

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA



**TESI DI LAUREA
IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI**

**OTTIMIZZAZIONE FORMULATIVA E DI PROCESSO
NELLA PRODUZIONE DI NANOCOMPOSITI
POLIMERICI A BASE POLIOLEFINICA**

RELATORE: PROF. ING. MICHELE MODESTI

CORRELATORE: DOTT.ING. STEFANO BESCO

LAUREANDO: AGNOLETTO MATTIA

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

A tutte le persone incontrate finora

RIASSUNTO

La produzione di miscele polimeriche nanocomposite è stata pensata per lo sviluppo di film con bassa permeabilità al vapore e miglioramento delle caratteristiche meccaniche rispetto ai tradizionali film in polietilene. Un'applicazione di questi film è l'utilizzo come isolanti rispetto al mazzetto del pavimento, con la funzione di far traspirare la minor quantità possibile di umidità.

Più l'argilla organo modificata nanostrutturata viene dispersa in modo coerente all'interno della base polimerica, minore sarà la quantità di acqua traspirata e dunque migliore è la funzione svolta dal film. Al pari un'ottimizzazione della dispersione è in grado di fornire il massimo miglioramento delle caratteristiche meccaniche (resistenza a trazione e lacerazione) al minimo di quantità di additivo utilizzato.

Proprio per ottenere un'ottimale esfoliazione ed intercalazione dell'argilla ed una idonea intercalazione con la base polimerica, lo studio, prosecuzione di precedenti valutazioni già effettuate su sistemi simili [Melega, Caratterizzazione fisico-meccanica di nanocompositi a base LDPE e biopolimeri preparati via melt-blending], è stato focalizzato sulla ottimizzazione di dispersione della carica nella produzione di miscele concentrate in additivo (masterbatch). La loro formulazione è stata effettuata attraverso tecniche differenti (dosaggio DRY BLEND e LATERALE della carica) mediante melt-blending o miscelazione allo stato fuso. Successivamente, a partire da tali prodotti ci si è focalizzati sull'effetto delle tecniche di diluizione verificando la dispersione migliore della carica al variare degli strumenti utilizzati (estrusore BIVITE e MONOVITE) e delle variabili formulative di processo (velocità di giro vite 50 o 100 RPM e percentuale di carica utilizzata 2,5 o 5%).

Allo stesso tempo si sono esaminati vari tipi di blend polimerici (a base LDPE), studiando il variare delle loro caratteristiche meccaniche in modo da ottenere una base idonea su cui disperdere l'argilla nanostrutturata. Aggiungendo minime quantità di HDPE e mLLDPE all'LDPE di base si è cercato di acquisire una miscela con proprietà meccaniche superiori rispetto a quelle corrispondenti all'LDPE singolo.

I punti fondamentali dello studio riguardano quindi due piani differenti ma complementari:
1) ricerca del blend idoneo, cioè scelta della miscela avente proprietà meccaniche ottimali.

2) ricerca del master migliore per un'ottimale pre-distribuzione della carica che in seguito andrà diluito con la base polimerica selezionata nel punto 1.

Le basi polimeriche analizzate non comprendono perciò solo polimeri puri come LDPE, ma anche blend polimerici come HDPE-LDPE e LDPE-mLLDPE, in modo da valutare se sussiste il verificarsi o meno di un miglioramento delle proprietà meccaniche sia della miscela in riferimento all'LDPE puro che del nanocomposito a base un blend polimerico in riferimento alla diluizione con base polietilene a media densità (LDPE).

Oltre alle proprietà meccaniche delle varie miscele selezionate, per completezza sono state svolte le analisi termiche su ogni tipo di base analizzata.

Dopo uno screening su miscele a composizione quantitativamente e qualitativamente variabile si è ritenuto opportuno considerare come riferimento una miscela contenente il 20% di mLLDPE, cioè polietilene metallocenico a bassa densità. Essa infatti mostra non solo un modulo elastico a trazione opportuno ma anche una resistenza alla trazione non comune soprattutto se paragonata ai campioni di LDPE puro o ai blend di LDPE-HDPE.

Per la produzione dei master si è optato per la dispersione dell'argilla in polietilene maleicato, in modo da migliorare l'interazione carica-polimero. Come accennato i metodi di miscelazione sono due: 1) DRY BLEND 2) DOSAGGIO LATERALE.

Se nel primo caso le due componenti sono prima pre-miscelate a secco e poste nel medesimo dosatore, con successiva immissione nell'estrusore, nel secondo caso sono stati utilizzati due dosatori differenti, (uno per la carica in polvere e l'altro per il compatibilizzante) in modo che la miscelazione additivo polimero avvenga direttamente allo stato fuso all'interno dell'estrusore..

Per questo motivo è stato innanzitutto necessario ricavare le rette di taratura di ogni elemento che compone il master per arrivare ad un prodotto al 25% di carica come stabilito precedentemente anche per il caso da DRY BLEND.

La dispersione dell'additivo è stata analizzata con l'utilizzo non solo dell'analisi morfologica attraverso i raggi X, ma anche con l'analisi al SEM grazie alle microanalisi dei materiali che compongono le miscele e alle foto al microscopio dei composti stessi (nell'ordine dei micrometri).

I risultati delle analisi sembrano privilegiare un master prodotto con tecnica DRY BLEND, con la quale gli aggregati residui di carica hanno mediamente una dimensione minore

rispetto al caso di dosaggio laterale della carica oltre a presentare intercalazione con la base polimerica.

Allo stesso tempo si sono stabilite le migliori condizioni di diluizione ottenute con i diversi tipi di master.

Per fare ciò sono state valutate non solo le loro proprietà meccaniche, ma anche le proprietà reologiche (MFI e reometro a capillare), oltre alla dispersione della carica che compone le diluizioni al 2,5%.

Soprattutto dai valori riprodotti dei moduli elastici e degli allungamenti e sollecitazioni a rottura si è stabilito quali tra i due estrusori comportava una miglior dispersione della carica, e quale tra le velocità operative sono le più indicate. La scelta di utilizzare l'estrusore BIVITE con velocità di giro vite pari a 100 RPM sembra la più conveniente.

Infine svolge un ruolo importante nella trattazione lo studio delle caratteristiche meccaniche delle diluizioni formulate con master prodotto industrialmente con tecnica DRY-BLEND. Non sempre le medesime proprietà si mantengono costanti dopo lo scale-up del processo, infatti, la variazione dei rapporti dimensionali del processo può causare una miscelazione non opportuna e quindi un peggioramento del modulo e dell'allungamento a trazione, fenomeno osservato dopo le varie prove effettuate con diluizioni a base LDPE prodotte al 2,5% di carica.

In seguito i migliori risultati dello screening di laboratorio sono stati trasferiti su scala industriale sia per la produzione del master che per la formazione di film. L'analisi svolta fino ad ora deve essere vista infatti come uno studio necessario per l'elaborazione di un prodotto su scala industriale che presenti buone proprietà già al primo avviamento, evitando in questo modo spreco di tempo e di risorse.



Sommario

INTRODUZIONE

CAPITOLO 1: IL POLIETILENE E LA FORMAZIONE DI NANOCOMPOSITI

1.1: Il polietilene.....	1
1.2: Proprietà di nanocompositi.....	5
1.3: Tecniche di preparazione ed effetti dei nanocompositi.....	8
1.3.1: Polimerizzazione in siti.....	8
1.3.2: Polimerizzazione in soluzione.....	9
1.3.3: Tecnica del sol-gel.....	11
1.3.4: Intercalazione del fuso.....	11
1.4: Effetti della nanocarica.....	13
1.4.1: Modulo di Young.....	13
1.4.2: Carico a rottura e allungamento a rottura.....	14
1.4.2: Effetto barriera.....	15
1.5: La montmorillonite.....	17
1.5.1: Struttura della montmorillonite.....	17
1.5.2: Le nanocariche utilizzate.....	19
1.5.3: La compatibilizzazione della matrice polimerica	20

CAPITOLO 2: L'ESTRUSIONE E LA CARATTERIZZAZIONE

2.1: L'estrusione.....	23
2.2: Strumenti di analisi e caratterizzazione.....	28
2.2.1: Caratterizzazione meccanica.....	28
2.2.1.1: Prove a trazione.....	31
2.2.1.2: Stampaggio a compressione.....	32
2.2.1.3: Analisi dinamico-meccanica DMA.....	33
2.2.2: Caratterizzazione reologica.....	35
2.2.2.1: Dipendenza della viscosità dal peso molecolare...37	
2.2.2.2: Dipendenza della viscosità dalla temperatura e dalla pressione.....	37
2.2.2.3: Reometro.....	38
2.2.2.4: Melt flow index.....	39

2.2.3: Caratterizzazione morfologica e strutturale.....	40
2.2.3.1: Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	40
2.2.3.2: Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	43
2.2.3.3: Diffrazione di raggi X (WAXD).....	44
2.2.4: Caratterizzazione termica.....	45
2.2.4.1: Calorimetria differenziale a scansione (DSC).....	45
2.2.4.2: Analisi termogravimetrica (TGA).....	47
CAPITOLO 3: L'ESTRUSIONE IN BOLLA: FILM BLOWING	
3.1: Introduzione.....	49
3.2: Descrizione del processo.....	50
3.3: Equazioni governanti il processo film blowing.....	54
3.4: Il comportamento reologico e l'influenza degli stress.....	56
3.5: La morfologia del film.....	57
3.6: Le proprietà meccaniche e ottiche.....	58
3.7: Il materiale usato nel film blowing.....	59
3.8: Applicazioni.....	60
CAPITOLO 4: SVILUPPO DELLE TECNICHE DI MISCELAZIONE DELLA CARICA.....	61
CAPITOLO 5: PRODUZIONE DI MASTERBATCH	
5.1: Formazione master dry-blend da estrusore bivate (caso laboratorio)..	75
5.2: Formazione master dry-blend da estrusore bivate (caso industriale)..	76
5.3: Formazione di master da dosaggio laterale.....	77
5.3.1: Taratura.....	77
5.3.2: Prove di umidità.....	83
5.3.3: Prove di formulazione del master.....	84
5.3.4: Relazione Pressione-% Carica.....	92
CAPITOLO 6: VALUTAZIONE DELLE MODALITA' DI DILUIZIONE DEL MASTERBATCH.	
6.1: Caso monovite (master utilizzato: lab.dry blend).....	97
6.2: Caso bivate (master utilizzato: lab.dry blend).....	99
6.3: Caso monovite (master utilizzato: ind.dry blend).....	103
6.4: Caso bivate (master utilizzato: ind.dry blend).....	105
6.5: Caso bivate (master utilizzato: lab.laterale).....	106

6.6: Determinazione della densità dell'argilla.....	110
CAPITOLO 7: PROPRIETA' MECCANICHE DELLE MISCELE POLIMERICHE E DEI NANOCOMPOSITI	
7.1: Proprietà di polimeri puri e di blend polimerici.....	115
7.2: Proprietà nanocompositi.....	126
7.2.1: Diluizioni da master prodotto in laboratorio con tecnica dry blend.....	126
7.2.2: Diluizioni da master prodotto in laboratorio con dosaggio laterale.....	133
7.2.3: Diluizioni da master industriale prodotto con tecnica dry-blend.....	144
7.3: Analisi riassuntiva.....	150
CAPITOLO 8: PROPRIETA' TERMICHE	
8.1: Analisi TGA di miscele polimeriche e nanocomposite.....	155
8.2: Analisi DSC di miscele polimeriche e nanocomposite	159
8.3: Analisi DMA di miscele polimeriche e nanocomposite.....	171
CAPITOLO 9: PROPRIETA' REOLOGICHE	
9.1: Misure mediante reometro a capillare.....	177
9.2: Misure mediante melt flow index tester.....	188
CAPITOLO 10: MORFOLOGIA DI NANOCOMPOSITI	
10.1: Analisi raggi X diluizioni e master dry-blend.....	201
10.2: Analsi raggi X blend Cloisite 20A-LDPE.....	203
10.3: Analisi raggi X diluizioni e master industriale.....	205
10.4: Analisi raggi X diluizioni e master laboratorio da dosaggio laterale.....	208
10.5: Analisi dei master e delle diluizioni al microscopio elettronico (SEM).....	213
10.6: Analisi al microscopio elettronico a trasmissione (TEM).....	220
CAPITOLO 11: PROPRIETA' FILM POLIMERICI PURI E NANOCARICATI.....	225
CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	
BIBLIOGRAFIA	
RINGRAZIAMENTI	

INTRODUZIONE

L'ottimizzazione della dispersione della carica argillosa è la caratteristica preponderante nella formazione di film nanocompositi a base polimerica con bassa permeabilità. Per aumentare l'interazione tra polimero e argilla si sono prodotte inizialmente miscele con elevate quantità di carica sommata a polietilene graffato contenente anidride maleica (Bynel 41E170) le quali successivamente sono state diluite con polimero puro in un secondo passaggio all'estrusore. In questo modo anche con l'LDPE, cioè un polimero apolare, si ha interazione tra i gruppi inorganici della carica e i gruppi che caratterizzano il polimero aumentando la possibilità di intercalazione ed esfoliazione del filler, e quindi la dispersione, con qualsiasi condizione di processo. Ciò determina un aumento delle proprietà meccaniche quali il modulo elastico o la rottura a lacerazione, fondamentale per la formazione di film resistenti ad ogni tipo di sforzo. Una buona resistenza del materiale è molto importante nel caso della produzione di film attraverso film blowing (filmatura in bolla) in cui la miscela è sottoposta ad alti livelli di tensione nella fase di stiro. Diventa cruciale quindi valutare quali condizioni operative (modello di estrusore, velocità di giro vite, conformazione della vite, tempo di residenza nello strumento, metodo di dosaggio della carica, quantità di carica immessa in miscela) e quali tipi di basi polimeriche siano opportune per ottenere dei prodotti ottimali sia dal punto di vista processistico che delle caratteristiche intime del composto. Se una miscela presenta buone proprietà ma scarsa flessibilità nella lavorazione difficilmente la sua produzione sarà riproposta su scala industriale, come viceversa un prodotto con scarse qualità in riferimento a caratteristiche prefissate non verrà preso in considerazione seppur lavorabile.

Di seguito sono brevemente descritte le tematiche relative ad ogni capitolo inserito nella tesi:

Capitolo 1 – Il polietilene e la formazione di nanocompositi: Descrizione delle proprietà del polietilene e dei nanocompositi oltre alle varie tecniche di formazione dei compositi stessi.

Capitolo 2 – L’estrusione e la caratterizzazione: Descrizione del processo di estrusione del materiale plastico e delle tecniche di caratterizzazione termica, reologica, meccanica e morfologica del polietilene.

Capitolo 3 – L’estrusione in bolla, Film Blowing: Esposizione della tecnica di creazione dei film composti da materiale plastico con tecnica film blowing.

Capitolo 4 – Sviluppo delle tecniche di miscelazione della carica: Elencazione delle differenti procedure di formulazione delle diluizioni di polietilene nanocomposito.

Capitolo 5 – Produzione di masterbatch: Sviluppo delle differenti tecniche per la produzione di master con nanocariche DELLITE 72T e CLOISITE 20A

Capitolo 6 – Valutazione delle modalità di diluizione del masterbatch: Descrizione delle differenti modalità di produzione delle diluizioni nanocomposite.

Capitolo 7 – Proprietà meccaniche delle miscele polimeriche e dei nanocompositi: Esposizione dei risultati sperimentali relativi all’uso del dinamometro per la determinazione di modulo elastico e delle proprietà di rottura del materiale.

Capitolo 8 – Proprietà termiche: Esposizione dei risultati relativi alla caratterizzazione delle miscele polimeriche e delle diluizioni nanocomposite.

Capitolo 9 – Proprietà reologiche: Descrizione dei risultati relativi all’utilizzo del Melt Flow Index e del Reometro a Capillare per la determinazione della viscosità dei materiali analizzati.

Capitolo 10 – Morfologia dei nanocompositi: Esposizione dei risultati delle analisi svolte con l’utilizzo della tecnica a diffrazione con raggi X e dei microscopi elettronici SEM e TEM.

Capitolo 11 – Proprietà film polimerici puri e nanocaricati: Descrizione dei risultati relativi ai film di materiale nanocomposito.

CAPITOLO 1: Il polietilene e la formazione di nanocompositi

1.1: IL POLIETILENE

Il polietilene (PE) è una poliolefina molto importante dal punto di vista commerciale, industriale e scientifico. Ogni anno ne vengono sintetizzati e lavorati parecchi milioni di tonnellate in tutto il mondo, e per questo ci si riferisce ad esso con il termine di *commodity*. Insieme a polipropilene (PP), polistirene (PS) e polivinilcloruro (PVC) è una delle quattro plastiche per il mercato di massa più usate.

Chimicamente una molecola di polietilene è costituita da una lunga catena formata da un numero pari di atomi di carbonio legati covalentemente tra loro, con due atomi di idrogeno legati ad ogni atomo di carbonio; le estremità della catena sono gruppi metilici (fig. 1.1)

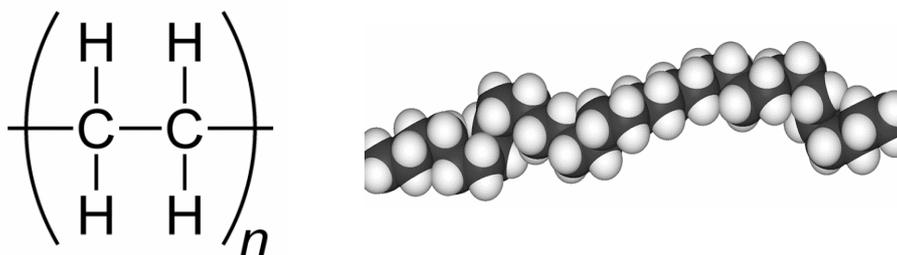


Fig.1.1: Formula di struttura del polietilene e sua conformazione stereochimica.

Tradizionalmente i polietileni sono classificati in tre gruppi principali a seconda della loro densità e del metodo di sintesi.

Il polietilene ramificato (*Low Density Polyethylene*, LDPE) è stata una delle prime poliolefine prodotte commercialmente negli anni '30 tramite un processo di polimerizzazione radicalica dell'etilene ad elevata temperatura (circa 200°C) e pressione (1400-3000 bar) [1]. La caratteristica principale di questo polimero è la presenza contemporanea di ramificazioni casuali corte e lunghe denominate rispettivamente *short chain branches* (SCB) e *long chain branches* (LCB) [2,3].

Una ramificazione è considerata lunga se il suo peso molecolare è superiore a quello tra gli *entanglements*, che per il polietilene è circa 1300 g/mol [4]. I rami con pesi molecolari

inferiori a questo (tra cui quelli denominati SCB appunto) non influenzano la maggior parte delle proprietà reologiche.

Nella metà degli anni '50 lo sviluppo di processi con catalizzatori specifici ha portato alla produzione di polietilene lineare (*High Density Polyethylene*, HDPE) in condizioni di sintesi meno estreme di quelle necessarie per LDPE. Questo tipo di catalisi è nota col nome di Ziegler-Natta (ZN) in onore degli inventori Karl Ziegler e Giulio Natta che furono premiati con il premio Nobel [5-12]. Questi polietileni sono prevalentemente lineari e non possiedono quantità misurabili di SCB.

Essi possiedono una densità elevata come conseguenza dell'elevata cristallinità (tipicamente intorno al 70% contro il 40% di LDPE).

Ulteriori sviluppi della tecnologia di catalisi hanno portato alla produzione di copolimeri dell'etilene con piccole quantità di α -olefine. Questo tipo di polimerizzazione incorpora piccole catene laterali (ossia SCB) sulla catena principale di etilene e il polimero che ne risulta, il polietilene lineare a bassa densità (*Linear Low Density Polyethylene*, LLDPE), è stato sviluppato commercialmente per la prima volta alla fine degli anni '70. Una caratteristica importante di LLDPE è che la cristallinità e quindi le sue proprietà meccaniche possono essere modificate variando opportunamente contenuto e distribuzione del comonomero. Solitamente le proprietà meccaniche di LLDPE sono migliori di quelle dell'LDPE a parità di grado di cristallinità. Una caratteristica indesiderata di ZN-LLDPE è la distribuzione disomogenea del comonomero in funzione del peso molecolare che porta ad una parziale separazione di fase [13-16]. Negli anni '90 è stato introdotto su scala commerciale un nuovo gruppo di catalizzatori denominati metallocenici o a singolo sito (*Single Site Catalysts*, SSC).

Questo ha portato alla produzione di polietileni (m-PE) strutturalmente migliori che, dato il maggior controllo nella reazione, ha consentito un innesto del comonomero più uniforme e una distribuzione dei pesi molecolari più stretta ($M_w/M_n \sim 2$) rispetto a ZN-LLDPE.

Recentemente questo tipo di catalisi è anche stato utilizzato per produrre LDPE a livello di ramificazione controllato, consentendo uno studio accurato dell'effetto della ramificazione e superando il problema irrisolto della descrizione chiara del tipo e quantità di ramificazioni presenti in LDPE da sintesi radicalica.

Densità e principali campi di applicazione delle principali famiglie di polietilene sono illustrati nella tabella 1.1.

TIPO	DENSITÀ (g/cm ³)	COMMENTI ED APPLICAZIONI
LDPE	0.910-0.935	Polimero flessibile e tenace usato principalmente per packaging e stampaggio di prodotti domestici come bottiglie e tubicini.
HDPE	0.935-0.965	Più robusto e rigido di un LDPE, usato principalmente nel "blow molding". Viene utilizzato per produrre tubi, tappi, film e bottiglie.
ZN-LLDPE	0.910-0.925	Copolimero di etilene e olefine con struttura simile ad HDPE ma con catene laterali corte. È più rigido di un LDPE ma ha una differente processabilità. Alcuni film hanno maggiore resistenza all'impatto e maggiore duttilità
m-PE	0.800-0.920	Copolimero di etilene e olefine prodotto usando catalizzatori metallocenici. Noto anche come VLDPE o ULDPE, ha proprietà ottiche e meccaniche superiori. Gli usi includono prodotti da film e packaging per cibi congelati

Tab1.1: Principali famiglie di polietilene e relative applicazioni.

Il polietilene, come già accennato, è un polimero semicristallino che, durante la solidificazione dal fuso, cristallizza in strutture chiamate lamelle, formate da tratti di catene che si ripiegano ripetutamente (*chain folding*) [17]. Gli strati lamellari possono aggregarsi radialmente a partire da un nucleo iniziale, formando strutture sferiche dette sferuliti. Come tutti i polimeri semicristallini, una volta cristallizzato il polietilene alterna frazioni cristalline a zone amorfe in cui le catene non sono orientate.

In figura 1.2 sono riportati schematicamente il *chain folding* e la struttura lamellare. Tra la zona amorfa e quella cristallina esiste una regione di transizione che riveste grande importanza per le proprietà del solido. Il grado a cui può spingersi la cristallizzazione dipende da fattori quali l'entità della ramificazione e la tatticità delle catene.

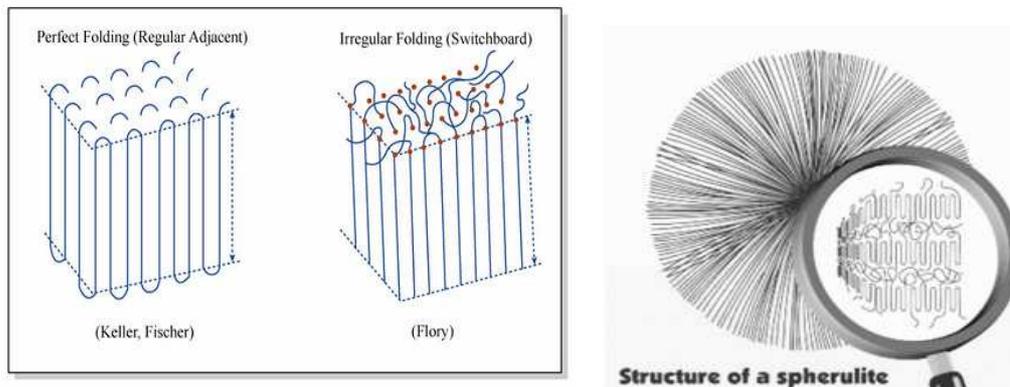


Fig 1.2: Rappresentazione schematica del chain folding che forma una lamella (a) e di una spherulite (b).

Data la presenza di una consistente fase cristallina allo stato solido, la temperatura di transizione vetrosa del polietilene non è facilmente misurabile e risulta di molto inferiore alla temperatura ambiente. La temperatura di fusione di equilibrio è invece di 145 °C. Da quanto detto risulta chiaro quindi come il polietilene si possa ottenere, a seconda della strategia di sintesi, con varie caratteristiche che differiscono per struttura della catena, grado di cristallinità e densità. Le sue proprietà fisiche dipendono poi essenzialmente da parametri strutturali quali la densità (che dipende dal tipo, numero e lunghezza delle ramificazioni e determina il grado di cristallinità), il peso molecolare medio ponderale (M_w) e la distribuzione dei pesi molecolari (*Molecular Weight Distribution*, MWD). Il polietilene commerciale contiene spesso additivi come coloranti, ritardanti alla fiamma, antiossidanti, stabilizzanti alla radiazione ultravioletta, agenti nucleanti, antistatici e lubrificanti.

1.2: PROPRIETA' DI NANOCOMPOSITI

L'introduzione di cariche inerti in matrici polimeriche è una pratica assai frequente e importante, il miglioramento delle caratteristiche meccaniche e termiche, unito ad un possibile abbattimento dei costi, sono le motivazioni che spingono ricerca e industria verso approfondimenti e studi continui in questo settore. Per polimero composito si intende un materiale a matrice polimerica contenente una fase dispersa inerte; le dimensioni e le caratteristiche fisiche e geometriche delle cariche inserite sono di fondamentale importanza e determinanti nel miglioramento delle caratteristiche meccaniche, termiche e reologiche del prodotto finale. Le dimensioni delle cariche fanno variare la nomenclatura che descrive il materiale:

- In un materiale composito classico le dimensioni e le forme delle cariche possono andare dai pochi millimetri, alle fibre lunghe, alle particelle, ai tessuti. La variabilità in questo settore è molto grande ed esiste una grande differenziabilità del prodotto ottenibile. Esistono anche in natura materiali di questo tipo: il legno, per esempio, può essere visto come un materiale in cui le fibre lunghe di cellulosa sono contenute in un matrice che le lega; il calcestruzzo è un altro esempio di materiale di questa categoria: su una base cementizia vengono inserite e disperse le cariche rappresentate dal pietrisco o da lunghe barre di acciaio nel caso si tratti di cemento armato.

Prefisso	Simbolo	Moltiplicatore dell' unità di misura	
Giga	G	10^9	Miliardo
Mega	M	10^6	Milione
Kilo	K	10^3	Mille
Milli	M	10^{-3}	Millesimo
micro	μ	10^{-6}	Milionesimo
Nano	N	10^{-9}	Miliardesimo

Tab 1.2: multipli e sottomultipli del metro

- Un materiale microcomposito è un materiale in cui vengono disperse il più uniformemente possibile particelle di dimensioni variabili fra il micron (10^{-6} metri) e le decine di micron. Normalmente la lavorazione non modifica le dimensioni e le

caratteristiche della carica ma semplicemente distribuisce e orienta le particelle all'interno della matrice.

- Nei materiali nanocompositi le cariche nella loro configurazione finale sono rappresentate da particelle di dimensioni dell'ordine del miliardesimo di metro (10^{-9} metri). Normalmente esse non nascono già di queste dimensioni ma si trasformano man mano che il materiale viene lavorato.

Si possono distinguere tre tipi di nanocompositi a seconda di quante dimensioni delle particelle disperse sono dell'ordine del nanometro. Quando le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro si parla di nanoparticelle isodimensionali, come nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori. Se solo due dimensioni sono in scala nanometrica e la terza è più grande, (struttura elongata), parliamo di nanotubi o whiskers. Il terzo tipo di nanocompositi è caratterizzato da solo una dimensione dell'ordine dei nanometri: in questo caso il rinforzo è presente nella forma di lamine con spessore di pochi nanometri e lunghezza che può variare fino a qualche micron. Passando da particelle isodimensionali a particelle bidimensionali, grazie all'aumento della superficie di contatto, aumentano le interazioni tra i nanofillers e la matrice, tale fenomeno è alla base delle proprietà uniche dei nanocompositi.

La condizione fondamentale perché le proprietà di matrice e carica si sommino è che le fasi siano in grado di interagire, di trasmettersi vicendevolmente gli sforzi: l'interazione è proprio la condizione limitante per l'ottenimento di un composito in quanto, se non si sviluppano legami, le fasi disperse tendono ad assumere comportamenti indipendenti dalla matrice senza sviluppare alcun effetto sinergico delle proprietà. Per ottenere un nanocomposito è necessario disperdere e ridurre la grandezza della particella inorganica che inizialmente ha dimensioni simili a quelle delle normali cariche inerti convenzionali: a seconda della natura dei componenti utilizzati (silicato, polimero) e del metodo di preparazione, possono essere ottenuti tre tipi di compositi:

- Compositi con separazione di fase
- Intercalati
- Esfoliati.

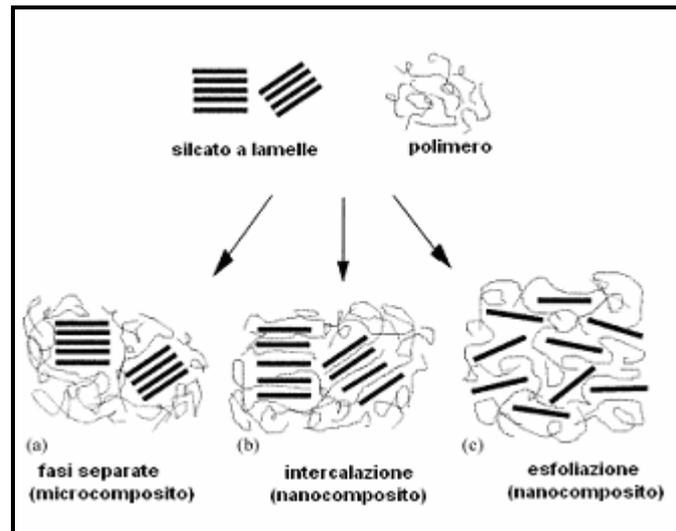


Fig 1. 3 Separazione di fase, intercalazione, esfoliazione in un nanocomposito a base polimerica con carica inorganica a strati

Il primo tipo viene ottenuto quando il polimero non può intercalarsi tra i piani del silicato ma avviene una separazione in fasi distinte; questo tipo di composito non è un nanocomposito e non mostra nessun significativo aumento delle proprietà, a meno di grandi quantità di carica inserite nella matrice, a causa della scarsa interazione tra componente organica e inorganica. I compositi intercalati o esfoliati possono entrambi essere considerati nanocompositi anche se mostrano differenti miglioramenti delle proprietà del polimero. La struttura intercalata (Figura 3) si ha quando una o più catene polimeriche si insediano tra le lamelle del silicato, ottenendo quindi una struttura ordinata in cui si hanno strati alternati di polimero e silicato. Quando invece la carica inorganica è completamente e uniformemente dispersa nella matrice polimerica continua, si ottiene una struttura esfoliata o delaminata. Per esfoliazione si intende la riduzione della particella (generalmente silicato, nel nostro caso montmorillonite) in lamine di spessore dell'ordine del nanometro. Questa configurazione rappresenta il passaggio successivo all'intercalazione: le gallerie presenti fra gli strati di silicato si allargano ulteriormente sotto l'effetto del polimero che si inserisce fra i piani lamellari e la struttura ordinata e compatta viene completamente distrutta con conseguente dispersione delle lamelle all'interno della matrice. In questo modo l'area superficiale aumenta in maniera considerevole rispetto alle cariche tradizionali, garantendo elevatissime interazioni fra carica e matrice: da una particella di montmorillonite, approssimativamente sferica con circa 8-10 micron di diametro, si può arrivare a circa 3000 lamine di spessore anche 1000 volte inferiore. L'aumento dell'area superficiale permette un miglior trasferimento degli

sforzi tra matrice e carica. In questo modo la maggior rigidità della carica permette l'aumento delle resistenze a trazione, del modulo elastico e delle proprietà barriera. Infatti la dispersione crea nella matrice un'insieme di percorsi tortuosi che rallentano la diffusione dei gas. Inoltre dato che le dimensioni delle particelle, ottenute dopo l'esfoliazione completa, sono minori rispetto a quelle della luce, i materiali nanocompositi conservano inalterate le loro proprietà ottiche.

1.3: TECNICHE DI PREPARAZIONE ED EFFETTI DEI NANOCOMPOSITI

Allo stato attuale esistono principalmente quattro diversi metodi di preparazione:

- Polimerizzazione in situ
- Polimerizzazione in soluzione
- Tecnica del sol-gel
- Intercalazione del fuso

1.3.1: Polimerizzazione in situ

Questa tecnica è particolarmente adatta per polimeri come il PMMA, sul quale sono stati condotti numerosi esperimenti. La procedura consiste nell'utilizzare il monomero del polimero che si vuole ottenere e una carica inorganica, generalmente montmorillonite, organicamente modificata con sali di alchilammonio per renderla organofilica. I gruppi alchilici inseriti devono avere dei doppi legami, che attaccati dai radicali possono rompersi e dare origine a reazione con il monomero.

Nel caso delle poliolefine, con particolare riferimento al polipropilene, si è dimostrata la capacità di un catalizzatore solubile a base di metalloceni di intercalare fra le lamelle di silicato il monomero e promuovere la polimerizzazione coordinata del polipropilene. Il silicato lamellare viene "gonfiato" (swelling) in seguito all'introduzione di un monomero liquido o una soluzione del monomero per permettere la formazione del polimero tra gli strati. In questa tecnica si sfrutta la polarità del monomero e si esegue un'intercalazione diretta del monomero all'interno dell'argilla. La polimerizzazione può essere attivata sia con il calore, sia con una radiazione, sia con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore, per scambio ionico all'interno dell'interstrato prima del processo di swelling provocato dal monomero.

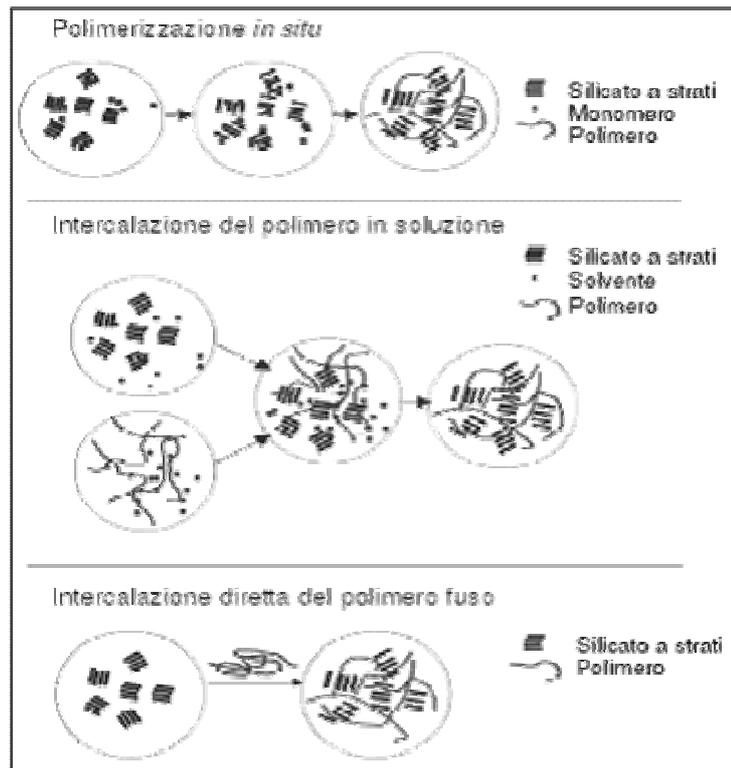


Fig 1.4: schematizzazione di alcuni metodi di preparazione dei nanocompositi

Un fattore importante è la conoscenza del rapporto tra velocità di polimerizzazione extra e intralamellare, che permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Se la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare, quando il sistema comincia a reticolare si ha una diminuzione della quantità del monomero all'interno dell'interstrato e ciò fa sì che altro monomero diffonda tra le lamine. Man mano che la polimerizzazione procede aumenta la distanza tra le lamine e quindi si ottiene un sistema completamente delaminato.

1.3.2: Polimerizzazione in soluzione

Questa tecnica richiede l'uso di un solvente adatto per entrambe le fasi, carica e matrice, e pertanto non è di facile applicazione. L'intercalazione del polimero da soluzione consiste in un processo a due stadi, nel quale il polimero va a sostituire un opportuno solvente con il quale la carica è stata preventivamente intercalata. Il silicato lamellare è sfaldato in singoli strati usando un solvente nel quale il polimero è solubile. I silicati lamellari, infatti, grazie alle deboli forze che tengono insieme gli strati possono essere facilmente dispersi in un solvente adeguato: il polimero va sciolto nello stesso solvente. Bisogna quindi scegliere un composto che solubilizzi il polimero e diffonda all'interno dell'argilla. Le due soluzioni

vengono mescolate e il polimero riesce ad adsorbire sulle lamine del silicato. Quando il solvente evapora o precipita le lamine si riuniscono, intrappolando in mezzo il polimero e formando una struttura ordinata multistrato. Affinché il processo di scambio sia spontaneo è necessario che la variazione d'energia libera di Gibbs sia negativa cioè deve valere la relazione

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

con ΔG variazione di energia di Gibbs, ΔH variazione entalpica, ΔS variazione entropica e T temperatura a cui avviene il processo.

Per questo metodo d'intercalazione s'ipotizza che la diminuzione d'entropia dovuta al confinamento del polimero sia compensata dall'aumento d'entropia causato dal deassorbimento di un gran numero di molecole di solvente preventivamente intercalate. Durante la fase di estrazione del solvente si favorisce dal punto di vista entropico l'intercalazione del polimero, in quanto il guadagno entropico dovuto al deassorbimento del solvente compensa l'entropia dovuta all'accoppiamento del polimero all'interno dell'interstrato. Il solvente facilita la delaminazione del sistema e quindi si possono ottenere strutture completamente delaminate. Con questa tecnica si processano polimeri solubili in acqua, (in questo caso non si usa il compatibilizzante in quanto le argille sono già idrofile), oppure polimeri solubili in solventi organici. Gli inconvenienti legati a questo metodo sono l'individuazione di sistemi nanofiller-polimero-solvente compatibili e l'estrazione del solvente, in quanto la stabilità termica del solvente può aumentare notevolmente una volta che esso è stato intercalato e quindi possono essere necessari trattamenti termici sottovuoto estremamente lunghi per estrarlo (processo industrialmente non conveniente). E' stato verificato, inoltre, che l'intercalazione avviene soltanto per determinate coppie polimero/solvente: a causa di ciò questa metodologia può non essere applicabile a polimeri di rilevanza industriale. A queste limitazioni va aggiunto l'aggravio di costi nelle applicazioni industriali causato dall'utilizzo di solventi, sia in termini di materie prime sia in termini di smaltimento e impatto ambientale.

1.3.3: Tecnica del sol-gel

Adottata a lungo per ottenere materiali ceramici di elevata purezza, la tecnica sol-gel è particolarmente adatta per l'ottenimento dei materiali nanocompositi: essa consiste nella gelazione, per esposizione all'aria, di miscele alcoliche o idroalcoliche di sali metallici e alcossidi metallorganici (ad esempio tetrametossisilano, tetraetossisilano, isopropossido di silicio, zirconio, ecc.). Attraverso reazioni controllate (pH, temperatura, concentrazione, ecc) di idrolisi e condensazione le miscele si trasformano inizialmente in sol (o soluzioni colloidali) ed in seguito in gel umidi (alcogel o idroalcogel). I gel vengono quindi essiccati e sottoposti a trattamenti termici in aria o in flusso di idrogeno per ottenere, come fase dispersa, nanoparticelle di ossido metallico oppure di metallo o di lega rispettivamente. L'essiccamento dei gel potrà essere effettuato con trattamenti termici di evaporazione oppure in condizioni supercritiche per la fase liquida. Nel primo caso si otterranno xerogel e nel secondo aerogel, materiali caratterizzati da struttura porosa, area superficiale e densità alquanto diverse. La versatilità della tecnica sol-gel consente anche la preparazione di film sottili. Infatti, la soluzione colloidale (sol) che si forma nei primi stadi del processo può essere utilizzata per ottenere, con il metodo della bagnatura, sottili film di rivestimento di substrati. Il sottile strato di sol viene quindi lasciato gelare ed in seguito sottoposto ad opportuni trattamenti termici per allontanare la fase liquida e trasformare i sali precursori in nanoparticelle (di ossido metallico, di metallo o di lega) di fase dispersa.

1.3.4: Intercalazione del fuso

Dal punto di vista industriale questa è la tecnica più interessante, è infatti un processo relativamente economico che non richiede nuove apparecchiature rispetto a quelle già esistenti per la lavorazione e la trasformazione delle materie plastiche. Non necessita della presenza di solventi in quanto si esegue un'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso. Si utilizza un polimero termoplastico che viene portato a temperatura superiore a quella di fusione e successivamente vengono disperse in esso le particelle d'argilla: il silicato lamellare è quindi miscelato con la matrice polimerica allo stato fuso. In queste condizioni, se le superfici dello strato sono sufficientemente compatibili con il polimero scelto, questo può diffondere tra gli strati e formare il nanocomposito. Mediante riscaldamento e applicazione di sforzi di taglio quindi, durante il mixing, si può avere intercalazione e in alcuni casi delaminazione dell'argilla, a seconda del grado di

penetrazione del polimero nel silicato. Il principale vantaggio di questa tecnica è che per la lavorazione dei nanocompositi termoplastici così ottenuti si possono utilizzare le tecniche di lavorazione tradizionali con cui sono normalmente processati i polimeri termoplastici (estrusione e iniezione), mentre lo svantaggio fondamentale è la difficoltà di trovare sistemi carica-compatibilizzante-polimero realmente efficaci. In questo lavoro sono stati utilizzati, al fine di verificare la reale importanza della compatibilizzazione e l'eventuale aumento delle possibilità di interazione fra matrice e carica, polimeri poliolefinici tal quali e funzionalizzati con anidride maleica in unione a una carica di montmorillonite organomodificata. Si è già parlato dell'importanza delle condizioni di estrusione: sono proprio le caratteristiche della vite, le temperature di lavorazione, i tempi di permanenza nel estrusore che determinano la riuscita del prodotto finale. Da un punto di vista termodinamico, in riferimento alla relazione (1), non esiste in questo caso il guadagno entropico dovuto al deassorbimento del solvente: l'intercalazione del polimero è resa possibile da altri fattori. Se consideriamo una carica compatibilizzata, nel momento in cui il polimero diffonde tra le lamine dell'argilla organomodificata la spaziatura dell'argilla aumenta e quindi aumenta l'energia conformazionale delle catene compatibilizzanti, per via dell'incremento dimensionale delle gallerie del silicato. Questo guadagno entropico compensa la diminuzione entropica dovuta al confinamento del polimero: il processo d'intercalazione è dunque isoentropico. Affinchè si mantenga la condizione di spontaneità è necessario cercare nell'entalpia la forza trainante: è necessaria cioè una variazione entalpica negativa dovuta all'aumento dell'energia d'interazione tra la specie ospite (il polimero) e la specie ospitante (il silicato). Questa condizione si realizza nell'instaurarsi di legami deboli come legami idrogeno, interazioni dipolo-dipolo e di Van der Waals. Tali legami sono legami estremamente deboli, ma sono anche interazioni molto diffuse nell'argilla e quindi complessivamente questo contributo non è assolutamente trascurabile. E' proprio il contributo entalpico a far sì che l'energia del sistema sia minore e quindi a rendere possibile il processo d'intercalazione. L'esfoliazione porta ad un aumento ulteriore d'entropia dovuta alla perdita d'ordine da parte del sistema, se la variazione entalpica è insufficiente, la delaminazione del silicato può divenire preponderante garantendo un guadagno entropico, dovuto alla diminuzione d'ordine, che compensa guadagno entalpico, dovuto ad una minore quantità d'interazioni per un'accresciuta superficie di contatto tra polimero e silicato.

1.4: Effetti della nanocarica

La presenza di nanocariche inorganiche lamellari migliora, come detto, alcune proprietà del polimero in cui sono inserite; è interessante notare come nella maggior parte degli studi effettuati, la percentuale di carica necessaria per ottenere buoni risultati sia spesso inferiore al 6% in peso contro valori intorno al 20-30% delle cariche tradizionali. In generale vengono aumentate le proprietà meccaniche del polimero, ma risultano migliorate anche la stabilità termica e la resistenza al fuoco, grazie anche alla formazione di un char protettivo; inoltre questa nuova classe di materiali ha dimostrato migliori proprietà di effetto barriera, minor permeabilità ai gas e trasmissione dei vapori oltre a una semplificazione dei processi di colorazione. Sono da tenere in considerazione anche possibili sviluppi nella progettazione di polimeri con interessanti capacità di conducibilità ionica e dai coefficienti di espansione termica ridotti.

1.4.1: Modulo di Young

Il modulo di Young o modulo a trazione, che rappresenta la rigidità di un materiale, risulta in generale significativamente migliorato dalla presenza di una carica nanometrica. La capacità della carica di incrementare il modulo a trazione dipende essenzialmente dalla lunghezza media delle lamelle, quindi dal loro fattore di forma (aspect ratio).

Si è osservato che esiste una relazione fra la I_m (variazione dell'intensità dei picchi XRD, quindi del grado di esfoliazione delle lamelle del silicato), e l'aumento del modulo di Young: a valori maggiori della I_m corrisponde una diminuzione parallela del modulo, confermando la teoria che una configurazione esfoliata, garantendo una maggior superficie di contatto fra carica e matrice, permette un aumento più sostenuto della rigidità del materiale rispetto a quella semplicemente intercalata dove il fattore di forma, e quindi l'interazione, risultano minori. La percentuale di carica sembra aumentare velocemente le proprietà a trazione della matrice fino a percentuali in peso intorno al 10% per poi non incrementare ulteriormente il modulo. Nella figura 1.5 è rappresentato questo andamento per un nanocomposito a base Nylon-6 ma un comportamento identico si osserva anche su matrici a base di poliolefine. Questo comportamento di incremento non lineare si può spiegare con l'aumento della difficoltà di esfoliazione ad alti valori di percentuale di carica con la creazione di domini semplicemente intercalati sempre maggiori man mano che la quantità di silicato aumenta nella matrice.

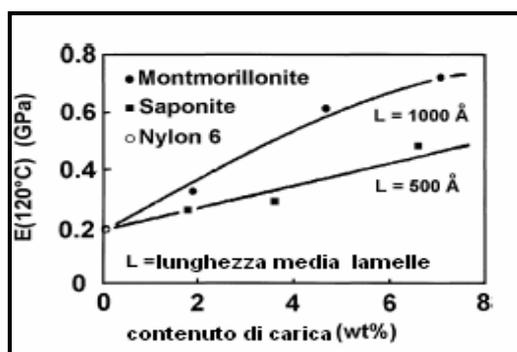


Fig 1.5: Dipendenza del modulo a trazione dalla percentuale di carica nel Nylon-6

Un'ulteriore spiegazione può essere data tenendo conto della variazione del rapporto di forma delle particelle inserite che cala man mano che la quantità delle particelle stesse aumenta.

1.4.2: Carico a rottura e allungamento a rottura

Nei nanocompositi a base termoplastica, siano essi intercalati o esfoliati, si osserva un generale aumento del valore del carico a rottura. In letteratura sono riportate anche osservazioni su una notevole dipendenza dei valori dal tipo di interazioni fra carica e matrice, cioè viene sottolineato come una miglior affinità fra il silicato polare e una matrice polare anch'essa riesca a sviluppare incrementi maggiori nei valori del carico a rottura rispetto all'utilizzo di una matrice apolare come una poliolefina.

Questo è dovuto alle maggiori interazioni che si vengono a creare grazie a un numero più alto di legami ionici fra carica e matrice: nel polipropilene normalmente si misurano scarsi aumenti proprio perchè la natura apolare del polipropilene non permette un'adeguata adesione interfacciale, risultati migliori si vedono con l'utilizzo di anidride maleica come compatibilizzanti.

L'effetto della formazione di un nanocomposito sull'allungamento a rottura è un fenomeno poco studiato, sebbene rappresenti anch'esso di fondamentale importanza per un'adeguata caratterizzazione, comunque generalmente si osserva una diminuzione dell'allungamento per la maggior parte delle matrici. Dovuto probabilmente a fenomeni di innesco di cricca in prossimità delle lamelle.

1.4.3: Effetto barriera

L'alto fattore di forma che caratterizza la maggior parte dei nanocompositi con cariche inorganiche lamellari, conferisce al prodotto una bassa permeabilità ai gas e ai vapori. Per spiegare questo fenomeno si può pensare l'esfoliazione della carica crea nella matrice polimerica un percorso molto tortuoso che il gas o le sostanze volatili devono percorrere per diffondere completamente attraverso il materiale. L'effetto barriera che la carica conferisce al nanocomposito è fortemente dipendente dall'orientazione e dall'effettiva dispersione della carica, è cioè legato al fatto che la carica sia semplicemente dispersa microscopicamente, intercalata o esfoliata all'interno del polimero. La presenza di carica lamellare introduce, come detto, una specie di labirinto che il gas deve percorrere: la riduzione di permeabilità dipende dalla lunghezza di questo percorso quindi anche dalla forma delle cariche introdotte. Una morfologia lamellare è particolarmente efficiente per massimizzare tale cammino proprio per l'alto fattore di forma in rapporto a particelle sferiche o a tactoidi. In figura 1.6 è rappresentata una schematizzazione dell'effetto di allungamento del percorso da far percorrere a un gas dovuto all'esfoliazione completa rispetto ad una semplice dispersione di carica nella matrice.

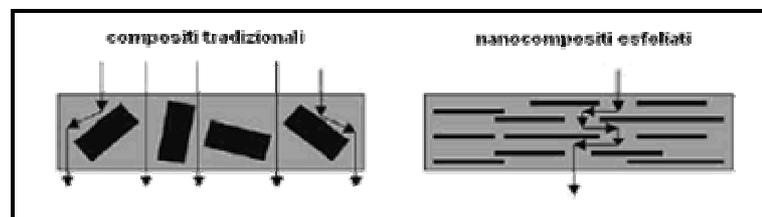


Fig 1.6: Effetto barriera

Il coefficiente di tortuosità (esprimibile con una formula empirica) τ è definito come il rapporto fra l'effettiva distanza d' che un gas deve percorrere e il tratto di cammino più corto d che avrebbe dovuto percorrere nel caso non ci fosse stata la carica presente. Tale parametro è espresso in termini di lunghezza L , spessore W e frazione di volume delle lamelle Φ_s :

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \Phi_s$$

L'effetto della tortuosità sulla permeabilità è espresso dalla relazione:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \Phi_s}{\tau}$$

dove P_s rappresenta la permeabilità del nanocomposito e P_p la permeabilità del polimero puro. Affinché questa relazione sia in accordo con i dati sperimentali si devono assumere le lamelle orientate perpendicolarmente alla direzione di diffusione del gas: questa assunzione porta chiaramente al più alto fattore di tortuosità, ogni scostamento da questa configurazione infatti genera un deterioramento delle proprietà barriera. In Figura 1.7 e 1.8 sono rappresentati gli andamenti della permeabilità relativa rispetto al grado di esfoliazione e all'orientazione delle lamelle.

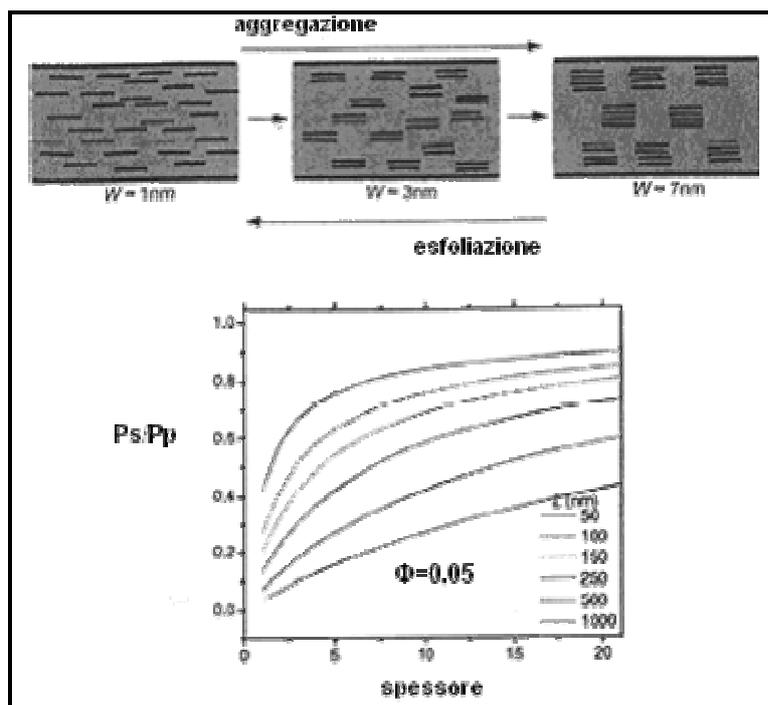


Fig 1.7: Effetto di una incompleta esfoliazione sulla permeabilità relativa. Il grafico mostra la permeabilità relativa come funzione dello spessore [nm] delle lamelle/aggregati a parità di frazione di volume $\Phi=0,05$

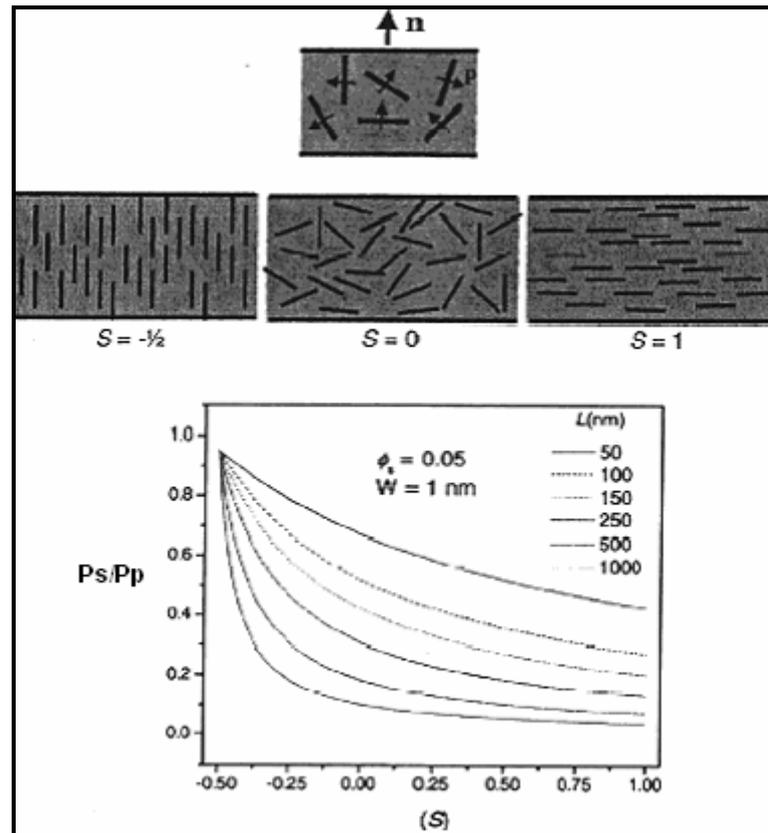


Fig 1.8: Effetto dell'orientamento sulla permeabilità relativa in nanocompositi con $\Phi=0,05$ e $W=1$ nm

1.5: LA MONTMORILLONITE

La difficoltà di preparare un materiale nanocomposito sta proprio nella necessità di trovare, trattare e lavorare particelle di dimensioni dell'ordine *nanometrico* cioè intorno al miliardesimo di metro (10^{-9} metri). E' facile capire come la sintesi e il trattamento di prodotti di questo tipo comporti difficoltà e spese che renderebbero difficile la diffusione e lo sviluppo dei nanocompositi. Per questi motivi si sfruttano minerali e strutture che siano in grado di *diventare* di dimensioni nanometriche in seguito a lavorazioni adeguate, partendo in realtà da una strutturazione di dimensioni maggiori.

1.5.1: Struttura della montmorillonite

La montmorillonite è un idrosilicato di alluminio sodico, morfologicamente costituito da un'interposizione di uno strato di ottaedri di allumina tra altri due composti di tetraedri di silice e rappresentabile da una formula chimica del tipo:



Una rappresentazione della struttura della montmorillonite in cui bene è bene evidenziata la sovrapposizione degli strati lamellari che la compongono è data.

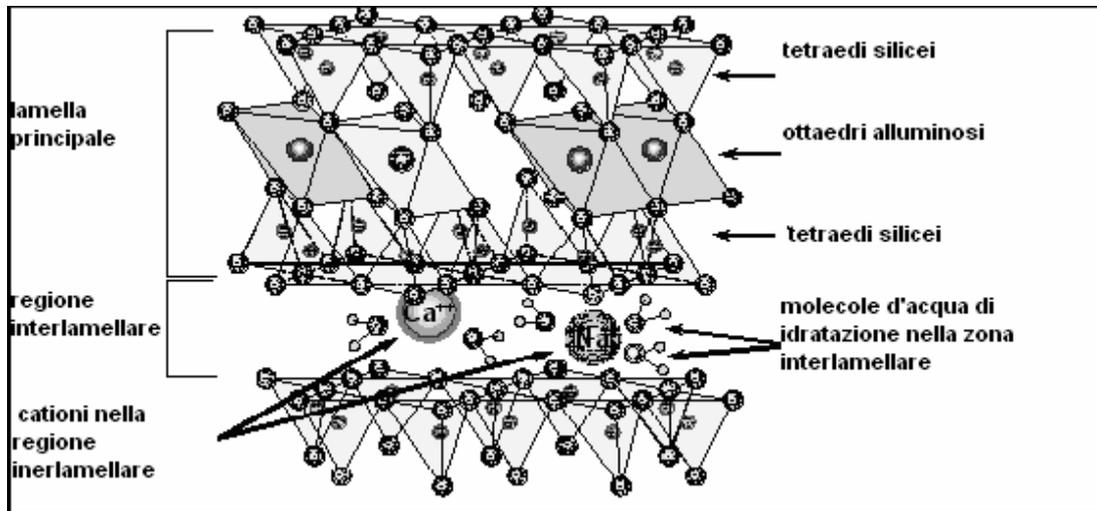


Fig 1. 9: struttura della montmorillonite

Questa tipica struttura cristallina rappresenta la particella elementare della montmorillonite ed ha la forma di un foglietto o di una lamella. Tali lamelle sono raccolte in cumuli di dimensioni micrometriche e sono tenute assieme da forze di Van der Waals: tale strutturazione conferisce alla montmorillonite un'alta superficie specifica (circa $750 \text{ m}^2/\text{g}$), un grande fattore di forma (rapporto fra la lunghezza e lo spessore), superiore a 50, e uno spessore delle singole laminette di circa 10 \AA .

Ogni cristallo di montmorillonite presenta cariche negative nette sulla superficie e cariche positive parziali sui bordi. Questo è dovuto alla sostituzione isomorfa di alcuni atomi di alluminio e di silicio rispettivamente con altri di magnesio ed alluminio; tali sostituzioni creano uno sbilanciamento di cariche nella struttura cristallina che lascia sulla superficie delle cariche negative. Nella montmorillonite, queste cariche negative vengono neutralizzate molto spesso da ioni sodio, calcio o magnesio, situati negli interstizi lamellari, che prendono il nome di cationi scambiabili. A causa della forte carica positiva, gli ioni idratati bivalenti del calcio sono più strettamente legati agli strati cristallini della montmorillonite e risulta molto improbabile che molecole d'acqua si infiltrino tra di essi per aprirli e disperderli. Questa difficoltà all'idratazione e al rigonfiamento è un comportamento tipico di quella che viene chiamata "*bentonite calcica*", che rigonfia molto poco in acqua. Quando invece il catione scambiabile è il sodio, a causa delle sue

dimensioni maggiori una volta idratato, l'acqua riesce con relativa facilità a penetrare tra le lamelle di bentonite disperdendone i cumuli e dando luogo al tipico comportamento di quelle che si chiamano le "bentoniti sodiche", che rigonfiano altamente in acqua.

1.5.2: Le nanocariche utilizzate

Durante il lavoro di tesi, si sono utilizzate delle montmorilloniti modificate:

Dellite 72T: una nanoclay derivante da una montmorillonite naturale purificata intensamente e modificata con il sale ammonico quaternario di sego idrogenato dimetil ammonio (fig.10) ed è un prodotto Laviosa [19]

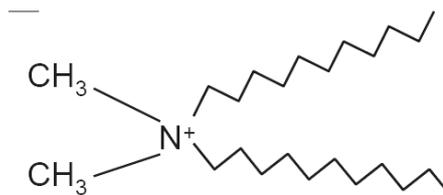


Fig 1.10: Struttura del modificante

Cloisite 20 A: montmorillonite naturale modificata con il sale d'ammonio quaternario dimetil di sego diidrogenato, (fig. 11) prodotto della Southern Clay.

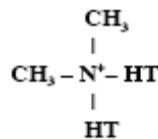


Fig 1. 11: Struttura del modificante organico (2M2HT)

Il modificante organico, dimethyl dehydrogenated tallow (2M2HT), ha due code organofiliche (HT) completamente idrogenate formate per il 65% da C18, per il 30% da C16 e per il 5% da C14.

1.5.3: La compatibilizzazione della matrice polimerica

La miscelazione di diversi componenti, conduce nella maggioranza dei casi a sistemi eterogenei, in cui le due fasi tendono a restare separate, tanto più quanto è la tensione interfacciale tra i due componenti e riflettendosi sulle proprietà finali del nanocomposito. Per ovviare a tale problema, si ricorre all'utilizzo di un *compatibilizzante*. A seconda della struttura del compatibilizzante e dei componenti della miscela, il meccanismo di compatibilizzazione è diverso. In tutti i casi l'obiettivo è quello di ridurre la tensione superficiale dei costituenti, promuovendone una più fine dispersione, e stabilizzare la morfologia durante i processi di trasformazione. Inoltre, il compatibilizzante deve favorire l'adesione tra le due fasi allo stato solido, facilitando il trasferimento degli sforzi e migliorando quindi le proprietà finali. In particolare, una delle sue funzioni più importanti è quella di influire sulla grandezza della fase dispersa, come verrà in seguito spiegato. Una buona compatibilizzazione si ha, infatti, quando si riesce ad abbassare la grandezza media delle particelle disperse.

In precedenza è stato spiegato che, per la maggior parte dei polimeri, a causa della loro natura idrofobica, la carica deve essere modificata con surfattanti in modo da creare delle gallerie sufficientemente idrofobiche e consentire l'interazione con il polimero. Ad esempio, la natura dell'LDPE fortemente apolare, rende difficile l'interazione carica-particella; pertanto, necessita di essere compatibilizzato tramite graffaggio con opportune sostanze, quale l'anidride maleica.

I compatibilizzati, definiti promotori di adesione, sono costituiti, infatti, da due componenti: una polare, dell'anidride maleica, ed una apolare propria del polimero base (in tal caso PE).

I polimeri maleicati sono tra i polimeri funzionalizzati più utilizzati come promotori dell'adesione interfacciale, essendo l'anidride maleica molto reattiva verso le ammine o i gruppi idrossilici e carbossilici.

Si è visto che tali compatibilizzanti incrementano l'adesione di particelle inorganiche in matrici polimeriche, conferendo migliori proprietà meccaniche. [19] Essi, favoriscono, infatti, un'elevata intercalazione negli spazi interlamellari: l'elevato grado di graffaggio e quindi di polarità, che li rendono maggiormente affine alla nanocarica piuttosto che all'LDPE, e la bassa estensione in lunghezza della sua catena fanno in modo che

interagiscano facilmente e quasi totalmente con i nanofillers, intercalandosi negli spazi interlamellari.

Infatti, la parte maleicata del promotore di adesione interagisce con gli agenti modificanti della MMT, facilitando l'intercalazione della nanocarica tra gli spazi interlamellari e migliorandone la dispersione, anche se il livello di intercalazione/esfoliazione è solo parziale.[20]

Si è visto, inoltre, che il grado di esfoliazione aumenta chiaramente con l'aumentare del rapporto compatibilizzante/nanoclay, indipendentemente dal totale contenuto di carica. Le particelle della carica sembrano essere disallineate e/o inclinate con un basso contenuto di PP-g-MA, mentre, a concentrazioni più elevate, si verifica un miglior allineamento. Va aggiunto che la lunghezza e lo spessore delle particelle di carica variano con le concentrazioni di MMT nel nanocomposito ad un fissato rapporto PP-g-MA/organoclay: sia la lunghezza che lo spessore delle particelle diminuiscono con l'aggiunta di PP-g-MA, e quindi aumentando il rapporto compatibilizzante/nanocarica, come mostrato in figura 12.

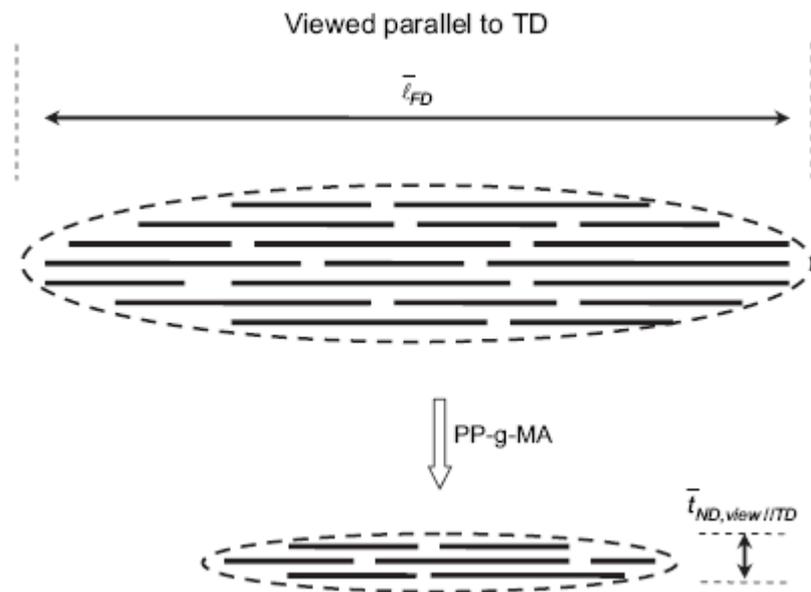


Fig 1.12: Schema illustrativo del cambiamento della lunghezza e dello spessore della nanocarica con l'introduzione di PP-g-MA

Ne consegue che, tale modifica sui parametri geometrici del nanofiller permette di distanziare le lamelle, favorendo successivamente l'ingresso delle catene polimeriche e la dispersione della organoclay all'interno della matrice polimerica. [21]

CAPITOLO 2: L'estrusione e la Caratterizzazione

2.1: ESTRUSIONE

Il polimero, sottoforma di granuli (pellets) viene introdotto tramite tramoggia volumetrica o gravimetrica all'interno di una camera cilindrica riscaldante contenente una o due viti in rotazione; alla fine del sistema cilindro-vite il polimero, opportunamente miscelato con gli additivi desiderati, fuoriesce attraverso una piastra (filiera) dotata di uno o più fori che impartisce al profilato polimerico un'opportuna geometria trasversale. Il materiale viene successivamente raffreddato in un bagno di acqua fredda e ridotto nuovamente in pellets grazie ad un sistema di taglio posto di seguito al bagno.

Un impianto di estrusione in generale può essere suddiviso in tre sottosistemi:

Sistema di alimentazione: per alimentare il polimero all'interno dell'estrusore è normalmente sufficiente una tramoggia; nel caso si debbano dosare polveri sottili è più indicato l'uso di coclee. Sono previsti nel caso di necessità di miscelazione, come nel compounding di cariche in polvere e polimero, sistemi di dosatori ponderali e/o volumetrici controllabili via calcolatore al fine di garantire una precisione maggiore delle quantità di materiale.

Sistema estrusore: è il complesso vite-cilindro all'interno del quale il polimero viene fuso e trasportato. Un sistema di resistenze garantisce il riscaldamento controllato dei diversi settori in cui questa zona è divisa: il loro numero può variare da poche unità a dieci o più. Il riscaldamento, controllabile via software, garantisce la rampa di temperature più adatta alla corretta fusione del polimero e alla modulazione della sua viscosità. La geometria della vite, unitamente a quella del cilindro sono, come vedremo, fondamentali nel processo globale di estrusione e miscelazione del polimero.

Filiera: rappresenta la parte terminale dell'estrusore, attraverso di essa il materiale fluisce allo stato fuso per venire poi raffreddato allo scopo di consolidare la massa polimerica in una precisa forma.

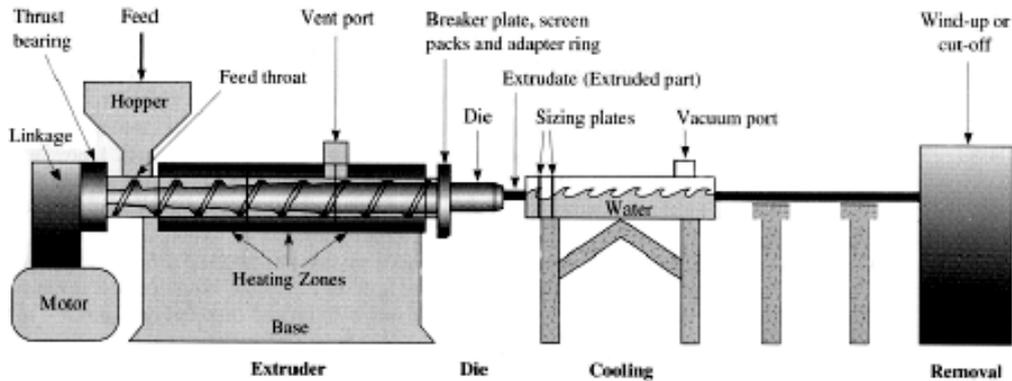


Fig.2.1 - Schema di una tipica linea di estrusione

Elemento fondamentale del sistema di estrusione è la vite, che assolve contemporaneamente a più funzioni: importante a riguardo è la geometria del profilo, che in maniera del tutto generale può essere suddivisa in tre zone (fig.2.2).

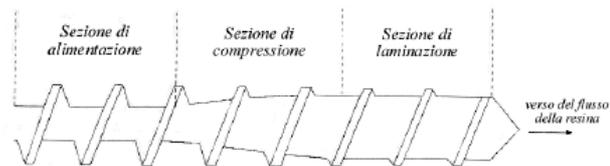


Fig 2.2 - Zone funzionali in cui può essere suddivisa una vite

Nella zona di alimentazione il polimero è ancora solido e viene semplicemente trasportato verso la successiva zona di compressione o fusione: in questo settore grazie alla sinergia delle resistenze elettriche e degli sforzi meccanici sviluppati sul polimero dal moto della vite, il materiale giunge gradualmente a fusione/rammollimento. Il fuso polimerico viene dunque trasportato e lavorato attraverso la zona di alimentazione o di trasporto fluido. Quest'ultimo settore è di fondamentale importanza per ottenere un'intima miscelazione ed omogeneizzazione del polimero.

Le viti si differenziano le une dalle altre in base alla geometria del loro profilo sia trasversale che longitudinale; i parametri geometrici caratterizzanti una vite sono rappresentati graficamente in fig.2.3.

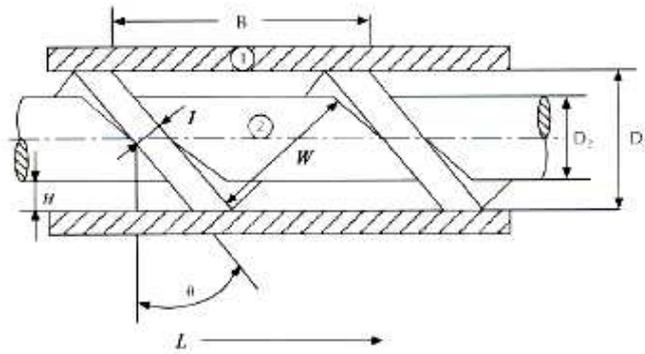


Fig 2.3 - Parametri geometrici caratteristici di una vite

Il sistema cilindro-vite è caratterizzato dai seguenti parametri: B , passo della vite; W , distanza fra le ali della filettatura; L , lunghezza totale dell'estrusore; H , luce fra cilindro e vite (profondità del canale); θ , angolo di inclinazione fra cilindro e filettatura; D_1 , diametro della vite (tip to tip) e D_2 , diametro d'origine.

Un parametro assai importante che caratterizza la vite di un estrusore è il numero di diametri (L/D), ossia il rapporto fra la lunghezza totale della vite L , e il suo diametro esterno D_1 : esso fornisce una misura indicativa del numero di zone in cui è suddiviso l'apparato in termini di elementi di trasporto, miscelazione e pompaggio. Altro fattore importante in un sistema estrusore è il rapporto di compressione H_D/H_m fra la profondità del canale nella zona iniziale di alimentazione e quella nella zona finale di laminazione o trasporto fluido.

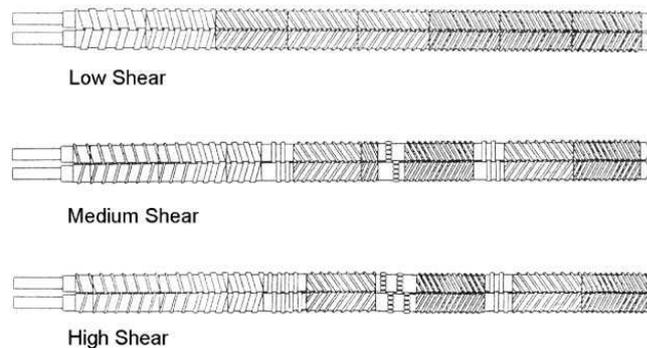


Fig 2.4 – Viti modulari a diverse efficienze di mescolamento

Nella specifica applicazione della formulazione di miscele nanocomposite al fine di conseguire buoni esiti nella dispersione di argille in fluidi polimerici è necessario modulare opportunamente la vite in base al sistema in esame, introducendo sezioni diverse, più o meno aggressive nella trasmissione delle sollecitazioni del materiale, che permettano di

regolarne la miscelazione. Una geometria della vite che permette un'elevata miscelazione e la trasmissione di elevati sforzi di taglio prevede la presenza di diversi elementi di miscelazione (kneaders) e retromiscelazione con il compito, rispettivamente, di mescolare radialmente il materiale ed aumentarne il tempo di residenza rallentandone il flusso. In fig.2.5 vengono riportati alcuni esempi di viti modulari a diversa efficienza di mescolamento. Esistono diverse tipologie di estrusori, ognuna delle quali si differenzia per numero delle viti, senso di rotazione e geometria delle stesse:

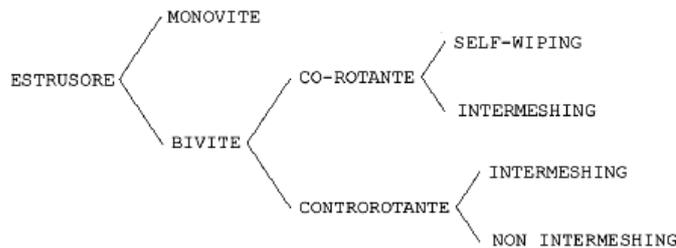


Fig 2.5 – Classificazione degli estrusori

Nel compounding in generale ed in particolare nella sintesi di nanocompositi polimerici, il tipo di estrusore più adatto è il bivite co-rotante intermeshing, uno dei più impiegati industrialmente fra gli estrusori bivite, assieme al contro-rotante intermeshing.

