinamento e di stimolare l'uso di carburanti sempre più puliti [1].

Un altro punto che rientra all'interno del *Green Deal* riguarda la realizzazione di un sistema energetico più pulito, con lo scopo di ridurre le emissioni di gas a effetto serra del 55% entro il 2030. A riguardo, in risposta alle perturbazioni del mercato energetico mondiale causate dall'invasione dell'Ucraina, la Commissione europea sta attuando il piano *REPowerEU*, lanciato nel 2022, il quale sta aiutando l'Europa a [1]:

- risparmiare energia;
- aumentare la diffusione delle energie rinnovabili;
- diversificare l'approvvigionamento energetico.

La Commissione Europea punta anche a portare avanti la ristrutturazione degli edifici per uno stile di vita più ecologico, in modo da risparmiare energia, proteggere le persone da temperature estremamente basse o alte e lottare contro la povertà energetica. Il Fondo sociale per il clima verterà ad aiutare tutti i cittadini dell'UE più colpiti, mettendo loro a disposizione oltre 86 miliardi di euro. Il sostegno mira alla ristrutturazione degli edifici, al riscaldamento e raffreddamento puliti, all'integrazione dell'energia rinnovabile e alla mobilità a basse o zero emissioni [1].

L'ultimo, ma non il meno importante, aspetto da ritrovare all'interno del *Green Deal* è la creazione di un'alleanza con la natura nella lotta contro i cambiamenti climatici. Per tale motivo, l'UE ha ideato un piano globale a lungo termine, una strategia sulla biodiversità per il 2030, la quale mira alla protezione della natura e all'inversione del degrado degli ecosistemi. In particolare, il ripristino della natura svolge un ruolo chiave nel limitare il riscaldamento globale, motivo per il quale è di necessaria importanza l'aumento dei pozzi di assorbimento del carbonio nell'UE, con una stima di 310 milioni di tonnellate di CO₂ equivalente entro il 2030 [1].

1.2 Economia Circolare

La rivoluzione industriale realizzata tra il Settecento e l'Ottocento ha creato quella che oggi viene definita Economia Lineare, organizzata cioè secondo un modello che si basa sullo smaltimento dei prodotti giunti a fine vita. Tutto ciò ha portato ad avere pesanti ripercussioni dal punto di vista ambientale – con fenomeni sempre più frequenti come l'inquinamento terrestre e marino, l'emissione di gas serra (GHGs), il conseguente cambiamento climatico – e sociale, aggravate anche dall'utilizzo di combustibili fossili, dal consumo di massa e dall'urbanizzazione. Se si fa riferimento ai dati statistici forniti da una ricerca condotta in Europa sulle abitudini di consumo, si può facilmente dedurre come molto spesso le risorse a nostra disposizione vengano per la maggior parte dei casi sprecate: basti pensare che solo il 40% della spazzatura di un anno solare viene riciclata, di come gli autoveicoli in Europa restino

fermi per il 92% del tempo, o ancora di come gli edifici commerciali vengano impiegati solo al 35% durante le ore lavorative. Al giorno d'oggi, la produttività a livello mondiale è estremamente influenzata dal rapido consumo delle materie prime, specialmente di quelle che saranno sempre di più difficile reperibilità. Un esempio in merito a ciò riguarda l'ambito minerario, dove la percentuale media di metalli presenti nelle estrazioni sotterranee è in netto calo rispetto al passato. Negli ultimi tempi però è in costante crescita l'attenzione da parte delle imprese nei confronti della sostenibilità e, in particolare, di quella che passa sotto il nome di Economia Circolare (figura 2). La prerogativa essenziale di tale economia è quella di riciclare e riutilizzare quanto più possibile i prodotti giunti a fine vita, con lo scopo di reintrodurre tali materiali all'interno dei vari processi produttivi. Viene anche definita con il termine di "economia di recupero": fare di più con ciò di cui già si dispone, senza avere la necessità di partire ogni volta da zero [2].



Figura 2- Descrizione tipica del ciclo di produzione di beni e servizi in ottica di economia circolare

(<https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/economy/20151201STO05603/economia-circolare-definizione-importanza-e-vantaggi>)

L'attenzione verso la sostenibilità, e quindi verso l'EC, è da ricercare nella cosiddetta "Agenda 2030", ossia la strategia adottata dalle Nazioni Unite e orientata al raggiungimento degli obiettivi di sviluppo sostenibile [3].

Il passaggio verso una EC è un obiettivo approvato e portato avanti da molte imprese europee e da alcuni governi nazionali, la cui politica di pensiero alla base è che, dato l'ingente sforzo per estrarre le materie prime e trasformarle poi in prodotti, non ha alcun senso utilizzarle una sola volta, bensì bisognerebbe sfruttarle quanto più possibile. Da qui, l'importanza di capire la giusta quantità e quali materie prime impiegare al fine di sviluppare design di prodotti sempre più innovativi e all'avanguardia [3].

1.3 Biopolimeri: che cosa sono e come si ottengono

Il polimero è una sostanza formata da molecole di grandi dimensioni, derivante dall'unione mediante legami forti di un elevato numero di piccole unità dette meri. Vengono classificati in base al processo chimico di sintesi (poliaddizione e policondensazione) e ai meccanismi di reazione che si verificano nel processo di polimerizzazione (polimerizzazione a catena e polimerizzazione a stadi). Un'ulteriore classificazione è quella relativa alla struttura. Si hanno infatti:

- polimeri termoplastici, i quali richiedono l'intervento del calore per essere lavorati e che, dopo il raffreddamento, mantengono la forma in cui sono stati modellati. Possono essere nuovamente riscaldati, dunque reintrodotti nella filiera e riprocessati meccanicamente;
- resine termoindurenti, le quali vengono lavorate in maniera permanente e indurite attraverso la reazione di reticolazione. Non sono perciò materiali riciclabili, come nel caso dei materiali termoplastici e, per di più, vanno incontro a degradazione se riscaldati ad una temperatura troppo elevata.

In particolare, i biopolimeri sono materiali naturali presenti negli organismi viventi come animali, piante e altre fonti naturali. Sono principalmente suddivisi in due gruppi, in base alla loro origine: biopolimeri naturali e biopolimeri sintetici, come schematizzato nella figura 3 [4].

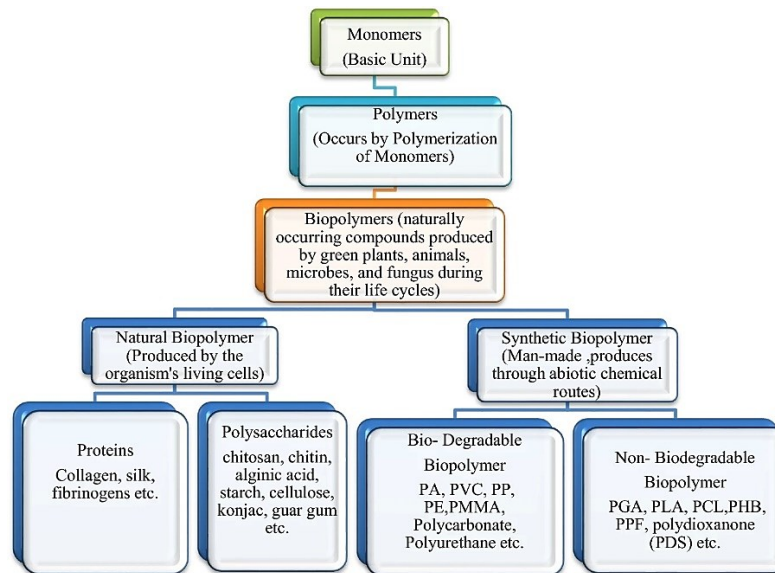


Figura 3- Classificazione dei biopolimeri

Per la loro abbondanza, non tossicità, elevata stabilità termica e altre importanti qualità, vengono usati per una vasta gamma di applicazioni in campo industriale, biomedico, farmaceutico [4].

I biopolimeri sintetici derivano dai polimeri naturali o sono prodotti chimicamente da monomeri sintetici in modo tale da degradarsi autonomamente senza rappresentare un rischio di inquinamento per l'ambiente circostante. Sono preferibili rispetto ai biopolimeri naturali in termini di stabilità e adattabilità ad un'ampia varietà di applicazioni. Sono molto facili da produrre e possono essere realizzati in diverse forme e dimensioni, oltre ad avere bassi costi di produzione [4].

Questi biopolimeri sono classificati in [4]:

- sintetici non degradabili, che si oppongono al degrado. Vi rientrano il PA, PVC, PP, PE, PMMA e altri ancora;
- sintetici degradabili, che invece non resistono all'ambiente e di conseguenza sono considerati un'ottima soluzione di sostituzione a tutti quei materiali plastici inquinanti. Vi troviamo il PGA, PLA, PCL e molti altri.

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato l'acido polilattico (PLA) nel processo di *coating* come semplice rivestimento delle fibre di lino, mentre è stato ottenuto attraverso la polimerizzazione del monomero *L*-lattide nel processo di *grafting*, sempre delle stesse fibre. Il PLA è un polimero termoplastico, quindi riciclabile, la quale applicazione può spaziare dalla produzione di imballaggi industriali a quella di dispositivi medici. Ha una struttura chimica chirale contenente un orientamento elicoidale asimmetrico, come riportato nella figura 4 [4].

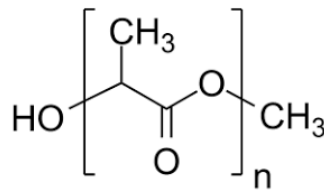


Figura 4- Struttura chirale del PLA (Das, Abinash, et al. "A comprehensive review on recent advances in preparation, physicochemical characterization, and bioengineering applications of biopolymers." *Polymer Bulletin* 80.7 (2023): 7247-7312.)

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Modifica superficiale di fibre e matrici nei compositi polimerici

L'utilizzo di biocompositi realizzati con fibra e polimero naturale fornisce un importante vantaggio grazie alle caratteristiche del materiale se paragonati ai materiali e compositi tradizionali: leggerezza, buone proprietà meccaniche, sostenibilità e bassi costi di produzione [5].

