

P

L

PLA

Un grado che parla italiano

Un gruppo di ricerca dell'Università di Milano ha messo a punto un processo che permette di produrre PLA ad alte prestazioni. Una tecnologia che promette di aprire nuovi scenari per l'impiego del biopolimero

di Carlo Bernini

A

L'acido polilattico o PLA, un poliestere termoplastico ottenuto a partire dal mais, è stato tra le prime bioplastiche a entrare nel mercato e a essere commercializzato su vasta scala, in virtù di alcune proprietà fisiche e meccaniche che, almeno per alcune applicazioni, lo rendono uno dei migliori sostituti di termoplastici da fonte petrolchimica. Inizialmente utilizzato nel settore biomedicale, con la produzione di fili di sutura, il suo impiego si è gradualmente esteso ad altri comparti e attualmente la stragrande maggioranza dei consumi riguarda il settore packaging (circa il 70%), dove viene impiegato per confezionare pane, latte, succhi, acqua, profumi, detergenti, grassi e olii, per la realizzazione di imballaggi rigidi per l'elettronica, con la quota restante suddivisa tra tessile, sport e automotive. Accanto alle virtù, però, il PLA presenta

alcuni limiti che ne frenano le possibilità di impiego. Il primo è rappresentato dal prezzo, circa doppio rispetto a polimeri come PP, PE, PET, con i quali si trova a competere. A questo si aggiungono una serie di problematiche intrinseche al materiale, come la rigidità che, a differenza di quanto accade proprio con PP e PE, rende difficoltosa la produzione di film morbidi, la fragilità, che crea problemi nella filmatura e alla termoformatura, come rotture nel taglio, nel rifilo, e una bassa resistenza allo stato fuso (melt strength) che crea non poche difficoltà nella filmatura in bolla e nei processi di foaming. Inoltre, ha una bassa resistenza alle temperature: si deforma facilmente sopra i 60 °C e se lavorato intorno ai 160 °C tende a degradare rapidamente; ciò ne rende impossibile l'impiego con bevande calde, il trattamento con microonde, la stiratura dei tessuti. Un altro limite è legato alle scarse

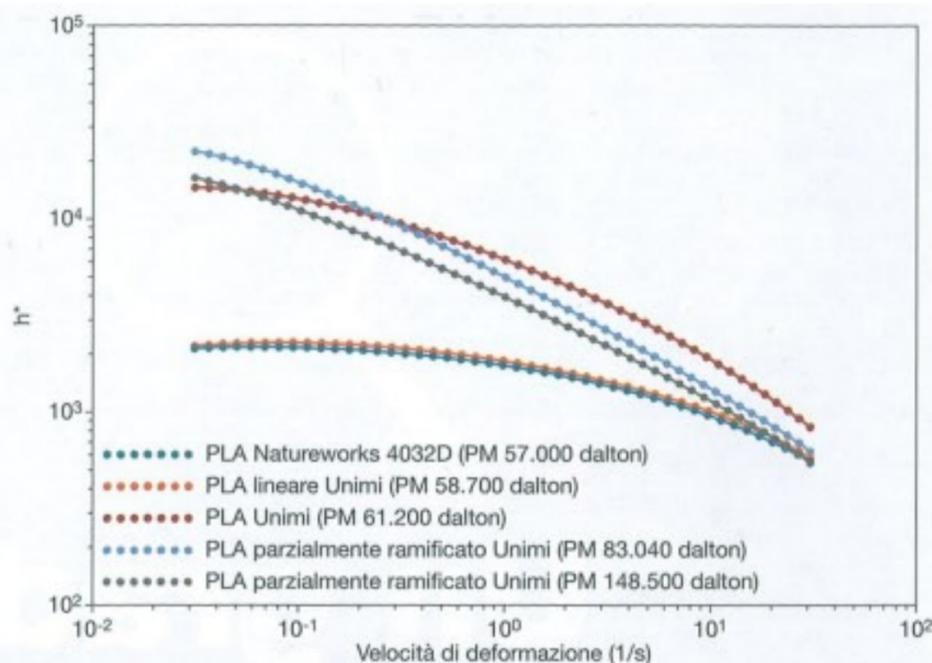
proprietà barriera verso i gas. Quindi, se usato come film per avvolgere alimenti, non impedisce il passaggio di ossigeno e umidità lasciando marcire il cibo più velocemente.