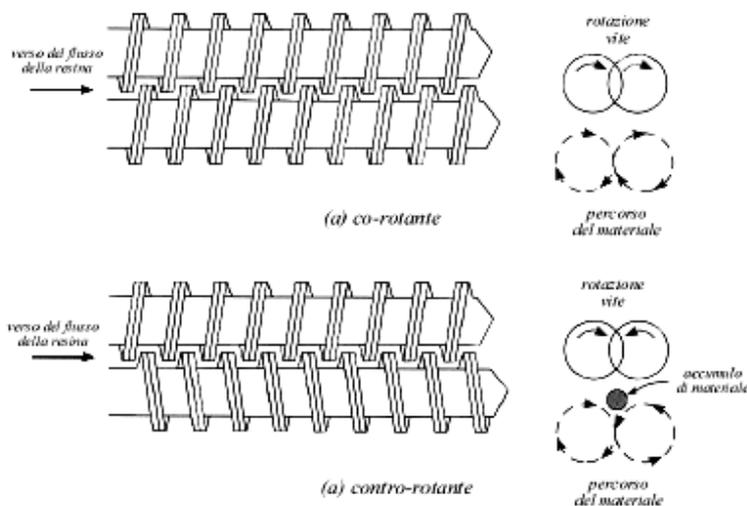


Fig 2.6 – Schema di estrusore bivite co-rotante (a) e contro-rotante (b)

In sistemi a vite co-rotante il materiale sviluppa un percorso 'a otto' attorno alle viti permettendo un elevato e continuo contatto con le pareti del cilindro rendendo efficiente il

riscaldamento per via termica. Invece in sistemi a vite contro-rotante il materiale tende ad accumularsi nelle due zone di contatto sopra e sotto le viti stesse. Tali ammassi vengono fatti avanzare lungo lo strumento per mezzo dell'azione delle ali di filettatura. Nella parte fra le due viti si ottengono valori di sforzo meccanico molto elevati ma che non interessano tutto il materiale accumulatosi. L'effetto di sforzo di taglio complessivo è pertanto inferiore agli estrusori bivate co-rotanti e simile ai monovite: buona parte del fuso non subisce nessuna azione meccanica e viene solo trasportato attraverso il cilindro.

Il tipo di macchinario utilizzato nelle ricerche oggetto di questa trattazione è un modello Collin ZK25 con diametro viti di 25 mm, rapporto L/D paria a 24 diametri per una velocità massima di rotazione di 200 RPM equivalente ad una portata massima in uscita di circa 4 kg/h (LDPE). E' altresì dotato di 5 fasce di riscaldamento esterno del cilindro, due coclee volumetriche di alimentazione e della possibilità di misurare tramite opportuni trasduttori i valori di temperatura e pressione del fuso alla filiera. In fig.2.7 il dettaglio della geometria delle viti modulari.

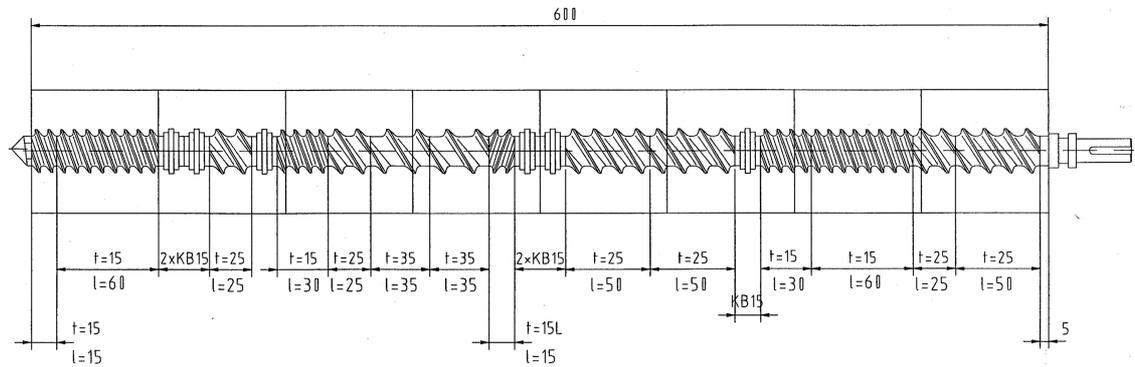


Fig.2.7 – Profilo vite dell'estrusore Collin ZK25 utilizzato

In fig 2.8 viene visualizzato un tipico estrusore bivate con dosatore principale (DOS 1). Nella formulazione di master con dosaggio laterale della carica si è usufruito di 2 dosatori: il dosatore principale in cui viene caricato il Bynel 41E170 e un dosatore laterale (DOS 3) che permette l'introduzione laterale della nanocarica nella zona iniziale del cammino della vite. Con questa opzione va evidenziato come sia molto importante operare in stazionario senza la formazione di accumulo. Infatti in mancanza di equilibrio la quantità di carica

entrante in estrusore è differente di quella rilevata attraverso lo studio della taratura del materiale determinando un composto con proprietà differenti da quelle ricercate.



Fig 2.8: Estrusore BIVITE con dosatore principale

2.2: STRUMENTI DI ANALISI E CARATTERIZZAZIONE

2.2.1: Caratterizzazione meccanica

Ogni volta che una forza è applicata ad un solido, questo si deforma in risposta alla sollecitazione. Considerando solo piccoli sforzi indotti, una deformazione viene definita elastica se il campione ritorna allo stato iniziale dopo aver eliminato lo sforzo stesso. In questo tipo di deformazione tutto il lavoro fatto per deformare il pezzo viene immagazzinato sotto forma di energia elastica che viene restituita una volta eliminata la sollecitazione. Per questo motivo è possibile paragonare provini di diverse forme: dividendo la forza applicata F per l'area della sezione trasversale A si ottiene lo sforzo σ e dividendo la variazione di lunghezza ΔL per la lunghezza iniziale L_0 si ottiene la deformazione ϵ . La relazione fra sforzo e deformazione permette il calcolo del modulo elastico:

$$\frac{F}{A} = \sigma = E \varepsilon$$

Il modulo elastico rappresenta quindi la pendenza della curva sforzo-deformazione in condizioni elastiche: alti angoli corrispondono ad alti moduli cioè a materiali rigidi.

Il comportamento di un materiale reale è in generale diverso da quello idealmente elastico: la presenza di grandi deformazioni porta infatti a una risposta di tipo plastico del materiale. In queste condizioni l'energia spesa per deformare il pezzo non viene recuperata del tutto, così come parte della deformazione stessa. Nella curva completa σ - ε sono rappresentabili dei punti particolari che risultano utili nella determinazione delle caratteristiche meccaniche:

Proportional limit: è il punto dove la curva sforzo-deformazione comincia a deviare dalla linearità. Il valore del modulo si ottiene da punti della curva che sono posti entro questo limite.

Limite di snervamento: è il punto in cui il materiale comincia a deformarsi plasticamente, oltre questi valori di deformazione il materiale non riesce più a recuperare del tutto la deformazione subita.

Limite a rottura: è il punto della curva in cui ho la rottura del pezzo.

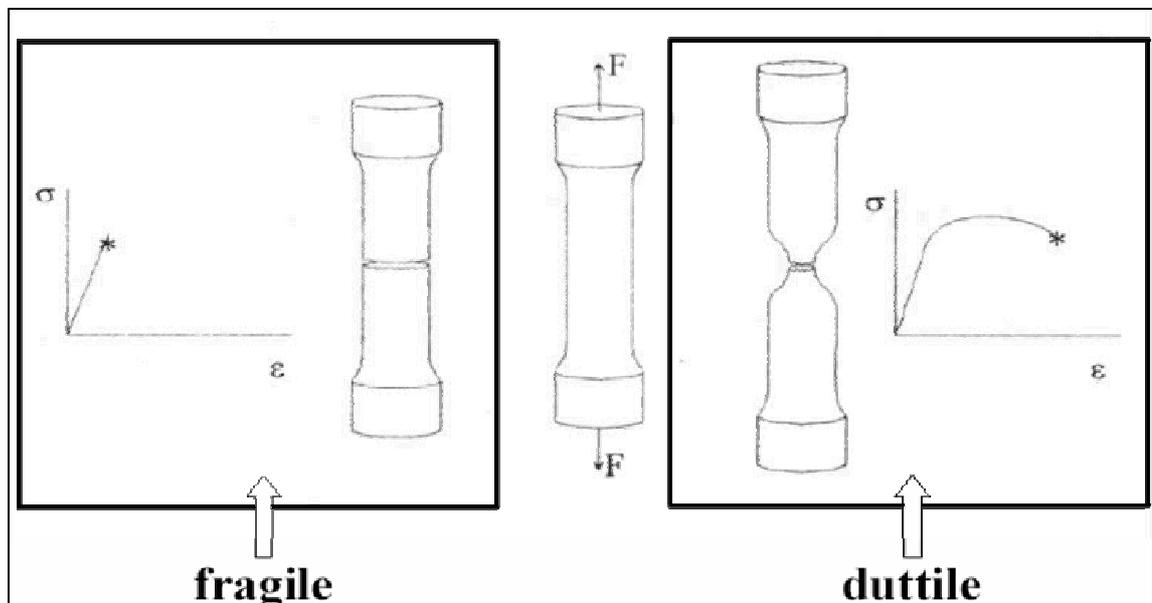


Fig 2.9: rottura fragile e rottura duttile. Si evidenzia la strizione nel provino duttile

Una spiegazione del comportamento elasto-plastico si può dare analizzando la struttura e l'organizzazione delle macromolecole del polimero. In campo elastico infatti la

deformazione avviene per un movimento recuperabile delle catene rappresentato dal disaggrovigliamento delle molecole nella zona amorfa che si orientano lungo la direzione di sollecitazione anche se si ha una scarsa deformazione della parte cristallina della struttura; superato il limite di snervamento le deformazioni diventano permanenti, i movimenti delle catene portano alla rottura degli entalgments fra le molecole, a scorrimenti lungo piani cristallini e a formazione di cricche e cavità. L'andamento della curva sforzo-deformazione ingegneristica presenta un punto di massimo dato dallo snervamento, a questo segue una diminuzione dello sforzo applicato in quanto per effetto della strizione si riduce la sezione resistente utile del provino. Dopo il completo strizionamento del provino, lo sforzo applicato rimane più o meno costante fino all'insorgere di fenomeni di incrudimento, che corrispondono ad aumenti dello sforzo applicato per mantenere costante la velocità di deformazione impostata. In questa fase si passa gradualmente dalla rottura dei legami secondari e dal disaggrovigliamento delle macromolecole, alla vera e propria rottura della catena principale [22].

Per quantificare e verificare gli effetti dell'introduzione di nanocariche sulle proprietà meccaniche del polimero, sono stati effettuati dei test meccanici che prevedevano l'utilizzo di un dinamometro Galdabini SUN 2500 da 25 kN.

I test sono stati svolti al fine di determinare:

- Modulo elastico a trazione
- Allungamento a snervamento
- Allungamento a rottura
- Carico a snervamento
- Carico a rottura



Fig 2.10: dinamometro Galdabini Sun 2500



Fig 2.11 : Esempio di estensimetro

2.2.1.1: Prove a trazione

I provini per l'esecuzione del test hanno parametri geometrici e dimensionali che sono riportati in Tabella 2.1 e sono stati prodotti per stampaggio a compressione nelle condizioni illustrate in Tabella 2.2.

Le provette devono essere esenti da torsione e devono avere coppie di superfici parallele, bordi privi di incisioni, difetti, infossature superficiali e bave. Al fine di ottenere una maggior precisione nell'acquisizione dei valori di deformazione si è utilizzato un estensimetro: il solo movimento della traversa come riferimento per la registrazione dei dati è infatti spesso impreciso e meno attendibile. Per una corretta misurazione della deformazione del provino è necessario che l'estensimetro sia essenzialmente privo di inerzia e in grado di misurare le variazioni della lunghezza con un'accuratezza maggiore: ciò corrisponde a $\pm 1 \mu\text{m}$ per la misura del modulo, basata su una lunghezza di misura di 50 mm. E' inoltre necessario che non ci sia danneggiamento del provino da parte dei coltelli né scivolamento tra estensimetro e provino.

CARATTERISTICA GEOMETRICA	DIMENSIONE IN MILLIMETRI
Lunghezza totale	147
Lunghezza della parte utile	$50 \pm 0,5$
Larghezza delle estremità	120
Larghezza della parte utile	10,50
Spessore	4

Tab 2.1: caratteristiche geometriche dei provini per prova a trazione.

Nella determinazione del modulo a trazione la prova è stata svolta con una velocità di trazione di 1 mm/min e con un sollecitazione iniziale di 0,90 Mpa in rispetto della normativa UNI EN ISO 527 che prevede che il σ_{prec} soddisfi la relazione $\sigma_{prec} \leq 5 \cdot 10^{-4} E_t$ dove E_t rappresenta il modulo teorico del materiale in esame. Il provino è stato sollecitato fino al raggiungimento di valori di deformazione dell' 1,5% e successivamente si è calcolato graficamente il modulo a trazione E con una retta tangente la curva nella zona di massima pendenza, all'interno di un intervallo compreso fra valori di deformazione di 0,05% e 0,25% come previsto dalla norma [23].

Nella prova a rottura il test è stato condotto alla velocità di 50 mm/min con una sollecitazione iniziale di 0,50 MPa.

TEMPERATURE	PRESSIONE	TEMPO FASE
195°-195°-40°	0-25-30 bar	120-90-600 sec

Tabella 2.2: Parametri termo-meccanici di stampaggio a compressione dei provini per prova a trazione

Nel caso della produzione di film si sono utilizzati invece i seguenti parametri di stampaggio:

TEMPERATURE	PRESSIONE	TEMPO FASE
210°-210°-40°	0-115-115 bar	120-90-600 sec

Tabella 2.3: Parametri termo-meccanici di stampaggio a compressione dei film per prova a trazione e permeabilità

2.2.1.2: Stampaggio a compressione

L'apparecchiatura Collin P200P consta di due piatti termostabili fino a 300°C uno dei quali fisso e l'altro mobile. Il piatto mobile è comandato da un sistema pneumatico con cui è possibile applicare pressioni fino a 200 bar. E' presente anche un sistema di raffreddamento misto aria-acqua dei piatti. Riscaldamento, raffreddamento e pressioni sono completamente controllabili dal pannello di controllo della pressa, che permette anche di impostare un programma di stampaggio in più fasi di durata stabilita dall'utente.

All'interno dei piatti della pressa vengono poste delle piastre metalliche (stampo) sagomate con il profilo voluto del provino.

2.2.1.3: Analisi dinamico-meccanica (DMA)

L'analisi dinamico-meccanica permette di applicare una deformazione variabile in regime sinusoidale ad un provino di materiale vincolato ad esempio come raffigurato in fig.2.12 (single cantilever clamping) per misurarne la risposta al variare della temperatura. È possibile, mediante l'utilizzo di uno strumento DMA, studiare particolari moti delle catene polimeriche e risalire così a parametri assai importanti per la caratterizzazione. Nello studio in esame è stato utilizzato un apparecchio DMA 2980 prodotto da TA. Instruments. Il campione è sottoposto ad una sollecitazione che può essere a trazione, flessione o torsione. Quando il materiale è sottoposto a deformazione sinusoidale del tipo:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

lo sforzo σ ad essa associato è sfasato di un angolo δ rispetto alla deformazione imposta:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

a seconda di come il materiale risponde alla sollecitazione posso avere diversi valori dell'angolo di sfasamento δ :

- $\delta = 0^\circ$, cioè la deformazione è in fase con lo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un solido perfettamente elastico.
- $\delta = 90^\circ$, cioè la deformazione è in opposizione di fase rispetto allo sforzo applicato, se il materiale si comporta come un fluido perfettamente viscoso.
- $\delta =$ variabile fra 0° e 90° quando il materiale è un sistema viscoelastico, generalmente il caso dei polimeri.

Sviluppando con le comuni relazioni trigonometriche la formula 2 ottengo un'espressione del tipo

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta)$$

dalla quale si vede che la sollecitazione che agisce sul provino è somma di due contributi, uno in fase con la deformazione e uno in quadratura: si evidenziano quindi i due tipi di

risposta del materiale viscoelastico, quello tipico del solido elastico e quello proprio del fluido viscoso. Definendo E' (storage modulus) ed E'' (loss modulus) come:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$$

è possibile definire un parametro importante e facilmente ricavabile, $\tan \delta$, pari al rapporto fra loss modulus e storage modulus:

$$\tan \delta = E'' / E'$$

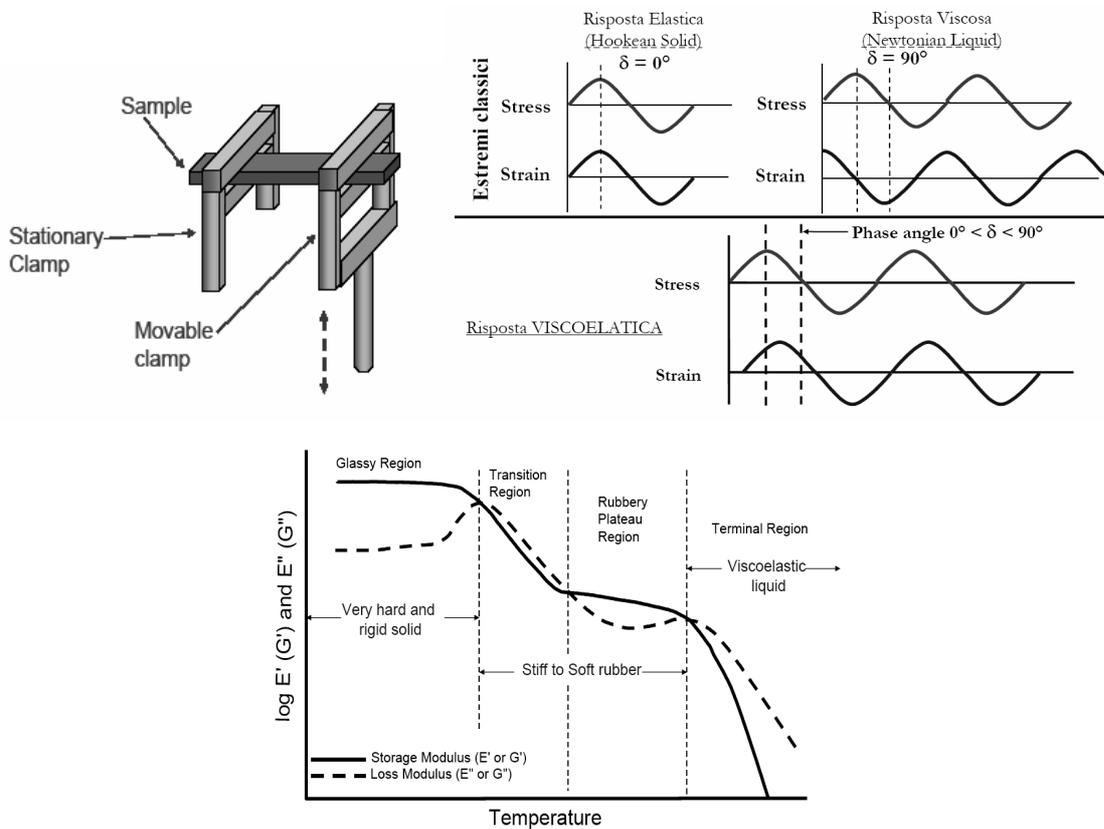


Fig.2.12 – DMA: single cantilever clamping, correlazioni stress-strain ed esempio di funzioni ottenibili con fenomeni associati

L'analisi DMA permette le funzioni loss modulus, dello storage modulus e della $\tan \delta$ a variare della temperatura, i cui andamenti sono in stretta relazione con le variazioni di fase e di struttura del polimero. All'andamento di queste grandezze sono infatti associabili effetti di risonanza fra la frequenza di sollecitazione imposta e determinati moti molecolari che diventano spontaneamente attivi a specifiche temperature. Da un punto di vista

strutturale infatti, durante il riscaldamento la catena polimerica è soggetta a una serie di movimenti che prendono il nome di transizioni termiche. La più importante di queste è sicuramente la temperatura di transizione vetrosa (T_g), ovvero la temperatura minima alla quale sono possibili movimenti coordinati dei terminali di catena. Macroscopicamente si notano variazioni delle proprietà del polimero il quale passa da uno stato rigido e fragile ad uno gommoso e facilmente deformabile. Le tecniche per determinare il valore della T_g dall'andamento delle suddette funzioni sono molteplici: normalmente si considera il valore di temperatura in corrispondenza del picco della $\tan\delta$, ovvero nell'intervallo in cui lo storage modulus diminuisce bruscamente.

2.2.2: Caratterizzazione reologica

I materiali polimerici vengono trasformati in manufatti con opportune operazioni tecnologiche quali riscaldamento, raffreddamento, compressione, applicazione di sforzi e scorrimenti di taglio o deformazioni elonagazionali. La conoscenza del comportamento del polimero fuso è fondamentale per una programmazione accurata delle lavorazioni, per la scelta delle condizioni operative e per un'adeguata organizzazione del processo produttivo globale. La teoria della viscoelasticità spiega proprio come si comportano i materiali ed è di facile comprensione se si fa riferimento a due modelli ideali: *il solido elastico ed il liquido viscoso*. Un solido elastico ha una forma ben definita e l'applicazione di forze esterne lo porta ad una nuova forma di equilibrio. Il solido immagazzina tutta l'energia ottenuta dal lavoro compiuto dalle forze esterne e tale energia, disponibile alla rimozione della forza applicata, permette al solido di ritornare esattamente alla forma originaria. Un solido ideale soggetto ad uno sforzo si deforma elasticamente: l'energia spesa nella deformazione si conserva sotto forma di energia potenziale elastica ed è restituita quando viene rimosso lo sforzo applicato. Al contrario, fluidi ideali subiscono deformazioni totalmente irreversibili: in altre parole, tutta l'energia spesa per imporre la deformazione è dissipata sotto forma di calore e non può essere restituita annullando la deformazione stessa (comportamento puramente viscoso). La legge di Hooke e la legge di Newton descrivono rispettivamente il comportamento dei corpi elastici e dei fluidi viscosi, definendo le relazioni sforzo-deformazione per i due casi:

$$\tau = G\gamma \text{ legge di Hooke}$$

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{legge di Newton}$$

dove τ rappresenta lo sforzo di taglio applicato, γ la conseguente deformazione, $d\gamma/dt$ lo shear rate e η un parametro di proporzionalità definito *viscosità Newtoniana o apparente*. Il comportamento viscoso dei fluidi può discostarsi dalla legge lineare di Newton, nascono così i comportamenti non-Newtoniani che sono rappresentati in Figura 2.13

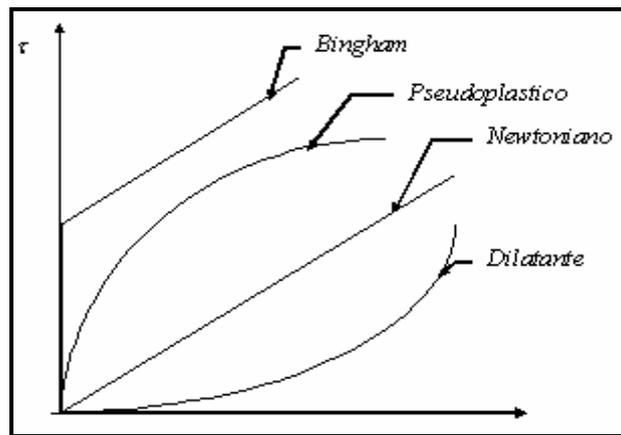


Fig 2.13 : comportamento Newtoniano e non Newtoniano dei fluidi.

Esistono diversi tipi di scostamento dal comportamento Newtoniano dei fluidi:

- *Comportamento dilatante* : la viscosità aumenta all'aumentare dello shear rate cioè vale una relazione del tipo $\frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} > 0$.
- *Comportamento pseudoplastico*: tipico di quasi tutti i materiali polimerici, compreso il polietilene, in cui la viscosità diminuisce con l'aumentare dello shear rate, vale cioè la relazione $\frac{d\eta}{d\dot{\gamma}} < 0$. Il comportamento pseudoplastico è tipico di

sistemi macromolecolari omogenei e la pseudoplasticità è tanto maggiore quanto maggiori sono il peso molecolare e la concentrazione delle diverse specie polimeriche. In effetti da un punto di vista tecnologico, ciò rappresenta un vantaggio: infatti ad alte velocità di scorrimento utili per produzioni elevate, ho una diminuzione delle forze da applicare per la lavorazione. Il calo della viscosità al crescere della velocità di deformazione si può spiegare con il crescente orientamento delle macromolecole e da uno sfilamento reciproco dei gomitoli che sono normalmente intrecciati (rottura degli entanglements).

- *Comportamento dei fluidi di Bingham*: I fluidi di Bingham sono dei liquidi che restano in quiete, cioè si comportano come dei solidi, finché non si raggiunge un certo valore dello sforzo di taglio τ_0 , dopo di che si comportano come dei fluidi newtoniani.

2.2.2.1: Dipendenza della viscosità dal peso molecolare

Nei polimeri monodispersi (che presentano solo una campana di distribuzione gaussiana del PM) l'esperienza mostra che per valori di $\dot{\gamma} \cong 0$ la viscosità apparente cresce linearmente con il peso molecolare fino ad arrivare ad un valore critico PM_c dopo il quale la viscosità cresce esponenzialmente secondo la legge:

$$\eta = kM^{3,4}$$

Questo diverso comportamento al variare di PM si può spiegare con la diversa quantità di entanglements presenti fra le catene macromolecolari al di sotto di una certa dimensione delle stesse e alla difficoltà di svolgimento dei gomitoli.

2.2.2.2: Dipendenza della viscosità dalla temperatura e dalla pressione

La viscosità è fortemente legata alla temperatura ed esiste una correlazione di tipo Arrhenius che ne esprime formalmente il legame:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

dove A è una costante, E è l'energia di attivazione del moto viscoso. Questa espressione può anche correlare la viscosità alla frazione di volume libero presente nel polimero, infatti si può anche scrivere :

$$\eta = A \exp(B/F)$$

con F frazione di volume libero e B una costante associata al materiale [24],[25]. La frazione di volume libero è legata sia alla temperatura sia alla pressione: essa cresce con la T sopra la T_g e diminuisce al crescere della pressione. La presenza di forti pressioni porta ad una marcata diminuzione del volume libero, quindi ad un aumento rilevante delle interazioni intermolecolari e conseguentemente della viscosità; esiste un'equazione empirica che fornisce la dipendenza della viscosità dalla pressione:

$$\eta(p) = \eta(p_r) \exp[C(p-p_r)]$$

dove p_r è una pressione di riferimento, solitamente quella ambiente, C una proprietà del materiale [26].

2.2.2.3: Reometro

Il reometro/estrusore Haake Rheomex 252P è uno strumento costituito da diverse unità, in particolare da un estrusore monovite, una terminazione costituita da un capillare e un calcolatore. Quest'ultimo, interfacciato allo strumento, raccoglie i dati ottenuti dalla prova e fornisce i diagrammi utili per valutare i parametri reologici del polimero in esame.

L'estrusore è caratterizzato da una vite di diametro 12 mm con rapporto lunghezza/diametro pari a 20 e da un'altra avente il medesimo diametro ma con rapporto 30. La prova consiste nell'introduzione dei granuli di polimero, tramite tramoggia, all'interno dell'estrusore, dove il polimero viene fuso e trasportato nella parte terminale costituita da un capillare.

All'entrata e all'uscita del capillare sono collocati dei trasduttori di pressione che misurano le cadute di pressione, dovute alle perdite di carico che si verificano nel passaggio all'interno del capillare. Viene inoltre posta una bilancia, collegata al calcolatore, la quale calcola la portata di polimero all'uscita dello strumento.

I dati ottenuti, vengono raccolti dal calcolatore, il quale li rielabora utilizzando l'equazione di Hagen-Poiseuille per il calcolo della viscosità e l'equazione per il calcolo della velocità di deformazione (shear rate):

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8Q} \frac{\Delta P}{\Delta L} \quad \dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

in cui ΔP è la differenza di pressione all'entrata del capillare e la pressione atmosferica all'uscita, ΔL è la lunghezza del capillare, Q la portata ed R il raggio del capillare. Si ottiene il diagramma che mette in relazione la viscosità del polimero con lo shear rate.

2.2.2.4: Melt Flow Index

In tutti i polimeri esiste un'influenza del *peso molecolare* sulle proprietà meccaniche. Per un generico polimero esiste una relazione peso molecolare-proprietà meccaniche che mette in luce l'esistenza di un peso molecolare critico PM_c al di sotto del quale le caratteristiche meccaniche sono nulle. Si vede anche l'andamento asintotico verso un valore limite delle proprietà meccaniche che evidenzia come oltre un PM^* non esistano ulteriori incrementi delle caratteristiche meccaniche.

Questo comportamento si spiega con il fatto che le proprietà dipendono dal numero di terminali di catena, ad essi infatti si può associare un valore di *volume libero* maggiore di quello dei segmenti interni della macromolecola. A parità di massa, un campione caratterizzato da molte catene corte presenta frazioni maggiori di volume libero che rendono facilmente deformabile il materiale favorendo la mobilità molecolare. Al contrario se le catene presentano valori elevati di peso molecolare, la frazione di volume libero e la mobilità ad esso legata si riduce con conseguente aumento della difficoltà di deformazione. L'aumento delle proprietà meccaniche è dovuto a formazione di entanglements che riducono le possibilità di scorrimento delle molecole e quindi di deformazione del materiale. Oltre il PM^* si avrebbero invece eccessivi aumenti della viscosità con conseguente insorgenza di problemi di lavorabilità. Altro parametro che incide sulle proprietà meccaniche è la *distribuzione del peso molecolare*, tipicamente rappresentabili con curve di tipo Gaussiano: in genere campane larghe di distribuzione portano a proprietà minori, infatti le catene corte presenti risultano poco aggrovigliate e il loro movimento diviene facilitato con conseguente aumento della deformabilità. Un'analisi che permette di risalire qualitativamente alle distribuzioni dei pesi molecolari è il Melt Index. Il test consiste nella misura della quantità di polimero che esce da un ugello di diametro conosciuto, una volta riscaldato e applicato un peso noto. Per il polietilene la norma UNI-ISO 1133-94 prevede una temperatura del fuso di 210°C e un carico applicato di 5 Kg. La macchina consiste in una camera in acciaio riscaldata, all'interno della quale vanno inseriti alcuni grammi di materiale: in Figura 2.14 è riportato un esempio dello strumento di misura. Dopo circa 3 minuti di preriscaldamento, il polimero raggiunge la temperatura prevista e gli viene applicato, tramite un apposito pistone, il carico indicato dalla norma. Lo

strumento misura la quantità di polimero estruso in un certo intervallo di tempo restituendo il valore in termini di g/10 min.

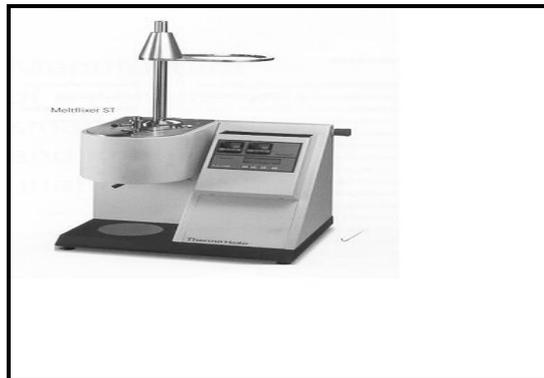


Fig 2.14 : Strumento per la misura del Melt Flow Index

Dai dati ricavati durante le prove è possibile inoltre ottenere i valori di viscosità e densità del materiale in esame: si riescono quindi a valutare le modifiche che la nanocarica sviluppa sul polimero in termini di caratteristiche reologiche assai importanti per programmare le condizioni di lavorazione.

2.2.3: Caratterizzazione morfologica e strutturale

2.2.3.1: Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Nelle analisi morfologiche l'utilizzo della microscopia risulta un sistema semplice e veloce per avere informazioni sulla superficie e sulla struttura di base del materiale. Il potere risolutivo d , ovvero la distanza minima fra due punti distinguibili, viene definito come funzione di λ (lunghezza d'onda della radiazione con cui svolgo le analisi) e $n \sin \alpha$ apertura numerica dalla relazione:

$$d = 0,61 \frac{\lambda}{n \sin \alpha}$$

Dato che il valore dell'apertura numerica, legato essenzialmente al tipo di lente e al mezzo in cui si propaga la radiazione, varia generalmente fra 0.95–1.40, per aumentare il potere

risolutivo bisogna variare la lunghezza d'onda della radiazione con cui si fa l'analisi: da questa osservazione nasce il microscopio elettronico a scansione (SEM).

La scoperta della natura ondulatoria degli elettroni e la formulazione della relazione di DeBroglie, mettono in relazione λ con la velocità di una particella v , con la sua massa m e con la costante di Planck h :

$$\lambda = \frac{h}{m\gamma}$$

Inoltre, tenendo conto che vale il principio di conservazione dell'energia per un elettrone sottoposto ad una differenza di potenziale V secondo la relazione:

$$Ve = \frac{1}{2}mv^2$$

si può valutare la lunghezza d'onda di un fascio di elettroni accelerato per mezzo di una d.d.p. e verificare che la λ così ottenuta garantisce un potere risolutivo nettamente più alto rispetto ad un normale microscopio ottico:

$$\lambda = \frac{h}{m\sqrt{2Ve/m}} \cong \frac{12.3}{\sqrt{V}}$$

Infatti con una d.d.p. di 100kV ottengo valori di lunghezza d'onda pari a 0,04 Å, un potere risolutivo di 5 Å e una profondità di campo di 5 µm; valori tipici del potere risolutivo di un microscopio ottico non sono invece superiori a 2000 Å.

Il principio di funzionamento è comunque completamente diverso rispetto ai tradizionali microscopi ottici: il SEM infatti sfrutta l'interazione del fascio di elettroni con il materiale che genera oltre a elettroni trasmessi anche diverse forme di energia rappresentate come esempio in fig.2.15:

- Emissione elettronica (elettroni secondari, retrodiffusi, Auger)
- Emissione fotonica (infrarossa e visibile)
- Emissione di raggi X

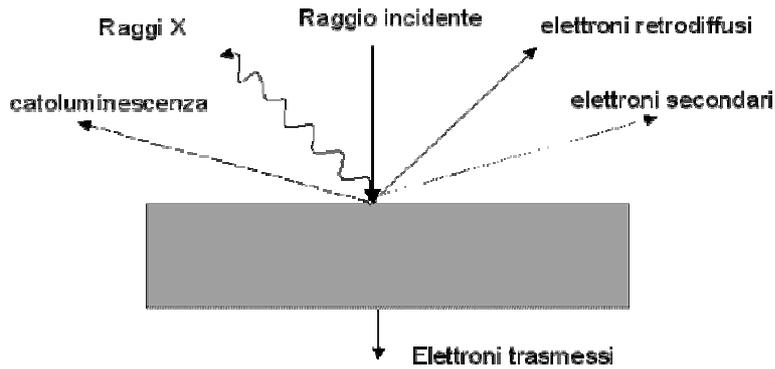


Fig.2.15 – Interazione raggio incidente-campione

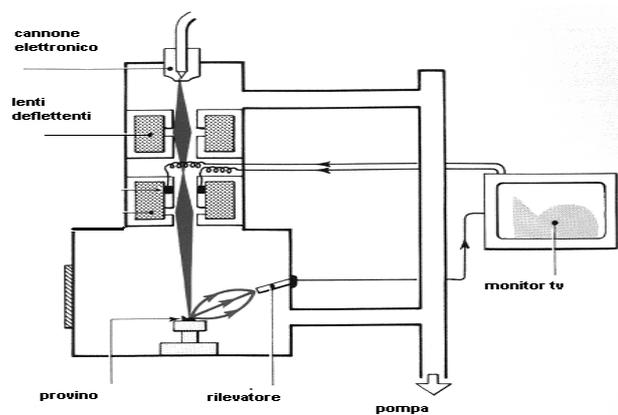


Fig.2.16 – Rappresentazione schematica del microscopio SEM

Ciascuna di queste forme di energia è in grado di fornire indicazioni sulla natura e morfologia del materiale ma la fonte più comunemente sfruttata è l'emissione di elettroni secondari. Un fascio di elettroni delle dimensioni di circa 100\AA colpisce la superficie del provino secondo un reticolo di tipo televisivo, cioè spennellando secondo linee parallele. Gli elettroni secondari a bassa energia che vengono emessi, sono raccolti da un rivelatore e trasformati in segnale elettrico, successivamente amplificato e presentato su uno schermo, in sincronismo con il movimento del pennello elettronico sul provino. Si crea così un'immagine che riproduce fedelmente la superficie del pezzo in esame e, grazie alla grande profondità di campo, garantisce un'eccezionale sensazione di tridimensionalità. Si offre in fig.2.16 una rappresentazione grafica della struttura del SEM.

2.2.3.2: *Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)*

Il TEM sfrutta l'interazione che avviene fra un fascio accelerato di elettroni (del diametro di qualche decina di Å) ed il materiale analizzato, per trarre delle informazioni sulla struttura massiva del campione. Il fascio elettronico è prodotto da un filamento di tungsteno riscaldato ad elevatissime temperature, situato nella parte alta della colonna sotto vuoto; tale fascio viene accelerato verso il basso della colonna tramite alto voltaggio (50÷120kV) e condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata (100nm o anche meno) tramite microtomizzazione. Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente.

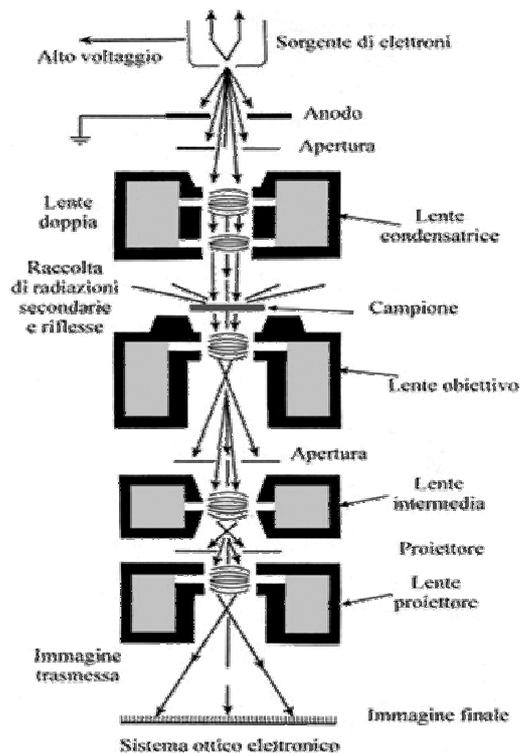


Fig.2.17 – *Rappresentazione schematica del microscopio TEM*

Dopo aver attraversato il campione, il fascio viene focalizzato da una lente obiettivo, quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte

delle dislocazioni della struttura cristallina, o alla presenza, come nel caso dei materiali nanocompositi, di particelle di diversa densità disperse nella matrice del campione.

2.2.3.3: Diffrazione di raggi X (WAXD)

I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente. La radiazione X viene generata in un *tubo a raggi X* che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto producono raggi X che vengono irradiati in tutte le direzioni. Non tutti gli elettroni vengono decelerati allo stesso modo: alcuni perdono la loro energia unicamente nell'impatto dando luogo a raggi X con una lunghezza d'onda λ minima. La relazione che lega λ con la d.d.p applicata è del tipo:

$$\lambda_{min} = hc/eV$$

con c velocità della luce, V la differenza di potenziale, h la costante di Plank ed e carica dell'elettrone.

I raggi X possono interagire con strutture ordinate (ad esempio cristalli polimerici o strutture silicatiche lamellari) subendo fenomeni di riflessione e diffrazione da parte dei piani cristallini. Nella specifica applicazione della caratterizzazione dei nanocompositi polimerici (ma più in generale delle strutture cristalline) una delle possibili tecniche di indagine mediante raggi X è quella che si basa sulla teoria di Bragg, sinteticamente riassumibile dalla relazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

dove n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda, θ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare. Grazie alla relazione di Bragg è possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti è dovuta principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità delle radiazioni. Se questa differenza è un

multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione θ , come schematizzato in fig.2.18.

L'analisi XRD viene molto utilizzata nello studio dei compositi polimerici a base di silicati lamellari al fine di determinare proprio l'allargamento dei piani lamellari dell'argilla dovuto all'intercalazione del polimero. Nel caso ideale di completa esfoliazione la scomparsa di strutture ordinate a corto raggio (con spaziature fra i piani cristallografici di ordine nanometrico) rende impossibile la diffrazione.

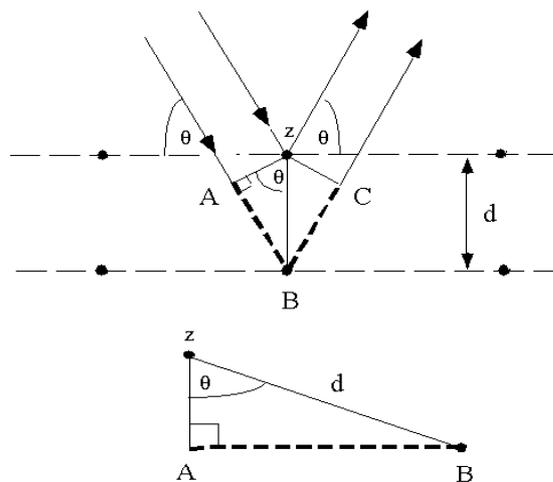


Fig.2.18 – Diffrazione di raggi X da strutture cristalline

2.2.4: Caratterizzazione termica

2.2.4.1: Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) consente di misurare il flusso di calore relativo ad un campione di materiale polimerico forzato a seguire una rampa di riscaldamento programmata a velocità costante. La misura quantitativa del calore scambiato in funzione della temperatura consentono di valutare parametri caratteristici dei materiali polimerici quali la transizione vetrosa, la fusione, la cristallizzazione, le transizioni polimorfiche e la cristallizzazione. Il tracciato ottenuto, o termogramma, riporta in ascissa la temperatura e in ordinata il flusso termico. A seconda del tipo di transizione si otterranno dei semplici flessi della linea di base (transizione vetrosa) o dei picchi di area positiva o negativa a seconda del flusso di calore (eso o endo termico).

I termogrammi sono stati acquisiti mediante strumenti TA Instruments mod. Q200 e 2920. Relativamente a quanto rappresentato in fig.2.19 un campione chiuso in una capsula ermetica in alluminio ed un riferimento vuoto vengono posti all'interno di una cella isolata e riscaldata elettricamente. La differenza del flusso di calore che attraversa le due capsule al variare della temperatura viene misurata da due termocoppie separate e poste alla base delle stesse, il tutto in flusso di gas inerte.

Al procedere della misura, in corrispondenza di ogni transizione rilevata la macchina fornisce al campione una quantità finita di energia atta a mantenerlo alla medesima temperatura del riferimento: ogni squilibrio del sistema viene istantaneamente corretto monitorando istante per istante l'apporto di energia necessario all'operazione.

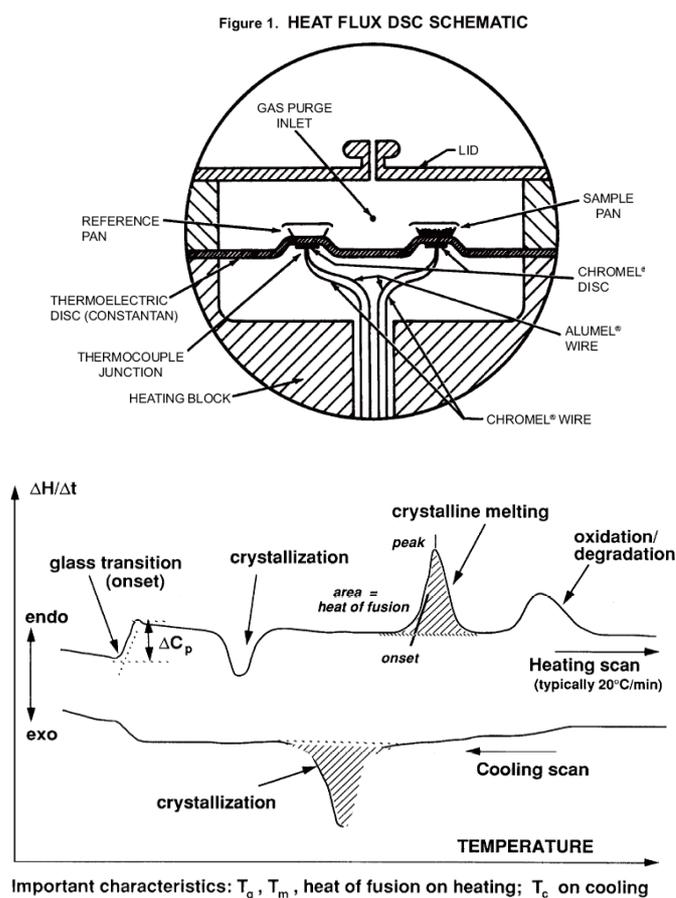


Fig. 2.19-20 – DSC: componenti della cella (alto) ed esempio di termogramma (basso)

2.2.4.2: *Analisi termogravimetrica (TGA)*

Mediante analisi termogravimetrica si può monitorare la variazione di massa di un campione sottoposto a riscaldamento in ambiente inerte o ossidante in funzione della temperatura (variabile costantemente nel tempo). Si ottiene in questo modo un termogramma o curva di decomposizione termica che fornisce l'andamento del peso del campione all'aumentare della temperatura (fig.2.21). Tale analisi è utile per determinare la presenza di eventuale residuo inorganico in composti polimerici (additivi), per studiare i fenomeni di decomposizione termica o termossidativa (a seconda della presenza di ossigeno) e per avere una indicazione della stabilità termica del materiale in analisi. Lo strumento consiste in una fornace con possibilità di controllo dell'atmosfera, una bilancia portacampioni, un dispositivo di controllo e modulazione della temperatura (fig.2.22).

Il calcolatore, tramite l'apposito software, registra le variazioni di peso del campione rispetto al riferimento: la perdita di peso misurata dalla bilancia viene compensata dall'unità modulare elettrica, nella quale è situata una bobina magnetica: questa è percorsa da corrente e genera una forza repulsiva che riporta la scala della bilancia allo zero di tara. L'assorbimento di corrente necessario per modulare la scala è proporzionale alla variazione gravimetrica del campione che viene così registrato. Gli strumenti utilizzati negli studi in esame sono prodotti da TA Instruments, mod. Q600 e Q5000.

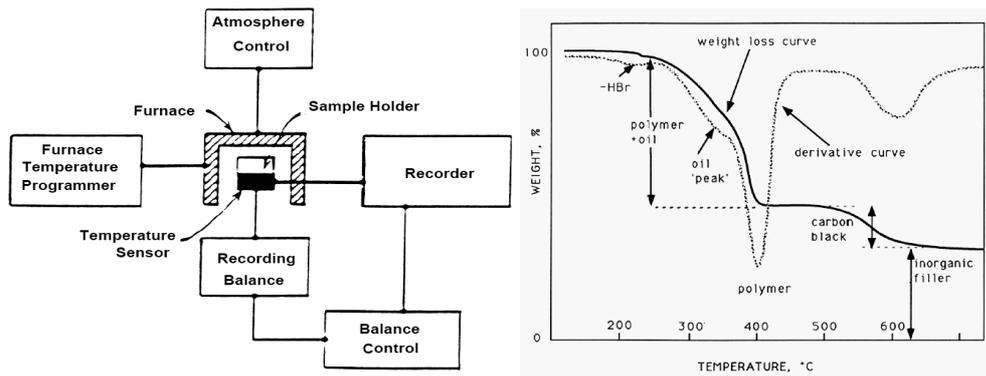


Fig. 2.21-22 – TGA: componenti dell'apparecchiatura(sx) ed esempio di termogramma (sx)



CAPITOLO 3:

L'estrusione in bolla, Film blowing

3.1: Introduzione

Tra tutte le plastiche, il polietilene (PE) è uno dei materiali più vecchi e importanti in quantità.

Nel 1993, la produzione di PE nell'Europa dell'ovest è stata stimata approssimativamente a $8.8 \cdot 10^6$ tonnellate, suddivise in: $4.4 \cdot 10^6$ tonnellate nel polietilene a bassa densità (LDPE), $1.2 \cdot 10^6$ tonnellate di polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e $3.2 \cdot 10^6$ tonnellate di polietilene ad alta densità (HDPE). Nel 1993, il 74% di LDPE e LLDPE è stato utilizzato per la produzione di film. Sebbene un piccolo quantitativo di film venga prodotto attraverso lo stampaggio (film casting), il processo che viene più profondamente ed efficacemente utilizzato è il processo tubolare *film blowing*.

I principali vantaggi che si ottengono con tale processo di filmatura sono:

- processo continuo e produzione di un film tubolare in una singola operazione,
- regolazione della profondità e dello spessore del film tramite il controllo: del volume d'aria insufflata nella bolla, dei parametri del processo di estrusione e della velocità di tiraggio del film lungo il processo,
- eliminazione di effetti come la disposizione del bordo della bolla e la temperatura non uniforme che possono, invece, risultare con il processo film casting.

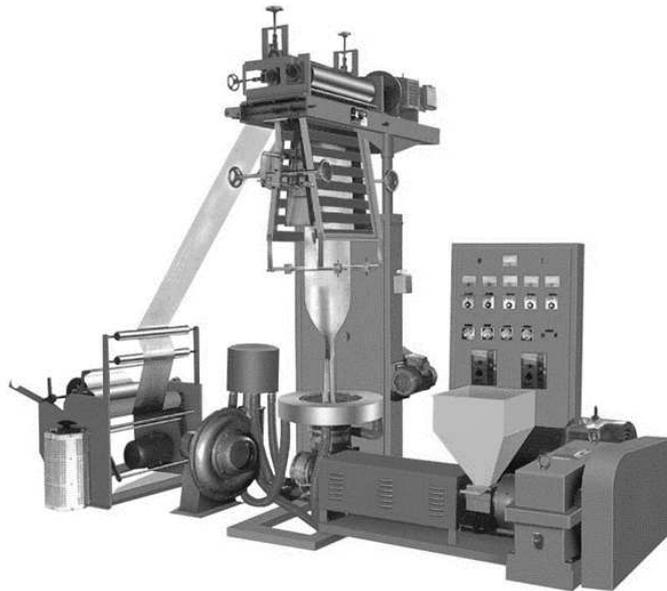


Figura 3.1 : Il processo di Film Blowing

- La capacità di un'orientazione bi-assiale, che permette l'uniformità ed il miglioramento delle proprietà meccaniche.

3.2: Descrizione del processo

Il processo di *Film Blowing* (filmatura in bolla), rappresentato in figura 3.2, è un importante processo industriale che viene utilizzato per la produzione di sottili film polimerici orientati *bi-assialmente*.

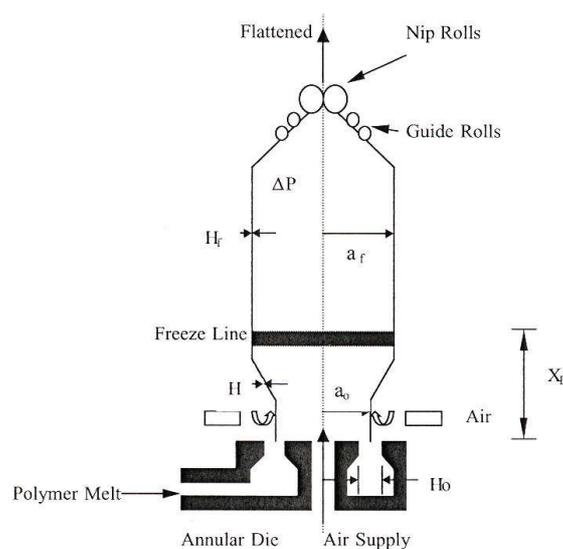


Figura 3.2: Schema del processo film blowing

Il polimero viene trasportato e fuso in un estrusore. Da qui, con una velocità costante di flusso della massa, viene forzato ad entrare all'interno di uno stampo circolare per formare un "tubo" continuo; una pressione interna e un tiraggio assiale concorrono, invece, all'estensione bi-assiale del film.

Lasciando lo stampo anulare, si ha la formazione di un tubo polimerico, mentre il fuso che fluisce è raffreddato dal soffiaggio d'aria lungo il film. Durante il periodo in cui il polimero è allo stato fluido, esso sarà stirato in due direzioni. Inizialmente, il tubo polimerico creato viene gonfiato da una pressione interna, dovuta all'insufflaggio d'aria proveniente da un orifizio nello stampo anulare, leggermente superiore alla pressione atmosferica. Si crea così una "bolla". È da sottolineare che l'aria non può sfuggire dalla bolla, poiché questa viene pinzata dai *nip rolls* situati superiormente. In tal modo il film viene così stirato nella *direzione* circonferenziale o *trasversale*. Al termine del processo di estrusione, l'avvolgimento del film causa l'allungamento nella direzione longitudinale e producendo la così chiamata *draw down*.

L'altezza a cui inizia la solidificazione del film viene definita *freeze-line* [28], ove $T_f = T_m$. In molti processi la deformazione della bolla che avviene al di là della *freeze-line* è trascurabile. [29].

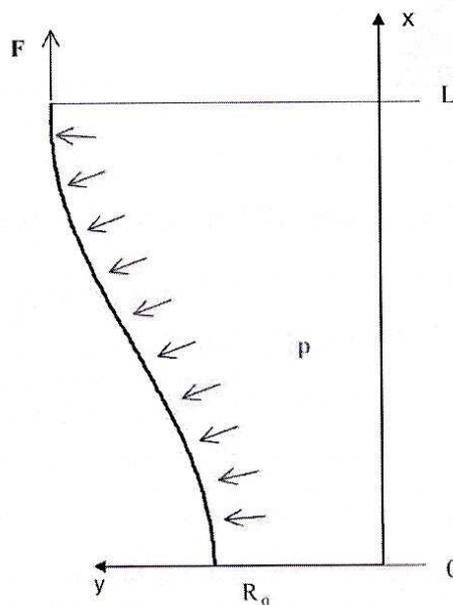


Figura 3.3: Membrana dopo la deformazione: creazione della bolla

Le dimensioni finali del film sono determinate da:

- 1) il *blow up ratio* (BUR) definito come il rapporto tra il raggio della bolla della linea di raffreddamento e il raggio dello stampo (R_f / R_0); è determinato dal livello di pressione all'interno della bolla, che comporta lo stiramento circonferenziale (tangenziale);
- 2) il *draw down ratio* (DR) ossia il rapporto tra la velocità ai nip rolls e la velocità del polimero fuso uscente dallo stampo. La velocità di tiraggio dei nip rolls comporta lo stiramento nella direzione longitudinale.

Il film solidificato viene tirato verso l'alto e appianato in un foglio a doppio strato dai nip rolls che chiudono la bolla, grazie ad un sigillo ermetico, nella parte finale.

Gli spessori del film prodotto vanno da 15 a 500 μm e la velocità di produzione è molto elevata.

I più comuni film plastici prodotti da questo processo sono l'LDPE ramificato, il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) e i film di HDPE lineare. Inoltre, è possibile produrre film multistrato utilizzando in concomitanza più di un'estrusione.

Le proprietà del film così creato sono controllate dall'orientazione molecolare e dagli stress indotti dalla cristallizzazione.

Un requisito importante è la stabilità della bolla in modo da consentire continue operazioni di processo e la produzione di un film per lo meno accettabile. In generale è possibile definire tre forme di instabilità o la combinazione di queste:

- 1) variazione periodica asimmetrica del diametro della bolla, conosciuto come *bubbole instability* (BI),
- 2) movimento elicoidale della bolla (HI),
- 3) variazione nella posizione dell'altezza della linea di raffreddamento (FLHI).

Sweeney [46] propose il concetto di range di diametro (D_r) per poter misurare il *grado della helical instability* (DHI).

Il diametro medio \bar{D} , e il DHI sono il risultato delle seguenti equazioni:

$$\bar{D} = \bar{P}_1 - \bar{P}_r$$

$$D = P_{1,MAX} - P_{R,MIN}$$

$$D_{MIN} = P_{1,MIN} - P_{R,MAX}$$

$$D_R = D_{MAX} - D_{MIN}$$

$$DHI = \frac{D_R}{D} * 100$$

ove D è il diametro medio della bolla e P la distanza media della bolla da un linea di riferimento come mostrato in figura 3.4.

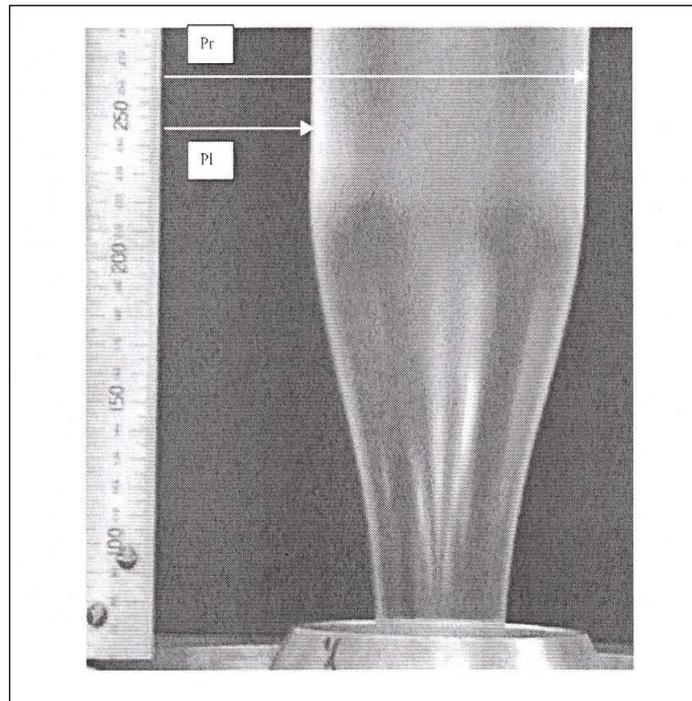


Figura 3.4: Forma tipica di una bolla

Osservando l'immagine la sottoscrizione r denota la distanza dalla linea di riferimento del bordo destro della bolla e l quella del bordo sinistro.

La bolla viene definita stabile se DHI è inferiore al 20%, parzialmente stabile se è tra 20-40% e instabile se è maggiore di 40%.

Le proprietà del film prodotto dipendono dal polimero usato e dalle condizioni di processo. Una rappresentazione schematica è riportata in figura 3.5.

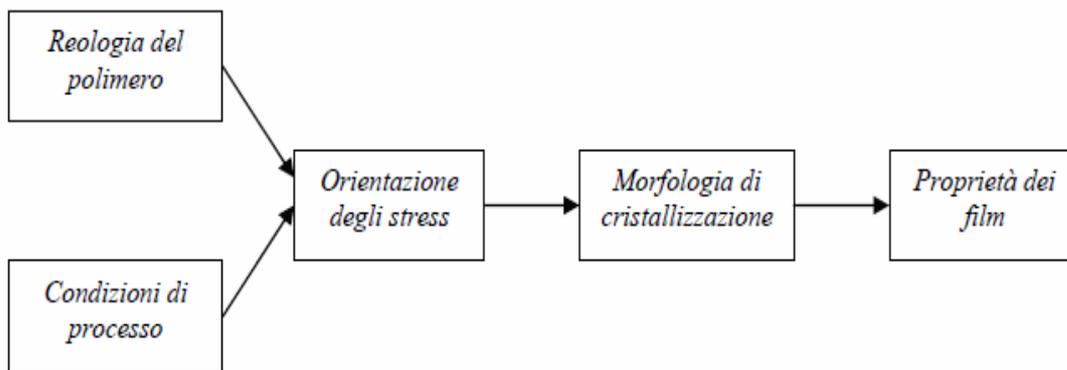


Figura 3.5: Dal polimero al prodotto: una rappresentazione schematica

È in genere risaputo che le proprietà risultanti sono influenzate in modo preponderante dalla morfologia, in stretta connessione alla cristallizzazione indotta, in cui l'orientazione viene aumentata nella regione di formazione della bolla. Dato che il fuso polimerico esibisce un comportamento viscoelastico non lineare, l'accrescimento di tale orientazione è una funzione complessa dei parametri di processo e del materiale usato.

A tal proposito, vengono di seguito brevemente riportate le equazioni governanti il processo blown film, il comportamento reologico e l'influenza degli stress, la morfologia del film e le proprietà meccaniche ed ottiche, mettendo tal volta in confronto LDPE, HDPE ed LLDPE per facilitarne la discussione.

3.3: Equazioni governanti il processo Film Blowing

Pearson e Petrie [46] furono i primi a sviluppare in dettaglio le equazioni cinematiche e dinamiche descrittive il flusso del fluido nel Film Blowing, basate sulla teoria del *thin shell* dove lo spessore della bolla è molto piccolo rispetto al diametro.

Per uno stato continuo stazionario di un fluido incomprimibile, la legge di conservazione della massa in qualunque punto lungo la bolla fornisce la relazione per una produttività volumetrica:

$$Q = 2\pi a H v_s = \text{costante} \quad (3)$$

dove v_s è la velocità meridionale, Q la velocità totale di flusso volumetrico attraverso lo stampo, a il raggio locale della bolla e H lo spessore locale del film.

Dato che il problema è asimmetrico, v_t (velocità nella direzione trasversale) è zero, mentre v_n (velocità nella direzione normale) non è esattamente nulla dato il cambiamento dello spessore del film, ma è trascurabile.

La derivata dell'equazione (3) rispetto a, s , distanza lungo il film, produce una relazione della velocità di deformazione nel Film Blowing:

$$\frac{dv_s}{ds} = -\frac{1}{H} v_s \frac{dH}{ds} - \frac{1}{a} v_s \frac{da}{ds}$$

Più precisamente il termine a sinistra dell'uguale rappresenta la velocità di stiramento in tutta la lunghezza del film, mentre nella parte destra dell'uguaglianza i due termini (entrambi negativi) sono rispettivamente le velocità di stiramento nelle direzioni dello spessore (n) e tangenziale (t).

La velocità di allungamento in ogni direzione è una funzione di quantità misurabili.

Il bilancio di equilibrio della forza nella direzione normale produce:

$$\frac{\Delta P}{H} = -\frac{\sigma_s}{\rho_s} + \frac{\sigma_t}{\rho_t}$$

in cui :

- σ_s e σ_t sono gli stress estensionali rispettivamente nel direzione meridionale, s , e trasversale t .
- ΔP è la differenza tra la pressione interna e la pressione esterna (atmosferica).
- ρ_s e ρ_t indicano i principali raggi di curvatura nelle due direzioni definiti da semplici geometrie differenziali:

$$\rho_s = -\frac{[1 + (da/dz)^2]^{3/2}}{d^2a/dz^2}$$

$$\rho_t = a \left[1 + \left(\frac{da}{dz} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Un bilancio della forza nella direzione dell'asse di simmetria z porta alla seguente relazione:

$$F_z = \Delta P \pi a^2 + 2\pi a H \sigma_s \cos \theta$$

in cui F è la tensione applicata a $z = X_F$, e

$$\cos \theta = \left[1 + \left(\frac{da}{dz} \right)^2 \right]^{1/2}.$$

Nell'analisi di Pearson e Petrie sono trascurati gli effetti dell'inerzia, della gravità, della tensione superficiale e dell'aria di trascinamento. Tali assunzioni sono dovute alla reale sottile membrana della bolla del film e alle forze viscoso dominanti il processo per la fusione del polimero.

Tuttavia, le predizioni del modello basato sulla formulazione di Pearson e Petrie comportano rilevanti problematiche. Una di queste è che aumentando la pressione di gonfiatura della bolla, si verifica una diminuzione del raggio della bolla (mantenendo costanti la freeze-line e la forza di tiro dei rulli). Ciò si è visto in accordo con i dati sperimentali (di LDPE, LLDPE e HDPE) per un alto rapporto di blow-up (BUR), $BUR > 1$, mentre se $BUR < 1$ è stato osservato l'effetto opposto.

3.4: Il comportamento reologico e l'influenza degli stress

Nei processi polimerici, il comportamento reologico del fuso polimerico gioca un ruolo molto importante. La storia termica e di deformazione che un polimero ha subito durante il processo di estrusione possono interessare la microstruttura del film e, pertanto, anche le proprietà finali. La processabilità di un polimero è principalmente determinata dal suo comportamento reologico. Infatti, Minoshima e White [30] scoprirono che le lunghe catene delle ramificazioni concorrono ad aumentare gli stress normali di taglio e ad intensificare

sostanzialmente la velocità di allungamento uniassiale. Tale comportamento produce una bolla stabile durante il processo.

Anche gli stress nel film sono importanti. Essi differiscono nelle due direzioni:

longitudinale e trasversale e sono in particolar modo rilevanti quelli alla freeze-line in quanto influenzano

notevolmente le proprietà finali del film prodotto. Si è visto che per poter stimare l'influenza degli stress, definiti come funzioni della distanza dallo stampo, del raggio, della velocità di tiro e della temperatura, vengono misurate anche la pressione interna alla bolla e la forza di tiro.

3.5: La morfologia del film

Per cercare di predire le proprietà del film, è importante comprendere al pieno l'impatto delle condizioni di processo sulla struttura risultante del film prodotto.

Dato che l'orientazione (dei segmenti) delle macromolecole nello scorrimento del fuso è data da un grande numero di nuclei, la velocità di cristallizzazione aumenta notevolmente e può perfino aumentare la temperatura della cristallizzazione stessa. A parte tali fenomeni, la microstruttura può essere influenzata dall'orientazione indotta dalla cristallizzazione e di conseguenza vengono influenzate del proprietà del prodotto finale.

Si è appreso che l'orientazione dovuta alla cristallizzazione gioca un ruolo molto importante nel processo di Film Blowing, dato che l'effetto del sottoraffreddamento del fuso sembra essere controbilanciato da un incremento della cristallizzazione dovuto all'orientazione delle macromolecole nella regione di formazione della bolla. Pertanto, la temperatura di cristallizzazione nel film è approssimativamente uguale alla temperatura di cristallizzazione che può essere ottenuta dall'analisi DSC effettuando il raffreddamento, ad esempio, alla velocità di 1°C/min. Se in aggiunta si vanno a confrontare campioni di LDPE, LLDPE e HDPE si possono osservare notevoli differenze morfologiche, data la diversa microstruttura. [30]

È stato investigato lo sviluppo dell'orientazione macromolecolare e la microstruttura in blown films tubolari per polimeri semi-cristallini come l'HDPE. È stato appurato che la non elevata orientazione delle macromolecole nel fuso polimerico aumenta nella regione in cui viene formata la bolla, ma viene in particolar modo aumentata da un incremento della velocità di cristallizzazione e dal controllo della direzione di crescita dei cristalli.

Dall'analisi XRD si sono potuti distinguere due stadi di cristallizzazione. Nel primo, cristalli a forma di lamelle, aventi l'orientazione dell'asse c (fig. 3.6) lungo la direzione degli stress principali, crescono in una direzione perpendicolare agli stress lungo l'asse b indicando una struttura a spiedino.

Nel secondo stadio, le lamelle crescono attorcigliandosi attorno all'asse b ove la dimensione dei cristalli è piccola dato l'elevato numero di nuclei. Di conseguenza il numero di spirali è molto piccolo. Si è concluso che le superfici del blown films di PE sono composte da sottili lamelle che si accumulano le une sopra le altre con le loro normali allineate alla direzione di estrusione (fig. 3.7). La distribuzione di tali pacchetti di lamelle accumulate tra loro dipende dalla direzione degli stress principali. La morfologia ottenuta per l'LDPE e l'LLDPE si è visto essere in stretta connessione con i parametri di processo, come il BUR e il DR, e l'entità e la direzione degli stress.

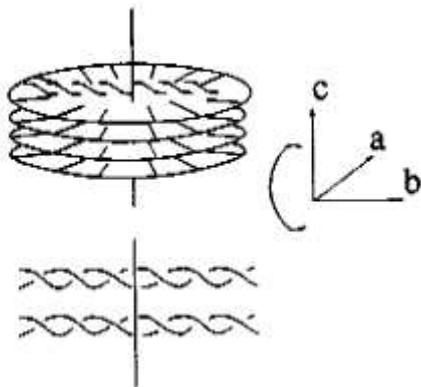


Figura 3.6: Modello della cristallizzazione

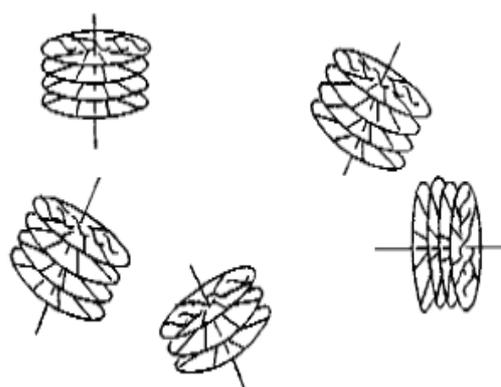


Figura 3.7: Modello per la morfologia cristallina

3.6: Le proprietà meccaniche ed ottiche

Le proprietà meccaniche sono influenzate dagli stress alla freeze-line, in quanto questi sono in stretta correlazione con l'aspetto morfologico e quindi con la cristallizzazione. Le varie proprietà meccaniche (modulo elastico longitudinale e trasversale, la resistenza a trazione, il comportamento a snervamento e a rottura) sono in stretto collegamento con il draw ratio (DR) e con gli stress all'altezza della freeze-line, indipendentemente dal tipo di

LDPE, dalla geometria dello stampo, dallo spessore del film e dalle condizioni di processo applicate.

Per quanto concerne i *moduli* si è visto che per blown films di LDPE, quelli in direzione trasversale eccedono quelli in direzione longitudinale. In generale si è visto che per tale materiale l'aumento di DR comporta un incremento del modulo di Young.

Inoltre, si è constatato che aumentando sempre il DR si verifica, in direzione longitudinale, un incremento della sollecitazione a rottura, mentre diminuisce l'allungamento a rottura; nella direzione trasversale invece si riscontra un calo sia nel valore di sollecitazione che allungamento a rottura. [30]

Per le *proprietà ottiche*, si deve sottolineare che la qualità superficiale è influenzata dalla notevole estensione dei difetti. Tali difetti derivano dal processo di estrusione, in particolare dal flusso polimerico all'interno e al termine dello stampo che può portare a superfici irregolari sul film prodotto. Ciò implica che producendo blown films tramite un fuso polimerico esibente un elevato comportamento elastico, dovuto all'ampia distribuzione media molecolare e specialmente alla presenza dall'elevato peso molecolare o delle catene di ramificazione, risultano moderate performances ottiche. Queste sono in stretta relazione con l'entità del DR e sembra che dipendano molto più dal flusso all'interno dello stampo rispetto alla regione di formazione della bolla.

3.7: Il materiale usato nel Film Blowing

Il polietilene è una plastica relativamente vecchia, caratterizzato da molteplici gradi differenti tra loro e che possono essere controllati da:

- variazione nel grado della ramificazione corta della catena polimerica,
- variazione nel grado della ramificazione lunga della catena polimerica,
- variazione nel peso molecolare medio,
- variazione nella distribuzione molecolare media,
- la presenza di una piccola quantità di residui co-monomeri,
- la presenza di additivi o residui di polimerizzazione.

Ad esempio, l'LDPE, dato le sue corte catene di ramificazione, ha una cristallizzazione approssimativamente limitata al 40%. Di conseguenza la sua densità è tra 910 Kg/m³ e 935 Kg/m³. Invece, l'assenza di ramificazioni nell'HDPE è responsabile di una più elevata cristallizzazione che raggiunge circa il 70%. La sua densità è tra 940 Kg/m³ e 970 Kg/m³.

Il LLDPE è polimero lineare con corte e regolari catene e con limitata cristallizzazione:

dato l'utilizzo di piccole quantità di co-monomeri C₄ e C₈, la sua densità va da tra 915 Kg/m³ e 940 Kg/m³.

Tutti questi tre materiali hanno un differente comportamento reologico in quanto i primi due hanno un melt flow index di 1 circa, mentre per l'LLDPE è di 8, comportando in aggiunta diverse performances nel film prodotto.

3.8: Applicazioni

Le tipiche applicazioni possibili includono il packaging industriale (ad esempio film per sacchi o container), il packaging del consumo (es. sacchetti per il congelatore, film usati per il trasporto, film per avvolgere i cibi, film per sacchetti), film accoppiati (es. accoppiati con l'alluminio o la carta come quelli per il latte o il caffè), film di barriera (film fatti di materiali naturali come le poliammide e l'EVOH usati per avere un effetto barriera all'ossigeno nel packaging alimentare (es. per la conservazione della carne o del formaggio), film per prodotti medicinali e nel campo dell'agricoltura (es. film greenhouse, film per le serre).



Figura 3.8: Esempi di applicazioni possibili col blown film

CAPITOLO 4: Sviluppo delle tecniche di miscelazione della carica

Le tecniche per la produzione di nanocompositi sviluppate fino ad oggi sono state molteplici. Prima di valutare lo sviluppo di nanocompositi utilizzando master da dosaggio laterale si è studiato la loro produzione attraverso la polimerizzazione in situ, il melt intercalation oltre che il masterbatch metod.

Per quanto riguarda il primo caso, la formazione del prodotto avviene attraverso la polimerizzazione radicalica libera. Il monomero del polistirene con l'aggiunta della quantità di carica desiderata viene miscelato a velocità costante. Entrambi i composti vengono immessi successivamente in solvente, di solito perossido di benzoile, in cui avviene la formazione di polistirene caricato attraverso il processo di polimerizzazione a 90 °C in 3 ore circa.

Il melt intercalation non è altro che la miscelazione in vite di carica e polimero a temperatura di melting e velocità della vite costante. Esso si differenzia dal masterbatch metod poiché in questo ultimo caso si produce inizialmente il master dato dalla somma di carica e polimero modificato con compatibilizzante per poi sistemare in un unico dosatore il polimero puro ed il master stesso i quali sono a loro volta immessi in estrusore bivate.

Ylmazer e Ozden [31] hanno effettuato analisi ai raggi X per valutare quale tra questi metodi è quello ottimale per la produzione di diluizioni con base polistirene avente carica ben esfoliata ed intercalata

MELT INTERCALATION METOD

Organoclay (wt%)	d – spacing (Å)	2θ
0,73	33,0	2,65
1,60	33,0	2,65
2,40	33,2	2,64
3,36	33,5	2,60

IN SITU POLYMERIZATION METOD

Organoclay (wt%)	d – spacing (Å)	2θ
0,73	36,3	2,43
1,60	36,8	2,40
2,40	32,8	2,69
3,36	33,0	2,65

MASTERBATCH METOD

Organoclay (wt%)	d – spacing (Å)	2θ
0,73	32,5	2,72
1,60	32,4	2,74
2,40	33,0	2,65
3,36	32,8	2,69

Tab 4.1-2-3: d-spacing e angolo diffrazione da RAGGI X, dispersione carica con melt intercalation, in situ polymerization e masterbatch metod

RIFERIMENTO: Cloisite 15A: d-spacing: 32.9 Å ; 2θ : 2.68

Dai valori in tabella si può notare come per quantità di argilla basse si ha una maggiore intercalazione del polimero con la carica nel caso della polimerizzazione in situ, mentre già a valori del 2,4% il d-spacing è uguale per tutti e tre i metodi. Stesso trend si ha per l'angolo di diffrazione che presenta valori più elevati per quantità di CLOISITE pari a 0,73% e 1,60% nel caso sempre della polimerizzazione in situ. L'angolo e la spaziatura, infatti, sono legati dalla legge di Bragg a mezzo di costanti. Dall'analisi delle proprietà meccaniche si evince che la tecnica in questione determina risultati migliori dal punto di vista della dispersione della carica. Infatti lo stress a rottura risulta molto più elevato che nei casi relativi al melt intercalation e al masterbatch metod.