Tuttavia, i biocompositi rinforzati con fibre naturali presentano ancora delle problematiche che riguardano la scarsa compatibilità all'interfaccia tra le fibre e la matrice polimerica a causa della diversa chimica e idrofilicità/idrofobicità. I problemi dovuti agli NFPC (“*natural fiber-polymer composites*”) devono essere affrontati e superati al fine di produrre materiali che abbiano proprietà meccaniche e funzionali pressoché equivalenti a quelle dei materiali metallici o di altri compositi convenzionali. Uno dei primi passi in questa direzione è stato quello di condurre delle indagini, ponendo particolare attenzione alla modifica delle fibre naturali e della matrice polimerica tramite trattamenti superficiali o trattamenti chimici. Prima di procedere con la descrizione di quanto svolto in laboratorio, è importante soffermarsi su che cosa sono le fibre naturali e come sono strutturate, in modo da comprendere meglio le loro proprietà e caratteristiche peculiari. Le fibre naturali derivano principalmente da tre risorse presenti nell'ambiente: piante, animali e minerali. Le fibre derivanti da piante e animali vengono impiegate per lo più come rinforzo di matrici polimeriche e, nel caso di fibre vegetali, la cellulosa ne è il principale costituente. Sono classificate in base al tipo di foglia, seme, frutto, erba e stelo e presentano numerosi vantaggi quali elevata disponibilità, leggerezza, biodegradabilità e basso costo di lavorazione [6].

Ogni fibra ha una struttura complessa e stratificata formata da un sottile muro primario, seguito da un secondario, costituito a sua volta da tre strati, dove quello centrale determina le proprietà meccaniche della fibra [6].

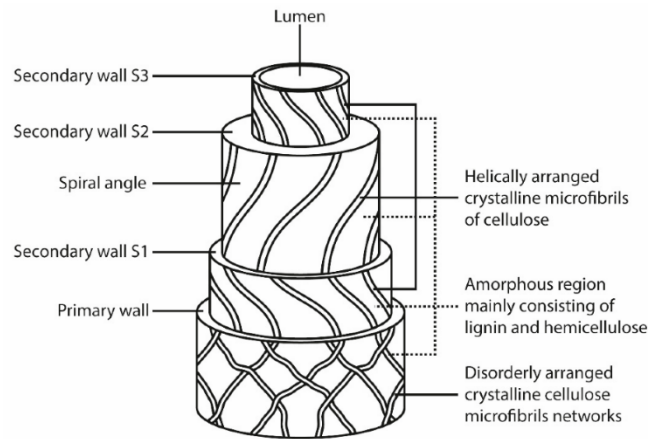


Figura 5- Struttura di una fibra naturale (Zwawi, Mohammed. "A review on natural fiber bio-composites, surface modifications and applications." *molecules* 26, no. 2 (2021): 404.)

Le fibre vegetali sono principalmente costituite da cellulosa, emicellulosa, cera, lignina, amido e da altri composti inorganici, riportati nella tabella 1. In modo particolare, questo progetto vede lo studio delle fibre naturali di lino, ottime nello sviluppo dei biocompositi grazie all'elevato contenuto di cellulosa presente in esse [7].

Tabella 1- Principali componenti delle fibre vegetali (Khan, M.Z.; Srivastava, S.K.; Gupta, M. Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2018, 37, 1435-1455)

Fiber type	Chemical composition percentage (%)						Ref.
	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Pectin	Waxes	Moisture	
<i>Bast</i>	Fibers surrounds the central core of the plant						
Flax	64.1	16.7	2	1.8	1.5	10	24, 25
Hemp	55-80.2	12-22.4	2.6-13	0.9-3.0	0.2	6.5	24, 26
Remie	68.9	13.1	0.6	1.9	0.3	10	27
Kenaf	37-49	18-24	15-21	8.9	0.5	NA	28
Jute	64.4	12	0.2	11.8	0.5	10	24
<i>Leaf</i>	Fibers that are extracted from the leaf of the plant						
Sisal	65.8	12	9.9	0.8	0.3	10	29, 30
Cabuya	68-77	4-8	13	-	2	-	31
Abacca	56-63	15-17	7-10	-	3	-	27
<i>Fruit</i>	Fiber collected from the fruits						
Coir	19.9-36.7	11.9-15.4	32.7-53.3	4.7-7.0	NA	0.2-0.5	30-32
Banana	48-60	10.2-15.9	14.4-21.6	2.1-4.1	3-5	2-3	30-32
Betelnut	35-64.8	29-33.1	13-26	9.2-15.4	0.5-0.7	NA	33, 34
<i>Stalk</i>	Fibers are collected from the stake of the plant						
Rice	28-48	23-28	14	-	20	-	35
Wheat	29-51	26-32	16-21	-	7	-	36
Oat	31-48	27-38	16-19	-	7.5	-	37
<i>Grass</i>	These fibers are sclerenchyma elongated cells which occur in different parts of the plants						
Elephant grass	-	-	-	-	-	-	38
Sea grass	57	38	5	10	-	-	39
<i>Cane</i>	Cane fiber is a natural fiber obtained from fiber rich parts of the plants						
Bagasse	28.3-55	20-36.3	21.2-24	NA	0.9	NA	27
Bamboo	48.2-73.8	12.5-73.3	10.2-21.4	0.37	NA	11.7	27-32

Un altro aspetto rilevante nella scelta delle fibre di lino per la realizzazione dei biocompositi è da ricercare nell'elevato *aspect ratio* della fibra, ossia il rapporto tra la lunghezza e lo spessore della stessa (tabella 2). Più grande è questo valore, maggiore sarà la resistenza a trazione della fibra [7].

Tabella 2- Proprietà fisiche e meccaniche delle fibre naturali (Khan, M.Z.; Srivastava, S.K.; Gupta, M. Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. J. Reinf. Plast. Compos. 2018, 37, 1435-1455)

Fiber types	Mean length (mm)	Mean width (μm)	Aspect ratio	References
Softwoods	2-6	20-40	50-200	Da and Fan (2014)
Hardwoods	1-2	10-50	28-86	Da and Fan (2014)
Wheat straw	1.5	15	100	Mohanty et al. (2005a,b)
Rice straw	0.65-3.48	5-14	170	Mohanty et al. (2005a,b)
Flax	33	19	1737	Mohanty et al. (2005a,b)
Hemp	25	25	1000	Mohanty et al. (2005a,b)
Kenaf	5	21	238	Mohanty et al. (2005a,b)
Sisal	3	20	150	Mohanty et al. (2005a,b)
Jute	2	20	100	Mohanty et al. (2005a,b)
Cotton	25	20	1250	Mohanty et al. (2005a,b)
Ramie	12-15	20-75	2000-6000	Berglund (2012)
Abaca	6	24	250	Mohanty et al. (2005a,b)
Bamboo	2.7	14	193	Mohanty et al. (2005a,b)
Esparto	1.9	13	146	Mohanty et al. (2005a,b)
Bagasse	0.68-1.7	22.8-20	29.8-85	Mohanty et al. (2005a,b)
Sunflower stalk	1.18	22	55	Djafari Petroudy et al. (2015)
Oil palm fiber	6	15-50	12-40	Ashori and Nourbaksh (2010)
Cereal straw	1.5	23	65	Shinoj and Visvanathan (2015)
Coir	0.7	20	35	Mohanty et al. (2005a,b)
Cellulose fibril	>10,000	2-10	>10,000	Mohanty et al. (2005a,b)
Microfibrillated cellulose (MFC)	>10,000	10-40	100-150	Siro and Plackett (2010)
Cellulose whisker	100-600	2-20	10-100	Siro and Plackett (2010)

Scendendo nel dettaglio, la cellulosa è il costituente principale delle fibre vegetali e ne conferisce resistenza, stabilità e rigidità. La sua struttura chimica è mostrata nella figura 6 [6].

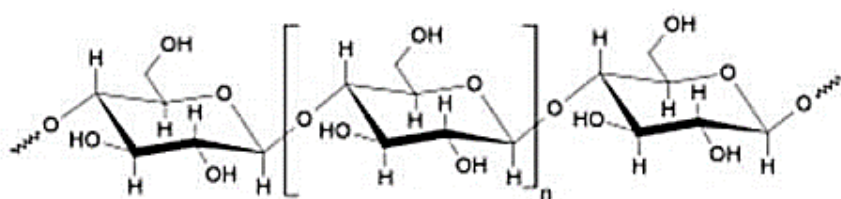


Figura 6- Struttura chimica della cellulosa

Come si può vedere, la cellulosa comprende tre gruppi ossidrilici (-OH) in cui due di essi formano legami ad idrogeno all'interno delle macromolecole di cellulosa che sono intramolecolari, mentre il terzo gruppo ossidrilico (-OH) forma legami idrogeno con altre molecole di cellulosa che sono intermolecolari [6].

Tuttavia, la cellulosa presenta un comportamento idrofilo, tende cioè ad assorbire l'acqua e questo rappresenta uno degli svantaggi nella realizzazione dei compositi in fibra-polimero naturale, in quanto i materiali polimerici hanno invece un comportamento idrofobico, ossia che non mostrano alcuna affinità per l'acqua. A tal proposito, questo aspetto non è da sottovalutare, poiché in ambienti umidi potrebbe verificarsi un parziale distaccamento tra le due parti. Un altro svantaggio è da ricercare nella temperatura di degradazione delle fibre vegetali, la quale si aggira tra i 200 e i 240 °C. Tale problema si riscontra durante la fase di lavorazione del composito o anche durante l'utilizzo dello stesso [6].

Spostando ora l'attenzione alla matrice polimerica, essa funge da protezione contro gli ambienti avversi e l'abrasione della superficie delle fibre, migliorandone la durata e l'aspetto. Le matrici più impiegate sono i polimeri sintetici derivanti da materiali a base di petrolio e, in modo particolare, vista l'instabilità delle fibre naturali ad alte temperature, sono generalmente ottenute da lavorazioni a basse temperature. La figura 7 mostra le differenti tipologie di matrici polimeriche applicate negli NFPC, le quali sono classificate in base alla degradabilità [6].