Una nuova famiglia di PLA

Non stupisce dunque che in tutto il mondo siano diversi gli studi che puntano a superare queste criticità, che rendono problematica la trasformazione del biopolimero e che finora hanno costituito un ostacolo per il suo utilizzo in nuove applicazioni. Una svolta in questa direzione può arrivare da un lavoro di ricerca condotto presso il Laboratorio di polimeri industriali dell'Università di Milano, dove il gruppo di ricerca guidato dal professor Giuseppe Di Silvestro ha messo a punto un processo per la produzione di PLA con proprietà e caratteristiche tali da rendere il biopolimero competitivo con le

BIOPLASTICHE: lo shale gas le mette in crisi

Secondo le stime dell'European Bioplastics, l'associazione dei produttori europei di bioplastiche, il mercato mondiale dei biopolimeri nel 2016 raggiungerà le 5,8 Mkt, segnando un incremento del 500% rispetto ai consumi del 2011, pari a 1,2 Mkt. Un boom straordinario, che confermerebbe l'ottimo trend di crescita di questi materiali addirittura oltre le più ottimistiche aspettative, ma che non deve far dimenticare come questo mercato resti ancora una porzione limitata di quello delle materie plastiche e come su tali rosei scenari incombono diversi fattori di insicurezza. A partire dalla competitività dei biomateriali, sia in termini di prestazioni sia di convenienza economica, che alcuni recenti sviluppi, come l'impiego dello shale gas come materia prima per la produzione di polimeri tradizionali, potrebbero minare a tutto vantaggio di questi ultimi. Il futuro dei biopolimeri si gioca dunque su due piani tra loro strettamente intrecciati: da un lato il miglioramento delle proprietà, dall'altro il contenimento dei costi di produzione, in quanto un aggravio dei prezzi finirebbe di fatto per rendere inutile ogni passo in avanti ottenuto sulle prestazioni. Un discorso che riguarda in linea generale tutti i materiali, ma che diventa ancora più vero per l'acido polilattico (PLA), tra le bioplastiche più promettenti, la cui domanda nel 2016 dovrebbe salire a circa 0,3 Mkt, costituendo da sola circa il 40% del totale del consumo di biopolimeri biodegradabili.



1 Viscosità di alcuni gradi di PLA. Si noti sia l'analogia delle curve relative al PLA lineare sintetizzato all'Università di Milano (unimi) e al PLA NatureWorks, sia l'elevata viscosità di altri gradi (ideali per la produzione di film) sviluppati dai ricercatori milanesi

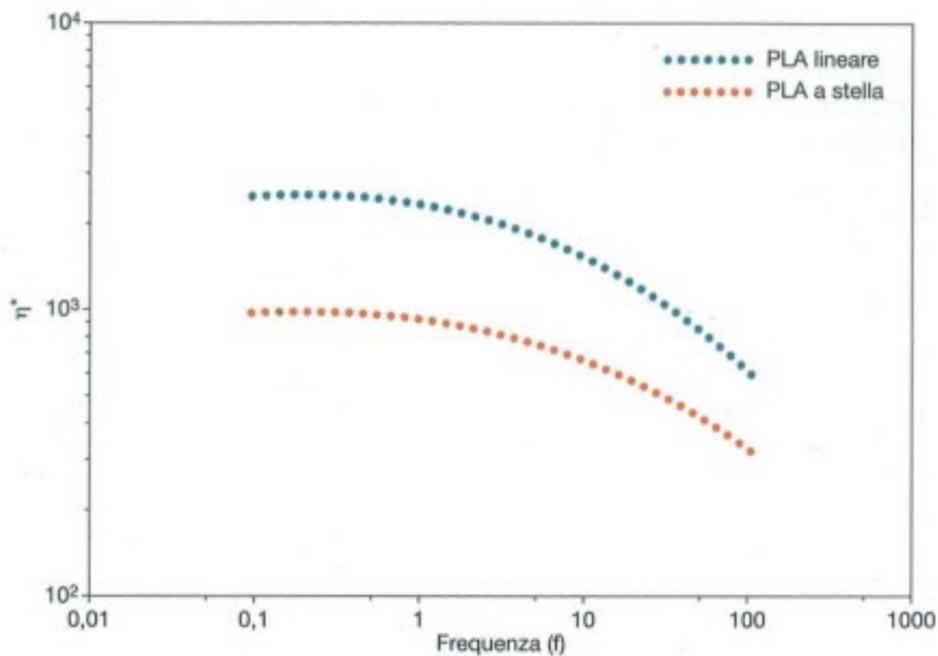
Confronto tra alcune proprietà del PLA NatureWorks e del PLA a stella del grafico 2 sintetizzato all'Università di Milano. A parità di Modulo di Young il PLA italiano è più flessibile