Inoltre se il modulo a rottura presenta un andamento simile per tutte e tre le specie, per quanto riguarda l'allungamento a rottura si ha che nel solo caso della polimerizzazione in situ risulta un miglioramento delle prestazioni a bassi contenuti di carica.

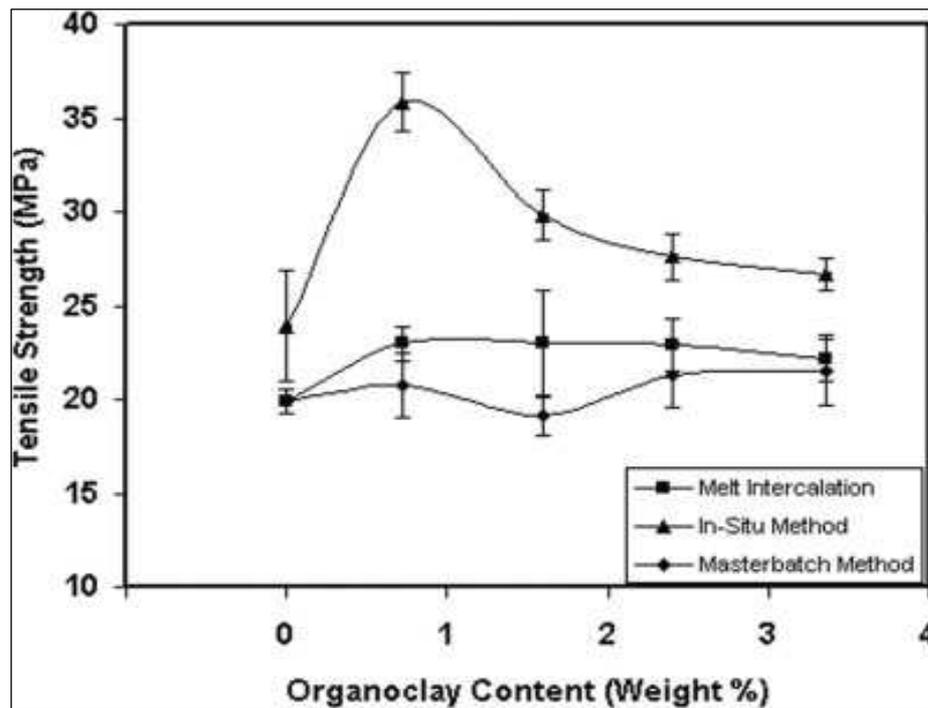


Fig 4.1: Stress a rottura di diluizioni da polimerizzazione in situ, melt intercalation e masterbatch metod.

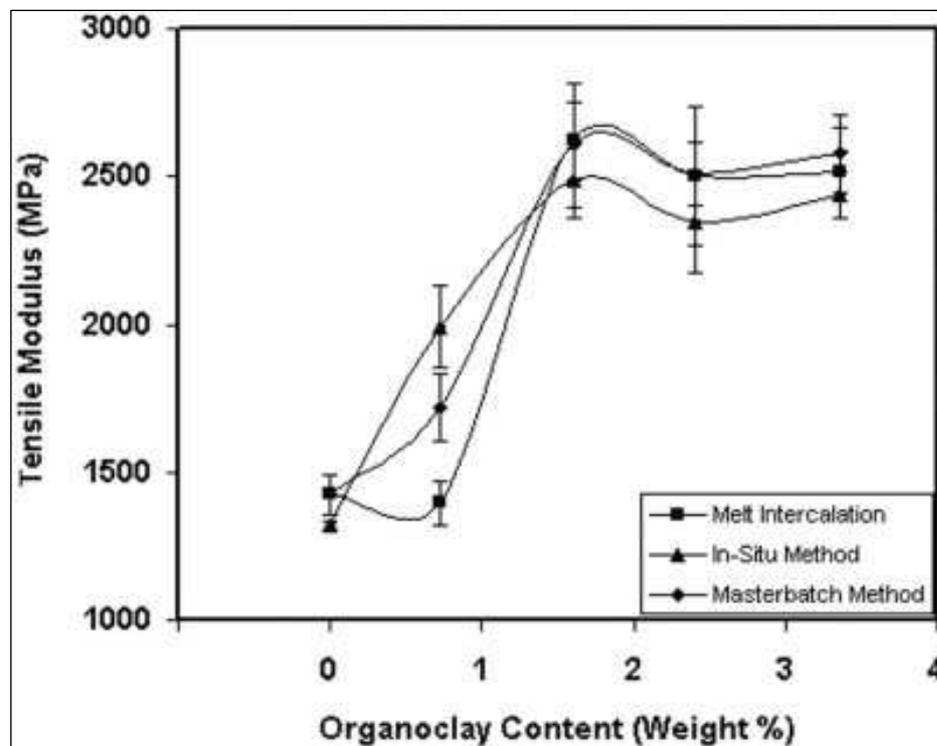


Fig 4.2: Modulo elastico di diluizioni da polimerizzazione in situ, melt intercalation e masterbatch metod.

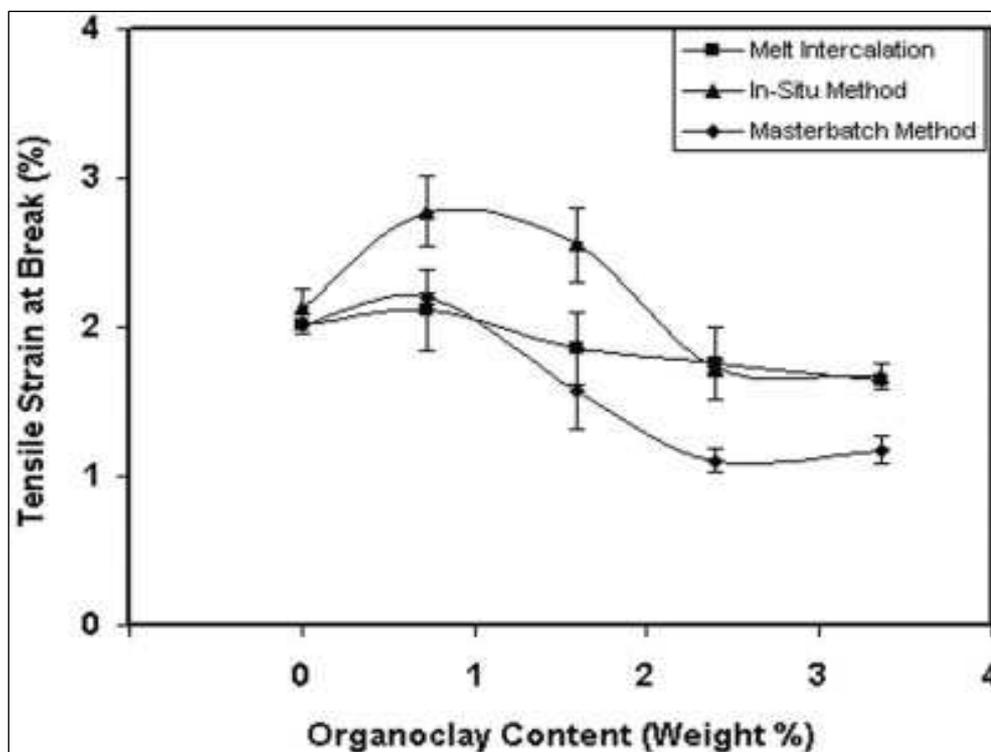


Fig 4.3: Allungamento a rottura di diluizioni da polimerizzazione in situ, melt intercalation e masterbatch metod.

La polimerizzazione in situ è quella tra le tecniche analizzate che determina una migliore dispersione della carica, ma l'uso di quantità elevate di solvente la rende economicamente non conveniente. Questo motivo è la causa dell'introduzione di tecniche quali il melt intercalation e il metodo masterbatch

Per migliorare l'intercalazione tra carica e polimero successivamente si sono utilizzati vari tipi di compatibilizzante, il più comunemente usato è il polietilene graffato con anidride maleica.

Treece et al [32] hanno valutato la dispersione della carica con tre metodi di dosaggio differente: 1) Prima estrusione con master e polimero compatibilizzato e successiva diluizione con polimero puro; 2) miscelazione di carica, compatibilizzante e polimero in vite in unico passaggio;

3) miscelazione polimero e carica senza l'utilizzo di compatibilizzante e successiva diluizione con polimero puro.

E' da sottolineare che solo il secondo approccio ha bisogno di un unico passaggio in estrusore, mentre per le alternative 1 e 3 i passaggi in estrusore sono 2.

Altre variabili di processo sono la percentuale di carica a cui sono prodotte le diluizioni, oltre che il movimento co-rotante o contro-rotante delle due viti dell'estrusore.

I due differenti movimenti rotatori determinano tempi di residenza diversi. Se il metodo a viti co-rotanti, nelle condizioni di velocità e parametri di processo scelte (210 °C-200 RPM nel caso del master e 190°C-300 RPM nel caso delle diluizioni), determina un tempo di residenza del fuso di 60 s, nel caso di movimento controrotante esso aumenta a 105 s, conducendo ad una maggior miscelazione della carica con il polimero.

Inoltre più elevata è la quantità di carica, più rilevanti e abbondanti sono gli agglomerati di carica presenti nella miscela, come osservato dalle analisi al SEM svolte nel capitolo 10.

Le analisi ai raggi X delle varie prove evidenziano come le diluizioni relative alla produzione di campioni con tecnica masterbatch hanno una miglior esfoliazione della carica. Dalle curve diffrattometriche infatti, anche se non può essere valutata la percentuale di carica totale esfoliata, si nota come la curva relativa all'argilla sia traslata soprattutto in questi casi. Gli andamenti rappresentati a percentuale di carica costante si differenziano per movimento reciproco delle viti e per modalità di produzione delle diluizioni, il tutto analizzato a varie percentuali di CLOISITE 15A totale introdotta. In questo modo è valutato se a varie concentrazioni si presenta una differenza, non solo tra diluizioni prodotte con diverse tecniche ma anche tra medesime miscele costituite da percentuali di carica differente e medesime condizioni operative.

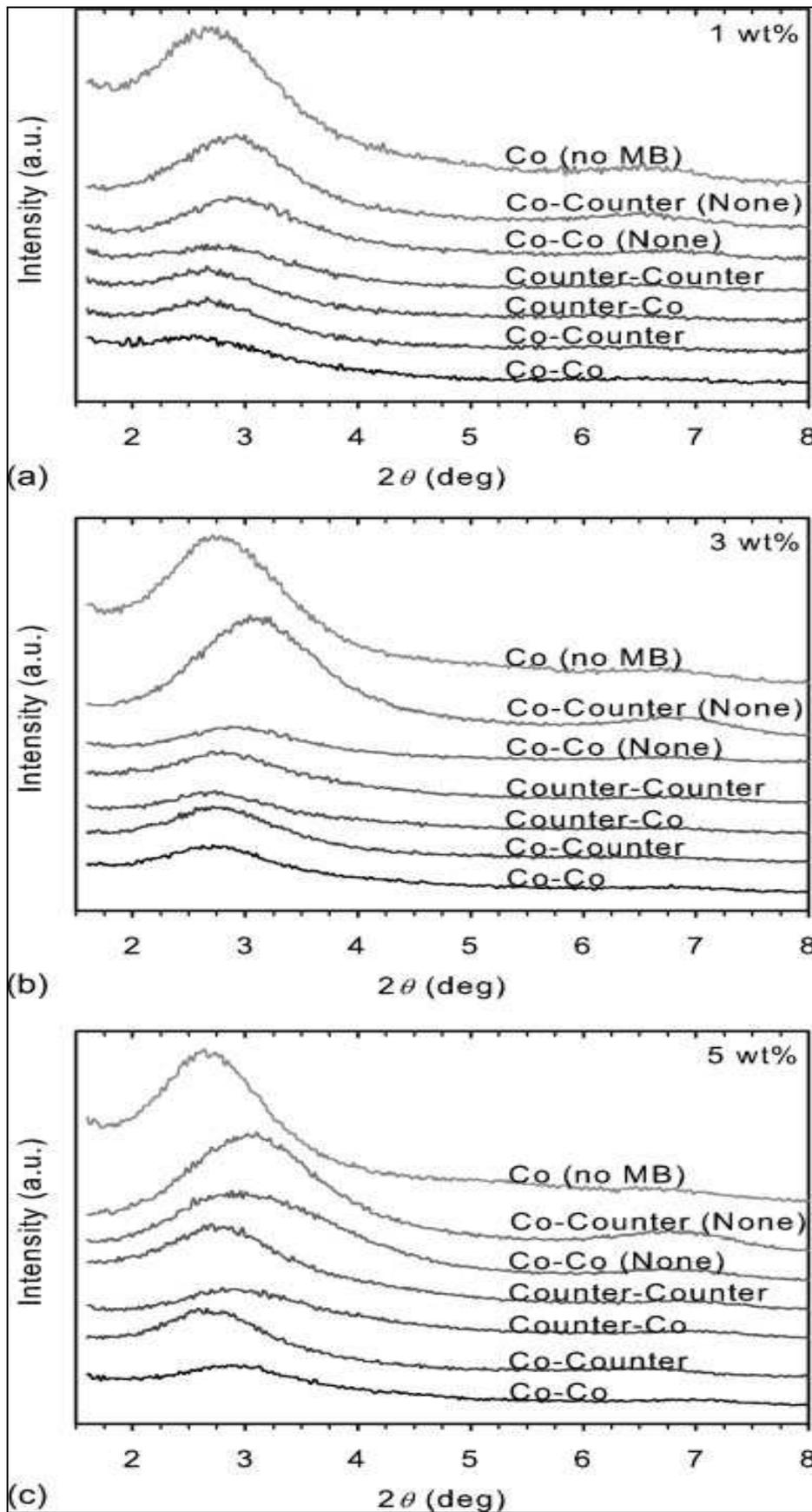


Fig 4.4-5-6: Analisi raggi X: prove con diluizioni da master compatibilizzato (Co-Counter ecc), con master non compatibilizzato (Co-Counter (none)) e con unica trafilatura Co (no MB)

L'addizione di polimero maleicato soprattutto a concentrazioni di carica pari a 3 e 5% in peso determinano una buona interazione tra polimero e carica stessa con una sua ottimale esfoliazione. Infatti più carica è presente all'interno del fuso maggiore sono gli sforzi di taglio prodotti e dunque migliore è la dispersione.

L'immissione di polimero, carica e compatibilizzante in vite e la formazione di diluizione in un unico passaggio comporta una non idonea miscelazione e una scarsa disgregazione della CLOISITE 15A, come si nota dal picco ancora presente dalle analisi XRD.

Anche per quanto riguarda la produzione in due fasi di miscele prodotte senza l'utilizzo di compatibilizzante si può osservare qualitativamente una non completa esfoliazione. Infatti seppur meno pronunciato è sempre presente un picco in corrispondenza di $2,5^{\circ}$ - 3° relativo alla diffrazione dovuta ai reticoli cristallini dell'argilla.

Tra le miscele formulate con master si notano differenze di comportamento dovute a schemi e movimenti rotatori diversi. La migliore tra quelle esaminate è quella counter-co, cioè master prodotto con movimento delle viti contro rotanti e diluizione con movimento co-rotante.

Per la formazione del master la rotazione contro rotante è più idonea di quella co-rotante poiché permette una maggior diffusione del compatibilizzante all'interno delle lamelle della carica grazie ad un tempo di residenza interno maggiore. Inoltre in questo caso si hanno stress più elevati che permettono una migliore esfoliazione totale.

Il movimento co-rotante è invece ottimale per la fase di diluizione perché si hanno minori sforzi di taglio impressi alla miscela che dunque non subisce una degradazione ulteriore, mantenendo le proprietà derivanti dalla formazione del master con contro rotazione delle viti.

Già con percentuali di carica pari al 5% wt si osserva che più è elevata la quantità di carica totale maggiore è la presenza di agglomerati non dispersi e minore è l'influenza delle diverse alternative di miscelazione determinate da schemi e movimenti rotatori differenti.

Si possono produrre anche considerazioni più dettagliate e comuni in relazione al metodo del melt intercalation e al metodo masterbatch (**Melt intercalation of polymer nanocomposites system**).

Infatti se l'esfoliazione della carica è dovuta alle condizioni di miscelazione (shear stress), la sua dispersione è relativa alla viscosità della matrice polimerica oltre che alle condizioni

operative di processo come tempo di residenza, temperatura di melting, portata introdotta e sistema a vite singola o doppia vite.

Una maggiore velocità della vite, cioè un maggior shear rate trasmesso al fuso determina un incremento della rottura dei tattoidi di carica, mentre un aumento del tempo di permanenza fa sì che l'argilla sia dispersa in modo più efficiente.

Ecco spiegato quindi il motivo per il quale si preferisce utilizzare estrusore a doppia vite invece che a singola: il tempo di permanenza all'interno dello strumento è allungato grazie anche alle particolari conformazioni delle viti.

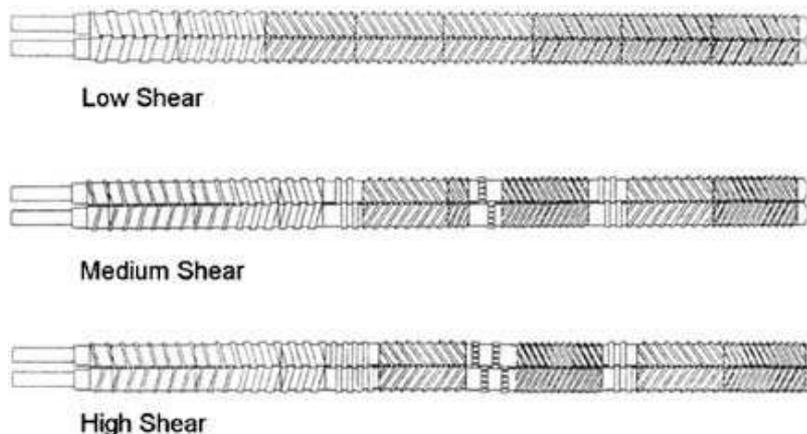


Fig 4.7: conformazione viti con movimento controrotatorio, caso intermeshing

Alcune conformazioni sono dotate infatti di elementi che permettono lo stazionamento del materiale in una determinata sezione dello strumento per alcuni secondi (migliora la miscelazione radiale) oltre a parti che muovono all'indietro il fuso aumentandone il tempo di permanenza.

Se operando a basse temperature di melting si hanno maggiori sforzi di taglio, a più elevate temperature si possono creare le condizioni per la degradazione del compatibilizzante dell'argilla (Sali di alchil-ammonio), il quale si decompone causando il collasso delle lamelle e rendendo difficoltosa l'intercalazione specie in polimeri polari. La scelta va dunque ponderata per ogni specifico caso.

Anche la portata ha influenza sulla distribuzione della carica in miscela: grande portata equivale a difficoltà di miscelazione. Operando a 'vite piena', infatti, il tempo di residenza del materiale diminuisce poiché il fuso effettua una spinta assiale che limita i tempi di stazionamento nelle zone di miscelazione radiale. Ciò produce un composto in cui si ha minor esfoliazione della carica e minor intercalazione della stessa con la base polimerica.

Dai risultati relativi alla dispersione in PP (polipropilene) [33] si nota come il maggior aumento del modulo di trazione e di flessione oltre che l'incremento percentuale di resistenza all'impatto è relativo al caso ad alta velocità di giro vite e bassa temperatura a parità delle altre condizioni operative. Inoltre i valori delle proprietà meccaniche dipendono molto dal tipo di schema utilizzato per la produzione delle diluizioni (singolo passaggio o doppio passaggio con creazione di master) oltre che all'uso o meno del compatibilizzante che permette di arrivare ad un'intercalazione più diffusa tra polimero e carica. Si può osservare come a parità di carica in peso inserita nella miscela, l'uso di compatibilizzante migliora di molto le proprietà come la produzione di nanocompositi in due step.

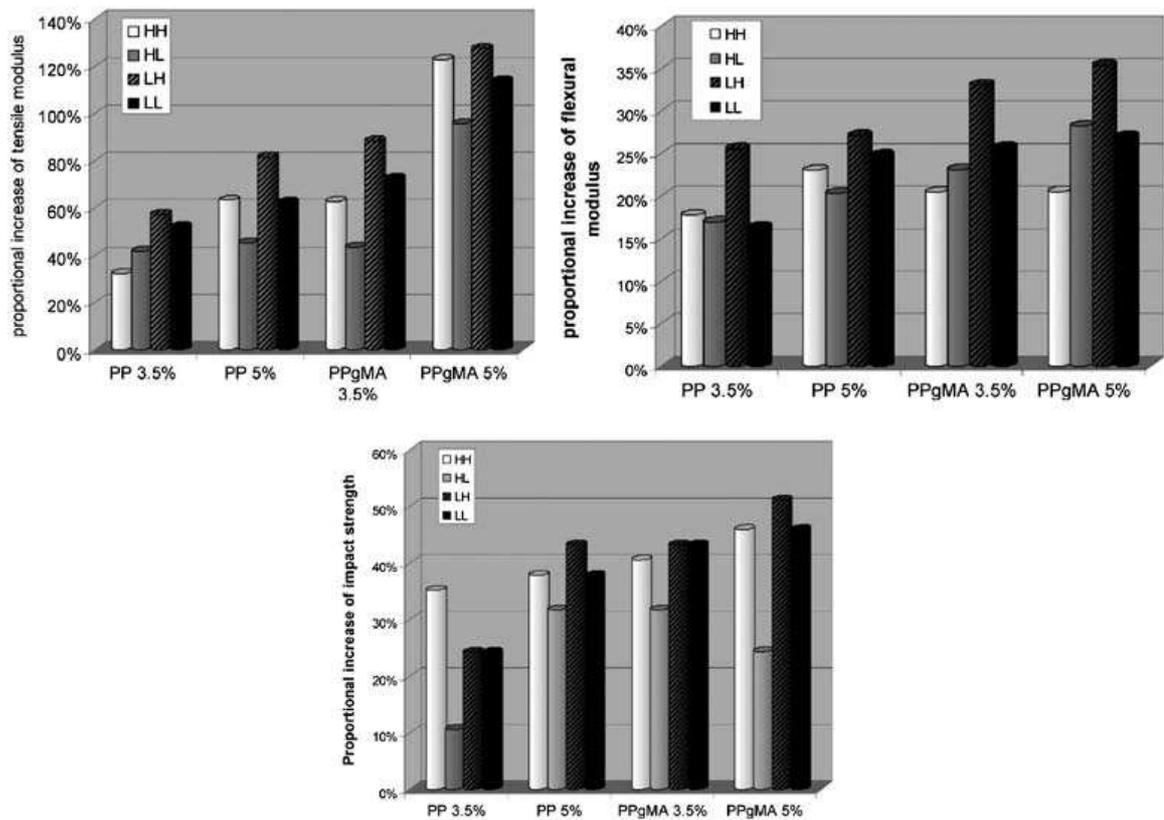


Fig 4.8: Modulo a flessione e a trazione e resistenza all'impatto di polipropilene nanocomposito compatibilizzato e non: a) HH: alta velocità giro vite e alta temperatura di melting; b) HL: alta velocità e bassa temperatura di melting; c) LH: bassa velocità e alta temperatura di melting; d) LL: bassa velocità e bassa temperatura di melting

Estremamente importante è anche la scelta della base polimerica con cui l'argilla va ad interagire.

Variando i tipi di base si ha l'accentuarsi o meno di varie proprietà che caratterizzano la miscela anche in modo marcato.

Shah et al. [34] hanno valutato le proprietà di nanocompositi del nylon 6 utilizzando tre basi polimeriche differenti: LMW (basso peso molecolare $M_n = 16,400$), HMW (alto peso molecolare $M_n = 29,300$) e un blend di HMW e LMW. Infatti se con un primo passaggio la carica viene miscelata con l'HMW per ottenere una buona esfoliazione, con la seconda trafilatura si diluisce il master creato precedentemente per arrivare ad un prodotto che abbia tra le sue caratteristiche una buona processabilità.

Per la comparazione sono state sviluppate delle diluizioni al 2-4-6,5% di carica totale in peso (MONTMORILLONITE) con ogni tipo di base.

Inizialmente sono state prese in esame le proprietà meccaniche delle diluizioni formulate con le tre specifiche basi. Il modulo di rigidità, lo sforzo e l'allungamento a rottura sono stati posti in relazione con la quantità di carica contenente. Nel caso delle miscele con base il blend LMW-HMW le proprietà sono state valutate in relazione alla percentuale di carica immessa all'interno del master. I grafici mostrano che nel caso del modulo elastico i nanocompositi a base LMW-HMW sono caratterizzati da un valore del modulo intermedio rispetto alle diluizioni con base LMW o HMW, a parità di carica introdotta.

Per quanto riguarda lo stress a rottura i nanocompositi derivati dal metodo masterbatch presentano una maggiore resistenza in riferimento alle miscele con base LMW, ma minore a quella risultante dalle miscele a base HMW. L'allungamento a rottura mostra come aumentando la quantità di carica diminuisce la duttilità di ogni tipo di miscela. Inoltre sono state effettuate due prove con velocità di deformazione differente (0,51 mm/min e 5,1 mm/min) evidenziando come la duttilità diminuisca all'aumentare della velocità operativa.

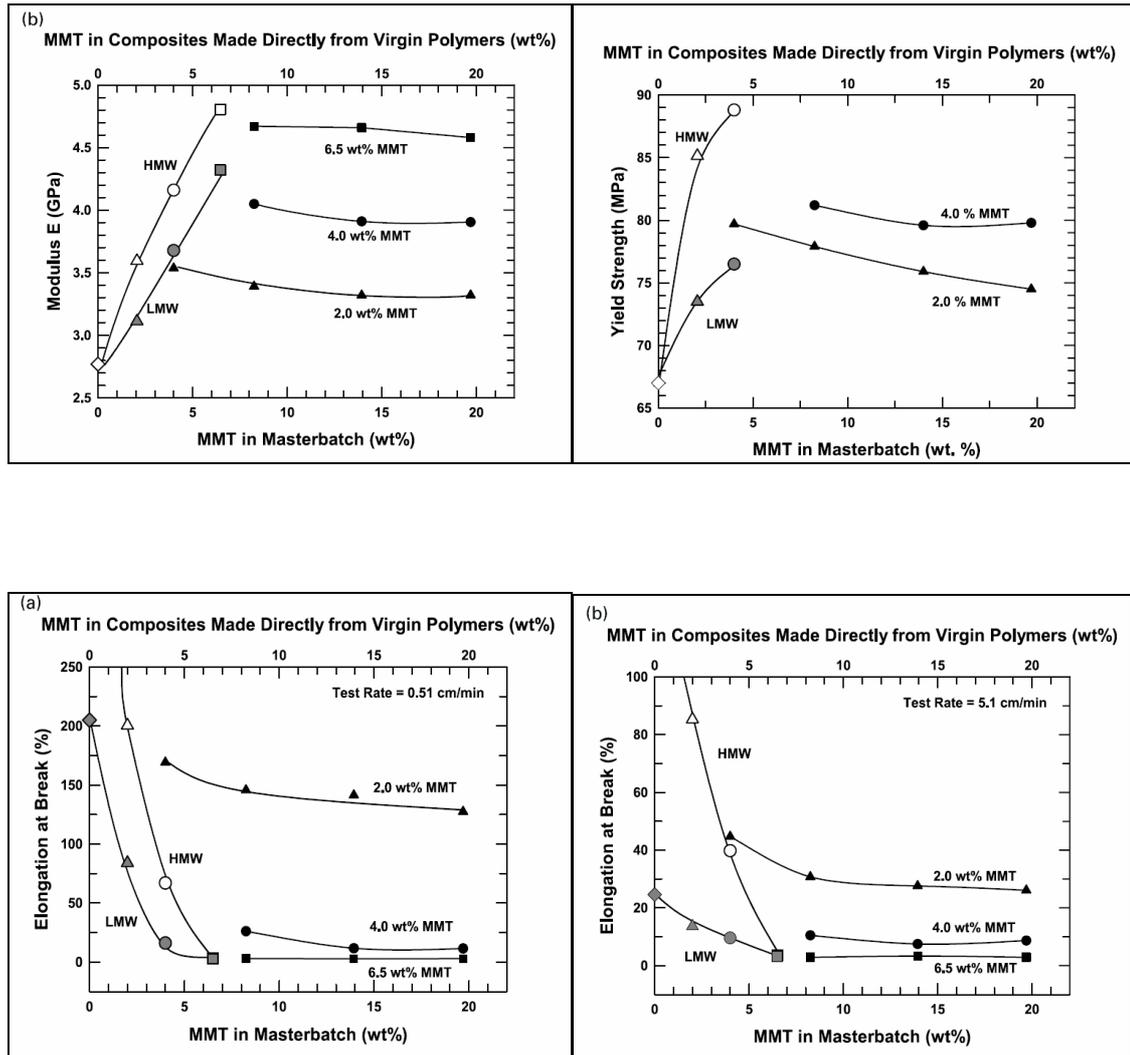


Fig 4.9-10-11-12: modulo elasticità, stress e allungamento a rottura di nanocompositi a base LMW, HMW e blend LMW-HMW.

Dal punto di vista morfologica le miscele prodotte con entrambi i tipi di nylon 6 presentano un grado di esfoliazione intermedio a quello relativo ai due nanocompositi con differente base singola.

Sia dall'analisi ai raggi X che dalle foto relative all'analisi con il TEM si può notare questa caratteristica. Nel primo caso, anche al variare della quantità di carica immessa, il picco più evidente è quello riferito alle miscele con base LMW, mentre per quello a base singola HMW esso sparisce completamente. Le foto dal TEM presentano nel caso delle miscele con base LMW evidenti agglomerati (TATTOIDI) di MONTMORILLONITE che diminuiscono in numero e in grandezza nel caso di nanocompositi formulati con blend LMW-HMW.

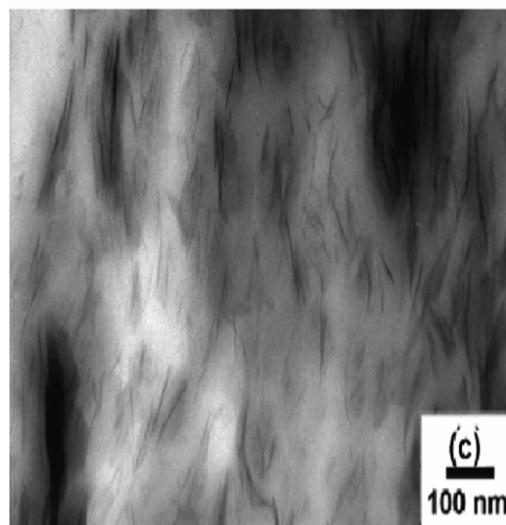
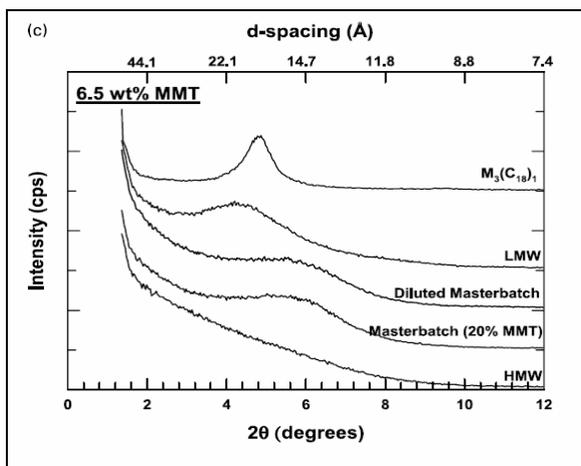
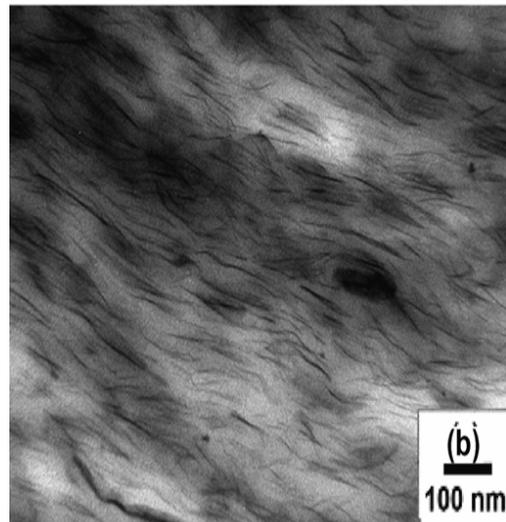
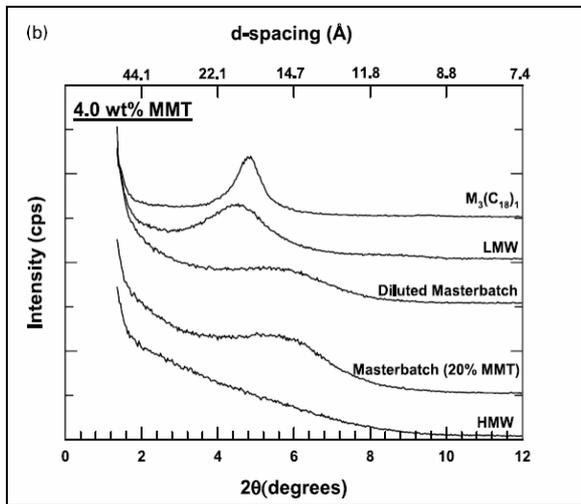
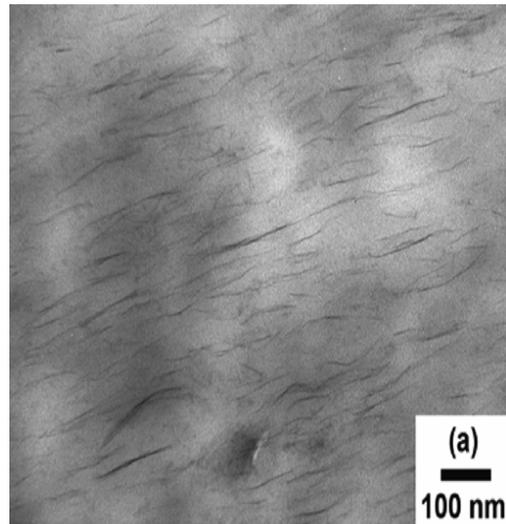
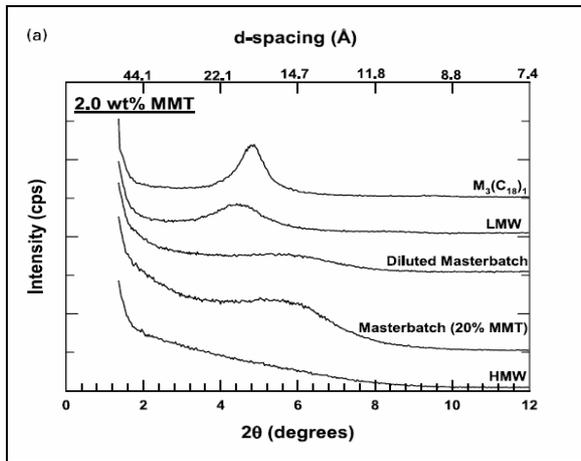


Fig 4.13-14-15: analisi raggi X diluizioni, carica e master al 20%

Foto 4.1-2-3: a) base HMW; b) base HMW-LMW c) base LMW

L'analisi svolta fino ad ora è necessaria per contestualizzare il lavoro sperimentale presentato in seguito, i cui risultati hanno senso se comparati a valori di riferimento pregressi. Grazie ai precedenti studi risulta ottimale la tecnica di formulazione di un master da diluire successivamente con polimero puro, metodo DRY-BLEND. E' stato interessante quindi esaminare se anche con la produzione di diluizioni ottenute con dosaggio laterale della carica si può ottenere il medesimo livello di dispersione e lo stesso grado di proprietà meccaniche risultanti dal metodo DRY BLEND in cui carica e polimero compatibilizzato vengono inseriti nel medesimo miscelatore.

Inoltre dalle ricerche effettuate sulla produzione di nanocompositi con processo DRY-BLEND

(Melega, Caratterizzazione fisico-meccanica di nanocompositi a base LDPE e biopolimeri preparati via melt-blending, 2007) si evince quali siano le condizioni formulative e di processo ottimali di dispersione della carica:

- Utilizzo del compatibilizzante (Bynel 41E170 al 75%) nella produzione del master da diluire in seguito con polimero puro
- Scala di temperature in estrusore bivite: 150-170-170-190-190 (°C) nel caso di produzione del master
- Velocità di giro vite pari a 50 RPM per produzione di master
- Scala di temperature in estrusore bivite: 130-160-170-180-200 (°C) nel caso di produzione di diluizioni.
- Velocità di giro vite pari a 100 RPM per produzione di diluizioni

Questi sono i parametri presi in considerazione e applicati per tutte le prove effettuate nel corso del confronto tra dispersione della carica nelle miscele prodotte con carica introdotta da dosatore laterale o mescolata al compatibilizzante e immessa nel dosatore principale.

CAPITOLO 5:

Produzione di masterbatch

La formulazione di un master composto da compatibilizzante e argilla (nel caso analizzato Bynel 41E170 e Dellite 72T) può essere effettuata attraverso due differenti tecniche:

- Dosaggio Laterale della Carica
- Tecnica DRY-BLEND

Per la seconda opzione lo sviluppo del master è stato riproposto anche a livello industriale in quanto, come risulta dall'analisi delle proprietà meccaniche in seguito descritta, la tecnica DRY-BLEND risulta quella che conduce ad una migliore dispersione della carica nella base polimerica.

5.1: Formazione master dry blend da estrusore bivite (caso laboratorio)

La carica mescolata al compatibilizzante è posta in un unico dosatore il cui contenuto viene introdotto nell'estrusore. Questo modo di operare è definito come metodo masterbatch. Per avere una migliore dispersione dell'argilla si è scelto di effettuare due passaggi: nel primo si ha la formazione del master, mentre nel secondo si ha la riduzione delle dimensioni degli agglomerati di carica.

Masterbatch Bynel/D72T					
T	150	170	170	190	190
	Vite (RPM)	50		Tm (°C)	195
	Dos2 (%)	b.p.		Pm (bar)	143
	Vuoto (bar)	-300		l (%)	71

Tab 5.1: Condizioni operative masterbatch 20%

La percentuale di Dellite 72T con cui si vuole costituire il master è pari al 25%. Sono state svolte due prove di formulazione: nel primo caso l'analisi termogravimetrica ha riscontrato un 20% di carica, mentre nel secondo la miscela era composta dal 23%. In entrambi i casi sono stati riscontrati gli stessi valori delle condizioni operative.

Reale (TGA)		Reale (TGA)	
D72T	20%	D72T	23%

Tab 5.2: Percentuali di carica rilevate in due diversi masterbatch.

5.2: Formazione master dry blend da estrusore bivate (caso industriale)

Le caratteristiche tecniche dell'estrusore bivate utilizzato nel laboratorio del DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI sono state già descritte nel capitolo ESTRUSIONE E STRUMENTI UTILIZZATI. Vengono presentate ora le proprietà dello strumento con il quale si è prodotto il master industriale e le condizioni di processo. La vite è a medio sforzo di taglio, con quattro gruppi di miscelatori composti da 4 elementi ciascuno (quindi leggermente più aggressiva della vite del Collin ZK25). Il suo diametro è pari a 32 mm mentre il rapporto $L/D = 45$. Le sezioni in cui è diviso lo strumento sono 9. La scala di temperature è differente rispetto a quella segnalata per la produzione del master da laboratorio: la prima sezione è riscaldata fino a 215 °C, mentre le altre otto sono caratterizzate tutte da una temperatura pari a 250 °C. Un valore così elevato è necessario per miscelare quantità di carica 'importanti' come accade a livello industriale, infatti la viscosità del fuso diminuisce all'aumentare della temperatura anche se in parte la base polimerica può degradarsi (come effettivamente risulta nel capitolo PROPRIETA' REOLOGICHE).

Infine la velocità utilizzata è pari a 400 RPM, cioè il 50% circa del potenziale effettivo dello strumento.

5.3: Formazione di master da dosaggio laterale

5.3.1: TARATURA

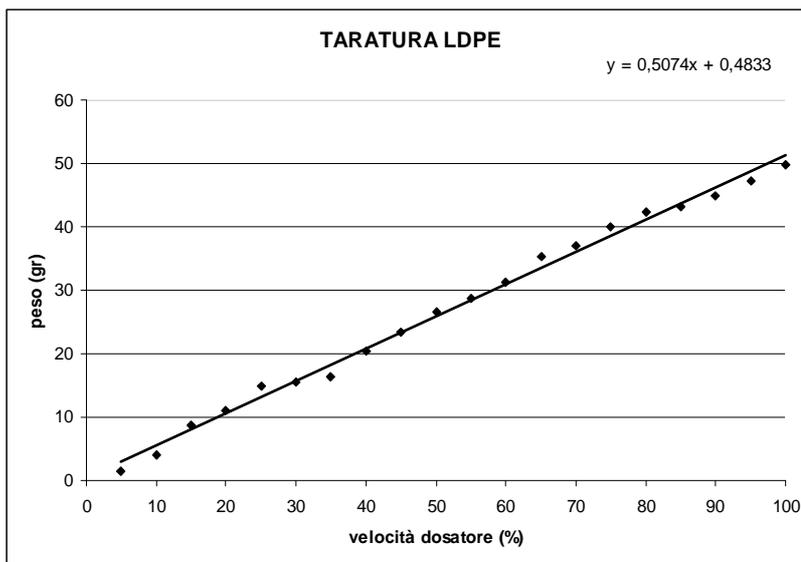
Per valutare se la formazione di diluizioni prodotte con master da dosaggio laterale è caratterizzata da una miglior dispersione della carica rispetto a quelle ricavate con tecnica dry blend più comunemente utilizzata, si deve conoscere la quantità di materiale uscente da ogni dosatore dell'estrusore BIVITE.

Ad una fissata velocità percentuale del dosatore si ha un corrispondente valore della quantità di polimero e carica introdotta nell'estrusore e quindi si può sapere anticipatamente la percentuale dell'argilla che compone il master.

Si sono ottenute quindi le curve di calibrazione di varie basi polimeriche oltre che di tre tipi di cariche diverse, la DELLITE 72T e la CLOISITE 20 e di DELLITE 67G.

La taratura è stata effettuata su vari tipi di polimeri e cariche per valutare le loro affinità. Inizialmente si è valutata la quantità di materiale uscente dal DOSATORE 2, cioè dal dosatore principale dell'estrusore, al variare della velocità di dosatura. L'intervallo con cui si è variata la velocità è pari al 5%, con il 100 % riferito alla velocità massima di lavoro del dosatore stesso.

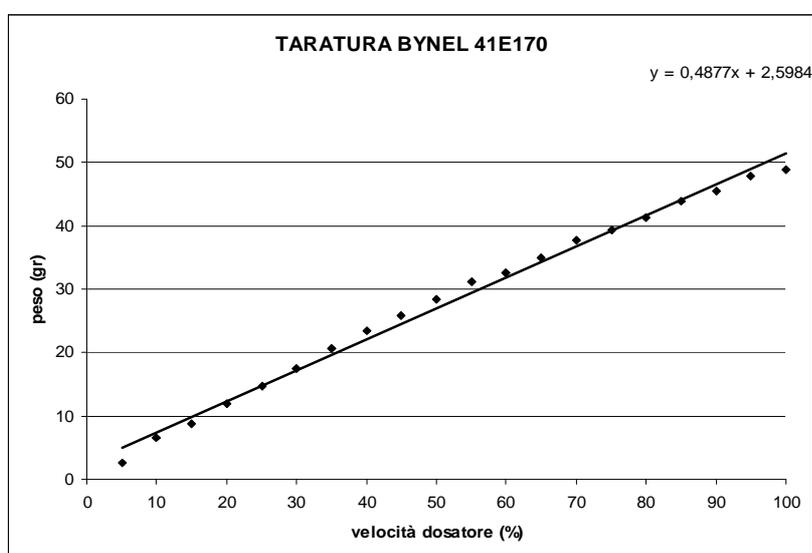
Si riportano qui di seguito le varie rette di taratura dei polimeri analizzati:



Vel dos 2(%)	Peso (gr)
5	1,4
10	4,1
15	8,9
20	11
25	14,9
30	15,5
35	16,5
40	20,5
45	23,4
50	26,6
55	28,8
60	31,3
65	35,4
70	37
75	39,9
80	42,3
85	43,2
90	44,8
95	47,2
100	49,7

Fig 5.1: Retta calibrazione LDPE e Tab 4.3: peso LDPE vs velocità dosatore 2

La quantità di materiale uscente dal dosatore è pari ai grammi in un minuto di polimero versato. Per ogni composto sono riportate in grafico le equazioni delle rette di taratura in modo da poter comprendere attraverso il coefficiente angolare, quanto velocemente un materiale esca. Più la retta è pendente maggiore è il coefficiente angolare e dunque minore è la velocità a cui bisogna regolare il dosatore per avere una stessa quantità di materiale in uscita.

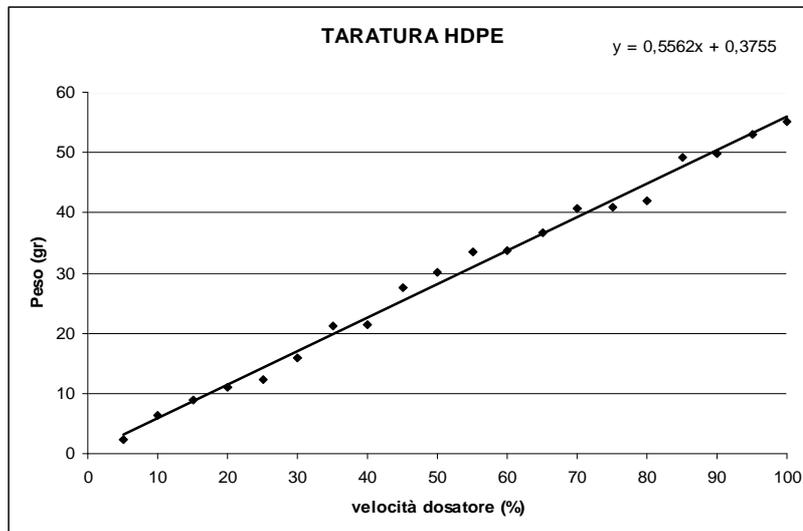


Vel dos 2(%)	Peso (gr)
5	2,6
10	6,6
15	8,8
20	11,9
25	14,6
30	17,4
35	20,6
40	23,4
45	25,9
50	28,4
55	31,1
60	32,6
65	35
70	37,7
75	39,3
80	41,4
85	44
90	45,6
95	47,9
100	48,9

Fig 5.2: Retta calibrazione Bynel 41E170 e Tab 4.4: peso Bynel vs velocità dosatore 2

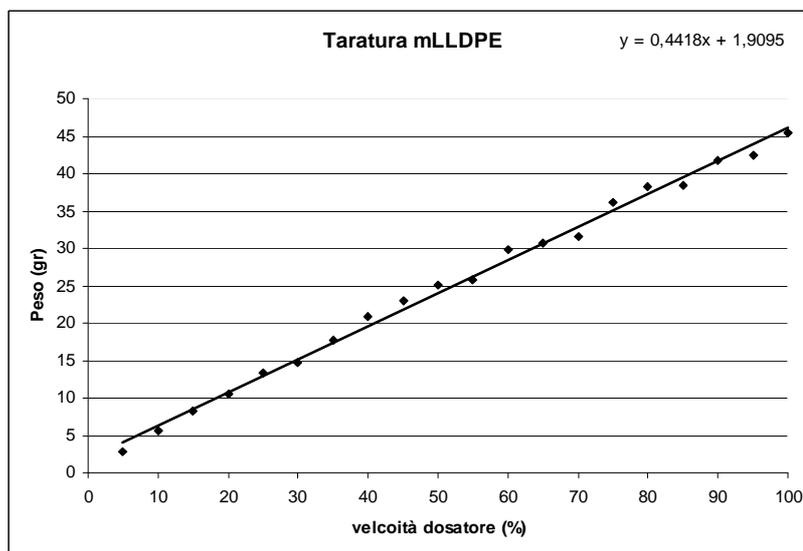
Dall'analisi del coefficiente angolare si può affermare che il Bynel esce in quantità simile all'LDPE al variare della velocità di dosatura. Per questo motivo si può utilizzare indifferentemente LDPE o COMPATIBILIZZANTE per valutare se la quantità di carica immessa nei blend sia opportuna per la formazione del master.

Si sono sviluppate anche le curve di calibrazione dell'HDPE e dell'mLLDPE:



Vel dos 2(%)	Peso (gr)
5	2,2
10	6,4
15	8,9
20	10,9
25	12,2
30	15,8
35	21,1
40	21,4
45	27,6
50	30,1
55	33,4
60	33,8
65	36,7
70	40,7
75	40,9
80	42,1
85	49,2
90	49,8
95	52,9
100	55,2

Fig 5.3: Retta calibrazione HDPE e Tab 4.5: peso HDPE vs velocità dosatore 2



Vel dos 2(%)	Peso (gr)
5	2,7
10	5,5
15	8,3
20	10,6
25	13,4
30	14,7
35	17,7
40	20,8
45	23
50	25,1
55	25,9
60	29,9
65	30,6
70	31,5
75	36,1
80	38,2
85	38,5
90	41,7
95	42,5
100	45,4

Fig 5.4: Retta calibrazione mLLDPE e Tab 4.6: peso mLLDPE vs velocità dosatore 2

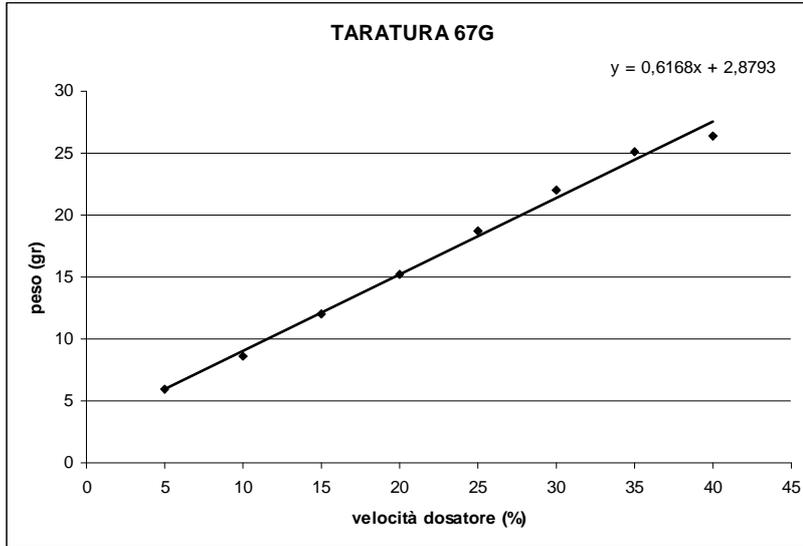
La quantità di HDPE dosata a parità di velocità del dosatore è maggiore rispetto alla quantità dosata di bynel o LDPE essendo i due complementari. Se il coefficiente angolare della retta di taratura dell'HDPE è pari a 0,55 quello relativo all'mLLDPE è pari a 0,44, perciò il polietilene a bassa densità è il polimero che esce in minore quantità ad una determinata velocità del dosatore.

Come riferito in precedenza si sono ricavate anche le rette di calibrazione dei tre tipi di carica elencati. In questo caso il dosatore utilizzato è il dosatore laterale dell'estrusore BIVITE in quanto è adatto al dosaggio di polveri.

Un aspetto rilevante per la misurazione delle quantità di materiale uscente riguarda il battente di argilla presente all'interno del dosatore: la misura non deve essere inficiata dalla scarsa quantità di materiale posto al suo interno. L'adesione dell'argilla alle pareti del dosatore assume importanza nel momento in cui il materiale ha difficoltà a dirigersi all'ugello di uscita.

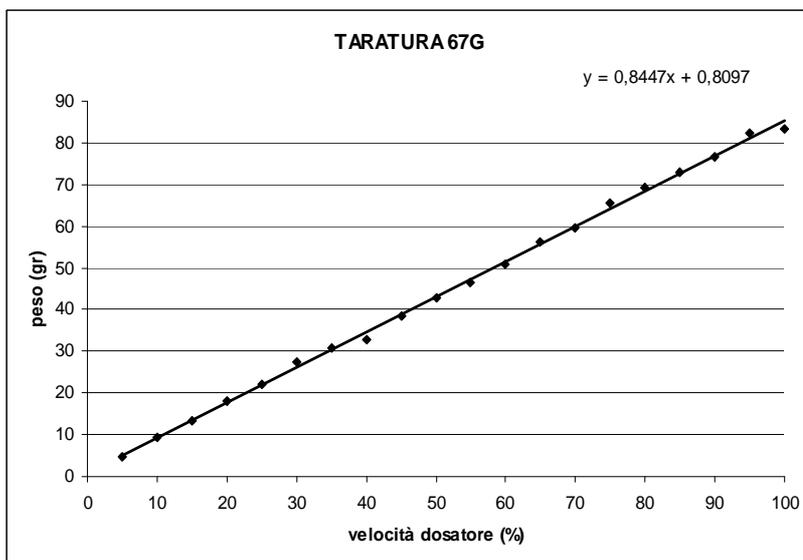
Inizialmente è stata identificata la quantità al minuto di DELLITE 67G al variare della velocità del dosatore senza scaricare la quantità di argilla delle misurazioni precedenti. In seguito dopo ogni misurazione si è svuotato il contenitore dalla quantità di materiale uscente che è stata nuovamente reintrodotta nel dosatore.

Dai valori si evince una differenza di coefficiente angolare nelle equazioni delle rette di taratura dovuta ad un impaccamento dell'argilla accumulatasi a causa delle precedenti misurazioni nel primo caso esaminato. Un minor coefficiente angolare determina una selezione di quantità di carica inferiore rispetto alla realtà in corrispondenza di una fissata velocità del dosatore.



Vel dos 1 (%)	Peso (gr)
5	5,9
10	8,6
15	12
20	15,2
25	18,7
30	22
35	25,1
40	26,4

Fig 5.5: Retta calibrazione Dellite 67G ottenuta senza scaricare il contenuto del recipiente e Tab 5.7: peso netto Dellite 67G vs velocità dosatore 1.



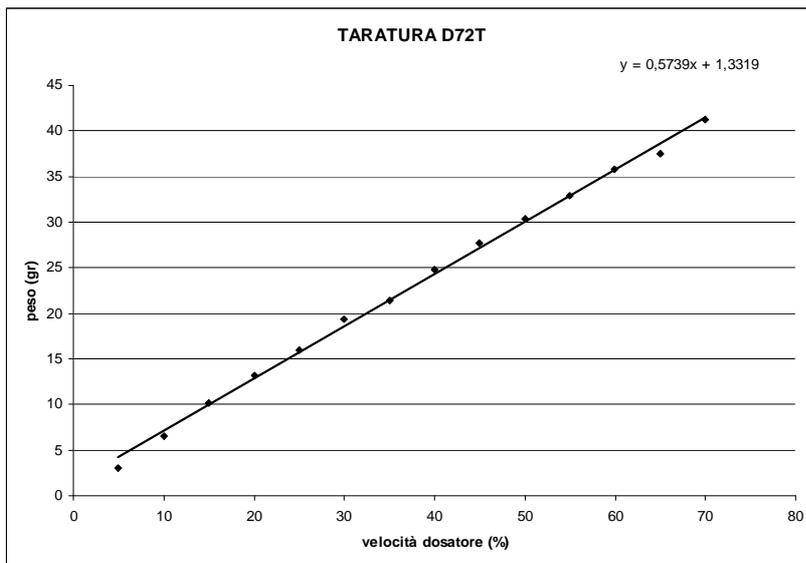
Vel dos 1 (%)	Peso (gr)
5	4,8
10	9,5
15	13,3
20	18,2
25	21,9
30	27,4
35	30,7
40	32,7
45	38,5
50	42,9
55	46,6
60	50,9
65	56,3
70	59,6
75	65,4
80	69,4
85	72,9
90	76,5
95	82,3
100	83,4

Fig 5.6: Retta calibrazione Dellite 67G ottenuta scaricando il contenuto del recipiente e Tab 5.8: peso Dellite 67G vs velocità dosatore 1.

Per questo la quantità di carica usata nelle prove di formulazione del master è stata modulata attraverso l'utilizzo della seconda retta di calibrazione. Una misura veritiera del

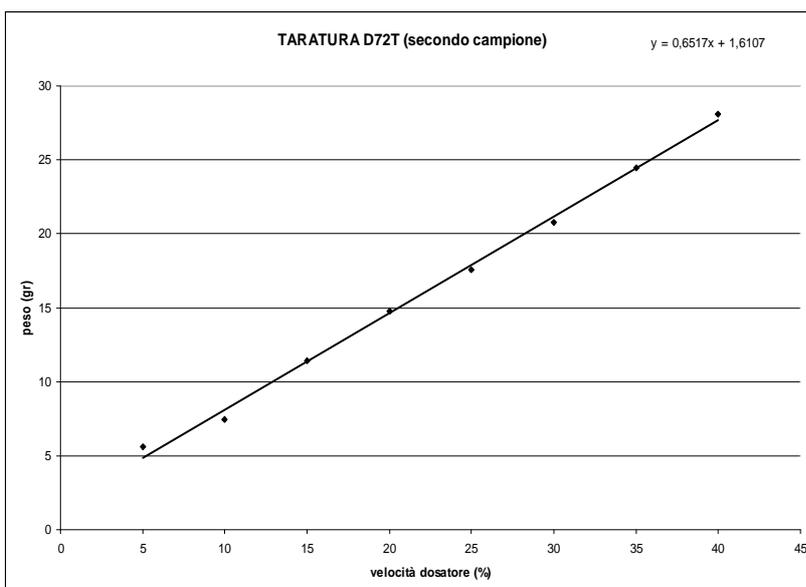
materiale entrante in estrusore è ottenuta solo nel caso in cui si sia operato senza la comparsa del fenomeno di impaccamento.

In seguito si è comparato il comportamento di due diversi campioni di Dellite 72T aventi origine differente. Si è potuto evidenziare come il grado di umidità presente nella carica influenzi la quantità di materiale uscente dal dosatore. Inoltre per entrambe le prove, il contenuto del recipiente in cui veniva raccolta la carica uscente è stato svuotato dopo ogni misurazione a velocità del dosatore fissata.



Vel dos 1 (%)	Peso (gr)
5	3,1
10	6,5
15	10,2
20	13,2
25	15,9
30	19,3
35	21,4
40	24,8
45	27,6
50	30,4
55	32,9
60	35,8
65	37,5
70	41,3

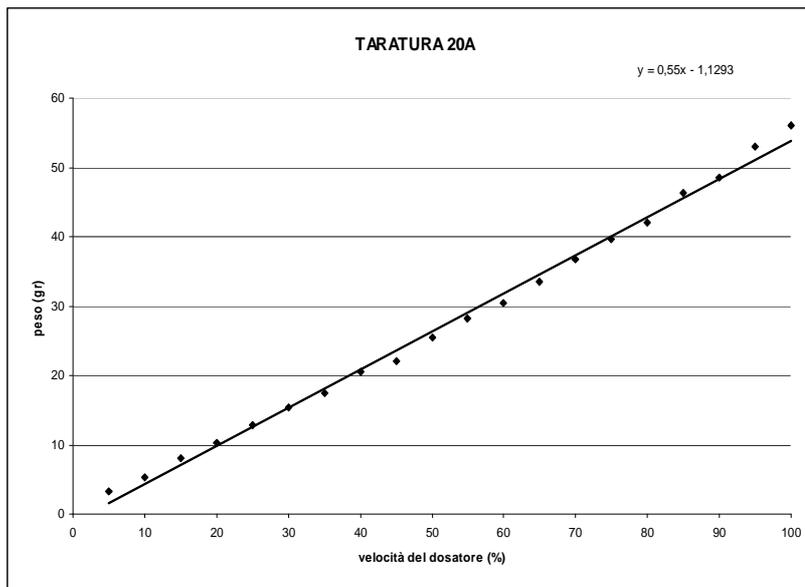
Fig 5.7: Retta calibrazione Dellite 72T ottenuta scaricando il contenuto del recipiente e Tab 5.9: peso Dellite 72T vs velocità dosatore 1.



Vel dos 1 (%)	Peso (gr)
5	5,6
10	7,5
15	11,4
20	14,8
25	17,6
30	20,8
35	24,5
40	28,1

Fig 5.8: Retta calibrazione Dellite 72T ottenuta scaricando il contenuto del recipiente e Tab 5.10: peso Dellite 72T vs velocità dosatore 1.

Contemporaneamente si è costruita la retta di calibrazione della Cloisite 20A per valutare se a differenza della Dellite 67G i coefficienti angolari potessero essere più simili. Come si vedrà in seguito il livello di umidità della Dellite 72T (primo campione) e della Cloisite 20A non differisce molto per cui il raffronto è coerente. Più la quantità in peso riscontrata si equivale, maggiore è la somiglianza delle densità tra le cariche, poiché per l'immissione del materiale si è usufruito di un dosatore volumetrico.



Vel dos 1 (%)	Peso (gr)
5	3,3
10	5,2
15	7,9
20	10,2
25	12,9
30	15,4
35	17,5
40	20,4
45	22,1
50	25,4
55	28,2
60	30,4
65	33,5
70	36,7
75	39,6
80	42,1
85	46,3
90	48,5
95	52,9
100	56

Fig 5.9: Retta calibrazione Cloisite 20A ottenuta scaricando il contenuto del recipiente e Tab 5.11: peso Cloisite 20A vs velocità dosatore 1.

5.3.2: PROVE DI UMIDITA'

La prova di umidità è stata effettuata collocando all'interno di tre differenti bicchieri di ceramica i tre campioni di argilla: 1) DELLITE 72T (primo campione) 2) CLOISITE 20A 3) DELLITE 72T (secondo campione).

Questi sono stati posti all'interno di un forno a 110 °C per 4,5 h dopo averli pesati. In seguito sono stati estratti dal forno e ripesati per valutarne la differenza.

CAMPIONI	PESO INIZIALE	PESO FINALE	% umidità persa	Coeff.ang. Taratura
Dellite 72T (primo campione)	24,7433	24,6466	0,390812867	0,5739
Cloisite 20A	25,0581	24,9896	0,2733647	0,55
Dellite 72T (secondo camp)	27,1472	26,986	0,593799729	0,6517

Tab 5.12: Prove umidità DELLITE 72T e CLOISITE 20A

Dai risultati ottenuti si nota che più è elevata la quantità di umidità evaporata, maggiore è il coefficiente angolare di taratura e dunque più alto è il livello di impaccamento maggiore è la quantità di argilla dosata a velocità percentuale costante.

Il coefficiente angolare della DELLITE 72T (primo campione) è simile a quello della CLOISITE 20A, quindi per effettuare la formulazione di master le quantità di materiale a velocità del dosatore fissata è pressoché complementare.

5.3.3: PROVE DI FORMULAZIONE DEL MASTER

Per verificare l'attendibilità delle varie curve di taratura riprodotte, si sono effettuate varie prove di formulazione di master con diverse coppie argilla-polimero. Con l'utilizzo dell'analisi termogravimetrica si è valutato se la quantità di argilla in uscita dall'estrusore BIVITE fosse pari alla percentuale teorica. La scala di temperature usate nell'estrusore è 150-170-170-190-190 °C.

La formazione dei blend LDPE-Dellite 72T e Bynel 41E170-Dellite 72T ha permesso attraverso l'analisi morfologica, che verrà descritta in seguito, di rilevare come la maggior interazione tra carica e compatibilizzante permette di ottenere una migliore esfoliazione e dispersione dell'argilla.

Inoltre si è cercato di risolvere il problema dell'accumulo della carica in entrata all'estrusore (vedi schema estrusore) usufruendo di un terzo dosatore. La differenza di velocità percentuale tra dosatore 1, che contiene e modula la quantità di materiale, e dosatore 3, che permette l'immissione della carica nel macchinario, deve essere rilevante in modo da permettere un flusso ordinato senza la formazione di blocchi.

Blend di 67G-PE

Caso 1				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 67G (teorica)	Reale TGA
15	40	40	39%	38-40 %

Caso 2				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 67G (teorica)	Reale TGA
30	40	50	57%	45,60%

Tab 5.13-14: Prove quantità Dellite 67G in blend 67G-LDPE

Nel caso 1 la percentuale di carica ottenuta dallo studio del residuo con l'esame TGA è uguale alla percentuale di carica che si ottiene impostando i valori di velocità di riferimento delle retta di taratura relative ai dosatori 1 e 2.

Nel secondo caso invece la maggior velocità di dosatura della carica determina la formazione di accumulo in entrata all'estrusore. Così facendo, solo parte della carica uscente dal dosatore viene miscelata assieme alla base polimerica, creando quindi un blend con una minore percentuale nominale di argilla al suo interno.

Blend di Cloisite 20A-PE

Caso 1				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
15	40	40	28%	25,81%

Caso 2				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
30	40	70	43%	43,33%

Caso 3				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
40	40	100	51%	46%

Tab 5.15-16-17: Prove quantità Cloisite 20A in blend 20A-LDPE.

Nei primi tre casi analizzati del blend 20A-LDPE la percentuale sperimentale è simile alla percentuale teorica derivata dalle curve di calibrazione. Il caso 3 è quello in cui le percentuali si discostano di più, poiché più la quantità di carica dosata è elevata, maggiore è la probabilità di avere accumulo dell'argilla in entrata.

Per queste tre miscele CLOISITE- LDPE si riportano anche le condizioni di processo:

Condizioni comuni	
Vite (RPM)	50
Vuoto (mmHg)	-300

Caso 1		Caso 2		Caso 3	
Tm (°C)	193	Tm (°C)	194	Tm (°C)	194
Pm (bar)	73	Pm (bar)	93-94	Pm (bar)	105-108
I (%)	54	I (%)	59	I (%)	60

Tab 5.18-19: Condizioni di processo blend Cloisite 20A-LDPE.

Più carica è presente all'interno del blend e maggiore è la pressione misurata in testa alla filiera, come più elevata è la percentuale di energia utilizzata per la miscelazione del fuso. Infatti più è alta la percentuale di carica immessa maggiore sarà la viscosità del fuso stesso e di conseguenza anche l'energia spesa per la miscelazione.

Altri cinque blend CLOISITE-LDPE sono stati formulati variando non solo le velocità percentuali dei dosatori 1 e 2 ma anche quella del dosatore 3 (caso MISCELA 5). Per queste prove vengono riportate le velocità percentuali dei dosatori oltre che le condizioni di processo in quanto sono state svolte per utilizzare i dati in funzione della relazione Pressione nell'estrusore-% carica in miscela che a verrà descritta a breve.

Blend di Cloisite 20A-PE (miscela 1)		
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)
15	40	100

Blend di Cloisite 20A-PE (miscela 2)		
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)
30	40	100

Blend di Cloisite 20A-PE (miscela 3)		
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)
40	40	100

Blend di Cloisite 20A-PE (miscela 4)		
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)
30	40	100

Blend di Cloisite 20A-PE (miscela 5)		
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)
15	40	40

Tab 5.20-21-22-23-24: velocità dosatori in blend 20A-LDPE

Condizioni comuni	
Vite (RPM)	50
Vuoto (mmHg)	-300

Caso 1		Caso 2		Caso 3	
Tm (°C)	193	Tm (°C)	194	Tm (°C)	194
Pm (bar)	59-61	Pm (bar)	69-70	Pm (bar)	82-86
I (%)	53	I (%)	54	I (%)	57

Caso 4		Caso 5	
Tm (°C)	194	Tm (°C)	193
Pm (bar)	70-72	Pm (bar)	59-61
I (%)	54	I (%)	51

Tab 5.25-26-27: Condizioni di processo in blend 20A-LDPE

La pressione alla testa dell'estrusore e la percentuale di energia utilizzata per la miscelazione crescono coerentemente con l'aumentare della quantità di carica posta all'interno del fuso e dunque con il crescere della viscosità del fuso stesso.

In seguito si è provato a comporre miscele in cui i blend erano costituiti da Dellite 72T e LDPE.

Blend di Dellite 72T(nuovo sacco)-PE

Caso 1				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
20	40	100	42%	48,40%

Caso 2				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
10	40	100	27%	31,75%

Caso 3				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
5	40	100	21%	17,73%

Caso 4				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
30	40	100	50%	51,90%

Caso 5				
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA
40	40	100	58%	59,80%

Tab 5.28-29-30-31-32: Prove quantità Dellite 72T in blend D72T-LDPE

Escludendo il caso 3 in cui la percentuale reale è inferiore alla carica che teoricamente doveva comporre la miscela, nei rimanenti blend essa è superiore anche se molto vicina al valore teorico. Ciò sta ad indicare che durante la formazione del master non si è generato

accumulo e questo anche grazie ad alcuni accorgimenti praticati. Durante il processo infatti si è notato che qualsiasi tipo di carica si adagia alle pareti del miscelatore e le eliche al suo interno non riescono più a pescarne il contenuto in maniera idonea. Per questo motivo l'argilla deve essere scollata dal contenitore e rimescolata in modo da immettere in estrusore la quantità di carica a pieno regime.

Le condizioni operative relative a questo tipo di miscele vengono qui riprodotte:

Condizioni comuni	
Vite (RPM)	50
Vuoto (mmHg)	-300

Caso 1		Caso 2		Caso 3	
Tm (°C)	194	Tm (°C)	193	Tm (°C)	193
Pm (bar)	129-130	Pm (bar)	87-88	Pm (bar)	65-66
I (%)	64	I (%)	56	I (%)	53

Caso 4		Caso 5	
Tm (°C)	194	Tm (°C)	194-195
Pm (bar)	134-135	Pm (bar)	155-156
I (%)	67	I (%)	76-78

Tab 5.33-34-35: Condizioni operative blend Dellite 72T-LDPE

I valori di pressione ed energia utilizzata sono superiori a quelli corrispondenti del blend CLOISITE 20A-LDPE. Infatti se in una miscela è presente il 17-18 % di DELLITE 72T la pressione in testa al capillare dell'estrusore è 65-66 bar, mentre nel caso della CLOISITE un 20-21% di carica determina 59-61 bar. Ciò sta ad indicare come ci sia un maggior grado di interazione tra DELLITE 72T e LDPE a parità di carica introdotta.

Infine si è analizzato il caso Dellite 72T-Bynel 41E170 che determina la formazione del master utilizzato per la creazione delle diluizioni al 2,5%.

Blend Dellite 72T- Bynel 41E170

Da un primo esame si è potuto constatare che tra il polietilene aggraffato con anidride maleica e la Dellite 72T c'è un grado di interazione elevato come importante è il livello di distribuzione rispetto al caso di miscelazione con LDPE.

Dos 1	Dos 2	Dos 3	Reale TGA	Pm (bar)
30%	40%	100%	58,26%	> 300 bar

Tab 5.36: Prove quantità carica in blend Dellite 72T-Bynel 41E170 e condizioni operative

Una percentuale di carica elevata e simile a questa era stata trattata anche in alcune miscele precedenti, ma l'interazione con il compatibilizzante ha determinato una pressione superiore ai 300 bar, limite massimo di sicurezza dopo il quale lo strumento va in blocco automatico.

Si è quindi diminuita la velocità percentuale del dosatore 1 che modula la quantità di carica in entrata all'estrusore e si sono formulati quattro casi che si differenziano sia per velocità di giro vite che per quantità di carica posta all'interno (150 o 50 RPM e 25% o 50% di carica contenuta).

CASO 1						
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA	Vite (RPM)	50
8	40	100	25%	23,20%	Vuoto (mmHg)	-300

CASO 2						
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA	Vite (RPM)	150
8	40	100	25%	23,11%	Vuoto (mmHg)	-300

CASO 3						
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA	Vite (RPM)	50
15	25	100	50%	46,00%	Vuoto (mmHg)	-300

CASO 4						
Dos 1 (%)	Dos 2 (%)	Dos 3 (%)	Argilla 20A (teorica)	Reale TGA	Vite (RPM)	150
15	25	100	50%	47,20%	Vuoto (mmHg)	-300

Tab 5.37-38-39-40: Prove quantità carica in blend Dellite 72T-BYNEL 41E170 e condizioni operative

CASO 1		CASO 2	
Tm (°C)	196	Tm (°C)	205-206
Pm (bar)	150-156	Pm (bar)	130-135
I (%)	70	I (%)	62-64

CASO 3		CASO 4	
Tm (°C)	203	Tm (°C)	208-210
Pm (bar)	220-225	Pm (bar)	150-165
I (%)	73	I (%)	62-64

Tab 5.41-42: Condizioni operative blend D72T-BYNEL

Come già affermato in precedenza si nota la presenza di un notevole innalzamento della pressione e della percentuale I di energia utilizzata per la miscelazione. E' evidente inoltre che un maggior dosaggio della quantità di carica determina un aumento della temperatura di melting, la quale ha una relazione diretta anche con la velocità di giro vite. Più è alta la velocità impostata e maggiore è la temperatura a cui il fuso arriva.

Operando a 150 RPM e con elevata differenza tra le velocità del dosatore 1 e 3, cioè lavorando a vite scarica, si ha un decadimento della pressione di esercizio. Una minore usura della strumentazione oltre che una migliore distribuzione della carica nella base polimerica sono fenomeni direttamente collegabili alle condizioni di processo utilizzate. E' da rilevare inoltre che le percentuali reali ottenute dall'esame TGA sono molto vicine alle percentuali teoriche. L'accumulo non è quindi una caratteristica preponderante nei casi esaminati.

Per il caso 1 e 2 si è misurato il tempo di permanenza con l'utilizzo dei granuli di ammina. Se il tempo di comparsa nel fuso in uscita dal capillare è pari a 100 secondi (caso 50 RPM) contro i 60 del caso 2 (150 RPM), il tempo di scomparsa va dai 180 secondi del caso a velocità inferiore contro i 155 secondi del caso a maggior velocità di giro vite.

Sono state svolte anche delle misurazioni circa la portata di materiale uscente in un minuto e si è constatato come rimanga costante a meno di incertezze sulla misura: si va dai 29,02 gr del caso 4 ai 33,10 gr del caso 2.

5.3.4: RELAZIONE PRESSIONE - %CARICA

Dal paragrafo precedente si è verificato che la pressione alla testa della filiera è legata alla quantità di carica presente all'interno del fuso. Resta da stabilire quale sia il tipo di relazione che lega le due variabili.

Per fare ciò si sono estrapolate solo le variabili di interesse dai dati delle formulazioni dei master CLOISITE 20A-LDPE, DELLITE 72T-LDPE, e DELLITE 72T-BYNEL 41E170.