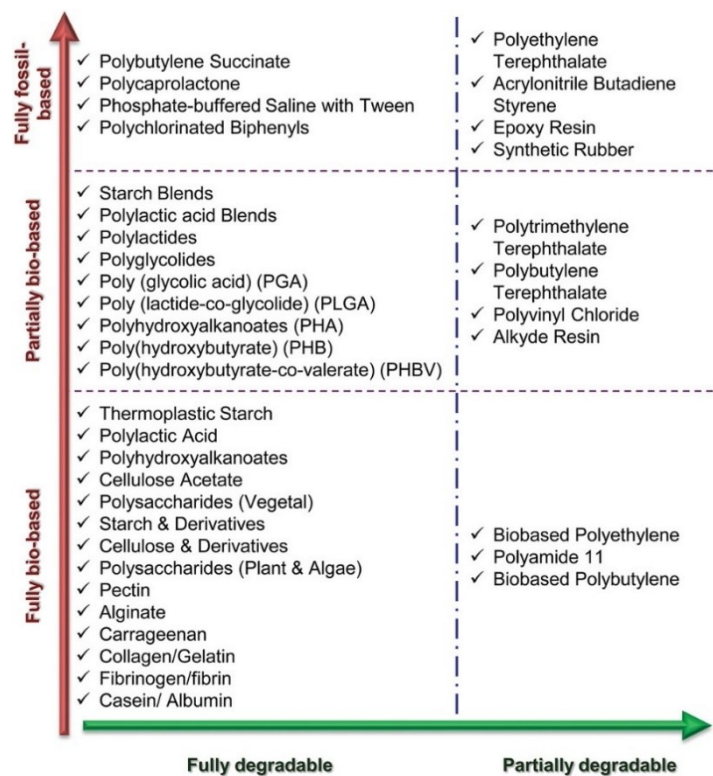


Figura 7- Tipi di matrici polimeriche

Dunque, è di necessaria importanza procedere con modifiche superficiali delle fibre naturali, al fine di ottenere materiali compositi in fibra-polimero con le migliori proprietà meccaniche [6].

Per il progetto preso in esame sono stati impiegati i seguenti materiali:

- granuli di PLA Luminy LX 175, utilizzati per la realizzazione del campione *coated* da testare per estrusione (figura 8);
- *L*-lattide (*L*-LA), utilizzato per il *grafting* ed acquistato da Sigma-Aldrich® e inizialmente ricristallizzato da toluene anidro;
- toluene, utilizzato per il trattamento di *grafting* e distillato prima dell'uso con il sodio metallico e benzofenone come indicatore;
- fibre di lino, fornite da Teillage Vandecandelaere e aventi una lunghezza nominale di 2mm e non sottoposte ad una calibratura specifica. Prima dell'utilizzo sono state essiccate in un forno a 50 °C per 24 ore e poi trattate a sottovuoto a 100 °C prima di procedere con i trattamenti di *coating* e *grafting* (figura 9);
- stagno ottanoato (SnOct_2), impiegato come catalizzatore nel *grafting*.

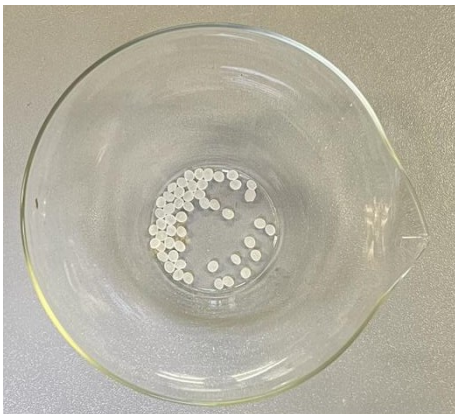


Figura 8- PLA Luminy LX 175

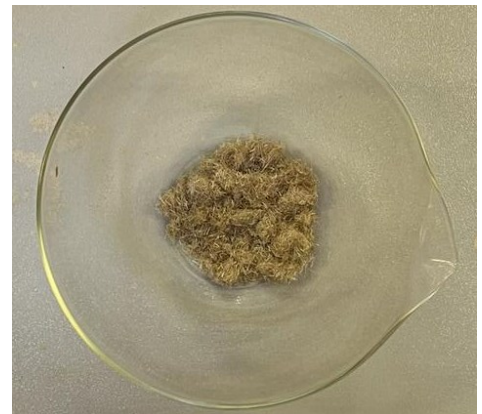


Figura 9- Fibre naturali di lino

2.1.1 Modifica superficiale delle fibre di lino mediante coating

Il *coating* è un trattamento di rivestimento delle fibre naturali. In base a precedenti studi di ottimizzazione da parte dei ricercatori di UNIVPM per la selezione della quantità polimero/solvente, sono state eseguite delle prove utilizzando 1, 2 e 5% p/v. Per tale trattamento è stato possibile selezionare un rapporto pari al 2% p/v. Sono stati quindi utilizzati 5mL di solvente (cloroformio (CHCl_3)) per 100mg di fibre. Per la realizzazione di questo campione, sono stati impiegati:

- 15g di PLA Luminy LX 175;
- 750mL di cloroformio;
- 15g di fibre naturali di lino essiccate in stufa overnight e alla pompa da vuoto a 100 °C.

Vista l'ingente quantità di fibre usate, si è preferito suddividere tale quantità in quattro porzioni più piccole, rispettivamente tre porzioni da 4g ciascuna e una porzione da 3g. Successivamente, le prime tre porzioni sono state versate all'interno di altrettante bottiglie di vetro da 250mL insieme a 200mL di cloroformio e 4g di PLA, mentre la restante porzione è stata versata in una bottiglia di vetro da 200mL insieme a 150mL di cloroformio e 3g di PLA.

Le quattro soluzioni così ottenute sono state messe allo stirrer overnight, filtrate con gooch, essiccate alla pompa da vuoto ad 80 °C ed analizzate tramite FT-IR.

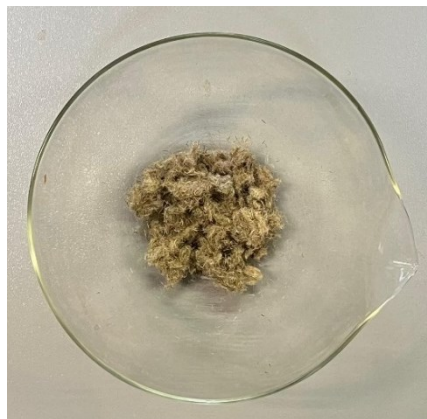


Figura 10- Campione coated finale

2.1.2 Modifica superficiale delle fibre di lino mediante grafting

La prova di *grafting* si differenzia da quella di *coating* in quanto si tratta di un vero e proprio trattamento chimico, che vede la polimerizzazione del monomero *L*-lattide a PLA.

Uno studio preliminare è stato condotto per capire se le fibre di lino, a contatto con il toluene e il catalizzatore, potessero modificare le proprietà termiche e chimiche. È stata quindi eseguita una reazione impiegando:

- 3g di fibre di lino lasciate essiccare alla stufa overnight e alla pompa da vuoto ad 80 °C;
- 45mL di toluene anidro;
- 120μL di stagno ottanoato.

Prima di averlo messo ad essiccare alla pompa da vuoto ad 80 °C, il campione visibile nella figura 11, è stato filtrato e poi lavato con cloroformio e metanolo. Infine, è stato analizzato tramite FT-IR.



Figura 11- Fibre lino toluene e catalizzatore

In seguito, è stata svolta la prova di *grafting* in grande. Per il trattamento, sono stati impiegati:

- 75g di *L*-lattide, messi dapprima ad essiccare alla pompa da vuoto a 100 °C e, successivamente, sottoposte ad un flusso di argon per renderli anidri (figura 12);
- 15g di fibre di lino anch'esse essiccate alla pompa da vuoto a 100 °C (figura 13);
- 150mL di toluene anidro;
- 600 μ L di stagno ottanoato.



Figura 12- Anidrifcazione *L*-lattide

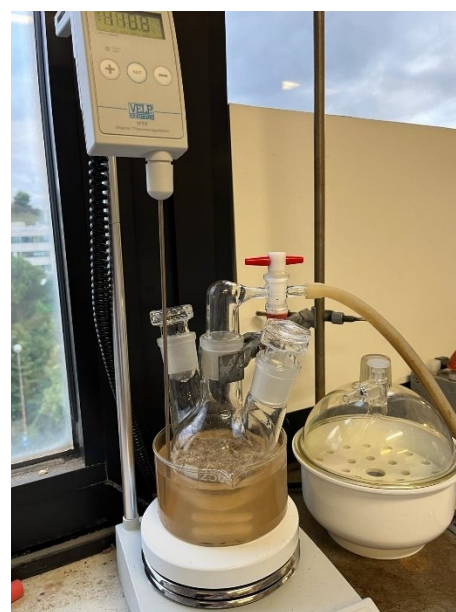


Figura 13- Fibre di lino messe ad essiccare

Il pallone a tre colli contenente il lattide in soluzione con il toluene viene messo sotto argon per assicurare che qualsiasi traccia di acqua venga rimossa. Successivamente, ad uno dei tre colli viene collegato un refrigerante all'interno del quale scorre acqua fredda, così da far condensare quel poco di toluene che, per

effetto del calore dovuto all'olio sottostante, evapora. Infine, sono stati aggiunti il catalizzatore e le fibre di lino.

Passate 24 ore dall'inizio della reazione, tutto il composto, ben visibile nella figura 14, è stato lavato con il CHCl_3 , in modo da rimuovere tutto il PLA in eccesso.

Data la grande quantità di PLA sintetizzato e non avendo a disposizione gooch filtranti adeguati a tali quantità, si è pensato di dividere il campione in più porzioni, le quali sono state lavate singolarmente (figura 15), dopo aver lasciato ogni campione a bagno per almeno 1 ora per facilitare la solubilizzazione del PLA in eccesso.

Terminata questa fase, le porzioni di campione (figura 16) sono state essiccate alla pompa da vuoto ad $80\text{ }^\circ\text{C}$ ed analizzate separatamente tramite FT-IR.

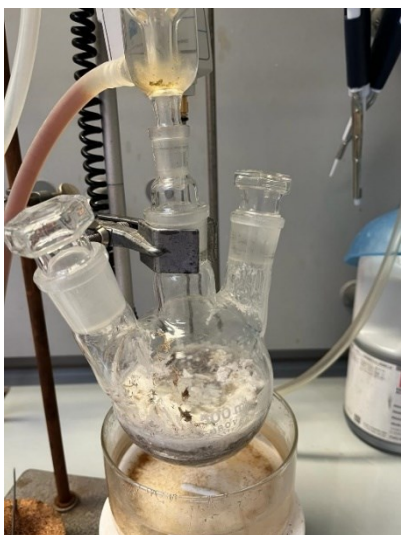


Figura 14- Composto dopo 24 ore



Figura 15- Sistema di filtraggio

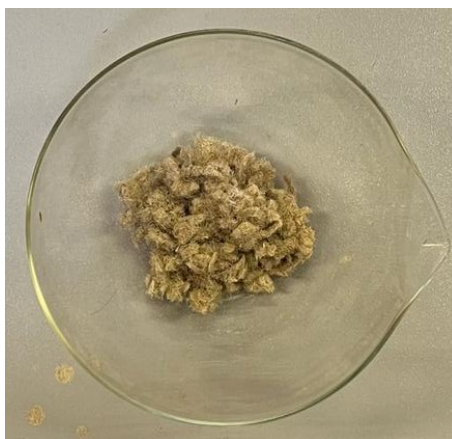


Figura 16- Campione grafted finale

Per verificare se l'operazione di anidificazione del toluene fosse necessaria al fine di avere una buona riuscita della reazione di *grafting*, è stata eseguita una reazione in piccolo usando:

- 200mg di fibre essiccate in stufa ed alla pompa da vuoto a 100 °C;
- 1g di lattide essiccato ed anidrificato alla pompa da vuoto;
- 2mL di toluene non anidro.

