

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 509/99)

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI  
NANOCOMPOSITI A BASE DI LDPE RICICLATO,  
FARINA DI LEGNO E NANOARGILLE**

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES  
BASED ON RECYCLED LDPE, WOOD FLOUR AND NANOCCLAYS

*Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin*

*Correlatore: Dott.ssa Roberta Sulcis*

*Laureanda: GLORIA MARIGO*  
*N. matricola: 561475 IR*

ANNO ACCADEMICO 2011/2012



## RINGRAZIAMENTI

Considerando il fatto che questa tesi è il frutto non solo del tirocinio svolto ma di tutto ciò che mi ha permesso di arrivare fin qua e mettere l'ultimo punto dell'ultima riga di questo elaborato, dovrei ringraziare un'infinità di persone, a cui va la mia più sincera riconoscenza.

Ritengo molto importante però ringraziare innanzitutto l'Università degli Studi di Padova e l'associazione CIVEN e scendere in dettaglio ringraziando alcune persone in particolare:

Ringrazio infinitamente

la mia relatrice Professoressa Giovanna Brusatin per aver reso possibile tutto ciò,

la mia correlatrice Dottoressa Roberta Sulcis per avermi seguita in azienda e nella stesura della tesi e

la Dottoressa Veronica Vascotto per essermi stata professionalmente vicino ai problemi quotidiani di laboratorio ed avermi affiancata in tutto il percorso formativo sostenuto presso i laboratori di CIVEN NANOFAB.

Ringrazio inoltre tutto lo staff CIVEN NANOFAB per avermi cordialmente accolta nei loro laboratori e avermi reso la "permanenza" ancor più interessante e pure divertente!





# INDICE

INTRODUZIONE.....	1
Capitolo 1 NANOCOMPOSITI A BASE DI LDPE RICICLATO, FARINA DI LEGNO E NANOARGILLE .....	5
1.1 Nanocompositi a matrice polimerica con nanoargille .....	5
1.1.1 Le nanoargille e la montmorillonite .....	8
1.1.2 Organomodifica della montmorillonite.....	9
1.1.3 Metodo di preparazione dei nanocompositi.....	10
1.2 Compositi a matrice polimerica con farina di legno.....	11
1.2.1 La farina di legno .....	13
1.2.2 Problematiche dei compositi.....	17
1.2.3 Soluzioni per aumentare la compatibilità tra matrice e farina di legno .....	19
1.3 Nanocompositi a matrice polimerica termoplastica con farina di legno e nanoargille	22
Capitolo 2 PARTE SPERIMENTALE .....	23
2.1 Materie prime .....	23
2.1.1 La matrice polimerica: LDPE riciclato (RLDPE) .....	23
2.1.2 Il rinforzo nanometrico: le nanoargille (NC).....	24
2.1.3 Il rinforzo micrometrico: la farina di legno (WF).....	25
2.1.4 Il compatibilizzante .....	26
2.2 Produzione dei compositi e nanocompositi .....	26
2.3 Caratterizzazione .....	28
Capitolo 3 RISULTATI E DISCUSSIONI .....	32
3.1 Diffrazione di raggi X.....	32
3.2 Analisi DSC.....	40
3.3 Analisi TGA .....	50
3.4 Resistenza all'impatto.....	62
3.5 Microscopia SEM .....	65
3.6 Prova di assorbimento d'acqua.....	69
Capitolo 4 VALUTAZIONI CONCLUSIVE .....	74
Capitolo 5 BIBLIOGRAFIA .....	77



# INTRODUZIONE

Il tirocinio formativo svolto presso l'Associazione CIVEN di Venezia ha avuto come oggetto la preparazione e la caratterizzazione di nanocompositi di LDPE riciclato, farina di legno e nanoargille.

Questo studio fa parte di un progetto di ricerca e sviluppo che ha come obiettivo la messa a punto di materiali polimerici contenenti biofillers e modificati con nanocariche, al fine di migliorarne alcune proprietà funzionali. Esso prende spunto da diverse tematiche decisamente attuali e di concreto interesse industriale: dare nuova vita a plastiche riciclate, utilizzare rinforzi di origine naturale e di recupero, con l'aggiunta innovativa di promettenti nanocariche, il tutto semplicemente producibile con le comuni e diffuse tecnologie di estrusione dei materiali termoplastici.

Le materie plastiche sono talmente utilizzate e diffuse che la loro produzione attuale è di circa 100 milioni di tonnellate annue [1], con inevitabile aumento dei rifiuti urbani e non. Utilizzare plastiche riciclate in nuove produzioni permette, oltre che aggiungere valore alle stesse, di promuovere l'immagine delle plastiche come materiale da recuperare e riutilizzare per scopi anche molto differenti da quelli per cui è stato prodotto. Il riutilizzo di materiale plastico riciclato si propone come una scelta vantaggiosa sia economicamente che ecologicamente.

Non si deve scordare che le contaminazioni di questi materiali con la carta (che derivano per esempio da etichette e scontrini lasciati nelle borsette di plastica) e residui organici, il riprocessamento e le diverse qualità della categoria di plastica riciclata, ne limitano l'uso in diverse applicazioni.

Per quanto riguarda l'LDPE riciclato, esso mantiene un'ottima stabilità dimensionale, è impermeabile all'acqua, molto resistente agli urti, si deforma facilmente, è utilizzabile senza problemi di fragilità e rotture fino a 80°C, può essere colorato facilmente, ma perde la trasparenza (che può essere ottenuta invece col materiale vergine).

Contaminazione di cellulosa e trasparenza non rappresentano un grande problema se l'LDPE riciclato viene utilizzato per l'ottenimento di materiali compositi contenenti farina di legno.

Utilizzare questo tipo di biofiller, comunque, è una scelta motivata da altre considerazioni molto più importanti [1.a]:

- proviene da risorse rinnovabili e in prevalenza dalla produzione del legno come scarto di produzione; è quindi un filler con ridotto impatto ambientale;

- è largamente disponibile e a basso prezzo, costituisce perciò una riduzione del prezzo del composito finale;
- aggiunta a LDPE, HDPE e PP generalmente ne migliora la resistenza a trazione e a flessione, mentre ne peggiora la resistenza ad impatto;
- dona un buon aspetto estetico ai prodotti compositi;
- utilizzata come filler per termoplastici, consente di utilizzare; tecnologie ad elevata produttività (per esempio estrusione e stampaggio ad iniezione).
- ha inoltre basso potere abrasivo e bassa pericolosità durante il processo di produzione o lavorazione.

I compositi a matrice termoplastica e farina di legno sono noti da molti anni, vengono utilizzati per rappresentano in molte applicazioni, un'alternativa al legno e derivati (con risparmi di legname vergine), dal quale si differenziano per [1.b]:

- maggiore facilità di tecnologia e lavorazione,
- migliore versatilità di formatura,
- minore sensibilità a umidità e maggiore stabilità dimensionale,
- nessuna necessità di manutenzione e maggiore durata,
- minore sensibilità a funghi e repellenza alle termiti,
- minore infiammabilità
- non danno schegge

Questo tipo di compositi hanno anche degli svantaggi rispetto al legno: solitamente hanno proprietà meccaniche inferiori al legno e possono avere densità maggiore, quindi il loro utilizzo va valutato a seconda dell'applicazione.

Essi vengono impiegati come decking (rivestimenti e pavimentazioni per ambienti esterni), recinzioni e ringhiere, tavoli per picnic, sedie, panchine, pannelli termoformabili, pannelli interni per autoveicoli, riempitivi per profilati di finestre e porte, schermature per finestre, , packaging secondario (come per esempio confezioni contenenti più unità di prodotti e cassette) e terziario (ossia di trasporto, come i bancali), componenti non strutturali decorativi e di involucro, tavole per binari, tegole, ecc. Nel 2010 in Europa si è stimata una produzione di circa 220 000 tonnellate, negli USA di 1 500 000 e in Cina di 700 000 [1.c].

La loro composizione può essere variata in quantitativo di farina di legno, granulometria, additivi aggiunti e polimero. Per quanto riguarda i tipi di polimero, esso deve avere temperatura di lavorazione minore di quello di degradazione della fibra legnosa. Attualmente sono utilizzati con successo polimeri quali HDPE, LDPE, PP e PVC.

L'utilizzo di materie plastiche riciclate per la preparazione di questi compositi permette di avere materiali completamente costituiti da materia di scarto. L'utilizzo di termoplastici riciclati (PP e HDPE) hanno dimostrato inoltre avere proprietà statisticamente simili a quelle dei compositi fatti con gli stessi termoplastici vergini [2] [3]. Inoltre utilizzando termoplastici riciclabili si hanno compositi a loro volta riciclabili.

Il loro mercato sebbene limitato, è in continuo aumento. Le pavimentazioni per terrazze sono il settore di maggiore richiesta [1.b].

La ricerca per tali compositi è indirizzata ad aumentare le proprietà meccaniche e diminuire ulteriormente la sensibilità all'acqua. Tali problematiche sono principalmente dati dalle proprietà delle fibre di legno stesse e dalla compatibilità con la matrice.

Gli svantaggi intrinseci delle fibre legnose sono causati essenzialmente dai gruppi ossidrilici presenti principalmente nella cellulosa, che le rendono particolarmente ricettive nei confronti di acqua e umidità. Inoltre con matrici apolari sussiste il problema della compatibilità, quindi per disperdere tali fibre in una matrice polimerica apolare e soprattutto garantire una buona adesione è opportuno trattare le fibre o aggiungere un opportuno agente compatibilizzante per renderle più simili chimicamente alla matrice.

L'aggiunta di nanocariche segue la constatata esperienza di possibile implemento delle proprietà meccaniche, termiche e barriera che quest'ultime permettono di ottenere se introdotte nella matrice polimerica.

Anche le nanoargille sono idrofiliche; è quindi fondamentale modificarle organicamente per renderle più affini con la matrice. È importante che esse siano disperse ottimamente nella matrice, e che quest'ultima sia in grado di intercalare nelle gallerie interlamellari e possibilmente raggiungere l'esfoliazione delle nanoargille. In generale solo in condizioni di alta dispersione si ottiene il massimo miglioramento possibile di determinate proprietà fisiche e funzionali.

In questo lavoro si fa uso di LDPE riciclato, farina di legno (derivante da scarti di lavorazione del legno) e nanoargille, per produrre un composito di nuovo utilizzo. La tecnologia utilizzata per l'ottenimento di questi compositi è la miscelazione nel fuso.

Per aumentare la compatibilità tra matrice e fillers polari si è utilizzato un agente compatibilizzante, costituito da una parte chimica apolare simile alla matrice e una parte polare affine agli OH di fibre cellulosiche e silicati, e nanoargille modificate organicamente.

Scopo dello studio è quello di ottenere informazioni fondamentali dall'analisi di proprietà morfologiche, termiche, d'impatto e di sensibilità all'acqua dei suddetti nanocompositi.

Per studiare le proprietà del materiale nanocomposito finale si sono svolte diverse tipologie di prove. Per indagare la distanza delle lamelle delle nanoargille è stata utilizzata la tecnica di analisi di diffrazione di raggi X (WAXRD, Wide Angle X-Ray Diffraction), mentre per caratterizzare termicamente i nanocompositi sono state usate l'analisi termogravimetrica (TGA, Thermogravimetric Analysis) e l'analisi calorimetrica a scansione (DSC, Differential Scanning Calorimetry). Essendo la sensibilità all'acqua uno dei maggiori problemi dei compositi con derivati del legno, si è indagato anche il comportamento di assorbimento d'acqua dei nanocompositi con una prova di immersione in acqua distillata per un mese. I nanocompositi prodotti sono inoltre stati sottoposti a prova ad impatto di tipo Izod, per indagare le proprietà di resistenza all'urto. Le fratture così ottenute sono state osservate con microscopia SEM (Scanning Electron Microscope).

La tesi è strutturata in quattro capitoli fondamentali: il primo è frutto del lavoro di ricerca bibliografica eseguito prima della parte sperimentale ed è quindi un breve appunto di stato dell'arte e un'introduzione su struttura, proprietà e tecnologie dei nanocompositi a matrice polimerica con nanoargille e dei compositi con farina di legno. Nel secondo capitolo vengono illustrate le materie prime usate, come sono stati prodotti i compositi e nanocompositi e le tecniche usate per caratterizzarli. I risultati delle caratterizzazioni vengono discussi nel terzo capitolo, mentre nell'ultimo capitolo sono esposte le conclusioni dello studio.

# Capitolo 1

## NANOCOMPOSITI A BASE DI LDPE RICICLATO, FARINA DI LEGNO E NANOARGILLE

Per comprendere le strutture e le proprietà di questi nanocompositi, prima si espongono brevi richiami teorici sui nanocompositi a matrice polimerica e nanoargille e sui compositi con farina di legno. I paragrafi principali del capitolo, sono quindi suddivisi per tipologia di filler/rinforzo, mentre qui sarà esposta una piccola introduzione sulla tipologia della matrice.

Per quanto riguarda i nanocompositi ottenuti solo con polimero e nanocariche, le matrici più utilizzate sono le poliammidi 6 e 12, le poliolefine, polistirene, le resine epossidiche, il policaprolattame, il polimetilmetacrilato e i poliuretani.

Le poliolefine (LDPE, LLDPE, HDPE e PP) sono le materie termoplastiche più utilizzate in assoluto. In Europa occidentale esse incidono per oltre il 47% del consumo totale di plastica (24,1 milioni di tonnellate annue), rappresentano quindi una fonte importante di materiale che può essere riciclato e riutilizzato con risparmio economico e di materiale vergine.

### 1.1 Nanocompositi a matrice polimerica con nanoargille

Un nanocomposito è un materiale multifase nel quale almeno una delle fasi è caratterizzata da una, due o tre dimensioni inferiori ai 100 nanometri. Come ampiamente riportato in letteratura [1], la dispersione di piccole quantità (generalmente meno di 5-10% in peso) di nanoparticelle inorganiche e/o organiche in matrice polimerica può, a seconda del tipo di particella:

- incrementare le proprietà meccaniche,
- migliorare le capacità di barriera a gas e solventi,
- garantire una maggiore performance in degradazione termica,
- migliorare la resistenza alla fiamma,
- migliorare la resistenza chimica,
- migliorare la resistenza all'usura e all'abrasione,
- portare a sostanziali modifiche delle proprietà ottiche, magnetiche ed elettriche.

Questi miglioramenti possono avvenire evitando gli aspetti negativi dei tradizionali fillers micrometrici (quali ad esempio infragilimento, aumento della densità, diminuzione della processabilità, opacità).

L'effetto migliorativo avviene qualora vi sia una miscelazione ottimale di polimero e nanoparticelle. Le caratteristiche finali del nanocomposito dipendono quindi dalla morfologia ma anche dalle proprietà dell'interfaccia [2-5]. Morfologia e interfaccia, a loro volta sono determinate da una serie di fattori quali la chimica della matrice polimerica, la natura e tipologia delle nanoparticelle, e il processo di produzione del nanocomposito.

I rinforzi nanometrici vengono generalmente classificati in tre tipologie distinte, a seconda del numero di dimensioni su scala nanometrica. Se tutte e tre le dimensioni ricadono in tale range, si parla di nanoparticelle isodimensionali, mentre nel caso in cui sono due, potendo la terza essere più estesa, i rinforzi vengono chiamati nanofibre o nanotubi. L'ultima tipologia di nanorinforzi presenta una sola dimensione nanometrica (si parla in questo caso di fillers lamellari): tipicamente si presenta nella forma di cristalliti inorganici stratificati in cui ogni strato (lamella) possiede uno spessore di alcuni nanometri, mentre le altre due dimensioni possono raggiungere anche le migliaia di nanometri.

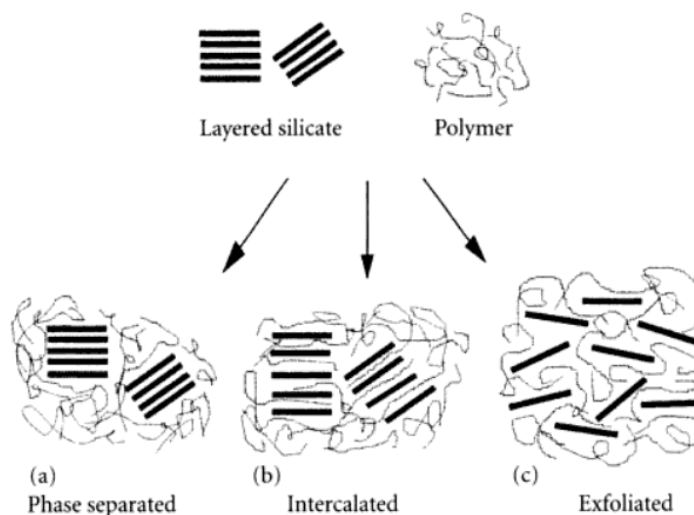
Questa tipologia di nanoparticelle, uniti a matrice polimerica può dare origine ai cosiddetti nanocompositi polimero-filler stratificati. Questi materiali si ottengono dall'intercalazione del polimero (o di monomeri successivamente polimerizzati) nelle gallerie dei cristalli stratificati. Vi è una vasta gamma di nanocariche cristalline sintetiche o naturali, che sono in grado, sotto specifiche condizioni di essere intercalate da un polimero, per esempio: grafite, metallo calcogenuri, ossidi di carbonio, metallo fosfati, minerali argillosi, ... [6]. Le più comuni sono sicuramente quelle che derivano dai minerali argillosi, detti nanoargille; queste nanocariche sono anche molto efficaci nell'azione di miglioramento, grazie alla notevole superficie specifica delle singole lamelle, alla loro facile reperibilità e basso costo, e perché la loro chimica di intercalazione, nota e studiata dal 1961, permette loro di essere facilmente modificate chimicamente e rese compatibili con i polimeri.

Le nanoargille si presentano come finissimi agglomerati a strati di silicati lamellari (vedi Figura 1: silicati a strati), quindi per raggiungere la massima superficie di contatto con la matrice polimerica e il massimo grado di miglioramento delle proprietà, le singole lamelle devono essere disperse omogeneamente all'interno della matrice stessa. Un buon contatto tra filler e matrice avviene appena le catene del polimero sono intercalate alla struttura a



lamelle delle nanoargille. Le catene possono penetrare profondamente negli interstrati, distanziando le lamelle in diversi vari gradi, le quali mantengono comunque un certo grado di parallelismo reciproco (morfologia intercalata, caso (b) in Figura 1). Tale morfologia porta, a lungo raggio, ad avere zone con concentrazione alta di lamelle di silicati ordinate e zone di scarsa o nulla presenza di esse. Tale disomogeneità non permette di raggiungere il massimo miglioramento delle proprietà suddette nel nanocomposito (per esempio, tale disomogeneità può limitare lo trasferimento delle tensioni attraverso il nanocomposito o diminuire la capacità di dissipare energia d'impatto delle catene bloccate tra gli stati silicati, pregiudicandone diverse proprietà meccaniche). Convenzionalmente, quando la distanza tra le lamelle è almeno di 6 nm [7] abbiamo la cosiddetta morfologia esfoliata (caso (c) in Figura 1). Essa può infatti dar luogo, a lungo raggio, ad una struttura con alto livello di periodicità o ad una dispersione completamente random delle lamelle. In quest'ultimo caso, si ha, oltre che il massimo contatto tra nanocarica e il polimero, si raggiunge il massimo miglioramento possibile di tutte le proprietà sopraelencate [8].

In caso di scarsa compatibilità tra polimero e carica, le catene polimeriche non riescono a penetrare nelle gallerie tra le lamelle e si giunge alla morfologia tipica di un micro-composito (Figura 1.caso (a)).