	Modulo di Young (MPa)	Resistenza a rottura (MPa)	Allungamento a rottura (%)	Maximum stress (MPa)	Allungamento a maximum stress (%)
NatureWorks 3001D	3.298	86,2	24,5	89,1	2,9
PLA lab	3.299	58,9	61,3	67,4	58,2

tradizionali commodity. Un lavoro nato nel 2006, inizialmente come una tesi di laurea, e proseguito negli anni successivi fino a portare nel 2011 al deposito della domanda italiana di brevetto. All'inizio di quest'anno il brevetto è stato esteso a livello mondiale, a testimonianza della riconosciuta rilevanza e dell'innovatività della soluzione sviluppata. La proprietà intellettuale del brevetto è dell'Università di Milano ed è gestita dalla sua struttura Unimit, l'ufficio preposto al trasferimento tecnologico.

«Viste le potenzialità e il forte interesse del mondo dell'industria verso il biopolimero, il lavoro, avviato come curiosità accademica, è stato approfondito in un'ottica di trasferimento industriale, contando sulla forte expertise nella sintesi di nuovi polimeri che la nostra unità può vantare – racconta Marco Orteni, uno dei ricercatori della squadra di Di Silvestro –. La ricerca è stata portata avanti con l'obiettivo di arrivare a sintetizzare polimeri a base di acido polilattico che ovviassero in tutto o in parte alle problematiche che i PLA oggi disponibili

sul mercato presentano, ma al tempo stesso puntando a ottenere risultati immediatamente e facilmente trasferibili alla produzione». Sette anni di attività, per un costo totale di circa 700.000 euro, dei quali 200.000 provenienti da un bando della Fondazione Cariplo di Milano (co-applicante del brevetto insieme all'Università) che il gruppo di ricerca si è aggiudicato per il biennio 2009-10, hanno portato i loro risultati: la sintesi di una nuova gamma di PLA con prestazioni superiori, che possono aprire al materiale la strada per nuove applicazioni a più alto valore aggiunto. «I nostri materiali presentano decisi miglioramenti rispetto ai loro omologhi industriali – spiega Orteni –. Hanno proprietà barriera superiori, una maggiore morbidezza, ma la loro caratteristica peculiare è che tali proprietà possono essere formulate e regolate in gradi diversi a seconda delle esigenze applicative. Soprattutto, possiedono tutti un'ottima stabilità termica: basti pensare che possono resistere, senza aggiunta di stabilizzanti, a temperature di 190 °C anche per 20 minuti senza subire significative



2 Confronto tra la viscosità di due diversi PLA sviluppati dai ricercatori dell'Università di Milano, uno lineare e uno a stella. La bassa viscosità del polimero a stella lo rende particolarmente adatto allo stampaggio a iniezione

degradazioni, performance inconcepibile per un PLA industriale».