Il filtraggio ed il lavaggio del prodotto sono stati fatti 24 ore dopo l'inizio della reazione e si è seguito lo stesso iter della medesima reazione fatta con 2mL di solvente anidro.

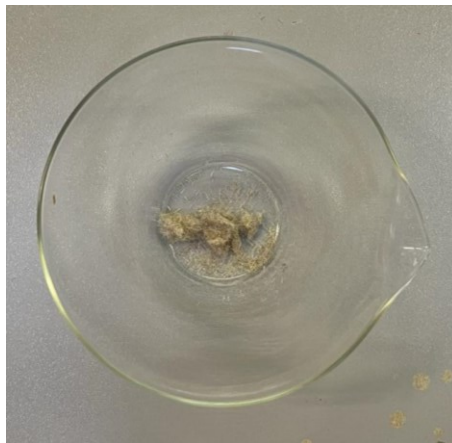


Figura 17- Fibre lino grafted con toluene non anidro

2.2 Caratterizzazione termica

Il secondo step del progetto ha previsto la caratterizzazione termica dei seguenti campioni:

- PLA Luminy LX 175;
- Fibre di lino con toluene e catalizzatore;
- Fibre di lino *grafted*;
- Fibre di lino *coated*;
- Fibre di lino modificate tramite trattamento di *grafting* ma con toluene non anidro.

La caratterizzazione termica è stata eseguita utilizzando il calorimetro a scansione differenziale (DSC) e l'analisi termogravimetrica (TGA).

2.2.1 Calorimetro a scansione differenziale (DSC)

La calorimetria a scansione differenziale (DSC) è una tecnica usata per studiare il comportamento termico dei polimeri sottoposti a riscaldamento. Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare, il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento, mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. Nello strumento sono presenti due crogioli di alluminio uguali, uno contiene il materiale che deve essere analizzato mentre l'altro, vuoto, funge da riferimento. È importante che il materiale scelto per la realizzazione dei crogioli non vada ad interagire con i campioni da testare nel corso della prova. La camera, chiamata fornace, in cui sono posizionati i crogioli al momento della prova, è chiusa ermeticamente e al suo interno viene fatta circolare l'atmosfera inerte (azoto) o ossidante (aria o ossigeno). A seconda degli studi il flusso è continuo, garantendo così una distribuzione uniforme del calore sui due crogioli. Durante questo procedimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore che, mediante un apposito software, li elabora per generare l'output per l'utente.

In figura 18 possiamo vedere un esempio di termogramma tipico, sia nel caso di un materiale amorfo che di un materiale semicristallino [8].

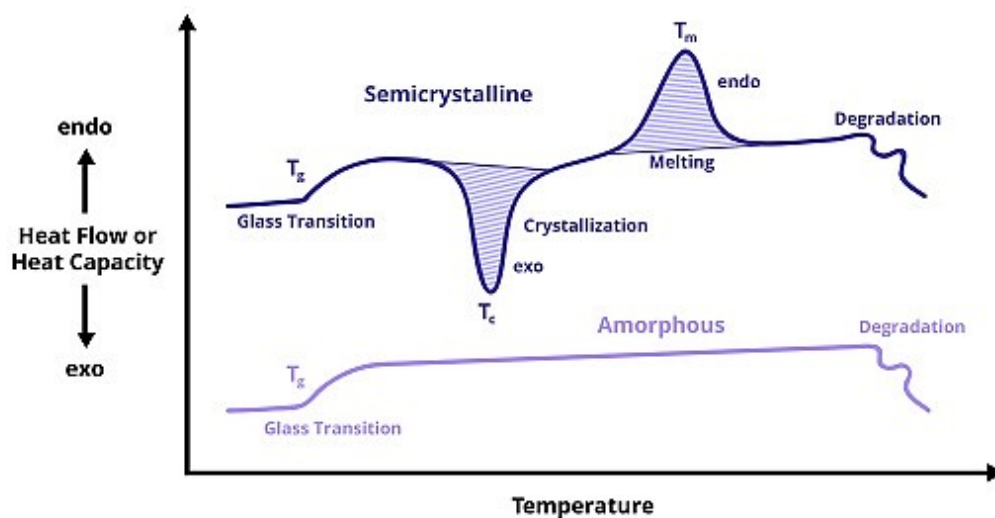


Figura 18- Esempio di termogramma ottenuto da un'analisi DSC (<https://www.istockphoto.com/it/vettoriale/curva-dsc-calorimetria-a-scansione-differenziale-analisi-polimerica-amorfa-e-gm1289425066-385109371>)

Nel termogramma, il flusso di calore può essere espresso secondo due diverse convenzioni: endo-up o exo-down.

Nel caso di endo-up, le fusioni saranno individuabili sul grafico come picchi rivolti verso il basso (fenomeno endotermico) mentre le cristallizzazioni sono individuabili come picchi rivolti verso l'alto (fenomeno esotermico). Nel caso della fusione oltre una certa temperatura l'agitazione molecolare è tale da vincere le forze di coesione nei cristalli che pertanto fondono, assorbendo calore, mentre per la cristallizzazione avviene il fenomeno inverso in quanto si assiste ad una diminuzione del flusso di calore poiché il composto, ricristallizzando, cede energia.

Il massimo di ogni picco corrisponde alla relativa temperatura di fusione (T_m) o di cristallizzazione (T_c) del picco in esame. La variazione di entalpia del picco di fusione o di cristallizzazione viene calcolato come area sottesa ai picchi, sia nel caso della fusione che della cristallizzazione [8].

Tramite l'analisi DSC è possibile valutare anche la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la quale rappresenta il valore di temperatura al di sotto del quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso ed è visibile nel grafico come variazione della linea base della curva. L'analisi termica è stata quindi realizzata per il nostro studio con la macchina DSC SEIKO 6200 (figura 19).



Figura 19- Calorimetro a scansione differenziale SEIKO 6200

Le fibre di lino *grafted e coated* sono state sottoposte alla seguente scansione termica:

- Ciclo 1: riscaldamento da $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- Ciclo 2: raffreddamento da $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;
- Ciclo 3: riscaldamento da $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.2.2 Analisi termogravimetrica (TGA)

La caratterizzazione termica delle fibre di lino tal quali e modificate è stata approfondita anche con l'analisi termogravimetrica (TGA) (figura 20) [9].



Figura 20- Termogravimetro

La TGA è una tecnica che consente un'analisi termica quantitativa di un materiale e che valuta la perdita di masse durante una scansione dinamica di riscaldamento. Da queste analisi si ottengono dei grafici (massa in funzione della temperatura), detti curve termogravimetriche, come si può vedere nella figura 21 [9].

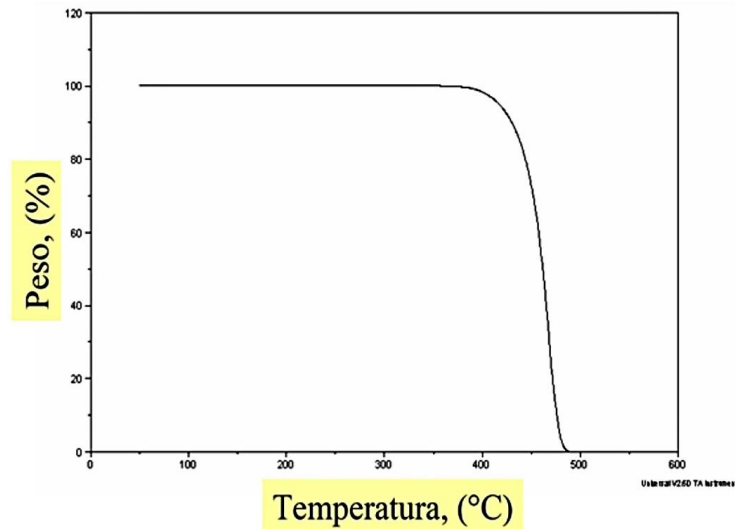


Figura 21- Esempio di una curva termogravimetrica (<https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/tga.pdf>)

La strumentazione è concettualmente semplice ma praticamente molto delicata e precisa, motivo per il quale necessita di controllo e calibrazione periodici. Sostanzialmente, è una bilancia di estrema precisione in cui il campione viene riscaldato progressivamente dalla temperatura ambiente fino ad oltre 1000 °C. I componenti principali sono [9]:

- Bilancia analitica sensibile, che ha una portata variabile tra 5 e 20mg con un massimo di 100mg;
- Fornace, che può partire da temperatura ambiente fino a una temperatura di 1500 °C con velocità di riscaldamento da poco più di 0 a 100 °C/min;
- Sistema di gas di spurgo, che garantisce un'atmosfera inerte e la propagazione del calore in modo uniforme;
- Elaboratore, che controlla lo strumento, acquisisce e visualizza i dati.

Le condizioni di utilizzo della TGA dipendono dal tipo di informazioni che si vogliono ricavare. Solitamente il primo esperimento consiste nel riscaldare in corrente di gas inerte con una velocità di 10 °C/min e serve per caratterizzare in modo rapido la degradazione di un materiale con formazione di prodotti volatili [9].

Nello specifico, tale tecnica di analisi termica è molto impiegata nel caso dei materiali polimerici, perché è noto come il meccanismo di degradazione dei polimeri possa essere influenzato in modo importante dalle condizioni sperimentali in cui viene eseguito il riscaldamento. In particolare, si effettua questa analisi per valutare la stabilità termica dei polimeri stessi, in relazione alla possibilità di utilizzarli al di sopra della temperatura ambiente, ossia la massima temperatura alla quale si può riscaldare un polimero prima che esso subisca dei cambiamenti irreversibili, con corrispondente alterazione delle sue proprietà [9].