**Figura 1** :Schema dei differenti tipi di compositi ottenuti dall'interazione tra silicati stratificati e polimero: (a) fasi separate danno origine ad un micro-composito mentre le morfologie intercalata (b) e esfoliata (c) danno origine a nanocompositi. [1]

### 1.1.1 Le nanoargille e la montmorillonite

Il termine nanoargille indica una categoria di minerali argillosi, i silicati stratificati, che solitamente appartengono alla famiglia strutturale dei 2:1 fillosilicati, selezionati e purificati, comunemente impiegati nella realizzazione di nanocompositi. La struttura cristallina dei fillosilicati è lamellare e ogni lamella, a sua volta, si compone di due tipi di strati cristallografici differenti: strati tetraedrici di silice e strati ottaedrici di allumina. I primi sono costituiti da tetraedri  $\text{SiO}_4$ , ai cui vertici vi sono ioni di ossigeno; tali gruppi si organizzano in strutture planari a trama esagonale. I secondi sono formati da due piani di ossigeno o gruppi ossidrilici separati da un piano di atomi di alluminio o magnesio in coordinazione ottaedrica con i due piani precedenti. Il singolo cristallite viene così ad essere formato da due strati tetraedrici di silice separati da uno ottaedrico di allumina (TOT), in maniera tale che gli ioni ossigeno posti ai vertici dei tetraedri  $\text{SiO}_4$  siano condivisi con lo strato ottaedrico, come mostrato in Figura 2.

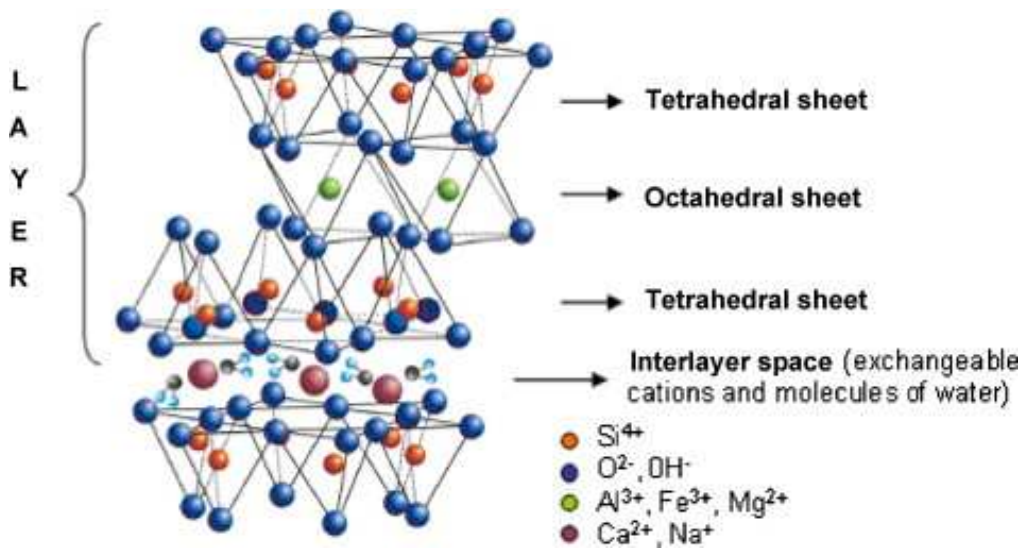


Figura 2: struttura di un generico 2:1 fillosilicato (es. montmorillonite): la struttura del singolo strato. Immagine tratta da fonti WEB

Lo spessore della singola lamella è di circa 1 nanometro, mentre le dimensioni laterali possono variare da  $300\text{\AA}$  a svariati micron, a seconda del particolare silicato. Queste lamine si organizzano ordinatamente con un regolare gap di Van der Waals chiamato interstrato lamellare o galleria formando pile (tattoidi) di dimensioni micrometriche. I singoli elementi

lamellari posseggono un elevato rapporto di forma ( $> 50$ ). Ciò li rende elementi di rinforzo perfetti e capaci di proprietà barriera poiché, se dispersi singolarmente nella matrice, rendono tortuoso il cammino di specie chimiche gassose.

Dal momento che, nella singola lamella, il  $\text{Si}^{4+}$  può essere sostituito dal  $\text{Al}^{3+}$  e l' $\text{Al}^{3+}$  può essere sostituito dal  $\text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{2+}$ , (sostituzioni isomorfe), vi è normalmente uno scompenso di carica, che dona agli strati un eccesso di carica negativa.

La densità della carica negativa dipende prevalentemente dalla natura delle cariche e dal pH del terreno di origine. Quindi normalmente i fillosilicati ospitano tra gli strati TOT specie chimiche e ioni che ne bilancino lo scompenso di carica negativa, attraverso un legame di tipo ione-dipolo: acqua, ioni  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ... disponibili nell'ambiente circostante. I cationi e l'acqua non fanno parte della struttura cristallina e sono facilmente sostituiti da altri cationi o molecole. Questa è una proprietà molto importante e tecnologicamente sfruttata per vari scopi. Il parametro che quantifica i cationi scambiabili è la capacità di scambio cationico CEC (cation exchange capacity). La CEC si misura in milliequivalenti per grammo (meq/g) o più frequentemente su 100 grammi (meq/100g). Per i minerali argillosi essa varia da valori di 5 a 165 meq/100g.

La montmorillonite, che è uno dei 2:1 fillosilicati più diffusi e studiati, ha formula chimica  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . La sua struttura cristallina è la stessa riprodotta in Figura 2. In natura tra i suoi strati si trovano prevalentemente acqua e cationi alcalino e alcalino-terrosi come ioni sodio o calcio. Per la produzione di nanocompositi e nanoargille con modifica organica viene utilizzata molto spesso la montmorillonite sodica. Essa viene purificata e commercializzata sottoforma di polvere fine e bianca. La sua CEC è di 80-150 meq/100g (in funzione del grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo), mentre la sua area specifica superficiale può raggiungere i  $750 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 1.1.2 Organomodifica della montmorillonite

Per ottenere un nanocomposito a partire da polimero e nanocarica è necessario innanzitutto considerare la compatibilità tra questi elementi.

Come deducibile dalla struttura e dalla idratazione dei cationi scambiabili, le nanoargille sono idrofiliche. Ciò significa che per avere compatibilità con una matrice organica poco polare è necessario fornire un carattere organofilo ai silicati attraverso un pretrattamento. Per polimeri

di natura idrofilica (PPO, PLA,..) questo tipo di pretrattamento può non essere necessario. Viceversa, nel caso polimeri sono idrofobi, tale pretrattamento dei silicati risulta spesso indispensabile per una efficace dispersione nella matrice. Nanoargille (in particolare, montmorillonite) con carattere organofilo possono essere ottenute attraverso dissoluzione in solventi a base di amminoacidi, silani, sali d'ammonio etc. Grazie alla capacità di scambio cationico, avviene uno scambio tra ioni inorganici e cationi organici. Tali cationi possono essere variamente sostituiti; nel caso della dispersione in poliolefine, particolarmente interessante è la modifica con cationi ammonio aventi catene alifatiche (es. ioni alchilammonio). La testa idrofilica interagisce con la superficie dell'argilla, mentre le catene alifatiche rendono organofilo lo stato tra le lamine. La modifica organofila permette non solo di aumentare la compatibilità con la matrice ed eventuali altri costituenti organici di dimensioni nano-micrometriche, ma anche, di distanziare maggiormente le lamelle (in proporzione all'ingombro sterico della modifica), diminuendo l'energia dei legami deboli che le tengono assieme e favorendo la loro esfoliazione. Le catene della modifica si dispongono all'interno delle gallerie interlamellari del silicato in vari modi dipendentemente dalla densità di carica dell'argilla e della natura del sale stesso. In generale, quanto più il radicale alchilico è lungo e maggiore è la densità di carica dell'argilla, tanto più lunga è la distanza che si realizza con l'organomodifica.

### 1.1.3 Metodo di preparazione dei nanocompositi

Tra i metodi utilizzabili per l'ottenimento di nanocompositi a matrice intercalata o esfoliata i più diffusi sono:

- Intercalazione del polimero da soluzione: scelto un opportuno solvente, in grado sia di solubilizzare il polimero sia di diffondere all'interno della nanoargilla e disperderla, si mescola il sistema composto da solvente, polimero e nanoargilla. In queste condizioni il polimero in soluzione può penetrare tra gli strati dell'argilla e, per successiva estrazione del solvente, si può ottenere un sistema polimerico nanocomposito.
- Polimerizzazione in situ: tecnica che permette la polimerizzazione di monomeri precedentemente fatti diffondere nell'interstrato lamellare.

- Intercalazione diretta del polimero fuso: è la tecnica più interessante dal punto di vista industriale. Una volta portato a fusione il polimero (termoplastico) in un miscelatore o estrusore, il silicato lamellare viene miscelato con la matrice. La temperatura e gli sforzi di taglio dati dalla miscelazione possono offrire condizioni sufficienti per l'intercalazione ed esfoliazione.
- Intercalazione diretta per sintesi: in una soluzione di polimero, vengono sinterizzati cristalli inorganici lamellari.

## 1.2 Compositi a matrice polimerica con farina di legno

I compositi a matrice polimerica e rinforzo a base di farina di legno nascono all'inizio dello scorso secolo, con l'avvento della bachelite, la quale spesso veniva caricata con farina di legno (usata come riempitivo); questi compositi iniziarono così ad essere impiegati come componenti non strutturali, per esempio come involucro per radio, oggetti di arredamento, sopramobili, interni per veicoli, decorazioni, contenitori e successivamente pannelli, riempitivi per profilati di finestre e porte, schermature per finestre, packaging, ringhiere, tavole per binari, tegole, piastrelle anche per esterni, rivestimenti per terrazze, ecc.

Questi compositi sono, a volte, utilizzati per la realizzazione di manufatti in alternativa a quelli completamente realizzati in legno vergine, rispetto al quale presentano alcuni vantaggi quali: produzione dei manufatti in geometrie e fatture varie, utilizzo di materiali di scarto, maggiore durata, minore manutenzione, minor sensibilità all'umidità, maggiore resistenza all'attacco di funghi, batteri e altri organismi parassiti del legno, maggiore stabilità dimensionale.

Le industrie che processano materie plastiche tradizionalmente hanno sempre utilizzato, per aumentarne le prestazioni, filler di origine inorganica o minerale, come talco, carbonato di calcio, mica, fibre di vetro (per applicazioni che richiedono prestazioni molto alte invece si utilizzano fibre aramidiche e in carbonio); l'utilizzo delle fibre di legno o di altre fibre naturali ha avuto fino ad epoche recenti scarso successo, a causa della cattiva miscibilità delle stesse in matrice plastica, della relativamente bassa stabilità termica, (bio)degradabilità, e tendenza ad assorbire umidità.

Ma si è notato però che questi filler vegetali rispetto a quelli di origine inorganica o minerale hanno molti vantaggi tra cui: bassa densità, flessibilità nel processo, nessuna usura per i macchinari di trasformazione (che, tra l'altro, sono gli stessi usati per la trasformazione delle plastiche, soprattutto estrusione) proprietà meccaniche specifiche accettabili, buon isolamento termico, non danno irritazioni cutanee, provengono comunque da fonti rinnovabili o da materiale di scarto, sono riciclabili, biodegradabili, hanno basso costo per unità di volume, ottima facilità di reperibilità e trasporto, in particolar modo se si usano specie e filiere locali. Negli ultimi anni vi è stato uno sviluppo notevole dei compositi polimerici contenenti fibre vegetali, prodotti con le stesse tecnologie di produzione delle materie plastiche, sia sul fronte industriale che sul fronte ricerca, sviluppo e comprensione dei meccanismi di adesione tra fibre e matrice polimerica. Nel caso specifico dell'industria dei compositi plastiche-legno, sebbene questa sia una piccola percentuale dell'industria dei prodotti del legno, si è fortemente radicata in alcuni mercati, ed ha una crescita media annua del 14% in Europa e addirittura del 18% nel Nord America. [7][8][9][10].



**Figura 3: Applicazioni possibili dei compositi con farina di legno. Pavimentazioni, piattaforme e ringhiere per esterni, panchine e tavoli. In alto a destra è possibile vedere una selezione dei profili commerciali realizzati con tali materiali [1.a][1.b]**



### 1.2.1 La farina di legno

Le particelle di legno usate come rinforzo per termoplastici vengono usate in differenti forme: frammenti più o meno grandi di legno macinato, granulati, fibre, pasta di legno, polpa o microfibrille di cellulosa, cellulosa di carta, ecc. La farina di legno è composta da aggregati più o meno grossi di fibre di legno. Le fibre di legno fanno parte delle fibre vegetali e i discorsi che si faranno in seguito (struttura, composizione, proprietà, influenze sul composito, trattamenti,..) hanno valenza analoga per tutte le altre fibre di origine vegetale.

Con fibre vegetali si intende la struttura filamentosa delle pareti delle cellule vegetali, che nel legno sono in maggior parte morte.

La composizione chimica delle fibre naturali dipende in primo luogo dalla specie vegetale di provenienza e ovviamente dalla parte di pianta di cui fa parte ma anche dall'origine geografica, qualità del suolo, maturità biologica delle fibre, condizioni climatiche storiche e contemporanee all'estrazione, modalità ed efficienza di estrazione. La maggior parte delle fibre, eccetto il cotone (che non ha lignina), sono composte da percentuali, per le ragioni suddette, variabili di cellulosa, emicellulose, lignina, umidità ed estrattivi (cere e composti idrosolubili e condensati) [11] [12].

I primi tre sono componenti strutturali della parete cellulare, mentre gli estrattivi non contribuiscono alle proprietà meccaniche del legno ma ne influenzano altre caratteristiche di interesse tecnologico come bagnabilità, adesione tra fibre, colore e durata [13].

La componente più abbondante e interessante del legno, è la cellulosa. Essa è un polimero para-cristallino che deriva dalla polimerizzazione di un disaccaride, il cellobiosio. Le zone di alta cristallinità dovute ai legami ai idrogeno tra catene, sono strutturate a micelle cristalline, e sono alternate e unite da zone amorfe a costituire delle microfibrille. Le zone amorfe sono idrofiliche e reattive. Le microfibrille sono prevalentemente unite a fasci ed elicamente avvolte lungo l'asse della fibra, alla quale danno sostegno e alta resistenza a trazione grazie alla presenza del legame C-O-C tra i monosaccaridi del cellobiosio [14]. Nella fibra, esse si dispongono in strutture a strati di simmetria cilindrica tenute assieme da una matrice di lignina (in maggior parte) ed emicellulose.

Anche la lignina è un polimero, ma a differenza della cellulosa, è aromatico, costituito da derivati del fenilpropano, e organizzato in un reticolo complesso tridimensionale. Dona caratteristiche di resistenza a compressione e rigidità ma è responsabile della degradazione da raggi UV del legno. Viene a far parte della struttura della parete cellulare durante il

processo di lignificazione cellulare, cioè quando la cellula vegetale smette di vivere, e diventa elemento strutturale di sostegno [14].

Le emicellulose infine, sono polisaccaridi amorfi complessi, costituiti da diversi tipi di molecole (zuccheri e acidi), fanno parte di diversi strati della parete cellulare e danno contributo viscoso al legno.

La struttura della fibra legnosa è simile a quella di un tubo multistrato (vedi Figura 3), con strati di diverse composizioni e strutture, quindi con diverse proprietà.

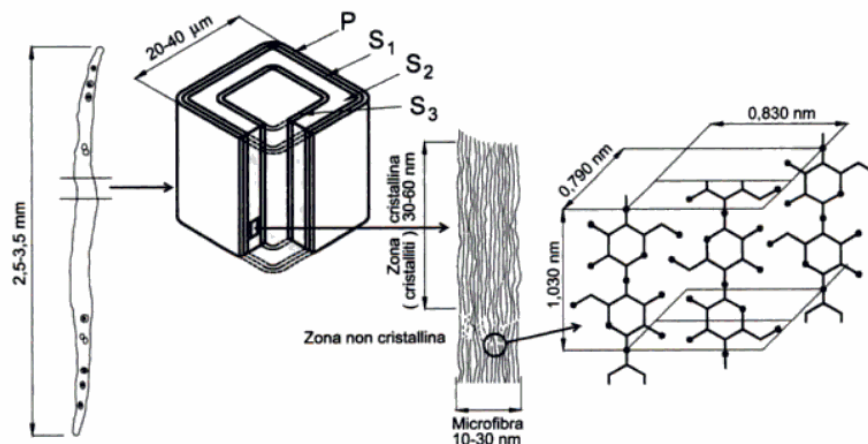


Figura 4: a sinistra vi è la rappresentazione anatomica globale della singola fibra di legno, più a destra una sua sezione nella quale è possibile notare la struttura cava a strati, a lato è rappresentata la struttura fisica delle microfibrille di cellulosa e la sua struttura chimica composta da catene di disaccaride. [14]

#### **vantaggi delle fibre vegetali:**

- sono di origine biologica, quindi rinnovabile
- provengono da fonte biologica, non inquinano, la loro produzione necessita di poca energia (semina, raccolta, trasporto, trasformazione meccanica adatta ad ottenere fibre utilizzabili per i vari scopi) e questa è l'unica fonte di inquinamento annessa.
- sono completamente biodegradabili
- hanno disponibilità abbondante e facilmente reperibili
- molte volte sono scarti di altre produzioni (agroalimentari, settore filati, lavorazione legno ...)
- non sono pericolose per la salute né irritanti ( a differenza delle fibre di vetro)
- sono leggere ossia hanno bassa densità ( $1.2 - 1.6 \text{ g/cm}^3$  rispetto la densità delle fibre di vetro 2.5 e le 1.4 di fibre di carbonio e aramidiche)
- non sono abrasive rispetto le fibre di vetro e carbonio e quindi comportano molti vantaggi nei processi tecnologici, soprattutto nella longevità dei componenti della strumentazione a diretto contatto



- sono poco costose (0.20 – 0.40 U\$/Kg rispetto i 3.20 – 500 U\$/Kg delle fibre di vetro e di carbonio, in assoluto le più costose)
- possono essere usate nei compositi mantenendo determinate qualità (in concomitanza alle proprietà della matrice, ad esempio biodegradabilità e riciclabilità, se lo è anche la matrice o essa lo permette, oppure, “semplicemente” incrementare la proprietà meccaniche di questa)
- i compositi con fibre naturali possono rimpiazzare quelli in fibre di vetro nella maggior parte delle applicazioni non strutturali (ad esempio componenti automobili)
- le proprietà meccaniche di trazione sono molto inferiori alle fibre sintetiche ma si avvicinano alle proprietà delle fibre di vetro.
- buone proprietà di isolamento termico
- limitate emissioni di VOC (composti organici volatili)

#### **svantaggi delle fibre vegetali**

- hanno scarsa bagnabilità nei confronti della maggior parte delle matrici polimeriche
- sono molto sensibili all’umidità
- essendo biodegradabili, sono soggette all’attacco dei microrganismi
- bassa resistenza termica: degradano a 200-230°C (quindi possono essere utilizzati come filler solo per polimeri con temperature di processo inferiori a 230°C ) [9].
- sono soggette ad attacchi di microbi e funghi
- si possono avere forniture variabili in composizione.

Il legno può essere suddiviso, in base al tipo di albero da cui deriva, in morbido e duro. Il legno morbido è il legno delle conifere, mentre quello duro proviene dalle latifoglie. Le fibre rispettive hanno diverse caratteristiche anatomiche (nelle latifoglie vi è maggior specializzazione cellulare [14] [15]) e diversi tipi e contenuti in percentuale dei costituenti chimici sopra citati [15], come è possibile notare in Tabella 1.2.1:

**Tabella 1.2.1: Costituenti chimici del legno [15]**

Principal constituent	Soft wood	Hard wood
	Percentage (mass)	
Cellulose I	40-45	45-50
Hemicellulose		
galactoglucomannan	15-20	-
arabinoglucuronoxylan	10	-
glucuronoxylan	-	20-30
glucomannan	-	1-5
Lignin	26-34	22-30
Extractives	0-5	0-10

Le caratteristiche meccaniche delle fibre di legno, dipendono dai diversi fattori suddetti e anche dal processo di macinazione. In letteratura è possibile trovare valori variabili da 10 a 80 GPa per il modulo di Young, 0,5-1,5 GPa per la resistenza a tensione e densità media di  $1,5\text{g/cm}^3$  [9]. La densità del legno di latifoglie può essere quasi il doppio di quella del legno di conifere.