CASO CLOISITE 20A-LDPE

Pressione(bar)	% carica	vel.dos 2(%)	vel.dos 1(%)	vel.dos 3(%)	% riferimento
73	25,81	40	15	40	28
93	43,33	40	30	70	43
106	46	40	40	100	51
70	25,8	40	30	100	43
60	16,16	40	15	40	28
85	37,4	40	40	100	51
60	20,9	40	15	100	28
71	26,05	40	30	100	43

Tab 5.43: Pressione (bar) vs Carica (%) e velocità dosatori caso CLOISITE 20A-LDPE

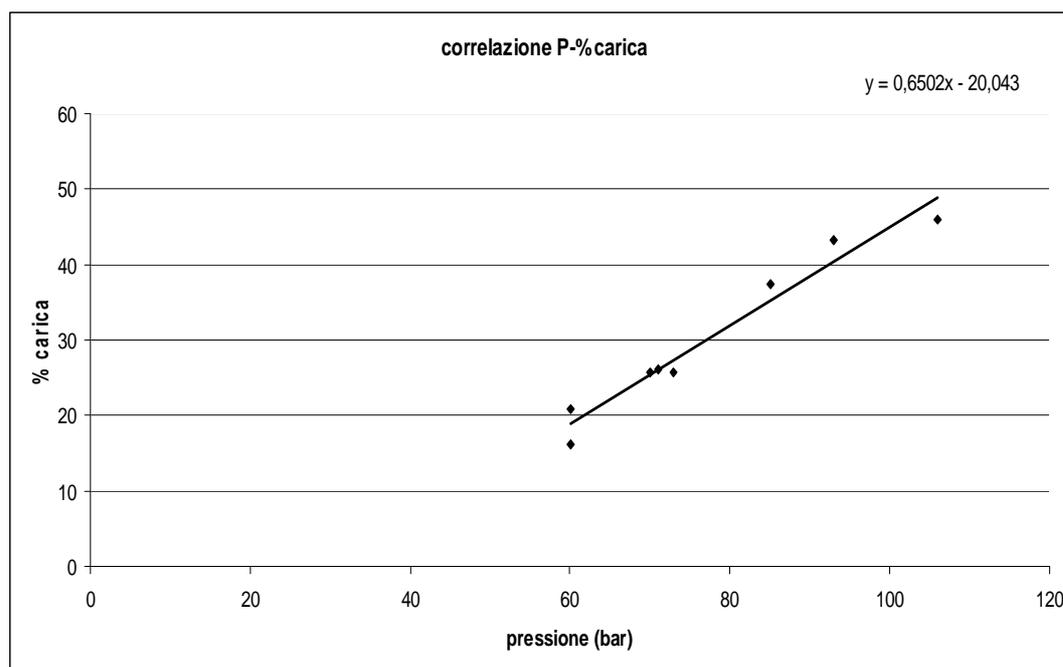


Fig 5.10: Correlazione P vs %. Caso CLOISITE-LDPE

Dalla disposizione dei punti si evince che la relazione tra le due variabili è lineare. In questo modo, data la pressione risultante si riesce ad individuare la carica che compone la miscela in ogni caso in cui si tratti questo tipo di blend. Il coefficiente angolare della retta interpolante è caratteristico solo di questo blend, poiché è definito dall'intima interazione tra i due componenti della miscela creata.

CASO DELLITE 72T-LDPE

Pressione(bar)	% carica	vel.dos 2 (%)	vel.dos 1 (%)	vel.dos 3 (%)	% riferimento
130	48,4	40	20	100	42
87,5	31,75	40	10	100	27
65,6	17,73	40	5	100	21
134	51,9	40	30	100	50
155,5	59,8	40	40	100	58

Tab 5.44: Pressione (bar) vs Carica (%) e velocità dosatori caso DELLITE 72T-LDPE

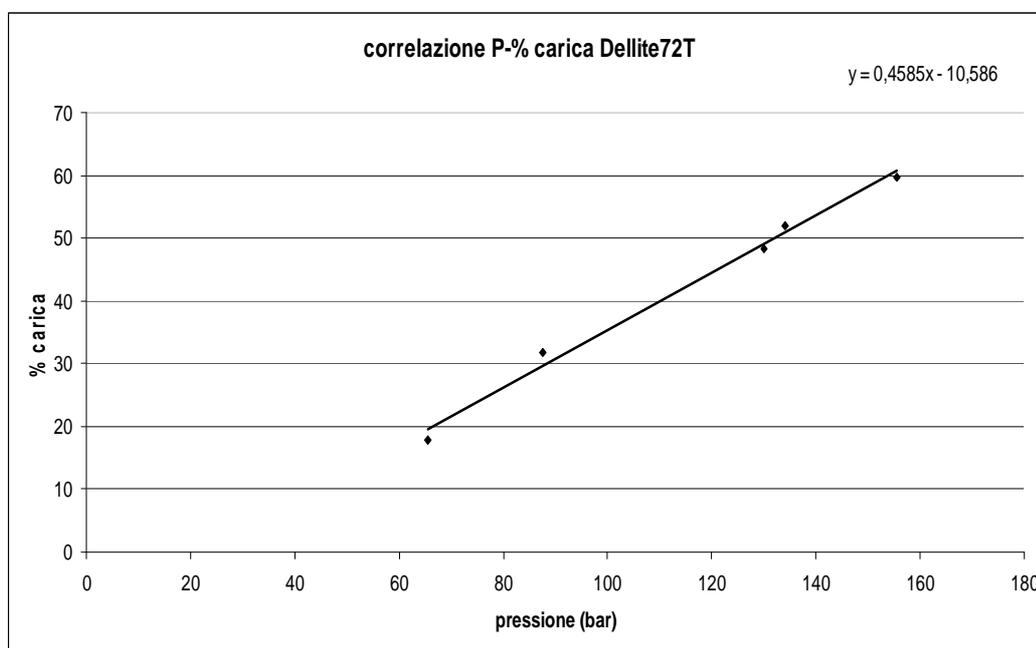


Fig 5.11: Correlazione P vs %. Caso DELLITE-LDPE

La relazione P-%carica del blend in esame sembra di tipo lineare. Il coefficiente angolare è inferiore al caso analizzato in precedenza, e ciò perché a parità di carica all'interno del fuso si ha una maggiore pressione rilevata.

Questa relazione lineare ha validità solo se la quantità di carica della miscela non è scarsa, e lo si può dedurre dal calcolo della pressione nel caso di assenza di carica per le due miscele finora esaminate. Per il blend CLOISITE 20A-LDPE il valore è pari a 30,8 bar, mentre nel secondo caso esso è pari a 23 bar. Questo scarto non è molto rilevante, ma abbastanza consistente da far comprendere che trattando scarse quantità di carica la relazione tra le due variabili non è affatto lineare.

CASO BYNEL-DELLITE 72T

Il terzo blend per il quale è stata valutata la relazione tra quantità di carica e pressione è il caso di riferimento Compatibilizzante-D72T.

Per questa miscela si è operato sia a 50 RPM che a 150 RPM in modo da valutare se intercorre la medesima relazione variando la velocità di esercizio.

Pressione(bar)	% carica	vel.dos 2 (%)	vel.dos 1(%)	vel.dos 3 (%)
153	23,2	40	8	100
223	46	25	15	100

Tab 4.45: Pressione (bar) vs Carica (%) e velocità dosatori caso BYNEL-D72T-50 RPM.

Pressione(bar)	% carica	vel.dos 2 (%)	vel.dos 1(%)	vel.dos 3 (%)
132	23,11	40	8	100
157	47,2	25	15	100

Tab 5.46: Pressione (bar) vs Carica (%) e velocità dosatori caso BYNEL-D72T-150 RPM.

A vite scarica la pressione diminuisce dato che una minore quantità di materiale arriva alla testa del capillare in un tempo fissato. Inoltre a parità di quantità di carica, la differenza dei valori di pressione è maggiore se viene immessa una grande quantità di argilla.

Oltre ai due punti per ogni velocità si è valutata la pressione alla testa del capillare nel caso di assenza di carica all'interno del fuso:

Pressione(bar)	% carica	vel.dos 2 (%)	vel.dos 1(%)	vel.dos 3 (%)
56	0	40	0	0

Tab 5.47: Pressione (bar) BYNEL 50 RPM.

La pressione generata dalla miscela Bynel 41E170-D72T con velocità di giro vite pari a 50 RPM è simile a quella generata lavorando a vite scarica. Per questo motivo il dato è stato utilizzato per la costruzione di entrambi i grafici mostrati qui di seguito:

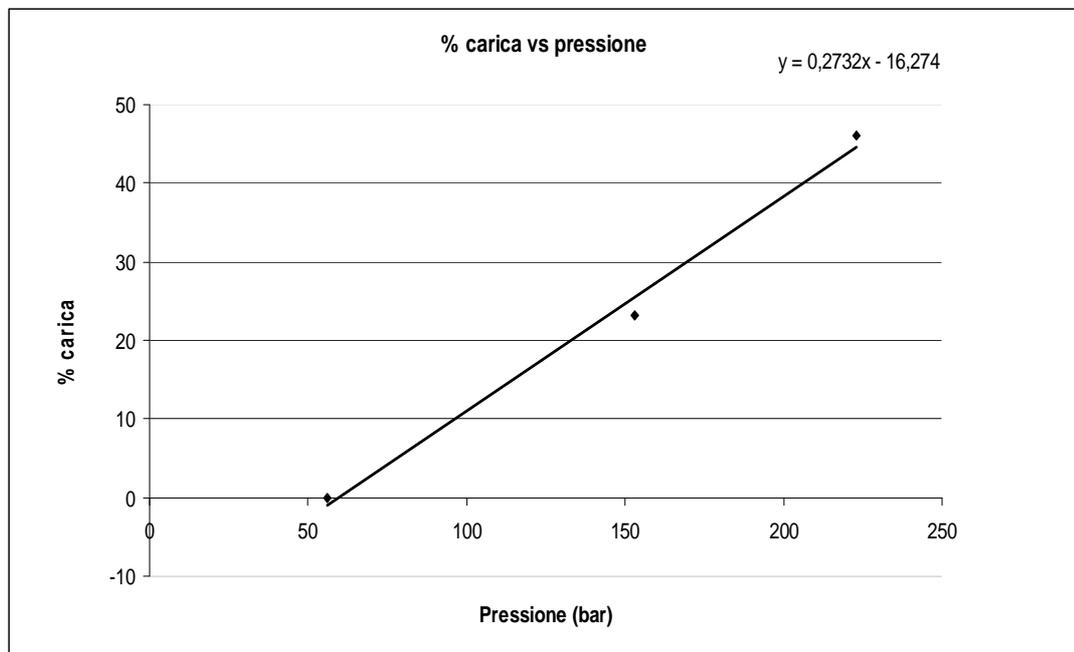


Fig 5.12: Correlazione P vs %. Caso BYNEL-D72T - 50 RPM

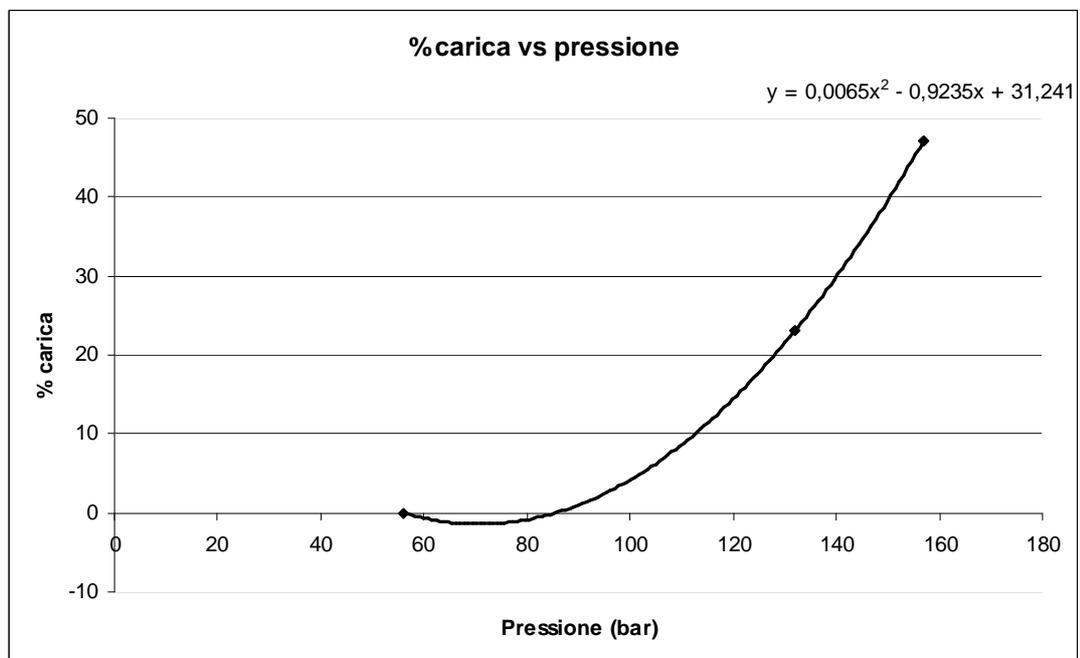


Fig 5.13: Correlazione P vs %. Caso BYNEL-D72T - 150 RPM

Se la velocità operativa è di 50 RPM si ha una relazione lineare tra pressione e quantità di carica, mentre se si lavora a vite scarica i punti sembrano essere legati da una polinomiale,

in questo caso una parabola. Questo sta ad indicare che quantità di materiale argilloso sempre più consistenti determinano salti di pressioni sempre più piccoli se si opera con alte velocità.

CAPITOLO 6: Valutazione delle modalità di diluizione del masterbatch

La diluizione di master con una base polimerica deve avere come obiettivo principale la buona dispersione della carica introdotta nello step precedente.

Per valutare quale strumento è più idoneo a questo scopo, la formulazione è stata svolta sia in estrusore MONOVITE che BIVITE. Una buona dispersione determina infatti caratteristiche meccaniche appropriate oltre che la diminuzione della permeabilità del film di polietilene caricato.

In aggiunta, per entrambi gli estrusori si è operato con due diverse velocità di giro vite, 50 RPM e 100 RPM, in modo da definire se questa variabile operativa potesse influire sulla miscelazione dell'argilla e sulle proprietà della miscela master-base polimerica.

Il polimero utilizzato per la diluizione del master DRY-BLEND e INDUSTRIALE è LDPE puro, anche se in seguito si sono sviluppate miscele aventi base MIX 10. Questo blend polimerico è risultato più idoneo dallo studio delle proprietà meccaniche che verrà esposto in seguito.

Dopo aver stabilito attraverso l'analisi morfologica e delle proprietà meccaniche che l'estrusore BIVITE determina una buona esfoliazione, si sono preparate varie diluizioni con master di laboratorio prodotto da DOSAGGIO LATERALE della carica. È stato verificato che le proprietà relative a questo ultimo caso decadono rispetto a quelle delle diluizioni formate con master DRY-BLEND, come verrà descritto dettagliatamente nei successivi capitoli.

Ora l'interesse viene concentrato solo sulle variabili operative che caratterizzano la formulazione delle miscele create con i tre diversi tipi di master sviluppati.

6.1: CASO MONOVITE (MASTER UTILIZZATO: LAB.DRY-BLEND)

L'estrusore MONOVITE non ha un dosatore con il quale si può modulare l'entrata in vite del materiale. Esso presenta invece una tramoggia nella quale porre la base polimerica e il master opportunamente premiscelati e che è posta a monte dell'estrusore stesso.

In testa invece si ha il capillare dal quale esce il filamento di polimero fuso e dalla cui scelta dipende il valore di pressione di melting: in questo caso il capillare utilizzato è il $D = 1.2 \text{ mm}$ e $L/D = 20$.

La quantità di carica finale è pari al 2,5% teorica in quanto si crea un fuso formato dal 13% di master al 20-21% e dall'87% di base polimerica LDPE.

Masterbatch Bynel/D72T					
T	150	170	170	190	190
	Vite (RPM)	50		Tm (°C)	195
	Dos2 (%)	b.p.		Pm (bar)	143
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	71

Tab 6.1: Scala temperatura, condizioni operative e di processo MASTER DRY BLEND al 20%

Ricetta	
Bynel	75%
D72T	25%

Reale (TGA)	
D72T	20%

Tab 6.2-3: Ricetta e quantità reale di carica nel master DRY-BLEND al 20%

Se le diluizioni fossero state prodotte con un master avente percentuale di carica differente (come il master prodotto in casi successivi), ad esempio 23%, ne sarebbe servita una minore quantità da sommare al polimero per ottenere miscele al 2,5 %.

La scala delle temperature usate è pari a: 150-170-170-190 °C, ed è valida per entrambe le prove svolte, cioè sia a 50 che a 100 RPM.

CASO 50 RPM

Tm (°C)	191
Pm (bar)	310-315

CASO 100 RPM

Tm (°C)	191
Pm (bar)	380

Tab 6.4-5: Temperatura e pressione di melting per i casi MONOVITE 50-100 RPM, $D=1.2\text{mm}$ e $L/D=20$.

Se la temperatura di melting è la medesima per entrambi i tipi di diluizioni, la pressione aumenta di circa 60-70 bar dal caso a 50 RPM a quello a 100 RPM. Questo innalzamento è

dovuto sostanzialmente all'arrivo di una quantità maggiore di materiale in testa al capillare poiché questa è immessa in vite senza modulazione di alcun dosatore.

6.2: CASO BIVITE (MASTER UTILIZZATO: LAB.DRY-BLEND)

L'entrata in vite del materiale è in questo caso modulata dall'uso di più dosatori. Grazie al loro utilizzo si ha un'omogeneizzazione della quantità di carica che va a comporre le diluizioni.

La scala di temperature utilizzata è la seguente:

T (°C)	130	160	170	180	200
---------------	------------	------------	------------	------------	------------

Nel caso BIVITE sono stati analizzati sia i casi con base polimerica LDPE che i casi con base MIX 10. Per questo è stata estrusa una miscela contenente il 20% di mLLDPE e l'80% di LDPE prima di sommarla con il master al 23-24%.

MIX 10 - 100RPM				
	Vite (RPM)	50	Tm (°C)	194
	Dos2 (%)	60	Pm (bar)	84-85
	Vuoto (mmHg)	-300	l (%)	57

Tab 6.6: Condizioni operative MIX 10 caso BIVITE.

Altre sette basi polimeriche (4 blend di HDPE-LDPE e 3 di mLLDPE-LDPE) oltre al Mix 10 sono state formulate, ma le loro proprietà si sono rilevate inferiori tutt'al più uguali rispetto alle corrispondenti proprietà del blend selezionato. I risultati e le prove che hanno condotto a questa soluzione sono trattati nel capitolo riguardante le proprietà meccaniche. Si riportano qui di seguito le variabili operative che caratterizzano la loro creazione:

Campione	LDPE-HDPE				
4	5%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	201
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	68
	Vuoto (mmHg)	-300		l (%)	59

Campione 5	LDPE-HDPE 10%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	202
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	70
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	60

Campione 6	LDPE-HDPE 15%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	202
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	73-74
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	60

Campione 7	LDPE-HDPE 20%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	202
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	80
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	60

Tab 6.7-8-9-10: Condizioni operative blend LDPE-HDPE - BIVITE

La pressione di melting è più rilevante nel caso ad alta percentuale di HDPE presente nella miscela, mentre per quanto riguarda la temperatura e la percentuale di energia utilizzata durante la miscelazione i valori rimangono costanti a meno di piccole variazioni.

Campione 8	LDPE-mLLDPE 10%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	201
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	74-75
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	60

Campione 9	LDPE-mLLDPE 15%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	203
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	90
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	59

Campione 11	LDPE-mLLDPE 25%				
T	130	160	170	180	200
	Vite (RPM)	95		Tm (°C)	202
	Dos2 (%)	100		Pm (bar)	102
	Vuoto (mmHg)	-300		I (%)	64

Tab 6.11-12-13: Condizioni operative blend LDPE-mLLDPE - BIVITE

Ad elevate quantità di mLLDPE introdotto si ha un aumento di viscosità del fuso dovuto alla grane interazione tra i due polimeri. Ciò determina pressioni di melting maggiori oltre che un aumento dell'energia utilizzata per la miscelazione. La temperatura rimane stabile a meno di piccole variazioni.

Vengono riportate le condizioni operative relative alle diluizioni con base polimerica LDPE a 50 RPM e a 100 RPM, oltre che a quelle con base polimerica MIX 10 a 50 RPM:

Diluizione con LDPE (puro1) - 50RPM				
	Vite (RPM)	50	Tm (°C)	193
	Dos2 (%)	60	Pm (bar)	62
	Vuoto (mmHg)	-300	I (%)	57

Diluizione con LDPE (puro1) - 100RPM				
	Vite (RPM)	95	Tm (°C)	196
	Dos2 (%)	100	Pm (bar)	75
	Vuoto (mmHg)	-300	I (%)	54

Diluizione con MIX 10 - 50RPM				
	Vite (RPM)	50	Tm (°C)	194
	Dos2 (%)	60	Pm (bar)	85
	Vuoto (mmHg)	-300	I (%)	54

Tab 6.14-15-16: Condizioni operative LDPE 50-100 RPM e MIX 10 50 RPM nanocompositi, BIVITE

Ricetta (50 rpm)	
Master	13%
Puro LDPE	87%
D72T	2,50%

Ricetta (100 rpm)	
Master	13%
Puro LDPE	87%
D72T	2,50%

Reale (TGA)	
D72T	2,45%

Reale (TGA)	
D72T	2,42%

Ricetta	
Master	13%
Mix10	87%
D72T	2,50%

Reale (TGA)	
D72T	2,83%

Tab 6.17-22: Ricetta e quantità reale di carica: diluizioni LDPE 50 RPM (alto sx), LDPE 100 RPM (alto dx), e MIX 10 50 RPM (basso)

Nei casi in cui si opera a 50 RPM si fissa al 60 % la velocità del dosatore 2, mentre nei casi a 95-100 RPM la velocità percentuale è spostata al 100%. In questo modo si riesce a smaltire il materiale entrante nell'estrusore senza avere accumulo. Per tutte le diluizioni o master prodotti si opera con vuoto pari a -300 mmHg.

La temperatura di melting si alza all'aumentare della velocità di giro vite poiché è maggiore la quantità di calore prodotto dal movimento stesso degli organi meccanici: dai

193-194°C dei casi a 50 RPM con base LDPE e MIX 10, al caso LDPE nanocomposito a 100 RPM in cui la temperatura sale a 196°C.

La pressione in testa al capillare è maggiore all'aumentare della velocità a parità di carica interna: se con base LDPE a 50 RPM si hanno 62 bar, a 100 RPM la pressione è pari a 75 bar. Ciò è dovuto al fatto che una maggior quantità di materiale giunge all'entrata del capillare.

Nel caso della miscela polimerica MIX 10 la pressione del blend risulta più elevata in riferimento al caso dell'LDPE puro (84-85 bar vs 62-63 bar) e rimane pressoché invariata dopo l'aggiunta del master. Una differenza così marcata tra la pressione derivata da LDPE puro e MIX 10 può essere dovuta all'intima interazione che si forma tra l'mLLDPE e LDPE.

Per quanto riguarda la percentuale di energia utilizzata per la miscelazione il livello è pressoché costante per tutti i tipi di diluizioni: 55-57%.

La medesima struttura di esposizione è stata utilizzata per le diluizioni prodotte da master INDUSTRIALE DRY-BLEND.

6.3: CASO MONOVITE (MASTER UTILIZZATO: IND.DRY-BLEND)

Come per il caso di diluizioni prodotte con master da laboratorio anche qui la scala delle temperature è crescente. I valori relativi alle varie sezioni dell'estrusore rimangono invariati:

T	150	170	170	190
----------	------------	------------	------------	------------

Il capillare inizialmente usato è quello a $D = 1,2$ mm e rapporto $L/D = 30$.

Da esami termogravimetrici la quantità di carica con cui è composto il master di tipo industriale è del 26-27%. Per questo per la diluizione al 2,5% è composta dal 10% di master e dal 90% dalla base polimerica LDPE. Sono state formulate anche due diluizioni con il 13% di master e l'87% di polimero per confrontare in seguito le proprietà meccaniche tra due miscele aventi diversa quantità di argilla.

Per entrambi i casi si sono svolte due prove a velocità di 50 e 100 RPM:

Prove al 10% di master industriale		
Velocità vite	50 rpm	100 rpm
T _m (°C)	191	192
P(bar)	395-400	480
Reale TGA 1°PROVA	2,68%	1,79%
Reale TGA 2°PROVA	/	1,60%

Tab 6.23: Condizioni operative e % carica di diluizioni da master industriale 10% (DRY-BLEND), caso 50 E 100 RPM.

Prove AL 13% di master industriale		
Velocità vite	50 rpm	100 rpm
T _m (°C)	191	192
P(bar)	415	485-490
Reale TGA 1°PROVA	1,27%	4,78%
Reale TGA 2°PROVA	3,32%	3,75%

Tab 6.24: Condizioni operative e % carica di diluizioni da master industriale 13% (DRY-BLEND), caso 50 E 100 RPM.

Se la temperatura di melting è la medesima a velocità di giro vite costante, la pressione varia di 5 -15 bar per entrambi i casi (50-100 RPM). Questa caratteristica è dovuta alla presenza di una maggior quantità di carica che compone le diluizioni al 13%.

Dalle analisi delle prove TGA risulta che le percentuali sperimentali relative alla quantità di carica interna sono differenti dal 2,5% teorico. Il motivo può essere ricondotto all'utilizzo come campioni di granuli di diluizione. Se si fossero esaminati elementi di provini ad osso di cane aventi maggior omogeneità si sarebbero riscontrate percentuali di carica più vicine a quella teorica in tutti i casi selezionati.

Nel caso di diluizioni con carica teorica al 2,5% a 100 RPM la percentuale sperimentale non supera l'1,8% per entrambe le prove svolte. Dalle diluizioni al 13% di master invece si nota una rilevante disomogeneità della miscela soprattutto nel caso a 50 RPM.

Per il caso MONOVITE sono state svolte anche delle prove con capillare D=1,2 mm, ma con rapporto L/D=20 per valutare la variazione delle variabili di processo:

Prove al 10% di master industriale		
	50 rpm	100 rpm
T _m (°C)	190	192
P(bar)	300-305	365

Tab 6.25: Condizioni operative di diluizioni da master industriale (10%) DRY-BLEND, caso 50 e 100 RPM.

La temperatura di melting come più volte constatato non subisce variazioni significative a meno di modifica della scala di temperatura, mentre la pressione diminuisce rispetto al caso con rapporto L/D=30. Infatti più corto è il capillare meno pressione esercita il materiale alla testa del capillare stesso.

6.4: CASO BIVITE (MASTER UTILIZZATO: IND.DRY-BLEND)

Le diluizioni da estrusore BIVITE sono state formulate tutte con il 10% di master. Il grado di vuoto è stato impostato come di consueto a -300 mmHg e la scala di temperature con cui sono state scaldate le varie zone dell'estrusore è la stessa del caso di miscele nanocomposite prodotte in BIVITE con master DRY BLEND da laboratorio:

T (°C)	130	160	170	180	200
--------	-----	-----	-----	-----	-----

La velocità dei dosatori è stata posta al 60% nel caso a 50 RPM, mentre per il caso a 100 RPM si è arrivati al 100%.

Prove al 10% di master industriale		
Velocità vite	50 rpm	100 rpm
T _m (°C)	193	195
P(bar)	60-62	69-71
l(%)	54-56	57
Reale TGA 1°	2,08%	1,85%
Reale TGA 2°	2,70%	3%

Tab 6.26: Condizioni operative e % carica di diluizioni da master industriale (10%) DRY-BLEND, caso 50 E 100 RPM.

La pressione di melting nel caso a 50 RPM è identica a quella risultata durante la formulazione delle diluizioni con master LAB.DRY BLEND, mentre per il caso a 100 RPM essa risulta leggermente inferiore (69-71 bar vs 75 bar). Le temperature di melting sono pressoché identiche come del resto anche il grado di energia spesa per la miscelazione del fuso.

I risultati degli esami da TGA confermano come mediamente la percentuale di carica sia pari al 2,5 % e la disomogeneità dei risultati è dovuta al fatto di aver utilizzato granuli di materiale come campioni.

6.5: CASO BIVITE (MASTER UTILIZZATO: LAB.LATERALE)

Sono state effettuate prove in estrusore BIVITE con master prodotto da dosaggio laterale.

La scala di temperature è definita sempre dagli stessi valori per zona:

130	160	170	180	200
------------	------------	------------	------------	------------

Le 14 diluizioni prodotte si differenziano sia per tipo di master utilizzato (25 o 50% di carica e 50 o 150 RPM), oltre che per velocità di giro vite impostata (50-100 o 150 RPM).

Di seguito sono elencate caso per caso le variabili di processo oltre che la velocità percentuale del dosatore 2, cioè il dosatore principale dell'estrusore:

Diluizioni 2,5% - 50 rpm				
Con master 25%-50 rpm				
Dos 2 (%)	60		T (°C)	200
Vite (rpm)	50		P (bar)	67-68
			I (%)	54-56
Con master 25%-150 rpm				
Dos 2 (%)	60		T (°C)	200
Vite (rpm)	50		P (bar)	65-67
			I (%)	54

Tab 6.27: Condizioni operative caso 2,5%-50 RPM (MASTER LAT. 25%-50 RPM e 50%-150RPM)

Diluizioni 2,5% - 50 rpm				
Con master 50%-50 rpm				
Dos 2 (%)	60		T (°C)	200
Vite (rpm)	50		P (bar)	65-66
			I (%)	54
Con master 50%-150 rpm				
Dos 2 (%)	60		T (°C)	200
Vite (rpm)	50		P (bar)	65-66
			I (%)	54

Tab 6.28: Condizioni operative caso 2,5%-50 RPM (MASTER LAT. 50%-50 RPM e 50%-150RPM)

Diluizioni 5% - 50 rpm				
Con master 50%-50 rpm				
Dos 2 (%)	60		T (°C)	200
Vite (rpm)	50		P (bar)	67-68
			I (%)	54
Con master 50%-150 rpm				
Dos 2 (%)	60		T (°C)	200
Vite (rpm)	50		P (bar)	67-68
			I (%)	54

Tab 6.29: Condizioni operative caso 5%-50 RPM (MASTER LAT. 50%-50 RPM e 50%-150RPM)

Diluizioni 2,5% - 100 rpm				
Con master 25%-50 rpm				
Dos 2 (%)	100		T (°C)	201-202
Vite (rpm)	100		P (bar)	73-75
			I (%)	56

Con master 25%-150 rpm				
Dos 2 (%)	100		T (°C)	201-202
Vite (rpm)	100		P (bar)	74-76
			I (%)	55-57

Tab 6.30: Condizioni operative caso 2,5%-100 RPM (MASTER LAT. 25%-50 RPM e 25%-150RPM)

Diluizioni 2,5% - 100 rpm				
Con master 50%-50 rpm				
Dos 2 (%)	100		T (°C)	201-202
Vite (rpm)	100		P (bar)	74-76
			I (%)	55-56
Con master 50%-150 rpm				
Dos 2 (%)	100		T (°C)	201
Vite (rpm)	100		P (bar)	75-76
			I (%)	55-56

Tab 6.31: Condizioni operative caso 2,5%-100 RPM (MASTER LAT. 50%-50 RPM e 50%-150RPM)

Diluizioni 2,5% - 150 rpm				
Con master 25%-50 rpm				
Dos 2 (%)	50		T (°C)	202-203
Vite (rpm)	150		P (bar)	56-58
			I (%)	53
Con master 25%-150 rpm				
Dos 2 (%)	50		T (°C)	202-203
Vite (rpm)	150		P (bar)	56-58
			I (%)	53

Tab 6.32: Condizioni operative caso 2,5%-150 RPM (MASTER LAT. 25%-50 RPM e 25%-150RPM)

Diluizioni 2,5% - 150 rpm				
Con master 50%-50 rpm				
Dos 2 (%)	50		T (°C)	203-204
Vite (rpm)	150		P (bar)	55-58
			I (%)	53
Con master 50%-150 rpm				
Dos 2 (%)	50		T (°C)	203
Vite (rpm)	150		P (bar)	56-58
			I (%)	53

Tab 6.33: Condizioni operative caso 2,5%-150 RPM (MASTER LAT. 50%-50 RPM e 50%-150RPM)

I valori della temperatura di fusione sono compresi tra i 200 °C, caratteristici delle prove a 50 RPM, e i 203-204 °C relativi alle prove a 150 RPM. Questo lieve aumento è causato da un maggior movimento degli organi meccanici che compongono lo strumento. La pressione di melting raggiunge un massimo operando a 100 RPM (75-76 bar), ha un valore medio nel caso a 50 RPM (67 bar), ed arriva ad una soglia minima di 56-57 bar nel caso in cui si lavora a 150 RPM. Agendo a vite scarica, velocità del dosatore principale impostata al 50 % e di giro vite a 150 RPM la quantità di materiale che giunge alla testa del capillare è inferiore in riferimento agli altri casi.

Il medesimo discorso riguarda la quantità di energia I utilizzata per miscelare il fuso, anche se per questa variabile operativa le differenze sono minime. Infatti se a 100 RPM la percentuale è pari al 56%, a 50 e a 150 la percentuale si abbassa al 53-54%.

L'utilizzo di differenti master non influisce sulle variabili di processo, mentre l'aumento della quantità di carica (da 2,5% a 5%) determina la crescita di un paio di bar rispetto al caso base delle diluizioni al 2,5%.

Il parametro più significativo è invece la velocità di giro vite a cui opera l'estrusore, in quanto comporta le variazioni maggiori delle variabili di processo.

6.6: DETERMINAZIONE DELLA DENSITA' DELL'ARGILLA D72T

Con l'utilizzo di una bilancia idrostatica, sfruttando il principio della spinta di Archimede si sono ricavate le densità non solo dei polimeri puri, ma anche dei master e delle diluizioni prodotte.

Il meccanismo in base al quale si perviene al valore della densità del composto in esame è costituito da due fasi: 1) misura del peso del materiale in atmosfera ; 2) misura del peso del medesimo materiale in alcool etilico. La densità dell'etanolo necessaria per ricavare il peso del liquido spostato è pari a 0,796 gr/cm³.

$$\frac{\text{Peso del corpo nello spazio vuoto}}{\text{Peso del corpo nello spazio vuoto} - \text{Peso della parte immersa nel fluido}} \cdot 100$$

La formula posta sopra è la misura di densità relativa percentuale.

In questo modo si ricavano le densità delle diluizioni a diversa concentrazione di carica e si può riportare l'andamento di tale variabile giungendo al valore della densità specifica della carica utilizzata.

PROVA 1	PROVA 2	PROVA 3	CAMPIONE	MEDIE
0,9409	0,9404	0,9413	2,5%-100 RPM_M-LAT (25%-150 RPM)	0,940867
0,94	0,9413	0,9411	2,5%-100 RPM_M-LAT (50%-150 RPM)	0,9408
0,9396	0,9406	0,9409	2,5%-150 RPM_M-LAT (25%-50 RPM)	0,940367
0,9491	0,9501	0,9506	5%-50 RPM_M-LAT (50%-50 RPM)	0,949933
0,9416	0,941	0,9413	2,5%-50 RPM_M-LAT (50%-50 RPM)	0,9413
0,9405	0,9414	0,9413	2,5%-50 RPM_M-LAT (50%-150 RPM)	0,941067
0,9506	0,9509	0,9511	5%-50 RPM_M-LAT (50%-150 RPM)	0,950867
0,9397	0,9408	0,9396	2,5%-150 RPM_M-LAT (50%-50 RPM)	0,940033
0,94	0,9407	0,9405	2,5%-100 RPM_M-LAT (25%-50 RPM)	0,9404
0,9402	0,9402	0,9406	2,5%-150 RPM_M-LAT (50%-150 RPM)	0,940333
0,9404	0,9403	0,9411	2,5%-100 RPM_M-LAT (50%-50 RPM)	0,9406
0,9397	0,9408	0,9406	2,5%-50 RPM_M-LAT (25%-50 RPM)	0,940367
0,94	0,9417	0,9408	2,5%-50 RPM_M-LAT (25%-150 RPM)	0,940833
0,9401	0,9406	0,9408	2,5%-150 RPM_M-LAT (25%-150 RPM)	0,9405

PROVA 1	PROVA 2	PROVA 3	CAMPIONE	MEDIE
0,9306	0,9305	0,9302	BYNEL	0,930433

CAMPIONE	MEDIE
LDPE	0,923

Tab 6.34: Densità diluizioni da master laterale, bynel 41E170, LDPE

Sono state calcolate le medie delle densità relative alle dodici diluizioni al 2,5% e alle due al 5%, oltre che una media tra la densità dell'LDPE puro e del compatibilizzante 41E170 per ricavare il grafico densità vs % carica.

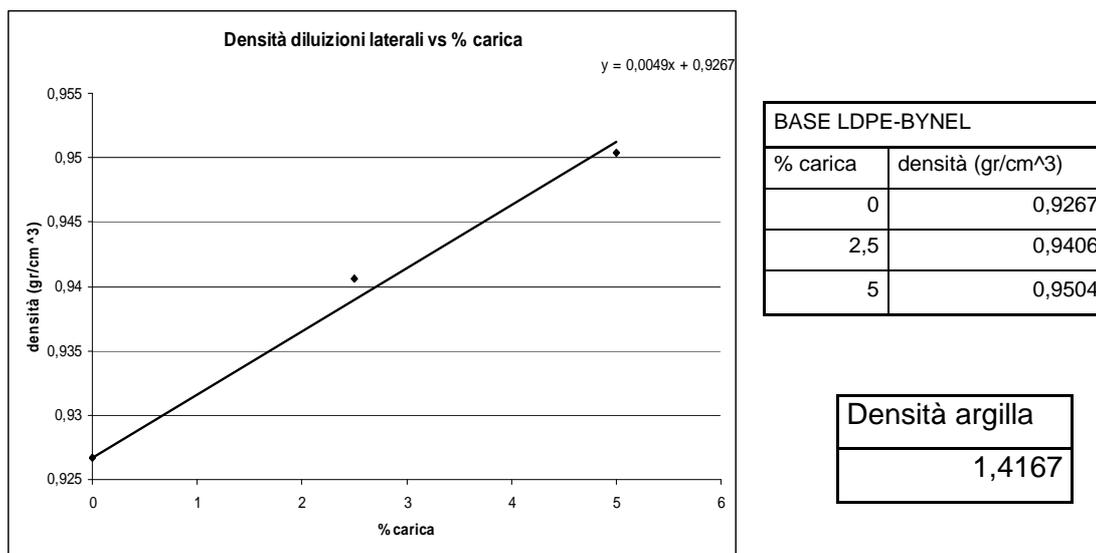
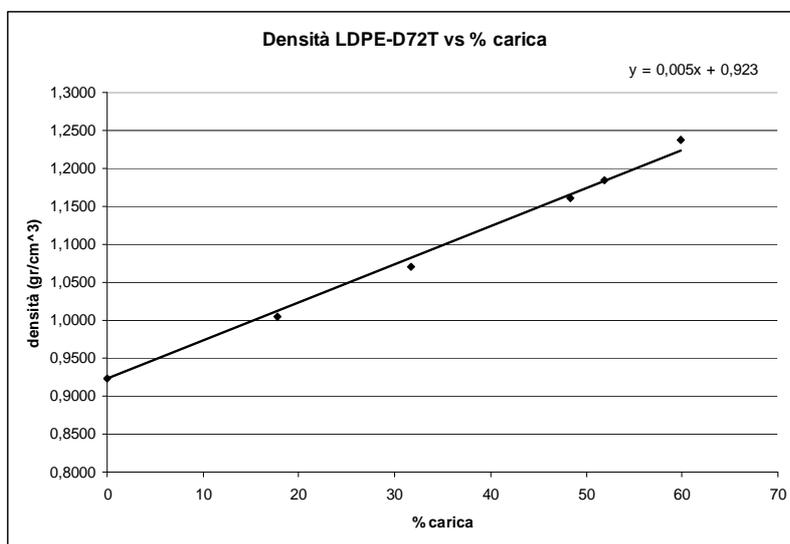


Fig 6.1: Andamento densità caso di diluizioni da master laterale e Tab 6.35-36: % carica vs densità e valore della densità dell'argilla.

Questa operazione è stata svolta anche nel caso dei blend LDPE-D72T oltre che per i blend BYNEL-D72T in modo da ricavare più valori della presunta densità dell'argilla e ottenerne un valore più veritiero.

PROVA 1	PROVA 2	PROVA 3	CAMPIONE	MEDIE
1,1835	1,1839	1,1852	PE+D72T (MISC 4;DOS 1:30%)	1,1842
1,2375	1,2376	1,2382	PE+D72T (MISC 5;DOS 1:40%)	1,237767
1,1599	1,1605	1,1624	PE+D72T (MISC 1;DOS 1:20%)	1,160933
1,0052	1,005	1,0055	PE+D72T (MISC 3;DOS 1:5%)	1,005233
1,0696	1,0699	1,0705	PE+D72T (MISC 2;DOS 1:10%)	1,07

Tab 6.37: Densità blend LDPE-D72T



BASE LDPE	
% carica	densità (gr/cm ³)
0	0,9230
17,73	1,0052
31,75	1,0700
48,4	1,1609
51,9	1,1842
59,8	1,2378

Densità argilla
1,423

Fig 6.2: Andamento densità caso LDPE-D72T e Tab 6.-38-39: %carica vs densità e valore della densità argilla

PROVA 1	PROVA 2	CAMPIONE	MEDIE
1,1532	1,1478	MASTER 50%-50 RPM	1,1505
1,0266	1,0274	MASTER 25%-50 RPM	1,027
1,0284	1,0181	MASTER 25%-150 RPM	1,02325
1,145	1,1417	MASTER 50%-150 RPM	1,14335

Tab 6.40: Densità blend bynel 41E170-D72T

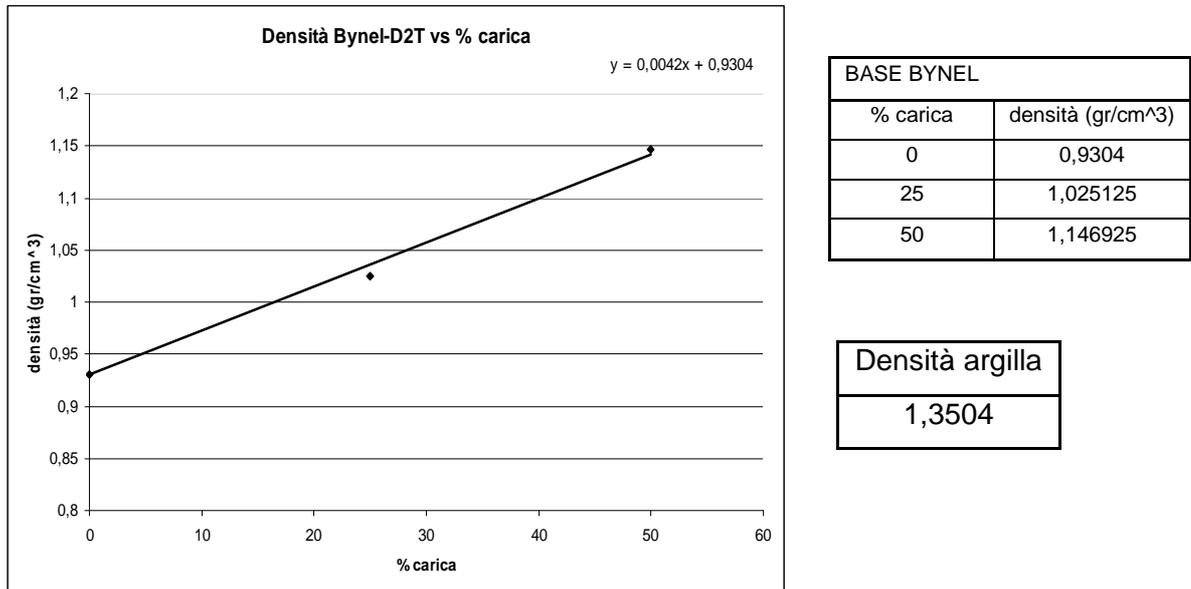


Fig 6.3: Andamento densità caso BYNEL-D72T e Tab 6.41-42: %carica vs densità e valore della densità argilla.

Dai valori di densità della D72T calcolati mediante l'utilizzo delle equazioni relative alle rette che interpolano i dati in possesso nei tre differenti casi, si giunge ad un valore medio della densità dell'argilla, pari a:

VALORE DENSIT ARGILLA D72T
1,3967



CAPITOLO 7: Proprietà meccaniche delle miscele polimeriche e dei nanocompositi

Si sono valutate attraverso l'utilizzo di un dinamometro le principali caratteristiche meccaniche che contraddistinguono i provini prodotti mediante l'utilizzo della pressa a compressione. I test effettuati fanno riferimento in particolare alla normativa ISO 527 in particolare per le dimensioni dei provini utilizzati (tipo 1A) e per le velocità di deformazione imposte: 1 mm/min per il calcolo del modulo elastico a piccole deformazioni ($\epsilon\% = 0,05 - 0,25\%$), 50 mm/min per la valutazione delle caratteristiche a rottura. In tutti i casi è stato utilizzato un estensimetro pneumatico per una maggiore precisione della valutazione della deformazione.

7.1: PROPRIETA' DI POLIMERI PURI E DI BLEND POLIMERICI

Lo studio delle proprietà meccaniche dei tre polimeri utilizzati e dei blend prodotti da una loro miscelazione è necessario per valutare quale sia la base polimerica per la quale sia possibile individuare un effetto sinergico dei due componenti nell'incremento delle proprietà meccaniche dell'LDPE di base. Inoltre, le miscele che risulteranno possedere le caratteristiche meccaniche più interessanti verranno utilizzate per la diluizione del master nanocomposito risultato più idoneo dalla sperimentazione dell'effetto dei parametri di processo. Inizialmente sono state valutate quindi le caratteristiche non solo dell'LDPE (puro 1) ma anche del HDPE (puro 2) e dell'mLLDPE (puro 3), cioè polietilene a bassa densità ad elevato grado di ordine molecolare.

Vengono riportati nella tabella sottostante i moduli elastici a trazione (UNI ISO 527, 1mm/min) e gli allungamenti a rottura (UNI ISO 527, 50 mm/min)dei tre puri in questione:

Puri	E (Mpa)	Stdev	A(%)	Stdev
1(LDPE)	230	17,0	376,2	82,2
2 (HDPE)	633	35,9	468,4	31,1
3(mLDPE)	293	27,2	421,6	2,9

Tab 7.1: Modulo di YOUNG e Caratteristiche a rottura PURO 1,2,3

La grande resistenza alla deformazione dell'HDPE è segnalata da un valore del modulo pari a 633 MPa cioè due volte più grande del valore che caratterizza gli altri due puri.

Anche l'allungamento a rottura presenta lo stesso ordine crescente LDPE, mLLDPE e HDPE, e nel caso dell'LDPE è significativo anche l'alto valore della deviazione standard.

L'andamento dei grafici sforzo-allungamento relativa alle prove di rottura caratterizza in modo netto i tre tipi di polimeri:

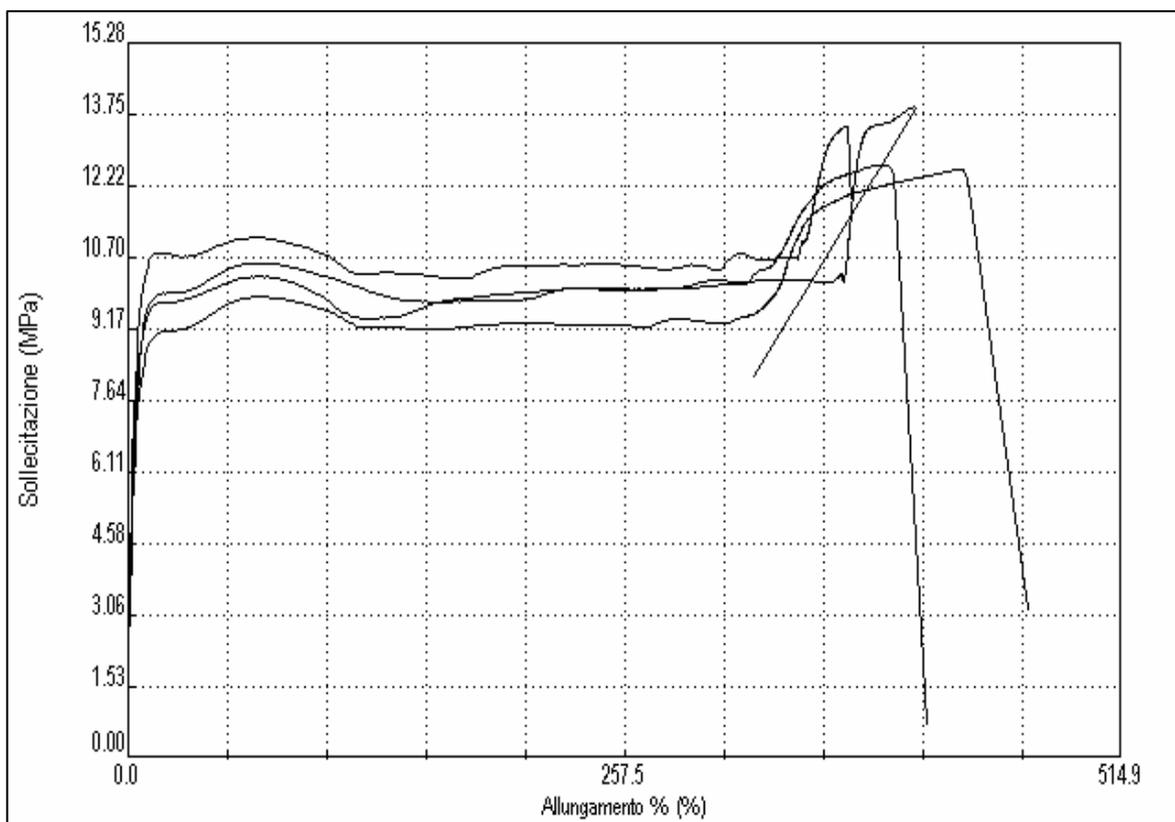


Fig 7.1: Sforzo-Allungamento LDPE

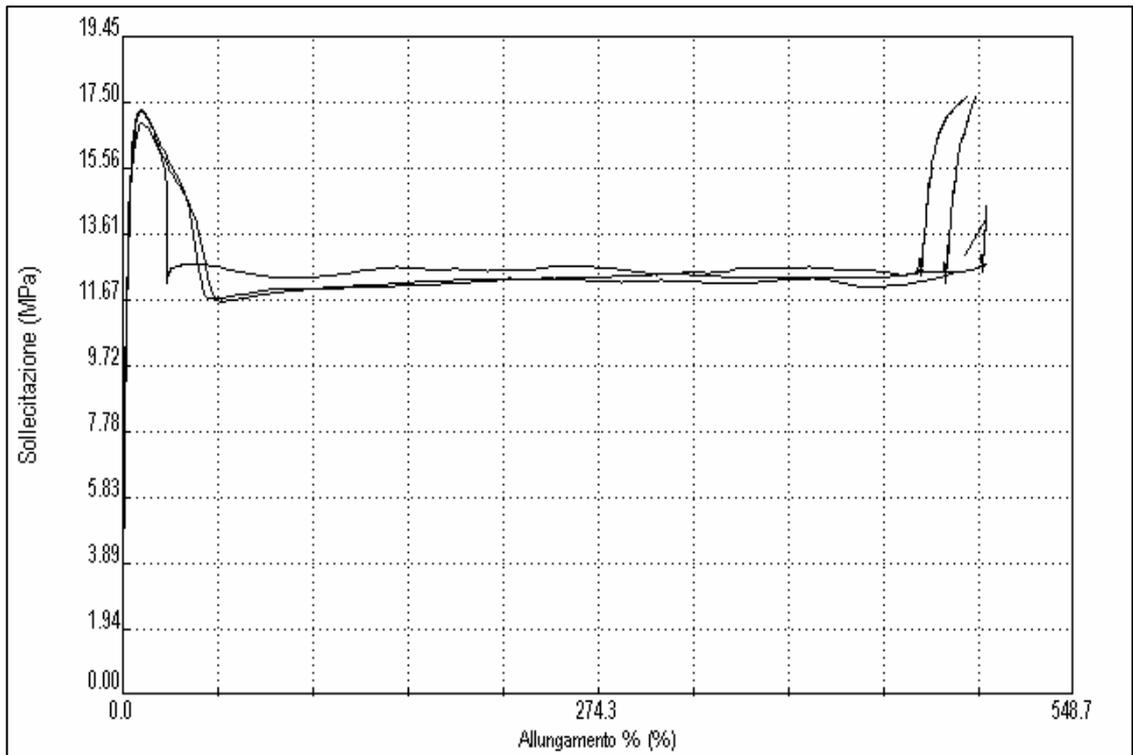


Fig 7.2: Sforzo-Allungamento HDPE

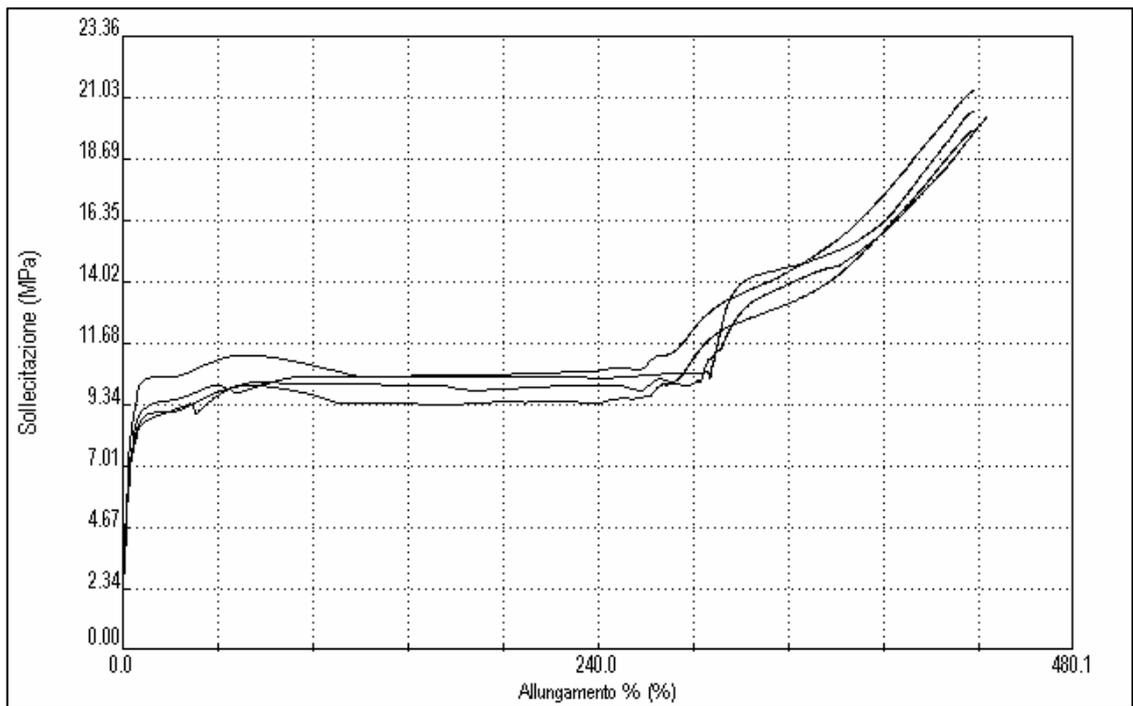


Fig 7.3: Sforzo-Allungamento mLLDPE

Sia l'LDPE che l'mLLDPE presentano una doppia curva di snervamento con la sollecitazione che mediamente si attesta sui 10 MPa, ma se nel caso del primo puro la sollecitazione a rottura assume un valore medio di 13 MPa nel secondo questo valore balza fino ai 20-21 MPa, il più elevato tra i tre puri. Ad una sollecitazione a rottura maggiore

corrisponde in questo confronto anche un maggiore allungamento a rottura da quanto si può valutare dalla tabella 47 posta all'inizio del paragrafo (421 % vs 376 %). Questo dato può essere interpretato se si ricorda che il polietilene a bassa densità è caratterizzato da una maggior regolarità di catena e dunque una minor fragilità delle catene sotto sforzo nella direzione di stiro del provino.

L'HDPE presenta invece il più alto valore di sollecitazione a snervamento (17MPa) il quale è all'incirca uguale al valore della sollecitazione a rottura in quasi tutti i casi analizzati. Un così elevato valore di sollecitazione a snervamento è dovuto al fatto che l'HDPE presenta elevata regolarità di catena e alta densità. Ciò determina un aumento dello sforzo necessario per deformare il provino.

Le miscele prodotte per valutare il blend ottimale sono 4 nel caso LDPE-HDPE (contrassegnate dal numero 4 al numero 7) e 4 nel caso LDPE-mLLDPE (dal numero 8 all'11). La base utilizzata è sempre LDPE e per valori crescenti si aggiungono percentuale di HDPE e di mLLDPE.

La situazione è riassunta nella tabella qui presentata:

Miscele LDPE-HDPE
LDPE-HDPE 5%
LDPE-HDPE 10%
LDPE-HDPE 15%
LDPE-HDPE 20%
Miscele LDPE-mLLDPE
LDPE-mLLDPE 10%
LDPE-mLLDPE 15%
LDPE-mLLDPE 20%
LDPE-mLLDPE 25%

Tab 7.2: Blend polimerici LDPE-HDPE e LDPE-mLLDPE

Come per i polimeri puri anche per tutte le miscele sono stati valutati il modulo elastico e l'allungamento a rottura con le corrispondenti deviazioni standard:

Miscela	E (Mpa)	Stdev	A(%)	Stdev
4	228	19,7	547,6	11,9
5	248	44,1	438,0	45,2
6	238	45,6	468,7	27,9
7	254	21,2	529,2	48,5
8	270	31,1	521,6	8,7
9	270	32,5	504,7	3,4
10 (100 rpm)	281	22,9	477,4	14,0
11	308	53,5	490,5	10,1

Tab 7.3: Modulo di elasticità e allungamento a rottura di blend polimerici LDPE-HDPE e LDPE- mLLDPE

Ottenuti questi dati si sono potuti sviluppare quattro grafici, due per tipo di blend, in modo da rilevare l'andamento del modulo e dell'allungamento a rottura al variare della percentuale di polimero secondario aggiunto alla base di LDPE.

BLEND LDPE-HDPE:

Grafico 1		
% HDPE	E (Mpa)	Stdev
0	230	17,0
5	228	19,7
10	248	44,1
15	238	45,6
20	254	21,2
100	633	35,9

Tab 7.4: Modulo elastico a trazione blend polimerici LDPE-HDPE

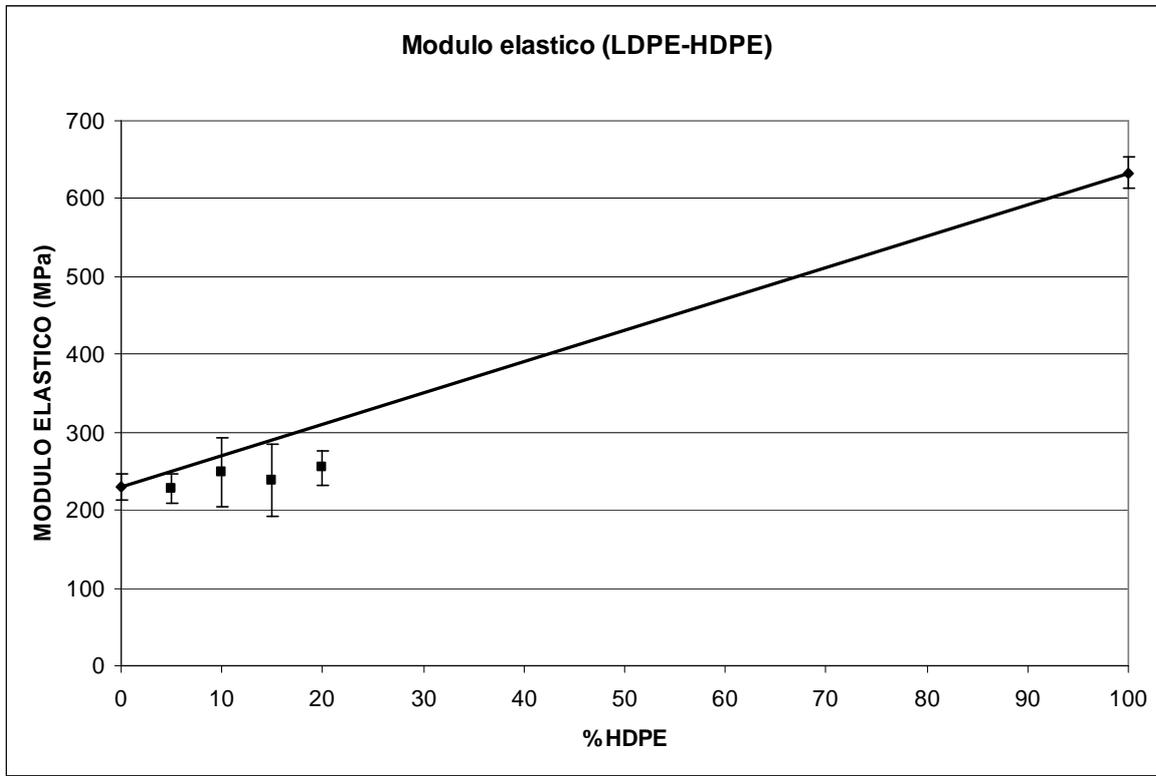


Fig 7.4: Modulo elastico a trazione vs % HDPE

Grafico 2		
% HDPE	All (%)	Stdev
0	376,2	82,2
5	547,6	11,9
10	438,0	45,2
15	468,7	27,9
20	529,2	48,5
100	468,4	31,1

Tab 7.5: Allungamento a rottura blend polimerici LDPE-HDPE

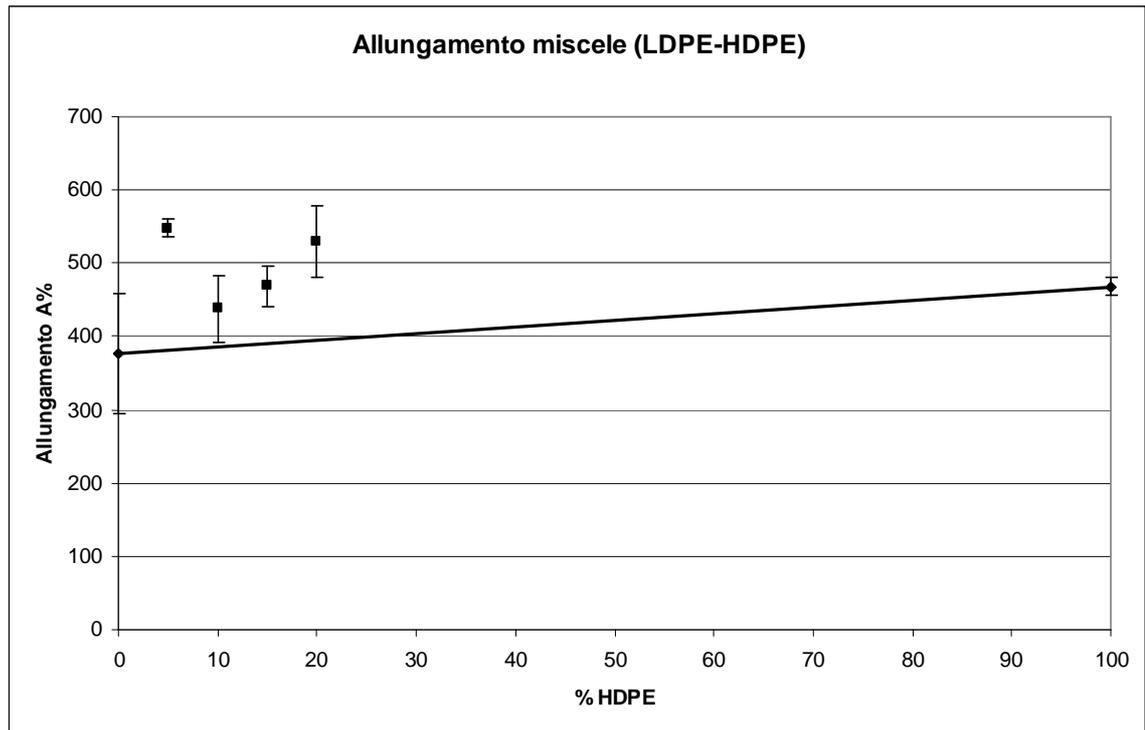


Fig 7.5: Allungamento a rottura vs % HDPE

L'aggiunta di HDPE alla base LDPE non determina un effetto sinergico, tanto che i moduli delle miscele presentano valori inferiori alla retta di congiungimento dei due puri.

Se invece si va ad analizzare l'allungamento a rottura si ha che le miscele sono caratterizzate da valori mediamente più elevati dei due puri.

BLEND LDPE-mLLDPE

Grafico 3		
% mLLDPE	E (Mpa)	Stdev
0	230	17,0
10	271	31,1
15	270	32,5
20	281	22,9
25	308	53,5
100	293	27,2

Tab 7.6: Modulo elastico a trazione per i blend polimerici LDPE-mLLDPE

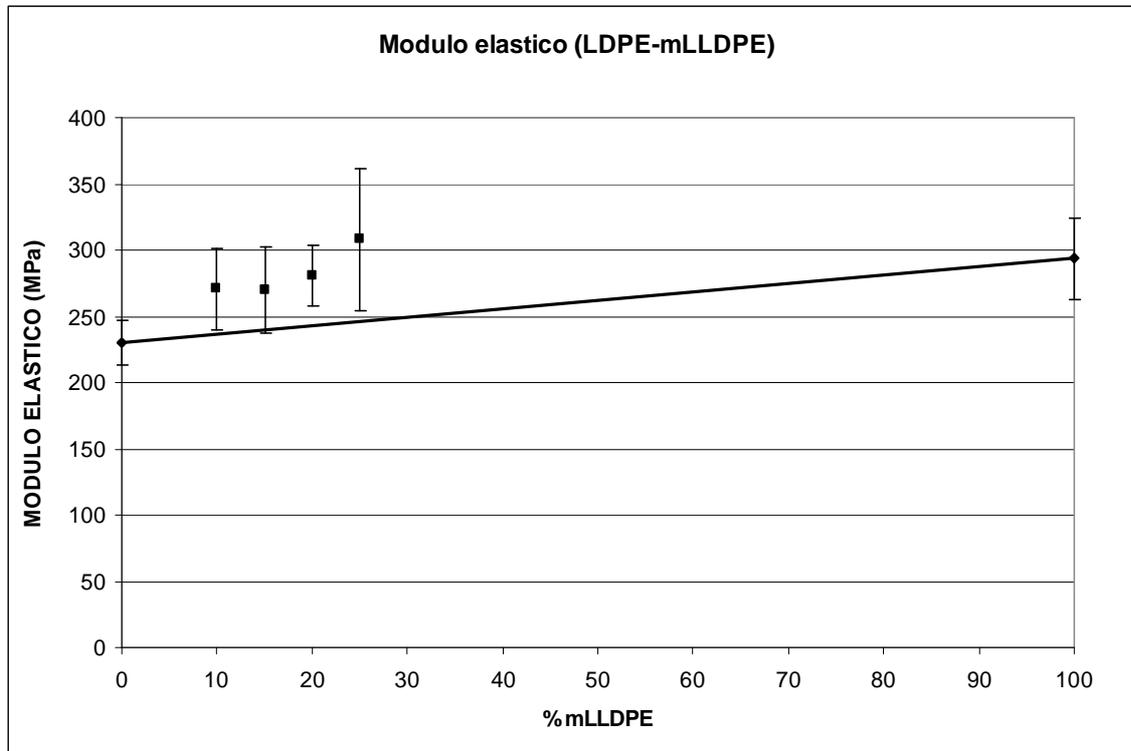


Fig 7.6: Modulo elastico a trazione vs % mLLDPE

Grafico 4		
% mLLDPE	All (%)	Stdev
0	376,2	82,2
10	521,6	8,7
15	504,7	3,4
20	477,5	14,0
25	490,5	10,1
100	421,6	2,9

Tab 7.7: Allungamento a rottura blend polimerici LDPE-mLLDPE

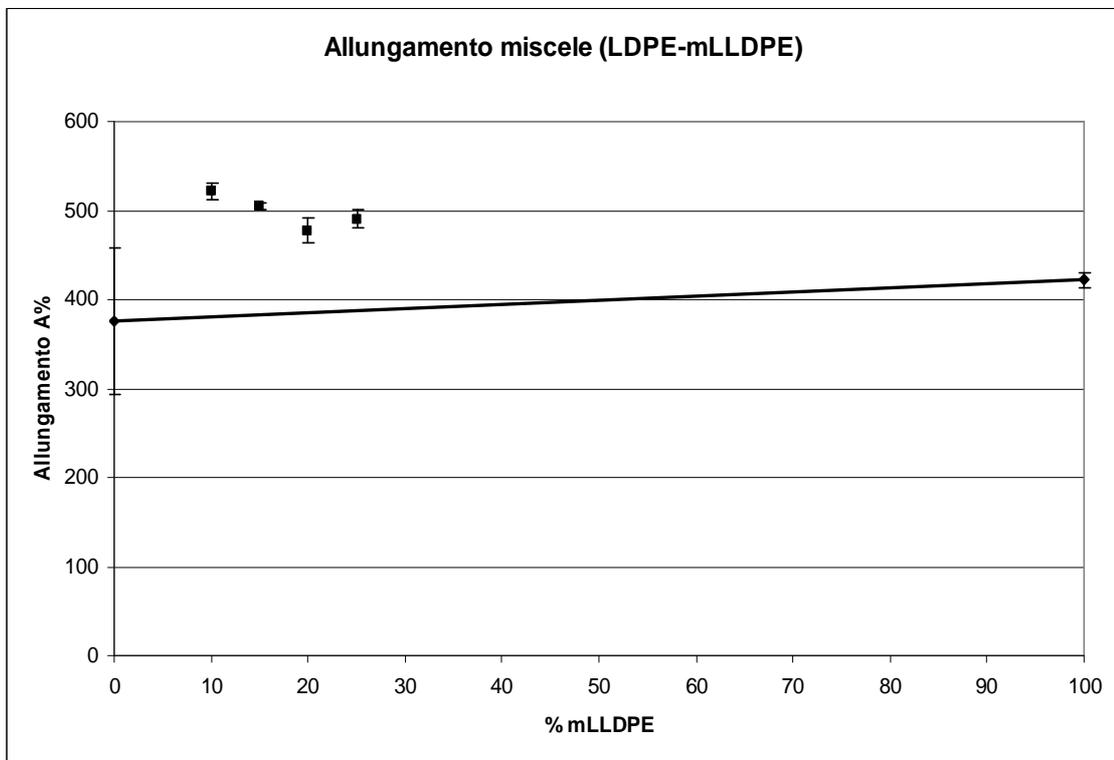


Fig 7.7: Allungamento vs % mLLDPE

La sinergia nel caso del blend LDPE –mLLDPE è attiva non solo per la proprietà di allungamento a rottura, ma anche per il modulo elastico.

Tra le miscele LDPE-mLLDPE viene prescelta quella che presenta il miglior connubio nella sinergia dei componenti base, cioè la MIX 10 (20% mLLDPE), avente un buon grado di allungamento ed un elevato modulo elastico.

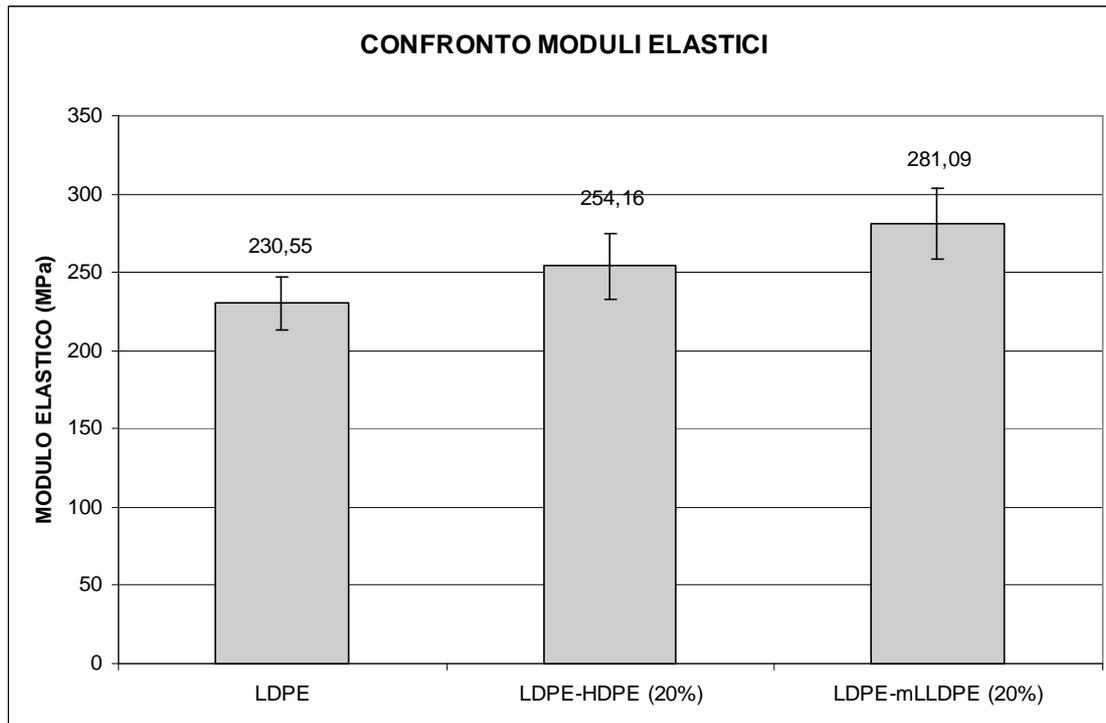


Fig 7.8: Confronto modulo elastico a trazione

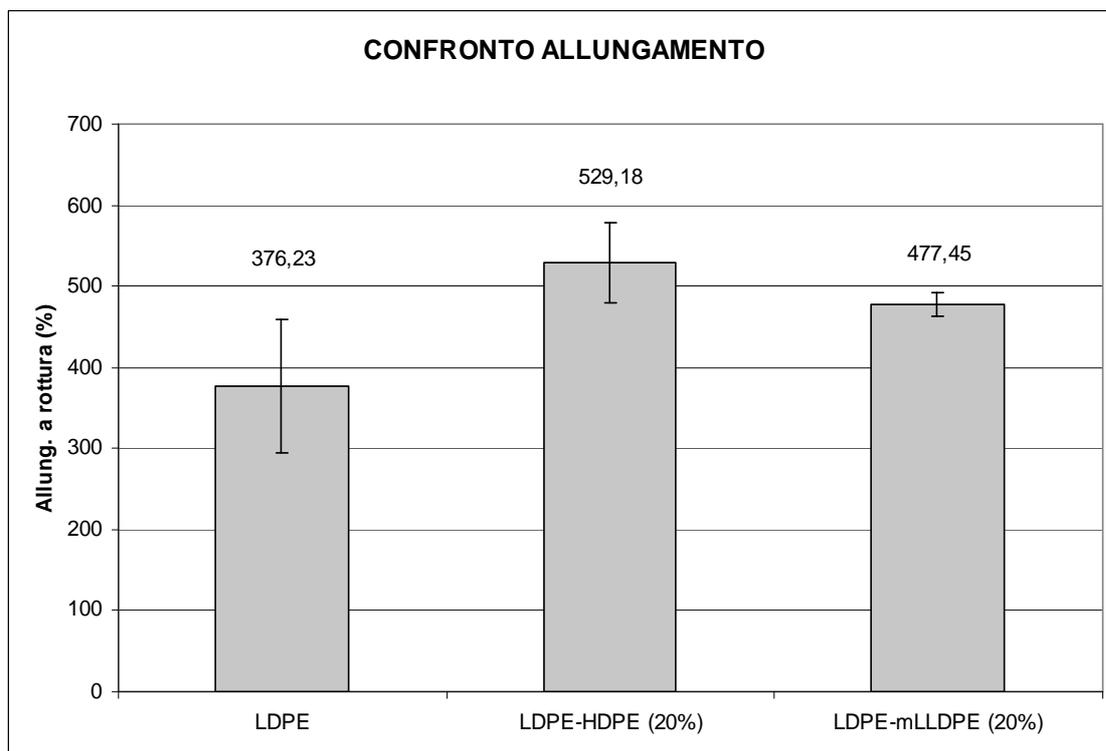


Fig 7.9: Confronto allungamento a rottura

Dagli istogrammi posti sopra si nota come per entrambi i blend al 20% ci sia un miglioramento delle proprietà meccaniche anche se come visto precedentemente nel caso del modulo elastico della miscela LDPE-HDPE al 20% questo aumento non dà sinergia.