2.3 Caratterizzazione microscopica delle fibre

Una volta terminata la caratterizzazione termica, abbiamo proseguito il nostro studio con la caratterizzazione microscopica delle fibre. Nello specifico, abbiamo prima analizzato le fibre di lino non trattate per fare successivamente un parallelismo con le fibre *grafted* e *coated*. Tale caratterizzazione è stata eseguita utilizzando il microscopio ottico (MO) e il microscopio elettronico ad effetto di campo (*FESEM-Field emission scanning electron microscopy*), Zeiss FE- SEM SUPRA 40.

Il microscopio ottico è uno strumento costituito da un sistema di lenti capaci di raccogliere, indirizzare e focalizzare i raggi di luce emessi da una sorgente, così da produrre un'immagine ingrandita e ad alta risoluzione di campioni molto piccoli. In particolare, come si può osservare nella figura 22, vi ritroviamo due tipi di lenti [10]:

1. Oculare, lente responsabile dell'ingrandimento dell'immagine formata negli obiettivi;
2. Obiettivo, sistema di tre lenti situate sul revolver vicino all'oggetto da osservare e responsabili dell'espansione e della formazione di un'immagine virtuale;

L'immagine ingrandita dalla prima lente può essere ulteriormente ingrandita dalla seconda, così da garantire una visione più dettagliata dell'oggetto [10].

Il limite di ingrandimento del MO è compreso tra i 1000 e i 2000x, dovuto alla lunghezza d'onda della luce visibile, la quale assume valori percepibili dall'occhio umano compresi tra 380 e 780nm. Un altro aspetto molto importante è il potere di risoluzione, inteso come la capacità dello strumento di distinguere come separati due punti molto vicini e da non confondere con l'ingrandimento, che nel caso di un MO corrisponde a 200nm [10].

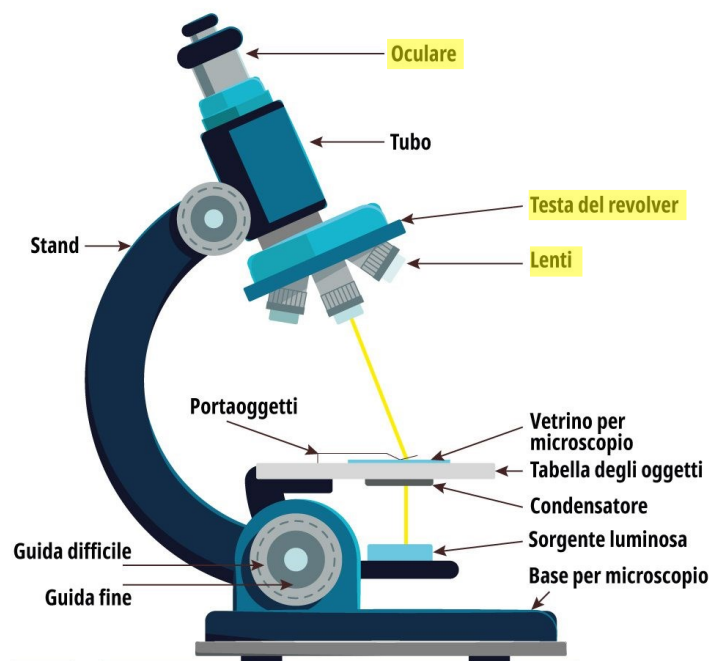


Figura 22- Schema di un microscopio ottico

Il SEM, o microscopio elettronico a scansione, è uno strumento che sfrutta l'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che costituiscono il campione da osservare, permettendo di ottenere delle immagini con ingrandimenti molto elevati e con potere risolutivo superiore a quello della microscopia ottica, arrivando in alcuni casi a raggiungere risoluzioni a livello atomico. È detto a scansione poiché, a differenza del microscopio ottico, non fornisce un'immagine istantanea del campione osservato bensì genera un singolo frame della zona scansionata, il tutto fino a coprire la totalità del campione. Un SEM è costituito da alcuni elementi essenziali, riportati nella figura 23 [11]:

1. una sorgente di elettroni, dalla quale viene generato il fascio di elettroni;
2. una colonna costituita da diverse lenti elettromagnetiche che permettono di accelerare il fascio di elettroni;
3. una serie di detector che raccolgono il segnale generato a seguito dell'interazione tra il fascio e il campione, i quali permettono di ricostruire l'immagine;
4. una camera porta-campione;
5. un sistema di vuoto, costituito da una pompa pre-vuoto più una turbomolecolare, in modo tale da raggiungere il più alto livello di vuoto possibile per evitare che il fascio, o gli stessi segnali generati, possano interagire con le molecole di gas presenti nell'aria attorno al campione.

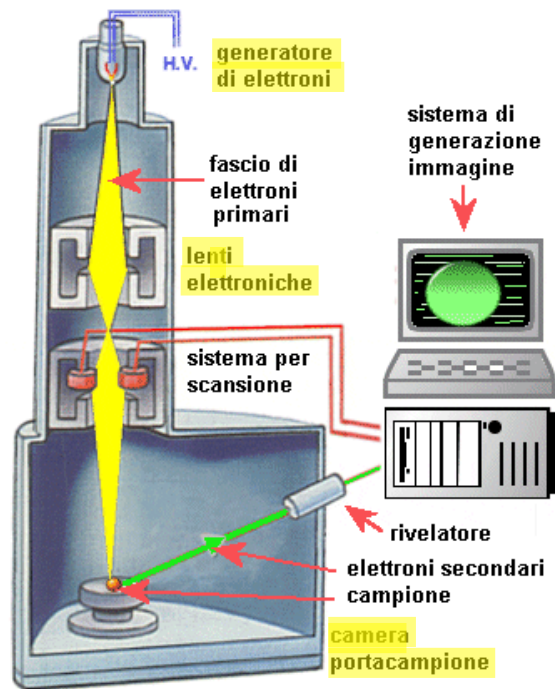


Figura 23- Schema di un SEM

I segnali più utilizzati sono di due tipi [11]:

- elettroni retrodiffusi (*Backscattered electrons*), i quali sono il risultato di collisioni elastiche tra gli elettroni del fascio con i nuclei degli atomi del campione. Vengono raccolti da dei rivelatori specifici, tra i quali ritroviamo gli SSD (*Solid State Detector*), gli EsB (*Energy Selective Backscattered electrons detectors*) e gli Asb (*Angle Selective Backscattered electrons detectors*). Tali rivelatori permettono di ottenere un'immagine composizionale, dove le zone più scure corrispondono ad elementi più leggeri, mentre quelle più chiare corrispondono ad elementi più pesanti;
- elettroni secondari (*Secondary electrons*), ossia elettroni delle shell esterne degli atomi del campione debolmente legati, che ricevono sufficiente energia cinetica durante l'urto anelastico con gli elettroni del fascio tale da essere espulsi dall'atomo e messi in movimento. Gli SE così generati si propagano all'interno del solido e solamente alcuni di essi incontreranno la superficie del campione e verranno emessi da questa. L'immagine ottenibile sfruttando gli ETD (*Everhart-Thornley Detectors*) o i TTL (*Through The Lens*), ci fornisce indicazioni prettamente morfologiche.

Per concludere, al microscopio ottico abbiamo analizzato le fibre naturali non trattate e quelle *grafted*, mentre al SEM sono state analizzate le fibre tal quali e quelle trattate, sia *grafted* che *coated*.

2.4 Caratterizzazione spettroscopica delle fibre (FT-IR)

I campioni sono stati anche caratterizzati attraverso la Spettroscopia Infrarossa utilizzando lo Spettrofotometro GX1 di Perkin Elmer, in modalità di riflettanza, mediante l'accessorio ATR (*Attenuated Total Reflectance*).

Nell'analisi spettrale, è stato considerato un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 4000 e 400 cm^{-1} . La risoluzione spettrale utilizzata è stata di 4 cm^{-1} . Per aumentare la precisione dell'analisi, sono state effettuate 32 scansioni per ciascun campione, consentendo di ottenere una media dei dati raccolti e riducendo il rumore e le eventuali fluttuazioni nella misurazione.

2.5 Simulazione computazionale dell'interfaccia tra le fibre di lino e la matrice polimerica di PLA_PBAT

I fenomeni di interazione all'interfaccia tra le fibre di lino e la matrice polimerica sono stati studiati in dettaglio tramite simulazioni atomistiche di tipo quantomeccanico. Più in dettaglio, la Teoria del Funzionale di Densità (DFT, *Density Functional Theory*), è stata utilizzata come metodo di calcolo accurato ed al contempo poco oneroso in termini di costi computazionali. Infatti, con la DFT la grandezza fondamentale non è la funzione d'onda totale Ψ del sistema, la quale dipenderebbe da $4N$ variabili (dove N è il numero degli elettroni del sistema, e 4 è relativo alle coordinate spaziali x , y , e z , ed allo spin di ciascun elettrone). Al contrario, la grandezza fondamentale è la densità di carica elettronica $n(\mathbf{r})$, che dipende solo da tre variabili, ovvero lo spazio, a prescindere dal numero di elettroni contenuti nel sistema. Utilizzando tale approccio sono stati preparati modelli atomistici di due catene polimeriche contenenti 20 monomeri ciascuna, ed altre due catene di cellulosa e di emicellulosa (che risultano le componenti principali

contenute nelle fibre di lino), nelle quali il numero dei monomeri era sempre di 20 per ciascuna catena. Le forze attrattive all'interfaccia sono state calcolate tramite l'approccio *in silico* riportato, ed i complessi polimero-fibre ottenuti al termine del calcolo sono stati analizzati allo scopo di individuare quale tipo di interazioni si osservano tra le componenti al momento della fabbricazione. Le catene polimeriche e quelle di cellulosa ed emicellulosa sono state disposte nello spazio in maniera casuale utilizzando il software Quantum Atomistic Toolkit. La simulazione DFT è stata condotta finché i componenti non raggiungevano un minimo energetico globale, corrispondente alla formazione di un complesso stabile. Le interazioni all'interfaccia tra le componenti sono state analizzate utilizzando il software UCSF Chimera.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Analisi termica delle fibre di lino

La figura 24 mostra le scansioni dinamiche in temperatura del DSC relative al primo riscaldamento (figura 24a), raffreddamento (24b) e secondo riscaldamento (24c). Al primo e al secondo riscaldamento è visibile il picco di fusione del PLA centrato a 150 °C, visibile anche per le fibre *coated* (vedere ovale viola). Tale comportamento è dovuto al fatto che le fibre *coated* risultano essere rivestite da un film di PLA, come è riportato nel paragrafo della discussione dei risultati dell'analisi morfologica. Per quanto riguarda le altre fibre, non si evidenziano particolari fenomeni termici.