Per quanto riguarda la farina di legno in diversi studi non viene nemmeno menzionata la specie d'origine. Vi sono comunque autori che hanno indagato le proprietà dei compositi con farina di legno di tipi di alberi diversi, provenienti da corteccia o legno (xilema), di dimensioni della farina e diverse quantità di filler. Bouafif e al. [16], confrontando compositi con HDPE e di farina di legno (utilizzando un agente compatibilizzante a base di polietilene aggraffato con anidride maleica) di diverse dimensioni e tipi, conclusero che :

- la farina di legno di conifere (in particolar modo dell'abete) dà migliori proprietà meccaniche in confronto a quella che proviene da albero di latifoglie;
- la farina di corteccia assorbe meno acqua grazie probabilmente alla maggior percentuale di lignina e estrattivi;
- aumentando la dimensione delle fibre si ha un miglioramento delle proprietà a tensione e flessione ma un abbassamento delle proprietà di allungamento ed energia a rottura a trazione;
- fibre con dimensione di 300-150  $\mu\text{m}$  (confrontate con particelle di farina di dimensioni medie maggiori) diminuiscono leggermente l'assorbimento d'acqua.

Cui e al. [16.a] hanno studiato compositi di HDPE riciclato e farina di legno di diverse dimensioni utilizzando diverse modalità di compatibilizzazione (PP-g-MA e trattamento alcalino e/o con silani), giungendo alla conclusione che:

- utilizzando tutte e tre le strategie di compatibilizzazione si hanno le migliori prestazioni;
- aumentando il contenuto di fibre si ha un aumento delle proprietà a tensione ma un abbassamento delle proprietà ad impatto;
- all'incremento della lunghezza delle fibre il modulo di flessione aumenta ma diminuisce la resistenza a flessione e all'impatto.

## 1.2.2 Problematiche dei compositi

Nel caso di farina di legno (e in genere di fibre naturali) e poliolefine, i compositi ottenuti tramite estrusione in genere esibiscono basse performances meccaniche (che peggiorano ulteriormente con l'invecchiamento) a causa della pessima dispersione e adesione delle fibre con la matrice. Sono quindi necessari trattamenti o l'uso di agenti compatibilizzanti.

Le problematiche relative a tali composti sono prevalentemente dovute all'incompatibilità tra matrice apolare e le fibre legnose polari, e ad alcune caratteristiche di queste ultime, come la sensibilità all'umidità.

Una bassa compatibilità porta ad una bassa dispersione della farina in matrice, una scarsa bagnabilità della matrice rispetto la farina e ad una scarsa adesione all'interfaccia. Una bassa dispersione ha come conseguenza l'ottenimento di un materiale estremamente disomogeneo, con accumuli di farina deleteri per tutte le proprietà meccaniche, per la longevità del manufatto oltre che l'estetica. Una scarsa adesione all'interfaccia porta a:

- non trasferimento dello stress dalla matrice alle fibre (con problematiche di scarsa resistenza all'urto)
- localizzazione all'interfaccia di difetti che possono innescare cricche, richiamare specie chimiche dannose come acqua e ossigeno
- aumento dei vuoti e diminuzione della sezione utile resistente
- generale decremento delle proprietà meccaniche.

Altri fattore critici che influenzano le proprietà di questi compositi sono il tipo e la parte (corteccia, alburo durame) di albero di provenienza, la qualità del legno, ma anche la dimensione delle fibre che compongono la farina stessa e il suo contenuto nel composito.

La lignina e le cere naturalmente presenti nella farina di legno possono aiutare nella dispersione in matrici non-polari [9]. La lignina è naturalmente più abbondante nei legni di conifere (legno morbido, vedi Tabella 1). Inoltre questo tipo di legno, ha fibre più propense a creare nastri durante il processo, elevando il rapporto lunghezza diametro, molto importante per lo trasferimento delle tensioni tra fibre e matrice. Sempre secondo Bledzki e Gassan [9] fibre piccole e corte (dimensioni medie 240-350  $\mu\text{m}$ ) sono preferibili poiché forniscono una maggiore area specifica e si distribuiscono più omogeneamente.

Il contenuto delle fibre di legno, può variare in base alla tipologia di composito desiderato, fino arrivare a valori di 80% in peso di farina di legno in matrice termoplastica.

Per quanto riguarda i problemi intrinseci dati dalla farina di legno, abbiamo che i gruppi ossidrilici presenti nella cellulosa, nell'emicellulosa e nella lignina, instaurano una grande quantità di legami ad idrogeno tra le macromolecole del legno. Quando le fibre legnose vengono esposte ad umidità e/o acqua liquida, molti dei suddetti legami ad idrogeno si rompono per formare nuovi legami con molecole d'acqua, causando assorbimento d'acqua e rigonfiamento (swelling) del composito. Si suppone che il costituente del legno maggiormente propenso a questo fenomeno sia la cellulosa. Il rigonfiamento può portare a variazioni geometriche del manufatto, con la nascita di sforzi che possono diventare di elevata entità. Quando la matrice non riesce più a "seguire" la fibra nel suo rigonfiamento, questo danneggia e interferisce con le proprietà meccaniche del composito [9][10] .

Ulteriori problemi si aggiungono quando sia i filler sia la matrice provengono da materiali di scarto o riciclo. Le caratteristiche di queste materie allo stato grezzo dipendono dal tipo di materiale di scarto [17] [18] e dal trattamento a cui è stato sottoposto. D'altra parte l'utilizzo di rifiuti di legno e plastiche riciclate aiuta a risolvere molti problemi di riciclo e ambientali valorizzando il ciclo vita dei singoli componenti [19] [20]. In verità le prestazioni dei compositi con materie prime riciclate molte volte è simile a quelli fatti con materie vergini [17] [18].

I compositi fibre di legno e termoplastici, sono al loro volta ancora riciclabili, anche se talvolta con caratteristiche prestazionali inferiori [21] [22].

Le fibre inoltre, sono soggette ai normali fenomeni di degradazione biologica, che accelerano l'invecchiamento del composito [23] [24] [25] [26] [27]. I principali fenomeni di invecchiamento sono l'ossidazione e la foto-degradazione (causata prevalentemente dalla lignina) che porta a:

- degradazione delle qualità estetiche, (variazioni dei colori, colore spento, ingiallimento ...),
- maggiore sensibilità del composito a fattori ambientali,
- maggiore fragilità del composito.

Per diminuire o eliminare l'azione deteriorante di funghi e microbi è importante che la matrice riesca a rivestire in maniera più efficace possibile le fibre della farina di legno e che venga diminuito l'assorbimento d'acqua, tramite opportuni trattamenti.

Nonostante la quantità e la complessità dei parametri che influenzano le proprietà prima, durante e dopo il processo di trasformazione, si possono ottenere compositi con proprietà molto apprezzabili, e limitare le problematiche tramite differenti tipi di trattamenti soprattutto mirati ad aumentare la compatibilità tra fibre e matrice e l'uso di additivi (antiossidanti, fungicidi, anti-microbici, stabilizzanti anti-UV, ritardanti di fiamma) e nanoargille.

### **1.2.3 Soluzioni per aumentare la compatibilità tra matrice e farina di legno**

Con lo scopo di superare i problemi sopracitati e incrementare la compatibilità tra fibre e matrici, sono stati studiati numerosi trattamenti superficiali delle fibre e agenti compatibilizzanti. Queste strategie per l'aumento della compatibilità possono essere suddivisi in tre categorie:

- 1) TRATTAMENTI FISICI DELLE FIBRE
- 2) TRATTAMENTI CHIMICI DELLE FIBRE
- 3) AGENTI COMPATIBILIZZANTI

I trattamenti fisici delle fibre cambiano solo le proprietà strutturali di superficie, con lo scopo di influenzare i legami tra fibra e matrice. Il trattamento al plasma è una tecnica utilizzata generalmente per modificare la superficie delle fibre naturali grazie alla debole azione di ablazione della superficie e alla formazione di nuovi gruppi funzionali polari in base alla natura del gas usato [28]. In questo caso si può operare la desiderata funzionalizzazione della superficie o creare siti per successivo crosslinking.

Si ricordano tra i trattamenti fisici anche i trattamenti termici delle fibre (120-150°C per 20-40 minuti) che diminuiscono l'assorbimento d'acqua ma peggiorano le proprietà meccaniche [29] e lo steam explosion che permette di separare e modificare strutturalmente diverse componenti della fibra di legno senza danneggiare la cellulosa [30].

I trattamenti chimici puntano a far reagire gli -OH della cellulosa con specie chimiche che ne neutralizzino il carattere idrofilo. La diffusività di queste specie chimiche è la prima difficoltà da affrontare, poiché per avere un trattamento chimico efficace deve essere data la possibilità alle specie chimiche suddette di arrivare agli -OH non solo superficiali, ma anche a quelli più difficilmente accessibili e reagire con essi. Quindi è importante utilizzare specie molto reattive, solventi opportuni, catalizzatori, diminuire le dimensioni delle particelle di legno da funzionalizzare.

Tra questa tipologia di trattamenti si ricorda: l'esterificazione[31][32], l'acetilazione [33], la benzilazione [34] [35], i trattamenti con isocianati [36][37] e il rivestimento delle fibre con polimeri funzionali [38]. I trattamenti chimici in genere danno buoni risultati alle diverse problematiche ma sono caratterizzati da procedure lunghe o laboriose e quindi inadatti ad una prospettiva industriale di basso costo e semplicità.

Tra i trattamenti chimici si ricorda anche il TRATTAMENTO ALCALINO (MERCERIZZAZIONE) e il TRATTAMENTO ENZIMATICO [39] [40].

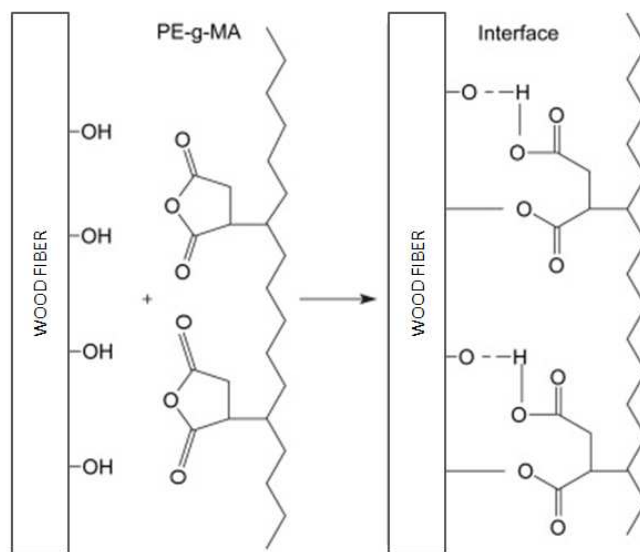
Gli AGENTI COMPATIBILIZZANTI sono tipicamente polimeri, solitamente gli stessi della matrice, i quali sono funzionalizzati con molecole polari. Essi migliorano la miscibilità e l'adesione tra fibra e matrice con effetti simili a quelli dei suddetti trattamenti, rispetto ai quali, però, danno una minore stabilità dimensionale. Inoltre sono molto pratici, di semplice utilizzo (vengono miscelati in estrusore con il polimero), poco costosi e diffusi o comunque facilmente producibili in laboratorio.

[41] [34] [42] [16.a] [36][43][44][45]

Gli agenti compatibilizzanti più noti e utilizzati sono quelli costituiti da un polimero funzionalizzato con anidride maleica. Essi sono prodotti aggraffando anidride maleica su polimeri, semplicemente con un'opportuna scelta di temperatura e iniziatore radicalico; tale scelta quale permette di controllare il grado di anidride maleica aggraffata. Tali compatibilizzanti possono essere prodotti per avere un giusto bilanciamento tra catena principale apolare e gruppi laterali polari attraverso la scelta di opportuni pesi molecolari della catena e quantità di anidride maleica aggraffata.

La catena polimerica deve essere chimicamente simile alla matrice ed avere opportuno peso molecolare medio (se è troppo basso, la catena non è in grado di formare entanglements efficaci con la matrice, se è troppo alto, non permette al compatibilizzante di risiedere all'interfaccia). La quantità di anidride maleica aggraffata non deve essere, né troppo bassa, poiché potrebbe non fornire al compatibilizzante il numero di siti sufficienti a legarsi con il filler polare, né troppo alta, perché potrebbe portare il compatibilizzante troppo vicino alla superficie polare, negandogli sufficienti interazioni con la matrice apolare.

L'interazione tra compatibilizzante e legno può essere di natura chimica (covalente, secondaria, come i legami ad idrogeno e le forze di Van der Waals) e fisica [45].



**Figura 5: Interazioni possibili tra agente compatibilizzante polietilene aggraffato con anidride maleica e fibra di legno**

Questo tipo di compatibilizzante è una scelta diffusa e riportata in molti studi con percentuali variabili dal 1% al 10% in peso rispetto la massa totale del composito. Solitamente le percentuali più utilizzate sono del 3% e del 5%.

La loro aggiunta nei compositi poliolefine/farina di legno porta sempre ad un netto miglioramento delle prestazioni meccaniche confermando l'efficacia ad incrementare i legami che si instaurano all'interfaccia tra fibre e matrice [46]. La miglior adesione della matrice alla fibra comporta altri vantaggi, quali migliore stabilità termica e minor assorbimento d'acqua.

I compositi realizzati con poliolefine, farina di legno e agenti compatibilizzanti, dipendono dalle caratteristiche di ciascun componente e dall'interazione che ciascuno di esse ha nel sistema.

### **1.3 Nanocompositi a matrice polimerica termoplastica con farina di legno e nanoargille**

I nanocompositi con farina di legno uniscono le proprietà delle due tipologie di compositi affrontata nei precedenti paragrafi. Vengono prodotti per estrusione o stampaggio come normali termoplastici e in fase di miscelazione (miscelazione in fuso) viene aggiunta la farina di legno e la nanocarica.

L'agente compatibilizzante utilizzato per matrice e farina può essere utile anche la compatibilità tra matrice e silicato lamellare; infatti in molti studi è lo stesso utilizzato per la produzione di nanocompositi.

Le tipologie di interazioni che si vengono ad instaurare tra i componenti di questi sistemi variano a seconda dei parametri di produzione, della natura della modifica della nanoargilla e della sua distribuzione nanometrica e sono molto complesse.

Gli studi in argomento sono piuttosto recenti e non vi è ancora una comprensione completa e univoca dei fenomeni coinvolti e delle proprietà che ne risultano.

I miglioramenti imputabili all'aggiunta di opportune quantità di nanoargille a sistemi poliolefine - farina di legno sono [47] [48] [49] [50] [51] [52]:

- 1) aumento di alcune proprietà meccaniche come modulo e resistenza a trazione e flessione, allungamento a rottura;
- 2) decremento della sensibilità all'acqua e quindi del fenomeno di swelling;
- 3) incremento della stabilità termica e maggior resistenza alla fiamma;
- 4) decremento del coefficiente di espansione termica.

Se le nanoargille sono organo-modificate, la loro modifica interagisce in maniera determinante con il sistema, influenzando su molte delle proprietà del nanocomposito.

In genere si possono ottenere i miglioramenti suddetti in diversi gradi sebbene alcuni studi hanno riportato tendenze inverse, quali ad esempio: minor resistenza a trazione [48] e minor resistenza all'impatto per nanocompositi a morfologia intercalata [49] ed esfoliata [51] e nessun incremento della stabilità termica [51].

La presenza di farina di legno, in certi studi, sembra possa aiutare la nanocarica a disperdersi, e che le nanocariche stesse si possano depositare sulla superficie delle fibre o addirittura penetrare nel lumen delle fibre (zona cava cilindrica vuota delle fibre) [48].



# Capitolo 2

## PARTE SPERIMENTALE

In questo capitolo verranno caratterizzate le materie prime utilizzate per produrre i nanocompositi, viene descritta la tecnologia e i relativi parametri di produzione, infine vengono espone le tecniche utilizzate per lo studio e la caratterizzazione.

### 2.1 Materie prime

Le materie prime utilizzate sono LDPE riciclato, 3 diverse nanoargille, la farina di legno e il compatibilizzante. Le loro caratteristiche vengono illustrate in seguito singolarmente.

#### 2.1.1 La matrice polimerica: LDPE riciclato (RLDPE)

Il polimero LDPE di riciclo utilizzato deriva da un processo di recupero che impiega diversi tipi di polietilene ma di cui il produttore non è stato in grado di fornire la scheda tecnica.

Mediante analisi DSC è stato comunque possibile comprendere che si tratta di una miscela di LDPE e LLDPE.

L'LDPE riciclato ha un'ottima stabilità dimensionale, è utilizzabile senza problemi di fragilità e rotture fino a 80 °C, può essere colorato facilmente, ma perde la trasparenza ottenibile invece con il materiale vergine. Per impieghi nel campo nell'imballaggio ha proprietà meccaniche molto vicine a quelle del prodotto di partenza, ma risente delle variazioni strutturali subite durante i processi di riciclo e rilavorazione. Ovviamente, si ottengono manufatti migliori se alla componente riciclata viene aggiunta una quantità di LDPE vergine. La degradazione termica che interviene nei processi di riciclo del PE può essere limitata tramite l'aggiunta di vari additivi.

Per ogni Kg di LDPE vergine sostituito con LDPE riciclato o rigenerato, vengono risparmiati 21,85 kg di materie prime.

## CARATTERISTICHE TECNICHE MEDIE DEL LDPE RICICLATO:

Fonti WEB

Densità	0,92 – 0,93 g/cm <sup>3</sup>
Temperatura d'esercizio	da -50° a +70° C
Coefficiente di espansione termica	250 1/K · 10 <sup>-6</sup>
Resistenza alla trazione	0,8 – 2,3 MPa
Modulo di trazione	0,2 – 0,5 GPa
Allungamento	300 - 1000%
Resistenza all'urto	no break (con e senza intaglio)

### 2.1.2 Il rinforzo nanometrico: le nanoargille (NC)

Le nanoargille utilizzate sono tre, di cui due modificate organicamente. In seguito si riportano alcune delle caratteristiche d'interesse dichiarate dal produttore. Le nanocariche sono state utilizzate come ricevute.

#### **DELLITE® LVF (LVF)**

Nanoargilla prodotta da Laviosa Chimica Mineraria S.p.a di Livorno. Deriva da una montmorillonite naturale altamente purificata.

#### **Nanomer® I.34TCN (I.34TCN)**

Nanoargilla organomodificata prodotta dalla Nanocor. La modifica è costituita dallo catione metil diidrossietil di sego idrogenato ammonio in 25–30 % in peso, (sego idrogenato: 65% C<sub>18</sub>, 30% C<sub>16</sub> e 5% C<sub>14</sub>). È importante notare che l'organomodifica ha una sola catena alchilica costituita da 14-18 carboni, e due piccole appendici funzionali CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

#### **DELLITE® 72T (72T)**

Nanoargilla modificata prodotta dalla Laviosa Chimica Mineraria S.p.A. di Livorno. È una nanoargilla derivante da una montmorillonite naturale purificata e modificata con un catione ammonio dimetil di(sego idrogenato).

Caratteristica peculiare del catione è la presenza delle due catene di sego idrogenato. Ciò rende la modifica molto voluminosa e organofila.

### 2.1.3 Il rinforzo micrometrico: la farina di legno (WF)

La farina di legno usata è farina di legno di abete. Nella scheda tecnica data dal fornitore sono disponibili poche informazioni, tra cui una tabella che riassume l'analisi granulometrica del prodotto:

**Tabella 2.1.1: analisi granulometrica della farina di legno**

$\mu\text{m}$	Valore %
500	0 - 4
300	20 - 60
180	30 - 76
fondo	0 - 10

Prima di essere utilizzata, la farina di legno è stata sottoposta a riscaldamento a 80°C circa per 24h, per eliminare l'umidità assorbita.