In conclusione, dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la miscela di maggior interesse per l'applicazione della dispersione di argille nano strutturate via diluizione da masterbatch concentrato appare essere la MIX 10 (20% mLLDPE). Nei successivi capitoli verranno comunque approfonditi gli aspetti legati alla struttura e alle proprietà termiche dei diversi blend polimerici prodotti.

7.2: PROPRIETA' NANOCOMPOSITI.

Lo studio dei compositi ha condotto ad una differenziazione in classi caratterizzata dal tipo di master utilizzato per la produzione delle diluizioni:

- 1) DILUIZIONI DA MASTER PRODOTTO IN LABORATORIO CON TECNICA DRY BLEND.
- 2) DILUIZIONI DA MASTER PRODOTTO IN LABORATORIO CON DOSAGGIO LATERALE

Avendo ottenuto in seguito risultati particolarmente incoraggianti nella caratterizzazione del masterbatch prodotto via dry blend, quest'ultima tecnologia è stata trasferita anche a livello industriale al fine di valutarne le possibilità di scale-up e produrre un quantitativo di materiale sufficiente ad effettuare dei test industriali per la produzione di film polimerici nano compositi, come già sottolineato l'applicazione finale dello studio in esame. Verrà quindi caratterizzata anche una terza tipologia di prodotto:

- 3) DILUIZIONI DA MASTER PRODOTTO INDUSTRIALMENTE CON TECNICA DRY BLEND.

Si sono identificate in seguito quali delle diluizioni formulate con i tre diversi tipi di master determinano il più consistente aumento delle proprietà meccaniche, caratteristica che indirettamente consente di valutare la bontà della dispersione degli additivi nano strutturati su scala nanometrica.

7.2.1: DILUIZIONI DA MASTER PRODOTTO IN LABORATORIO CON TECNICA DRY BLEND

La prima classe di materiali esaminati è composta da sottoclassi che si differenziano per tipo di estrusore utilizzato, cioè BIVITE o MONOVITE, oltre che per velocità di giro vite che è di 50 o 100 RPM. Per i dettagli delle condizioni di formulazione e ottenimento dei prodotti ci si riconduce alla precedente sezione in cui venivano discusse le fasi di preparazione dei materiali esaminati.

Per ogni provino il modulo è stato ottenuto, nelle condizioni predette, e di seguito viene riportato un esempio di grafico sforzo – deformazione relativo alla sottoclasse BIVITE 100 RPM.

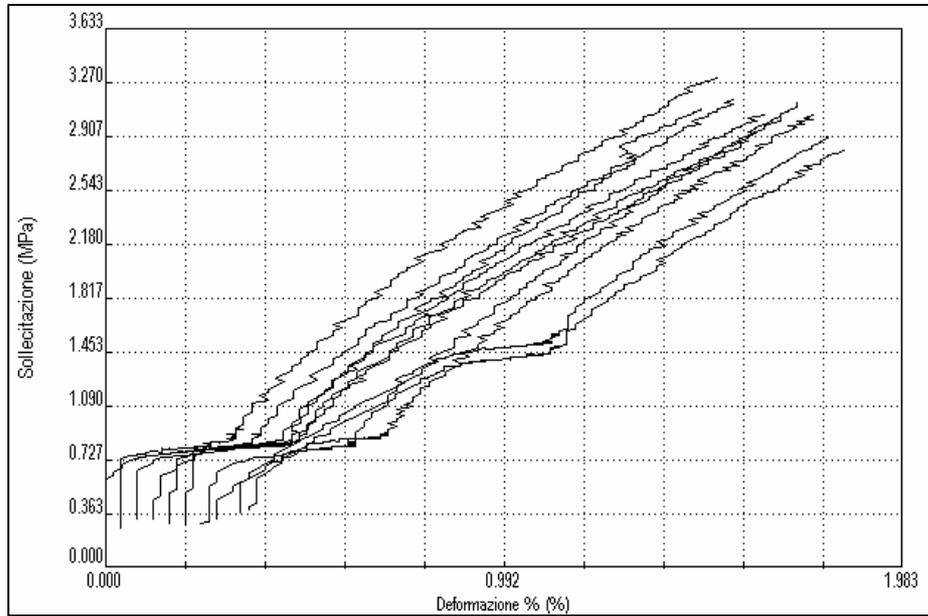


Fig 7.10: Moduli elasticità diluizioni da master lab caso BIVITE 100 RPM

Il massimo valore di deformazione impostato per la valutazione del modulo è di 1,5 %, con una misura effettuata valutando la secante la curva nell'intervallo di deformazioni all'interno dello 0,05-0,25% a partire dal plateau iniziale dovuto alla compensazione dei giochi nel serraggio del provino.

Tab 7.8: Moduli elasticità diluizioni da master lab.dry-blend.

Modulo rigidità	Xm(Mpa)	Varianza	Dev.st
BIVITE 50 RPM 13 %	336	1371,5	37,0
BIVITE 100 RPM 13%	337	562,7	27,72
MONOV. 100 RPM 13%	313	1406,3	37,5
MONOV. 50 RPM 13%	317	1318,6	36,3
LDPE	230	476,2	17,0

Si nota come i moduli non si differenziano tanto in base alla velocità di rotazione utilizzata quanto invece per il tipo di estrusore scelto. Infatti nel caso del BIVITE si ha un valore medio più elevato di 20 MPa (considerando 230 MPa relativi al valore per LDPE puro)

rispetto al caso MONOVITE sia per il caso a 50 RPM che a 100 RPM e questo, come atteso, può essere spiegato da una migliore miscelazione della nanocarica con la base polimerica nel caso BIVITE. Il risultato più interessante da sottolineare è comunque la possibilità di ottenere sensibili incrementi di rigidità, legati come visto all'interazione carica-polimero (e quindi alla dispersione della carica), già con un semplice sistema monovite, teoricamente poco adatto alla dispersione di cariche e pigmenti.

Per ogni sottoclasse si sono riportate in seguito le caratteristiche principali a rottura cioè la sollecitazione e l'allungamento a rottura oltre che la sollecitazione a snervamento:

		SOLL.ROTT(MPa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)	
MONOV. 100 RPM 13%:	1)	10,0		234,3		10,9
	2)	9,7		218,8		9,8
	3)	10,2		190,0		10,5
	4)	10,1		146,6		10,5
	5)	11,1		78,6		11,2
	6)	9,6		77,1		9,6
	7)	9,9		76,3		9,9
	8)	10,2		67,0		9,8
	9)	9,9		60,7		9,8
TOTALE						
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
10,11	0,4		127,7	70,4	10,2	0,6
INTERVALLI				media all	st.dv all	
1)				214,4	22,5	
2)				146,6	/	
3)				71,9	7,7	

Tab 7.9: Caratteristiche a rottura caso MONOVITE 100 RPM.

A sua volta ogni sottoclasse di provini è stata divisa a seconda dell'allungamento a rottura ottenuto, in quanto per tutti i tipi di compositi si è evidenziata una disomogeneità di comportamento più o meno accentuata.

Quindi non è stato valutato solo il valore medio comprendente tutti i provini ma anche i valori medi di quei gruppi di provini che sono accomunati da un simile valore di allungamento a rottura. Lo stesso discorso è stato fatto per la deviazione standard calcolata.

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (Mpa)	
MONOV. 50 RPM 13%:	1)	11,5		331,7	10,9	
	2)	11,2		335,7	10,1	
	3)	9,9		288,0	10,2	
	4)	10,3		235,4	10,8	
	5)	10,3		223,4	10,7	
	6)	9,5		222,5	9,3	
	7)	10,4		145,0	10,8	
	8)	9,5		134,1	10,1	
	9)	10,1		98,3	10,5	
TOTALE						
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
10,3	0,7		223,8	85,5	10,4	0,5
INTERVALLI						
				media all	st.dv all	
1)				333,7	2,8	
2)				242,3	31,0	
3)				125,8	24,4	

Tab 7.10: Caratteristiche a rottura caso MONOVITE 50 RPM.

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (Mpa)	
BIVITE 100 RPM 13%:	1)	13,9		400,2	11,2	
	2)	14,0		363,4	11,8	
	3)	13,0		367,2	10,2	
	4)	11,8		372,2	10,0	
	5)	12,1		412,8	10,7	
	6)	10,8		360,9	9,3	
	7)	12,2		395,1	9,2	
	8)	12,8		373,8	8,8	
	9)	10,8		329,2	10,2	
	10)	12,4		338,3	9,9	
	11)	10,2		259,6	10,2	
	12)	10,5		207,7	10,7	
TOTALE						
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
12,1	1,3		348,4	59,6	10,2	0,8
INTERVALLI						
				media all	st.dv all	
1)				380,7	19,3	
2)				283,7	61,7	

Tab 7.11: Caratteristiche a rottura caso BIVITE 100 RPM.

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (Mpa)	
BIVITE 50 RPM 13%:		1)	11,2		375,5	8,9
		2)	9,4		297,3	9,1
		3)	9,5		189,3	10,4
		4)	9,7		171,2	9,4
		5)	8,6		154,5	9,5
		6)	9,2		159,0	9,7
		7)	10,4		97,6	9,9
		8)	9,4		113,1	9,9
		9)	9,5		75,6	9,0
		10)	10,1		61,4	9,7
		11)	9,0		74,0	9,1
		12)	9,7		75,5	9,8
TOTALE						
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
9,6	0,7		153,7	96,9	9,5	0,4
INTERVALLI				media all	st.dv all	
1)				336,4	55,3	
2)				168,5	15,5	
3)				82,8	18,8	

Tab 7.12: Caratteristiche a rottura caso BIVITE 50 RPM.

Per quanto riguarda la sollecitazione a rottura si ha che il valore più elevato è relativo al caso BIVITE 100 con 12 MPa ma anche che il valore più basso è quello del caso BIVITE 50 con 9,6. Inoltre se con l'estrusore BIVITE è il caso a 100 RPM che presenta il valore maggiore, nel caso MONOVITE è quello a 50 a evidenziare il dato più elevato (10,3 MPa vs 10,1 MPa).

Una chiave di lettura può consistere nel fatto che l'estrusore BIVITE dà risultati ottimali quando imprime una maggior quantità di energia meccanica al fuso, caso a 100 RPM, mentre per il MONOVITE si ha una miglior interazione carica-polimero quando si ha un aumento del tempo di residenza del materiale poichè la vite non presenta elementi di miscelazione, caso 50 RPM.

	Bivite (100 RPM)	Bivite (50 RPM)	Monovite (100 RPM)	Monovite (50 RPM)
Tempo comparsa (sec)	48	96	48	88
Tempo scomparsa (sec)	112	191	124	208

Tab 7.13: Valori del tempo di comparsa e scomparsa in estrusore bivite e monovite (50 e 100 RPM)

Similmente alla sollecitazione a rottura anche l'allungamento a rottura presenta lo stesso trend. Infatti se nel caso BIVITE 100 si ha il valore più alto tra tutte le sottoclassi analizzate (348%), nel caso BIVITE 50 si ha il valore più basso pari al 153%. Nel caso MONOVITE come per la sollecitazione a rottura accade l'opposto in quanto al valore del caso a 50 RPM pari al 223% si contrappone il valore del MONOVITE 100 di 127%.

Comparabile per tutte le sottoclassi è invece la media della sollecitazione a snervamento in quanto si va da un valore inferiore di 9,5 MPa del BIVITE 50 ad un valore superiore 10,4 MPa del MONOVITE 50.

Dalla divisione relativa all'allungamento a rottura si può notare che il caso con omogeneità più marcata è quello relativo alla sottoclasse BIVITE 100 mentre il caso con più grande disomogeneità è quella del caso BIVITE 50. In conclusione la classe di campioni formati con master DRY BLEND che presenta le migliori caratteristiche meccaniche è quella del BIVITE 100.

A titolo di esempio, per illustrare la notevole dispersione dei risultati, vengono presentati qui sotto i grafici sollecitazione-allungamento di questi due casi estremi.

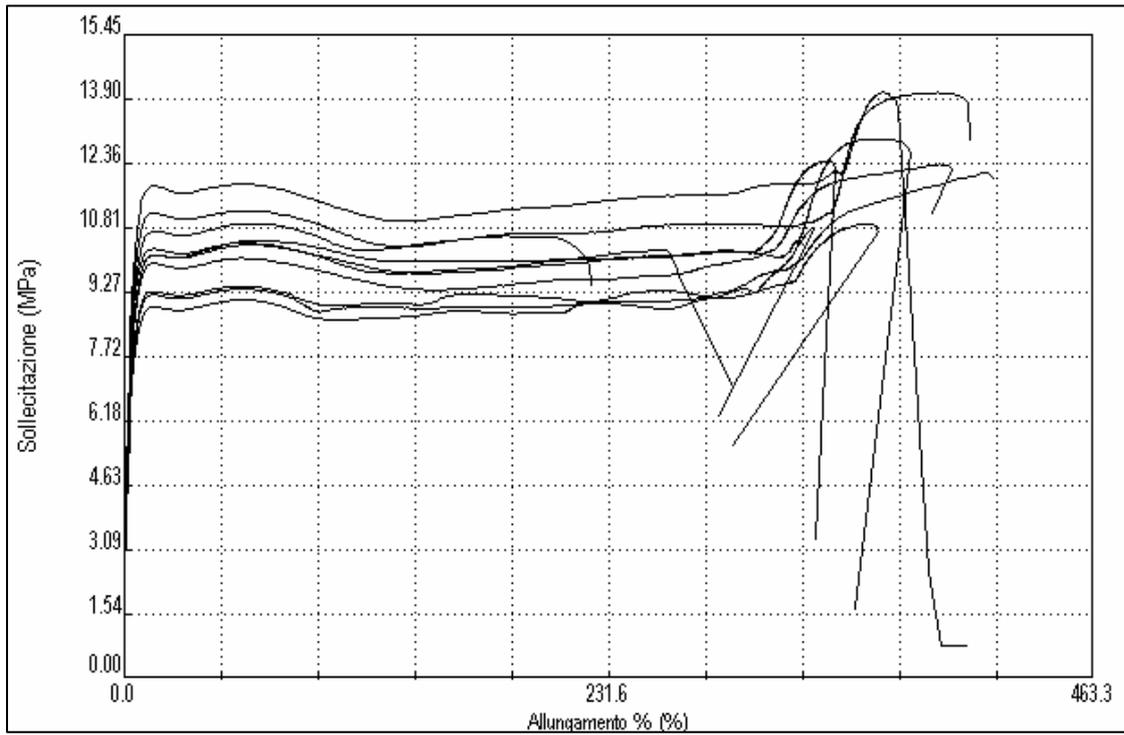


Fig 7.11: Allungamento e sollecitazione caso BIVITE 100 RPM

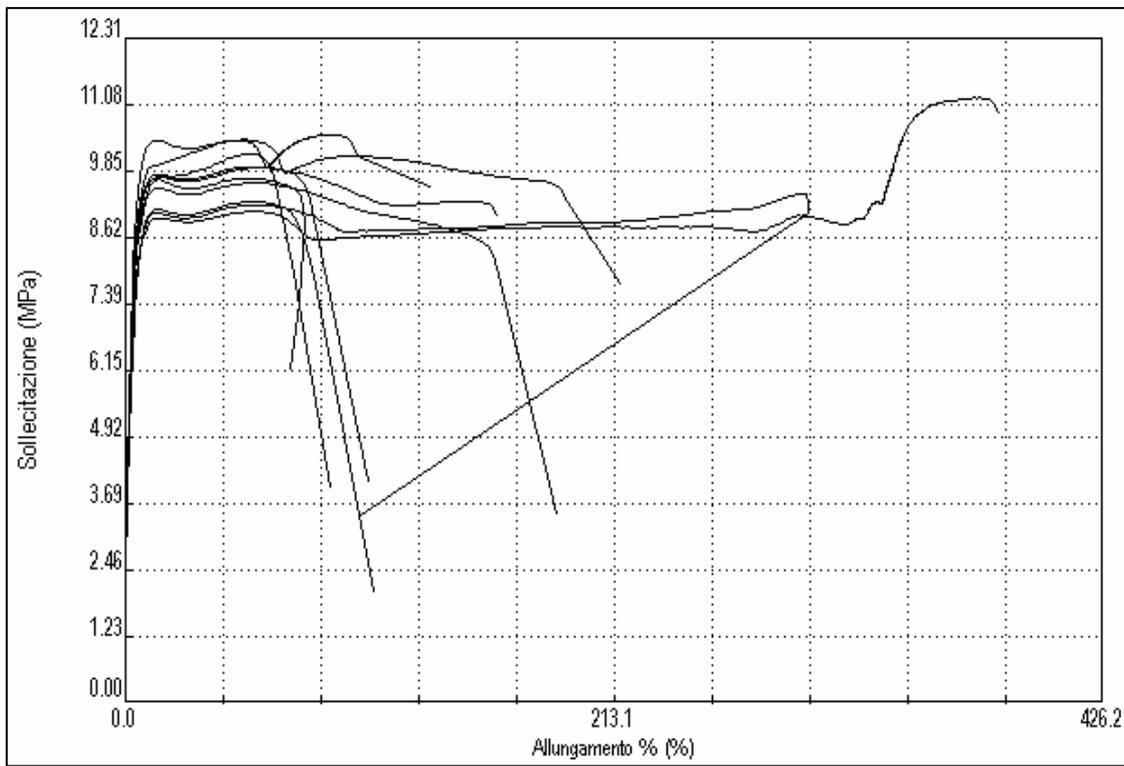


Fig 7.12: Allungamento e sollecitazione caso BIVITE 50 RPM.

7.2.2: DILUIZIONI DA MASTER PRODOTTO IN LABORATORIO CON DOSAGGIO LATERALE

Per questa classe di diluizioni a base LDPE si sono prodotti 14 campioni che si differenziano tra loro in base a:

- 1) contenuto in argilla (2,5% o 5%), a parità di condizioni di ottenimento.
- 2) velocità di giro vite, (50-100 o 150 RPM), a parità di formulazione (e quindi contenuto in argilla/master).
- 3) formulazione del master di partenza (formulazione e processo di ottenimento), a parità di composizione della diluizione.

Infatti, a parità di quantità di carica e velocità di giro vite si è cercato di valutare se le proprietà meccaniche subiscono una modifica al variare delle condizioni di ottenimento del master prodotto con dosaggio laterale. Inizialmente (si veda l'apposita sezione al capitolo sulla produzione dei campioni), sono stati prodotti 4 tipi di master:

- 1) Argilla D72T 25-- vite piena - 50 RPM
- 2) Argilla D72T 25% - vite scarica - 150 RPM ;
- 3) Argilla D72T 50% - vite piena - 50 RPM;
- 4) Argilla D72T 50% - vite scarica -150 RPM.

Complessivamente si sono prodotte 14 diluizioni le cui proprietà sono state confrontate con quelle delle diluizioni da master DRY-BLEND per valutare quale dei due metodi di dosaggio risulta più efficace per la formazione di un composito.

I valori medi dei moduli di elasticità delle diluizioni sono stati riportati nella tabella seguente assieme ai valori di deviazione standard e di varianza che hanno caratterizzato le misurazioni:

Tab 7.14: Moduli elasticità diluizioni da master prodotto da dosaggio laterale-quantità di carica 5%

Modulo rigidità	Xm(Mpa)	Varianza	Dev.st
LDPE	230	476,2	17,0
5% -50RPM_M-LAT(50%-50RPM)	335	1140,9	33,8
5% -50RPM_M-LAT(50%-150RPM)	338	1801,3	42,4

Tab 7.15: Moduli elasticità diluizioni da master prodotto da dosaggio laterale-2,5% carica e master al 50%

Modulo rigidità	Xm(Mpa)	Varianza	Dev.st
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-50RPM)	337	2141,7	46,3
2,5% -150RPM_M-LAT(50%-150RPM)	295	536,1	23,2
2,5% -50RPM_M-LAT(50%-50RPM)	316	449,8	21,2
2,5% -150RPM_M-LAT(50%-50RPM)	293	562,1	23,7
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-150RPM)	302	645,3	25,4
2,5% -50RPM_M-LAT(50%-150RPM)	305	1468,4	38,3

Tab 7.16: Moduli elasticità diluizioni da master prodotto da dosaggio laterale-2,5% carica e master al 25%

Modulo rigidità	Xm(Mpa)	Varianza	Dev.st
2,5% -50RPM_M-LAT(25%-50RPM)	311	15,8	3,3
2,5% -100RPM_M-LAT(25%-150RPM)	327	915,1	30,3
2,5% -150RPM_M-LAT(25%-50RPM)	303	1111,8	35,3
2,5% -150RPM_M-LAT(25%-150RPM)	311	989,0	31,5
2,5% -100RPM_M-LAT(25%-50RPM)	293	1875,0	43,3
2,5% -50RPM_M-LAT(25%-150RPM)	320	697,0	26,4

Per i casi aventi carica teorica complessiva pari al 2,5% si nota che i valori sono tra loro molto simili e che il modulo non segue un andamento definito né in riferimento alla velocità di giro vite utilizzata per la produzione dei provini né per quanto riguarda il tipo di master utilizzato. Il valore più elevato è dato dalla sottoclasse 2,5% -100RPM_M-LAT(50%-50RPM) in cui si ha 337 MPa anche se mediamente considerando tutte le sottoclassi con carica al 2,5% il valore scende a 309-310 MPa cioè inferiore sia alla media relativa al modulo delle diluizioni BIVITE prodotte con master DRY BLEND (336 MPa) che a quello delle diluizioni prodotte con estrusore MONOVITE (314-315 MPa). Questo sta ad indicare che nelle diluizioni prodotte con qualsiasi tipo di master laterale la carica non è stata distribuita ottimamente nella matrice polimerica di base che in questo caso è LDPE puro.

Nei due casi con carica complessiva al 5% il modulo si attesta intorno ai 335 MPa, valore molto simile al modulo medio delle diluizioni prodotte con master DRY BLEND ed estrusore bivate contenenti però solo il 2,5% di argilla nominale. L'aumento del modulo elastico a trazione, e quindi dell'effetto rinforzante dell'argilla, tra i casi al 2,5% e quelli al 5% è minimo, quindi apparentemente l'aggiunta di carica oltre il limite del 2,5% non determina un miglioramento delle proprietà meccaniche direttamente proporzionale al

contenuto di argilla, in quanto, come già evidenziato da precedenti studi, la mancata dispersione della stessa ne limita l'interazione con la matrice e la rende inerte ai fini del miglioramento delle caratteristiche meccaniche.

Per quanto riguarda le proprietà derivanti dalle prove a rottura condotte vengono presentati qui sotto i risultati sottoclasse per sottoclasse. Anche in questo caso come per la classe precedente si sono raggruppati i campioni che presentano allungamento a rottura simile in modo da valutare l'omogeneità o meno delle misurazioni.

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
5%-50RPM_ M-LAT(50%-50RPM)	1)	9,3		107,0	9,7
	2)	9,6		93,3	9,9
	3)	9,7		86,2	9,8
	4)	10,9		82,3	11,5
	5)	10,1		74,0	10,5
	6)	10,3		66,1	10,7
TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media sol sner	st.dev soll sner
9,9	0,6	84,8	14,4	10,4	0,7

Tab 7.17: Proprietà a rottura 5% - 50 RPM _M-LAT(50%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
5% -50RPM_M-LAT(50%-150RPM)	1)	9,4		214,1	9,8
	2)	10,6		158,7	10,7
	3)	10,0		158,7	10,7
	4)	9,5		139,7	9,9
	5)	10,0		101,1	11,2
	6)	10,3		75,8	10,8

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
9,9	0,4	141,4	48,6	10,5	0,5
INTERVALLI					
			media all	st.dv all	
1)			214,1	/	
2)			152,3	10,9	
3)			88,5	0,3	

Tab 7.18-19: Proprietà a rottura 5% - 50 RPM _M-LAT(50%-150RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)	ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -100RPM_ M-LAT(50%-50RPM)	1)	13,2	390,1	10,6
	2)	13,1	369,4	10,5
	3)	10,4	332,7	10,3
	4)	9,9	295,9	10,6
	5)	9,9	95,7	10,4

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
11,3	1,7	296,8	118,0	10,5	0,1
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			379,7	0,1	
2)			314,3	26,0	
3)			95,7	/	

Tab 7.20-21: Proprietà a rottura 2,5% - 100 RPM _M-LAT(50%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)	ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -150RPM_ M-LAT(25%-150RPM)	1)	13,2	367,1	10,8
	2)	12,6	361,6	10,9
	3)	12,7	338,3	10,6
	4)	10,3	302,8	10,7
	5)	9,8	96,5	10,5
	6)	9,9	71,0	9,9

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
11,4	1,6	256,2	135,7	10,6	0,3
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			342,5	0,1	
2)			83,8	18,0	

Tab 7.22-23: Proprietà a rottura 2,5% - 150 RPM _M-LAT(25%-150RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -50RPM_M-LAT(50%-150RPM)	1)	9,7		211,4	10,2
	2)	9,5		209,3	9,5
	3)	9,8		183,2	10,4

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
9,6	0,2	201,3	15,7	10,0	0,5

Tab 7.24-25: Proprietà a rottura 2,5% - 50 RPM_M-LAT(50%-150RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -50RPM_M-LAT(50%-50RPM)	1)	8,7		124,8	10,2
	2)	9,5		106,5	10,2
	3)	9,0		92,6	9,8

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
9,1	0,4	107,9	16,2	10,1	0,2

Tab 7.26-27: Proprietà a rottura 2,5% - 50 RPM_M-LAT(50%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -100RPM_M-LAT(25%-150RPM)	1)	10,6		330,3	10,5
	2)	10,7		326,2	10,6
	3)	9,8		260,8	10,6
	4)	10,4		248,5	10,9
	5)	9,6		114,5	10,4
	6)	9,9		100,2	10,6

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
10,2	0,4	230,1	100,8	10,6	0,2
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			328,2	0,1	
2)			254,6	8,7	
3)			107,3	10,1	

Tab 7.28-29: Proprietà a rottura 2,5% - 100 RPM_M-LAT(25%-150RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -150RPM_ M-LAT(50%-150RPM)	1)	13,2		368,1	10,5
	2)	12,3		348,4	10,2
	3)	12,1		341,9	10,3
	4)	10,3		318,9	10,4
	5)	9,4		132,2	10,1
	6)	9,9		80,8	10,5

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
11,2	1,5	265,1	124,9	10,3	0,2
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			344,3	0,1	
2)			106,5	36,3	

Tab 7.30-31: Proprietà a rottura 2,5% - 150 RPM _M-LAT(50%-150RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -150RPM_M-LAT(25%-50RPM)	1)	13,4		393,6	10,8
	2)	12,9		381,9	10,4
	3)	12,8		358,3	10,8
	4)	13,3		357,1	10,6
	5)	12,6		352,4	10,3
	6)	10,4		187,4	10,7

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
12,6	1,1	338,5	75,7	10,6	0,2
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			368,7	0,2	
2)			187,4	/	

Tab 7.32-33: Proprietà a rottura 2,5% - 150 RPM _M-LAT(25%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -50RPM_M-LAT(25%-150RPM)	1)	13,9		448,4	10,4
	2)	13,2		383,2	10,6
	3)	12,0		349,9	10,4

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
13,0	0,9	393,8	50,1	10,5	0,1

Tab 7.34-35: Proprietà a rottura 2,5% - 50 RPM _M-LAT(25%-150RPM)

Proprietà Meccaniche delle miscele polimeriche e dei nanocompositi

		SOLL.ROTT(Mpa)	ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -50RPM_M-LAT(25%-50RPM)	1)	9,7	181,8	10,3
	2)	9,7	147,1	10,6
	3)	9,8	112,5	10,3

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
9,7	0,1	147,1	34,6	10,4	0,2

Tab 7.36-37: Proprietà a rottura 2,5% - 50 RPM _M-LAT(25%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)	ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -150RPM_M-LAT(50%-50RPM)	1)	14,1	372,9	10,9
	2)	10,6	369,8	10,1
	3)	10,5	344,9	10,7
	4)	11,9	340,3	10,9
	5)	9,8	292,1	10,5
	6)	10,4	233,1	10,4

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
11,2	1,5	325,5	53,8	10,6	0,3
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			356,9	0,4	
2)			262,6	41,7	

Tab 7.38-39: Proprietà a rottura 2,5% - 150 RPM _M-LAT(50%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)	ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-50RPM)	1)	9,4	206,1	9,9
	2)	9,5	164,9	10,2
	3)	8,9	128,4	9,9

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
9,3	0,3	166,5	38,9	10,0	0,2

Tab 7.40-41: Proprietà a rottura 2,5% - 100 RPM _M-LAT(50%-50RPM)

		SOLL.ROTT(Mpa)	ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-150RPM)	1)	11,4	362,8	10,5
	2)	10,1	330,1	10,2
	3)	9,9	324,8	10,3
	4)	9,5	185,4	10,4
	5)	9,9	182,9	10,4
	6)	9,5	141,9	10,6

TOTALE					
media soll	st.dv soll	media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
10,1	0,7	254,6	94,8	10,4	0,1
INTERVALLI			media all	st.dv all	
1)			339,2	0,1	
2)			170,1	24,4	

Tab 7.42-43: Proprietà a rottura 2,5% - 100 RPM _M-LAT(50%-150RPM)

Dalle quattordici diluizioni totali poste in esame si nota come la sollecitazione a rottura sia collegata al valore dell'allungamento a rottura. Infatti più la sollecitazione si presenta elevata maggiore è l'allungamento a rottura risultante. Questa caratteristica presente anche per la classe precedente di diluizioni è evidenziata in questo caso dall'alto numero di miscele prodotte.

La relazione tra le due variabili sopraccitate sembra essere lineare e ciò risulta anche dal grafico costruito con in ascissa l'allungamento percentuale e in ordinata la sollecitazione in MPa:

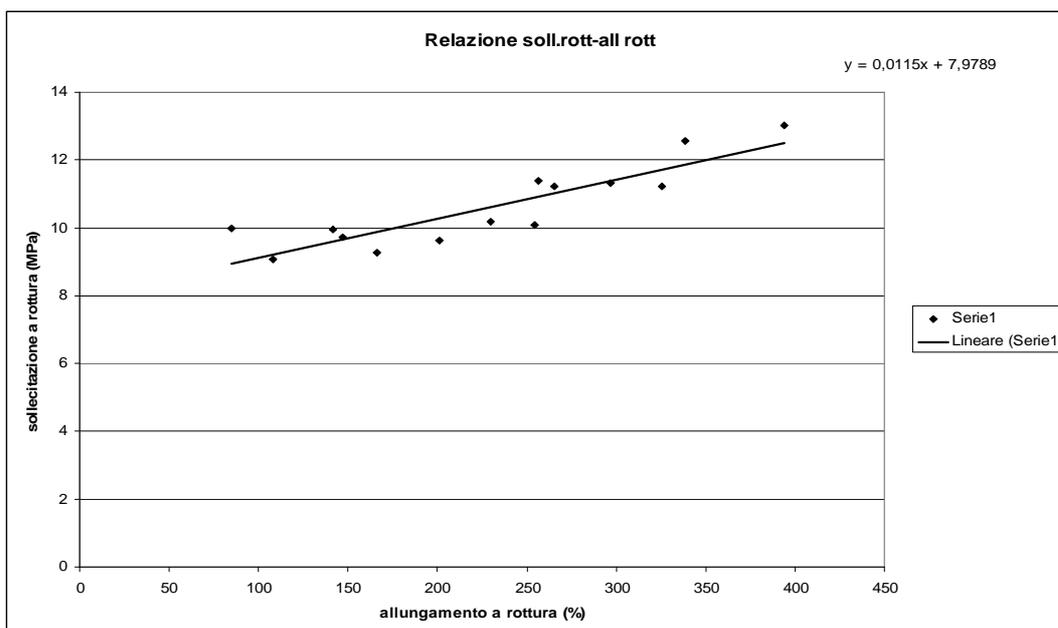


Fig 7.13: Sollecitazione a rottura (MPa) vs allungamento a rottura (%) delle diluizioni da master laterale

DILUIZIONI	Soll rott (MPa)	All rott (%)
5% -50RPM_M-LAT(50%-50RPM)	9,9	84,8
5% -50RPM_M-LAT(50%-150RPM)	9,9	141,6
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-50RPM)	11,3	296,8
2,5% -150RPM_M-LAT(25%-150RPM)	11,4	256,2
2,5% -50RPM_M-LAT(50%-150RPM)	9,6	201,3
2,5% -50RPM_M-LAT(50%-50RPM)	9,0	107,9
2,5% -100RPM_M-LAT(25%-150RPM)	10,2	230,1
2,5% -150RPM_M-LAT(50%-150RPM)	11,2	265,1
2,5% -150RPM_M-LAT(25%-50RPM)	12,6	338,5
2,5% -50RPM_M-LAT(25%-150RPM)	13,0	393,8
2,5% -50RPM_M-LAT(25%-50RPM)	9,7	147,1
2,5% -150RPM_M-LAT(50%-50RPM)	11,2	325,5
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-50RPM)	9,3	166,5
2,5% -100RPM_M-LAT(50%-150RPM)	10,1	254,7

Tab 7.44: Sollecitazioni a rottura e allungamento a rottura diluizioni con master da dosaggio laterale

I valori di sollecitazione e allungamento maggiori sono relativi ai casi 2,5% -50RPM_M-LAT(25%-150RPM) e 2,5% -150RPM_M-LAT(50%-50RPM). Per la prima diluizione segnalata la spiegazione può essere data dopo aver valutato dal punto di vista morfologico la dispersione della carica con i raggi X e il SEM. Dalle analisi effettuate è risultato infatti che i master in cui la carica ha subito una maggiore esfoliazione sono quelli al 25% rispetto a quelli al 50%. Relativamente alla seconda invece si può affermare che operando a giro vite elevati (150 RPM) la carica viene dispersa in modo ottimale grazie ad una maggiore miscelazione radiale del fuso anche se il master utilizzato, cioè il 50%-50 RPM presenta al suo interno grandi agglomerati di carica non miscelata.

Non si può affermare quindi che utilizzando tale master o operando a tale velocità di giro vite si ottenga una buona dispersione della carica e quindi di conseguenza un livello ottimale delle proprietà meccaniche.

Si può invece enunciare che operare con master prodotto DRY BLEND rende la miscelazione più efficace. E' per questo motivo che tale metodica è stata presa come riferimento per l'ottenimento di un master nano composito ottimale da utilizzare per la diluizione con la miscela risultata più premiante dall'analisi dei blend polimerici puri, ovvero quella composta al 20% da m-LLDPE e 80% LDPE.

Inoltre la produzione via DRY-BLEND nelle condizioni ottimizzate è stata, come già sottolineato, scelta per lo scale-up del master a livello industriale, con la produzione del prodotto utilizzato per le diluizioni discusse nel precedente paragrafo nonché per la produzione industriale di film nano compositi.

La sollecitazione a snervamento si presenta omogenea tra tutte le sottoclassi con valore minimo nel caso 2,5%-50RPM_M-LAT(50%-150RPM) pari a 10 MPa e valore massimo nel caso 2,5% -150RPM_M-LAT(25%-50RPM) pari a 10,6 MPa. Come per le altre due classi questo valore rimane praticamente invariato all'interno del proprio gruppo.

Va inoltre sottolineato che molte sottoclassi presentano un buon grado di omogeneità per quanto riguarda le proprietà a rottura. Sono poche le diluizioni che presentano molteplici gruppi aventi differente allungamento. Solo le sottoclassi 2,5%-100RPM_M-LAT(25%-150RPM) e 2,5%-100RPM_M-LAT(50%-50RPM) presentano la divisione in tre gruppi.

I grafici Stress- Deformazione di questi due casi vengono presentati qui di seguito:

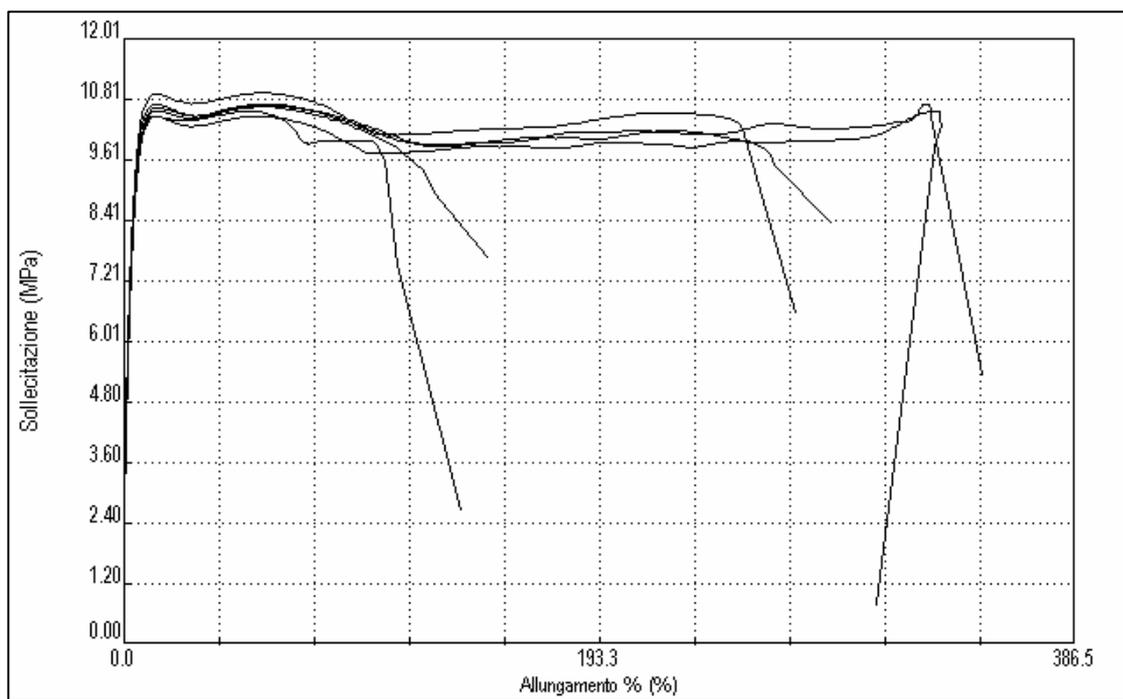


Fig 7.14: Allungamento e sollecitazione caso 2,5%-100 RPM_M-LAT(25%-150RPM) con master da dosaggio laterale

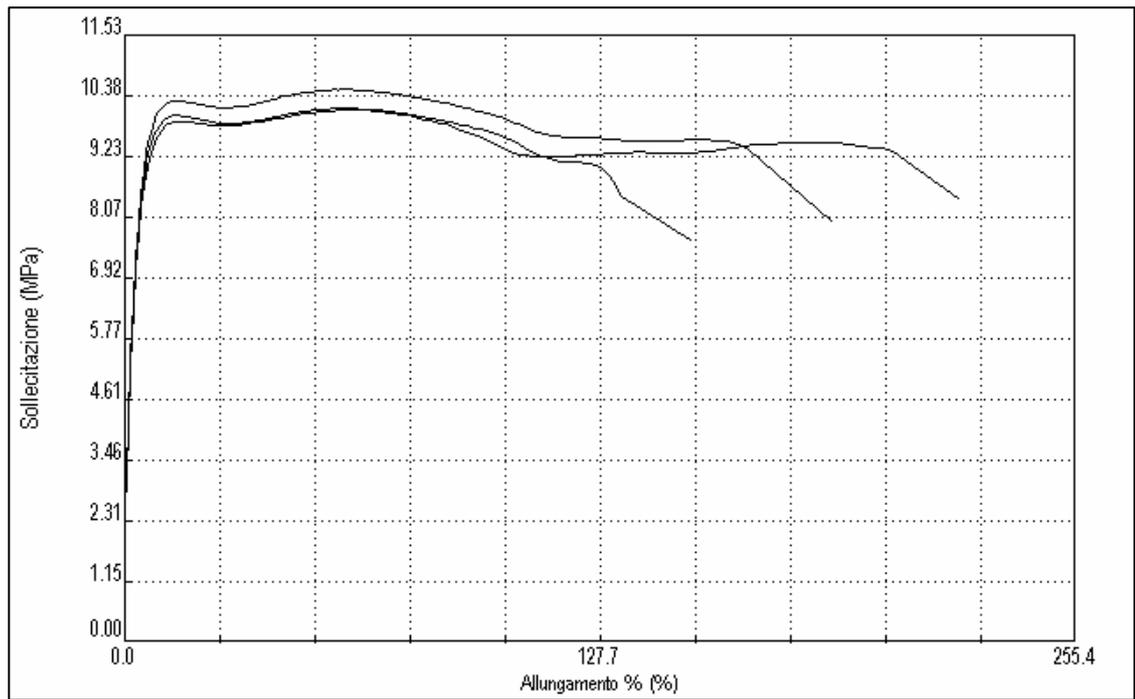


Fig 7.15: Allungamento e sollecitazione caso 2,5%-100 RPM_M-LAT(50%-50RPM) con master da dosaggio laterale

Dopo aver valutato quale fosse il blend polimerico più idoneo (MIX 10: LDPE-mLLDPE 80%-20 %) e il metodo migliore di miscelazione della carica per la produzione del master si sono valutate le proprietà meccaniche della diluizione MIX 10 BIVITE 100 RPM 13%.

Modulo rigidità	Xm(Mpa)	Varianza	Dev.st
MIX 10 BIV. 100 RPM 13%	330	1391,2	37,3

Tab 7.45: Modulo elasticità caso MIX 10 BIV.50 RPM 13%

Il modulo di elasticità medio dei provini composti da una base polimerica di LDPE e mLLDPE (80%- 20 %) presenta un valore molto simile a quelli relativi ai campioni con base LDPE prodotti ugualmente con l'estrusore BIVITE (336 MPa con base LDPE e 330 MPa con base LDPE-mLLDPE).

La vera differenza nel comportamento rispetto alle diluizioni caratterizzate da base polimerica LDPE sta nei valori di sollecitazione e allungamento a rottura.

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	
MIX 10 BIVITE 100 RPM 13%:	1)	17,6		508,2	
	2)	16,6		482,6	
	3)	16,4		482,2	
TOTALE					
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	
16,9	0,6		491,0	14,9	

Tab 7.46: Caratteristiche a rottura caso MIX 10 - 100 RPM.

Il valore della sollecitazione a rottura è molto più elevato rispetto ai casi in cui la base polimerica era formata dal solo LDPE (16,8 MPa vs 12,0 MPa) come anche l'allungamento a rottura

(491% vs 348%). L'aggiunta di una bassa percentuale di mLLDPE determina un effetto sinergico dovuto al fatto che le catene polimeriche sono disposte in maniera più ordinata nella direzione di stiro. Inoltre un maggior ordine determina anche l'innalzamento della sollecitazione a rottura poiché diminuisce la fragilità complessiva del provino.

7.2.3: DILUIZIONI DA MASTER INDUSTRIALE PRODOTTO CON TECNICA DRY BLEND

Come per la prima classe di diluizioni anche questa è caratterizzata da sottoclassi che si differenziano sia per tipo di estrusore utilizzato, BIVITE O MONOVITE, che per velocità di giro vite, 50 o 100 RPM. Sono state svolte quattro prove sommando al 90% di base polimerica LDPE un 10% di master ottenuto a livello industriale sulla base di quello realizzato in laboratorio con metodo dry blend. L'utilizzo in diluizione di una quantità di master pari al 10% è dovuto al fatto che il composto presenta una maggiore quantità di carica rispetto a quello prodotto in laboratorio con tecnica dry blend (26,9% vs 20,8%, misurato attraverso analisi termogravimetrica). Un altro paio di sottoclassi sono state prodotte utilizzando il 13% di master e l'87 % di base polimerica LDPE come nel caso delle diluizioni condotte utilizzando master prodotto con tecnica dry-blend.

Anche in questo caso si sono determinati i moduli di elasticità per ogni sottoclasse:

Tab 7.47: Moduli elastici a trazione diluizioni da master industriale

Modulo rigidità	Xm(Mpa)	Varianza	Dev.st
LDPE	230	476,2	17,0
BIVITE 50 RPM 10 %	279	896,3	29,9
BIVITE 100 RPM 10%	297	204,2	14,3
MONOV. 100 RPM 10%	287	1829,4	42,8
MONOV. 50 RPM 10%	290	1598,5	39,9
MONOV.50 RPM 13%	328	2208,1	46,9
MONOV.100 RPM 13%	314	467,6	21,6

I moduli elastici a trazione relativi a diluizioni al 10% presentano tutti valori inferiori a quelli delle corrispondenti diluizioni prodotte con master dry blend al 13% aventi la medesima quantità di carica al loro interno. Ad esempio il BIVITE 100 RPM al 10% prodotto con master industriale presenta un modulo pari a 296 MPa, mentre il corrispondente BIVITE 100 RPM al 13% presenta un modulo pari a 336 MPa. Tutto ciò può essere spiegato dal fatto che durante il processo di formazione del master si siano raggiunte temperature troppo elevate con conseguente degradazione della struttura del polimero e/o dell'argilla organo modificata..

Sono stati riportate in seguito le caratteristiche meccaniche a rottura delle sottoclassi analizzate al dinamometro:

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
MONOV. 100 RPM 13%:	1)	13,5		469,8	9,3
	2)	12,6		436,3	9,5
	3)	12,9		399,2	9,9
	4)	12,4		395,7	9,8
	5)	9,3		263,2	9,5
	6)	9,5		84,8	9,6
TOTALE					
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner
11,7	1,9		341,5	144,0	9,6
INTERVALLI					
				media all	st.dv all
1)				425,2	34,9
2)				263,2	/
3)				84,8	/

Tab 7.48: Caratteristiche a rottura caso MONOVITE 100 RPM 13%

Anche in questo caso ogni sottoclasse di diluizioni è divisa in gruppi contraddistinti da un simile allungamento a rottura.

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)	
MONOV. 50 RPM 13%:		1)	12,9		372,7	10,2
		2)	11,7		353,3	8,9
		3)	11,0		349,4	9,3
		4)	10,0		270,5	10,0
		5)	9,9		203,2	10,3
		6)	9,6		72,5	9,6
TOTALE						
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
10,8	1,3		270,2	115,9	9,7	0,5
INTERVALLI				media all	st.dv all	
1)				358,5	12,5	
2)				236,8	47,6	
3)				72,5	/	

Tab 7.49: Caratteristiche a rottura caso MONOVITE 50 RPM 13%

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)	
MONOV. 50 RPM 10%:		1)	11,5		387,4	8,9
		2)	11,6		381,6	9,5
		3)	9,7		229,6	9,8
		4)	9,8		182,5	9,9
		5)	9,2		161,3	9,6
		6)	8,8		97,7	9,1
TOTALE						
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner	st.dev soll sner
10,1	1,2		240,0	119,7	9,5	0,4
INTERVALLI				media all	st.dv all	
1)				384,5	4,1	
2)				191,1	34,9	
3)				97,7	/	

Tab 7.50: Caratteristiche a rottura caso MONOVITE 50 RPM 10%

Proprietà Meccaniche delle miscele polimeriche e dei nanocompositi

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
MONOV. 100 RPM 10%:	1)	12,9		432,2	9,9
	2)	12,1		403,7	9,7
	3)	12,5		377,7	9,8
	4)	12,1		358,2	9,9
	5)	11,8		360,8	9,7
	6)	9,7		224,6	9,9
TOTALE					
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media soll sner
11,8	1,1		359,5	71,8	9,8
INTERVALLI					
1)				media all	st.dv all
2)				386,5	31,3
				224,6	/

Tab 7.51: Caratteristiche a rottura caso MONOVITE 100 RPM 10%

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
BIVITE 100 RPM 10%:	1)	11,8		396,5	9,6
	2)	12,9		385,5	9,6
	3)	12,4		379,3	9,4
	4)	12,7		358,4	9,8
	5)	11,0		327,8	9,8
	6)	10,1		325,3	10,3
TOTALE					
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media sol sn
11,8	1,1		362,1	30,2	9,8
st.dev soll sn					
					0,3

Tab 7.52: Caratteristiche a rottura caso BIVITE 100 RPM 10%

		SOLL.ROTT(Mpa)		ALL ROTT(%)	SOLL SNERV (MPa)
BIVITE. 50 RPM 10%:	1)	13,6		463,4	9,5
	2)	12,5		413,9	9,6
	3)	11,3		358,9	9,6
	4)	9,7		277,8	9,9
	5)	9,7		89,4	9,5
	6)	10,0		83,9	10,1
TOTALE					
media soll	st.dv soll		media all	st.dv all	media sol sn
11,1	1,6		281,2	162,8	9,7
st.dev soll sn					
					0,2
INTERVALLI					
1)				media all	st.dv all
2)				438,6	35,0
3)				358,9	/
				277,8	/

4)				86,6	3,9	
----	--	--	--	------	-----	--

Tab 7.53: Caratteristiche a rottura caso BIVITE 50 RPM 10%

La sollecitazione media è molto simile per tutte le sei sottoclassi con un valore minimo di 10 MPa relativo al caso MONOVITE 50 RPM-10% e un valore massimo di 11,8 MPa del caso BIVITE 100 RPM-10%. Questi valori non si discostano significativamente nemmeno dai valori corrispondente delle diluizioni prodotte con master DRY-BLEND di laboratorio. Ciò sta ad indicare come questa proprietà non sia influenzata dal tipo di master utilizzato come nemmeno dal tipo di estrusore o dalla velocità di giro vite come accade anche per la classe di diluizioni caratterizzate da “master lab DRY-BLEND”.

Per quanto riguarda l’allungamento a rottura si hanno in tutti i casi valori più elevati in riferimento alla classe precedente. In alcuni casi c’è stato un aumento molto significativo come ad esempio nel confronto tra MONOVITE 100 RPM-13% (127 MPa) e MONOVITE 100 RPM-10% (359 MPa). Il motivo può essere ricondotto al maggior grado di omogeneità che caratterizza il master industriale. L’allungamento, infatti, è una proprietà legata alla dispersione della carica all’interno della miscela, più elevato è il numero di agglomerati presenti maggiore è la fragilità del materiale poiché essi fungono da inneschi per i fenomeni di frattura. Per cui più piccoli e meno numerosi sono gli elementi composti da argilla e più elevato sarà l’aumento della proprietà in questione.

Nel caso del master industriale si può supporre che il numero di agglomerati sia in percentuale minore rispetto al caso del master DRY-BLEND prodotto in laboratorio oltre ad avere un buon grado di intercalazione carica-polimero come valutato dagli esami ai raggi X.

Queste osservazioni sono rafforzate dal fatto che, in questo caso, anche nel MONOVITE prevale l’effetto meccanico sul tempo di residenza (MONOVITE 100- 359% e MONOVITE 50- 240%)

La sollecitazione a snervamento è praticamente costante per ogni sottoclasse (dal 9,5 MPa del MONOVITE 50 RPM-10% al 9,8 del MONOVITE 100 RPM-10%) e con valori molto simili al caso di diluizioni prodotte con master dry-blend da laboratorio in cui mediamente si arrivava ai 10-10,2 MPa.

Si nota anche che i casi delle diluizioni prodotte con estrusore BIVITE sono tra loro conformati in modo estremamente diverso in quanto per il caso a 100 RPM si ha un’omogeneità pressoché assoluta, mentre nel caso a 50 RPM si arriva ad avere diverse sottoclassi.

Vengono presentati qui sotto i due grafici relativi alle prove di rottura dei due casi specifici in modo da chiarire anche visivamente questa differenza di comportamento.

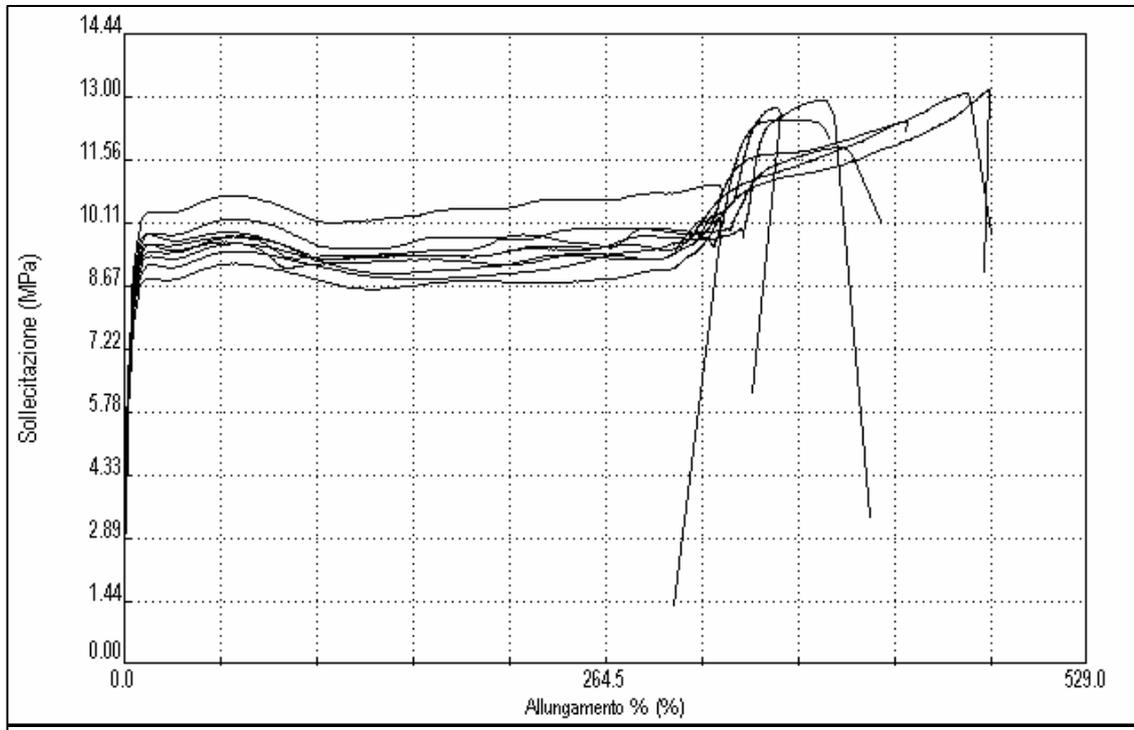


Fig 7.16: Allungamento e sollecitazione caso BIVITE 100 RPM master industriale.

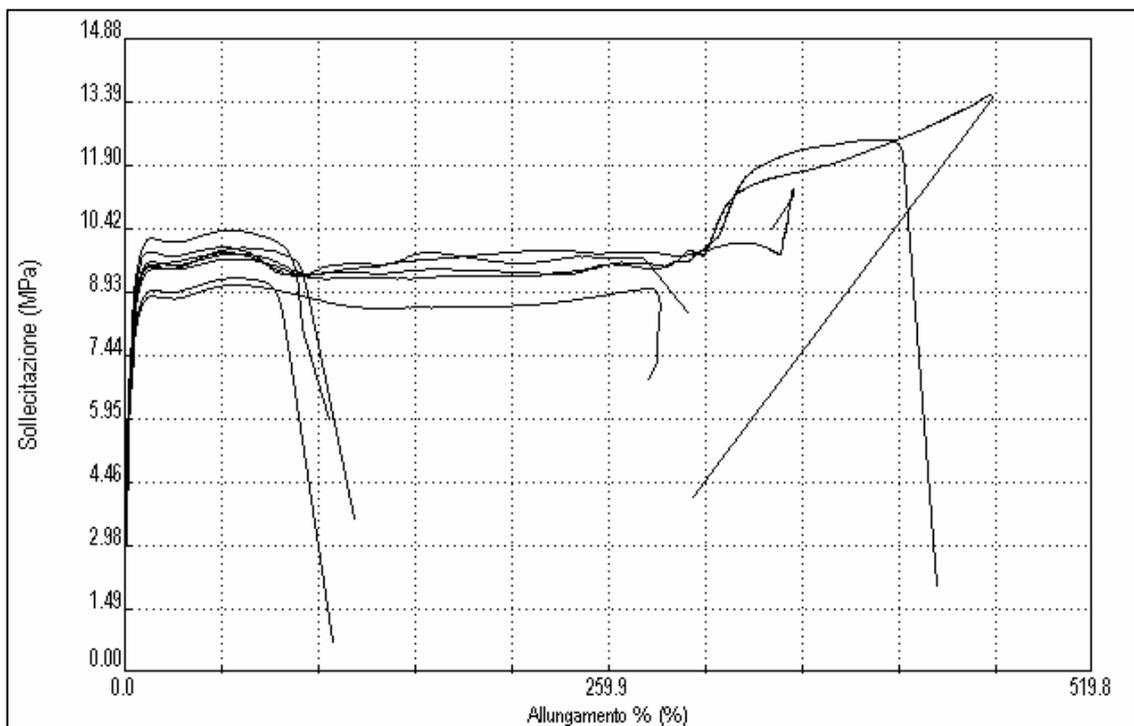


Fig 7.17: Allungamento e sollecitazione caso BIVITE 50 RPM master industriale.

Anche nel caso delle diluizioni formulate con master industriale la classe di riferimento è quella del BIVITE 100 che presenta sia il modulo di elasticità più elevato (296 MPa) sia un più alto livello medio di deformazione a rottura (362 %).

7.3: ANALISI RIASSUNTIVA:

Vista la notevole quantità di dati discussi viene di seguito effettuata un analisi riassuntiva al fine di far risaltare i punti salienti emersi a questo livello dello studio. Ogni diluizione menzionata nei grafici contiene il 2,5% di carica.

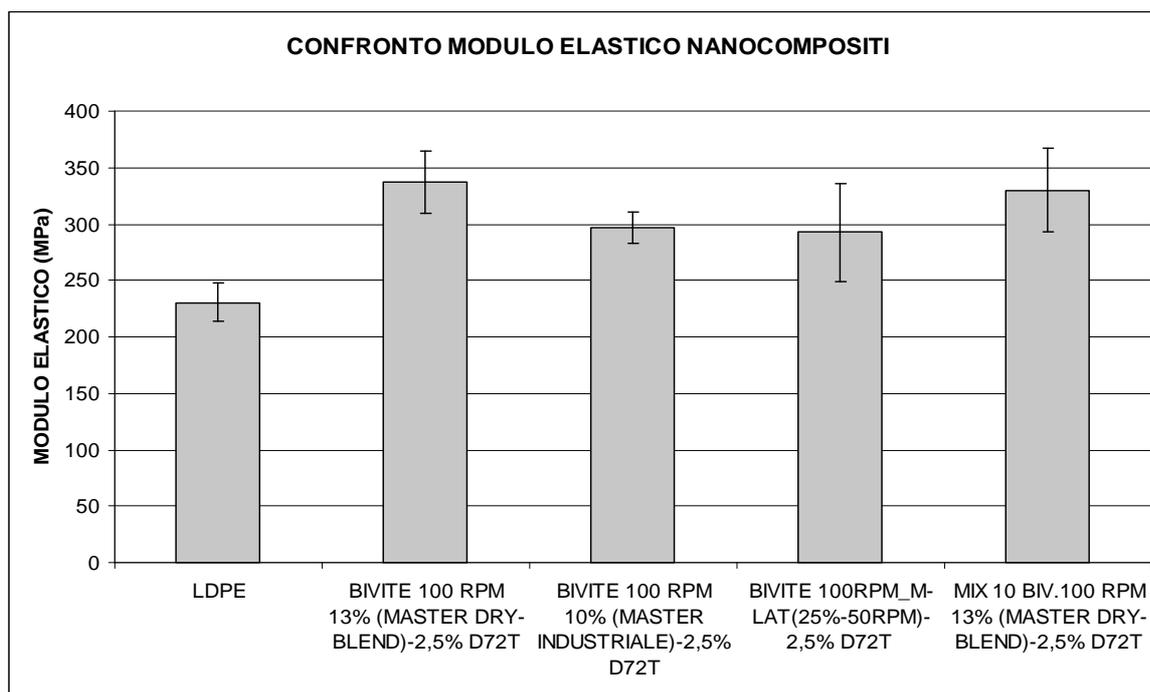


Fig 7.18: Confronto modulo elastico nanocompositi

Confronto modulo elastico		
E (Mpa)	Dev.st	
230	17,0	LDPE
337	27,7	BIVITE 100 RPM 13% (MASTER DRY-BLEND)-2,5% D72T
297	14,3	BIVITE 100 RPM 10% (MASTER INDUSTRIALE)-2,5% D72T
293	43,3	BIVITE 2,5% -100RPM_M-LAT(25%-50RPM)-2,5% D72T
330	37,3	MIX 10 BIV.50 RPM 13% (MASTER DRY-BLEND)-2,5% D72T

Variazione %
46,0
28,7
27,1
43,1

Tab 7.54: Confronto moduli elastici % variazione

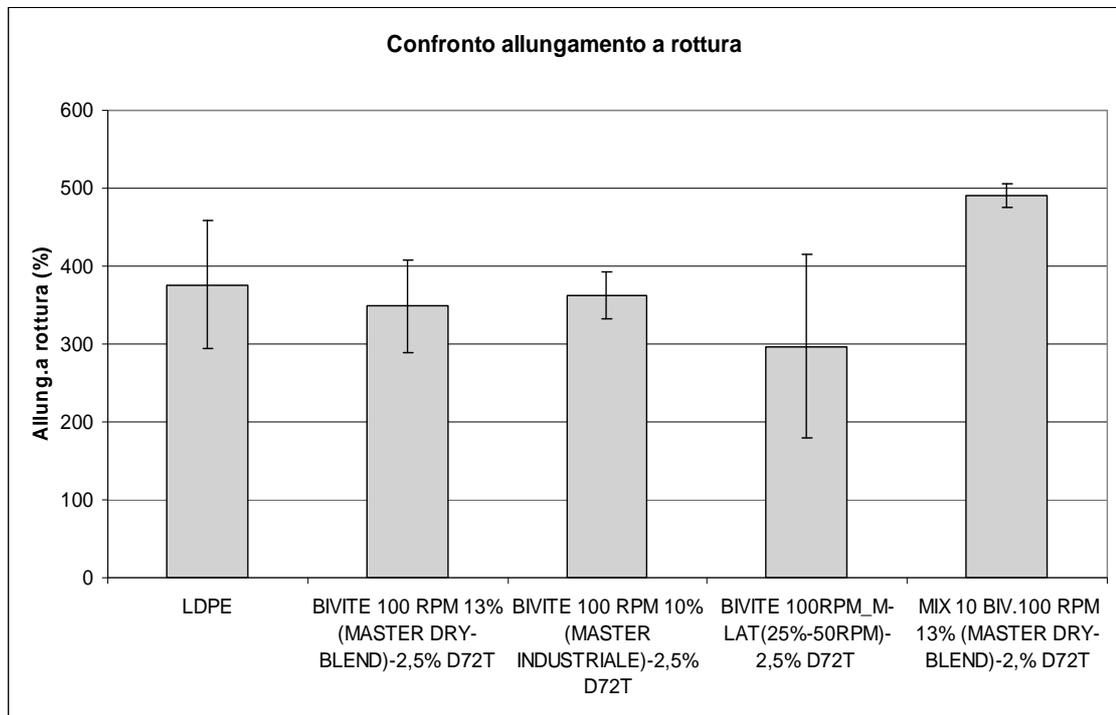


Fig 7.19: Confronto allungamento a rottura nanocompositi

Confronto allungamento a rottura		
All (%)	Dev.st	
376,2	82,2	LDPE
348,4	59,6	BIVITE 100 RPM 13% (MASTER DRY-BLEND)-2,5% D72T
362,1	30,2	BIVITE 100 RPM 10% (MASTER INDUSTRIALE)-2,5% D72T
296,8	118,0	BIVITE 2,5% -100RPM_M-LAT(25%-50RPM)-2,5% D72T
491,0	14,9	MIX 10 BIV.50 RPM 13% (MASTER DRY-BLEND)-2,5% D72T

Variazione %
-7,4
-3,7
-21,1
30,5

Tab 7.55: Confronto allungamento a rottura e % di variazione

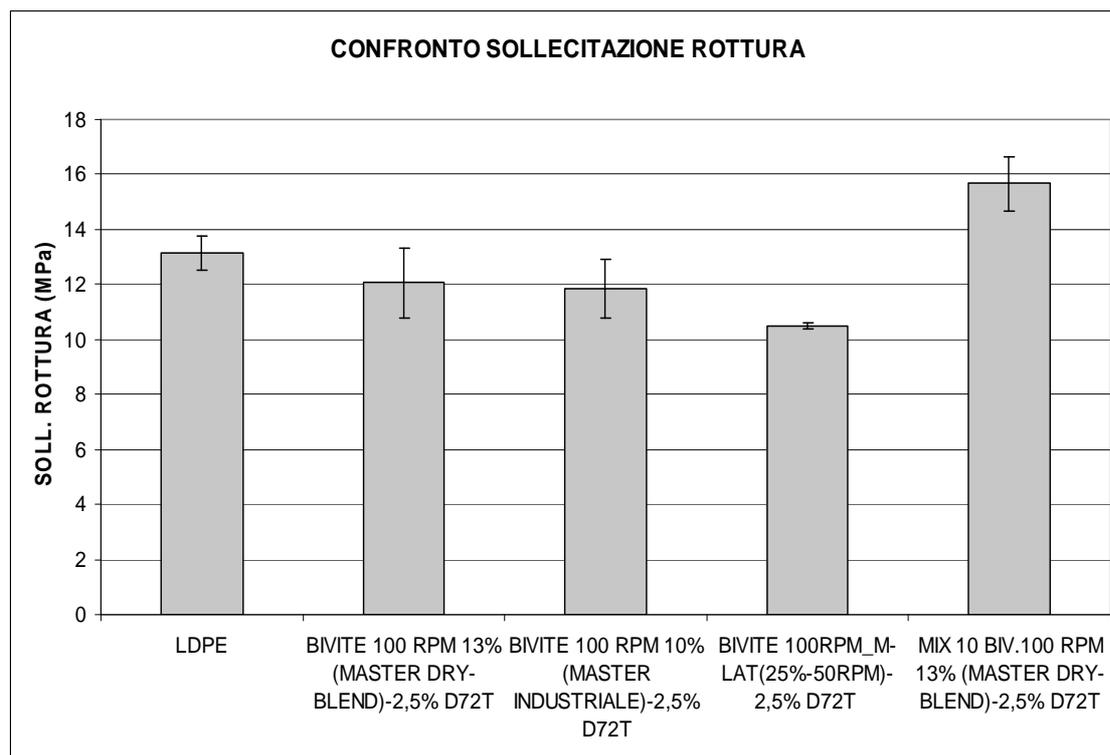


Fig 7.20: Confronto sollecitazione a rottura nanocompositi

Confronto sollecitazione a rottura		
Soll (MPa)	Dev.st	
13,1	0,6	LDPE
12,1	1,3	BIVITE 100 RPM 13% (MASTER DRY-BLEND)-2,5% D72T
11,8	1,1	BIVITE 100 RPM 10% (MASTER INDUSTRIALE)-2,5% D72T
10,5	0,1	BIVITE 2,5% -100RPM_M-LAT(25%-50RPM) -2,5% D72T
15,7	0,9	MIX 10 BIV.50 RPM 13% (MASTER DRY-BLEND)_2,5% D72T

Variazione %
-8,2
-9,9
-20,2
19,2

Tab 7.56: Confronto sollecitazione a rottura e % variazione

Dai dati riportati si può comprendere che, rispetto all'LDPE puro, il modulo elastico ha una maggior variazione positiva nel caso della diluizione BIVITE 100 RPM 13% formulata con MASTER DRY-BLEND (+ 46 %).

La variazione dell'allungamento a rottura è positiva nel caso della miscela MIX 10, mentre in tutti gli altri casi analizzati si ha variazione negativa con un massimo per il caso di diluizione ottenuta con master laterale (-21,1 %).

Dal confronto con le sollecitazioni si ha una variazione negativa massima ancora nel caso di diluizione da master “laterale” (-20,2 %), mentre la variazione negativa minima risulta dal caso da master DRY BLEND (-8,2 %).

Concludendo, i risultati ottenuti dall’analisi delle proprietà meccaniche, indice indiretto della struttura assunta dal materiale nano composito, evidenziano che la tecnica più efficiente per l’ottimizzazione della dispersione della carica è quella DRY-BLEND a discapito di quella laterale. Per tale motivo questa è stata individuata come la tecnica più idonea per lo scale up del prodotto a livello industriale. Va inoltre sottolineato come la combinazione dell’utilizzo di un blend polimerico binario additivato (tramite masterbatch predisperso) con bassissime quantità di un argilla organo modificata (Dellite 72T) porti al notevole risultato di aumentare contemporaneamente la resistenza meccanica del polimero e le sue capacità di deformazione (allungamento a rottura).

CAPITOLO 8: Proprietà Termiche

La caratterizzazione della temperatura di fusione (fase cristallina) della temperatura di transizione vetrosa (fase amorfa), oltre che la stabilità termica delle miscele sono tutte proprietà valutate attraverso l'analisi termica con DSC, TGA e DMA.

Il confronto tra i risultati derivati da queste analisi permette di approfondire lo studio sulla struttura e sulla miscibilità dei blend polimerici nonché di valutare l'influenza degli additivi nanostrutturati sulle proprietà termiche della matrice polimerica.

8.1: ANALISI TGA DI MISCELE POLIMERICHE E NANOCOMPOSITE

Con l'analisi termogravimetrica sono state valutate le stabilità termossidative (20°C/min, aria) delle argille utilizzate per la produzione dei diversi master. Questo ulteriore punto di vista permette di valutare il grado di similitudine fra le suddette che, come si evince dalla fig.1, varia sensibilmente per il contenuto di compatibilizzante organico (vedasi residuo valutato a 800°C).

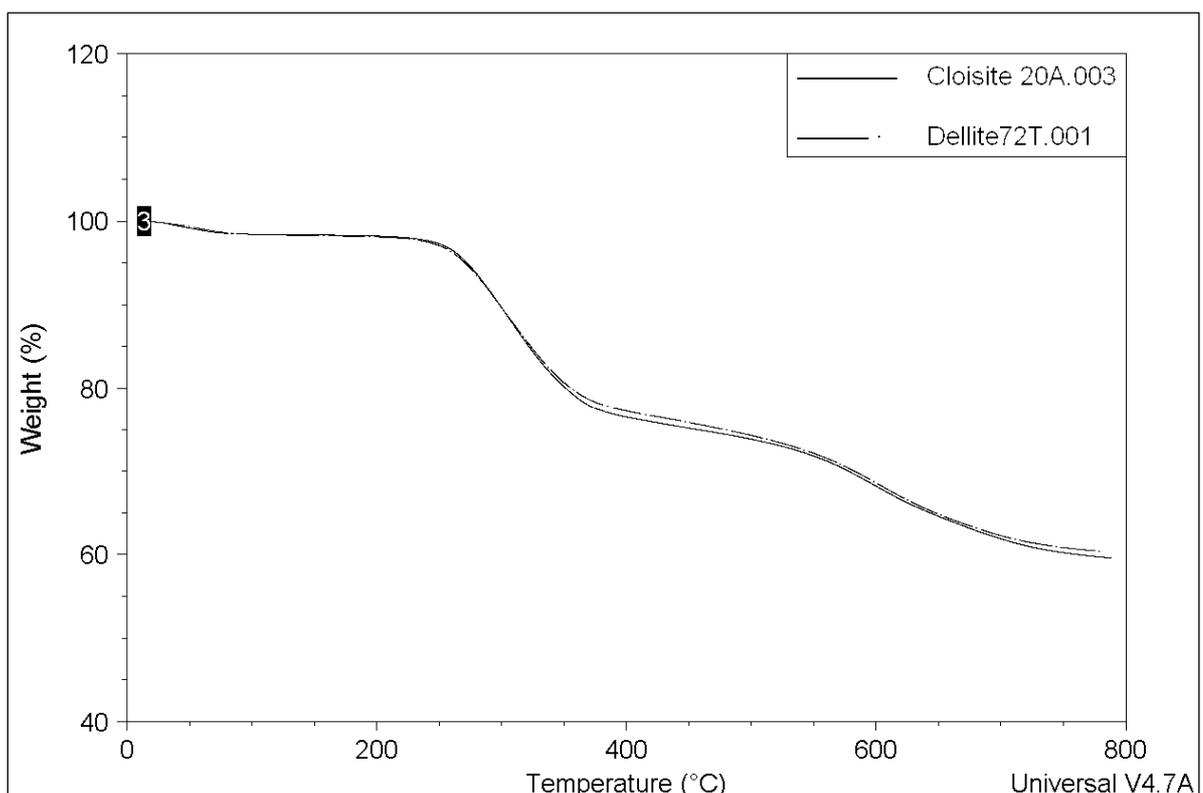


Fig 8.1: Peso vs temperatura di argille utilizzate: CLOISITE 20A, DELLITE 72T, DELLITE 67G

La percentuale di residuo della DELLITE 67G è inferiore rispetto a quelle della CLOISITE 20A e della DELLITE 72T. Inoltre il residuo della 20A e della 72T è molto simile (60% circa) e ciò stabilisce la complementarità tra i due tipi di carica, la quale si è riprodotta anche nella misurazione delle rette di taratura.

I grafici relativi ai master prodotti con tecnica DRY-BLEND e da dosaggio laterale non presentano differenze e sono tra loro sovrapponibili, con massimo della velocità di perdita in peso alla medesima temperatura (500°C).

Il master industriale presenta invece un residuo inorganico finale maggiore (16% circa) in quanto la percentuale di argilla presente al suo interno è leggermente superiore a quella dei due master prodotti in laboratorio (13-14%).

L'andamento del grafico è anch'esso sovrapposto a quello degli altri due master e si differenzia da loro solo nel tratto finale.