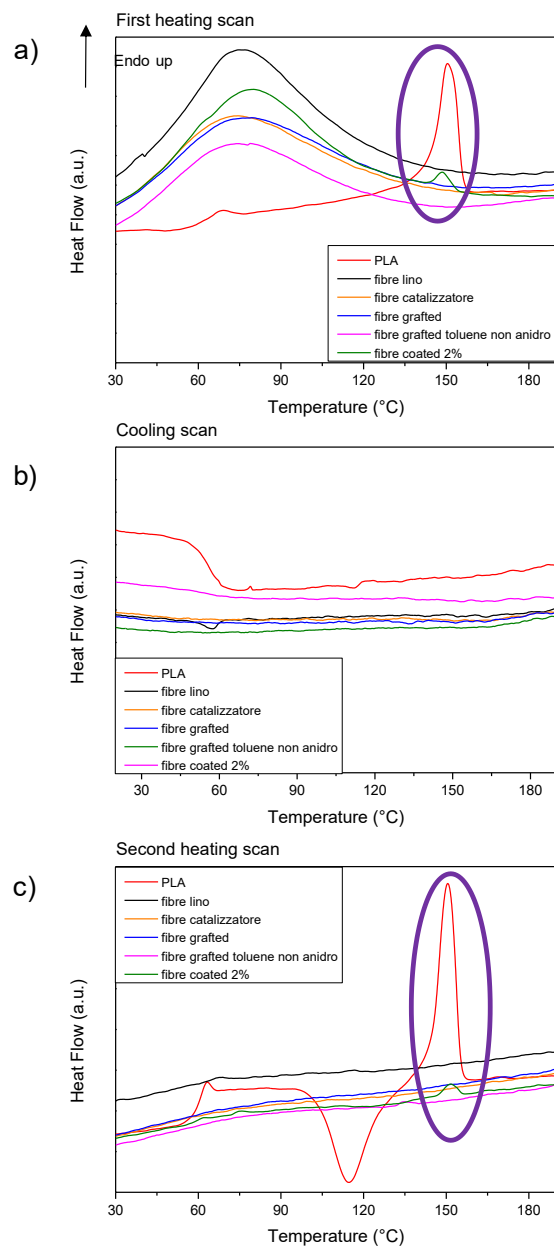


Figura 24- Analisi DSC: Primo riscaldamento a), raffreddamento b) e secondo riscaldamento c) del PLA, delle fibre di lino tal quali e trattate

La figura 25a mostra l'analisi TGA della massa residua mentre la figura 25b la derivata della perdita di massa del PLA, delle fibre di lino tal quali e trattate.

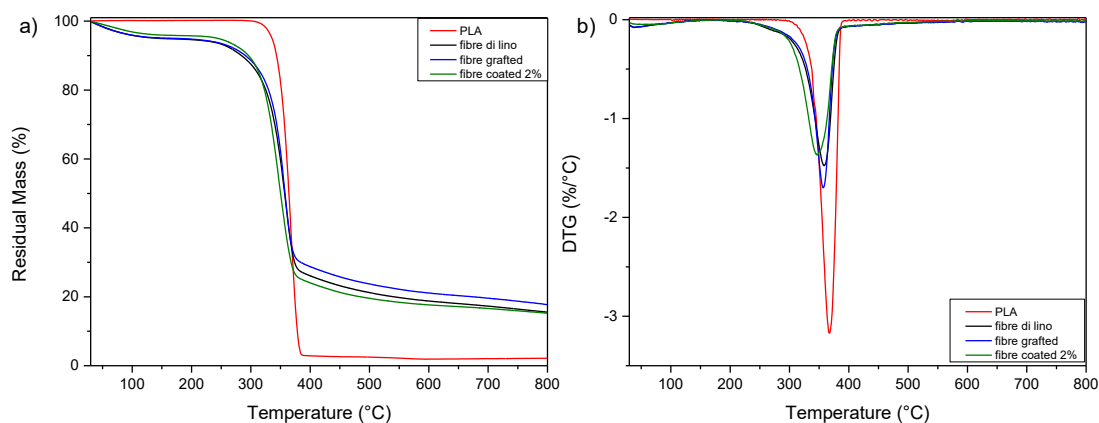


Figura 25- Massa residua a) e derivata della perdita di massa b) del PLA, delle fibre tal quali e trattate

L'analisi TGA non evidenzia particolari differenze in termini delle perdite di peso a 800 °C tra le diverse fibre di lino analizzate (figura 25 a)). Anche per quanto riguarda l'analisi del picco massimo di degradazione non si riscontrano evidenti differenze per le fibre di lino (figura 25 b)). Le fibre di lino tal quali mostrano il picco a 360 °C, mentre il picco di degradazione del PLA è concentrato a 366 °C [12]. Dunque, la maggiore stabilità termica del PLA non modifica quella delle fibre.

3.2 Analisi morfologica delle fibre di lino

Lo studio morfologico con il microscopio ottico permette di osservare le fibre superficialmente, mettendo in evidenza che il processo di *grafting* ha portato ad un significativo cambiamento superficiale delle fibre, osservabile anche nella figura 26, confrontando le fibre non trattate (A) e le fibre *grafted* (B). Tale processo ha predisposto ad una birifrangenza più accentuata nelle fibre, indicando un aumento del contenuto cristallino dovuto alla presenza del PLA semicristallino nelle fibre di lino.

La birifrangenza è una proprietà delle sostanze otticamente anisotrope (generalmente cristalli) di dar luogo al fenomeno della doppia rifrazione, o birifrazione, che consiste nello sdoppiamento di un raggio incidente in due raggi rifratti, i quali hanno la stessa velocità di propagazione e risultano polarizzati linearmente in due piani tra di loro perpendicolari [13].

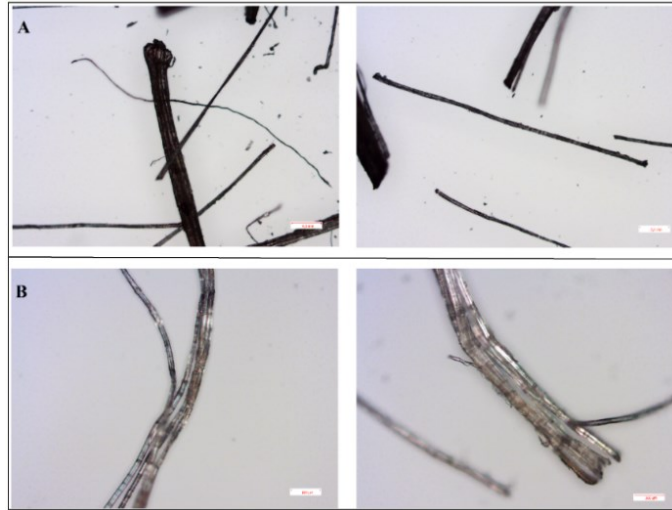
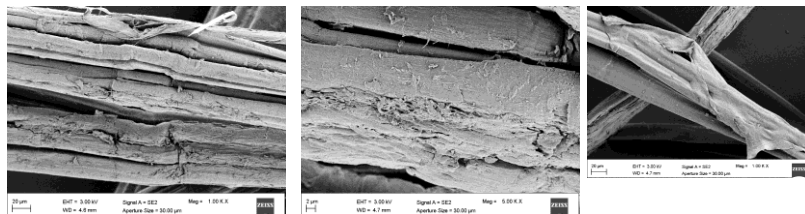


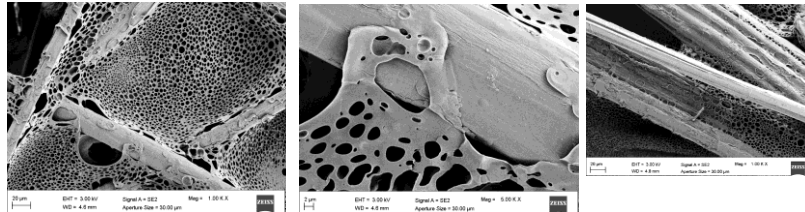
Figura 26- Analisi al microscopio ottico delle fibre grafted

Le immagini al FESEM hanno permesso di osservare le fibre di lino ad alti ingrandimenti, evidenziando anche le modifiche non analizzabili con il MO. Lo studio FESEM viene riportato per tutto il processo di ottimizzazione del quantitativo di polimero rispetto al solvente. Le immagini hanno permesso di mettere in luce che le fibre *coated* (figura 27), risultano essere rivestite dal film di PLA, il quale circonda le fibre e riempie anche gli spazi fra esse. Il PLA è ritrovabile in maniera quasi abbondante nel processo di *coating* al 5% p/v, mentre risulta quasi inesistente nello stesso processo fatto all'1% p/v. Nel processo di *coating* al 2%, invece, si riscontra la quantità ottimale di PLA sia come rivestimento delle fibre, sia come riempimento dello spazio fra esse. L'analisi al FESEM, combinata con gli altri studi, ha permesso di selezionare il 2% p/v come rapporto ottimale per il trattamento delle fibre di lino considerando anche l'applicazione delle stesse per lo sviluppo di materiali compositi a base di PLA che verranno processati con la macchina ad iniezione.

PLA-COATED FLAX FIBERS (1 W/V PLA SOLUTION)



PLA-COATED FLAX FIBERS (2 W/V PLA SOLUTION)



PLA-COATED FLAX FIBERS (5 W/V PLA SOLUTION)

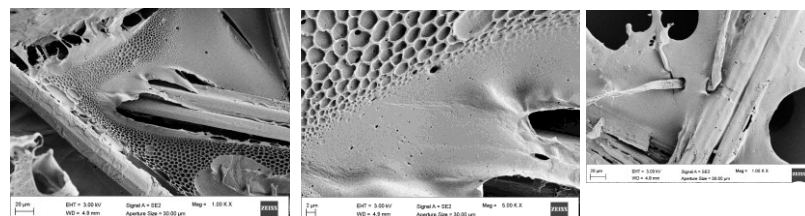
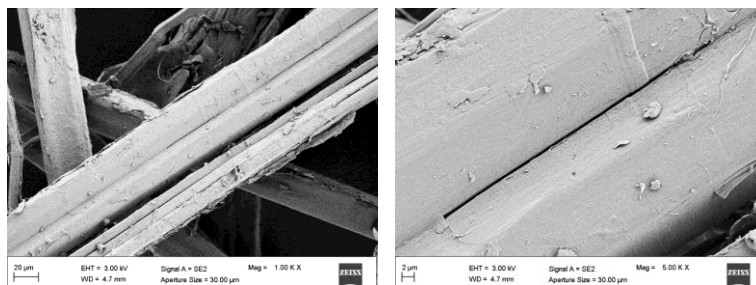


Figura 27- Analisi morfologica al SEM delle fibre coated

Riguardo le fibre *grafted*, le quali appaiono comunque di aspetto diverso in confronto a quelle non trattate, si può concludere che è avvenuta una modifica a livello chimico e strutturale delle fibre stesse, dovuta alla polimerizzazione del monomero *L*-lattide a PLA (figura 28).