Le altre informazioni sono state tratte dalla ricerca bibliografica sulle fibre legnose e dalle osservazioni fatte in laboratorio.

Alcune immagini della farina di legno al microscopio ottico e al microscopio a scansione elettronica sono riportate in Figura 4.

Durante la lavorazione del polimero, l'alta temperatura nel fuso (fino a 220°C) e l'attrito, può causare rotture longitudinali e trasversali, e creare microvuoti nelle fibre.



**Figura 6: farina di legno osservata al microscopio ottico (in alto, scala 250  $\mu\text{m}$ ) e al microscopio elettronico (in basso, scala 500  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ )**

Il fatto che la farina di legno provenga da abete (conifere) ci dà ulteriori informazioni:

- contenuti di lignina più alti,
- fibre più flessibili rispetto a quelle delle latifoglie
- fibre più facilmente divisibili in nastri durante la lavorazione
- fibre legnose sono cellule fusiformi dotate di aperture sulle pareti (dette punteggiature) che svolgono contemporaneamente le funzioni di sostegno e conduzione dette tracheidi. Vedi figura in basso a destra della Figura 4.

#### 2.1.4 Il compatibilizzante

L'agente compatibilizzante usato è il **Polybond@3009** acquistato dalla Chemtura. È un polietilene ad alta densità graffato anidride maleica al 1% in peso. Altre informazioni utili sono: Melt Flow Rate (190/2.16) di 3-6 g/10 min, densità a 23°C di 0,95 g/cc e temperatura di fusione di 127°C.

## 2.2 Produzione dei compositi e nanocompositi

Le mescole sono state prodotte con un miscelatore discontinuo Brabender Plastograph EC. Esso simula un processo in estrusore, con il vantaggio che possono essere processate piccole quantità di materiale. I parametri di processo impostati sono stati gli stessi per tutte le mescole: temperatura del mixer a 190°C, velocità dei rotori pari a 30rpm per i primi 3 minuti, poi 80 rpm per i restanti 12 minuti. La durata totale dell'operazione di miscelazione è stata limitata a 15 minuti per evitare la degradazione del RLDPE e per limitare quella della farina di legno. Sono stati inoltre aggiunti due tipi di antiossidanti: Irganox®1010 e Irgafos®168, in percentuale totale di 0,1% in peso.

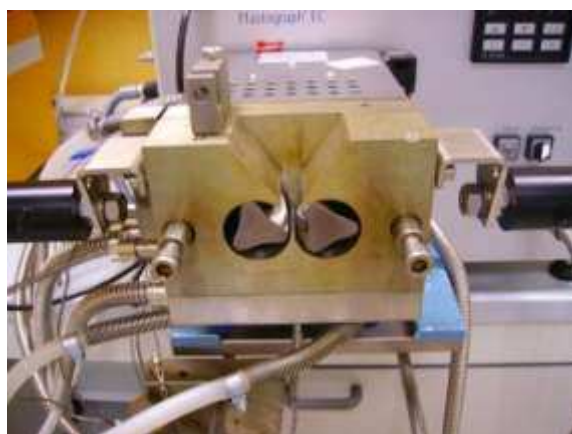
In ciascuna mescola sono presenti gli antiossidanti. Il mixer sopracitato ha permesso di introdurre e lavorare 47 g di materie prime totali per volta.

La composizione delle mescole prodotte è riportata nella seguente tabella 2.2.1.

**Tabella 2.2.2.1: Campioni prodotti e rispettive percentuali dei componenti**

codice		COMPOSIZIONI in percentuali			
		RLDPE	3009	NC	WF
	<b>Nanocompositi RLDPE/5%3009/5%NC</b>				
11	<b>RLDPE/5% 3009/5% I34TCN</b>	90	5	5	0
12	<b>RLDPE/5% 3009/5% LVF</b>	90	5	5	0
13	<b>RLDPE/5% 3009/5% 72T</b>	90	5	5	0
	<b>Compositi di riferimento</b>				
18	<b>RLDPE/30% WF</b>	70	0	0	30
17	<b>RLDPE/5% 3009/30% WF</b>	65	5	0	30
	<b>Nanocompositi RLDPE/30%WF/5%NC</b>				
14	<b>RLDPE/30% WF/5% I34TCN</b>	65	0	5	30
15	<b>RLDPE/30% WF/5% LVF</b>	65	0	5	30
16	<b>RLDPE/30% WF/5% 72T</b>	65	0	5	30
	<b>Nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC</b>				
8	<b>RLDPE/5% 3009/30% WF/5% I34TCN</b>	60	5	5	30
9	<b>RLDPE/5% 3009/30% WF/5% 72T</b>	60	5	5	30
10	<b>RLDPE/5% 3009/30% WF/5% LVF</b>	60	5	5	30
19	<b>RLDPE/5% 3009/5% 72T + 30% WF</b>	60	5	5	30

La preparazione dei provini per le caratterizzazioni è stata eseguita, per le analisi di diffrazione di raggi X, tramite pressofusione con una pressa a piani paralleli P200 E della Collin, mentre per le prove di assorbimento d'acqua e impatto Izod i provini di differente geometria sono stati formati tramite presso-iniezione con una pressa ad iniezione verticale Thermo Scientific Haake MiniJet II.



**Figura 7: Camera di miscelazione del miscelatore discontinuo Brabender Plastograph EC**

## 2.3 Caratterizzazione

Scopo dello studio è studiare e caratterizzare i differenti nanocompositi prodotti.

Le analisi di diffrazione di raggi X sono state eseguite con il diffrattometro BRUKER AXS D8 Advance X-ray (Bruker, Germany) in dotazione al dipartimento di ingegneria industriale dell'Università degli Studi di Padova. Esse permettono di investigare il grado di intercalazione del polimero negli strati di nanoargilla. Si tratta di un'indagine cristallografica che non dà informazioni sulla dispersione delle nanoargille nel bulk (informazioni che si possono ottenere con la tecnica TEM). Questa tecnica permette quindi di vedere solo se, localmente, le distanze interlamellari della nanocarica nei nanocompositi sono maggiori a quelle della nanoargilla tal quale. La distanza ( $d$ ) tra gli strati delle nanocariche nei corrispettivi nanocompositi è stata calcolata usando l'equazione di Bragg:  $2d \sin\theta = n\lambda$ , prendendo in riferimento le posizioni del picco di diffrazione del piano  $d_{(0\ 0\ 1)}$ , identificati dal corrispondente angolo  $2\theta$  dato del diffrattogramma.. Confrontando la distanza  $d$  rilevata nell'argilla tal quale e quella rilevata nei nanocompositi è possibile verificare il grado di intercalazione o l'esfoliazione.

È stato scansionato l'intervallo  $2\theta$  da  $1,5^\circ$  a  $30^\circ$ , con una velocità di scansione di  $1^\circ/\text{min}$ . La radiazione usata è quella del  $K\alpha$  del rame, con  $\lambda = 0,15418$  nm.

L'analisi calorimetrica a scansione (DSC) è stata eseguita col DSC Q2000 v24.9 della TA Instruments. Essa consente di individuare transizioni di fase e di stato (reazioni esotermiche o endotermiche), determinarne le temperature caratteristiche (massimi e minimi relativi della funzione  $\Delta H = f(T)$ ) e le rispettive entalpie (integrazione dei picchi della funzione  $\Delta H = f(T)$ ), permettendo inoltre lo studio delle cinetiche di transizione di fase ( $T_{\text{onset}} - T_{\text{picco}}$ ).

L'analisi è stata svolta per indagare l'influenza che esercitano le diverse nanocariche e la farina di legno nel comportamento di fusione e cristallizzazione della parte polimerica dei nanocompositi realizzati.

I campioni (con masse variabili dai 5 agli 8 mg) sono stati incapsulati in crogioli di alluminio e non hanno subito precondizionamenti. Per l'indagine delle transizioni caratteristiche di nostro interesse, abbiamo utilizzato 3 cicli (riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento), da

-10°C a 160°C, ad una velocità di riscaldamento e raffreddamento di 10°C/min, in atmosfera di elio e azoto di 25 mL/min. I cicli sono stati eseguiti con le seguenti modalità:

- Equilibrio termico a -10.00 °C
- Riscaldamento fino a 160.00 °C
- Isoterma per 2.00 min
- Raffreddamento fino a -10.00 °C
- Isoterma per 2.00 min
- Riscaldamento fino a 160.00 °C

Dei tre cicli è stato analizzato il secondo riscaldamento, poiché il primo riscaldamento viene operato esclusivamente per annullare la storia termica del polimero e l'eventuale umidità assorbita.

Per le analisi termogravimetriche (TGA) è stato utilizzato lo strumento *NETZSCH-TA45*, con le seguenti modalità operative: riscaldamento da 30 a 900°C dei campioni in crogioli di allumina, in atmosfera ossidante (aria), con una velocità di riscaldamento pari a 20°C/min.

Per comprendere i ruoli dei singoli componenti nella degradazione termo-ossidativa dei compositi e determinare le proprietà di stabilità termica di quest'ultimi, è stata effettuata l'analisi termo-gravimetrica dei singoli componenti e di tutte le mescole prodotte.

Le prove ad impatto sono state eseguite con una macchina di prova CEAST 9050, per determinare la resistenza all'urto Izod su provini con intaglio ( $a_{iN}$ ). Essa è definita come l'energia d'urto assorbita per la rottura di un provino con intaglio, riferita alla sezione netta originale del provino all'intaglio, con percussore del pendolo che urta la faccia che contiene l'intaglio e si esprime in [kJ/m<sup>2</sup>]. La resistenza all'urto non è solo una proprietà meccanica del sistema composito ma in alcuni casi può essere attribuita al grado di adesione tra fibre e matrice.

Per la procedura di tale prova si è fatto riferimento alla normativa UNI EN ISO 180.

Per ciascun composito sono stati prodotti 5 provini, con una pressa ad iniezione Thermo Scientific Haake MiniJet II ed i seguenti parametri operativi: temperatura del cilindro: 210°C, temperatura dello stampo 70°C, pressione del pistone mobile 400 bar per i primi 5 secondi, 250 per i rimanenti 5 s. Lo stampo permette di avere esattamente le dimensioni richieste dalla normativa: lunghezza 80 ±2 mm, larghezza 10,0 ± 0,2 mm, spessore 4,0 ± 0,2 mm. Per

produrre uguali provini di RLDPE puro è stato necessario variare i parametri operativi della pressa (stesse temperature di cilindro e stampo, ma prima pressione del pistone a 400 bar per 10s, seguita da altri 20 s a 300 bar).

L'intaglio è stato fatto con l'apposito utensile di taglio ed ha le caratteristiche in figura a sinistra (Figura A), mentre a destra (Figura B) è riportata la geometria descritta nella prova secondo normativa UNI EN ISO 180.

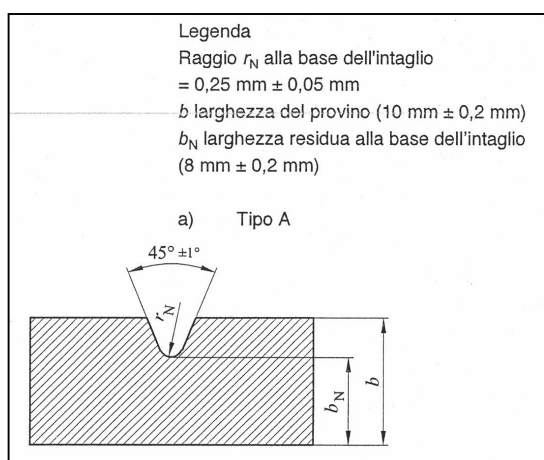


Figura A: geometria dell'intaglio

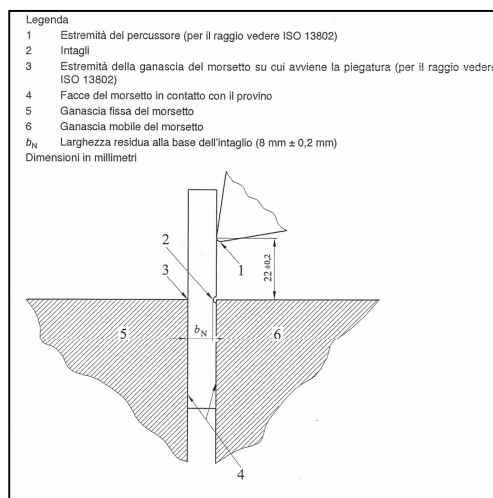


Figura B: geometrie della procedura Izod

La mazza utilizzata è quella da 5,5 J ed è stata selezionata in accordo con il procedimento sperimentale descritto dalla normativa [§7.3 ISO 180].

Per la caratterizzazione superficiale delle fratture ottenute dai provini sottoposti ad impatto sono state eseguite microscopie con microscopio a scansione di elettroni (SEM Scanning Electron Microscope) VEGA\\ LMU dopo aver ricoperto le superfici con oro utilizzando lo Sputter Coater 108 Auto della Cressington Scientific.

La prova di assorbimento d'acqua è stata condotta seguendo la normativa ASTM D570. Per ciascun composito sono stati prodotti 3 provini, con una pressa ad iniezione Thermo Scientific Haake MiniJet II ed i seguenti parametri operativi: temperatura del cilindro: 210°C, temperatura dello stampo 70°C, pressione del pistone mobile 400 bar per i primi 5 secondi, 250 per i rimanenti 5 s. I campioni prodotti hanno diametro di circa 24 mm e spessore di circa



2 mm, mentre la normativa avrebbe previsto dimensioni di 50,8 mm di diametro e 3,2 mm di spessore.

Prima dell'immersione i campioni hanno subito un condizionamento di 24h in stufa a 80°C e di 3 giorni in essiccatore e sono stati pesati. I provini per ciascun tipo di composito o nanocomposito sono stati immersi in acqua distillata a temperatura ambiente. Le successive pesate sono state effettuate a distanza dall'immersione di 2, 4, 6, 8 ore, 1, 2, 3, 4 giorni, 1,2,3,4 settimane. Per la pesata, i provini sono stati estratti uno per volta dal bagno, asciugati con carta assorbente per rimuovere l'eccesso d'acqua dalla superficie e pesati immediatamente con bilancia analitica.

La percentuale di acqua assorbita corrisponde all'aumento percentuale in massa registrato, ed è stata calcolata con la seguente formula:

$$W.A. \% = \frac{\text{massa pesata} - \text{massa prima dell'immersione}}{\text{massa prima dell'immersione}} \times 100.$$

Il valore ottenuto è la media dei 3 provini utilizzati per tipo di composito o nanocomposito prodotto.

# Capitolo 3

## RISULTATI E DISCUSSIONI

### 3.1 Diffrazione di raggi X

I risultati delle analisi WAXRD vengono esposti per tipo di nanocarica e i dati numerici sono riassunti in Tabella 3.1.1.

#### LVF e rispettivi nanocompositi

In Figura 3.1.1 sono mostrati i diffrattogrammi della LVF e dei corrispettivi nanocompositi.

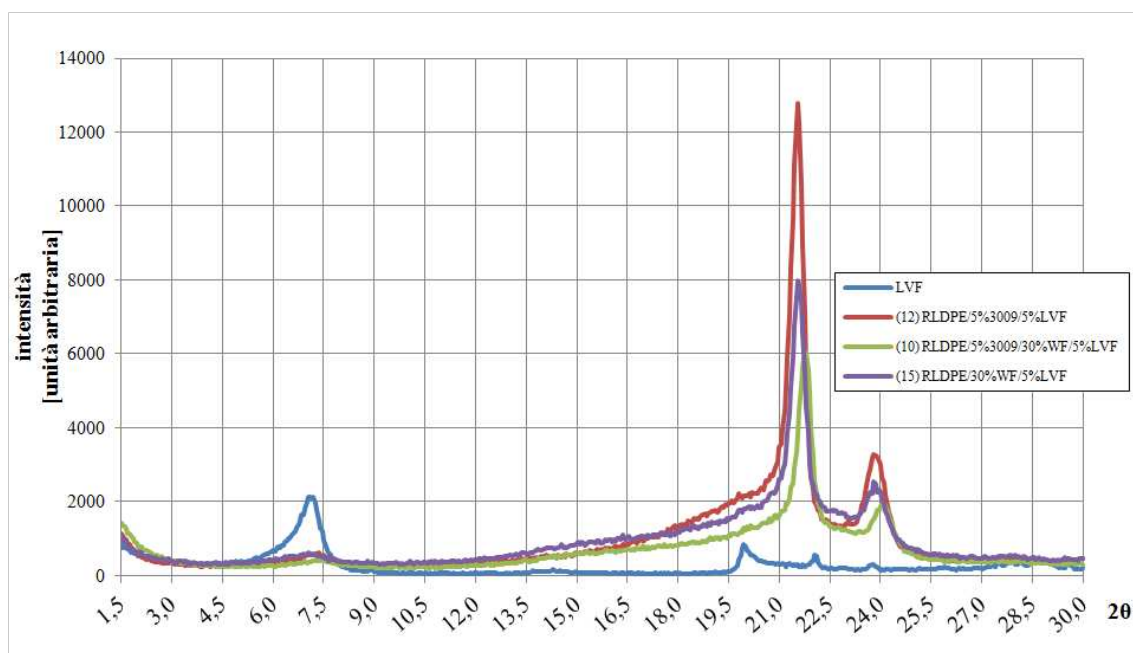


Figura 3.1.1: WAXRD LVF e rispettivi nanocompositi

Il picco caratteristico della LVF (in blu) appare a  $7,10^\circ 2\theta$ , è relativo al reticolo cristallino (0 0 1) e corrisponde ad una distanza ( $d_{(0\ 0\ 1)}$ ) di 1,25 nm (distanza interlamellare). La matrice polimerica presenta diversi segnali, uno a circa  $19,8^\circ$  piuttosto slargato, attribuito alle zone amorphe del RLDPE, e altri due picchi a circa  $21,5^\circ$  e  $23,9^\circ 2\theta$  che sono identificativi, rispettivamente, delle diffrazioni relative ai piani (1 1 0) e (2 0 0) del sistema cristallino ortorombico del PE.

Nella seguente figura (Figura 3.1.2) viene ingrandito il tratto di diffrattogramma utile alle considerazioni sulla morfologia dei nanocompositi.

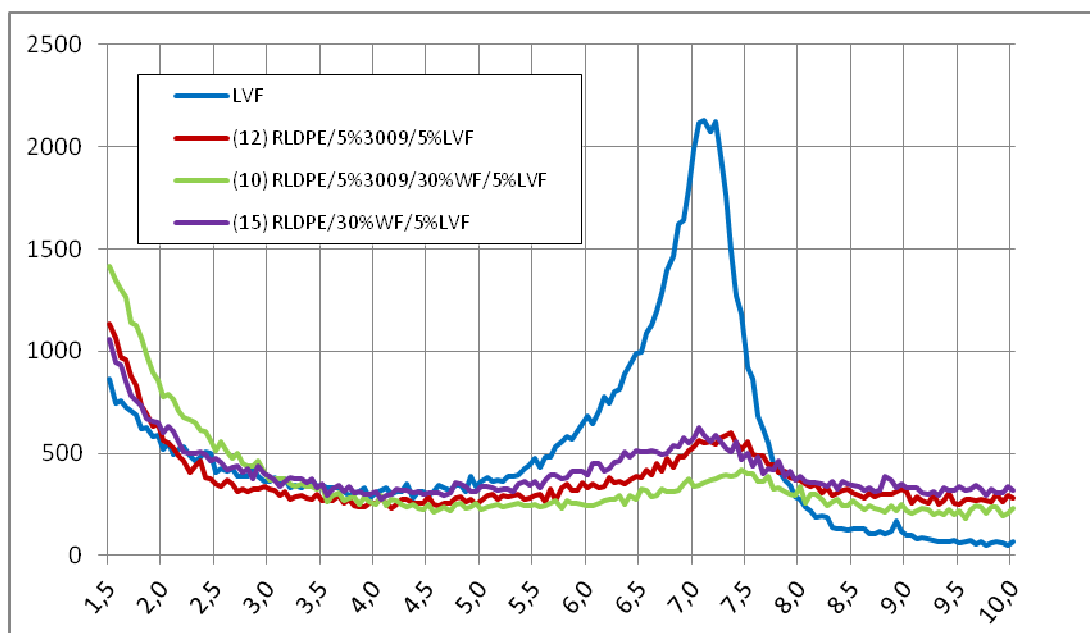


Figura 3.1.2: WAXRD LVF e rispettivi nanocompositi (ingrandimento della zona d'interesse)

Lo spettro relativo al nanocomposito con 5% di compatibilizzante e 5% di LVF (12, curva rossa) mostra un picco quasi impercettibile a  $7,10^\circ 2\theta$  (che risulta aumentato, rispetto a quello della LVF pura, di  $0,25^\circ 2\theta$ ). La debole intensità del picco può suggerire l'ottenimento di una morfologia pressoché esfoliata, sebbene si possa ipotizzare, dal debole segnale a  $7,35^\circ 2\theta$  (che indica una distanza interlamellare di 1,20 nm) che vi sia anche una piccola percentuale di argilla non esfoliata, che diminuisce la sua distanza interlamellare, come se subisse una compressione degli strati ad opera delle catene polimeriche.