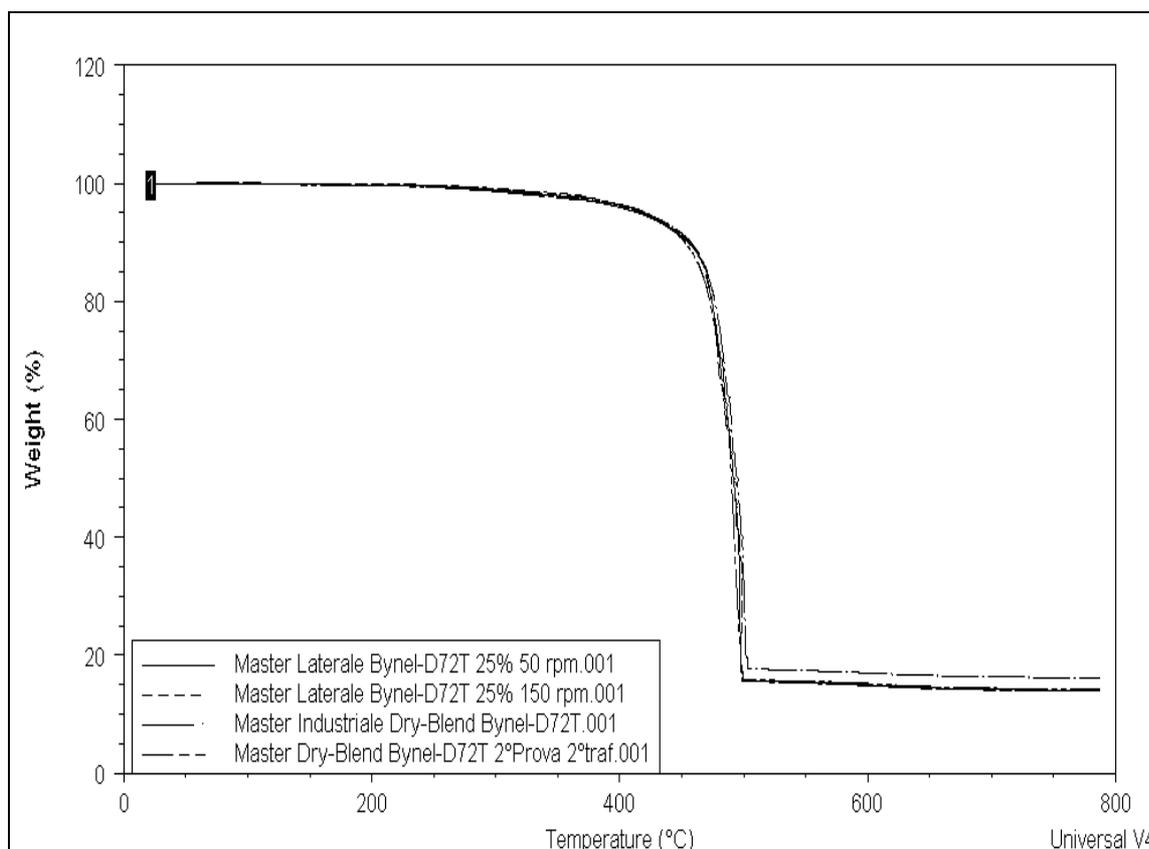


Fig 8.2: Peso vs temperatura di Master utilizzati: 1) industriale 2) laterale 25%-50RPM 3) laterale 25%-150RPM 4) DRY BLEND 25% seconda trafilatura 2° prova

Per valutare se la quantità dosata di argilla è coerente con la percentuale teorica si sono effettuate numerose prove sulle miscele prodotte CLOISITE 20A-LDPE, DELLITE 72T-LDPE o DELLITE 67G-LDPE.

Dal grafico posto qui di seguito si ha un esempio relativo al blend CLOISITE-LDPE. Si nota come il decadimento avviene sempre sui 500 °C come per ogni analisi e che il residuo è più elevato per le miscele in cui è stata dosata una maggior quantità di carica come coerentemente si supponeva.

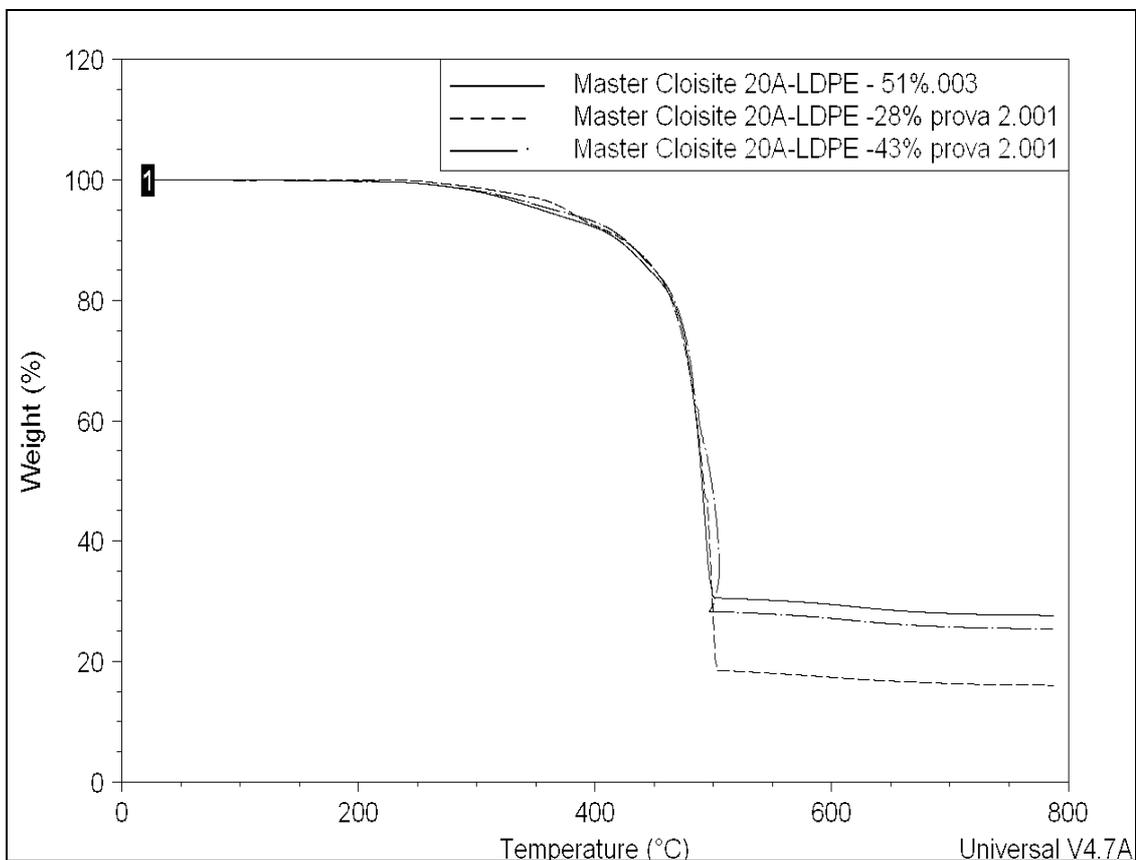


Fig 8.3: Peso vs temperatura di blend CLOISITE 20A-LDPE.

Si riportano anche gli andamenti delle curve termogravimetriche relativi alle diluizioni da master industriale e di alcune diluizioni da master prodotto in laboratorio con dosaggio laterale.

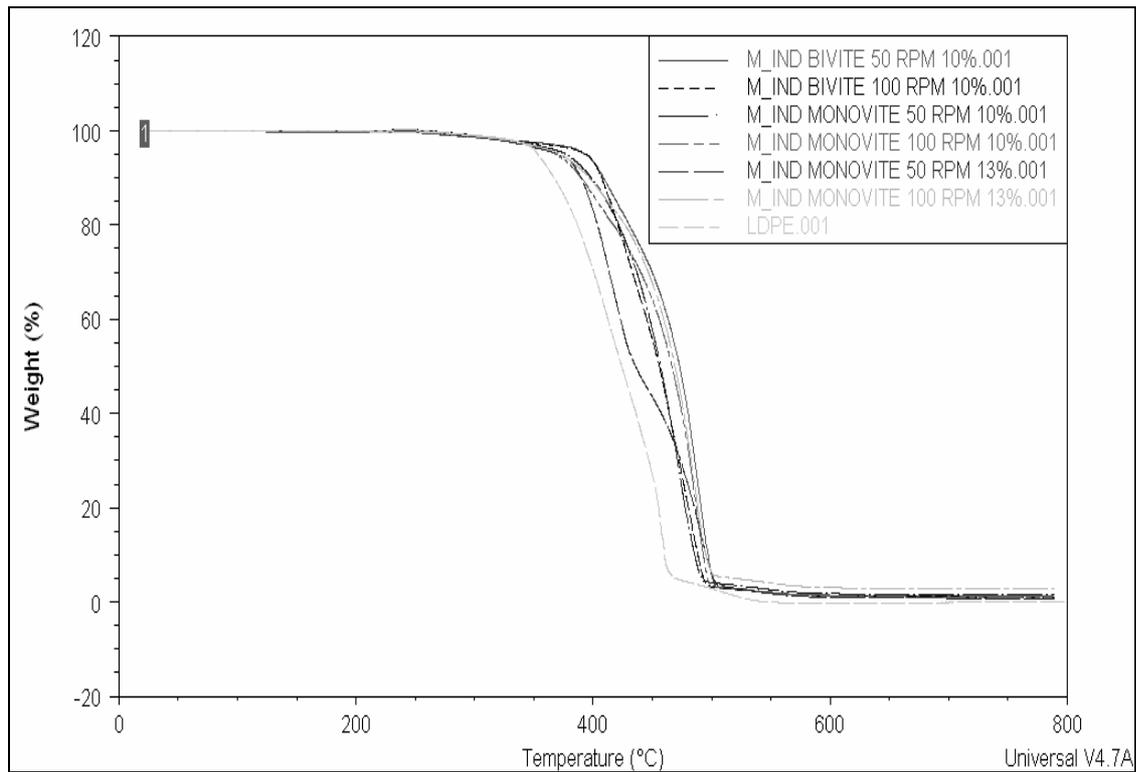


Fig 8.4: Curve termo gravimetriche (20°C/min, aria) di diluizioni da master industriale.

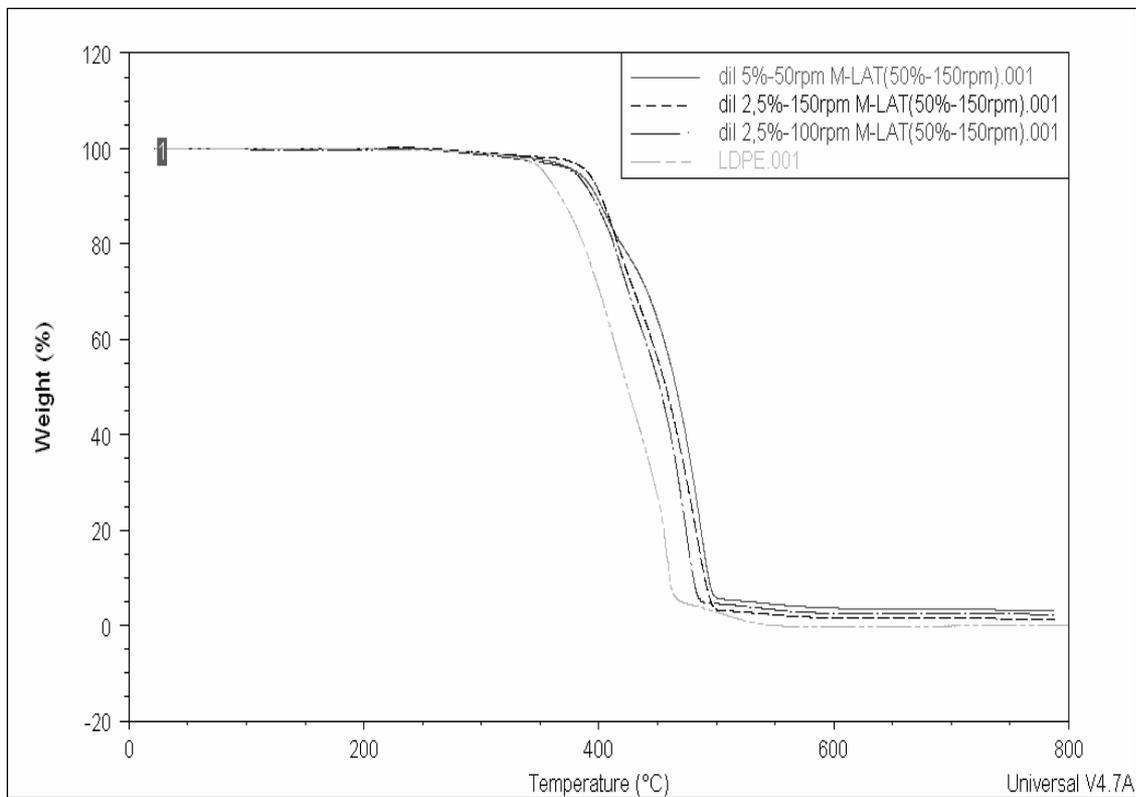


Fig 8.5: Curve termo gravimetriche (20°C/min, aria) di diluizioni da master LAB-dosaggio laterale.

Infine si mostra il confronto tra miscele prodotte con differente tecnica:

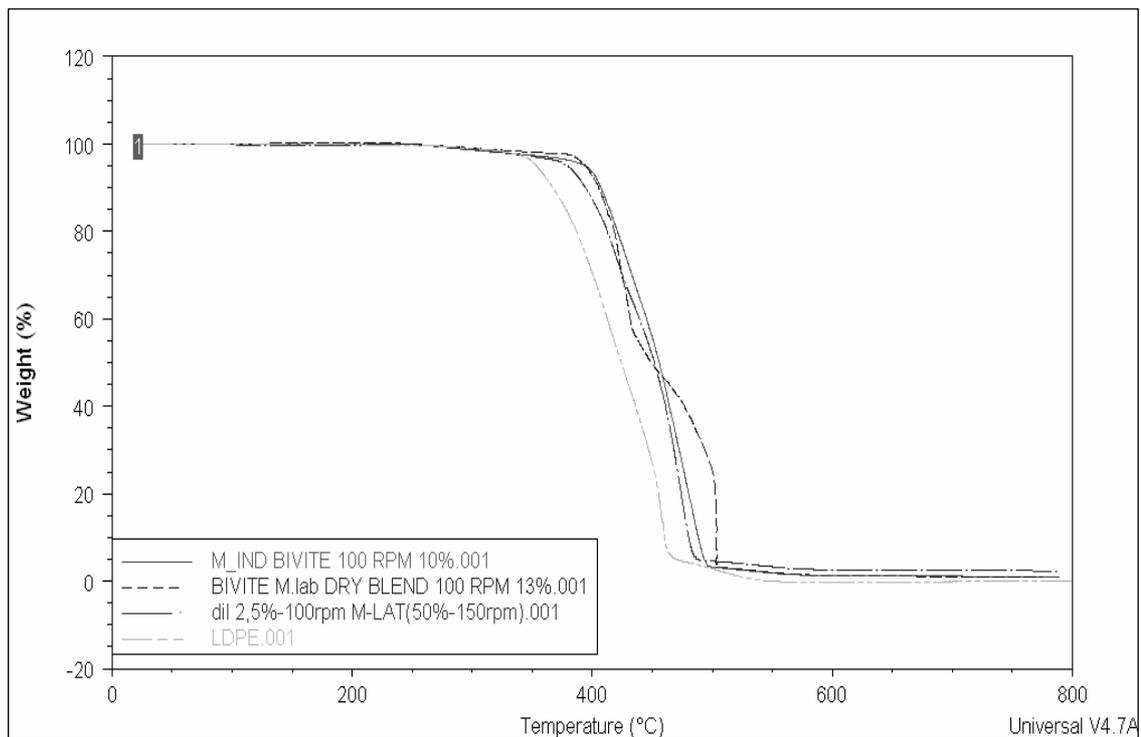


Fig 8.6: Curve termo gravimetriche (20°C/min, aria) di diluizioni da master di differente produzione.

8.2: ANALISI DSC DI MISCELE POLIMERICHE E NANOCOMPOSITE

Per ottenere la temperatura di fusione e la percentuale di parte cristallina dei polimeri puri e dei blend polimerici si è utilizzata l'analisi DSC (calorimetria a scansione differenziale).

Le condizioni con cui si è operato sono state sempre le medesime per ogni prova: Temperatura iniziale di 20°C; Riscaldamento fino ai 200°C a 10°C/min; Raffreddamento ai 20°C a 10°C/min ;

Secondo riscaldamento ai 200°C a 10°C/min.

Inizialmente si sono svolte tre prove con lo stesso campione per ricavare le deviazioni standard riferite alle temperature di cristallizzazione e di fusione oltre che alla percentuale di polimero cristallizzato e all'entalpia. Questi valori sono stati utilizzati per determinare le bande di errori dei valori corrispondenti ottenuti per le altre miscele.

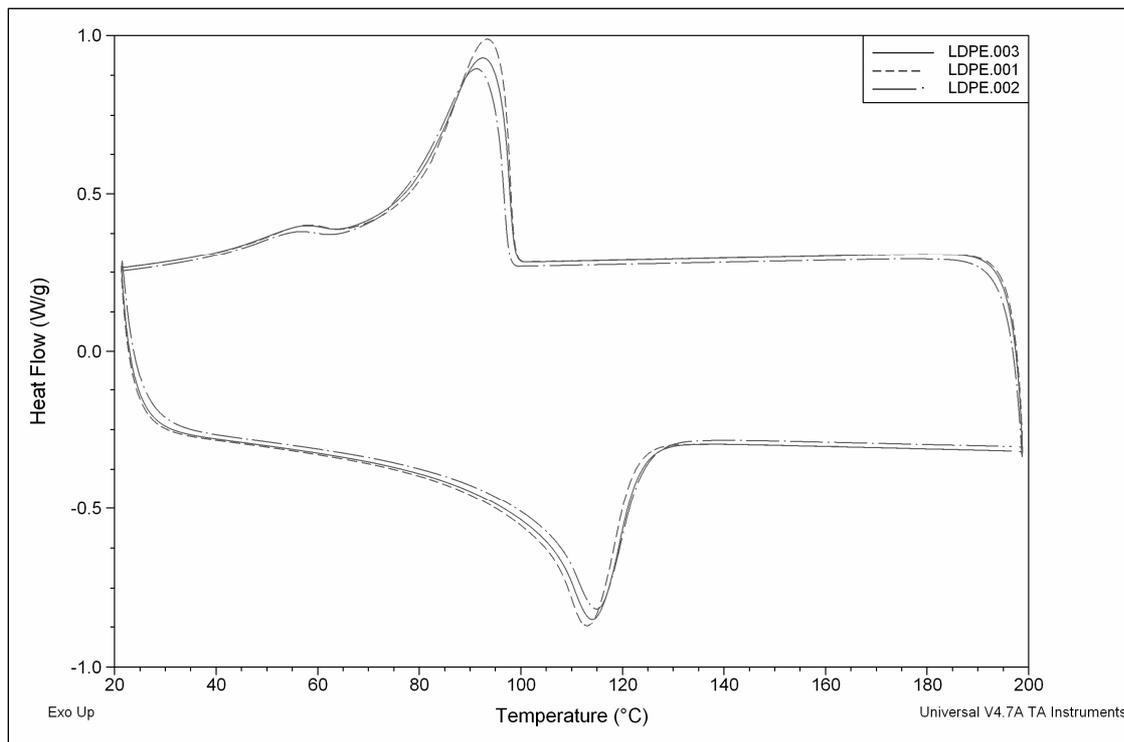


Fig 8.7: Analisi DSC dei campioni LDPE 01-02-03.

LDPE 01			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	93,40	84,36	29,09
Curva fusione	113,03	80,06	27,61

LDPE 02			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	91,34	81,12	27,97
Curva fusione	114,92	76,13	26,25

LDPE 03			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	92,58	83,44	28,77
Curva fusione	114,1	78,22	26,97

Tab 8.1-2-3: Tabelle analisi DSC dei campioni LDPE 01-02-03.

LDPE medio			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	92,44	82,97	28,61
Curva fusione	114,02	78,14	26,94
Dev standard	1,04	1,67	0,58
	0,95	1,97	0,68

Tab 8.4: Valori medi e deviazioni standard analisi DSC dei campione LDPE 01-02.03

A queste analisi vanno ad aggiungersi quelle relative agli altri due polimeri puri HDPE e mLLDPE:

mLLDPE			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	101,18	77,3	26,66
Curva fusione	121,83	76,52	26,38

HDPE			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	111,45	107,7	37,12
Curva fusione	128,78	105,5	36,37

Tab 8.5-6: Valori medi analisi DSC di HDPE e mLLDPE

Si nota come la percentuale di cristallinità dell'HDPE sia maggiore di quella corrispondente agli altri due polietileni a diversa struttura. L'HDPE è dal punto di vista strutturale il polimero più ordinato, cioè quello in cui le catene sono più impaccate e che presenta densità più elevata. Per questo motivo la sua temperatura di fusione e di cristallizzazione è la maggiore se confrontata con quelle dell'LDPE e dell'mLLDPE (T-Cristallizzazione: 111,45°C e T-fusione: 128,78°C).

LDPE e m-LLDPE, pur caratterizzati da una medesima quantità di parte cristallina hanno temperature di cristallizzazione e di fusione diversa, sintomo di una differente struttura cristallina.

Il valore di riferimento per il calcolo della percentuale di cristallinità è pari a 290 J/gr [35].

Le analisi DSC relative alle prove dei blend LDPE-HDPE mostrano come quasi tutte le miscele (MIX 5-6 e 7) siano caratterizzate da due picchi più o meno intensi. Ciò è dovuto alla formazione di due differenti fasi cristalline, una strutturata con una maggior quantità al proprio interno di HDPE e l'altra viceversa caratterizzata da una maggior percentuale di LDPE.

Per quanto riguarda la miscela numero 4 avente il 5% di HDPE il grafico non presenta due picchi definiti ma un'unica curva con una evidente spalla, presupposto della formazione di due differenti parti cristalline come in realtà si è ottenuta per i MIX 5-6 e 7.

La maggior percentuale di parte cristallina dell'HDPE è evidente se si va a confrontare l'area sottostante al picco dell'HDPE (entalpia specifica) stesso con quella delle altre miscele o dell'LDPE.

MIX 4 (5% HDPE)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	96,23	84,83	29,25
Curva fusione	111,39	89,32	30,8

MIX 5 (10% HDPE)				
	Primaria	Secondaria		
	T(°C)	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	97,34	105,98	87,38	30,13
Curva fusione	109,86	120,38	94,08	32,44

MIX 6 (15% HDPE)				
	Primaria	Secondaria		
	T(°C)	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	97,56	108,06	82,12	28,32
Curva fusione	109,48	121,14	82,24	28,36

MIX 7 (20% HDPE)				
	Primaria	Secondaria		
	T(°C)	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	97,26	108,95	89,45	30,85
Curva fusione	109,58	122,88	101	34,84

Tab 8.7-8-9-10: Valori analisi DSC blend LDPE-HDPE

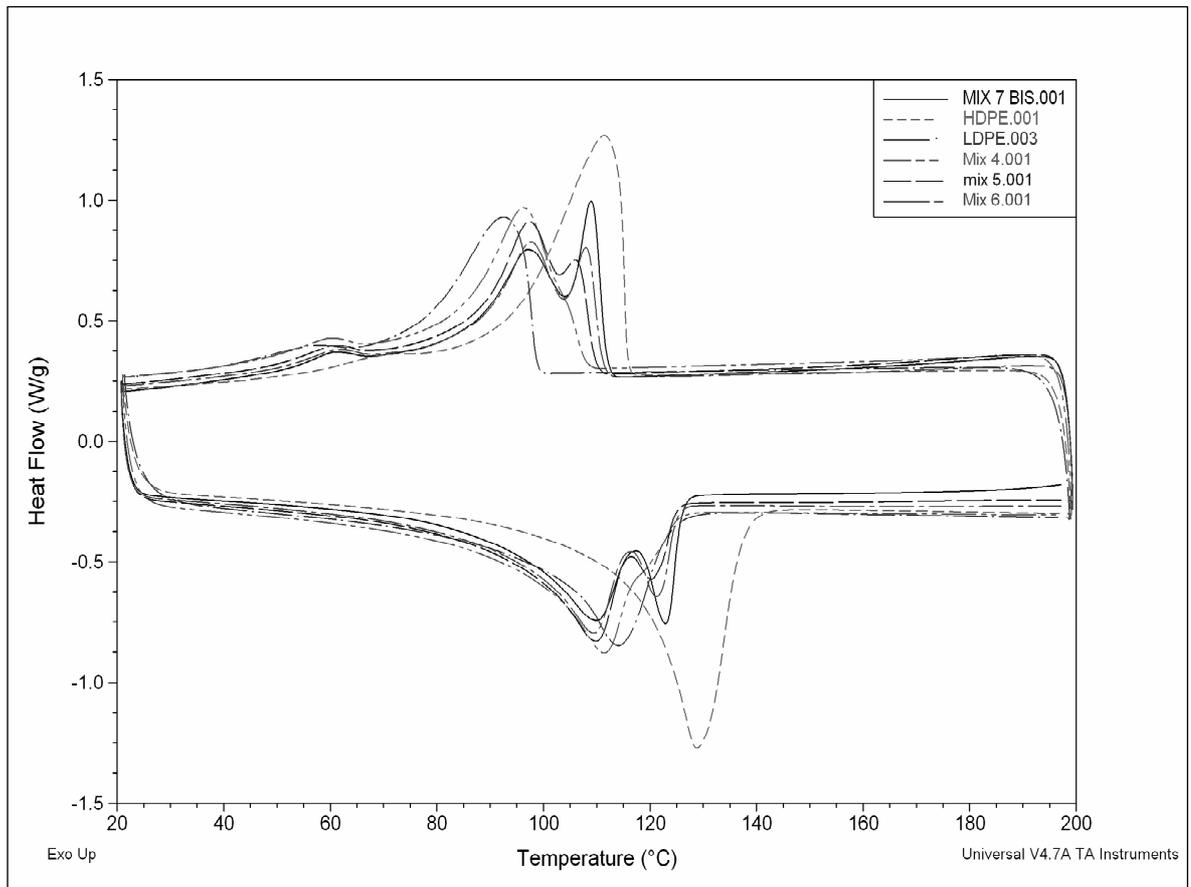
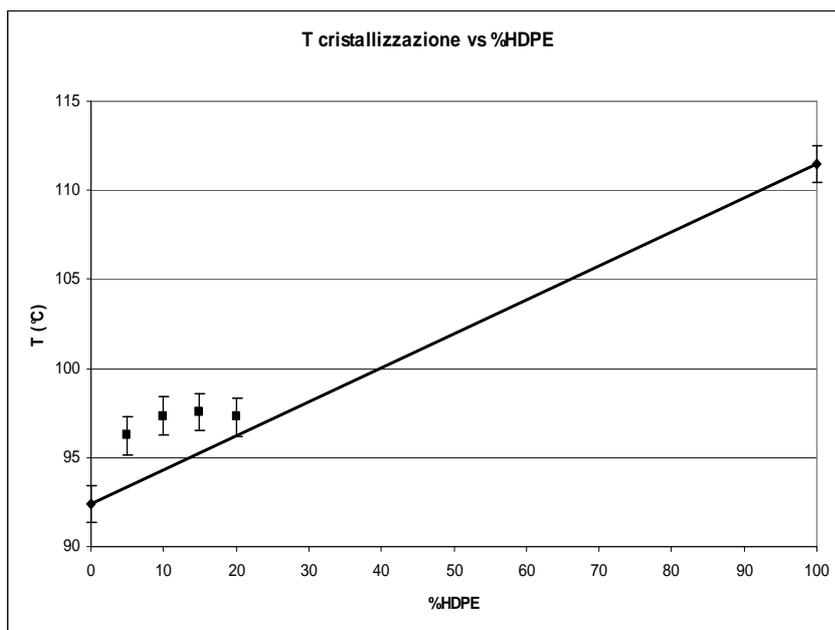


Fig 8.8: Analisi DSC dei campioni LDPE, HDPE, MIX 4-5-6-7

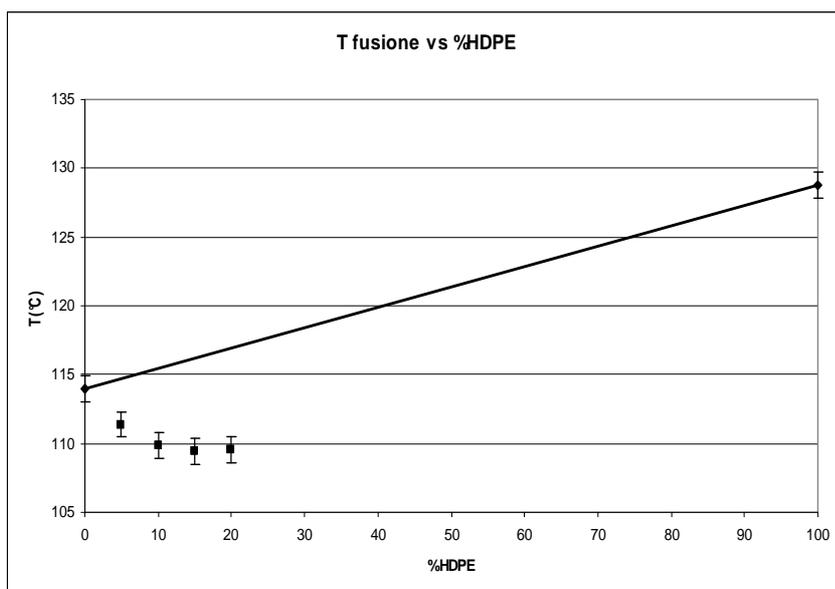
Le temperature di cristallizzazione e quelle di fusione dei polimeri puri che compongono i vari blend oltre che quelle delle miscele stesse (MIX 4,5,6,7) sono state graficate per valutarne l'andamento in riferimento ad un comportamento ideale. Se un dato si discosta molto dalla retta che unisce i valori relativi ai due puri allora la miscela non è ideale. I dati di riferimento delle temperature sono relativi ai picchi principali, mentre le percentuali di cristallizzazione si riferiscono all'area della curva di cristallizzazione, cioè la curva esotermica che compare nella parte superiore del grafico DSC.



%HDPE	T crist (°C)
0	92,44
5	96,23
10	97,34
15	97,56
20	97,26
100	111,45

Fig 8.9 e Tab 8.11: T cristallizzazione blend LDPE-HDPE in funzione della composizione

Il comportamento dei blend polimerici non è sicuramente ideale. La temperatura di cristallizzazione di tutti le miscele considerate è compresa tra quella dell'LDPE e quella dell'HDPE. Ciò sta ad indicare che il picco principale potrebbe essere dovuto alla formazione di una struttura cristallina formata da LDPE e da una piccola parte dell'HDPE totale aggiunto che determina l'innalzamento della temperatura di cristallizzazione dell'LDPE fungendo da nucleante.



%HDPE	T fus (°C)
0	114,02
5	111,39
10	109,86
15	109,48
20	109,58
100	128,78

Fig 8.10 e Tab 8.12: T fusione blend LDPE-HDPE al variare della composizione

La temperatura di fusione delle miscele LDPE-HDPE è minore a entrambe le temperature dei puri. Questa proprietà può essere derivata dalla composizione della nuova struttura chimica del reticolo cristallino. La diminuzione della temperatura è dovuta quindi ad un aspetto termodinamico conseguenza della formazione di una interazione tra i due polimeri miscelati.

Anche in questo caso sembra evidente l'andamento curvilineo del grafico nel tratto di composizione iniziale. Perciò le miscele per quanto riguarda la temperatura di fusione sono distanti dal comportamento ideale.

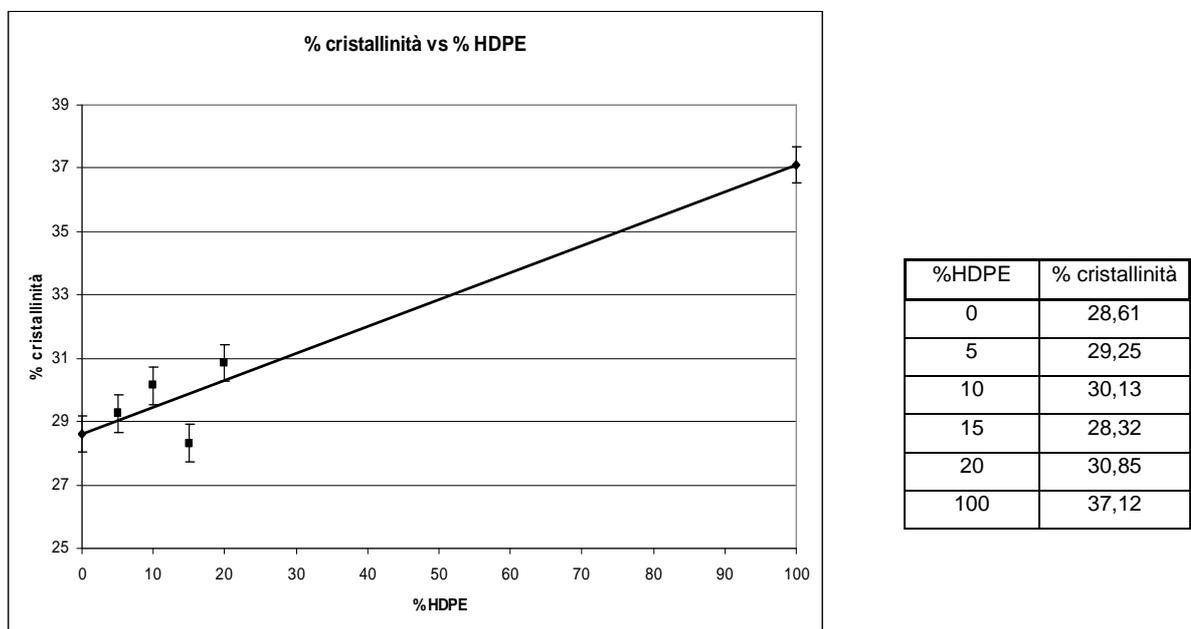


Fig. 8.11 e Tab 8.13: % cristallizzazione blend LDPE-HDPE in funzione della composizione

Le percentuali di cristallizzazione dei vari blend non sono uniformi ma, ad eccezione di un punto, presentano un andamento definito rispetto alla retta relativa al comportamento di una miscela ideale. Esse sono molto più simili a quella dell'LDPE poiché è il polimero presente in quantità maggiore all'interno delle miscele. Va comunque notato che, anche considerando l'errore sulla misura, le variazioni sono estremamente ridotte.

Dal grafico posto sopra si nota che i valori sono più vicini all'idealità rispetto al caso delle temperature di cristallizzazione e di fusione in cui la barra dell'errore non comprendeva mai la retta dell'idealità.

Le miscele LDPE-mLLDPE, a differenza delle precedenti, mostrano una certa omogeneità al variare della percentuale di polietilene a bassa densità immesso. Si evidenzia inoltre che per questo tipo di blend si ha completa miscibilità tra i due polimeri in quanto è presente un unico picco di fusione/cristallizzazione. Anche per queste miscele la temperatura di cristallizzazione è intermedia tra i valori dei puri. Tutte le indicazioni valide precedentemente sono quindi valide anche in questo caso: l'mLLDPE favorisce la nucleazione dell'LDPE determinando una maggior cristallizzazione e quindi un innalzamento della temperatura di cristallizzazione rispetto al caso del polietilene puro.

MIX 8 (10% mLLDPE)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallina	97,06	77,17	26,61
Curva fusione	110,8	77,83	26,84

MIX 9 (15% mLLDPE)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallina	97,17	84,42	29,11
Curva fusione	110,72	83,2	28,69

MIX 10-100 RPM (20% mLLDPE)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallina	97,41	82,4	28,41
Curva fusione	110,45	83,11	28,66

MIX 11(25% mLLDPE)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallina	97,26	78,26	26,99
Curva fusione	110,39	79,68	27,48

Tab 8.14-15-16-17: Valori analisi DSC blend LDPE-mLLDPE

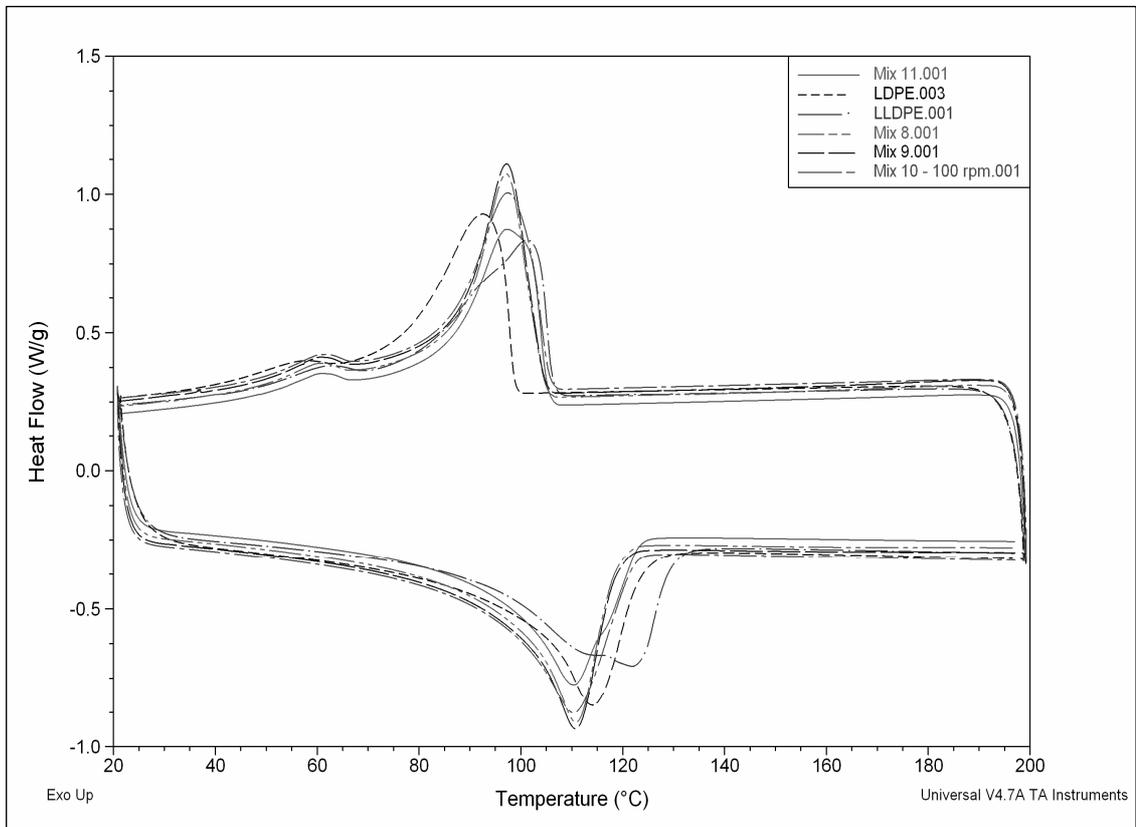


Fig 8.12: Analisi DSC dei campioni LDPE, mLLDPE, MIX 8-9-10-11.

Le curve di cristallizzazione e di fusione presentano un unico picco definito maggiormente nelle miscele ad alto contenuto di mLLDPE. Inoltre non ci sono andamenti che presentano un'area sottostante evidentemente più elevata come nel caso dell'HDPE. Infatti i valori delle percentuali di cristallizzazione sono omogenei per tutti i blend come per i due tipi di temperature analizzate.

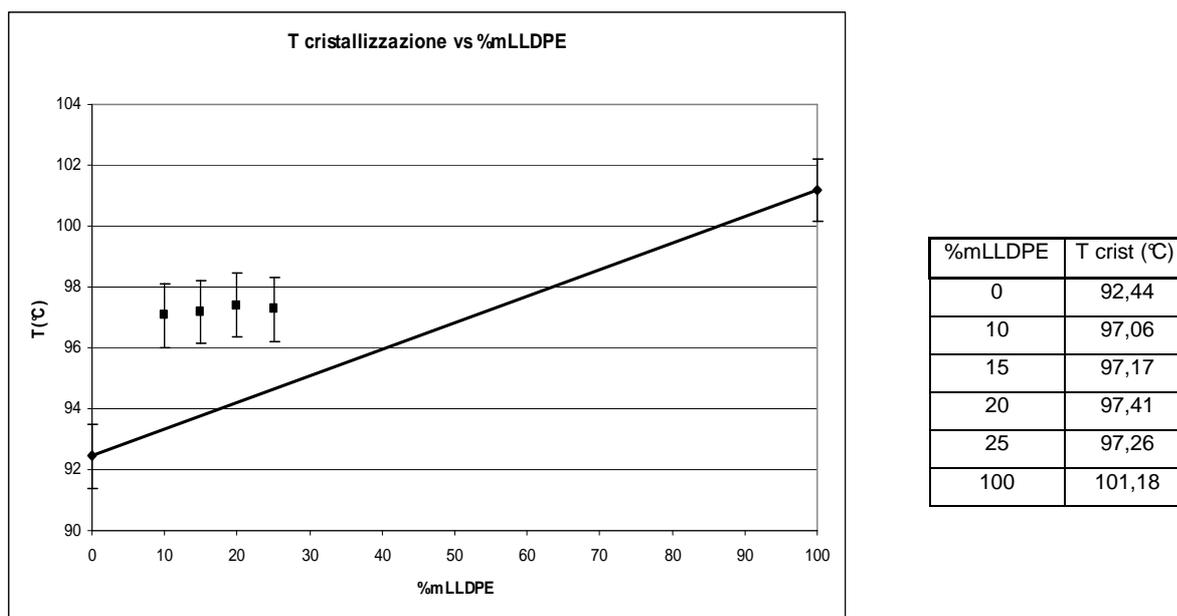


Fig. 8.13 e Tab 8.18: *T* cristallizzazione blend LDPE-mLLDPE in funzione della composizione

Come affermato all'inizio della trattazione di questo blend, la temperatura di cristallizzazione non cambia al variare della percentuale di mLLDPE, pur risultando più elevata di quella dell'LDPE. I valori non ideali delle miscele con le composizioni esaminate non sembrano definire un andamento curvilineo come nel caso dei blend LDPE-HDPE.

Questa specifica omogeneità è caratteristica anche delle temperature di fusione e della percentuale di cristallinità. Nel caso della prima i valori sono tutti inferiori a quello dell'LDPE, ad indicazione della presenza di un fenomeno di melting point depression che diverse trattazioni scientifiche indicano come segno dell'interazione fra le fasi polimeriche coinvolte, [36].

Per quanto riguarda la % di miscela cristallizzata si sono determinati valori non omogenei tra loro che non sembrano seguire un determinato schema. L'unica certezza è che non definiscono un andamento ideale, cioè non descrivono una retta che collega le percentuali relative ai due puri seppur i loro valori ne sono tutti compresi.

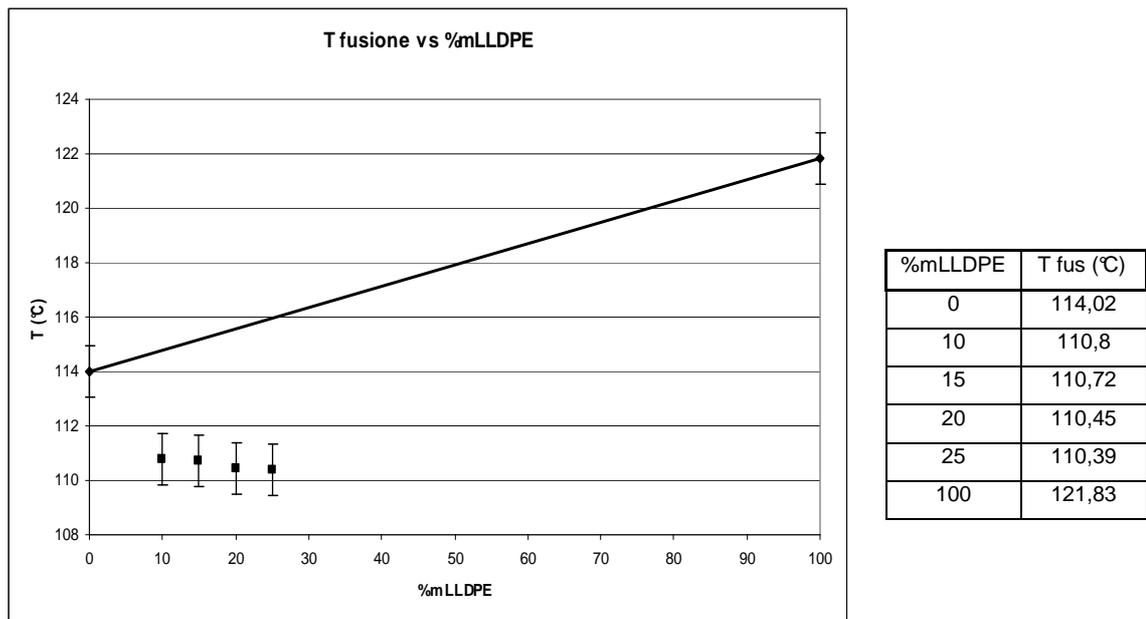


Fig 8.14 e Tab 8.19: T fusione blend LDPE-mLLDPE al variare della composizione

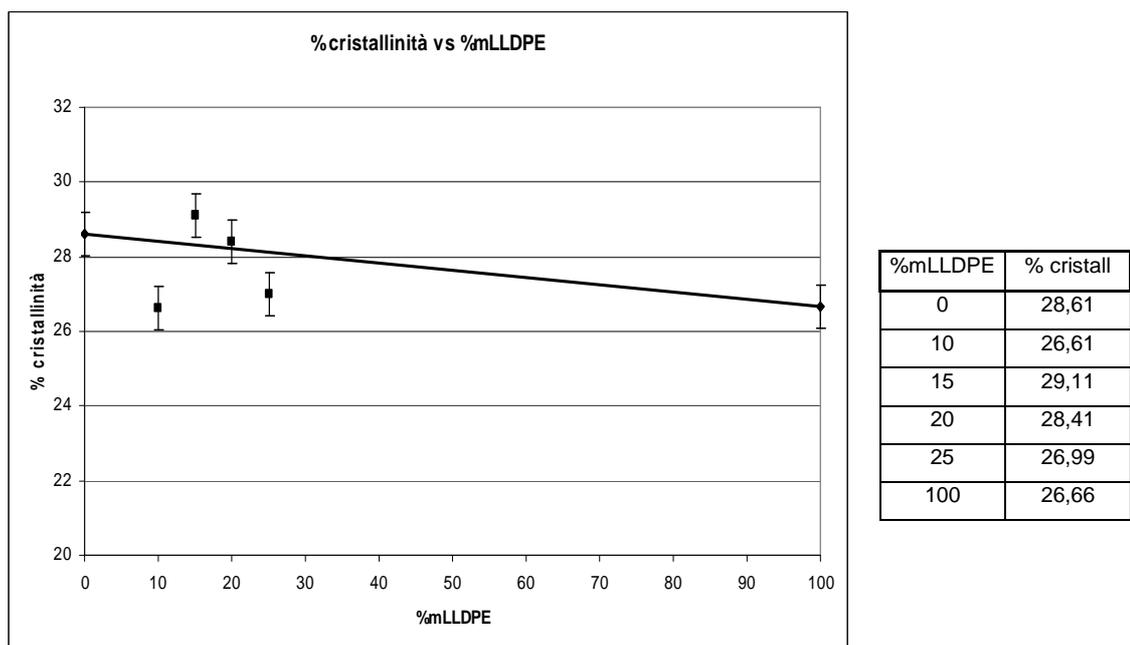


Fig 8.15 e Tab 8.20: % cristallizzazione blend LDPE-mLLDPE al variare della composizione

Si è analizzato inoltre il grafico DSC dei compositi LDPE-BIVITE 100 RPM e MIX 10-BIVITE 100 RPM da dosaggio DRY BLEND. Inoltre sono state ottenute le caratteristiche dei blend LDPE-BYNEL e MIX 10-BYNEL per valutare se la carica determinasse una variazione o meno della percentuale di cristallinità.

LDPE-BIVITE 100 RPM DRY BLEND				
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristal. comp(%)	Reale crist (%)
Curva cristallizzazione	96,94	83,93	28,94	29,68
Curva fusione	110,73	84,73	29,22	29,97

MIX 10 –BIVITE 100 RPM DRYBLEND				
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristal. comp(%)	Reale crist (%)
Curva cristallizzazione	96,07	76,79	26,48	27,16
Curva fusione	111,36	74,18	25,58	26,23

LDPE (92,5)-BYNEL(7,5)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	96,85	87,55	30,19
Curva fusione	110,39	87,12	30,04

MIX 10 (92,5)-BYNEL(7,5)			
	T(°C)	Entalpia(J/gr)	Cristallinità(%)
Curva cristallizzazione	97,55	83,94	28,94
Curva fusione	110,32	82,05	28,29

Tab 8.21-22-23-24: Valori analisi DSC composti LDPE BIVITE 100 RPM e MIX 10 BIVITE 100 RPM, e blend LDPE-BYNEL e MIX 10-BYNEL.

Dai dati riportati in tabella si evince che la percentuale di cristallizzazione dei blend LDPE-BYNEL e MIX 10-BYNEL è maggiore dei corrispondenti composti al 2,5% di carica aventi la stessa base polimerica. Questo significa che l'aggiunta della carica determina un peggioramento della cristallizzazione, ostacolandola.

La percentuale di carica reale nel caso delle diluizioni esaminate è stata ottenuta attraverso la seguente formula:

$$\% \text{cristallinità}_{reale} = \% \text{cristallinità}_{composita} \times \frac{2,5}{97,5} \div \% \text{cristallinità}_{composita}$$

Questa variazione è specifica della proprietà appena analizzata in quanto le temperature di fusione e cristallizzazione sono uniformi per tutti e quattro i composti presi in esame. Anche dal grafico dell'analisi DSC riportato qui sotto si può notare come l'area sottostante ai blend polimerici sia molto più elevata rispetto all'area dei composti corrispondenti.

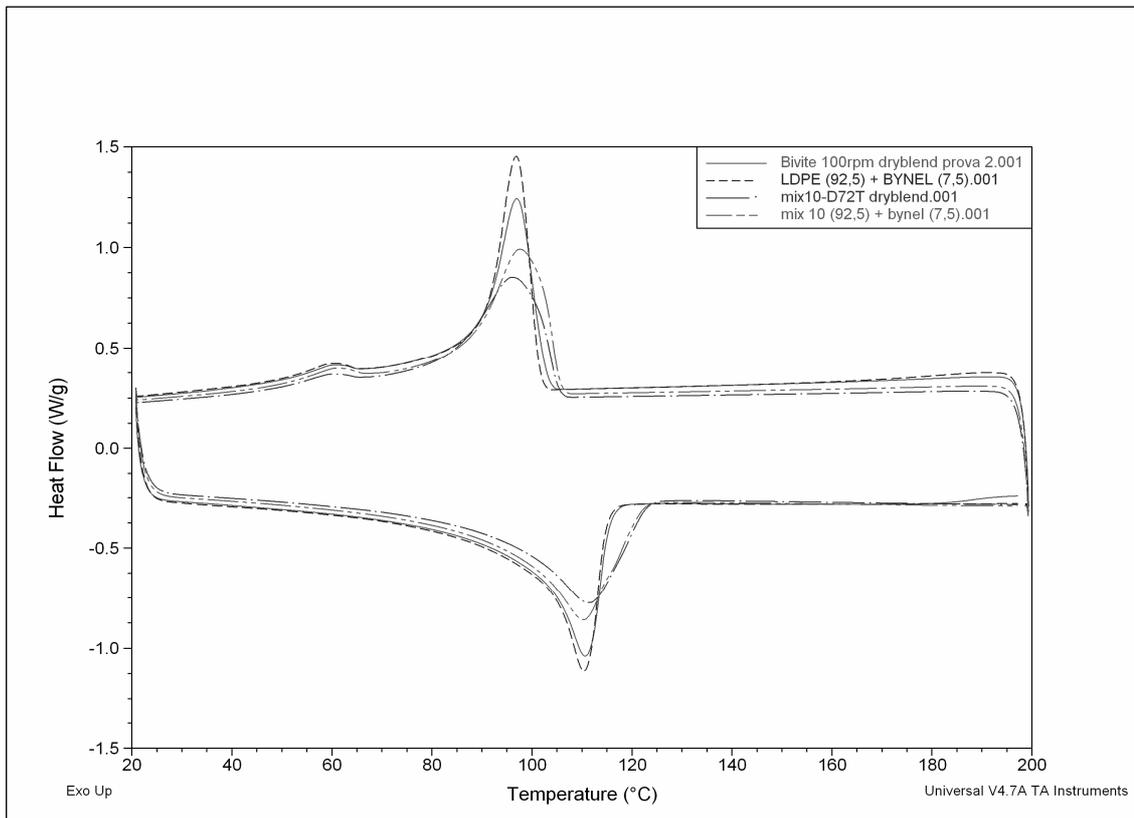


Fig 8.16: Analisi DSC dei campioni blend LDPE-BYNEL e MIX 10-BYNEL, composti LDPE BIVITE 100 RPM e MIX 10 BIVITE 50 RPM.

8.3: ANALISI DMA DI MISCELE POLIMERICHE E NANOCOMPOSITE

L'analisi dinamico-meccanica è utilizzata per valutare le caratteristiche della porzione amorfa che costituisce i vari blend oltre che i polietileni puri. La proprietà principale che si ricava dall'analisi dinamico meccanica è la temperatura di transizione vetrosa che determina il passaggio da uno stato solido vetroso ad uno stato liquido viscoso in cui le catene del polimero hanno una maggior libertà di movimento.

Le condizioni a cui sono state condotte le prove sono le seguenti: Ampiezza deformazione 15 micron ; Frequenza deformazione: 1 Hz ; Temperatura iniziale: -150 °C; Soak time: 5

min ; Riscaldamento: 3°C/min ; Temperatura finale: 95°C. Per raffreddare il materiale fino a temperature così rigide si utilizza l'azoto liquido.

Si sono analizzati non solo i polimeri puri ma anche tutti i blend polimerici e si sono riprodotti i grafici delle temperature di transizione vetrosa dei vari blend in relazione con la composizione delle miscele. In questo modo si sono potute valutare le caratteristiche della relazione, cioè se essa seguiva l'idealità, se presentava omogeneità oppure se i valori definiti non seguivano un andamento preciso.

L'errore è stato introdotto grazie al calcolo della deviazione standard sviluppato dalle due misurazioni del MIX 10.

MIX 10 (20%)

Loss Modulus	P (Mpa)	122,30
	T (°C)	-130,07
Loss Modulus 2	P (Mpa)	96,95
	T (°C)	-129,89
	Dev st (T)	0,13

Tab 8.25: Valori Loss Modulus del MIX 10

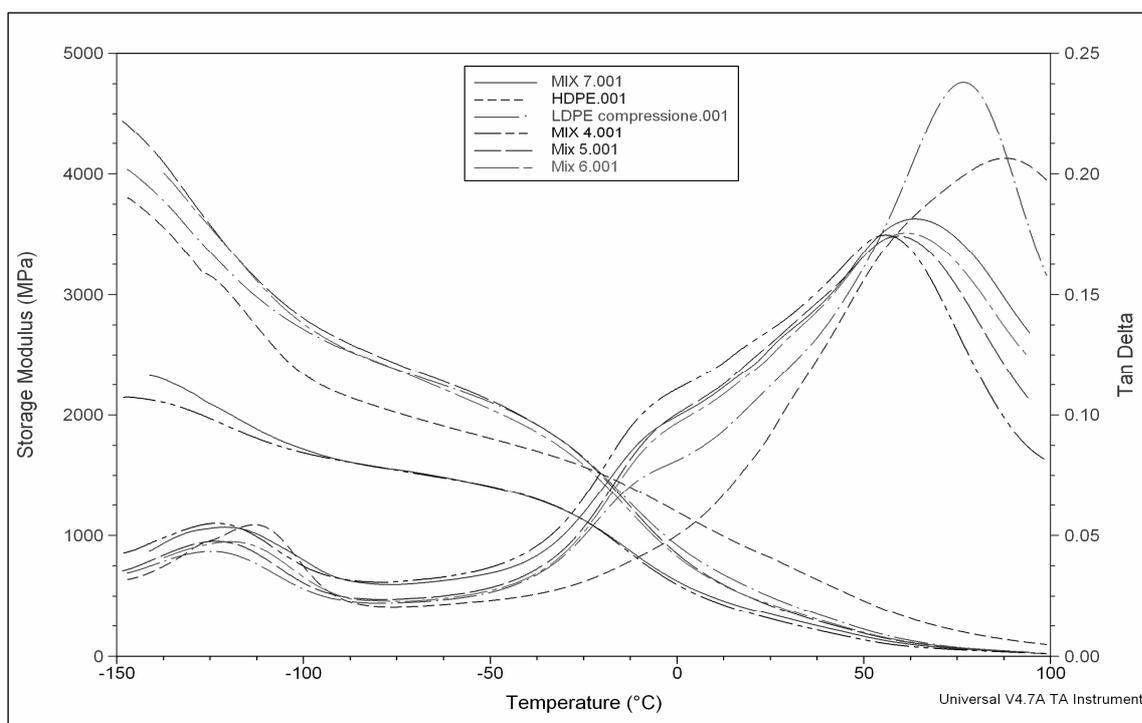
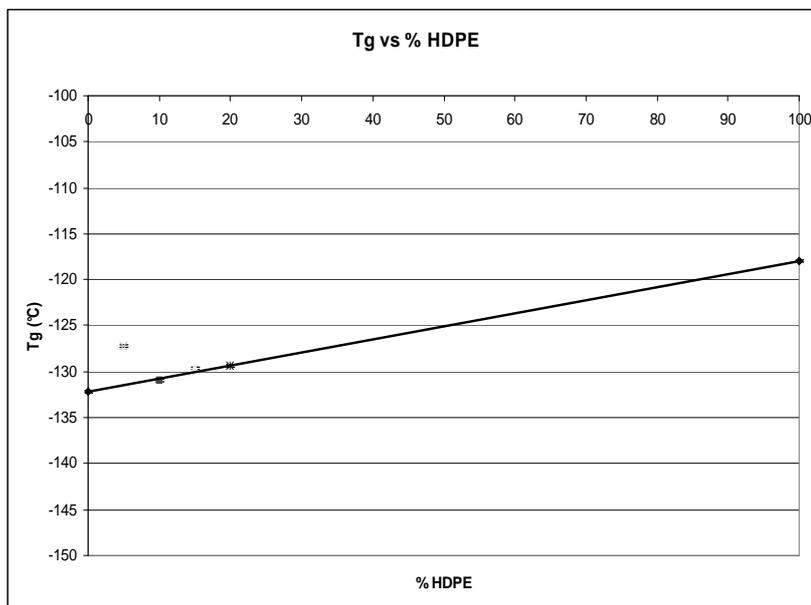


Fig 8.17: Analisi DMA HDPE,LDPE e blend polimerici HDPE-LDPE

Dal grafico di tan delta e dello storage modulus in figura 14 si evidenziano due picchi: il primo sulla sinistra a temperature negative (-120/-130°C) e il secondo a temperature positive (60/80°C). Se il primo è caratteristico della transizione vetrosa, il secondo descrive la transizione beta in catena dei gruppi CH_2 che subiscono una flessione.

Inoltre la presenza del picco a basse temperature che caratterizza i quattro blend evidenzia come le due fasi amorfe dei polimeri puri potrebbero essere tra loro miscibili e seguire così la legge di FOX.

Si usa il condizionale in quanto i picchi relativi ai polimeri puri sono molto vicini tra loro per cui l'andamento mostrato può essere causa della predominanza dell'LDPE o della convoluzione dei due.



%HDPE	Tg(°C)
0	-132,2
5	-127,27
10	-131,02
15	-129,6
20	-129,3
100	-117,99

Fig 8.18: T (°C) vs %HDPE e Tab 8.26: Temperature transizione vetrosa blend LDPE-HDPE

Al variare della percentuale di HDPE la temperatura di transizione vetrosa segue la retta che descrive l'andamento ideale con l'eccezione del punto relativo alla miscela al 5%. Intuitivamente si sarebbe pensato che all'aumentare della percentuale di polietilene ad alta densità aumentasse la T_g , ma questa soluzione si verifica solo in parte dato che il MIX 4 ha una temperatura di transizione vetrosa di -127,27 °C, la più alta tra i blend polimerici.

I grafici delle miscele mLLDPE-LDPE sono caratterizzati dal medesimo andamento dei blend LDPE-HDPE. Anche in questo caso la tan delta è definita da due picchi, uno che rappresenta la transizione vetrosa e l'altro la flessione del gruppo CH_2 .

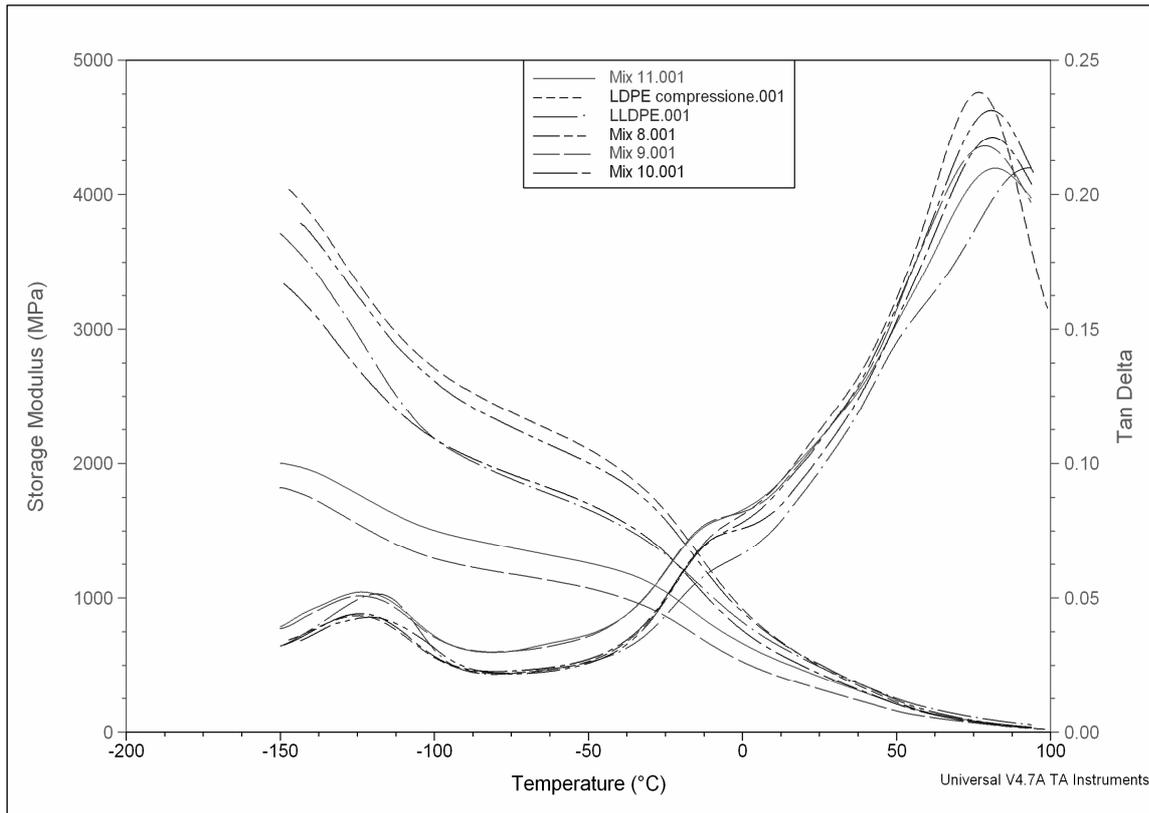


Fig 8.19: Analisi DMA mLLDPE,LDPE e blend polimerici mLLDPE-LDPE

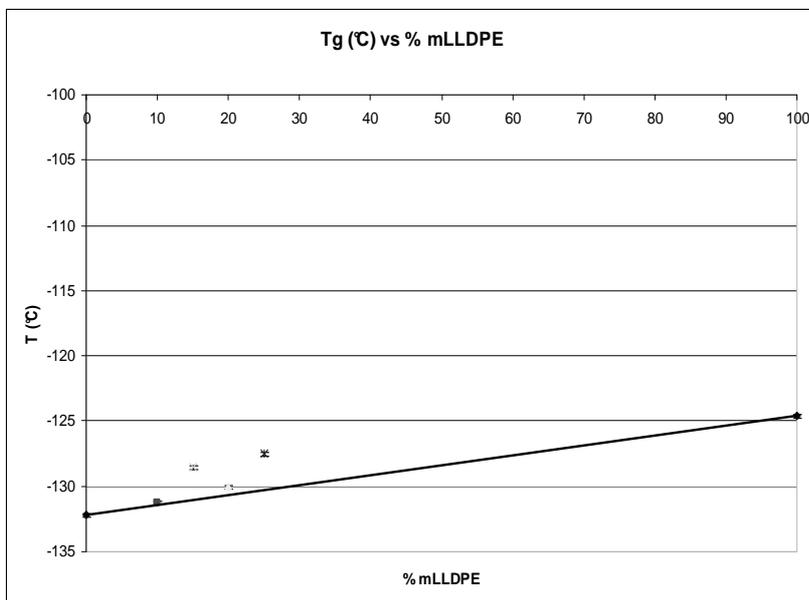


Fig 8.20: T (°C) vs %mLLDPE e Tab 8.27: Temperature transizione vetrosa blend LDPE-mLLDPE

La non omogeneità che caratterizzava l'altro tipo di blend è ancora più marcata per questo caso in cui l'andamento lineare-ideale è sostituito da un andamento 'ondulatorio' dei

Proprietà Termiche

valori. Inoltre le Tg di blend differenti sono molto simili e quindi la sensibilità sulla misurazione è molto rilevante in quanto la variazione di un solo °C comporta il distacco dall'idealità.

CAPITOLO 9: Proprietà Reologiche

Valutare le proprietà reologiche di un materiale significa verificare il tipo di comportamento del polimero quando si trova allo stato fuso o comunque di liquido viscoso. La proprietà caratteristica valutata mediante la reologia è la viscosità, la quale definisce la risposta del materiale allo sforzo applicato nelle condizioni fisiche sopra indicate.

Si sono ricavati i gradi di viscosità delle varie miscele polimeriche neutre e nanocomposite per differenti livelli di shear rate. Con il reometro MONOVITE si è descritto l'andamento della viscosità apparente in funzione dello shear rate nel caso di alti livelli di shear (da 20 a 100 1/s), mentre con il MELT FLOW INDEX, che opera a bassi livelli di shear (3-8 1/s) si è determinato il peso del polimero estruso in un minuto di tempo in condizioni di temperatura e sollecitazione costanti, anch'esso in relazione con la viscosità del materiale stesso. In entrambi i casi quindi si sono potuti confrontare i livelli di fluidità delle varie miscele esaminate, con il reometro attraverso il raffronto diretto dei valori di viscosità mentre con l'MFI attraverso l'indiretta misura del peso di materiale uscente dal capillare in un determinato lasso di tempo.

9.1: MISURE MEDIANTE REOMETRO A CAPILLARE

I grafici ricavati dal reometro a capillare descrivono la variazione della viscosità al variare dello shear rate e quindi dello sforzo impresso al materiale allo stato fuso.

Il range di shear rate nel quale è studiato il comportamento del materiale è da 20 a 100 1/s. L'intervallo è stato diviso in dieci sottointervalli e per ognuno di essi lo strumento riportava quindici valori della viscosità di cui poi viene effettuata la media aritmetica. In questo modo si è potuto stabilire in modo preciso il valore di viscosità apparente per ogni livello di shear indagato.

Inoltre, per ogni materiale, si sono svolte due prove con due differenti capillari. Entrambi i capillari utilizzati hanno diametro pari a 1,2 mm ma in un caso il rapporto L/D è pari a 20 mentre nell'altro è uguale a 30.

La scala di temperature utilizzata per riscaldare le diverse zone dell'estrusore è la seguente: 180 (alimentazione) -210-210-215 (filiera) °C.

E' necessario per ottenere il valore di viscosità corretto attribuire ad ogni tipo di miscela la sua densità prima che sia iniziata la misurazione. Ciò in quanto lo strumento necessita di convertire la portata ponderale misurata dalla bilancia analitica ad esso collegata in portata volumetrica.

Dalla formula che compare qui di seguito si può osservare la relazione tra viscosità η e gradiente di velocità alla parete $\dot{\gamma}_w$:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 * Q}{\pi * R^3} = \frac{\tau_w}{\eta}$$

Con Q, portata volumetrica della quantità di materiale uscente, R, raggio del capillare utilizzato e τ_w , sforzo di taglio alla parete.

Qui di seguito sono posti i grafici e le tabelle relative all'LDPE:

LDPE (rapporto L/D=20)

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
119,0	20,0
104,0	28,8
83,8	37,7
76,3	46,6
66,7	55,5
61,0	64,4
57,4	73,3
46,9	82,2

LDPE (rapporto L/D=30)

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
155,0	20,0
135,0	28,8
114,0	37,7
99,0	46,6
81,5	55,5
82,3	64,4
68,8	73,3
63,5	82,2
63,4	91,1
62,9	100,0

Tab 9.1-2: Viscosità vs shear rate caso LDPE con L/D = 20-30

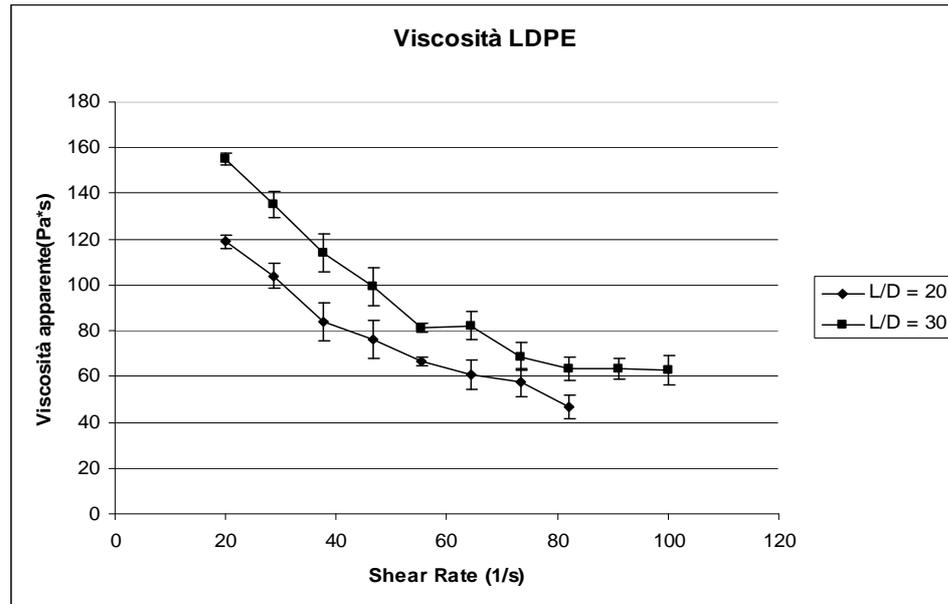


Fig 9.1: Andamento viscosità apparente vs shear rate caso LDPE

A causa della non perfetta monotonicità delle curve, dovuta all'incertezza sperimentale, non si possono applicare alle due curve in esame le correzioni (di BAGLEY e RABINOWITCH) per determinare i veri valori di viscosità, quindi il confronto viene fatto considerando come viscosità di riferimento quella apparente.

Come atteso, nel caso in cui si operi con capillare caratterizzato da $L/D = 20$ il prodotto presenta una viscosità minore rispetto al caso avente rapporto pari a 30, a causa del minore salto di pressione impresso dalla lunghezza del capillare.

Il fuso uscente dal capillare presenta inoltre instabilità anche a bassi livelli di shear. Esso viene definito shark skin ed è caratterizzato dalla comparsa di increspature perpendicolari alla direzione di uscita del fuso.

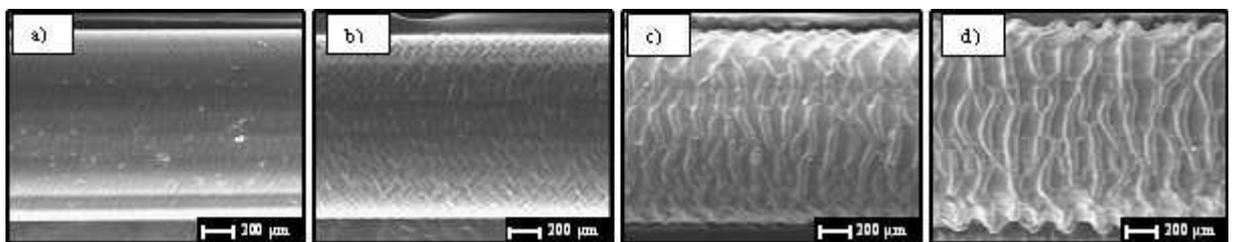


Fig 9.2: Comparsa dello shark skin per l'LDPE ($T=215\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A differenza del melt fracture che è un fenomeno di volume, lo shark skin riguarda la superficie del fuso polimerico ed è causato dalla differenza di pressione che il polimero

'subisce' all'uscita del capillare. Si è evidenziato come questo tipo di instabilità compaia al di sopra di un determinato valore limite di sforzo (shear stress). (Correlazione tra proprietà reologiche, struttura e processabilità di blend di LLDPE/LDPE).

Il gross melt fracture è invece caratteristico ad alti valori di shear quando il fuso si deforma in modo consistente con modifica della forma dell'intero corpo.

Anche l'mLLDPE come LDPE puro presenta instabilità a bassi livelli di shear. Entrambi i polimeri hanno una superficie liscia solo per un limitato range di shear che va dai 25 ai 35 1/s. Dopodichè il fuso si deforma anche dal punto di vista volumetrico e l'instabilità permane nel tempo per qualsiasi valore di shear rate.

mLLDPE Exceed (rapporto L/D=20)

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
477	20
335	28,8
213	37,7
197	46,6
197	55,5
173	64,4
186	73,3
144	82,2
131	91,1
133	100

mLLDPE Exceed (rapporto L/D=30)

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
679	20
457	28,8
297	37,7
243	46,6

Tab 9.3-4: Viscosità vs shear rate caso mLLDPE con L/D = 20 e 30

Nel caso di rapporto L/D = 30 si è operato fino a livelli di shear rate di 45-50 1/s poiché dopo tali valori la pressione alla testa del capillare risulta troppo elevata (maggiore di 700 bar, il massimo consentito superato il quale lo strumento va in blocco automatico). Dal confronto con la curva relativa al rapporto L/D = 20 si intuisce comunque che la differenza di pressione tra testa e sezione inferiore del capillare è maggiore nel primo caso analizzato.

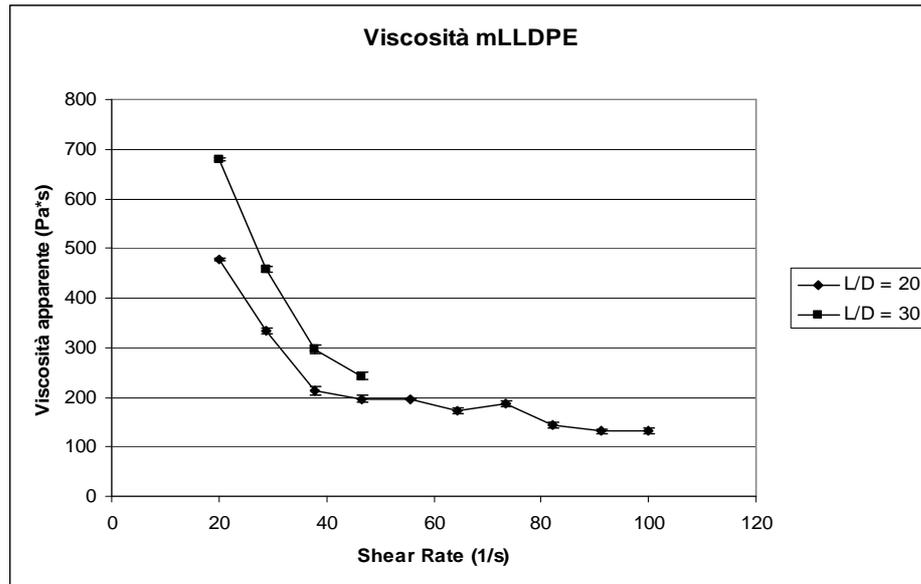


Fig 9.3: Andamento viscosità apparente vs shear rate caso mLLDPE

E' da evidenziare che l'LDPE e l'mLLDPE pur avendo una struttura chimica differente presentano le medesime caratteristiche di instabilità del fuso. Quanto sopra riportato non accade invece per l'HDPE. Per ogni grado di shear rate la superficie non subisce deformazione, come all'aumentare dello shear non si ha melt fracture.