UNTREATED_FLAX FIBERS



PLA-GRAFTED FLAX FIBERS

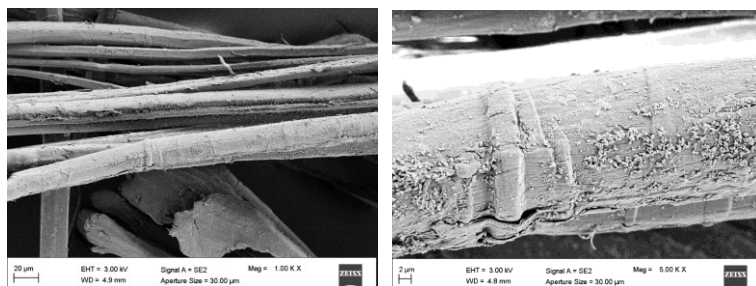


Figura 28- Analisi morfologia al SEM delle fibre tali quali e delle fibre grafted

3.3 Analisi FT-IR delle fibre di lino

La figura 29 riporta gli spettri del PLA e delle fibre tal quali, confrontati con quelli del *grafted* e del *coated*. L'andamento spettrale del PLA e delle fibre è simile, ma le bande caratteristiche del polimero si evidenziano a 3299 cm^{-1} (OH), 1750 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1454 cm^{-1} (CH_3) e 1083 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), mentre le bande caratteristiche delle fibre cadono a 3336 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} (COO^-), 1024 cm^{-1} e 633 cm^{-1} ($\text{C}-\text{H}$). Le bande del polimero risultano ben visibili nel campione del *coated*, soprattutto la banda del carbonile ($\text{C}=\text{O}$) e la banda del gruppo metilico (CH_3); il campione *grafted*, invece, presenta la zona dei carbonili sdoppiata, indicando la presenza di entrambi i componenti (PLA e fibre) nel composto finale. Questo suggerisce un'interazione chimica tra i due componenti durante il processo di *grafting*.

Complessivamente, i risultati spettrali indicano che nel campione *coated* il PLA si trova principalmente sulla superficie delle fibre, senza interazioni chimiche significative, mentre nel campione *grafted* avviene un'interazione chimica tra PLA e fibre, producendo un composto con proprietà spettrali simili a quelle delle fibre stesse.

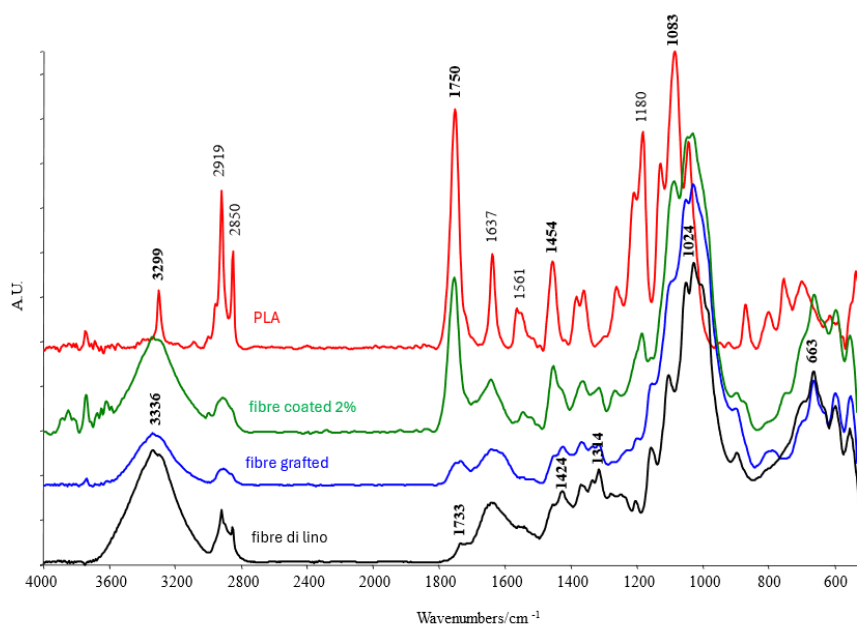


Figura 29- FT-IR fibre tal quali, fibre trattate e PLA

Nella figura 30 gli spettri del PLA e delle fibre vengono confrontati con lo spettro del *grafted* ottenuto dalla reazione in toluene non anidro, con lo scopo di verificare se la presenza di acqua durante la reazione avesse un impatto sulla formazione del *grafted*. Tuttavia, il campione del *grafted* non ha mostrato differenze significative rispetto quello riportato in figura 29, ottenuto in condizioni anidre.

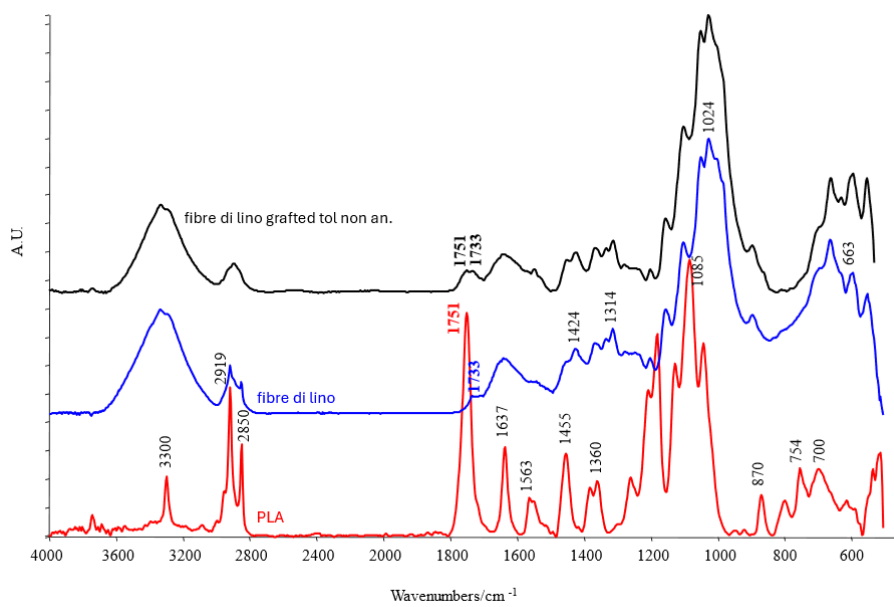


Figura 31- FT-IR fibre tal quali, fibre grafted con toluene non anidro e PLA

Infine, la figura 31 riporta un confronto tra lo spettro delle fibre originali e quello delle fibre ottenute tramite *grafting* in presenza di un catalizzatore. Nonostante ci siano somiglianze tra gli spettri dei due campioni, la banda riferita al carbonile del PLA, a 1731 cm^{-1} , è più evidente nel *grafted* ottenuto in presenza di catalizzatore rispetto alle fibre originali. D'altra parte, le bande dei legami C-O tra 900 e 1100 cm^{-1} sono sovrapponibili a quelle delle fibre originali. Ciò suggerisce che il *grafting* in presenza di catalizzatore induce il composto finale ad esporre in superficie il gruppo carbonilico del PLA che è comunque chimicamente legato alle fibre.

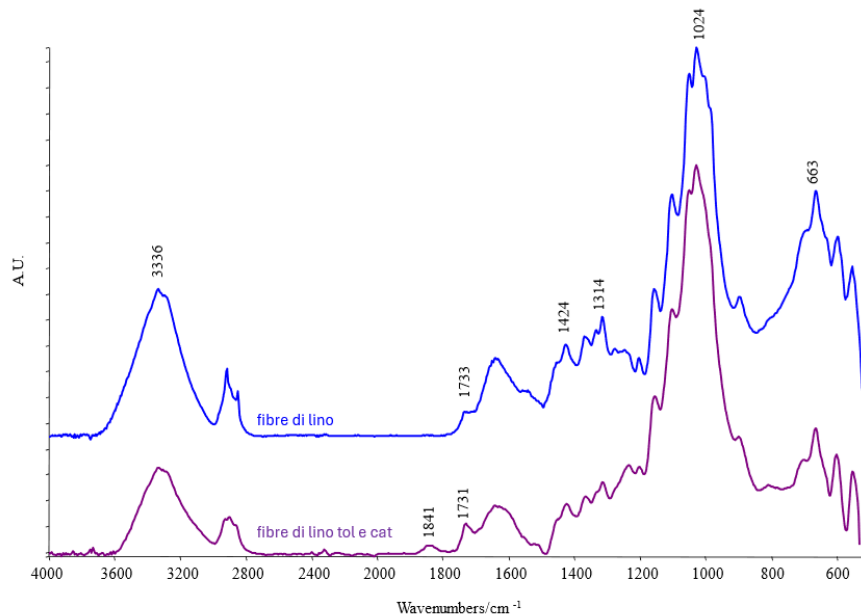


Figura 32- FT-IR fibre lino tal quali e solo con toluene e catalizzatore

3.4 Analisi delle simulazioni computazionali dell'interfaccia tra le fibre di lino e la matrice polimerica PLA_PBAT

Dopo aver caratterizzato i sistemi con le analisi sperimentali, abbiamo analizzato i risultati delle simulazioni atomistiche. L'approccio *in silico* ha evidenziato un elevato grado di interazione tra la componente polimerica e la fibra, in particolare, i differenti gruppi idrossilici delle fibre di lino, riconducibili ai monomeri di cellulosa ed emicellulosa lungo le due catene modellate, sono in grado di interagire direttamente con le catene polimeriche tramite legami Idrogeno che coinvolgono gli ossigeni dei gruppi esterei. Questo è già di per sé un dato interessante, poiché indica che la catena polimerica stessa è coinvolta nelle interazioni durante il processo di *coating*. Inoltre, anche gli ossigeni carbonilici delle catene di PLA sono coinvolti in questo tipo di interazione, rendendo quindi l'interfaccia polimero-fibra estremamente stabile. Anche se i gruppi metilici delle catene polimeriche possono impedire stericamente una interazione tra dipoli di due monomeri appaiati, la relativa flessibilità riscontrata delle componenti permette comunque un accomodamento dei gruppi chimici dei monomeri adiacenti, senza costrizioni dei

legami in termini di distanza ed angoli. Ne consegue la formazione di un legame idrogeno ogni due monomeri all'interfaccia, e tale dato è attribuibile ad un ottimale processo di *coating*, come evidenziato dalle caratterizzazioni sperimentali sopra riportate.