Per il composito RLDPE con 5% di 3009, 5% di LVF e 30% di WF (10, spettro verde), si ha una situazione simile alla precedente: anche in questo caso l'esfoliazione sembra essere quasi completa e sembra vi sia un leggero schiacciamento della LVF residua non esfoliata, si nota infatti un debole picco a  $7,45^\circ 2\theta$  che indica una distanza interlamellare pari a 1,19 nm.

Il nanocomposito con 30% WF, 5% LVF e senza compatibilizzante (15, spettro viola) presenta una esfoliazione quasi totale, sebbene sia presente, anche in questo caso, un segnale di bassissima intensità a  $7,05^\circ 2\theta$  che indica una distanza interlamellare di 1,25 nm, la stessa che caratterizza la LVF pura.

Si nota che il lieve spostamento verso angoli maggiori del picco caratteristico della LVF si riscontra solo nei compositi con compatibilizzante.

Si conclude quindi:

- L'esfoliazione, quasi totale, si rileva in tutti i nanocompositi della LVF.
- Nei nanocompositi con WF e LVF, l'esfoliazione sembra avvenire anche in assenza del compatibilizzante.
- L'azione del compatibilizzante, nei confronti della nanocarica, non risente della presenza della farina di legno.

### I34 TCN e rispettivi nanocompositi

In Figura 3.1.3 sono riportati i diffrattogrammi della nanocarica I34 TCN e dei rispettivi nanocompositi:

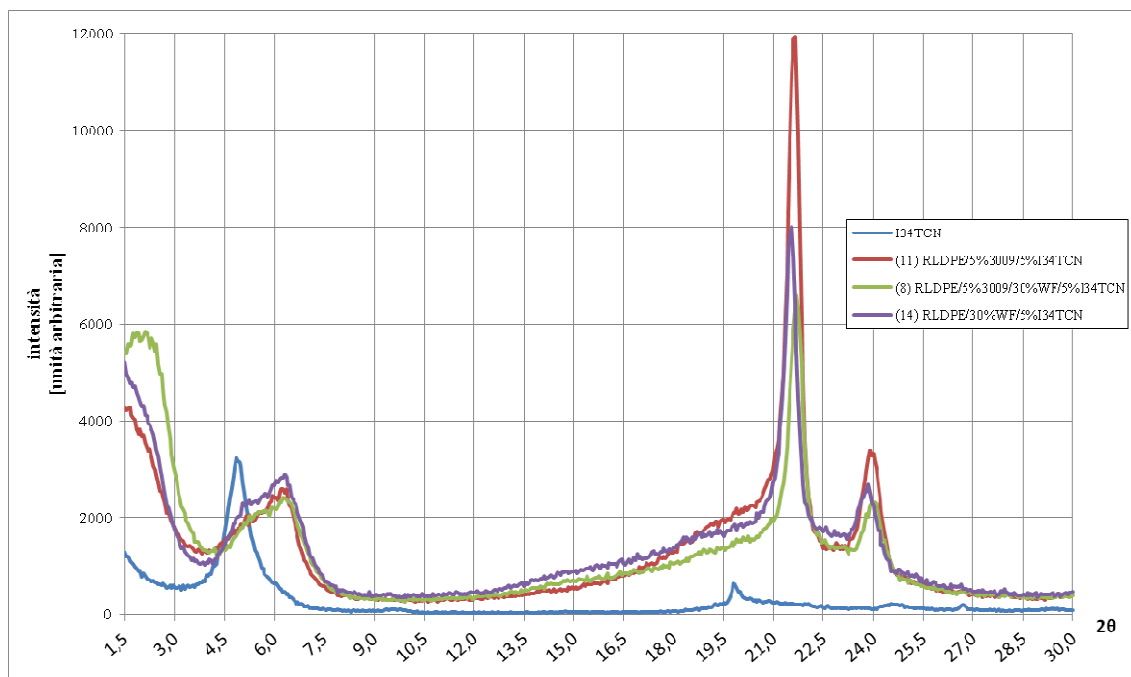


Figura 3.1.3: WAXRD I34TCN e rispettivi nanocompositi

La I34 TCN ha spettro caratteristico (in blu) con picco caratteristico a  $4,85^\circ$   $2\theta$  riconducibile ad una distanza interlamellare di 1,82 nm dovuta al relativo modificante organico.

In Figura 3.1.4 è riportata la zona dei diffrattogrammi tra  $1,5^\circ$  e  $8,0^\circ$   $2\theta$ .

Nello spettro del campione RLDPE/5% 3009/5% I34TCN (11, in rosso), sono visibili 2 picchi: uno a  $1,5^\circ$  e uno molto allargato con massimo a  $6,35^\circ$ .

Si può ipotizzare che il nanocomposito sia a morfologia prevalentemente esfoliata/intercalata, con una piccola quantità di nanoargilla che presenta una leggera diminuzione della distanza interlamellare da 1,82 nm a 1,39 nm.

Nel composito RLDPE/5% 3009/30% WF/5% I34TCN (8, in verde), il picco a  $2,10^\circ$   $2\theta$  indica che gran parte della nanocarica è stata intercalata, raggiungendo una distanza interlamellare di 4,21 nm, mentre una piccola parte di nanocarica diminuisce la sua distanza interlamellare, passando da 1,82 a 1,41 nm.

Per quanto riguarda il composito RLDPE/30% WF/5% I34TCN senza compatibilizzante (14, curva viola), abbiamo una situazione analoga al nanocomposito 11, senza farina di legno: la nanoargilla ha raggiunto un alto grado di esfoliazione/intercalazione, sebbene si possa ancora notare un segnale molto slargato a  $6,30^\circ$  corrispondente ad una distanza interlamellare di 1,40 nm.

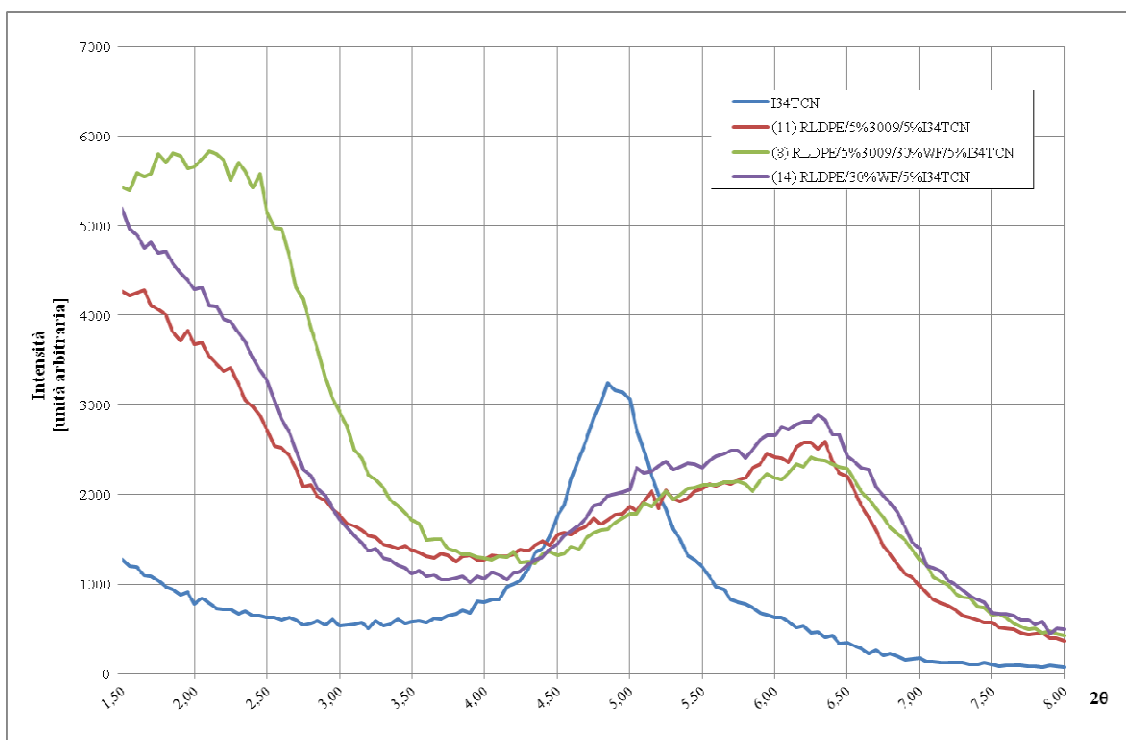


Figura 3.1.4: WAXRD I34TCN e rispettivi nanocompositi (ingrandimento della zona d'interesse)

Si conclude che:

- Il nanocomposito 8 (RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN) ha mostrato avere un grado di intercalazione minore del corrispettivo composito senza compatibilizzante (14), indicando minor capacità del compatibilizzante nell'esfoliare la nanocarica nel sistema con farina di legno.
- Il nanocomposito 14 presenta un grado di esfoliazione simile al nanocomposito 11 (RLDPE/5%3009/5%I34TCN). A parità di matrice polimerica e nanocarica, aggiungere al sistema 30% di WF o 5 % di compatibilizzante, ha lo stesso risultato in termini di intercalazione della I34 TCN.

### 72T e rispettivi nanocompositi

In Figura 3.1.5 sono sovrapposti tutti i diffrattogrammi dei nanocompositi con 72T.

Lo spettro della 72T (in blu) mostra due picchi caratteristici a 3,45 e 7,20° 2 $\theta$ . Il primo indica una distanza interlamellare di 2,56 nm ed è relativo alla distanza ottenuta col relativo modificante organico, mentre il secondo picco, a 7,20° 2 $\theta$  può essere attribuito ad una parte di nanoargilla che non è stata modificata e caratterizzata da una distanza interlamellare di 1,23 nm, valore molto simile a quello trovato per la LVF.

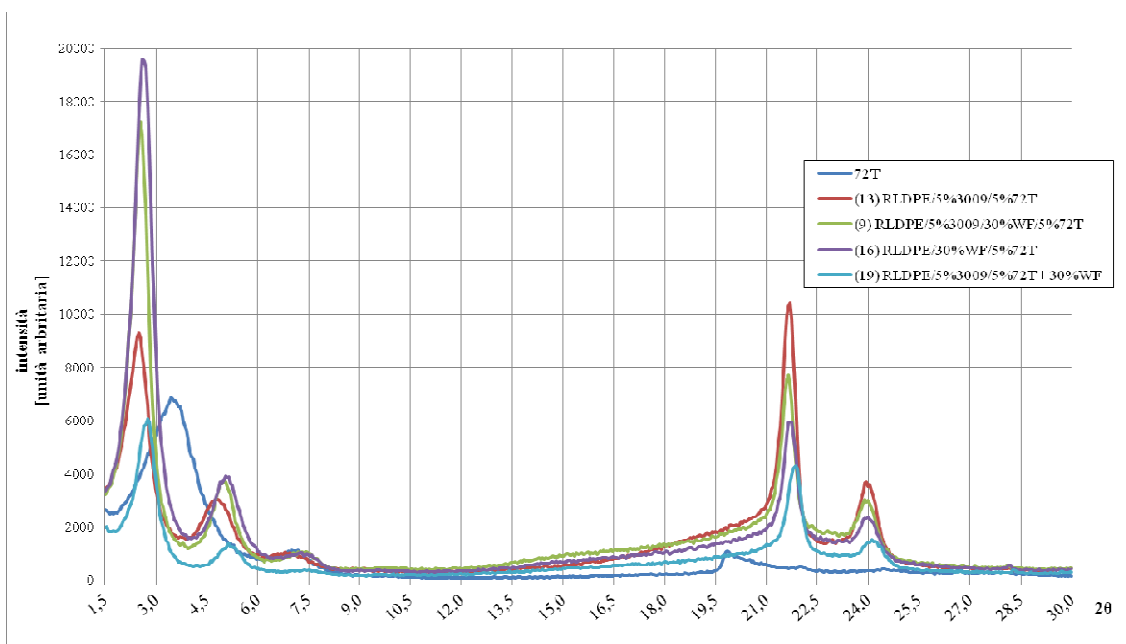


Figura 3.1.5: WAXRD 72T e corrispettivi nanocompositi

La zona d'interesse per determinare la morfologia dei nanocompositi è l'intervallo  $1,50-8,00^\circ 2\theta$  (Figura 3.1.6).

Nella matrice polimerica con 5% di compatibilizzante (13, spettro rosso), il primo picco (a  $2,50^\circ$ ) mostra che la distanza interlamellare della nanoargilla originaria è aumentata a 3,53 nm. Gli altri due picchi sono probabilmente relativi a due gradi diversi di intercalazione delle catene polimeriche nella nanoargilla non modificata presente nella 72T.

Il nanocomposito RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T (9, spettro verde), mostra tre picchi a  $2,55$ ,  $5,00$  e a  $6,80^\circ 2\theta$  che corrispondono rispettivamente alle distanze interlamellari di 3,46, 1,77 e 1,30 nm. Si ha un'intercalazione del polimero nella nanoargilla modificata, che porta ad una distanza interlamellare di 3,46 nm, mentre per la parte non modificata si hanno due gradi di intercalazione (uno di 1,77 e uno di 1,30 nm).

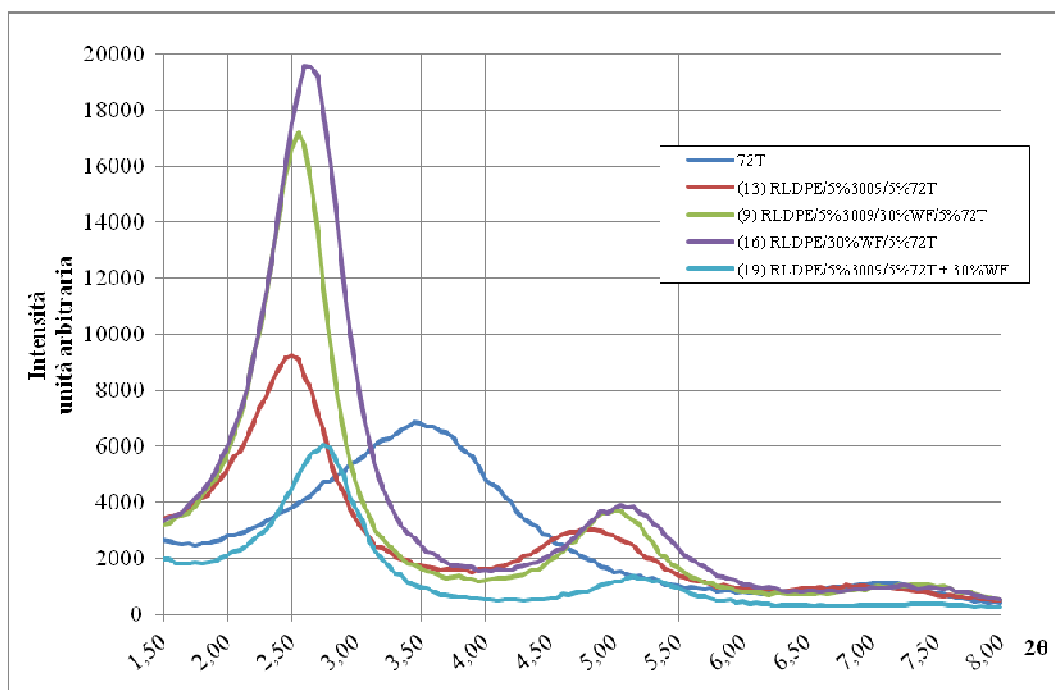


Figura 3.1.6: WAXRD 72T e rispettivi nanocompositi (ingrandimento della zona d'interesse)

Il composito RLDPE/30%WF/5%72T (16, spettro viola) mostra tre picchi a  $2,60$ ,  $5,05$  e  $7,25^\circ 2\theta$  che corrispondono rispettivamente alle distanze interlamellari di 3,40, 1,75 e 1,22 nm. Anche in questo caso, sebbene non vi sia presenza di compatibilizzante nel sistema, si è ottenuta l'intercalazione nella 72T. Gli altri due picchi e distanze interlamellari associate, identificano l'intercalazione nello spazio interlamellare della

nanoargilla non modificata e il segnale relativo alla nanoargilla non modificata non interessata da intercalazione.

Il nanocomposito (19) con spettro turchese, che è stato fatto in due step (il primo di miscelazione di RLDPE/5%3009/5%72T, e il secondo in cui si è aggiunta la farina di legno), presenta uno spettro di diffrazione analogo ai precedente, ma mostra un minor grado di intercalazione. I picchi caratteristici sono localizzati a 2,75, 5,15 e 7,5° 2θ, relativi a distanze di 3,21, 1,72, 1,18 nm.

Il primo picco mostra un'intercalazione del polimero tra le lamelle della nanoargilla modificata poiché la distanza tra i piani cristallini aumenta del 25%, mentre il secondo determina un'intercalazione nella parte di nanoargilla non modificata con aumento del 40%; infine il terzo picco identifica parte della nanoargilla non modificata che non ha subito intercalazione.

Si osserva che:

- Il nanocomposito che ha mostrato maggiore intercalazione del polimero nella nanocarica è il nanocomposito con compatibilizzante e senza farina di legno (13).
- Il compatibilizzante sembra favorire l'intercalazione da parte della matrice, ma in presenza di WF, sembra essere meno efficace.
- Il materiale (19) è il nanocomposito che ha dimostrato minor intercalazione (la distanza interlamellare della 72T in (19) è aumentata del 25% rispetto la distanza che si ha nella nanoargilla tal quale). Sebbene sia stato prodotto con successiva aggiunta di farina di legno al nanocomposito (13) (aumento di d del 38% rispetto a quello della nanocarica tal quale), non ne mantiene la morfologia intercalata. Si può ipotizzare quindi che il compatibilizzante risenta dell'aggiunta della farina di legno.



Tabella 3.1.2: Analisi dati WAXRD dei campioni suddivisi per tipo di nanocarica

cod.	composizione	picchi 2θ	distanza
		caratteristici [gradi]	interlamellare [nm] $d_{(001)}$
	<b>LVF 100%</b>	7,10	1,25
12	RLDPE/5%3009/5%LVF	7,35	1,20
10	RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF	7,45	1,19
15	RLDPE/30%WF/5%LVF	7,05	1,25
	<b>I34TCN 100%</b>	4,85	1,82
11	RLDPE/5%3009/5%I34TCN	6,35	1,39
8	RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN	2,10	4,21
		6,25	1,41
14	RLDPE/30%WF/5%I34TCN	6,30	1,40
	<b>72T 100%</b>	3,45	2,56
		7,20	1,23
13	RLDPE/5%3009/5%72T	2,50	3,53
		4,75	1,86
		6,80	1,30
9	RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T	2,55	3,46
		5,00	1,77
		6,80	1,30
16	RLDPE/30%WF/5%72T	2,60	3,40
		5,05	1,75
		7,25	1,22
19	RLDPE/5%3009/5%72T + 30%WF	2,75	3,21
		5,15	1,72

A conclusione dell'analisi di diffrazione raggi X si fanno le seguenti osservazioni relative ai nanocompositi con farina di legno:

- la nanocarica che ha maggior capacità di dare morfologia esfoliata è la LVF;
- i nanocompositi con I34TCN hanno morfologia ad alto grado di intercalazione ma questo effetto diminuisce in presenza contemporanea di farina di legno e compatibilizzante;
- la 72T è la nanocarica più difficilmente intercalabile da parte delle catene di ; l'aumento delle distanze interlamellari operato dalle catene del polimero varia da 25 a 35%;
- l'aiuto del compatibilizzante per raggiungere morfologie intercalate od esfoliate è minimo, quindi è possibile ottenere tali morfologie anche senza il suo utilizzo.