Una sintesi innovativa

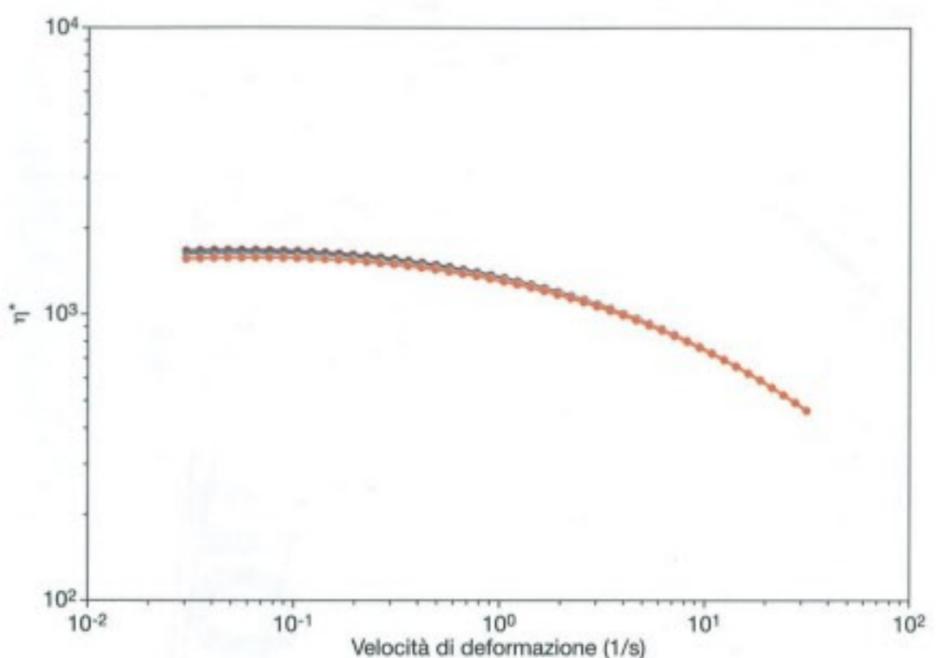
Per ottenere questi risultati i ricercatori sono intervenuti sulla struttura macromolecolare del polimero. Il processo di sintesi adottato è la polimerizzazione in massa da L-lattide, il dimero dell'acido lattico, il componente di partenza universalmente noto per la produzione degli acidi polilattici. In pratica, il lattide reagisce con se stesso e, mediante una fase di polimerizzazione catalitica per apertura dell'anello, porta alla formazione dell'acido polilattico. Procedimento analogo a quello dei grandi produttori di PLA, come analoghe sono le apparecchiature utilizzate: delle normali autoclavi per la sintesi dei polimeri, dove il processo avviene a una temperatura di 170-190 °C. I player industriali del settore partono dall'acido lattico per creare il lattide, che poi fanno polimerizzare ad acido polilattico. I ricercatori di Milano, invece, hanno saltato questo primo passaggio per concentrare gli studi sulla fase di polimerizzazione che costituisce l'oggetto dell'innovazione. La differenza sostanziale con le sintesi industriali consiste nella formulazione

della ricetta. Il processo messo a punto prevede, oltre all'impiego del catalizzatore, generalmente Sn(oct)₂, anch'esso di uso comune, l'aggiunta al lattide in fase di alimentazione di piccole quantità di altri comonomeri e, eventualmente, di nanoparticelle minerali commerciali, per dare al prodotto le proprietà desiderate. Più semplicemente, i diversi gradi di polimero – anche quelli che contengono nanocariche – si ottengono per sintesi e non attraverso compounding. «Insomma, tutto si gioca agendo sull'architettura macromolecolare del materiale per modificarne leggermente

le catene polimeriche in funzione delle caratteristiche che si vogliono conferire, senza aggiunta di additivi, come antiossidanti e stabilizzanti – spiega il ricercatore –. In tal modo si ottengono questi PLA innovativi, biodegradabili almeno al 98-99% dei componenti».