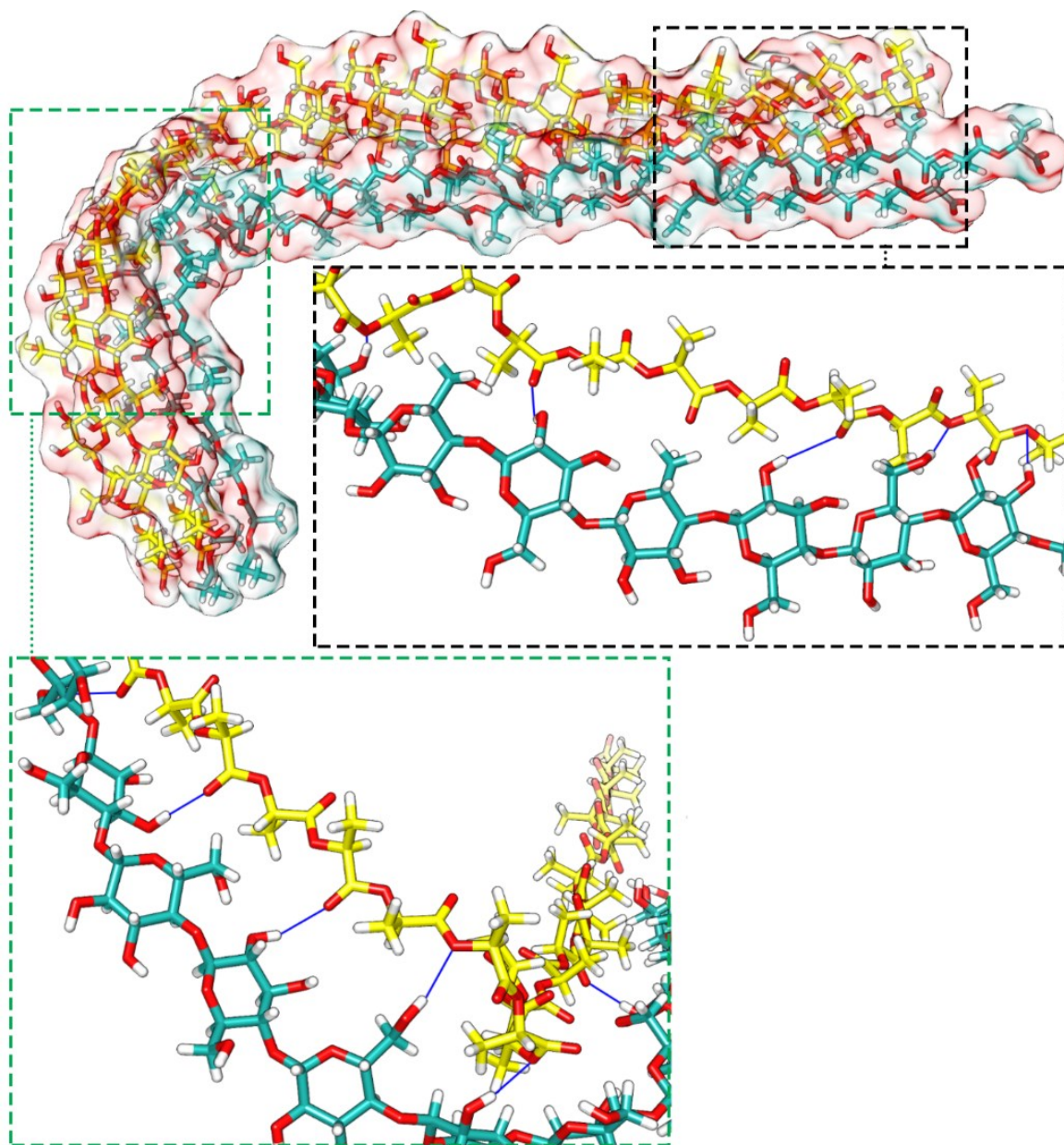


Figura 32- Struttura molecolare del complesso polimero-fibra. Gli atomi di O e H sono riportati di rosso e bianco rispettivamente, mentre gli atomi di C delle catene polimeriche sono evidenziati il giallo e quelli delle catene delle fibre sono evidenziati in verde. Le linee blu evidenziano invece i legami idrogeno tra i gruppi polari delle differenti catene.

Capitolo 4

Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di tesi ha previsto la modifica delle fibre lignocellulosiche di lino, tramite il trattamento di *coating* e *grafting*. Le fibre trattate sono state caratterizzate termicamente, morfologicamente e chimicamente.

Gli studi hanno permesso di evidenziare che il trattamento di *coating* rappresenta un rivestimento della fibra lignocellulosica con l'acido polilattico (PLA). Il trattamento chimico di *grafting* permette di modificare la chimica superficiale delle fibre lignocellulosiche inducendo la polimerizzazione del monomero in questo caso L-lattide a PLA.

Lo studio in *silico* delle fibre *coated* ha evidenziato la forte interazione tra la componente polimerica e la fibra, in particolare, i differenti gruppi idrossilici delle fibre di lino, riconducibili ai monomeri di cellulosa ed emicellulosa lungo le due catene modellate, sono in grado di interagire direttamente con le catene polimeriche tramite legami idrogeno che coinvolgono gli ossigeni dei gruppi esterei. Tale simulazione indica che la catena polimerica stessa è coinvolta nelle interazioni durante il processo di *coating*. Inoltre, anche gli ossigeni carbonilici delle catene di PLA sono coinvolti in questo tipo di interazione, rendendo quindi l'interfaccia polimero-fibra estremamente stabile. Una limitazione del miglioramento dell'interfaccia fibra matrice utilizzando il trattamento di *coating* potrebbe avere origine della presenza dei gruppi metilici delle catene polimeriche che possono impedire stericamente una interazione tra dipoli di due monomeri appaiati. Tale limitazione può essere ridotta grazie alla relativa flessibilità riscontrata delle componenti che permette comunque un accomodamento dei gruppi chimici dei monomeri adiacenti, senza costrizioni dei legami in termini di distanza ed angoli. Ne consegue la formazione di un legame idrogeno ogni due monomeri all'interfaccia, e tale dato è attribuibile ad un ottimale processo di *coating*, come evidenziato dalle caratterizzazioni sperimentali sopra riportate.

Tra i possibili sviluppi futuri ci sono lo sviluppo e caratterizzazione di compositi bio-based rinforzati con diverse percentuali di fibre di lino modificate con il trattamento di *coating* e *grafting*. Tale studio permetterà di confrontare la risposta meccanica dei diversi sistemi evidenziando l'efficacia del trattamento e il miglioramento dell'interfaccia fibra matrice rispetto alle fibre tal quali utilizzate per lo sviluppo delle diverse formulazioni polimeriche. Tra gli sviluppi futuri nell'ottica della sostenibilità ambientale rientra anche lo studio della disintegrazione in compost al fine di simulare il fine vita del materiale se inviato ad una compostiera. Lo sviluppo economico e sociale sta puntando sempre di più a centralizzare il ruolo dei materiali. L'utilizzo di materiali bio-based e biodegradabili cerca di ridurre l'inquinamento ambientale, dovuto ancora oggi allo smaltimento dei materiali polimerici tradizionali nelle discariche. Le politiche nazionali ed europee stanno infatti incentivando l'uso di materiali bio soprattutto per la realizzazione di prodotti usa e getta.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Realizzare il Green Deal europeo. Disponibile su: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_it#guidare-la-rivoluzione-industriale-verde
- [2] DI MARK ESPOSITO, Terence Tse; SOUFANI, Khaled. L'avanzata dell'economia circolare. *Harvard business review*, 2015.
- [3] Gusmerotti, N. M., Frey, M., & Iraldo, F. (2020). Management dell'economia circolare: Principi, drivers, modelli di business e misurazione. FrancoAngeli.
- [4] Das, Abinash, et al. "A comprehensive review on recent advances in preparation, physicochemical characterization, and bioengineering applications of biopolymers." *Polymer Bulletin* 80.7 (2023): 7247-7312.
- [5] (Manu, T., Ali Reza Nazmi, Bahareh Shahri, Nick Emerson, and Tim Huber. "Biocomposites: A review of materials and perception." *Materials Today Communications* 31 (2022): 103308
- [6] RAMACHANDRAN, ArunRamnath, et al. Modification of fibers and matrices in natural fiber reinforced polymer composites: A comprehensive review. *Macromolecular rapid communications*, 2022, 43.17: 2100862.

- [7] Khan, M.Z.; Srivastava, S.K.; Gupta, M. *Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. J. Reinf. Plast. Compos.* 2018, 37, 1435–1455
- [8] Danley, Robert L. “New heat flux DSC measurement technique.” *Thermochimica acta* 395, no. 1–2 (2002): 201–208.
- [9] ANALISI TERMOGRAVIMETRICA (TGA). Disponibile su: <https://biomateriali.files.wordpress.com/2012/12/tga.pdf>
- [10] Importanza e Caratteristiche peculiari del Microscopio Ottico (2024), Francesco Centorrino. Disponibile su: <https://www.microbiologiaitalia.it/microscopia/caratteristiche-microscopio-ottico/>
- [11] Microscopia elettronica a scansione (SEM), Disponibile su: <https://www.alfatest.it/tecniche/sem-microscopia-elettronica-scansione/>
- [12] Luzi Francesca, franco Dominici, Ilaria Armentano, Elena Fortunati, Nuria Burgos, Stefano Fiori, Alfonso Jiménez, José M. Kenny, and Luigi Torre. “Combined effect of cellulose nanocrystals, carvacrol and oligomeric lactic acid in PLA_PHB polymeric films.” *Carbohydrate polymers* 223 (2019): 115131.
- [13] Birifrangenza. Disponibile su: <https://www.treccani.it/enciclopedia/birifrangenza/>