## 3.2 Analisi DSC

La Tabella 3.2.1 mostra i risultati dell'analisi DSC:

Tabella 3.2.1 : Risultati dell'analisi DSC

Cod	Composizione Campioni	Picchi di fusione $T_m$ [°C]		$\Delta H_m$ corretta $\Delta H_{m(c)}$ [J/g]	Differenza di $\Delta H_{m(c)}$ con (riferimento) [J/g]		$\Delta H_m$ teorica $\Delta H_{m(t)}$ [J/g]
		$T_{m(I)}$	$T_{m(II)}$				
1	RLDPE	109,3	121,0	124,0			
24	3009		127,2	221,5			
2	RLDPE/3%3009	109,2	122,4	132,9			126,9
3	RLDPE/5%3009	108,2	122,3	132,4			128,9
11	RLDPE/5%3009/5%I34TCN	108,8	122,8	128,5	-3,9 (3)		129,1
12	RLDPE/5%3009/5%LVF	108,6	122,5	133,4	1,0 (3)		129,1
13	RLDPE/5%3009/5%72T	108,9	122,6	127,6	-4,8 (3)		129,1
18	RLDPE/30% WF	108,7	121,7	125,6	1,6 (1)		124,0
17	RLDPE/5%3009/30% WF	108,6	122,6	132,6	-0,3 (2)		131,0
14	RLDPE/30% WF/5%I34TCN	108,8	121,8	139,4	13,8 (18)		124,0
15	RLDPE/30% WF/5%LVF	108,6	121,7	118,3	-7,3 (18)		124,0
16	RLDPE/30% WF/5%72T	109,0	121,8	133,9	8,3 (18)		124,0
8	RLDPE/5%3009/30% WF/5%I34TCN	108,8	122,5	130,9	-1,6(17)	2,4(11)	131,5
9	RLDPE/5%3009/30% WF/5%72T	108,8	122,7	136,7	4,2(17)	9,2(13)	131,5
10	RLDPE/5%3009/30% WF/5%LVF	108,5	122,6	132,8	0,3(17)	-0,5(12)	131,5
19	RLDPE/5%3009/5%72T + 30% WF	108,6	122,4	142,9	10,4(17)	15,4(13)	131,5

### Spiegazione dei simboli e delle grandezze utilizzati in tabella:

$T_m$  : temperatura del picco di fusione  $T_{m(I)}$  e  $T_{m(II)}$ : poichè l'RLDPE è composto da diversi polimeri di riciclo, esso non presenta un solo picco di fusione ma più picchi, aventi temperature caratteristiche diverse. Esse sono state denominate come temperatura del primo picco di fusione,  $T_{m(I)}$ , e temperatura del secondo picco,  $T_{m(II)}$ , in ordine crescente di temperatura), il compatibilizzante invece ne ha solo uno.

$\Delta H_m$  corretta ( $\Delta H_{m(c)}$ ) : entalpia di fusione dei campioni considerata togliendo il contenuto di WF e NC (che non hanno variazioni di entalpia nell'intervallo indagato). La correzione è stata effettuata nella seguente maniera:

l'entalpia specifica data dallo strumento è data dalla variazione di entalpia rilevata dal DSC divisa per la massa del campione:  $\frac{\Delta H_{\text{rilevata}}}{(\text{massa campione})} = \Delta H$  specifica data dallo strumento in [J/g].

La massa del campione è data dalle diverse percentuali di RLDPE, 3009, WF e NC, ma solo RLDPE e compatibilizzante (e quindi solo la loro massa) hanno contribuito alla variazione di entalpia rilevata dal DSC. L'entalpia specifica corretta è allora:

$$\frac{\Delta H_{\text{rilevata}}}{(\text{massa campione} \times \text{frazione polimerica del campione})} = \Delta H_{m(c)} \quad [\text{J/g}]$$

Che, matematicamente, equivale a moltiplicare  $\Delta H$  specifica data dallo strumento per la frazione ponderale polimerica del campione analizzato.

$\Delta H_m$  teorica ( $\Delta H_{m(t)}$ ): entalpia di fusione della miscela teorica, cioè calcolata supponendo che RLDPE e compatibilizzante in miscela si comportino come due puri senza subire alcun tipo di interazione che possa influenzare l'entalpia (es, reazioni/interazioni chimiche). Il calcolo è stato effettuato nella seguente maniera: (entalpia di fusione del RLDPE puro) × (frazione ponderale di RLDPE nella matrice polimerica) + (entalpia di fusione del 3009 puro) × (frazione ponderale di 3009 nella matrice polimerica).

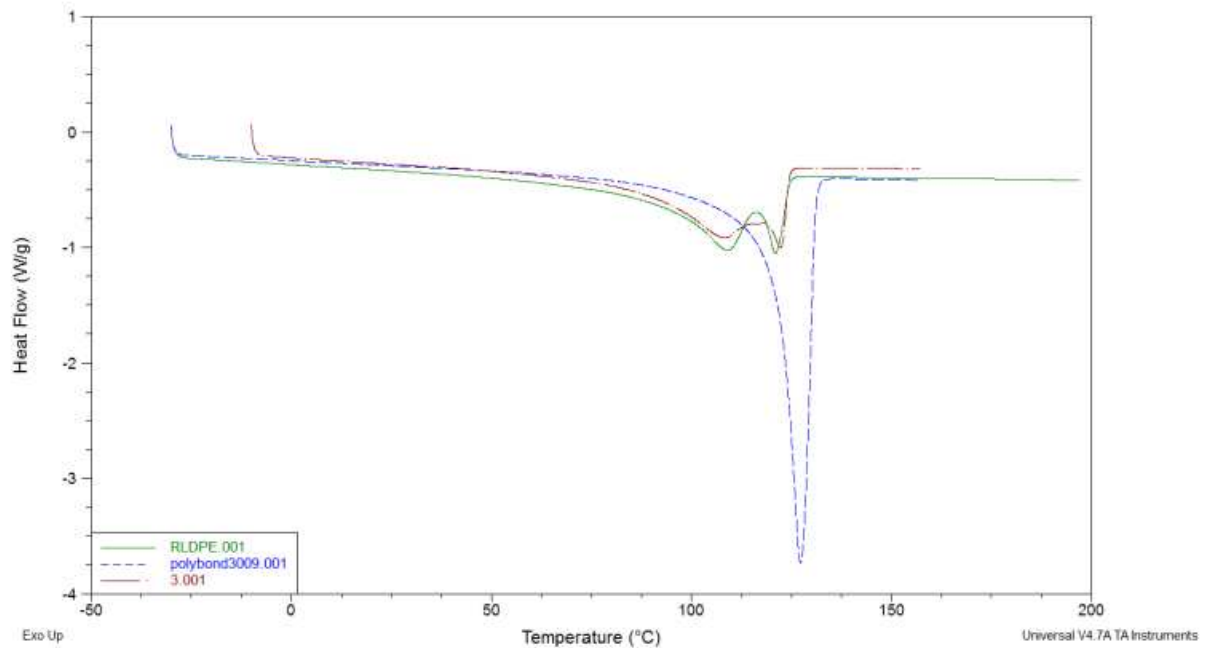
In breve, la matrice polimerica viene considerata miscela ideale di RLDPE e 3009.

Tutti i campioni analizzati in Tabella 3.2.1 (eccetto il 3009) hanno una fusione caratterizzata da due picchi: il primo,  $T_{m(I)}$ , che è di circa 109°C mentre il secondo,  $T_{m(II)}$ , che è a circa 122°C. L'aggiunta di compatibilizzante, NC o WF non ha effetto significativo sulle  $T_m$  dei compositi, ma ha effetti specifici sull'entalpia di fusione per ciascun tipo di sistema. Con l'osservazione per gruppi si cerca di caratterizzare ciascun sistema e trovare collegamenti tra i vari sistemi.

#### **Osservazioni per gruppi**

- 1°) RLDPE, 3009, miscele RLDPE/3009**
- 2°) RLDPE/5%3009/5%NC**
- 3°) RLDPE/30%WF e RLDPE/5%3009/30%WF**
- 4°) RLDPE/30%WF/5%NC**
- 5°) RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC**
- 6°) Nanocompositi della LVF**
- 7°) Nanocompositi della I34 TCN**
- 8°) Nanocompositi della 72T**

## 1° Gruppo: RLDPE, 3009, miscele RLDPE/3009



**Figura 3.2.1: Curve DSC del secondo riscaldamento dei campioni RLDPE (curva verde), 3009 (curva blu), miscela RLDPE/5%3009 (curva rossa)**

Con riferimento alla Figura 3.2.1, per quanto riguarda l'RLDPE, il suo termogramma (RLDPE, curva verde) rivela essere una miscela LDPE-LLDPE, entrambi polimeri semicristallini.

Le parti LDPE sono individuate dal primo picco di fusione (109°C), mentre il secondo picco di fusione (121°C) indica la presenza in miscela di LLDPE;

Il compatibilizzante è un HDPE-g-MA caratterizzato da un picco  $T_m$  a 127,2°C (in accordo con quanto dichiarato sulla scheda tecnica) ed  $\Delta H_m$  di 221,5 J/g (polybond3009, curva blu), è un polimero con alto grado di cristallinità.

L'aggiunta di compatibilizzante non influenza significativamente le  $T_m$  del RLDPE puro, ma ne aumenta l'entalpia di fusione indicando un maggiore ordine cristallino. Tali effetti sono correlati all'aumento del secondo picco di fusione.

## 2° Gruppo: RLDPE/5%3009/5%NC

L'influenza delle nanocariche NC sull'entalpia di fusione della matrice polimerica dipende dal tipo di nanocarica:

la I34 TCN e la 72T abbassano leggermente l'entalpia di fusione, mentre la LVF l'aumenta leggermente.

La LVF, che risulta quasi totalmente esfoliata dall'analisi di diffrazione raggi X, nel nanocomposito 12 sembra agire da blando nucleante.

Probabilmente la morfologia intercalata, riscontrata nei nanocompositi con I34 TCN e 72T con le analisi WAXRD, diminuisce la mobilità delle catene del RLDPE, causando una cristallizzazione più difficile [53].

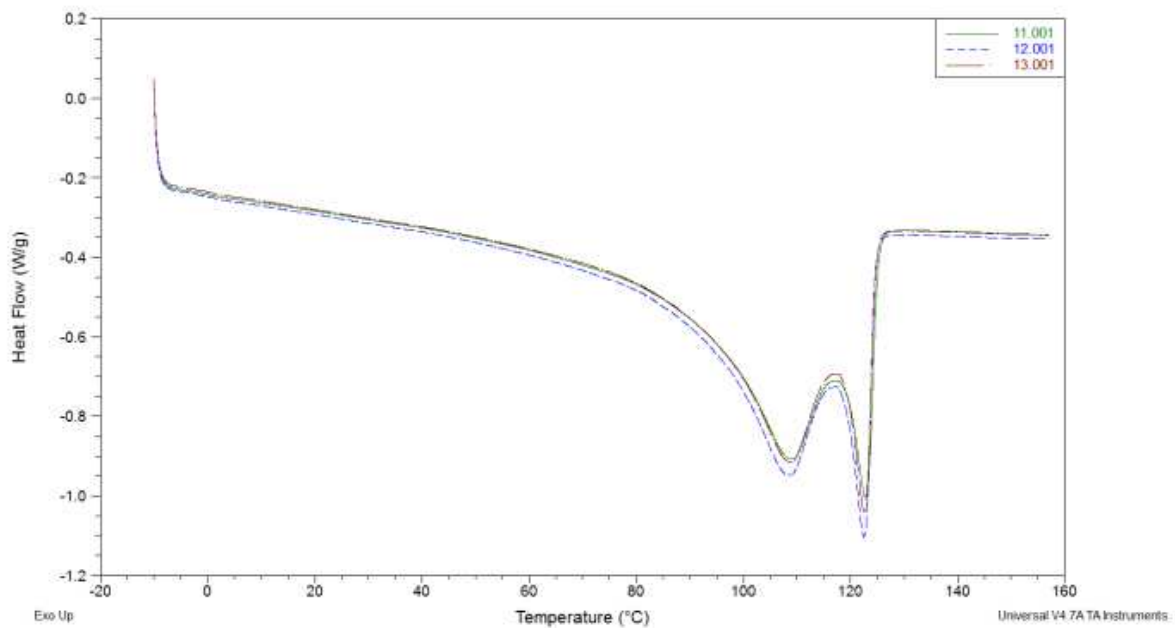


Figura 3.2.2: Curve DSC dei campioni RLDPE/5%3009/5%I34TCN (11, curva verde), RLDPE/5%3009/5%LVF (12, curva blu), RLDPE/5%3009/5%72T (13, curva rossa)

### 3° Gruppo: RLDPE/30%WF e RLDPE/5%3009/30%WF

L'aggiunta di WF nella matrice polimerica con (17) e senza compatibilizzante (18) ha dato i seguenti risultati: la WF non sembra avere una significativa influenza sull'entalpia di fusione e l'effetto nucleante sulla matrice polimerica è molto lieve. L'aumento del secondo picco di fusione del 17 è imputabile all'introduzione del compatibilizzante come osservato nel 1° gruppo.

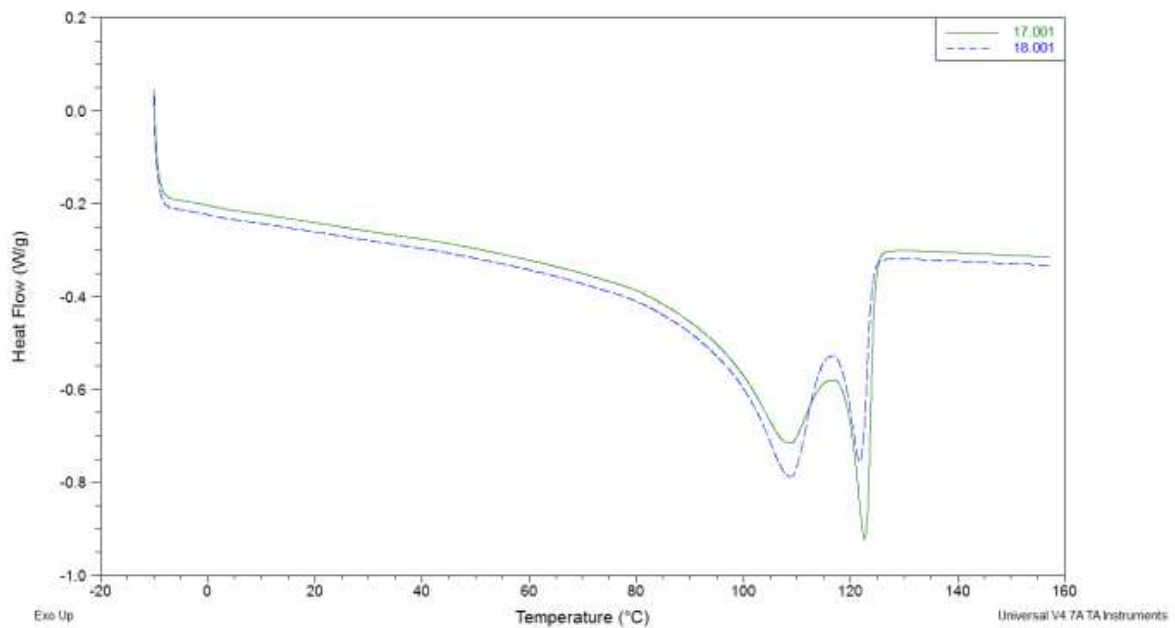


Figura 3.2.3: Curve DSC dei campioni RLDPE/30%WF (18, curva blu) ed RLDPE/5%3009/30%WF (17, curva verde)

#### 4° Gruppo: RLDPE/30%WF/5%NC

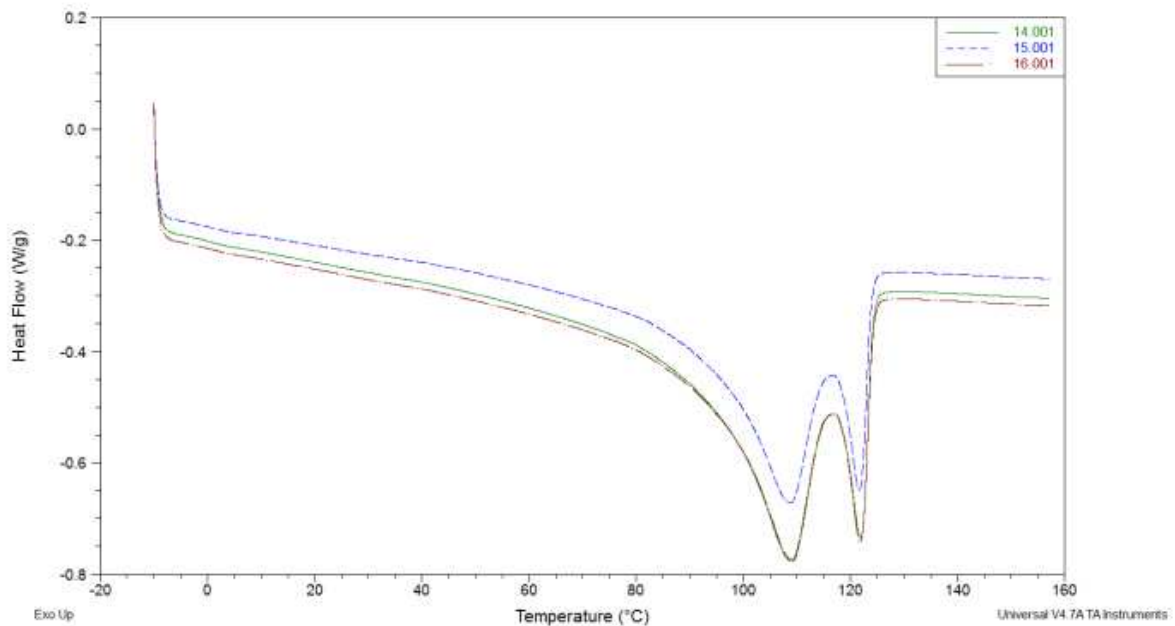


Figura 3.2.4: Curve DSC dei nanocompositi RLDPE/30%WF/5%I34TCN (14, curva verde), RLDPE/30%WF/5%LVF (15, curva blu) e RLDPE/30%WF/5%72T (16, curva rossa)

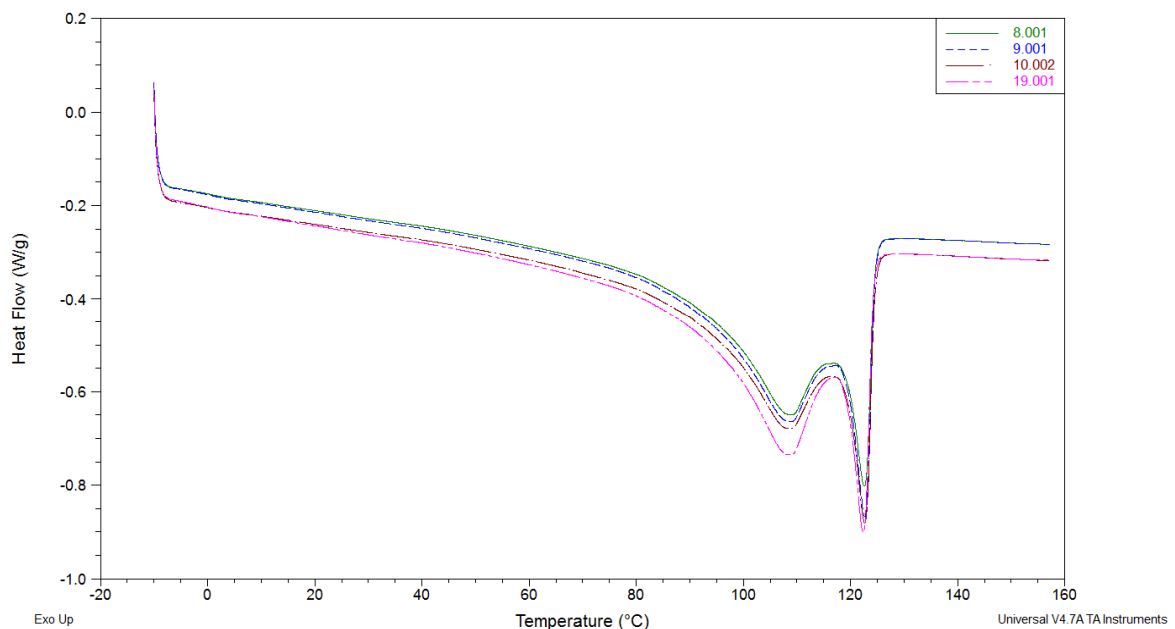
Con riferimento alla Figura 3.2.4 e alla Tabella 3.2.1 si nota che nel campione RLDPE/30%WF/5%I34TCN (14, curva verde) la matrice polimerica mostra avere una maggiore entalpia di fusione (+15,4 J/g rispetto l'  $\Delta H_{m(t)}$ ). Effetto analogo, ma minore, si manifesta anche per il campione RLDPE/30%WF/5%72T (16, curva rossa). Per il nanocomposito RLDPE/30%WF/5%LVF, invece, si rileva una diminuzione dell'entalpia (-5,7 J/g rispetto l'  $\Delta H_{m(t)}$ ).

