

UNIVERSITY OF SALERNO



DEPARTMENT OF INDUSTRIAL ENGINEERING

Ph.D. Course in Industrial Engineering

Curriculum in Chemical Engineering - XXX Cycle

**PLA-based bionanocomposites with modulated degradation rate:
preparation and processing by microinjection molding**

ABSTRACT

Supervisor

Prof. Roberto Pantani

Ph.D. student

Valentina Iozzino

Scientific Referee

Prof. Vincent Verney

Ph.D. Course Coordinator

Prof. Ernesto Reverchon

PLA-based bionanocomposites with modulated degradation rate: preparation and processing by microinjection molding

Abstract

Biodegradable polymers can be decomposed by microorganisms with almost no impact on the environment, and are a promising alternative to conventional polymers for some specific applications.

Among the biodegradable polymers, PLA is one of the most attractive due to its good processability, biocompatibility, interesting physical properties and the possibility of being obtained from renewable sources. Hydrolysis is the major depolymerization mechanism and the rate-controlling step of PLA biodegradation in compost.

The characteristic of being degradable is not *per se* an advantage: the propensity to degrade in the presence of water significantly limits specific industrial applications, particularly for durable products with long-term performance such as in the automotive, electronic, and agricultural industries, as well as in medical applications.

In general, being able to control the degradation rate would be a real advantage: a product should preserve its characteristics during processing and for a time comparable to its application, but should be nevertheless fully biodegradable at longer times. The degradation rate of PLA can be modified using several techniques, such as blending, copolymerization and surface modification. However, these change the physical properties of the material. The use of additives that can change the rate of hydrolysis preserves the nature of PLA. This field of research is just starting and is extremely promising.

Any factor affecting the rate of hydrolysis could either accelerate or retard the whole biodegradation process. It is quite well known that the kinetics of hydrolysis strongly depend on the pH of the hydrolyzing medium.

The idea explored during this study is the use of additives able to control the pH of water when it diffuses inside the polymer. For instance, some acids (e.g. succinic acid, also used as a food additive) are bio- and eco-friendly additives which are able to play this role.

However, in order to control the release of these molecules and their dispersion inside the polymer, intercalation in biocompatible nanofillers like LDH has been considered.

The aim of this work has been to obtain bionanocomposites with a degradation rate which can be modulated in time, so that it can be possible to decide *a priori* the time after which the material will disappear in a given environment. At the same time, the material should preserve its properties during processing.

Several mixtures of PLA (4032D, 4060D) and LDH of cation composition Mg_2Al organo-modified with organic acids (succinic, fumaric and ascorbic acid) have been obtained by extrusion. From the extruded materials there were obtained films by compression molding; these films were then subjected to hydrolysis tests. The experimental results show that for samples loaded with LDH-organic acid (in particular LDH-succinic acid), there is an increase in the time needed for degradation, and a decrease in this time for samples loaded with organic acid alone.

From the selected material (PLA + LDH-succinic acid) and from pure PLA, biphasic samples (half amorphous and the other half crystalline) have been obtained by micro-injection molding. Also in this case, the experimental results show an increase for the loaded samples in the time needed for degradation compared to pure PLA both for the crystal phase and for the amorphous one, and in particular the presence of a degradation profile within the same sample is observed.

Abstract

I polimeri biodegradabili possono essere decomposti da microrganismi senza alcun impatto sull'ambiente e rappresentano un'alternativa promettente ai polimeri convenzionali per alcune applicazioni specifiche. Tra i polimeri biodegradabili, il PLA è uno dei più interessanti grazie alla buona processabilità, alla biocompatibilità, alle proprietà fisiche interessanti e alla possibilità di essere ottenuto da fonti rinnovabili. L'idrolisi è il principale meccanismo di depolimerizzazione e la fase di controllo della velocità della biodegradazione del PLA nel compost.

La caratteristica di essere degradabile non è di per sé un vantaggio: la propensione a degradare in presenza di acqua limita significativamente specifiche applicazioni industriali, in particolare per prodotti durevoli con prestazioni a lungo termine come nel settore automobilistico, elettronico e agricolo, nonché come nelle applicazioni mediche.

In generale, essere in grado di controllare la velocità di degradazione sarebbe un significativo vantaggio: un prodotto polimerico dovrebbe conservare le sue caratteristiche durante la lavorazione e per un tempo paragonabile alla sua applicazione, ma dovrebbe essere comunque completamente biodegradabile a tempi più lunghi. La velocità di degradazione del PLA può essere modificata utilizzando diverse tecniche, come miscelazione, copolimerizzazione e modifiche della superficie. Tuttavia, queste tecniche cambiano le proprietà fisiche del materiale. Sarebbe auspicabile dunque l'uso di additivi che possono modificare la velocità di idrolisi preservando la natura del PLA. Questo è campo di ricerca del tutto nuovo ed è estremamente promettente.

Qualsiasi fattore che influenza la velocità di idrolisi potrebbe accelerare o ritardare l'intero processo di biodegradazione. È abbastanza noto che la cinetica dell'idrolisi dipende fortemente dal pH del mezzo idrolizzante. L'idea esplorata durante questo studio è l'uso di additivi in grado di controllare il pH dell'acqua quando si diffonde all'interno del polimero. Alcuni acidi ad esempio (come l'acido succinico, usato anche come additivo alimentare) sono additivi bio- ed eco-compatibili che sono in grado di svolgere questo ruolo. Al fine di controllare il rilascio di queste molecole e la loro dispersione all'interno del polimero, è stata considerata l'intercalazione in nanofiller biocompatibili come LDH.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di ottenere bionanocompositi con una velocità di degradazione che può essere modulata nel tempo, in modo che sia possibile decidere a priori il tempo dopo il quale il materiale comincerà a scomparire in un dato ambiente. Allo stesso tempo, il materiale dovrebbe conservare le sue proprietà durante la fase di processo.

Diverse miscele di PLA (4032D, 4060D) e LDH, dalla composizione cationica Mg₂Al organo-modificato con acidi organici (succinico, fumarico e acido ascorbico), sono state ottenute per estrusione. Dai materiali estrusi sono stati ottenuti film per stampaggio a compressione; questi film sono stati quindi sottoposti a test di idrolisi. I risultati sperimentali mostrano che per i campioni caricati con acido LDH-organico (in particolare l'acido LDH-succinico), c'è un aumento del tempo necessario per la degradazione e una diminuzione in questo tempo per i campioni caricati con acido organico da solo.

Dal materiale selezionato (PLA + LDH-acido succinico) e dal PLA puro, i campioni bifasici (metà amorfo e l'altro mezzo cristallino) sono stati ottenuti mediante stampaggio a micro-iniezione. Anche in questo caso, i risultati sperimentali mostrano un aumento del tempo di degradazione per i campioni caricati rispetto al PLA puro sia per la fase cristallina che per quella amorfa, ed in particolare si osserva la presenza di un profilo di degradazione all'interno dello stesso campione.