PLA per stampaggio

Decisamente migliorata risulta la processabilità del materiale. Se la lavorazione del PLA in estrusione viene comunemente effettuata, sebbene richieda piccoli accorgimenti, decisamente

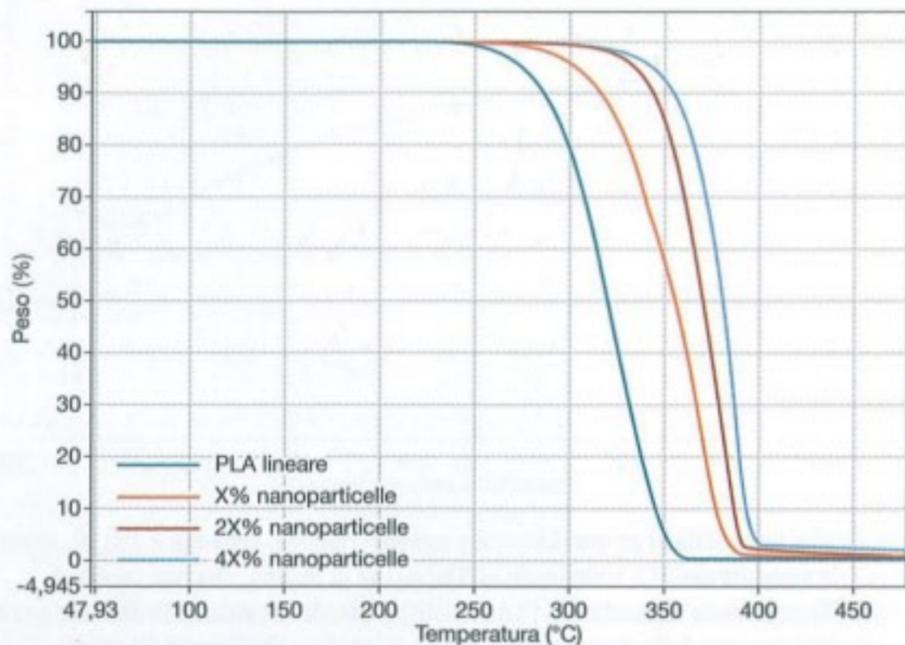


3 Analisi di stabilità al calore (frequency sweeps) ripetute, condotte a 190 °C, mostrano che la viscosità del PLA sintetizzato all'Università di Milano, che non contiene stabilizzanti, resta invariata. Un PLA industriale standard mostra una diminuzione di viscosità causata dalla degradazione; tempo di analisi complessivo 30 minuti

Permeabilità ai gas di alcuni film in PLA prodotti per casting. I numeri da 1 a 4 si riferiscono a diversi gradi di ramificazione e/o a differenti contenuti di nanoparticelle. Il PLA lineare unimi ha permeabilità minori rispetto all'industriale poiché più cristallino

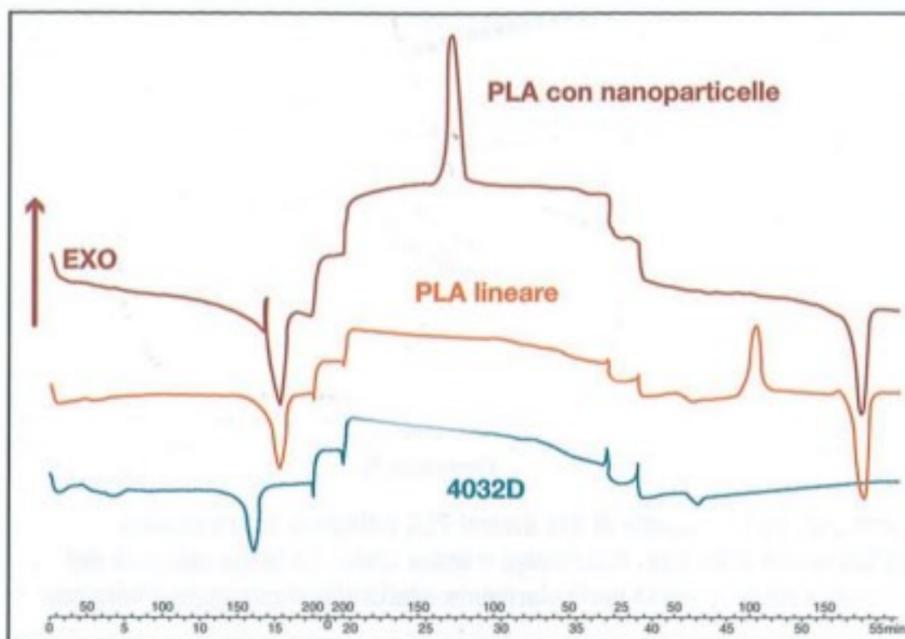
Campione	O ₂ TR (ccmicrom/m ² 24h bar)	H ₂ O TR (gmicrom/m ² 24h bar)	CO ₂ TR (ccmicrom/m ² 24h bar)
NatureWorks 4032D	188,27	9,48	236,66
PLA lineare unimi	114,34	3,50	208,52
PLA 1 unimi	69,77	1,83	151,49
PLA 2 unimi	89,55	1,97	136,03
PLA 3 unimi	64,16	2,06	187,46
PLA 4 unimi	47,93	2,19	110,09