## 5° Gruppo: RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC

In riferimento alla Tabella 3.2.1 e alla Figura 3.2.5, si nota che nei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN (8, curva verde) e RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF la farina di legno e le nanocariche non hanno alcun effetto significativo sulla fusione della matrice mentre nei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T e RLDPE/5%3009/5%72T + 30%WF vi è un incremento dell'entalpia di fusione, rispettivamente di 5,2 e 11,4 J/g.

L'aggiunta di compatibilizzante ai sistemi RLDPE/30%WF/5%NC comporta:

- per il nanocomposito con la LVF un aumento dell'entalpia di fusione, dato probabilmente da una maggiore compatibilità del polimero con la nanocarica;
- per il nanocomposito con la I34 TCN una diminuzione dell'entalpia di fusione
- per il nanocomposito con la 72T nel campione 9 abbiamo una diminuzione di entalpia, mentre nel 19 un leggero aumento, non è pertanto chiaro il ruolo svolto dal compatibilizzante, ma questo potrebbe dipendere dalla diversa modalità di produzione dei due campioni.

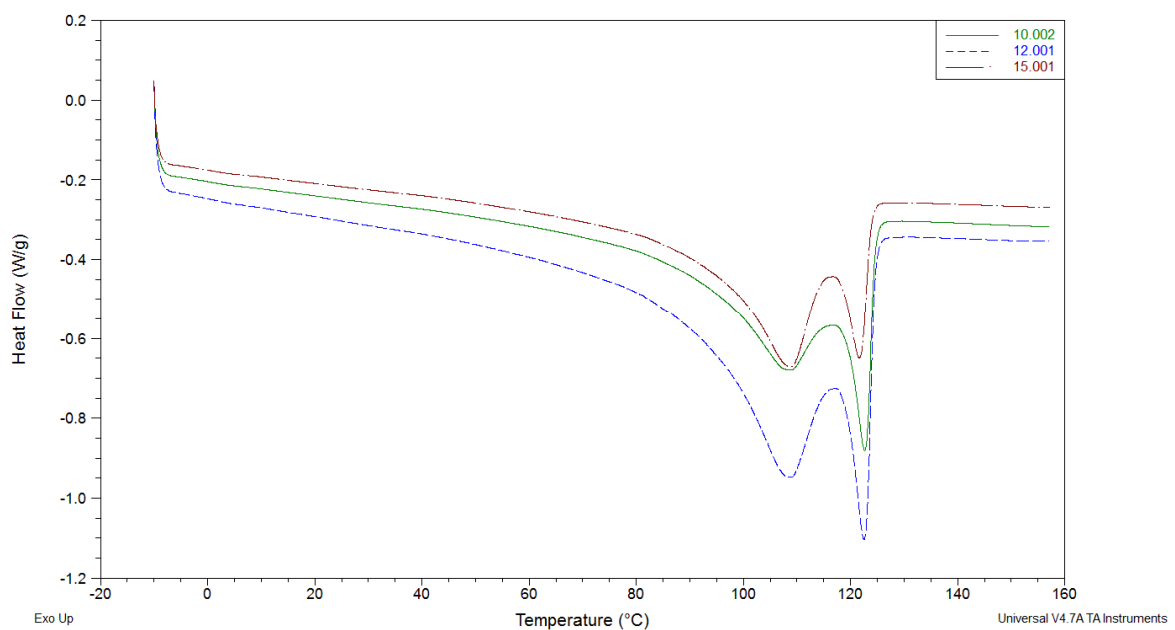


**Figura 3.2.5: Curve DSC dei campioni RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN (8, curva verde), RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T (9, curva blu), RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF (10, curva rossa) e RLDPE/5%3009/5%72T+30%WF (19, curva fucsia).**



## 6° Gruppo: Nanocompositi della LVF

In riferimento alla Figura 3.2.6 e alla Tabella 3.2.1 è possibile notare come l'entalpia di fusione, confrontata con quella della miscela teorica ( $\Delta H_{m(t)}$ ), sia maggiore per il nanocomposito RLDPE/5%3009/5%LVF (12, curva blu). In tale sistema sembra, infatti, che la nanocarica abbia un debole ruolo di nucleante, grazie all'aiuto del compatibilizzante, promuovendo la cristallizzazione della matrice. La presenza di 30% WF e 5%LVF in matrice di solo RLDPE (15, curva rossa) non favorisce la cristallizzazione. La matrice del nanocomposito RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF (10, curva verde) sembra non risentire in alcuna maniera significativa di WF e LVF. Rispetto il nanocomposito 15, vi è comunque un aumento dell'  $\Delta H_{m(c)}$ , fatto dovuto probabilmente all'azione compatibilizzante del 3009 tra RLDPE e nanocarica.



**Figura 3.2.8: Curve DSC dei nanocompositi con LVF: RLDPE/5%3009/5%LVF (12, curva blu), RLDPE/30%WF/5%LVF (15, curva rossa) e RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF (10, curva verde)**

## 7° Gruppo: Nanocompositi della I34 TCN

In riferimento alla figura 3.2.7 e alla Tabella 3.2.1 è possibile notare che i compositi RLDPE/5%3009/5%I34TCN (11, curva blu) e RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN (8, curva verde) hanno uguale valore della differenza tra entalpia corretta e quella teorica. Ciò indica che probabilmente, non vi è sostanziale influenza dell'introduzione di farina di legno nel sistema. Nel nanocomposito 14, invece, abbiamo un elevato valore di entalpia di fusione (il più alto dell'ultima colonna della Tabella 3.2.1).

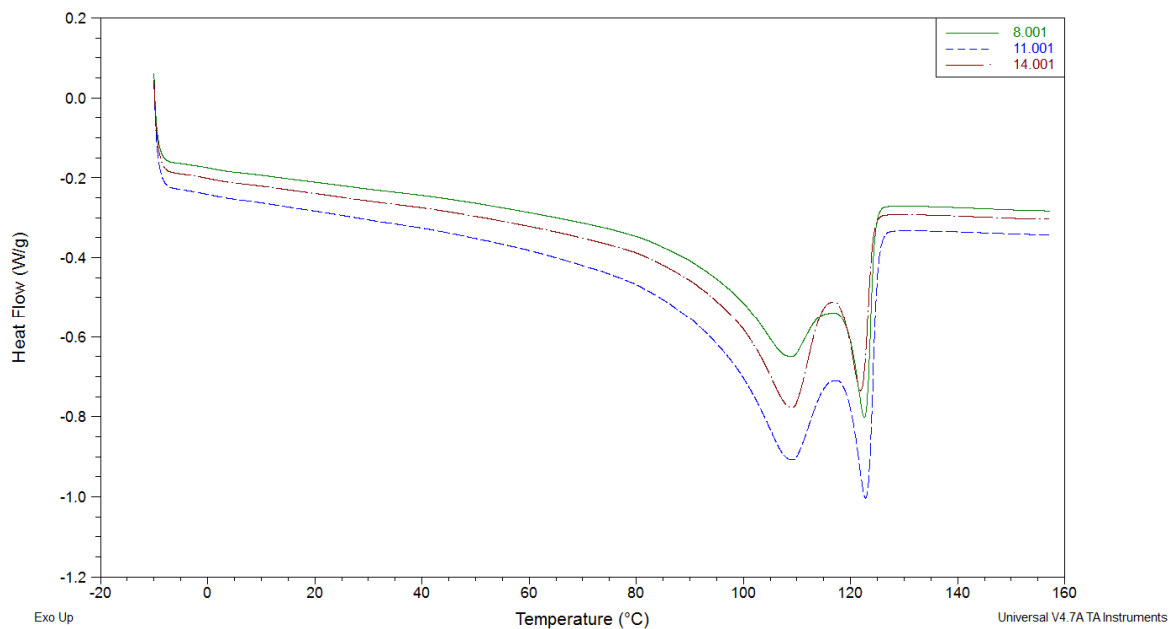
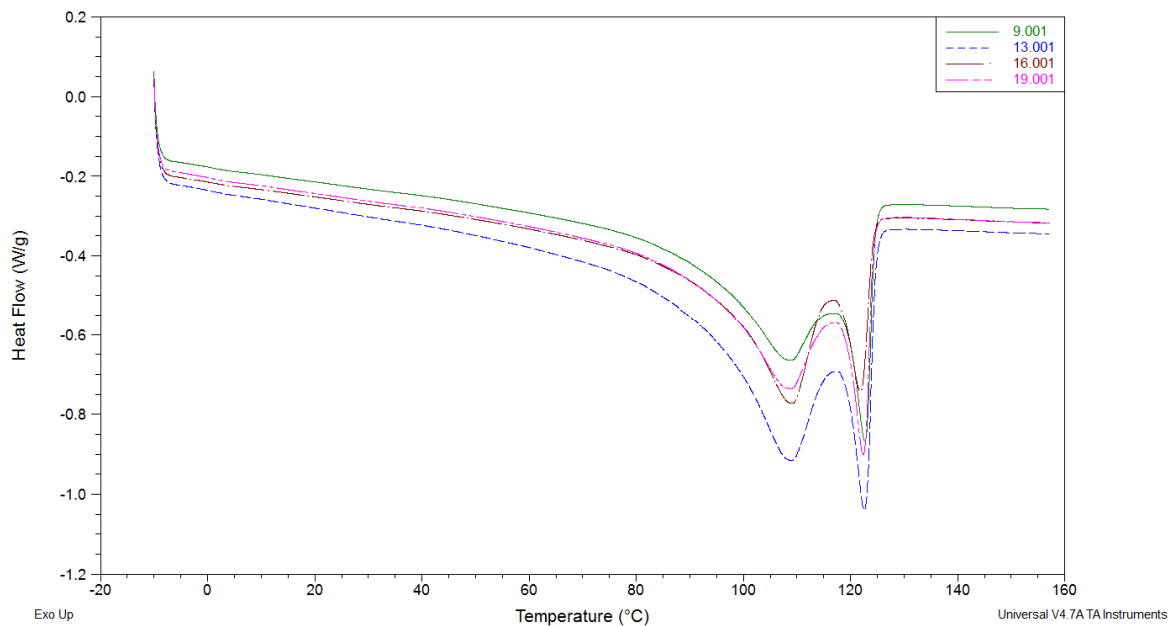


Figura 3.2.7: Curve DSC dei nanocompositi della I34 TCN: RLDPE/5%3009/5%I34TCN (11, curva blu), RLDPE/30%/5%I34TCN (14, curva rossa), RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN (8, curva verde).

## 8° Gruppo: Nanocompositi della 72T



**Figura 3.2.8: Curve DSC dei nanocompositi della 72T: RLDPE/5%3009/5%72T (13, curva blu), RLDPE/30% WF/5%72T (16, curva rossa), RLDPE/5%3009/30% WF/5%72T (9, curva verde) e RLDPE/5%3009/5%72T+30%WF (19, curva fucsia).**

Nei sistemi con 72T, abbiamo generalmente un aumento di entalpia di fusione ad eccezione del nanocomposito RLDPE/5%3009/5%72T.

A conclusione della caratterizzazione DSC si può osservare che:

- non vi è un andamento generale univoco dell'influenza della farina di legno e nanoargille sulla fusione della parte polimerica. In altre parole non è sempre vero che la farina di legno o le nanoargille abbiano ruolo nucleante ed aumentino la cristallinità della parte polimerica;
- i nanocompositi con maggiore cristallinità (maggior incremento di entalpia di fusione,  $\Delta H_{m(c)} - \Delta H_{m(t)}$ ) sono: RLDPE/30% WF/5% I34TCN (14), RLDPE/5%3009/5%72T + 30% WF (19) e RLDPE/30% WF/5%72T (16).

### 3.3 Analisi TGA

Per caratterizzare termicamente e comprendere i ruoli dei singoli componenti nella degradazione termo-ossidativa dei compositi e determinare le proprietà di stabilità termica di quest'ultimi, è stata effettuata l'analisi termo-gravimetrica dei singoli componenti e di tutte le mescole prodotte. L'analisi TGA può inoltre indagare indirettamente il livello di dispersione delle nanocariche nel nanocomposito [54]: maggiore è la massa residua organica (residual mass), maggiore è la formazione di chars, fenomeno direttamente proporzionale alla dispersione delle nanocariche nel nanocomposito.

Le tabelle e le successive figure mostrano i dati analitici e i termogrammi ottenuti in aria esposti partendo dai singoli e arrivando ai sistemi suddivisi per sistema o per tipologia di nanoargilla.

Si precisa che la temperatura di inizio degrado (Tonset) è stata calcolata da temperatura ambiente a temperatura di fine degrado, quindi include anche la perdita d'acqua.

**Tabella 3.3.1: Risultati TGA**

Cod		TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass %
		onset	al 5% di mass lost	al picco della DTG	di fine degrado	
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	
		T onset	T (5%)	Td	Tend	R.M.
	<b>Materie Prime</b>					
1	RLDPE	401,8	332,9	453,8	473,2	0,67
24	3009	418,6	339,9	453,2	472,5	0,06
21	I34TCN	290,0 / 556,8	238,8	268,0 / 610,8	739,9	71,18
22	72T	267,4 / 540,6	242,4	285,0 / 604,7	691,9	62,19
23	LVF	65,0 / 605,6	74	100,0 / 667,1	710,7	83,81
20	WF	296,5 / 409,9	94,2	317,6 / 439,4	499,4	5,92
	<b>Nanocompositi RLDPE/5%3009/5%NC</b>					
11	RLDPE/5%3009/5%I34TCN	415,6	328,1	463,4	474,8	6,09
12	RLDPE/5%3009/5%LVF	381,9	316,2	451,1	474,5	5,51
13	RLDPE/5%3009/5%72T	447,4	353	476,2	490,6	3,03
	<b>Compositi di riferimento</b>					
18	RLDPE/30%WF	367,6	267,1	349,1 / 444,0 / 495,5	521,4	0
17	RLDPE/5%3009/30%WF	384,7	265,1	332,6 / 446,5 / 491,7	521,9	0,4
	<b>Nanocompositi RLDPE/30%WF/5%NC</b>					
14	RLDPE/30%WF/5%I34TCN	408,3	265,1	350,7 / 465,0 / 514,0	538,7	1,04
15	RLDPE/30%WF/5%LVF	389,5	267,6	347,7 / 456,3 / 492,6	523,7	6,31
16	RLDPE/30%WF/5%72T	398,7	253,8	348,1 / 467,2 / 521,0	540,5	2,82
	<b>Nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC</b>					
8	RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN	402,3	264,7	348,4 / 466,0 / 541,0	541,6	4,48
9	RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T	430,7	265,4	342,9 / 468,2 / 513,8	536,5	5,4
10	RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF	384,8	258	339,9 / 452,6 / 494,7	517,8	5,05
19	RLDPE/5%3009/5%72T + 30%WF	410,9	261,4	347,9 / 467,9 / 514,9	534,1	2,9

## Osservazioni per gruppi

1°) Materie Prime

2°) Compositi di riferimento RLDPE/30%WF e RLDPE/5%3009/30%WF

4°) Nanocompositi della LVF

5°) Nanocompositi della I34 TCN

6°) Nanocompositi della 72T

7°) RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC

## 1° Gruppo: Materie prime

I risultati delle analisi TGA delle materie prime sono riportate in Figura 3.3.1 e Tabella 3.3.2 e discussi in seguito.