HDPE (rapporto L/D=20)

HDPE (rapporto L/D=30)

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
347	20
240	28,8
186	37,7
173	46,6
153	55,5
142	64,4
122	73,3
121	82,2
113	91,1
107	100

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
378	20
282	28,8
220	37,7
188	46,6
175	55,5
148	64,4
132	73,3
125	82,2
129	91,1
110	100

Tab 9.5-6: Viscosità vs shear rate caso HDPE con L/D = 20-30

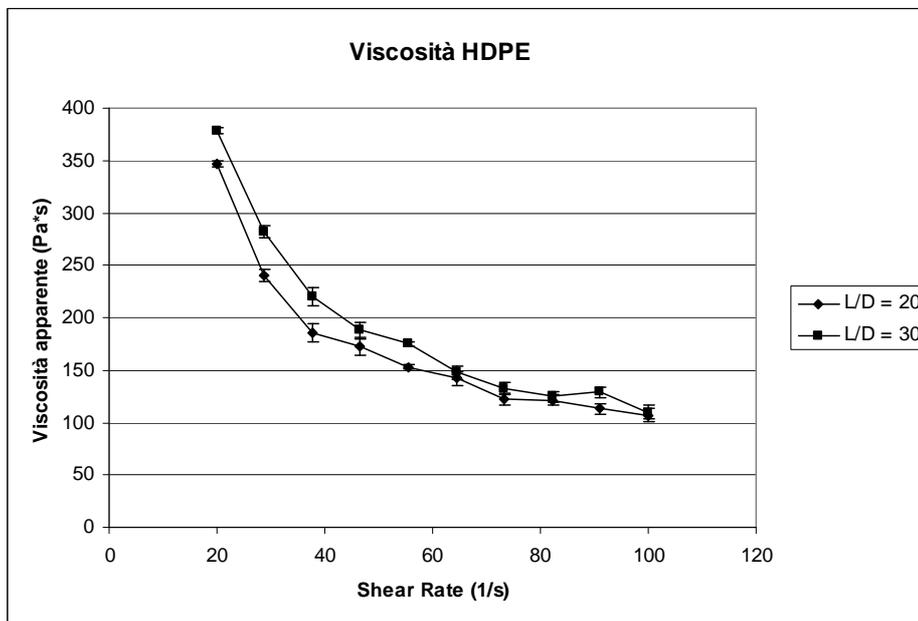


Fig 9.4: Andamento viscosità apparente vs shear rate caso HDPE

Dal grafico di figura 4 come nei due casi precedenti sono rapportati gli andamenti dello stesso polimero (HDPE) estruso attraverso i due capillari differenti, mentre dalle tabelle 5 e 6 si può valutare come i valori di viscosità relativi all'HDPE siano maggiori dei corrispondenti riferiti all'LDPE e minori se riferiti all'mLLDPE. Si riporta nel grafico sottostante i tre casi dei polimeri in cui è stato utilizzato il capillare con rapporto $L/D = 20$. A maggiori livelli di viscosità corrispondono sempre variazioni di pressione più elevati tra interno ed esterno del capillare. Inoltre l'ordine crescente di viscosità in cui appaiono i tre polimeri è relativo alla viscosità apparente e dunque con le dovute correzioni può subire modifiche.

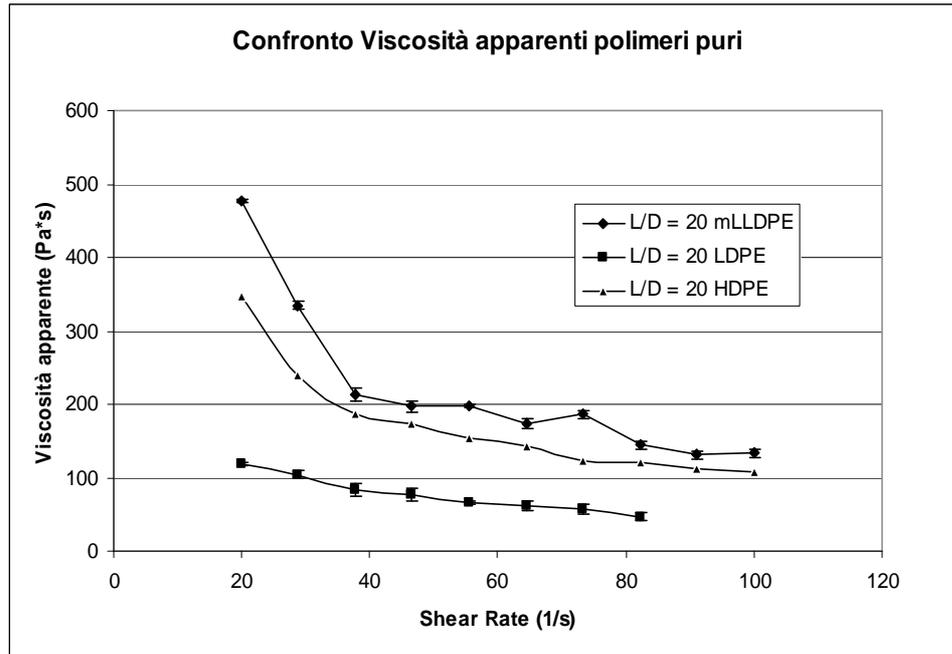


Fig 9.5: Andamento viscosità apparente vs shear rate polimeri puri

La prova con capillare a rapporto L/D = 20 è stata effettuata anche per la miscela denominata MIX 10 (e formata dal 20% di mLLDPE e dall' 80% dalla base polimerica LDPE).

Intuitivamente la curva di viscosità su shear rate si inserisce tra la curva dell'LDPE e quella del polietilene metallocenico a bassa densità.

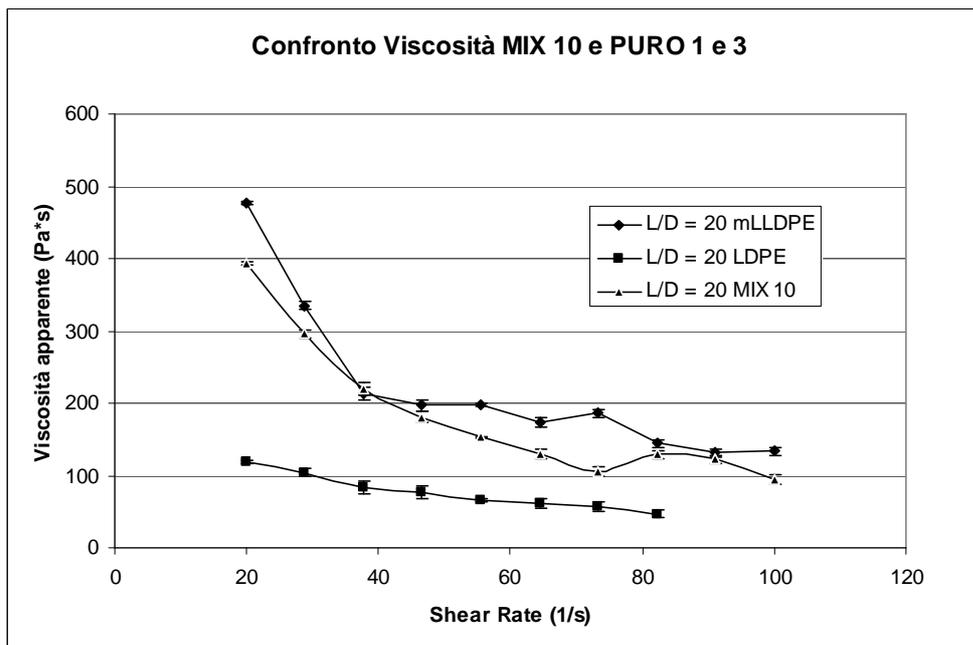


Fig 9.6: Andamento viscosità apparente vs shear rate MIX 10, LDPE, mLLDPE

La curva relativa alla miscela polimerica è in effetti compresa tra quelle dei polimeri puri anche se essendo solo per il 20 % composta da mLLDPE si presumeva potesse essere più a contatto con la curva inferiore relativa all'LDPE. Questo sta ad indicare che anche una miscela composta per 1/5 dall'mLLDPE determina una variazione di pressione notevole per il fuso polimerico.

Per quanto riguarda le miscele nanocomposite si sono studiate le diluizioni derivanti da master industriale (DRY-BLEND), da laboratorio DRY BLEND e da laboratorio con tecnica dosaggio laterale.

Anche per esse come per i polimeri puri e la miscela polimerica MIX 10 si sono svolte due prove con capillari di differente lunghezza. Inoltre essendo la base polimerica delle diluizioni data dall'LDPE tutti i fusi uscenti dall'estrusore si segnalano per l'instabilità superficiale e volumetrica che colpiva anche il polimero puro. Melt fracture e shark skin sono caratterizzanti dunque anche le miscele nanocomposite.

Diluizione con Master ind.10 % e L/D=20

Diluizione con Master ind. 10 % e L/D=30

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
169	20
136	28,8
110	37,7
91,7	46,6
76,2	55,5
68,3	64,4
67,8	73,3
62,8	82,2
58,1	91,1
53,4	100

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
235	20
171	28,8
143	37,7
107	46,6
111	55,5
91,5	64,4
85,8	73,3
73,9	82,2
72,5	91,1
65,6	100

Tab 9.7-8: Viscosità vs shear rate caso DILUIZIONI al 10% di MASTER INDUSTRIALE in LDPE con L/D = 20 e 30

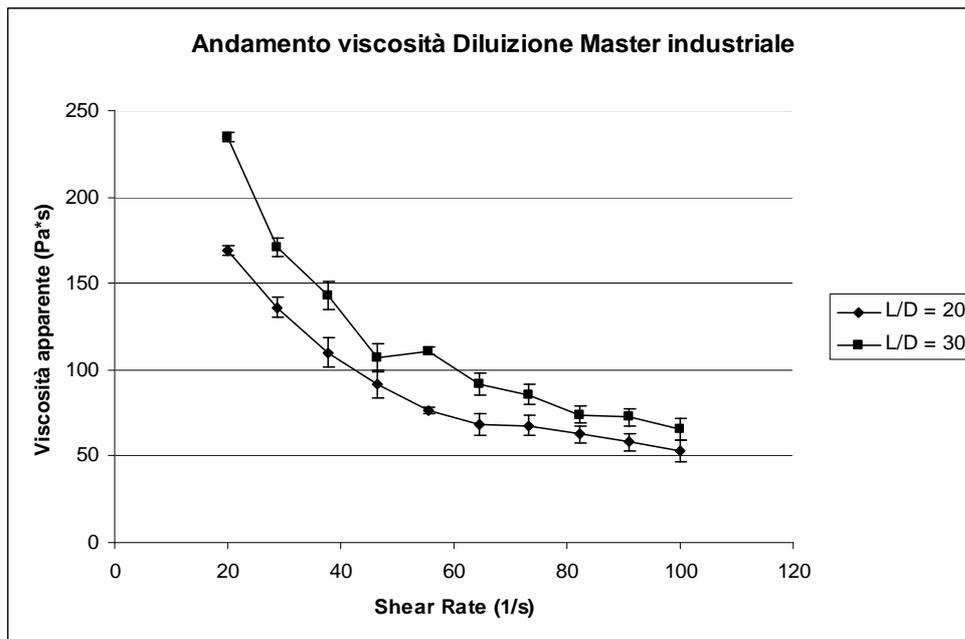


Fig 9.7: Andamento viscosità apparente vs shear rate DILUIZIONI da master industriale al 10% in peso di master

Diluizione con master 'LAB'. DRY BLEND' (25%-50RPM) e L/D=20 e L/D=30

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
169	20
147	28,8
117	37,7
93,2	46,6
81,5	55,5
76,1	64,4
72,1	73,3
62,1	82,2
63,5	91,1
51,1	100

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
175	20
159	28,8
129	37,7
109	46,6
100	55,5
91,1	64,4
81,8	73,3
75,4	82,2
70,6	91,1
53,3	100

Tab 9.9-10: Viscosità vs shear rate caso DILUIZIONI al 13% di MASTER LAB. DRY BLEND con L/D = 20 e 30

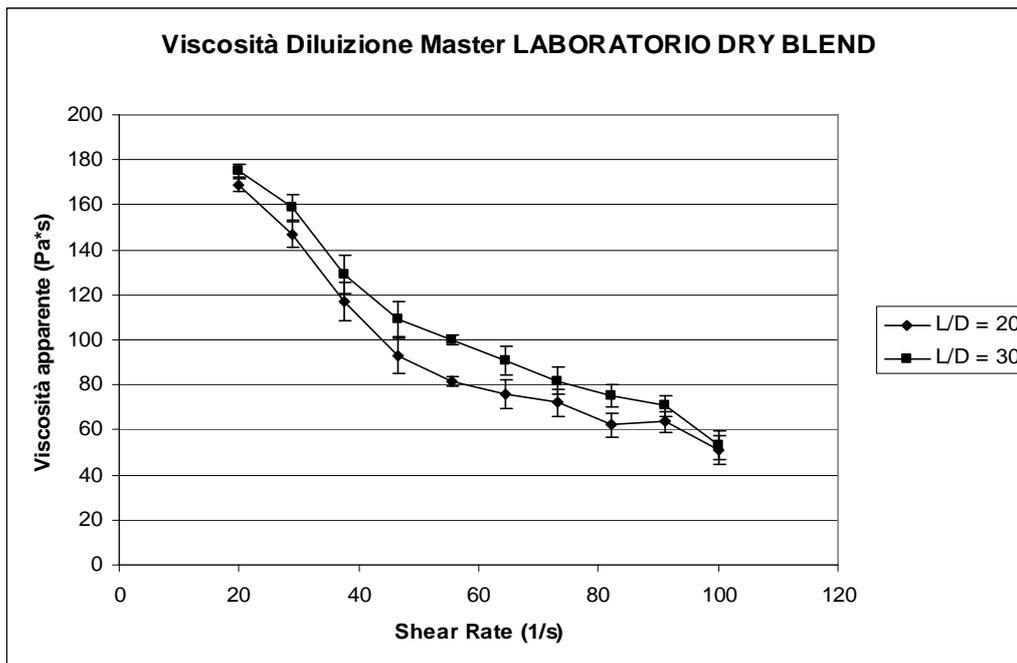


Fig 9.8: Andamento viscosità apparente vs shear rate DILUIZIONI da master LAB DRY BLEND 13 %

Diluizione con master 'LABORATORIO LATERALE' (25%-50RPM) e L/D=20 e L/D=30

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
247	20
191	28,8
155	37,7
139	46,6
111	55,5
97,5	64,4
87,7	73,3
72,1	82,2
73,6	91,1
70,4	100

Viscosità (Pa*s)	Shear rate(1/s)
253	20
215	28,8
143	37,7
152	46,6
117	55,5
94,1	64,4
81,8	73,3
84,4	82,2
81,5	91,1
68,2	100

Tab 9.11-12: Viscosità vs shear rate caso DILUIZIONI al 10% di MASTER LAB. Dosaggio LATERALE con L/D = 20 e 30

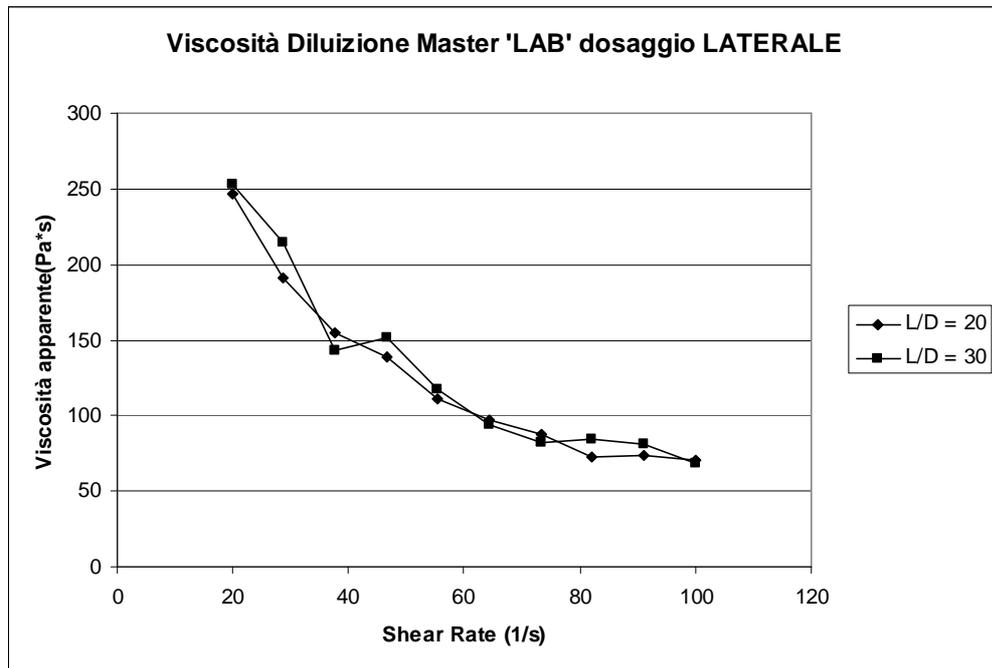


Fig 9.9: Andamento viscosità apparente vs shear rate DILUIZIONI al 10 % di master LAB LATERALE

Già osservando i singoli andamenti della viscosità relativi a master differenti si può intuire come pur variando capillare, il valore assunto per ogni shear rate impostato sia pressoché lo stesso.

Ciò è molto evidente nell'ultimo caso, che riguarda le diluizioni formulate con master di LAB da dosaggio LATERALE: le due curve sono pressoché sovrapposte.

Si sono confrontate anche le curve di viscosità delle diluizioni dai tre master relative ad un singolo capillare con rapporto $L/D = 20$ e diametro costante pari a 1,2 mm.

Il risultato è che pur variando tipo di master le diluizioni sono caratterizzate da uguale grado di viscosità e dunque fluiscono alla stessa maniera e determinano simili differenze di pressione tra testa e fondo del capillare.

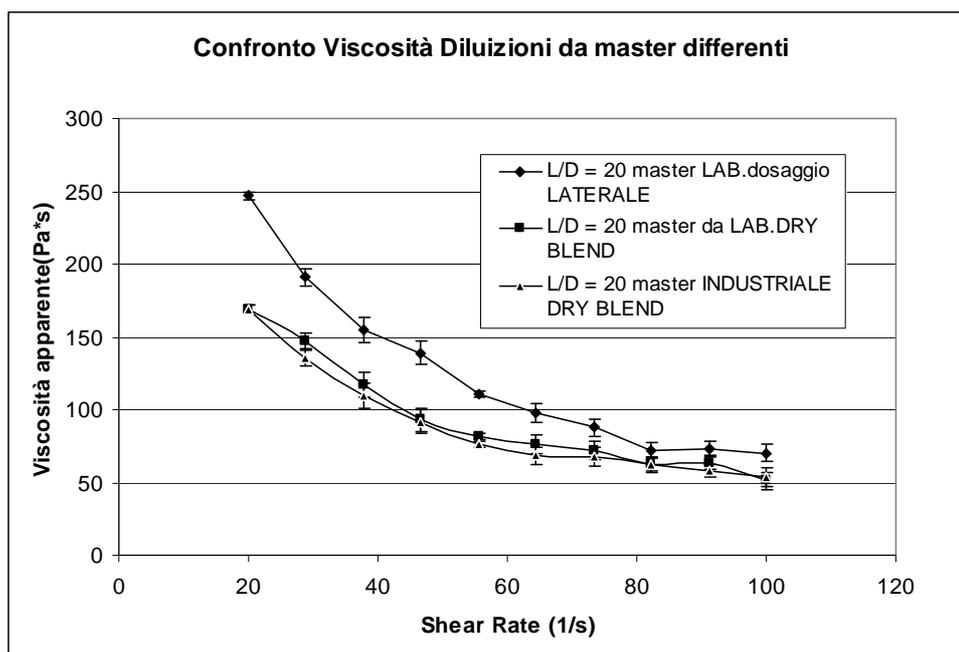


Fig 9.10: CONFRONTO viscosità apparente vs shear rate DILUIZIONI da master DIFFERENTI

9.2: MISURE MEDIANTE MELT FLOW INDEX TESTER

Per valutare la fluidità a bassi livelli di shear si è utilizzato questo strumento operando ad una temperatura di 210 °C, in ottemperanza alle temperature di processing del PE già utilizzando anche per i test mediante reometro a capillare. Se nel caso precedente lo sforzo derivava dalla spinta della vite, in questo caso si utilizza un peso normato pari a 5 Kg agganciato ad un'asta la quale spinge il materiale fuso attraverso un capillare di raggio 1 mm e lunghezza 15 cm. Dopo un tempo fissato (pari a 1 min) servendosi di un lama collegata allo strumento, si taglia il materiale estruso attraverso il capillare. I campioni così prodotti sono poi pesati uno ad uno ed è calcolata una media relativa ad ogni classe di miscele con la deviazione standard caratteristica per valutare la variazione dei valori all'interno del stesso campione statistico.

Inizialmente sono stati ottenuti i pesi dei campioni relativi ai polimeri puri e alla miscela di riferimento MIX 10:

NEUTRI				
LDPE:				
Campione	Peso (gr/ 10')			
1)	2,25		Densità LDPE	0,923
2)	2,22			
3)	2,24		MEDIA :	2,21
4)	2,19			
5)	2,21		st.dv	0,004
6)	2,23			
7)	2,11			
8)	2,27			
9)	2,18			

Tab 9.13: Misurazione peso campioni LDPE, valore medio e standar deviation

HDPE:				
Campione	Peso (gr/10')			
1)	1,46		Densità HDPE	0,938
2)	1,48			
3)	1,37		MEDIA :	1,50
4)	1,53			
5)	1,51		st.dv	0,006
6)	1,56			
7)	1,57			
8)	1,56			
9)	1,50			
10)	1,43			

Tab 9.14: Misurazione peso campioni HDPE, valore medio e standar deviation

mLLDPE:				
Campione	Peso (gr/10')		Densità mLLDPE	
1)	3,25			0,919
2)	3,23		MEDIA :	3,24
3)	3,26			
4)	3,22		st.dv	0,001

Tab 9.15: Misurazione peso campioni mLLDPE, valore medio e standar deviation

Mix 10 (100 rpm)				
Campione	Peso (gr/10')			
1)	1,86			
2)	1,81		MEDIA :	1,82
3)	1,82			
4)	1,82		st.dv	0,002
5)	1,82			
6)	1,78			
7)	1,79			
8)	1,82			

Tab 9.16: Misurazione peso campioni MIX 10, valore medio e standar deviation

Si è opportunamente calcolato lo shear rate dei casi HDPE e mLLDPE per stabilire i valori più alti e bassi dello shear attraverso una formula derivata dall'elaborazione dell'equazione di Hagen-Poiselle:

$$\gamma_w = \frac{4 * Q}{\pi \times R^3}$$

Con Q la portata in uscita dell'orifizio e R il raggio del capillare. La portata in uscita si è ottenuta dal rapporto tra la media dei pesi relativi dei due polimeri e la loro densità.

Caso HDPE		Caso mLLDPE	
Q (cm ³ /min)	0,16	Q (cm ³ /min)	0,35
sh.rate(min ⁻¹)	203,76	sh.rate(min ⁻¹)	449,53
sh rate (s ⁻¹)	3,39	sh rate (s ⁻¹)	7,49

Tab 9.17-18: Calcolo portata di materiale uscente e calcolo dello shear rate.

I valori determinati sono molto inferiori rispetto a quelli relativi alle prove con il reometro. Per LDPE e MIX 10 che presentano pesi medi intermedi tra i due analizzati e densità simili il grado di shear sarà compreso tra i due valori sopra calcolati.

Il polimero con maggior fluidità e dunque minor viscosità è l'mLLDPE. La viscosità a livelli così bassi di sollecitazione dipende dalla struttura molecolare del composto e non dallo sforzo medesimo che ordina le catene di cui è composto il polimero. A parità di struttura spaziale (tipologia e numero di ramificazioni) la sostanza con peso molecolare più basso è anche quella che presenta una maggior fluidità ed è caratterizzata da un maggior peso medio dei filamenti uscenti dal capillare in un tempo stabilito (in questo caso 10 min). La viscosità maggiore è ottenuta allora per l'HDPE che presenta una media inferiore rispetto a tutti gli altri polimeri (0,15 gr/min). Il MIX 10 presenta una viscosità inferiore all'LDPE e all'mLLDPE, anche se più vicina al primo che al secondo componente dato che la percentuale maggiore di polimero è LDPE (0,18 gr/min e 0,22 gr/min). Ciò è dovuto a causa di una probabile interazione a livello molecolare tra i due tipi di polietilene. E' da sottolineare che l'ordine di viscosità dei polimeri esaminati a bassi livelli di shear rate attraverso l'MFI non deve per forza essere il medesimo ordine risultante dall'utilizzo del reometro a capillare. Gli andamenti di diversi polimeri possono anche intersecarsi tra loro oltre che variare la loro distanza reciproca.

Per quanto riguarda le miscele nanocomposite si è valutato l'MFI di diluizioni derivate da master LAB. DRY BLEND e dosaggio LATERALE oltre che di quelle derivate da master INDUSTRIALE.

Le diluizioni da master LAB.DRY BLEND con base polimerica LDPE hanno viscosità simile al variare della velocità di giro vite, mentre operando a velocità simile ma con estrusori differenti le miscele derivate dal MONOVITE paiono leggermente meno viscosi. Essendo tale differenza superiore all'incertezza sulle misure potrebbe trattarsi di un effetto dovuto all'interazione dell'argilla con le macromolecole dovuta alla migliore dispersione della stessa nel caso della diluizione in estrusore bivate. Diversi autori, in seguito a test effettuati mediante reometri a piatto-cono operando a bassi livelli di shear-rate, hanno infatti evidenziato una notevole influenza dell'argilla, a seconda delle condizioni di dispersione, soprattutto a bassi livelli di shear rate. Ciò sembrerebbe dovuto alla formazione di una sorta di reticolo tridimensionale che agisce rallentando i moti macromolecolari. [37]

LDPE E MASTER (50 RPM, MONOVITE) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,87		
2)	1,96		
3)	1,92	MEDIA :	1,89
4)	1,89		
5)	1,86	st.dv	0,003
6)	1,89		
7)	1,92		
8)	1,89		
9)	1,87		

Tab 9.19: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.DRY BLEND caso MONOVITE 50 RPM, valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER (100 RPM, MONOVITE) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,89		
2)	1,83		
3)	1,92	MEDIA :	1,87
4)	1,91		
5)	1,76	st.dv	0,006
6)	1,93		
7)	1,92		
8)	1,81		
9)	1,92		

Tab 9.20: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.DRY BLEND caso MONOVITE 100 RPM, valore medio e standar deviatiom

LDPE E MASTER (50 RPM, BIVITE) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,73		
2)	1,76		
3)	1,74	MEDIA :	1,73
4)	1,77		
5)	1,77	st.dv	0,006
6)	1,58		
7)	1,73		
8)	1,69		

9)	1,72		
10)	1,79		

Tab 9.21: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.DRY BLEND caso BIVITE 50 RPM, valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER (100 RPM, BIVITE) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,69		
2)	1,68		
3)	1,66	MEDIA :	1,68
4)	1,65		
5)	1,73	st.dv	0,003
6)	1,65		
7)	1,63		
8)	1,69		
9)	1,67		
10)	1,72		

Tab 9.22: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.DRY BLEND caso BIVITE 100 RPM, valore medio e standar deviation

Paragonati alla misura dell'LDPE (2,2 gr/10') questi valori sono inferiori dato che l'inserimento dell'argilla nel polietilene comporta inevitabilmente un aumento della viscosità della miscela a qualsiasi condizione operativa si lavori.

Un aumento della viscosità lo si ha anche se la base polimerica della diluizione è il MIX 10. In riferimento al caso MIX 10 puro si ha una diminuzione del peso medio di 0,3 gr/10' (da 1,8 gr/10' del MIX 10 PURO a 1,5 gr/10' del MIX 10 caricato).

Mix 10 e MASTER (50 RPM) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,51		
2)	1,58		
3)	1,54	MEDIA :	1,52
4)	1,54		
5)	1,49	st.dv	0,004
6)	1,42		
7)	1,52		
8)	1,54		

9)	1,53		
10)	1,52		

Tab 9.23: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.DRY BLEND caso MIX 10 50 RPM, valore medio e standar deviation

Le diluizioni con master INDUSTRIALE sono caratterizzate da una maggior fluidità a parità di velocità di giro vite e di estrusore usato. Questa caratteristica potrebbe essere imputata al fatto che il master sia stato sviluppato a temperature così elevate da degradare parzialmente la parte polimerica di cui è composto (nonchè la componente organica dell'argilla) [38]. Una degradazione della matrice comporterebbe un peggioramento delle proprietà meccaniche, come si è verificato con il minor incremento del modulo elastico e una minore resistenza a trazione (vedi capitolo analisi meccaniche) rispetto alle diluizioni ottenute con gli altri master realizzati.

Anche in questo caso le miscele prodotte da MONOVITE presentano viscosità minori di quelle da BIVITE (2,2 gr/10' vs 1,9 gr/10').

Inoltre le due diluizioni da MONOVITE aventi una quantità di carica superiore al 2,5% (circa 3%) sono caratterizzate da una viscosità maggiore rispetto ai casi MONOVITE da master industriale appena esaminati (2,16-7gr/10' vs 2,22-3 gr/10'). Una quantità di carica elevata nella miscela determina viscosità superiori dovute ad una maggior difficoltà di lavorazione del materiale.

LDPE E MASTER industriale (50 RPM, BIVITE) 10%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,93		
2)	1,94		
3)	1,90	MEDIA :	1,90
4)	1,90		
5)	1,85	st.dv	0,002
6)	1,89		
7)	1,92		
8)	1,89		
9)	1,91		
10)	1,92		
11)	1,92		

12)	1,93		
-----	------	--	--

Tab 9.24: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master INDUSTRIALE caso BIVITE 50 RPM, valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER industriale (100 RPM, BIVITE) 10%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	2,00		
2)	1,92		
3)	1,98	MEDIA :	1,99
4)	2,00		
5)	1,96	st.dv	0,003
6)	2,00		
7)	2,05		
8)	1,98		
9)	2,03		

Tab 9.25: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master INDUSTRIALE caso BIVITE 100 RPM, valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER industriale (50 RPM, MONOVITE) 10%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	2,17		
2)	2,27	MEDIA :	2,22
3)	2,21		
4)	2,21	st.dv	0,003
5)	2,25		
6)	2,21		
7)	2,21		
8)	2,25		

Tab 9.26: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master INDUSTRIALE caso MONOVITE 50 RPM, valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER industriale (100 RPM, MONOVITE) 10%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	2,27		
2)	2,25	MEDIA :	2,26
3)	2,28		
4)	2,28	st.dv	0,001
5)	2,26		

6)	2,25		
7)	2,26		
8)	2,29		

Tab 9.27: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master INDUSTRIALE caso MONOVITE 100 RPM, valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER industriale (50 RPM, MONOVITE) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	2,07		
2)	2,11		
3)	2,08	MEDIA :	2,11
4)	2,12		
5)	2,12	st.dv	0,002
6)	2,11		
7)	2,12		
8)	2,15		

Tab 9.28: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master INDUSTRIALE caso MONOVITE 50 RPM (13%), valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER industriale (100 RPM, MONOVITE) 13%			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	2,14		
2)	2,16	MEDIA :	2,15
3)	2,18		
4)	2,15	st.dv	0,001
5)	2,13		
6)	2,17		

Tab 9.29: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master INDUSTRIALE caso MONOVITE 100 RPM (13%), valore medio e standar deviation

In tutte le prove fin qui visionate la deviazione standard è molto bassa, evidenziando l'omogeneità dei pesi dei campioni relativi ad ogni specifica miscela.

Le miscele formulate con master LAB. da dosaggio LATERALE, a parità di composizione (2,5% finale di argilla organo modificata) hanno una viscosità inferiore ai casi

corrispondenti delle diluizioni da master DRY BLEND ma superiore a quelle da master INDUSTRIALE:

LDPE E MASTER LATERALE 2,5%-50 RPM_M-LAT (50%-50 RPM)				
Campione	Peso (gr/10')			
1)	3,85			
2)	3,68		Tempo 2'	Tempo 1'
3)	3,54	MEDIA :	3,74	1,87
4)	3,84			
5)	3,77	st.dv	0,012	
Tempo=2'				

Tab 9.30: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.dosaggio LATERALE caso BIVITE 50 RPM 2,5%_M-LAT(50%-50RPM), valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER LATERALE 5%-50 RPM_M-LAT (50%-50 RPM)				
Campione	Peso (gr/10')			
1)	1,79			
2)	1,88	MEDIA :	1,82	
3)	1,82			
4)	1,84	st.dv	0,005	
5)	1,84			
6)	1,83			
7)	1,68			
8)	1,85			
9)	1,84			

Tab 9.31: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.dosaggio LATERALE caso BIVITE 50 RPM-5%_M-LAT(50%-50RPM), valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER LATERALE 2,5%-100 RPM_M-LAT (25%-150 RPM)				
Campione	Peso (gr/10')			
1)	1,85			
2)	1,84			
3)	1,91	MEDIA :	1,87	

4)	1,91		
5)	1,83	st.dv	0,003
6)	1,93		
7)	1,84		
8)	1,86		

Tab 9.32: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.dosaggio LATERALE caso BIVITE 100 RPM-2,5%_M-LAT(25%-150RPM), valore medio e standar deviation

LDPE E MASTER LATERALE 5%-50 RPM_M-LAT (50%-150 RPM)			
Campione	Peso (gr/10')		
1)	1,94		
2)	1,90	MEDIA :	1,88
3)	1,90		
4)	1,80	st.dv	0,004
5)	1,85		
6)	1,91		
7)	1,88		
8)	1,91		

Tab 9.33: Misurazione peso campioni DILUIZIONE da master LAB.dosaggio LATERALE caso BIVITE 100 RPM-5%_M-LAT(50%-150RPM), valore medio e standar deviation

Pur variando il master, sia per concentrazione che per velocità di giro vite utilizzata, tutte le diluizioni presentano un livello di viscosità che non si discosta da caso a caso.

In conclusione sembra che il livello di fluidità delle diluizioni sia definito dal tipo di estrusore utilizzato e cioè dal grado di miscelazione determinato dalla conformazione stessa della vite. Coerentemente con l'intuizione teorica infatti, se nel caso dell'estrusore MONOVITE la vite opera solo un'operazione di trasporto del fuso, nel caso BIVITE si hanno sezioni di mescolamento radiale oltre che zone di miscelazione assiale e retromiscelazione. Tutto ciò determina una miglior miscelazione dell'argilla che si traduce in un aumento di superficie specifica della stessa e quindi ad un aumento di interazione con le macromolecole con il risultato macroscopico di influenzare la viscosità del polimero.

Uno dei risultati più importanti è legato infine alla possibilità di trasferimento della tecnologia 'via-masterbatch' alla produzione industriale di film tramite processo in bolla.

Le prove svolte hanno infatti dimostrato la possibilità di ottenere prodotti diluiti la cui processabilità (in termini di caratteristiche del fuso) non si discosta troppo da quella delle

matrici polimeriche pure (rispettivamente LDPE e MIX10). Ciò significa che potenzialmente il masterbatch concentrato può essere diluito direttamente nell'estrusore monovite di filmatura senza la necessità di stravolgere i parametri di processo, con ovvi vantaggi dal punto di vista operativo e di costo.



CAPITOLO 10:

Morfologia di Nanocompositi

L'utilizzo di raggi X oltre che l'uso del SEM riescono a dare una visione completa della base dispersione dell'argilla organo modificata nella matrice polimerica.

Se la diffrazione di raggi X permette attraverso l'interazione degli stessi con i domini cristallini del filler di valutarne il livello di interazione con la matrice polimerica (intercalazione/esfoliazione), il SEM restituisce immagini vere e proprie di microscopiche zone della miscela e anche la loro composizione (microanalisi EDAX).

Attraverso l'utilizzo di queste due tecniche complementari si è arrivati a valutare dal punto di vista morfologico quale tra le due tecniche di dosaggio fosse la più opportuna per la produzione del masterbatch concentrato. Questa analisi va comunque condotta in parallelo con metodologie di caratterizzazione che consentano la valutazione indiretta della dispersione (es. analisi delle caratteristiche meccaniche e termiche) e le conclusioni dedotte devono essere fra loro coerenti.

10.1: ANALISI RAGGI X DILUIZIONI E MASTER DRY BLEND

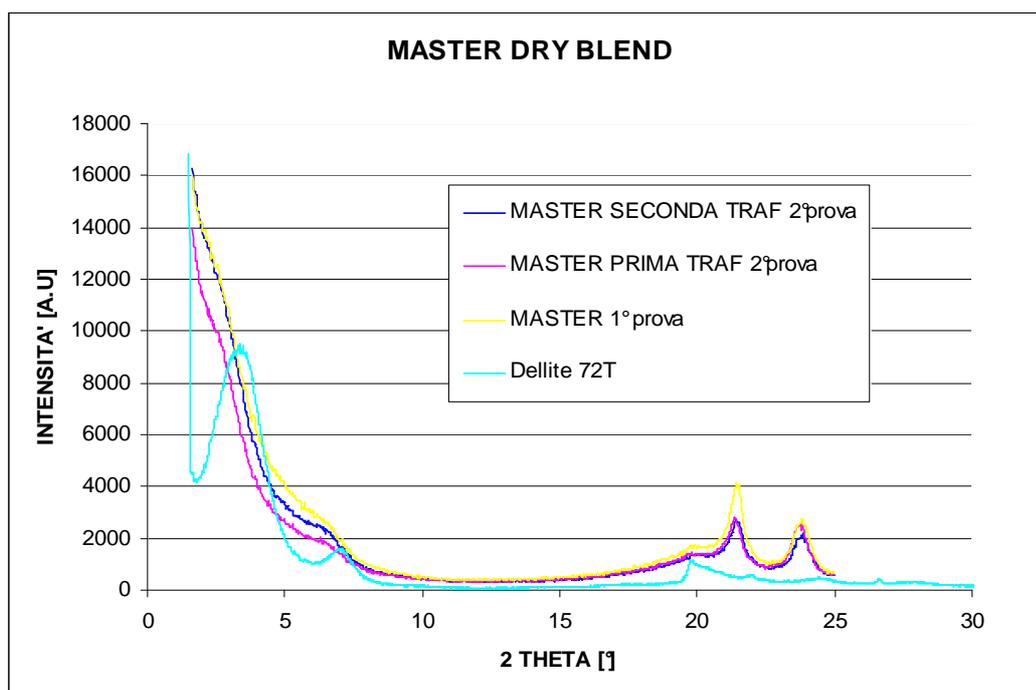


Fig 10.1: Confronto diffrattogrammi MASTER prima e seconda prova e Dellite 72T

Inizialmente è stata valutata l'intercalazione della carica nei casi dei due master DRY BLEND prodotti (entrambi contenenti il 25% di argilla organo modificata nominale). Per quanto riguarda il master 2 si sono comparati gli andamenti di prima e seconda trafilatura in modo da valutare se la dispersione della carica potesse dipendere dal tempo di permanenza. Inoltre più tempo il fuso rimane all'interno dell'estrusore maggiore è la quantità di energia meccanica trasferita al materiale e dunque più elevato è la sua miscelazione.

Nei tre grafici che compaiono in figura 1 si può notare che il picco di diffrazione a basso angolo relativo all'argilla ($3,50^\circ$) risulta traslato verso angoli inferiori fino alla parziale scomparsa. Si può intuire quindi che il grado di intercalazione sia il medesimo per tutte e tre le soluzioni. Questo ci permette di affermare, da una prima analisi, che il tempo di permanenza e l'intensità della miscelazione sembrano non esser preponderanti per la dispersione della carica nella base polimerica.

I due picchi posizionati più a destra in corrispondenza dei $20-25^\circ$ sono conseguenza invece dei piani cristallografici relativi alla parte polimerica.

Nel grafico delle quattro diluizioni prodotte da master DRY-BLEND (fig.2) si può constatare che il picco dovuto all'argilla trasla ancora di più se confrontato con l'andamento dell'intensità dei tre master analizzati precedentemente. Una differenza è dovuta invece al picco sinistro prodotto verso i 22° dai piani cristallini della base polimerica introdotta in questo caso, cioè LDPE. Esso appare più intenso a causa della maggiore concentrazione di fase polimerica rispetto alla situazione precedentemente discussa e riguardante i masterbatches ad elevato contenuto di argilla.

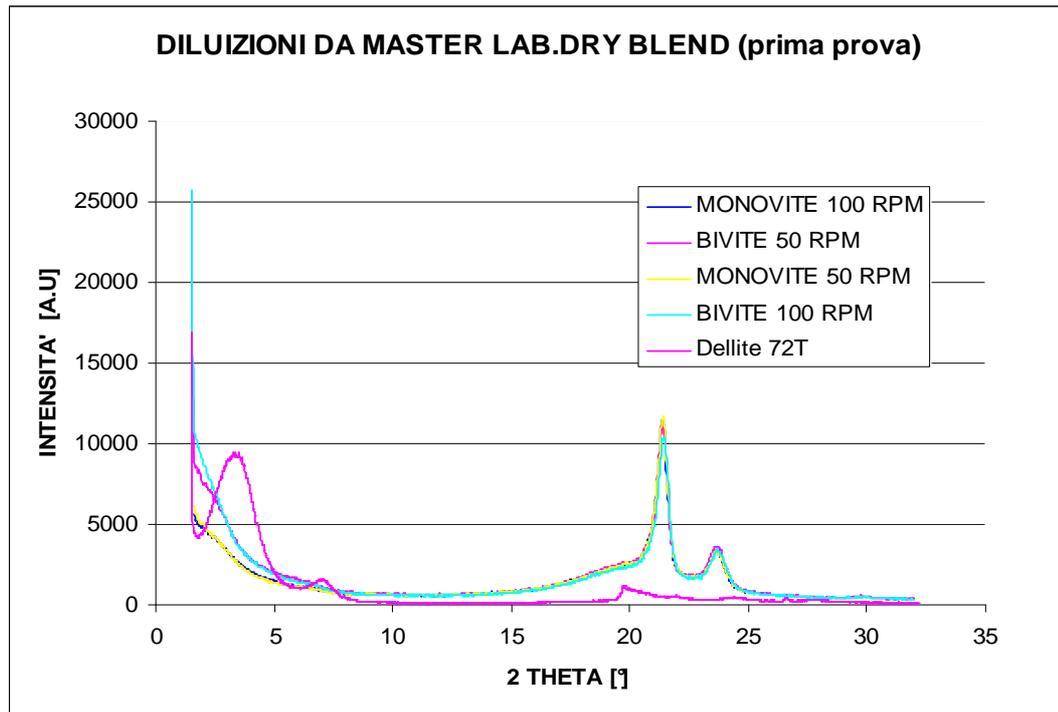


Fig 10.2: Confronto diffrattogrammi delle diluizioni da master 'dry-blend prima prova'.

10.2: ANALISI RAGGI X BLEND CLOISITE 20A-LDPE

Analizzando il blend CLOISITE 20A- LDPE si è esaminato se la miscelazione della carica potesse essere differenziata per varie percentuali di argilla immesse all'interno della miscela.

Inoltre, data la simile composizione tra Dellite72T e Cloisite 20A, si è potuto raffrontare la dispersione della carica tra la miscela in questione e il master formulato con carica e polietilene maleicato che permette di ottenere una migliore interazione tra argilla e polimero. I cinque blend analizzati hanno le seguenti percentuali: 1)21 % ; 2)26% ; 3) 37 % ; 4)26 % ; 5)16 %.

Tutte e cinque le miscele presentano il picco relativo all'argilla a circa 3,5°. Il significato da attribuire a questo picco è sempre il medesimo: una non ottimale miscelazione della carica nella base polimerica utilizzata, cioè in questo caso LDPE non modificato.

Si osserva inoltre che l'intensità dei cinque picchi cresce con l'aumentare della percentuale di argilla presente nel blend. Il picco che presenta intensità più elevata è infatti quello relativo alla miscela 3 che ha percentuale pari al 37%

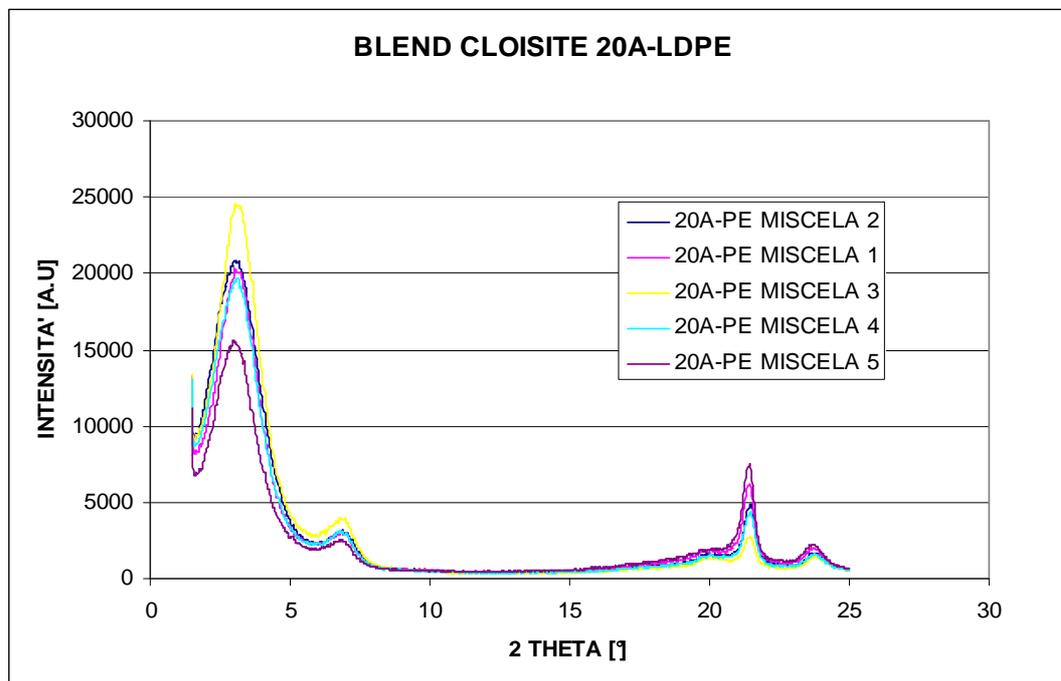


Fig 10.3: Confronto diffratogrammi di masterbatches CLOISITE 20A-LDPE al variare del contenuto in argilla.

L'interazione tra LDPE e CLOISITE genera delle strutture con piani cristallografici che determinano una diffrazione di ugual angolo dei raggi incidenti per tutti i casi analizzati. Si può notare inoltre la differenza tra i grafici di figura 1 e 3. Se nel caso del blend DELLITE 72T- BYNEL si ha la traslazione del picco riguardante la carica, nel caso del blend CLOISITE 20A-LDPE il picco di rifrazione rimane praticamente inalterato. Ciò significa che per avere una buona dispersione si deve per forza aggiungere polietilene modificato che abbia un'interazione chimica oltre che fisica con la carica, dato che la CLOISITE e la DELLITE sono complementari dal punto di vista della composizione e struttura intima oltre che in riferimento alla taratura.

10.3: ANALISI RAGGI X DILUIZIONI E MASTER INDUSTRIALE

Dopo aver analizzato il caso di master prodotto in laboratorio con tecnica dry blend si è analizzato il master industriale realizzato da FARAPLAN s.p.a. sulla base del masterbatch dry-blend ottenuto in laboratorio.

A differenza delle miscele precedenti in cui i grafici osservati erano relativi a parti laterali dei campioni a osso di cane, per il master industriale prodotto con tecnica DRY BLEND si sono valutati due diversi tipi di campioni: 1) parte finale di un campione a osso di cane 2) film, entrambi ottenuti per stampaggio a compressione. Ciò al fine di valutare le condizioni geometriche ottimali per il raggiungimento di una migliore risoluzione a basso angolo.

La creazione di un film per valutare la diffrazione dei raggi è stata pensata infatti perché nel caso del film è possibile effettuare una rotazione continua del campione durante la scansione, in modo da poter valutare la diffrazione non solo delle componenti cristalline coerenti con il campione statico bensì di poter osservare il fenomeno su scala molto più generale.

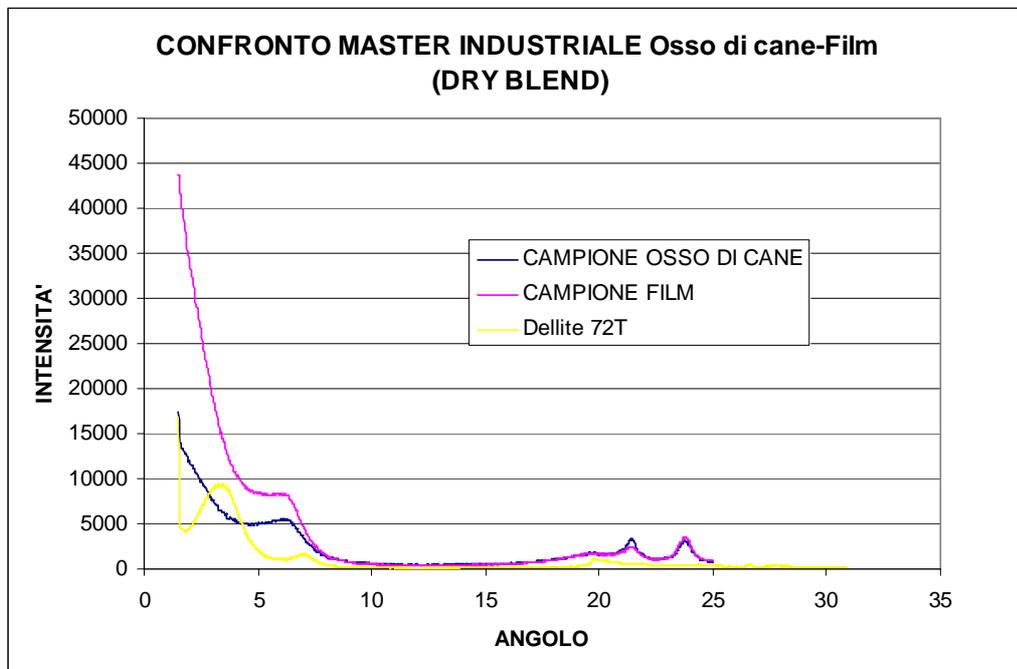


Fig 10.4: Diffratogrammi ottenuti per il MASTER INDUSTRIALE al variare delle condizioni di analisi.

Dal grafico di figura 4 si nota che pur avendo lo stesso andamento, a basso angolo si ha una maggior area sottesa alla curva nel caso del film di master industriale. Essendo la curva ottenuta per convoluzione dei segnali di diffrazione di una serie di famiglie cristalline a diverso grado di intercalazione, la differenza osservata, come detto in precedenza, è determinata da una maggior quantità di raggi diffratti per determinato angolo, dovuti ad un campione statistico più ampio.

Come evidenziato in fig.5 si è constatato che il master industriale a differenza del parallelo prodotto in laboratorio, pur presentando la traslazione del picco principale relativo all'argilla è caratterizzato da una non neutralizzazione completa del picco secondario (6° 2θ) che appianato risulta invece molto più attenuato nel caso del master da laboratorio (linea viola).

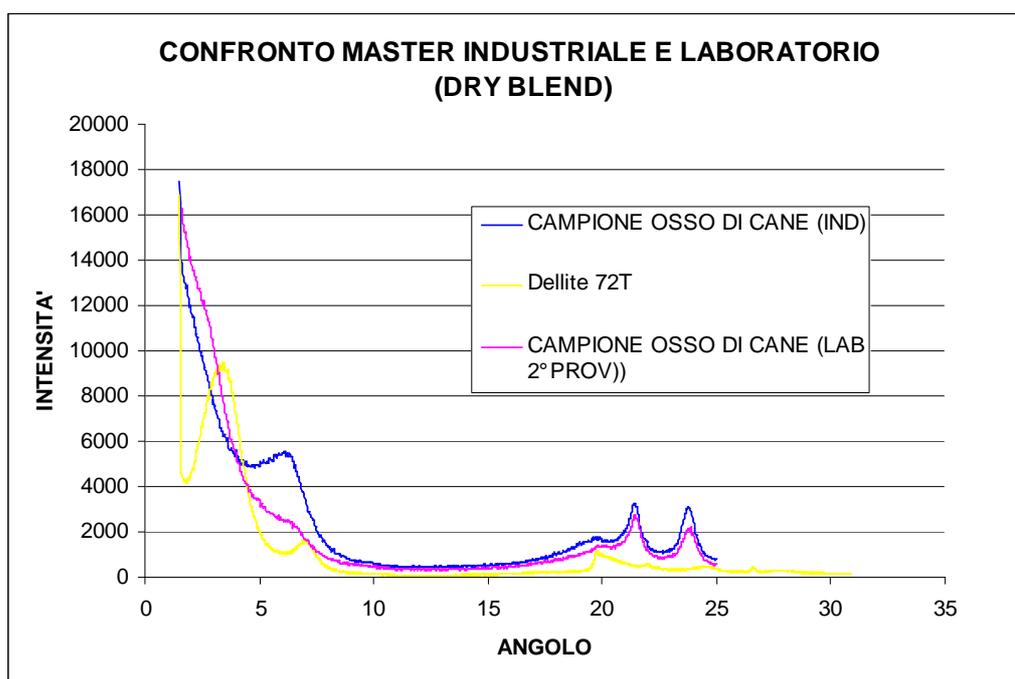


Fig 10.5: Confronto diffrattogrammi MASTER INDUSTRIALE e da LAB (caso DRY BLEND)

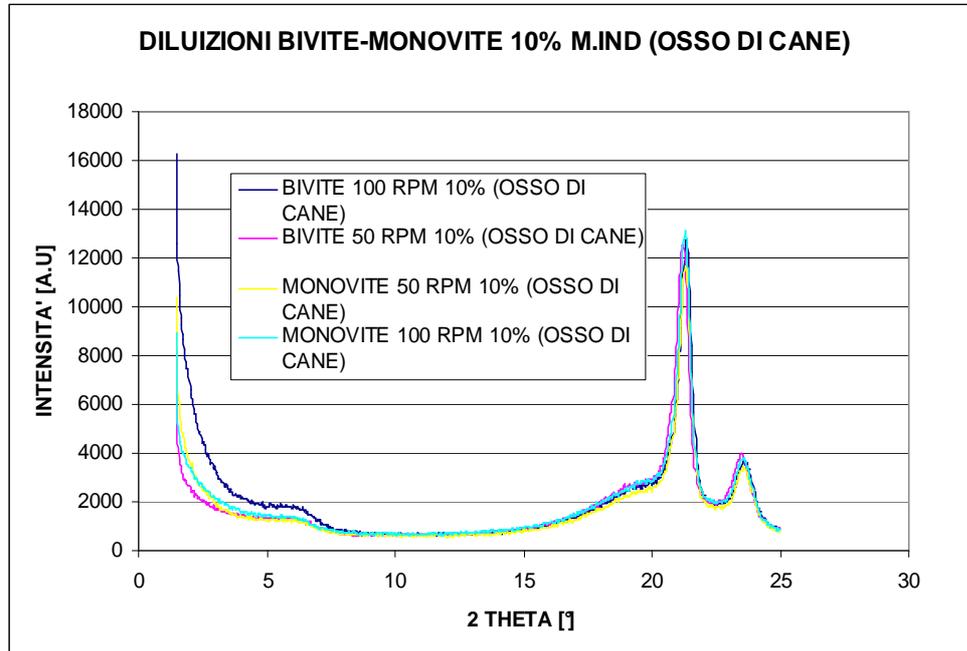


Fig 10.6: Confronto diffrattogrammi DILUIZIONI MONOVITE-BIVITE da MASTER INDUSTRIALE

Per quanto riguarda le diluizioni non ci sono differenze sostanziali tra i campioni prodotti con estrusore MONOVITE e BIVITE. Inoltre non c'è nemmeno una differenza di conformazione del grafico di miscele prodotte con velocità di giro vite differenti.

Gli andamenti dei grafici relativi alle diluizioni da MONOVITE a 50 RPM derivati da master industriale e da laboratorio presentano piccole differenze a bassi angoli di rifrazione, ma per entrambe i casi si può sostenere che al loro interno non siano più presenti in grande quantità le strutture cristalline di cui l'argilla è costituita. L'ulteriore analisi dei diffrattogrammi relativi a diluizioni viene svolta essenzialmente per valutare quanto una ulteriore lavorazione della carica possa influenzarne la dispersione nella miscela polimerica.

In questo caso infatti meno raggi vengono a contatto con la struttura cristallina che compone l'argilla e pur sembrando dai raggi X la struttura lamellare completamente esfoliata in realtà nella miscela si ha sempre un certo numero di agglomerati strutturati in grado di dare diffrazione.

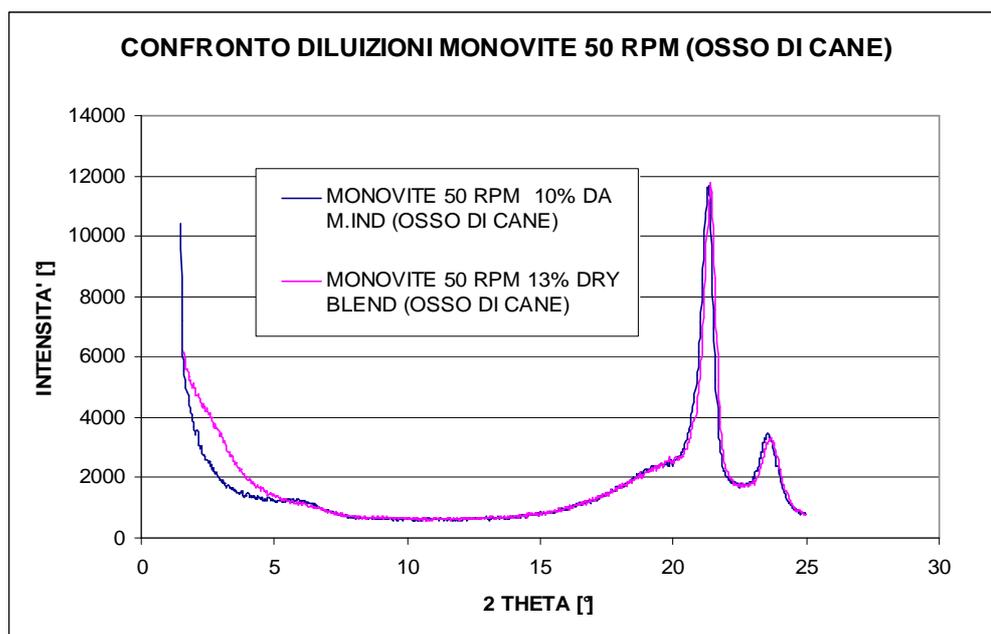


Fig 10.7: Confronto diffrattogrammi dil. MONOVITE 50 RPM da MASTER INDUSTRIALE E LAB DRY-BLEND

10.4: ANALISI RAGGI X DILUIZIONI E MASTER LABORATORIO DA DOSAGGIO LATERALE

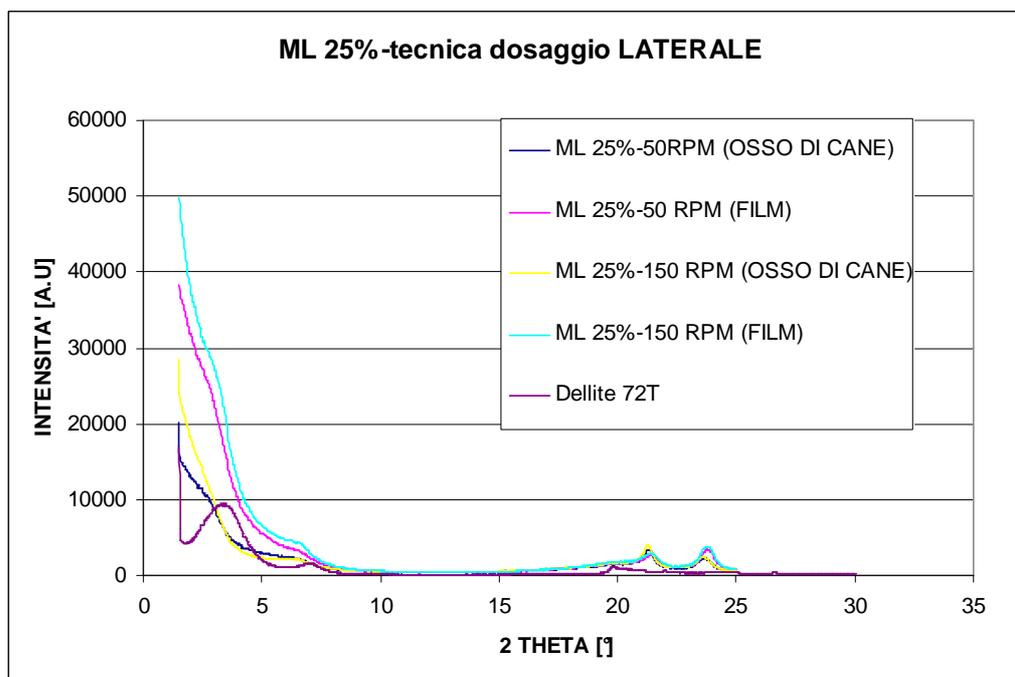


Fig 10.8: Confronto diffrattogrammi MASTER LAB dosaggio LATERALE 25%.

Inizialmente si sono valutati i quattro casi relativi ai due master aventi il 25% di carica e prodotti con giro vite dell'estrusore BIVITE a 50 e a 150 RPM.

Lavorando a parità di dosaggio in alimentazione (carica + polimero) se si va a modificare la velocità della vite si modifica il grado di riempimento della stessa, il quale va a influenzare la miscelazione a livello degli elementi di stazionamento. Si ha perciò la prevalenza della miscelazione radiale su quella assiale preponderante a vite piena.

Come per i campioni di master industriale anche in questi è osservata una differenza dell'intensità del grafico a piccoli angoli tra i due casi in cui sono stati analizzati i campioni a film e i due casi relativi a frazioni laterali dei campioni a osso di cane. Sembra inoltre ci sia una buona dispersione della carica poiché i picchi dell'argilla sono traslati verso sinistra. La leggera differenza fra la curva blu e gialla non è riprodotta dalle curve viola e azzurra (più accurate in quanto maggiore è il campione statistico misurato) ad indicazione che si tratta probabilmente di un'aberrazione sperimentale dovuta alla preparazione del campione.

Stessa struttura si è utilizzata per i master al 50% di carica: due campioni a film contrapposti a due a osso di cane e due campioni a 50 RPM confrontati con due a 150 RPM.

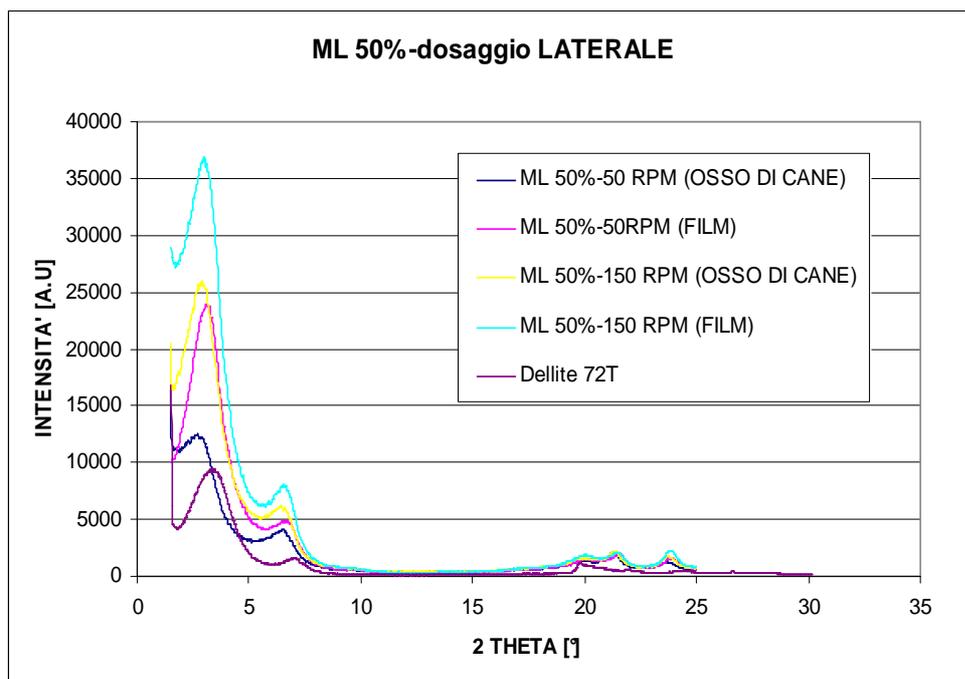


Fig 10.9: Confronto diffrattogrammi MASTER LAB dosaggio LATERALE 50%.

In tutti e quattro i casi è evidente che la carica non è stata miscelata in modo ottimale in quanto sono presenti le curve relative ai piani cristallografici che strutturano la DELLITE 72T.

Con il calcolo delle distanze tra piani cristallini attraverso la legge di Bragg, si osserva che l'intercalazione è maggiore nel caso in cui si operi a 150 RPM: si rileva infatti un maggior spessore delle gallerie a velocità operativa superiore (15,42 vs 14,54). Questo avviene poiché lavorando a vite scarica si ha una maggiore efficienza di miscelazione radiale.

	DELLITE 72 T	ML 50%-50 RPM (FILM)	ML 50%-150 RPM (FILM)
λ incidente [Å]	1,5418	1,5418	1,5418
θ_1 [rad]	0,06	0,056	0,054
θ_2 [rad]	0,12	0,119	0,117
d_1 [Å]	12,8	13,7	14,2
d_2 [Å]	6,42	6,47	6,58

Tab 10.1: raggio incidente, angoli di diffrazione e calcolo dell'allargamento delle gallerie nel caso di master al 50% (50 e 150 RPM)

Se si va a confrontare i grafici dei master al 25% e di quelli al 50% la differenza è netta, in quanto per i master al 25% le curve derivante dalla rifrazione del raggio incidente con i piani cristallini degli agglomerati di carica scompaiono.

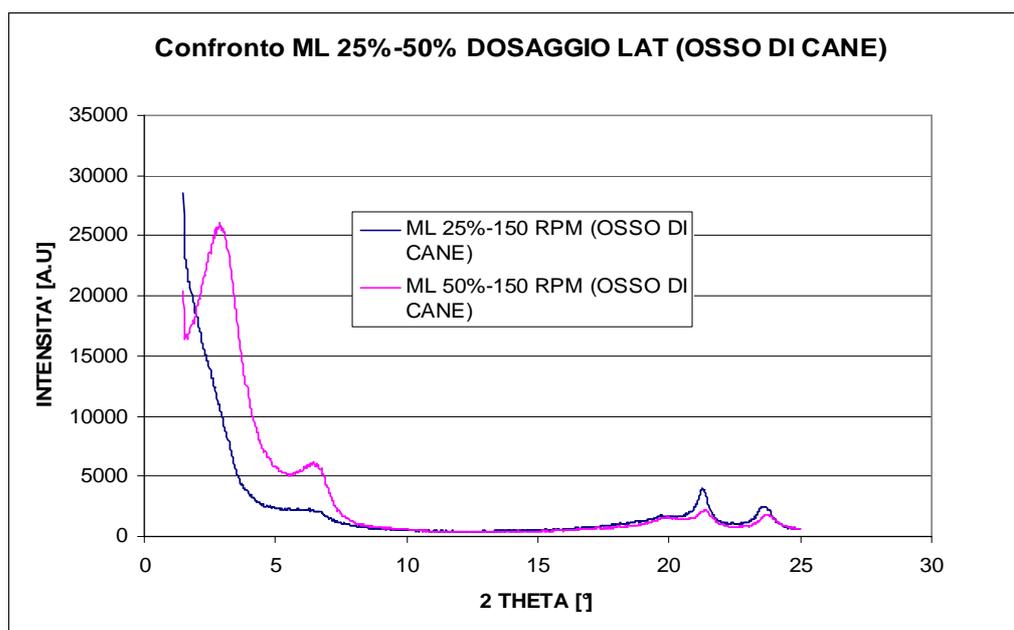


Fig 10.10: Confronto diffratogrammi MASTER LAB dosaggio LATERALE 25% e 50% a parità di condizioni di ottenimento

La comparazione del migliore tra i master laterali prodotti con il master derivato da DRY BLEND a parità di formulazione (25% in peso di argilla organo modificata su base polietilene maleicato) evidenzia che il livello di dispersione della carica nei due casi è il medesimo e che tra una tecnica e l'altra non sembra esserci gran differenza circa la struttura della miscela.

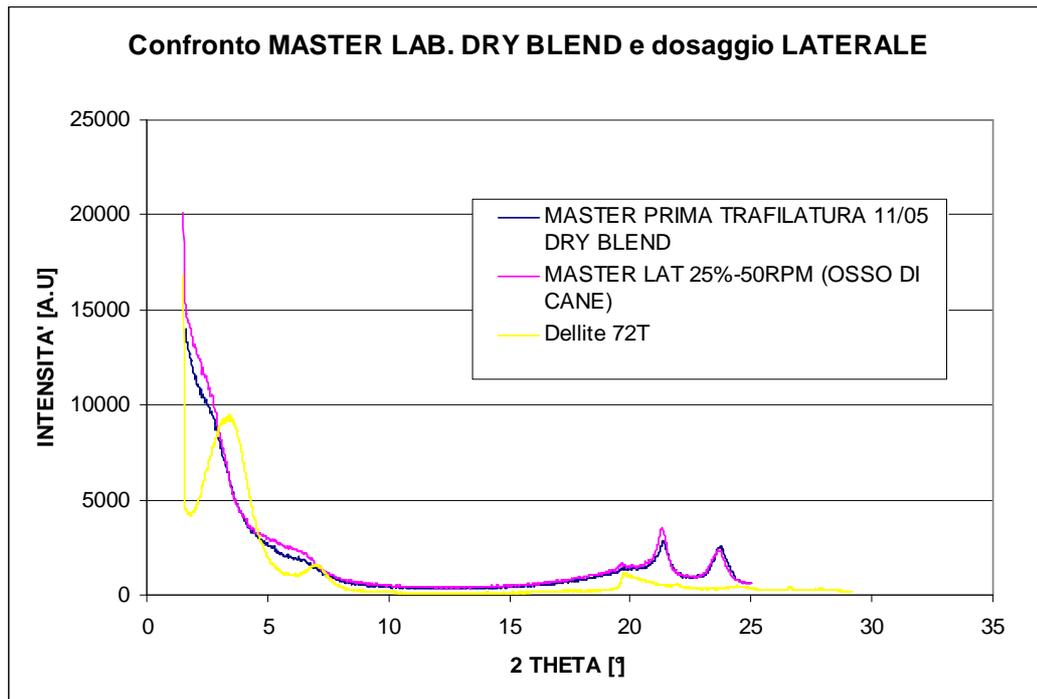


Fig 10.11: Confronto diffrattogrammi MASTER LAB DRY BLEND e MASTER dosaggio LATERALE a parità di contenuto in argilla (25% in peso)

Al fine di valutare l'influenza della morfologia superficiale del campione sul risultato dell'analisi, onde comprendere l'eventuale interferenza di aberrazioni sperimentali, si è confrontato anche lo spettro di diffrazione tra la parte liscia e ruvida del film relativo al master al 25%-50 RPM LATERALE. I grafici sono sovrapposti per cui si stabilisce che qualunque sia il lato del film esaminato i raggi sono rifratti in egual maniera. Con la doppia analisi si valuta inoltre l'errore sull'analisi di diffrazione e si verifica se più test determinano il medesimo risultato.

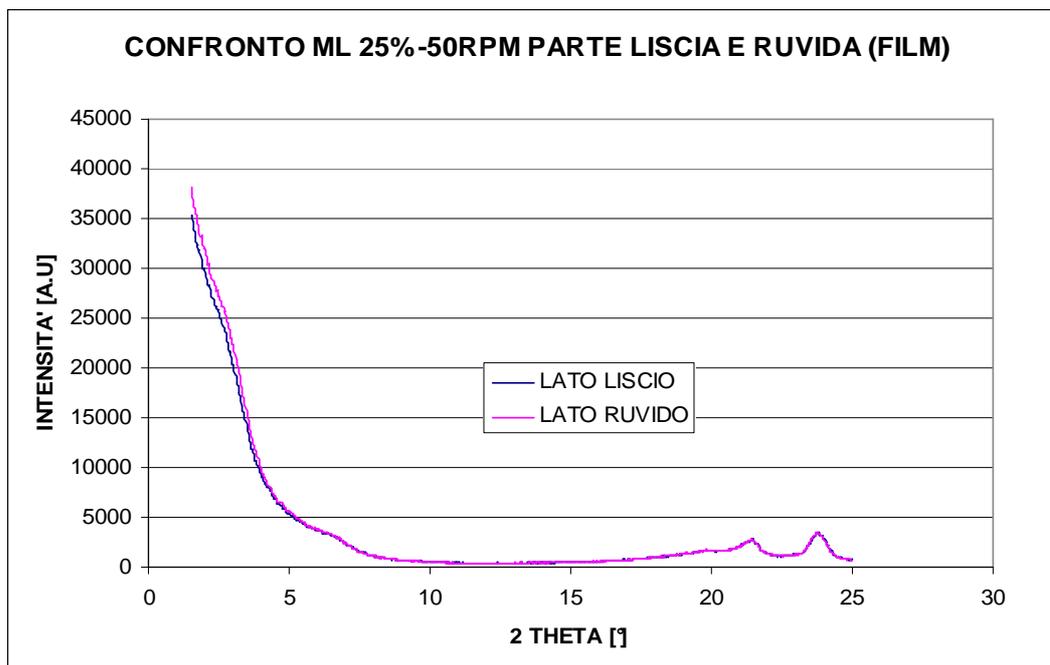


Fig 10.12: Confronto diffratogrammi MASTER LAB dosaggio LATERALE parte LISCIA E RUVIDA

In conclusione dagli esami con i raggi X si definisce lo stesso quadro che risulta dallo studio delle proprietà meccaniche: il master in cui sembra si abbia una idonea dispersione della carica è quello prodotto con tecnica DRY BLEND. Le diluizioni prodotte con master industriale e laboratorio (DRY BLEND) sembrano aver una buona miscelazione della carica con la base polimerica.