Dati a 25 °C, espressi in cc(stp) x mil/100in2x day x atm per CO₂ e O₂ e in gm x mil/100in2 x day x atm per H₂O



4 Stabilità al calore (valutata attraverso analisi termogravimetrica o TGA) di alcuni gradi di PLA sintetizzati all'Università di Milano. Si osservi che la percentuale di nanocarica aggiunta al polimero (X%) aumenta la temperatura necessaria per degradare il campione

5 Analisi DSC mostrano che il PLA caricato con nanoparticelle sintetizzato all'Università di Milano ha buone capacità di cristallizzare



Programma di temperatura dello strumento DSC: 25-200 °C a 10°C/min; 200 °C per 2 min; 200-25 °C a 10°C/min; 25 °C per 2 min; 25-200 °C a 10°C/min



Chi è Giuseppe Di Silvestro

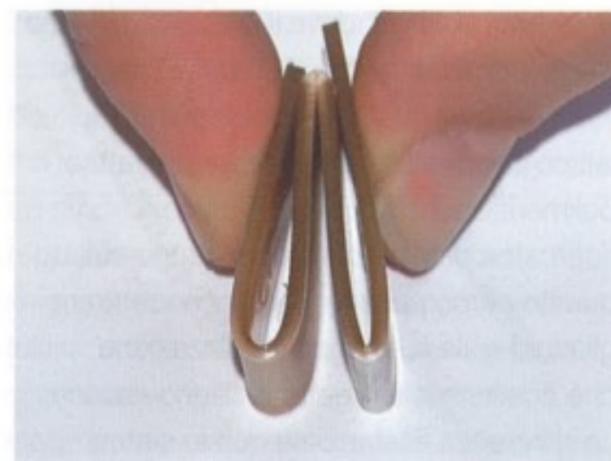
Attivo da oltre 40 anni nella sintesi e lo studio di materiali polimerici, il prof. Di Silvestro è docente di Chimica Industriale presso il Dipartimento di Chimica della Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Milano. Il suo gruppo di ricerca (di cui fanno parte i PhD Hermes Farina e Marco Ortenzi) negli ultimi 15 anni si è dedicato soprattutto allo studio e allo sviluppo di polimeri industriali, ed è autore di circa 15 brevetti internazionali, tra i quali quelli relativi al nylon Technylstar (R) Rhodia. Il team è specializzato nella caratterizzazione di polimeri, nella sintesi e in generale nello sviluppo di nuovi materiali e nuove applicazioni nel campo dei polimeri nei settori più disparati; queste attività vengono condotte in autonomia e in collaborazione con aziende del settore.

Stabilità al calore dei gradi di PLA riportati nella figura 4

Campione	T1% (190 °C)	T95% (190 °C)
PLA lineare	238	313
X% nanoparticelle	270	382
2X% nanoparticelle	313	390
4X% nanoparticelle	312	399

difficoltosa è la trasformazione mediante stampaggio a iniezione, a causa delle proprietà del materiale che poco si conciliano con le esigenze di questa tecnologia. Le principali difficoltà in questo caso sono legate all'alta viscosità del materiale, necessaria per assicurargli buone proprietà meccaniche, e alla bassa capacità di cristallizzazione, che a sua volta fa sì che il polimero fluisca male e raffreddi altrettanto male all'interno dello stampo. Inoltre, durante il ciclo termico, le alte temperature (dai 160 ai 190-200 °C) accoppiate allo stress meccanico tipico del processo di stampaggio inducono una certa degradazione del biopolimero, problema ulteriormente accentuato

dall'elevata ripresa di umidità propria del PLA che in tali condizioni tende a idrolizzare con conseguente rottura dei legami polimerici. «Proprio partendo da questo dato abbiamo sviluppato una famiglia di PLA espressamente formulati per lo stampaggio, riuscendo a limitare le reazioni che fanno degradare il materiale alle alte temperature – riprende Ortenzi –. In particolare, sono state migliorate la cristallizzabilità del biopolimero e la possibilità di modularne la viscosità in un range molto ampio, tanto da ottenere materiali con viscosità del fuso fino a 10 volte superiore o inferiore rispetto a quella del PLA



Il provino stampato a iniezione con PLA a stella è particolarmente flessibile

industriale, in modo da renderlo processabile con le diverse tecniche di stampaggio». A testimonianza, i ricercatori citano i risultati dei test effettuati presso il laboratorio dell'Università, per certificare le proprietà del materiale, e delle prove di stampaggio a iniezione condotte grazie al contributo di un'azienda, Turetti Master di Turate (Como), che ha messo a disposizione le attrezzature con le quali sono stati prodotti, senza alcun tipo di problema, provini con spessori fino a 3,2 mm. «Probabilmente, potremmo andare anche oltre, avendo a disposizione maggiori quantità di materiale e stampi con spessori maggiori – commenta Ortenzi –. Ma già con questi risultati crediamo di aver dato un importante impulso all'impiego del PLA in applicazioni finora precluse, come la produzione di contenitori, bidoni per la raccolta dei rifiuti, vasi, sottovasi e altri oggetti al momento di piccole dimensioni, in quanto non è stato ancora possibile condurre test su manufatti più grandi».

Dal laboratorio all'industria

Resta ora da compiere il grande salto: il passaggio dalla scala di laboratorio a quella industriale. Passaggio che i ricercatori non ritengono problematico sotto il profilo tecnico. Uno dei punti di forza dei nuovi materiali è che per la loro produzione possono essere utilizzate le normali attrezzature impiegate per la sintesi dei materiali polimerici, senza particolari modifiche agli impianti, e con gli stessi costi di produzione del PLA oggi commercializzato. Lo stesso per le tecnologie di trasformazione. «Il target del progetto infatti era di non avere alcun costo aggiuntivo per chi volesse trasferire il materiale a livello industriale, anche perché le applicazioni riguardano sempre prodotti con una vita utile relativamente breve per i quali un incremento di prezzo non avrebbe senso – prosegue Ortenzi –. Pertanto, tutto ciò che è stato sviluppato è realizzabile con macchine e componenti ampiamente disponibili sul mercato e da più fornitori». Qui, però, cominciano i problemi, che consistono sostanzialmente nella mancanza di un partner industriale che consenta di effettuare il grande passo. Nei loro laboratori i ricercatori possono sintetizzare fino a un massimo di un chilogrammo di PLA, una quantità insufficiente per valutare se il materiale prodotto su scala più vasta mantenga le stesse proprietà, ed eventualmente apportare delle modifiche, per consentire ai trasformatori di testarlo, in modo da ottimizzarlo in funzione di specifiche applicazioni. «Siamo all'impasse: da un lato riscontriamo un forte interesse da parte dei trasformatori, dall'altro siamo impossibilitati a produrlo nelle quantità necessarie per sottoporlo alla loro valutazione – conclude Ortenzi –. Un problema dovuto al fatto che in Italia, a fronte di diversi utilizzatori che trasformano PLA fornito dai grandi produttori internazionali, mancano aziende con un know-how sulla sintesi del biopolimero. Per superare l'impasse abbiamo, pur riluttanti, cominciato a guardare oltre confine, dove vediamo un terreno più fertile per il proseguimento del progetto». Una conclusione che lascia con l'amaro in bocca: sarebbe un vero peccato che dei frutti di un lavoro nato e sviluppato in Italia, con risorse intellettuali ed economiche italiane, vadano a beneficiare industrie di altri Paesi. ■