Inoltre è da sottolineare come si ottenga una buona dispersione della carica anche nel caso si utilizzi l'estrusore MONOVITE, seppur inferiore all'esfoliazione risultante dai casi di diluizione con BIVITE esaminati. Questa caratteristica si osserva nitidamente in figura 6 in cui gli andamenti dei diffratogrammi derivati dall'analisi di diluizioni da BIVITE e da MONOVITE sono leggermente traslati l'uno dall'altro.

Per avere un'ulteriore conferma delle osservazioni svolte fino ad ora si è utilizzato il SEM per valutare anche visivamente il grado di esfoliazione della carica in vari campioni analizzati precedentemente attraverso la diffrazione dei raggi X.

10.5: ANALISI DEI MASTER E DELLE DILUIZIONI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO SEM.

Il primo campione valutato al SEM è relativo al master DRY BLEND (prima prova) in cui le dimensioni assunte dagli agglomerati di carica sono tipiche dei sistemi nanocompositi (10000 nm circa).

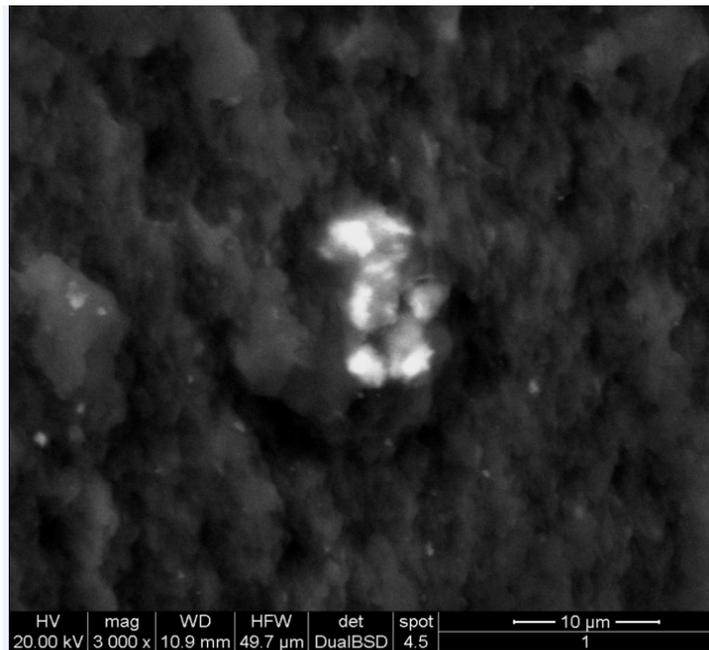


Fig 10.13: Agglomerato di carica e elementi nano strutturati isolati nel MASTER DRY BLEND 25% (prima prova)

La presenza di molti elementi di ordine del micron attorno all'agglomerato centrale fa comprendere come potrebbe essere rilevante il livello di strutture fortemente intercalate, in accordo con i risultati dell'analisi XRD che mostravano lo spostamento del picco relativo all'argilla e un suo appiattimento.

Queste valutazioni rafforzano il fatto che le proprietà meccaniche delle diluizioni derivate da questo tipo di master sono elevate rispetto alle corrispondenti proprietà di diluizioni prodotte con altre tecniche (LATERALE) o di diversa provenienza (INDUSTRIALE).

Se mediamente la misura degli agglomerati è sui 10 micron, in alcune parti della miscela essi raggiungono i 20 micron. Considerati i risultati già discussi relativamente alle caratteristiche morfologiche e meccaniche delle diluizioni (indipendentemente dalla metodologia utilizzata), questo livello di pre-miscelazione della carica si può ritenere soddisfacente nelle matrici a base polietilene.

A questo grado di dettaglio non si è comunque in grado di valutare se si è ottenuta l'esfoliazione dell'argilla o se si siano definite anche delle strutture di intercalazione tra la base polimerica e il master, si può solo osservare la dimensione delle strutture organiche presenti.

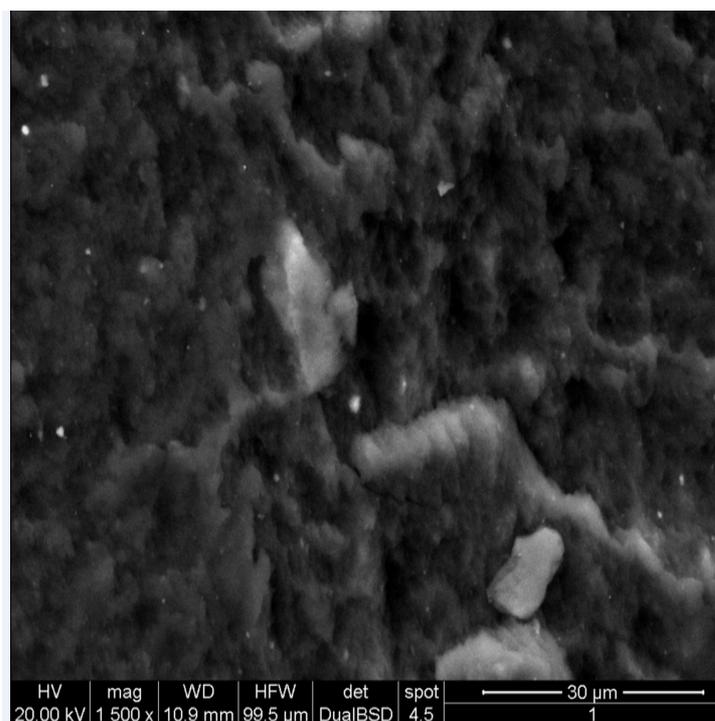


Fig 10.14: Agglomerati di carica e strutture nanometriche diffuse MASTER DRY BLEND 25%
(prima prova)

Si è inoltre esaminato se il tempo di permanenza all'interno dell'estrusore influisce sulla miscelazione della carica. Il confronto tra master da prima trafilatura (un solo passaggio) e master da seconda trafilatura (due passaggi nello strumento) mostra che più è elevata la durata del transito in estrusore maggiore è la dispersione dell'argilla dovuta a sforzi di taglio impressi in ciascuna delle due fasi.

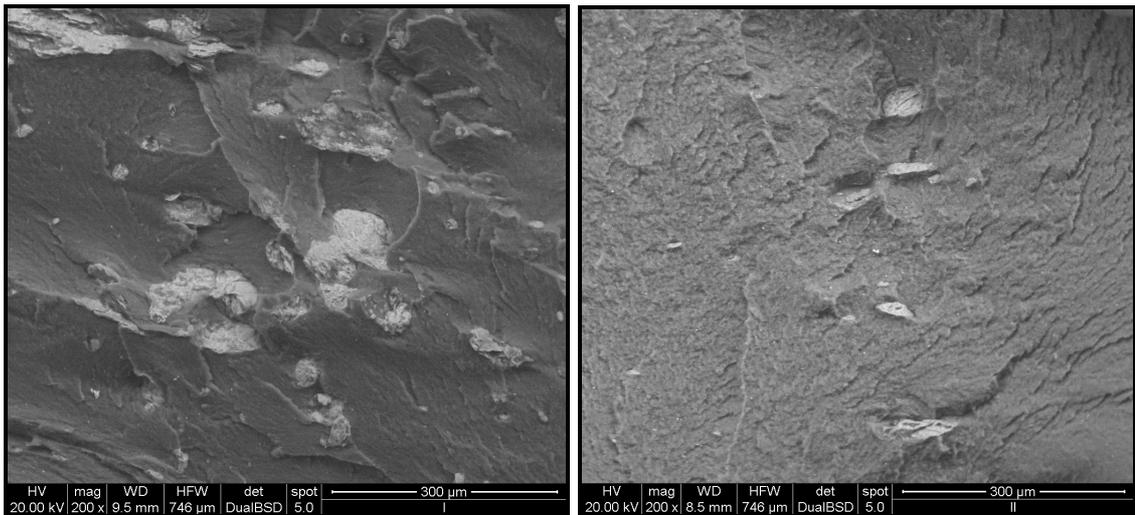


Fig 10.15-16: Agglomerati di carica MASTER DRY-BLEND 25%
(sx:prima trafilatura; dx: seconda trafilatura)-300 micron

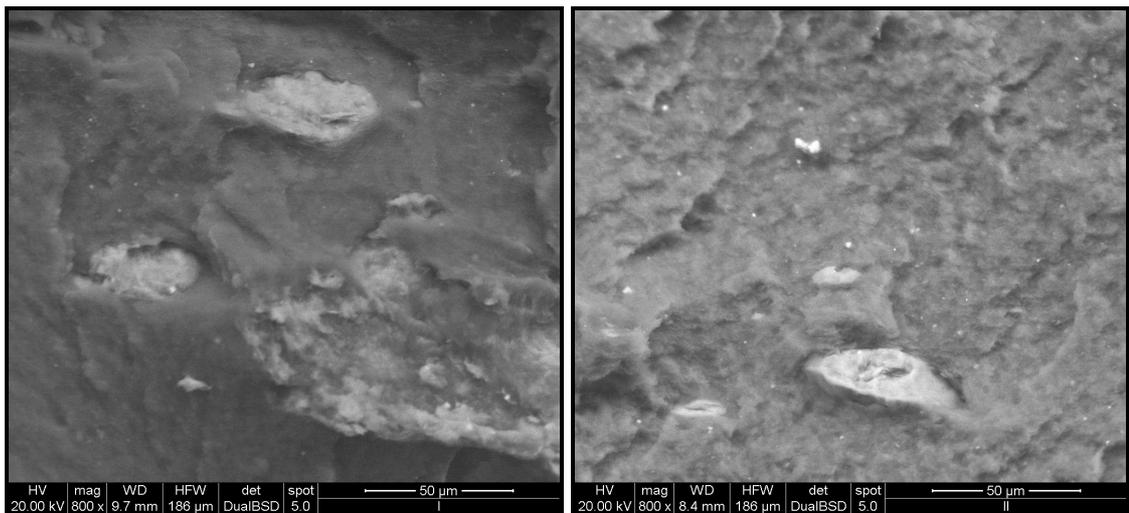
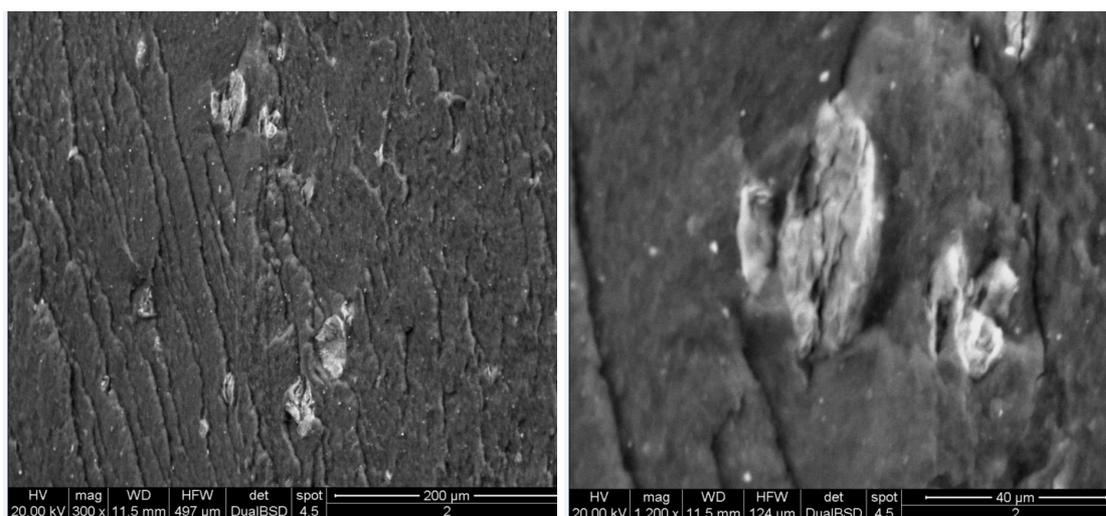


Fig 10.17-18: Agglomerati di carica MASTER DRY-BLEND 25%
(sx:prima trafilatura; dx: seconda trafilatura)-50 micron

Dai confronti a 300 e a 50 μm si osserva che nel caso del master da prima trafilatura la presenza di agglomerati di carica è maggiore oltre che essere di dimensioni più elevate. Una maggior dispersione della carica comporta, come ripetuto più volte, ad una miglioramento delle proprietà meccaniche delle diluizioni derivate dai master in questione.

Dalle foto del SEM relative al master industriale fornito, gli agglomerati denotano una maggior grandezza generalizzata che si traduce in un peggioramento delle proprietà meccaniche dovuta ad una dispersione che non sembra ottimale come per il master DRY BLEND prodotto in laboratorio.



*Fig 10.19-20: Agglomerati di carica MASTER INDUSTRIALE
(sx: media dimensione; dx: particolare a 40micron)*

Se per il master precedente la media misura di un agglomerato era pari a 10 micron in questo caso si arriva ad avere una misura di 20-30 micron, cioè leggermente sopra il limite di definizione delle strutture nanocompositi.

Sottoponendo i master derivati da dosaggio laterale al vaglio del SEM si ottengono foto in cui si hanno grandi agglomerati che causano un inferiore aumento del modulo di elasticità oltre che un peggioramento delle proprietà a rottura del materiale che diventa sensibilmente più fragile.

Nel caso ML 25%-150 RPM la grandezza dei componenti argillosi arriva ad essere anche pari a 100 micron:

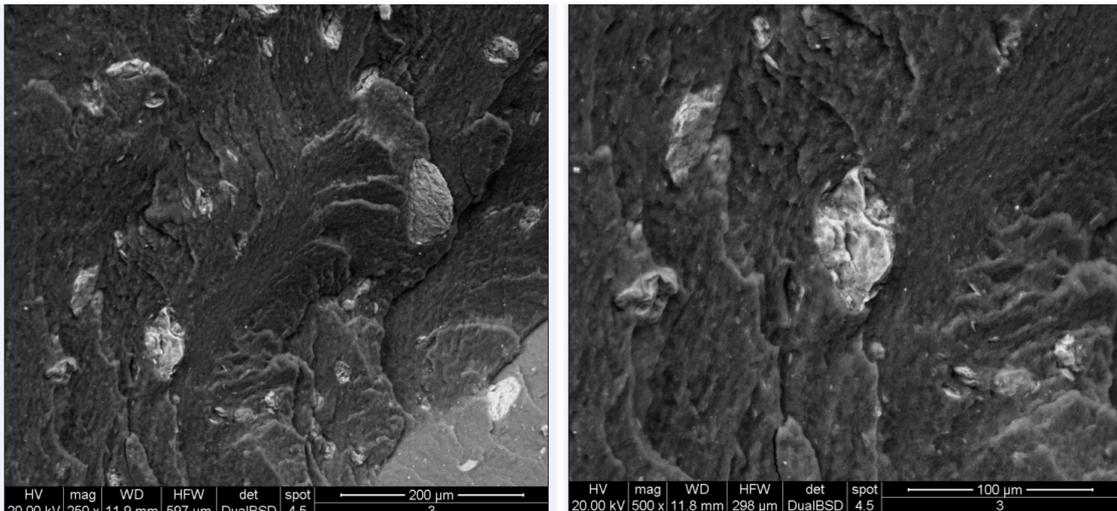


Fig 10.21-22: Agglomerati di carica MASTER da dosaggio LAT 25%-150 RPM
(sx:media dimensione; dx: particolare)

Rispetto ai due casi precedenti si ha una maggior presenza di agglomerati sia dal punto di vista qualitativo (grandezza accumuli di carica) che quantitativo, per la presenza di molteplici agglomerati..

Già con la valutazione dello diffrattogramma il master al 50%-50 RPM si presentava con una distribuzione non ottimale della carica: le foto del SEM confermano questo risultato.

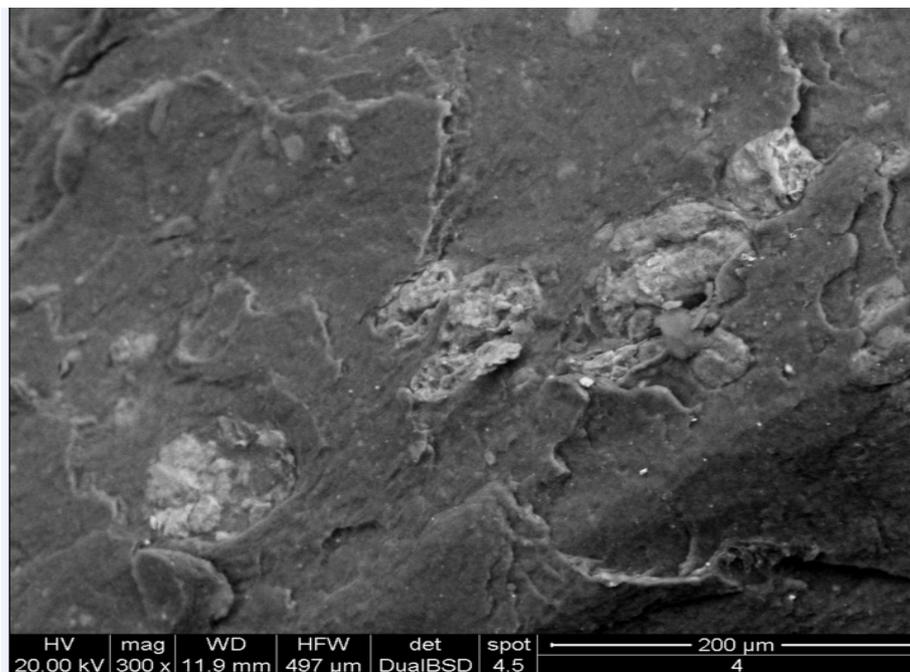


Fig 10.23: Agglomerati di carica MASTER da dosaggio LAT 50%-50 RPM

La carica non è dispersa in maniera adeguata e, accanto a strutture nanometriche, si arriva ad ottenere agglomerati di 100-150 micron, più difficilmente disperdibili durante le successive diluizioni.

In apparente contrapposizione con quanto finora emerso l'ultimo dei master 'LATERALI' di cui si è fatta l'analisi al SEM (fig.20) mostra accumuli di carica molto rilevanti. Le dimensioni raggiungono anche i 200 micron e la dispersione sembra essere minima.

Dall'analisi ai raggi X di questo caso si poteva supporre che ci fosse stata una buona miscelazione dell'argilla. Questo va in contrapposizione con quanto mostrato dalla foto a 200 micron.

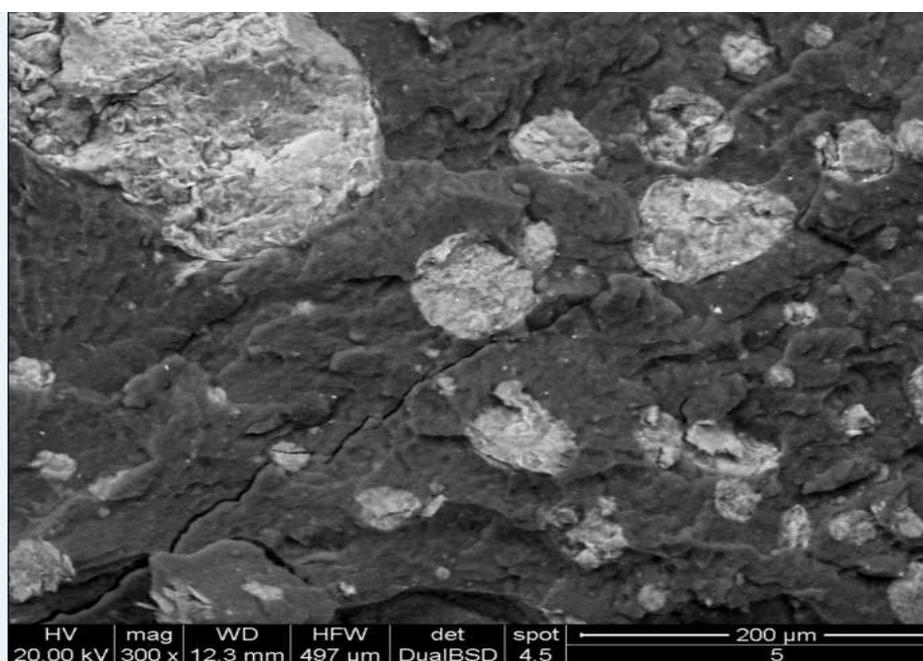


Fig 10.24: Agglomerati di carica MASTER da dosaggio LAT 25%-50 RPM

La densità delle strutture argillose è infatti molto elevata, e la sezione di campione presa in esame dal SEM dovrebbe essere una fotografia della miscela. Tuttavia si può supporre che in altre zone del master la dispersione sia stata migliore, altrimenti non sarebbe coerente il risultato ottenuto dallo studio mediante XRD, nel cui caso l'area sottoposta è nettamente più grande e quindi più omogenea.

Infine si è valutata la dispersione della carica nelle diluizioni da estrusore BIVITE a 100 RPM sia nel caso in cui il master usato fosse derivato dall'utilizzo della tecnica DRY BLEND, sia nel caso di derivazione da dosaggio LATERALE della carica.

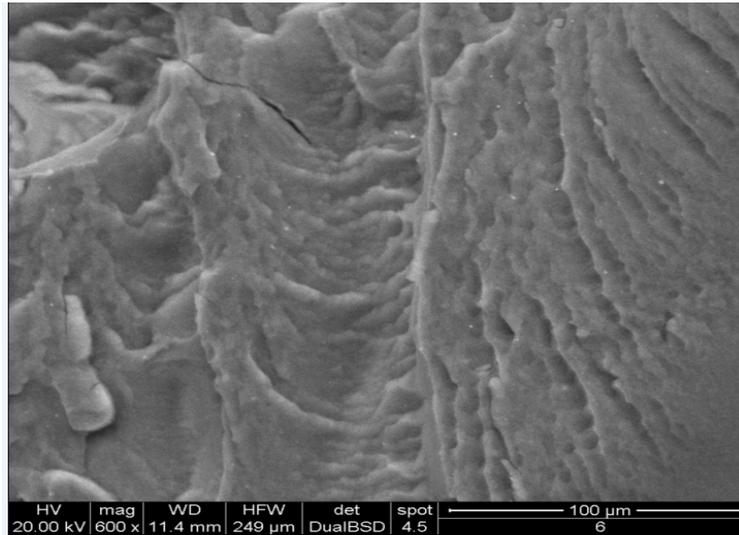


Fig 10.25: Diluizione BIVITE 100 RPM da MASTER lab.DRY BLEND

Nel primo caso un particolare a 10 micron ci permette di osservare una possibile struttura lamellare data dall'intercalazione tra l'argilla e la base polimerica. Questo rafforza i dati riferiti alle proprietà meccaniche in cui la diluizione BIVITE 100 RPM presenta le proprietà più elevate.

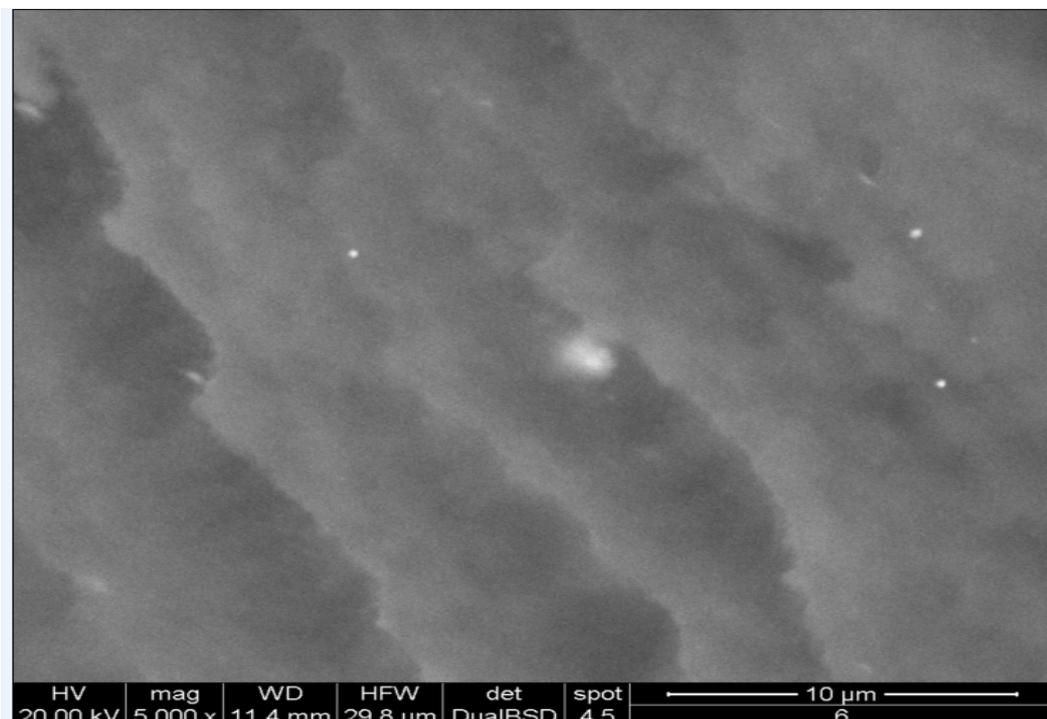


Fig 10.26: Particolare Diluizione BIVITE 100 RPM da MASTER lab.DRY BLEND

La diluizione BIVITE formulata con master da dosaggio LATERALE al 25%-50 RPM presenta anch'essa come il master di provenienza una maggior granulosità del sistema:

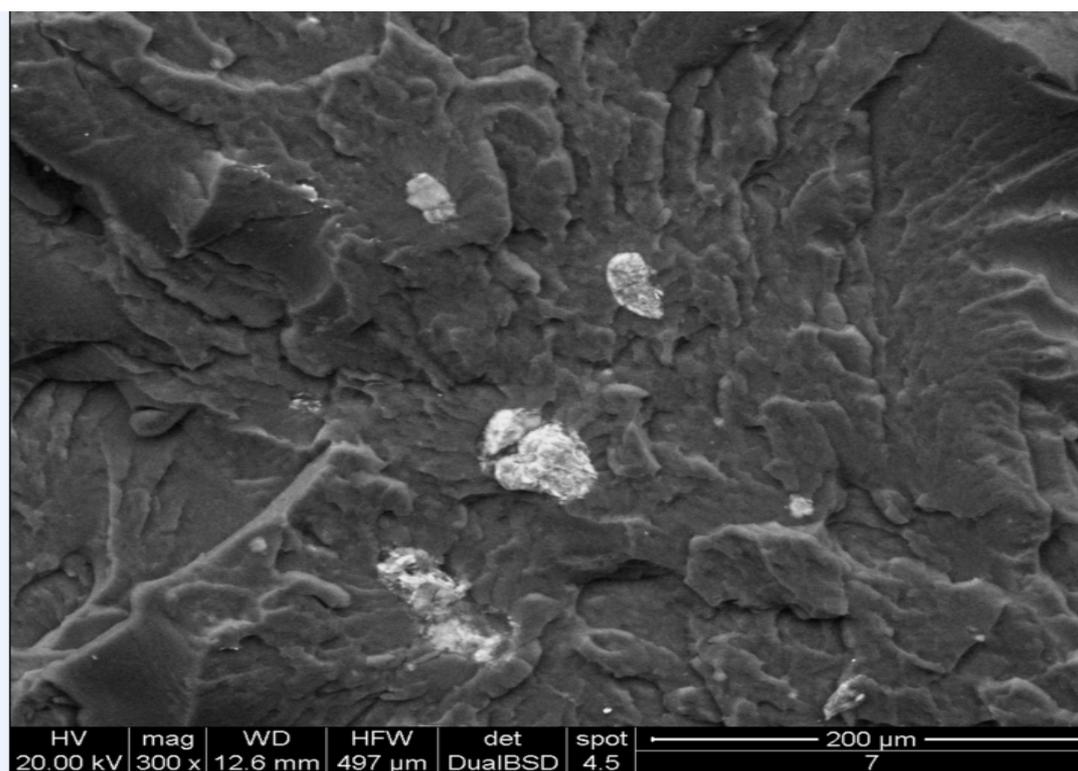


Fig 10.27: Diluizione BIVITE 100 RPM da MASTER LATERALE. 25%-50 RPM

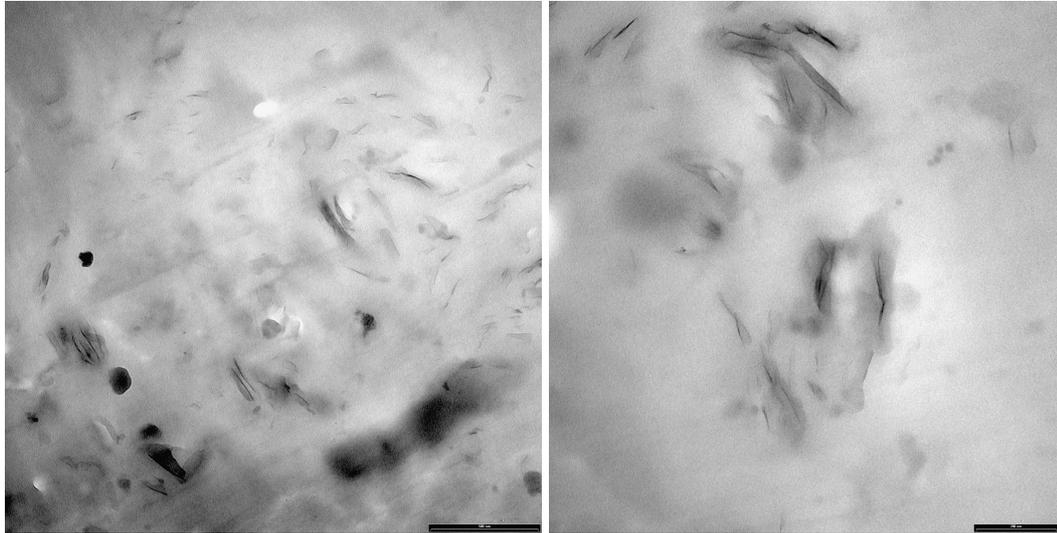
Essa si traduce in una decadenza delle proprietà meccaniche della diluizione (MODULO DI ELASTICITA' pari a 292 MPa e allungamento a rottura pari a 147%).

10.6: ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A TRASMISSIONE, TEM.

Attraverso il microscopio elettronico a trasmissione si sono esaminati i livelli di dispersione della componente argillosa nella diluizione risultata migliore dall'analisi delle proprietà meccaniche (diluizione da BIVITE-100 RPM con master prodotto con tecnica DRY-BLEND), e nel film prodotto in FARAPLAN contenente il 2,5% di carica. Per quest'ultimo prodotto si sono valutati sia un campione prelevato in direzione parallela a quella di trazione (MD) che ortogonale (TD).

Nel caso del provino formulato in laboratorio si nota a vari gradi di dettaglio come ci sia un buon livello di esfoliazione della DELLITE 72T oltre ad una buona intercalazione del polimero nella struttura tetraedrica dell'argilla. Se a 500nm sono visibili agglomerati di carica dispersi nella matrice polimerica usata (LDPE), già a 200nm si notano strutture

lamellari di minor dimensione caratterizzate da una buona interazione con il polimero. A 100nm invece sono ben definite le singole lamelle che indicano come la carica sia effettivamente dispersa all'interno della matrice polimerica.



*Fig 10.28-29: Diluizione BIVITE 100 RPM da MASTER DRY-BLEND lab
(sx:dettaglio a 500nm ; dx:dettaglio 200nm)*



*Fig 10.30-31: Diluizione BIVITE 100 RPM da MASTER DRY-BLEND lab
(sx:dettaglio a 100nm ; dx:dettaglio 100nm)*

Come riferito in precedenza, sono stati ricavati due campioni dal film al 2,5%. Il primo selezionato lungo la direzione di stiro della bolla (vedi cap. Filmatura a Bolla) e il secondo in direzione ortogonale.

Se nel caso MD (machine direction) è presente una grande quantità di agglomerati di carica ad elevato grado di dettaglio (500 nm), a livelli di ispezione inferiori si ha la presenza di singole lamelle derivate dall'esfoliazione della struttura dellitca. E' da notare che il numero di singole lamelle presenti nel film è minore rispetto a quello che caratterizza il provino derivato da diluizione del master DRY-BLEND prodotto in laboratorio.

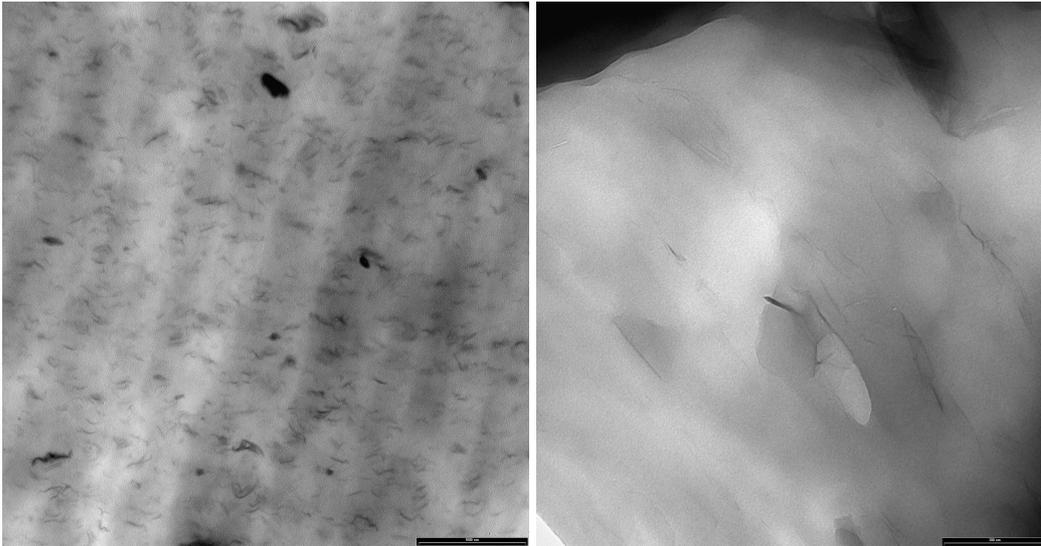


Fig 10.32-33: Film 2,5% da MASTER DRY-BLEND ind (sx:dettaglio a 1000nm ; dx:dettaglio 200nm)

Anche nel caso TD si riscontrano le stesse proprietà osservate nei due casi precedenti e dunque possono essere formulate le medesime considerazioni.

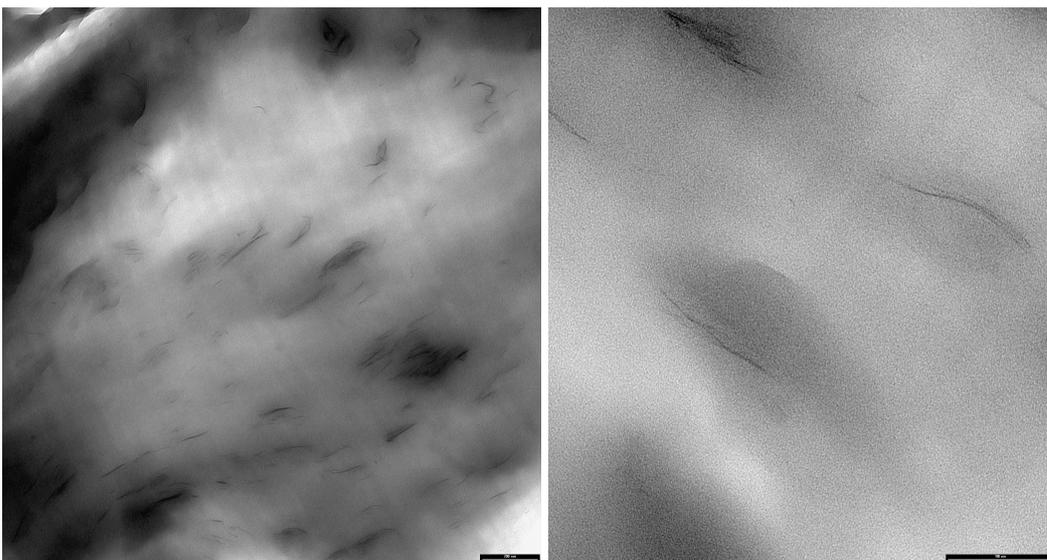


Fig 10.34-35: Film 2,5% da MASTER DRY-BLEND ind (sx:dettaglio a 200nm ; dx:dettaglio 100nm)

I risultati relativi alla morfologia del sistema orientano verso la scelta del master derivato da TECNICA DY BLEND in modo da ottenere diluizioni aventi non solo un buon modulo elastico, ma anche un buon allungamento a rottura. Questa conclusione è coerente con quanto è stato ottenuto dalle proprietà meccaniche delle varie diluizioni studiate. La complementarità e l'accordo tra le analisi svolte deve essere vista come un punto focale dello studio riguardo l'ottimizzazione della produzione del master.



CAPITOLO 11: Proprietà film polimerici puri e nanocaricati

Essendo la realizzazione di film nanocompositi l'obiettivo finale del nostro studio essa è stata condotta presso gli stabilimenti Faraplan S.p.A. mediante apparecchiatura industriale per filmatura in bolla (vedi capitolo Filatura in Bolla). Si sono quindi valutate le caratteristiche meccaniche, morfologiche e di permeabilità all'acqua di film caricati con percentuali differenti di DELLITE 72T e realizzati utilizzando come matrice la miscela risultata maggiormente interessante dai test condotti in laboratorio.

La matrice di base polimerica utilizzata per i film compositi è formata dall'80% di LDPE e dal 20% da mLLDPE, mentre il master introdotto successivamente è dato al 75% da Bynel 41E710, cioè polietilene aggraffato anidride maleica (compatibilizzante), e al 25% da nanocarica.

Le percentuali di master aggiunte sono le seguenti: 2%-4%-6%-8%-10%. Sono stati esaminati anche due spessori diversi pari a 150 e 260 micron nel caso del prodotto realizzato con master al 10%.

Composizione			
Campioni	LDPE	MASTER NANOCARICATO	M-LLDPE
1	78.4	2	19.6
2	76.8	4	19.2
3	75.2	6	18.8
4	73.6	8	18.4
5	72	10	18

Tab 11.1: composizione delle prove in linea svolte con il master nanocaricato

Caratterizzazione geometrica campioni			
	Spessore	Additivi	
1	0.12	-	NO
2	0.12	-	NO
3	0.12	-	NO
4	0.12	-	NO
5	0.12	0.3	NO
6	0.12	-	NO
7	0.12	-	NO

Tab 11.2: Caratterizzazione geometrica dei campioni

Inizialmente si è evidenziata la difficoltà di dispersione della carica, perciò è stata aumentata la temperatura operativa: questa modifica non ha portato gli effetti sperati.

Analizzando al microscopio elettronico i film caricati istantaneamente si nota la presenza di molte inclusioni di dimensioni sui 20-30 μm , oltre che molte inclusioni di ragguardevoli dimensioni (in media 100-200 μm) che possono raggiungere anche i 300 micron. Ciò come affermato precedentemente è sintomatico di una dispersione non efficiente. Questa caratteristica è stata anche riscontrata nelle diluizioni derivate da master prodotto in laboratorio con tecnica DRY-BLEND. Difficilmente però le inclusioni relative a queste miscele raggiungono dimensioni oltre i 100-200 μm come nel caso del film costituito in FARAPLAN.

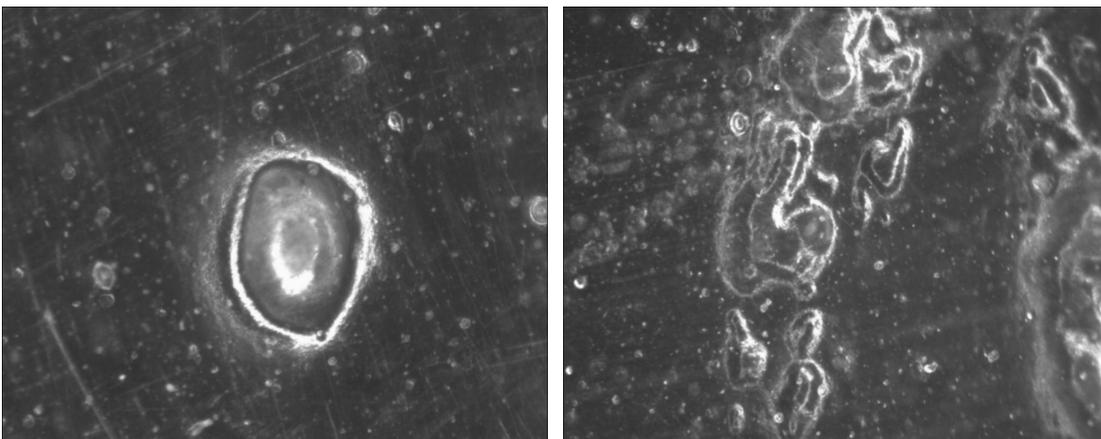


Fig 11.1-2: Immagini di difetti rilevati sulla foglia prodotta con il master nanocaricato

La non omogeneità dei dati relativi alle proprietà meccaniche è una caratteristica dei film caricati oltre che dei provini ad osso di cane delle diluizioni esaminate nel capitolo sullo studio delle proprietà meccaniche. In questo caso l'aumento di sollecitazione a rottura più elevato è dato dai film con percentuali di carica all'8% e al 10 % a parità di spessore (150 micron).

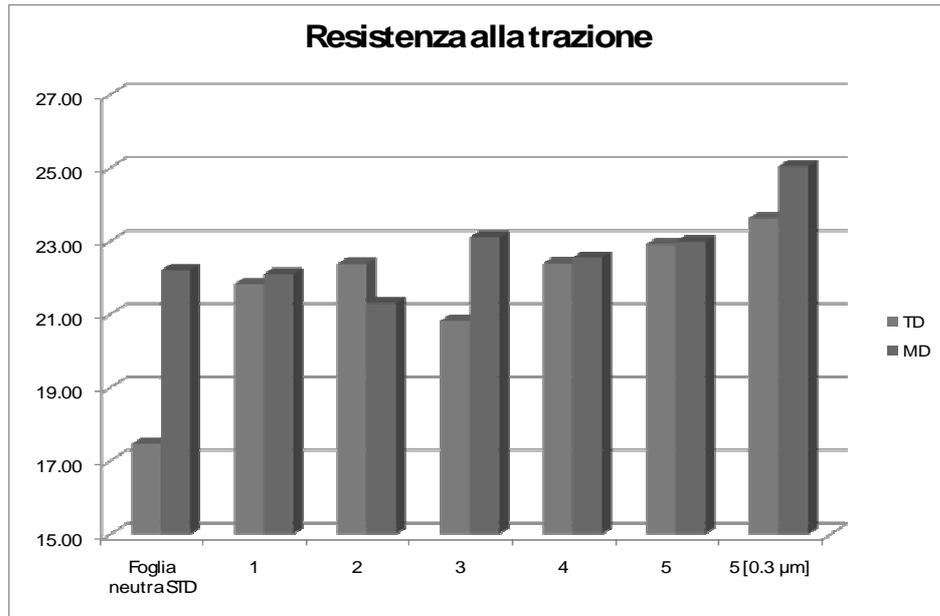


Fig 11.3: Resistenza alla trazione (MPa) per le prove con il master nano caricato

Per ogni campione sono state riportate le variazioni di allungamento per le due direzioni di stiro del film, MD: parallela alla direzione di trazione ; TD: ortogonale alla direzione di trazione.

In assoluto i campioni che presentano sollecitazioni a rottura più rilevanti sono i film caricati al 10% con spessore di 0,3 mm. Sembra che più grande sia lo spessore del film maggiore sia la tolleranza alle imperfezioni presenti al suo interno.

I dati di resistenza a trazione sono riassunti nella tabella 3 in cui il campione denominato FOGLIA NEUTRA STD è relativo al caso LDPE-mLLDPE (80-20).

Qui di seguito viene inoltre riportata la geometria delle “lingue” di film utilizzati per le prove a trazione svolte a 500 mm/min.

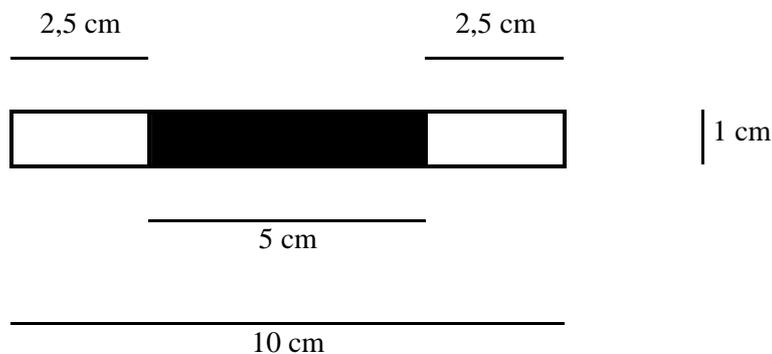


Fig 11.4: Geometria prova resistenza alla trazione

Campione	Campioni prelevati in MD		Campioni prelevati in TD	
	Sforzo [Mpa]	Delta %resistenza	Sforzo [Mpa]	Delta %resistenza
Foglianeutra STD	22.2	STD	17.5	STD
1.0	22.1	-0.5%	21.8	24.9%
2.0	21.3	-4.0%	22.4	28.1%
3.0	23.1	4.1%	20.8	19.2%
4.0	22.6	1.5%	22.4	28.2%
5.0	23.0	3.5%	22.9	31.2%
5[0,3]	25.0	67.3%	23.6	27.3%

Tab 11.3: Valori di resistenza alla trazione per i campioni con master nanocaricato

Se lungo la direzione di stiro ortogonale al traino si ha una variazione percentuale della resistenza notevole, parallelamente alla stessa la sollecitazione rimane pressoché invariata rispetto al caso di film non caricato.

E' da considerare che generalmente (tranne il caso del campione 2) la resistenza a trazione parallela è maggiore di quella trasversale.

L'allungamento a rottura dei campioni caricati mostra una notevole dispersione tra film con percentuale diversa di argilla oltre che una grande differenza in termini assoluti di allungamento percentuale tra allungamento in direzione di stiro e ortogonale ad essa. Solo nel caso in cui lo spessore è a 300 µm il valore di allungamento longitudinale è soddisfacente e molto più vicino a quello trasversale del campione corrispondente (film di spessore 0,3 mm con 72% LDPE e 18% mLLDPE).

Campione	Campioni prelevati in MD		Campioni prelevati in TD	
	Allungamento [mm]	Delta %allungamento a rottura	Allungamento [mm]	Delta %allungamento a rottura
Foglianeutra STD	269.6	STD	411.6	STD
1.0	233.1	-13.6%	388.4	-5.6%
2.0	223.4	-17.2%	398.5	-3.2%
3.0	248.1	-8.0%	393.9	-4.3%
4.0	229.3	-15.0%	420.0	2.0%
5.0	234.9	-12.9%	420.5	2.2%
5[0,3]	451.2	67.3%	523.9	27.3%

Tab 11.4: valori di allungamento a rottura per i campioni con master nanocaricato

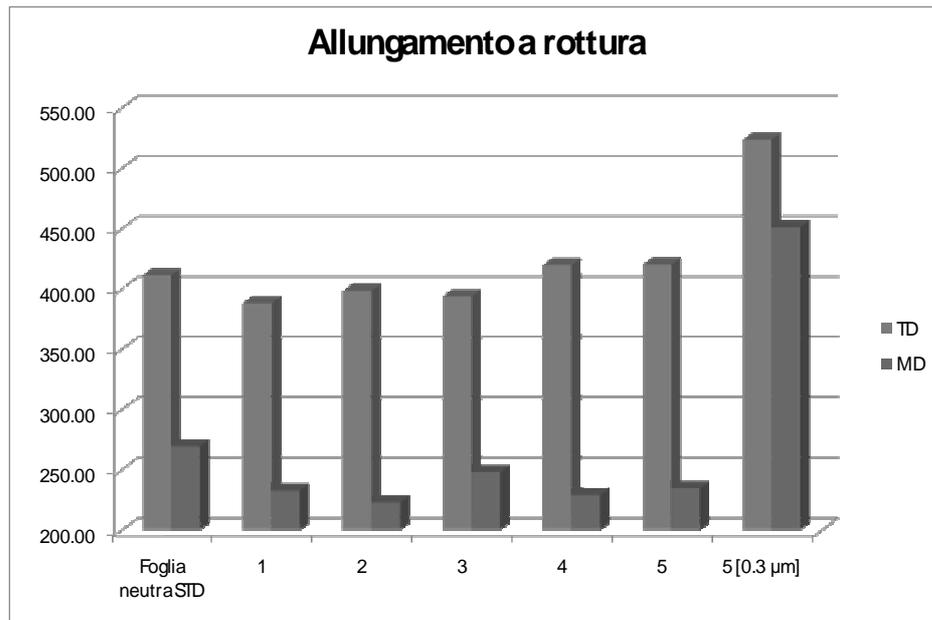


Fig 11.5: Allungamento a rottura (mm) relativo al test di trazione per i campioni prodotti dalle prove con la nanocarica

La resistenza alla lacerazione dei film dipende dalla quantità di carica immessa all'interno della miscela. Al crescere della percentuale di DELLITE 72T aumenta la sollecitazione necessaria per lacerare il film.

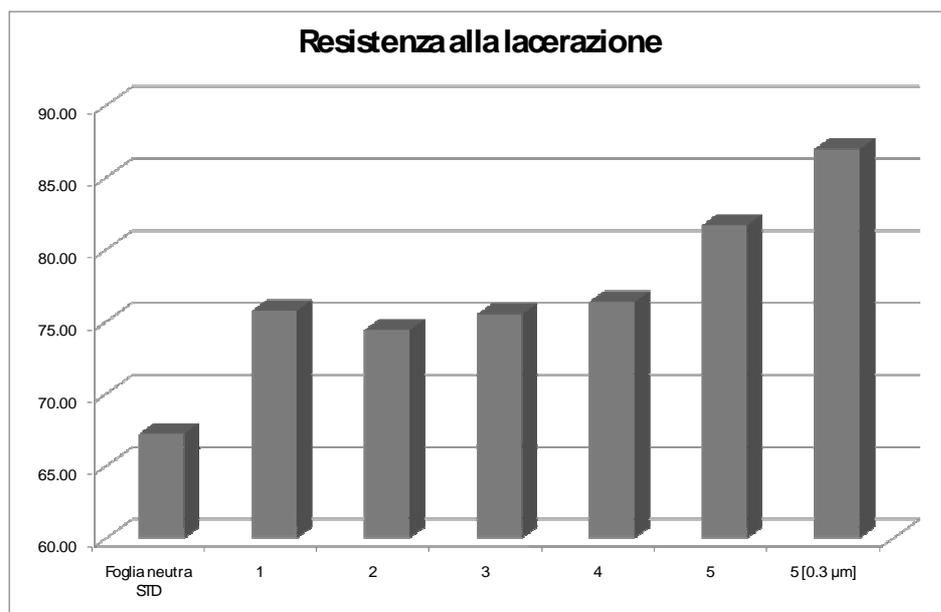


Fig 11.6: Resistenza alla lacerazione (MPa) per i campioni prodotti con il master nanocaricato

La prova è stata effettuata utilizzando dei provini a pantalone e con velocità di spostamento delle ganasce, necessarie a fissare le “gambe del pantalone”, pari a 100 mm/min. Ogni prova eseguita è convalidata se la frattura prosegue lunga la mezzeria fino al lato opposto senza subire variazione di direzione.

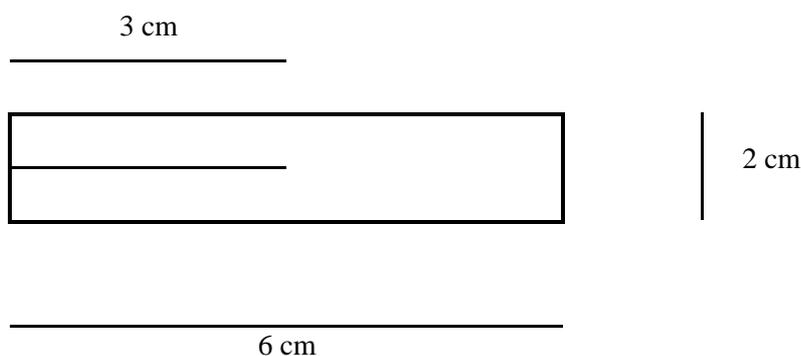


Fig 11.7: Geometria prova resistenza alla lacerazione

Campioni prelevati in TD		
Campione	Resistenza Lacer	Delta % resistenza
Foglia neutra STD	67.2	STD
1	75.8	12.7%
2	74.4	10.7%
3	75.5	12.3%
4	76.4	13.6%
5	81.7	21.5%
5[0,3]	87.0	29.3%

Tab 11.5: Valori di resistenza alla lacerazione per i campioni con master nanocaricato

Infine si sono studiati dal punto di vista morfologico i film a varie concentrazioni di carica. Dall’osservazione al microscopio ottico, in particolare, la dispersione della carica non è ottimale e in alcuni casi gli agglomerati hanno una lunghezza pari a 100 micron (4% di carica miscelata).

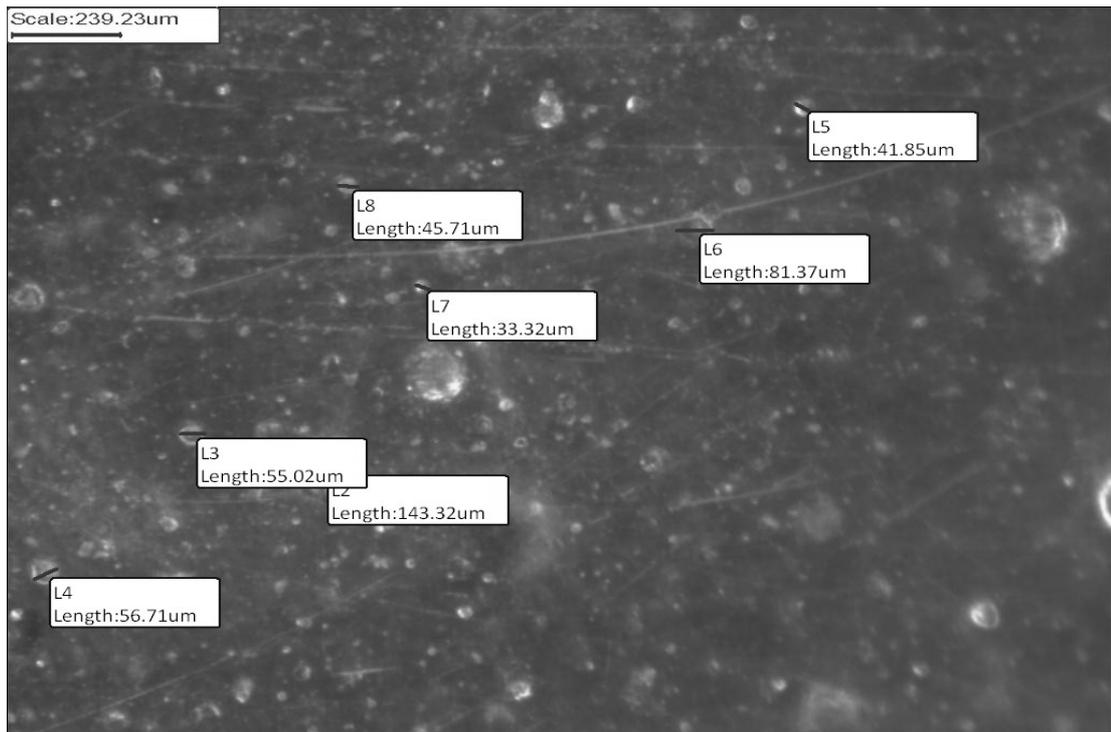


Fig 11.7: FILM FARAPLAN caricato al 4%.

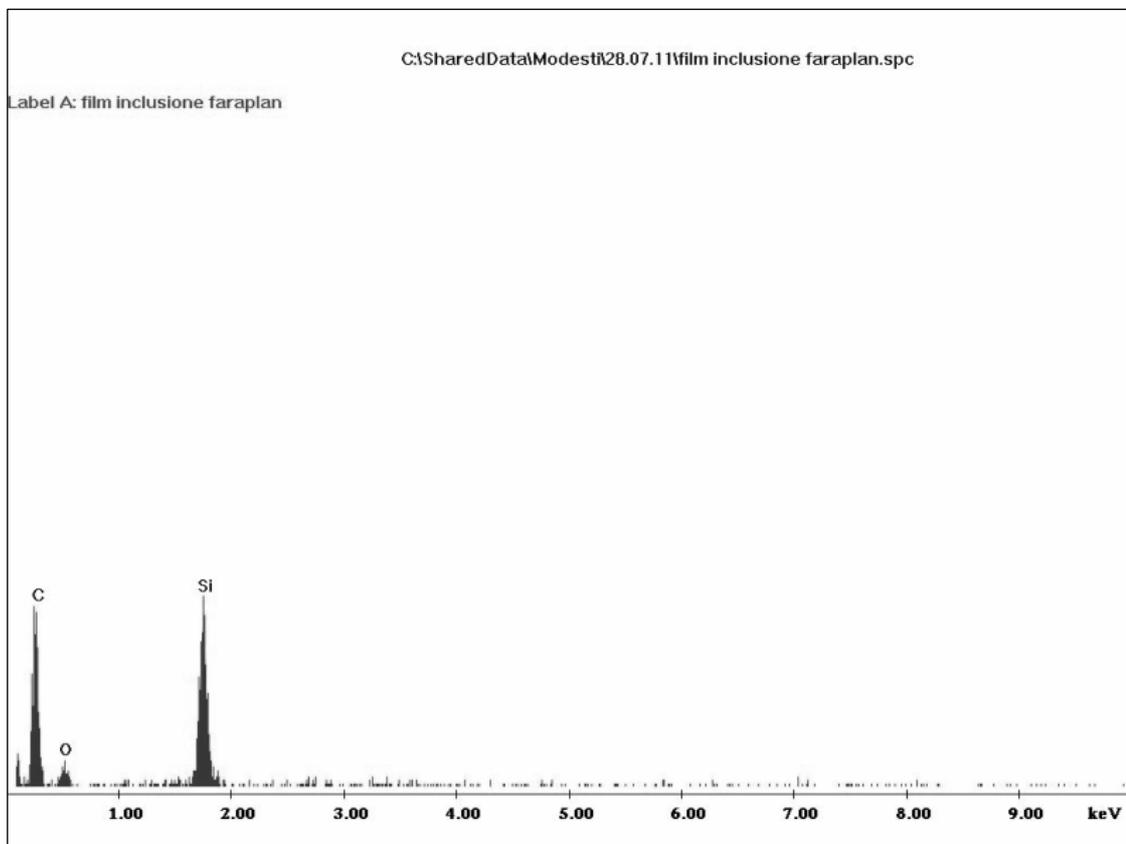


Fig 11.8: Composizione strutture argillose FILM FARAPLAN – analisi SEM/EDAX

La microanalisi SEM/EDAX sulle strutture argillose conferma che i principali elementi che compongono la struttura della DELLITE sono carbonio, silicio e ossigeno. Essa è infatti un silicato, cioè un'argilla dalla struttura tetraedrica in cui al centro della forma si ha l'atomo di silicio e ai vertici atomi di ossigeno.

CONCLUSIONI

L'obiettivo posto all'inizio di questa trattazione riguardava lo sviluppo di un metodo per il miglioramento delle caratteristiche meccaniche dei film di LDPE da applicare all'edilizia. Questo approfondimento si fonda sull'incremento delle proprietà meccaniche (rigidità, resistenza al taglio, ecc) e consente ad esempio la riduzione di spessore o il miglioramento delle caratteristiche a parità di spessore dei film. I miglioramenti sopraccitati sono determinati dallo studio di due diverse tematiche:

- a) l'utilizzo di blend polimerici
- b) l'utilizzo di additivi nano strutturati

L'intera analisi sviluppata può essere suddivisa in quattro aree differenti:

- 1) test esplorativi in laboratorio miscelando tre diversi tipi di PE per determinare la miscela polimerica ottimale.
- 2) test di laboratorio per l'ottenimento del master, variando la formulazione (con e senza PE maleicato), il contenuto in argilla (dal 25 al 50%) e i parametri di processo (tempi e intensità di miscelazione) in modo da ottenere un'adeguata dispersione della carica.
- 3) valutazione della dispersione in seguito a successiva diluizione del master utilizzando apparecchiature più o meno miscelanti (bivite e monovite) e attraverso caratterizzazione incrociata mediante analisi dirette (es. microscopia) ed indirette (es. meccaniche, DMA), in modo da avere un quadro completo delle relazioni struttura-proprietà
- 4) scale up industriale del master e del film che costituisce una dimostrazione della bontà del lavoro svolto e della sua applicabilità.

Le analisi meccaniche (modulo elastico e allungamento a rottura) e termiche (DSC e DMA) relative alle miscele polimeriche prodotte in estrusore bivite mostrano che una base composta all'80% da LDPE e da un 20% di mLLDPE, cioè polietilene metallocenico a bassa densità, conduce ad un prodotto in cui i due polimeri si miscelano formando un'unica preponderante fase cristallina che presenta un miglioramento delle proprietà meccaniche sopraccitate. Una base appropriata è necessaria per ottenere successivamente una diluizione nanocomposita con buone caratteristiche fisiche con l'aggiunta di un masterbatch avente un buon livello di esfoliazione dell'argilla e di intercalazione della miscela polimerica nella struttura tetraedrica in cui è composta la carica. Per quanto

riguarda i master prodotti con diverse tecniche di miscelazione (dry blend e da dosaggio laterale) si è conseguito il seguente risultato: la produzione di un composto al 25% di carica immessa presenta una dispersione dell'argilla migliore nel caso in cui si operi con estrusore bivate e alta velocità (100 RPM) e con dosatura dry-blend dei due componenti, cioè DELLITE 72T e Bynel 41E170 (polietilene graffato con anidride maleica). L'estrusore bivate infatti a differenza di quello monovite, oltre ad avere un disegno vite maggiormente indicato per la disgregazione e dispersione dell'additivo (effetto meccanico) determina un aumento di permanenza del fuso all'interno dello strumento con conseguente miglioramento della distribuzione oltre a una maggiore miscelazione radiale dovuta a elementi di stazionamento presenti nella conformazione delle due viti. L'alta velocità invece determina un aumento del grado di esfoliazione poiché vengono applicati maggiori sforzi di taglio. Il metodo dry blend a differenza del dosaggio laterale della carica permette di raggiungere un ottimale contatto tra le due componenti della diluizione. Con l'ingresso da dosatori differenti in estrusore invece la distribuzione non risulta ottimale poiché probabilmente è limitato il tempo di contatto fra i granuli di polimero graffato con l'additivo. Una più efficace miscelazione e dunque interazione tra componenti comporta infatti un miglioramento delle caratteristiche meccaniche oltre che un aumento della viscosità della diluizione.

Anche dalle analisi strutturali e morfologiche (Raggi X, SEM e TEM) si evince una migliore dispersione della carica nel caso sopra descritto (estrusore bivate con dosaggio dry blend), in quanto, ad esempio, si ha una traslazione più consistente del picco relativo alla DELLITE 72T nei grafici diffrattometrici corrispondenti rispetto a quelli di tutte le altre diluizioni formulate (estrusore monovite e dosaggio laterale di carica) oltre che una minore presenza di agglomerati di carica aventi anche una dimensione mediamente inferiore rispetto a quella delle altre miscele esaminate (analisi SEM, TEM).

Va inoltre evidenziato che il non utilizzo del bynel 41E170 avrebbe comportato una minore interazione tra la base polimerica polietilenica e la carica durante la formulazione del master. Questo si traduce in una minore dispersione e dunque in un peggioramento consistente delle proprietà meccaniche e di permeabilità della diluizione.

Per ultimare le considerazioni sviluppate finora sono fondamentali le analisi relative allo scale-up della produzione di master industriale. Dal punto di vista delle caratteristiche

meccaniche la diluizione che presenta le proprietà più interessanti è quella risultante dall'estrusione con il BIVITE a 100 RPM. Il modulo di rigidità e le proprietà a rottura presentate da questa diluizione sono le migliori a parità di carica immessa rispetto a quelle formulate con differente strumento (MONOVITE) e diversa velocità (50 RPM).

Il confronto con i parametri che caratterizzano la diluizione complementare prodotta con master DRY- BLEND da laboratorio fa intuire come la parte polimerica che costituisce il master industriale sia stata degradata a causa delle elevate temperature di processo. Dal punto di vista industriale infatti, grandi quantità di carica determinano un aumento consistente della viscosità che va contrastato con l'innalzamento della temperatura di processo.

L'analisi morfologica del master industriale e delle diluizioni ricavate in laboratorio da questo mostrano un aumento delle dimensioni medio degli agglomerati di carica. La minore dispersione della carica all'interno della miscela polimerica può essere una concausa della diminuzione delle proprietà delle diluizioni derivate da master industriale assieme alla degradazione della base polimerica sopraccitata. Ulteriori miglioramenti quindi dovranno essere apportati.

Infine sono illustrati i risultati delle prove meccaniche e morfologiche condotte sui film a base LDPE-mLLDPE. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche si nota che l'allungamento a rottura e la resistenza a trazione presentano un andamento non omogeneo all'aumentare della quantità di carica inserita all'interno della miscela polimerica mentre per quanto riguarda la resistenza a lacerazione si ha che l'aumento della proprietà è proporzionale con l'aumento della quantità di Dellite 72T immessa.

Le analisi morfologiche presentano invece degli agglomerati di dimensioni in alcuni casi rilevanti, segno evidente di una non completa distribuzione della carica utilizzata.

SVILUPPI FUTURI

La polverizzazione della base polimerica sembra essere la soluzione più accreditata per migliorare la dispersione della carica all'interno del polimero. Infatti diminuendo la dimensione del polietilene da granuli a polvere fina di diametro pochi micrometri si ha un aumento della superficie specifica di contatto tra i due composti e quindi successivamente una miglior miscelazione in estrusore. In questo modo si dovrebbe ottenere una migliore intercalazione del polimero nei piani cristallini della carica oltre che una maggiore

esfoliazione della struttura tetraedrica di cui è composta la DELLITE 72T in quanto si ha una maggiore interazione tra base polimerica e argilla. Il passo ulteriore sarà quindi ottimizzare il processo DRY-BLEND con la tecnica di polverizzazione del polietilene maleicato che costituisce la base polimerica del master prodotto in modo da ottenere una migliore miscelazione della carica utilizzata, con un miglioramento delle proprietà meccaniche e di permeabilità anche dal punto di vista industriale.

Inoltre vanno approfondite le caratteristiche di permeabilità al vapore dei film costituiti sia da polietilene puro, LDPE, che da miscele polimeriche, ma soprattutto dei film nanocompositi prodotti con condizioni ottimali di processo e formulative.

Infine si dovrà valutare l'effetto del processing utilizzando altri tipi di fillers in modo da apportare un miglioramento ulteriore delle proprietà meccaniche e di distribuzione della carica utilizzata.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fawcett E. W., Gibson R. O., Perrin M. W., Paton J. G., Williams E. G, "Ethylene Polymers", *Patent n.GB 471590*, (1937).
- [2] Willbourn A. H., "Polymethylene and the structureI of polyethylene: Study of short-chain branching", *J.Polym. Sci.*, **34**, 569-597 (1959).
- [3] Roedel M. J., "The molecular structure of polyethylene. 1. Chain branching in polyethylene during polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6110-6112 (1953).
- [4] Stadler F. J., Piel C., Kaminsky W., Münstedt H., "Rheological Characterization of Long-chain Branched Polyethylenes and Comparison with Classical Analytical Methods", *Macromol. Symp.*, **236**, 209 – 218 (2006).
- [5] Natta G., "From the stereospecific polymerization to the asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules", *Nobel lecture* (1963).
- [6] Ziegler K., "Consequences and development of an invention", *Nobel lecture* (1963).
- [7] Ziegler K., "Alumino-organic syntheses in the field of olefinic hydrocarbons", *Angew. Chem.*, **64**, 323 - 329 (1952).
- [8] Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H., "The Mühlheim low-pressure polyethylene process", *Angew. Chem.*, **67**,541-47 (1955).
- [9] Natta G., "Stereospecific catalysis of isotactic polymers", *Angew. Chem: Int. Ed.*, **68**, 393-403 (1956).
- [10] Natta G., Crespi G., "Properties of ethylene-propylene copolymers and of terpolymers containing unsaturation", *J. Polym. Sci.*, **61**,171, 83-95 (1962).
- [11] Natta G., Pino P., Mazzanti G., Giannini U., "A crystalline organometallic complex containing titanium and aluminum", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975-2976 (1957).
- [12] Ziegler K., Breil H., Holzkamp E., Martin H., "Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyethylenen", *Patent n. DE 973626*, (1953).
- [13] Bubeck R. A., "Structure-property relationships in metallocene polyethylenes", *Mat. Sci. and Eng.* **39**,1-28 (2002).
- [14] Stadler F. J., Kaschta J., Münstedt H., "Dynamic Mechanical Behavior of Polyethylenes and Ethene-a-olefin-copolymers: Part 1: a'-Relaxation", *Polymer*, **46**, 23, 10311-10320 (2005).
- [15] Tanem B. S., Stori A., "Phase separation in melt blends of single-site linear and branched polyethylene", *Polymer*, **42**, 5689-5694 (2001).

-
- [16] Adhikari R., Godehardt R., Lebek W., Frangov S., Michler G. H., Radusch H., Calleja F. J. B., “Morphology and micromechanical properties of ethylene/1-octene copolymers and their blends with high density polyethylene”, *Polym. Adv. Tech.*, **16**, 2-3, 156-166 (2005).
- [17] Reiter G., Strobl G. R., “Progress in Understanding of Polymer Crystallization”, Springer, Berlin (2007).
- [18] Scheda tecnica: Dellite 72T
- [19] Lee, Jung Hong, Rhee, *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*, Composites science and technology 65, 2005.
- [20] Joong-Hee Lee, D.Jung, Chang-Eui Hong, Kyong Y. Rhee, Suresh G. Advani, *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with PP-g-MA compatibilizer*, 2005, 1998, 2002.
- [21] Do Hoon Kim, Paula D. Fasulo, W.R. Rodgers, D.R. Paul, *Structure and properties of polypropylene-based nanocomposites: effect of PP-g-MA to organoclay ratio*, 2007, 5310-5313.
- [22] A.Brent Strong *Plastics materials and processing.*; Birmingham Univeristy. Pretrice-Hall 1996.
- [23] Norma Italiana “Determinazione della caratteristiche a trazione”. UNI-EN-ISO 527/2 Gennaio 1997.
- [24] Brent Strong *Plastics: materials and processing*, , Prentice-Hall Inc., 1996
- [25] Z.Tadmor, C.G. Gomos *Principles of polymer processing*, , J.Wiley Inc., 1979
- [26] L.Mascia, *Thermoplastics: material engineering* Elsevier Publication, 1989
- [27] Martin Zatloukal, Jirì Vlcek, *Modelling of blowing process by using variational principles*, Elsevier 2004.
- [28] A. Brent Strong, *Plastic: materials and processing*, Birmingham University, Pretrice-Hall 1996.
- [29] V. J. Ervin, j. J. Shepherd, *Numerical approximation of the Newtonian Film Blowing problem*, Elsevier 2005.
- [30] Paul Prudent Tas, *Film Blowing: from Polymer to Product*, Eindhoven University of Tecnology, 1994.
- [31] Ylmazer e Ozden, *Polystyrene-Organoclay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation, In Situ, and Masterbatch Methods*, Polymer Composites 2006.

- [32] Treece,Zhang,Moffitt,Oberhauser, Twin Screw Extrusion of Polypropylene-Clay Nanocomposites: Influence of Masterbatch Processing, Screw Rotation Mode and Sequence, *Polymer Engineering and Science*,2007.
- [33] Modesti,Besco,Lorenzetti, Effect of Processing Condition on the Morphology and Properties of Polymer Nanocomposites.
- [34] Shah and Paul, Nylon 6 Nanocomposites prepared by melt mixing masterbatch process, *Science Direct*, 2004.
- [35] Siqin Dalai, Chen Wenxiu, Radiation Effects on Poly(propylene) (PP)/Ethylene–Vinyl Acetate Copolymer (EVA) Blends, 2002
- [36] Besco,Lorenzetti,Roso,Modesti, PA66/PA12/clay based nanocomposites: structure and thermal properties, *Polymers Advanced Technology* 2009.
- [37] Rajesh,Soulestin,Lacrampe,Krawczak, Effect of injection molding parameters on nanofillers dispersion in masterbatch based PP-clay nanocomposites.
- [38] Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites, *Science Direct* 2006
- [39] Melega, Caratterizzazione fisico-meccanica di nanocompositi a base ldpe e biopolimeri preparati via melt-blending, 2007

RINGRAZIAMENTI

E' banale ma il primo grazie è per la mia famiglia, non tanto per avermi sostenuto nei momenti difficili o per aver pagato la retta universitaria, ma soprattutto per aver sopportato il mio carattere innumerevoli volte. Grazie per avermi insegnato a 'leggere tra le righe' anche se molte volte ho scelto testardamente la via che ritenevo fosse obiettivamente sbagliata da seguire.

Ringrazio il Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria e il Prof. Modesti per avermi dato l'occasione di 'toccare' con mano cos'è l'ingegneria dopo 5 anni di solo studio.

Difficile non menzionare il mio mentore Stefano Besco per avermi insegnato a produrre presentazioni in Power Point in modo da vendere qualsiasi cosa, oltre che tutti i componenti del gruppo di ricerca (Denis, Alessandra e Martina) e in particolare Romeo per le innumerevoli volte in cui ha fatto il farfallone con le ragazze (il calendario Max della Salvataggio è stato una bella iniezione di energia per tutti quanti nei momenti difficili).

Saluto con affetto i miei compagni di tesi Matteo, Mattia, Franco, Davide, Valentina, Michele, ma in particolare il mio 'fratello biondo' Davide Modolo che seppur preso dall'ansia di completare la sua tesi è stato un amico (anche se spero non sappia mai che io abbia scritto queste frasi).

Ringrazio, anche se non lo sapranno mai, tutte le persone che ho incontrato in questi innumerevoli anni di calcio praticato: ciò che ho compreso durante gli infiniti allenamenti e le innumerevoli partite giocate è stato usato per raggiungere i miei obiettivi scolastici e non.

Ai miei amici non so che dire, se non grazie di cuore per avermi accettato come amico con i miei innumerevoli difetti (di comunicazione e non): grazie a Monetti per rendere ogni cosa mai monotona, a Bisio per avermi insegnato a parlare metà inglese e metà italiano, a Giulia per i continui scontri verbali, a Fede per aver contribuito alla mia crescita mentale, a Lazza perché mi laureo prima io di lui, alla Vale perché sarà un giorno il mio avvocato, a Ivan per la sua fluente chioma che mette allegria (e per le innumerevoli volte in cui spunta sua morosa nei discorsi tra amici), a Giampo per essere così Indie, a Mambro per essere mai banale, a Scave per non avermi insegnato l'inglese e a mene per aver usufruito della sua taverna più volte.

Grazie anche ai molti compagni di università sia quelli con cui ho avuto scontri che quelli a cui mi sono legato. In particolare grazie a Katia perché mi ha fatto scoprire cos'è l'amore per un'altra persona e a Gian per essere semplicemente la persona che è. Grazie anche a Stefano perché è un piacere parlare con lui e anche stare in silenzio con lui. Spero di aver lasciato ad ognuno di loro parte di ciò che sono.

Un ringraziamento va anche a Roberta perché mi ha fatto capire che nella vita non tutto è bianco o nero, ma che ci sono anche le sfumature: spero di farmene una ragione prima o poi.

Avrei mille dettagli da dire per altre persone che ho conosciuto e che mi sono state vicine, ma non voglio essere prolisso.

Forza Lazio!