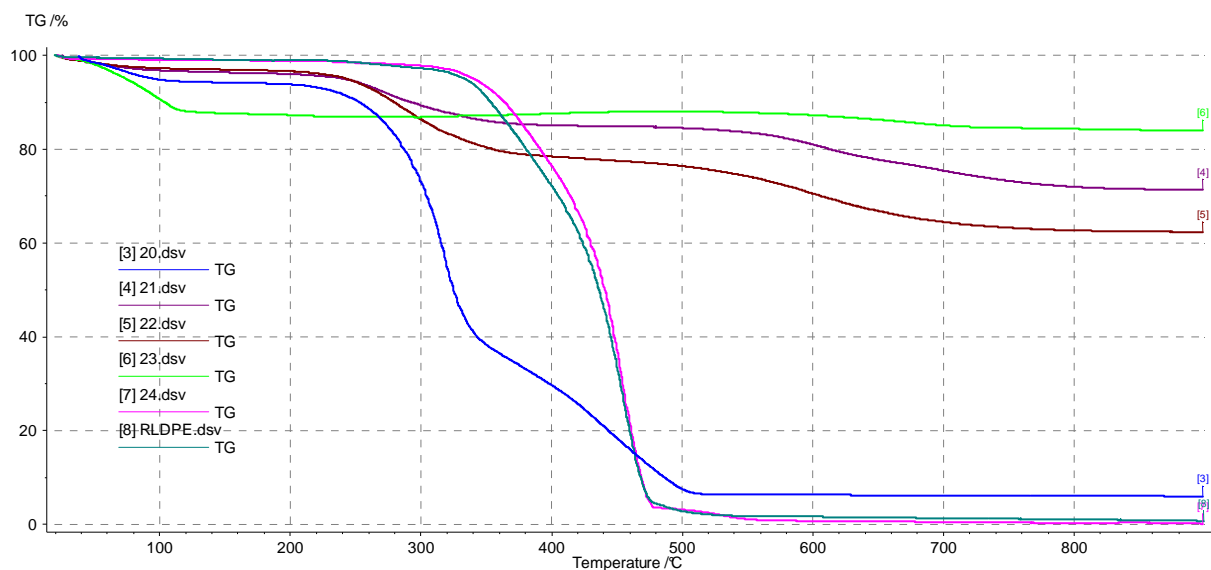


Figura 3.3.1: Curve termogravimetriche delle materie prime

Tabella 3.3.2: Dati dell'analisi termo gravimetrica delle materie prime

Cod	Materie Prime	TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass %	
		onset	al 5% di mass lost	al picco della DTG	di fine degrado		
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]		
		T onset	T (5%)	Td	Tend	R.M.	
1	RLDPE		401,8	332,9	453,8	473,2	0,67
24	3009		418,6	339,9	453,2	472,5	0,06
21	I34TCN		290,0 / 556,8	238,8	268,0 / 610,8	739,9	71,18
22	72T		267,4 / 540,6	242,4	285,0 / 604,7	691,9	62,19
23	LVF		65,0 / 605,6	74	100,0 / 667,1	710,7	83,81
20	WF		296,5 / 409,9	94,2	317,6 / 439,4	499,4	5,92

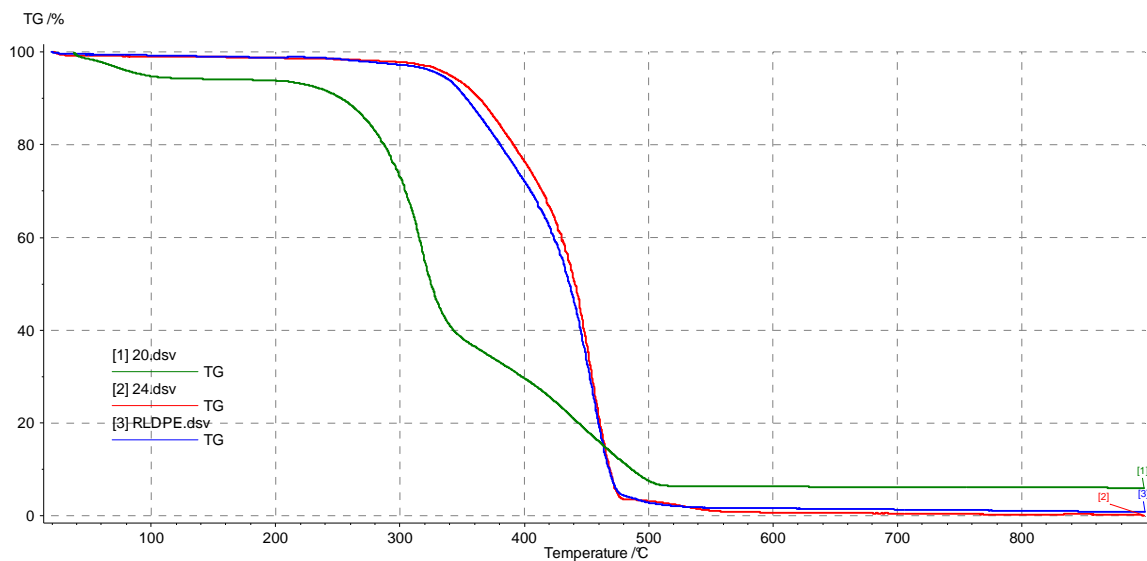


Figura 3.3.2: Curve TG di WF (20, curva verde), 3009 (24, curva rossa) e RLDPE (RLDPE, curva blu).

Con riferimento alla Figura 3.3.2 si osserva che:

L'RLDPE presenta una stabilità termica inferiore ad un LDPE o LLDPE non riciclato, poiché vi è normalmente un inizio degrado precoce a causa delle impurità presenti e del degrado introdotto dal riciclo e dell'ulteriore processo, che si aggiunge alla storia termica processuale del polimero di partenza. Il degrado termo-ossidativo avviene in un unico step dai 320°C ai 490°C dovuto alla decomposizione termico ossidativa delle catene di PE.

Il 3009 ha andamento simile all'RLDPE ma si distingue da esso per inizio degrado di temperatura superiore.

La farina di legno (WF) ha stabilità termica inferiore tra tutti i componenti analizzati. Il suo degrado termo-ossidativo è composto da diverse fasi [55][56] [57]:

- da temperatura ambiente a 100°C circa l'acqua contenuta nel legno e l'umidità assorbita evaporano determinando un calo di massa del 6% circa (essiccazione).
- Dopo l'essiccazione, la massa della WF rimane stabile fino a circa 210°C, in verità in questo intervallo di temperatura vi può essere una diminuzione del grado di polimerizzazione della cellulosa (120°C, [58]). La degradazione della cellulosa comunque, non avviene solo per rottura dei legami molecolari ma vi sono ulteriori reazioni di deidratazione e ossidazione.
- Oltre i 200°C la WF è sottoposta ad una fase di degradazione termica che porta all'evaporazione della sua componente volatile. I primi componenti del legno ad

essere degradati sono le emicellulose e successivamente la cellulosa. A 317°C vi è la massima velocità di degrado.

- A 340°C circa la maggior parte delle sostanze volatili sono state liberate e il processo evaporativo decresce rapidamente. Da i 340°C ai 500°C, segue una perdita di massa di circa il 30% dovuta alla degradazione della lignina.
- A 500°C termina il processo di degradazione termo-ossidativa, la massa residua (circa 6% della massa iniziale) si mantiene stabile fino a 900°C (temperatura massima della prova) ed è rappresentata da residui carboniosi di combustione.

Le nanocariche (NC) hanno le seguenti curve di degrado termo-ossidativo caratteristiche, esse dipendono dalla modifica organica e dalla loro concentrazione, per la I34 TCN e la 72T. Per la LVF, che è una montmorillonite pura, dopo la fase di perdita di umidità, la perdita di peso è minima (4%); dopo i 300°C vi è una ripresa di massa percentuale che cala dopo i 700°C, questo fenomeno probabilmente sta ad indicare l'adsorbimento di ossigeno e formazione di ossidi non volatili.

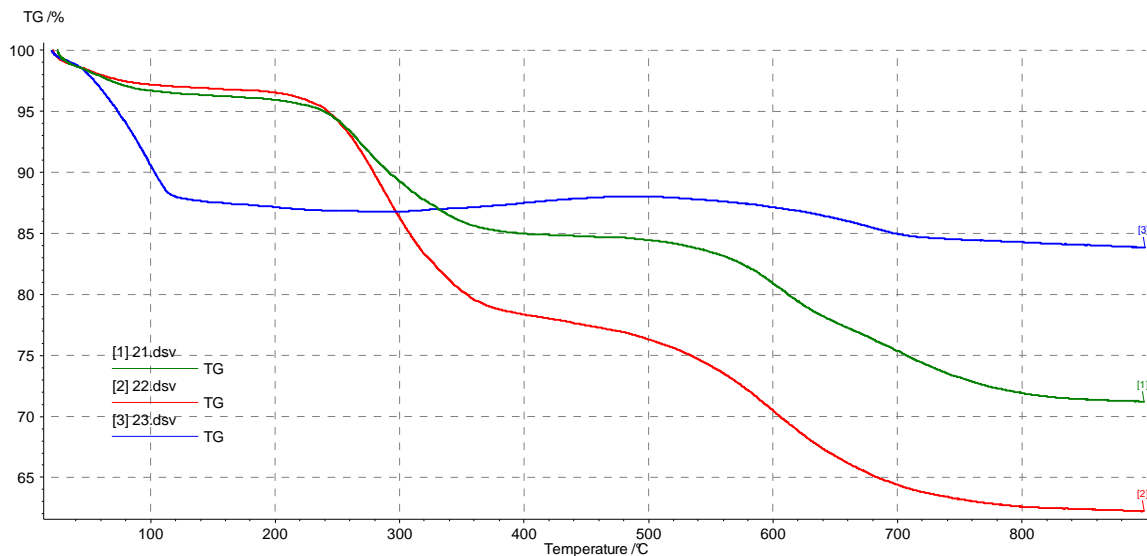


Figura 3.3.3: Curve TG delle nanocariche I34 TCN (21, curva verde), 72T (22, curva rossa), LVF (23, curva blu).

## 2°) Compositi di riferimento RLDPE/30%WF e RLDPE/5%3009/30%WF

In Tabella 3.3.3 vi sono i valori tipici dei due compositi (senza NC);  
 come si può notare in Figura 3.3.4 il compatibilizzante aumenta la  $T_{onset}$  del composito base (17) ma non comporta un aumento della  $T_{end}$ .

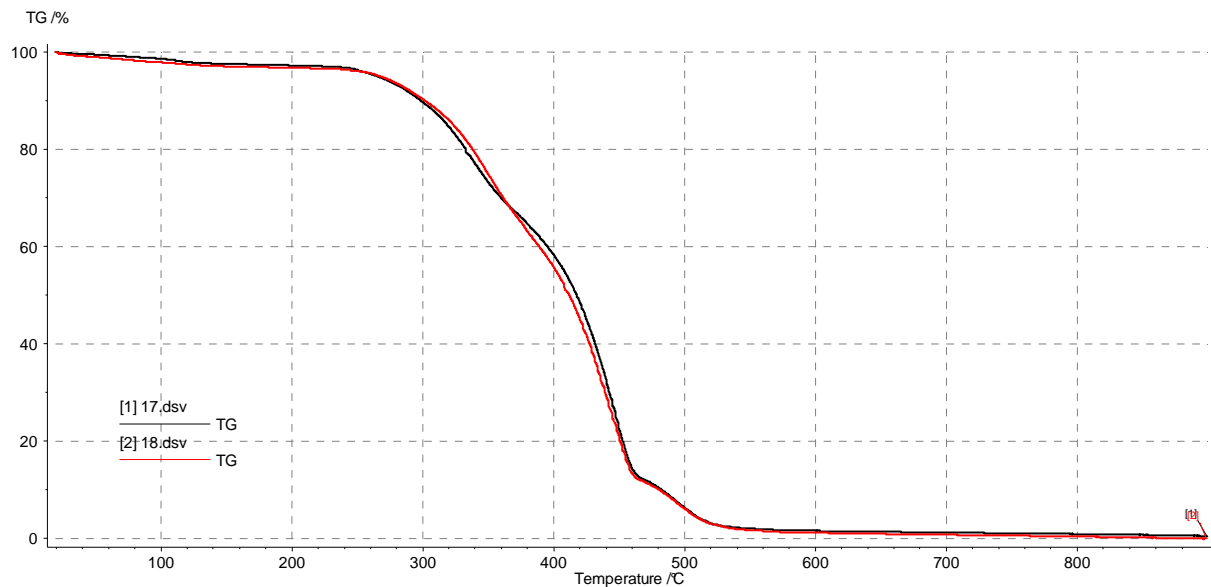


Figura 3.3.4: Curve TG del composito RLDPE/30%WF (18, curva rossa) e del composito RLDPE/5%3009/30%WF (17, curva verde)

Tabella 3.3.3: Dati delle curve TG dei compositi RLDPE/30% e RLDPE/5%3009/30%WF

Cod		TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass %
		onset	al 5% di mass lost	al picco della DTG	di fine degrado	
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	
		<b>T onset</b>	<b>T (5%)</b>	<b>Td</b>	<b>Tend</b>	<b>R.M.</b>
18	<b>RLDPE/30%WF</b>	367,6	267,1	349,1 / 444,0 / 495,5	521,4	0
17	<b>RLDPE/5%3009/30%WF</b>	384,7	265,1	332,6 / 446,5 / 491,7	521,9	0,4

La parte finale della degradazione (460-515°C) porta ad una  $T_{end}$  superiore a quella della WF tal quale e del polimero tal quale, ma uguale per entrambi i compositi.

L'introduzione del compatibilizzante nel composito base (18) ritarda l'inizio del degrado ma non aumenta globalmente la stabilità termica (Figura 3.3.4).

Il compatibilizzante ritarda l'inizio della degradazione di circa 17°C ma non apporta sostanziale miglioramento nelle altre temperature caratteristiche. Questo miglioramento probabilmente è dovuto ad una migliore bagnabilità delle fibre rispetto la matrice che può aver creato un rivestimento efficace nel ritardare l'inizio della decomposizione della farina.



Si prosegue l'analisi focalizzando sul ruolo che ha ciascun tipo di nanoargilla in termini di stabilità termica.

#### 4°) Nanocompositi della LVF

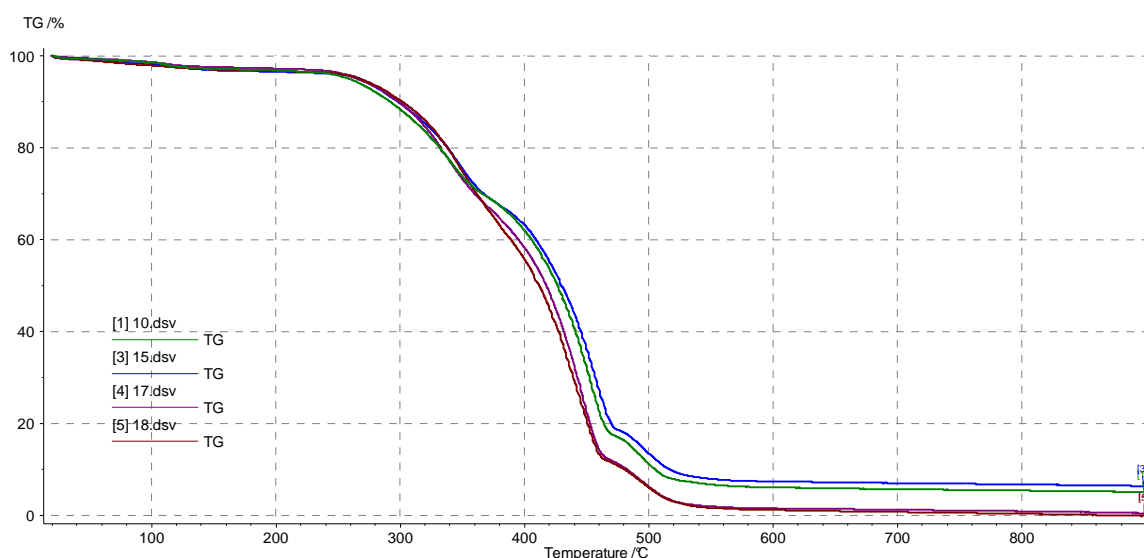


Figura 3.3.5: Curve TG dei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF (10, curva verde) e RLDPE/30%WF/5%LVF (15, curva blu) confrontati con i rispettivi riferimenti RLDPE/5%3009/30%WF (17, curva viola scuro) e RLDPE/30%WF (18, curva rosso scuro)

Tabella 3.3.4: Dati delle curve TG dei nanocompositi con WF e LVF e rispettivi composti di riferimento

		TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass
		onset	al 5% di mass lost	al picco della DTG	di fine degrado	%
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	
Cod		T onset	T (5%)	Td	Tend	R.M.
15	RLDPE/30%WF/5%LVF	389,5	267,6	347,7 / <u>456,3</u> / 492,6	523,7	6,31
10	RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF	384,8	258	339,9 / <u>452,6</u> / 494,7	517,8	5,05
<b>Compositi di riferimento</b>						
18	RLDPE/30%WF	367,6	267,1	349,1 / <u>444,0</u> / 495,5	521,4	0
17	RLDPE/5%3009/30%WF	384,7	265,1	332,6 / <u>446,5</u> / 491,7	521,9	0,4

Le curve TG in Figura 3.3.5 mostrano che vi è un leggero miglioramento della stabilità termica nei compositi con farina di legno e LVF senza compatibilizzante. Confrontando gli altri parametri in Tabella 3.3.4, si nota che vi è un miglioramento univoco solo per la  $T_d$  massima (sottolineata).

Il nanocomposito formato da RLDPE/5%3009/5%LVF confrontato con RDLPE puro non mostra acquistare maggiore stabilità termica, come si può notare in Figura 3.3.6:

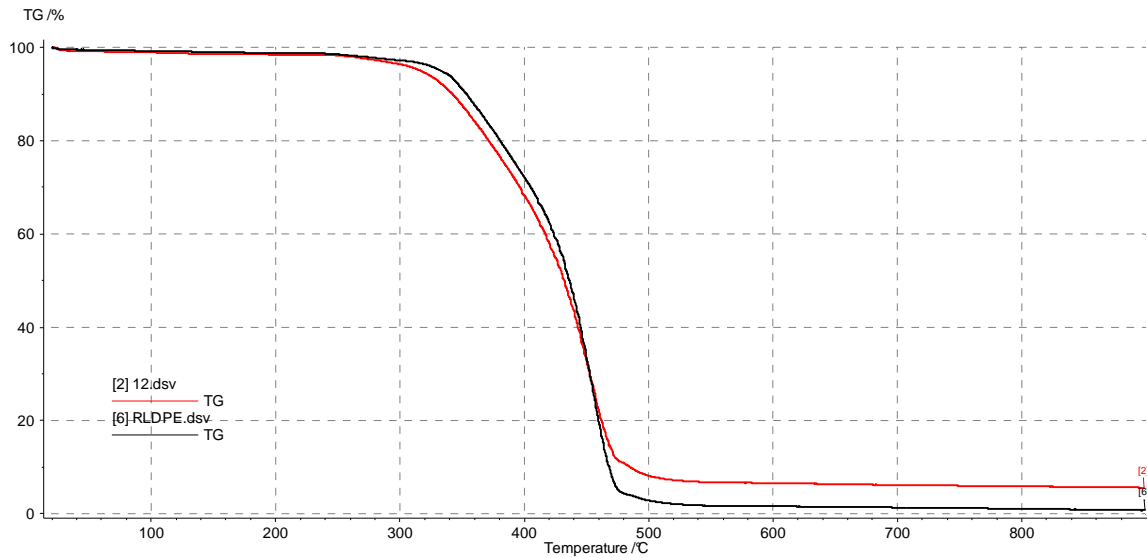


Figura 3.3.6: Curve TG del nanocomposito RLDPE/5%3009/5%LVF (12, curva rossa) confrontato con il riferimento di RLDPE puro (RLDPE, curva nera).

### 5°) Nanocompositi della I34 TCN

Nella Figura 3.3.7 sono sovrapposte le curve TG dei nanocompositi con WF e I34TCN con (8) e senza (15) compatibilizzante con i rispettivi riferimenti (17) e (18):

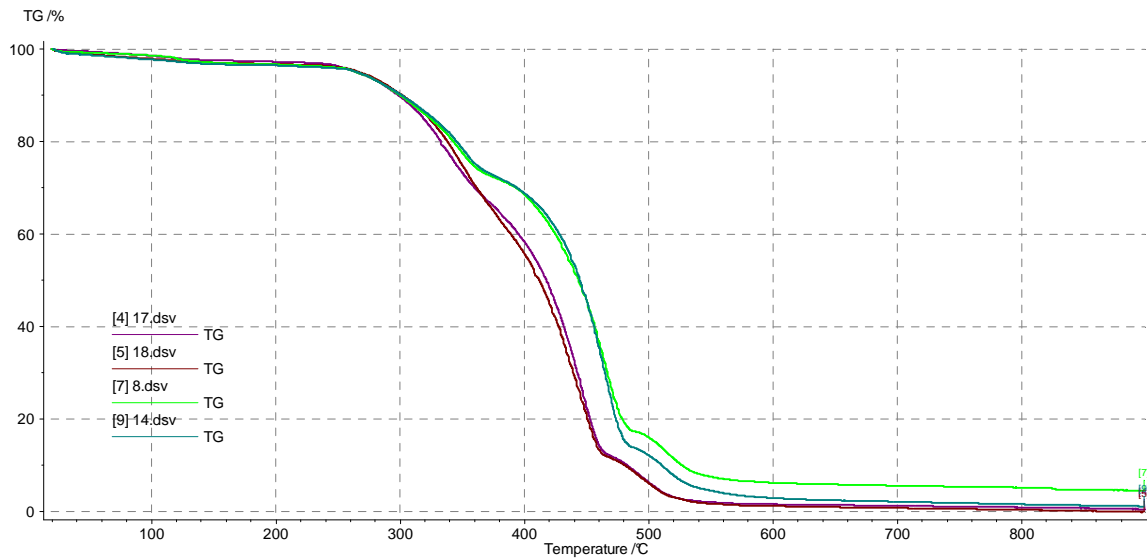


Figura 3.3.7: Curve TG dei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN (8, curva verde chiaro) e RLDPE/30%WF/5%I34TCN (14, curva verde scuro) confrontati con i rispettivi riferimenti RLDPE/5%3009/30%WF (17, curva viola scuro) e RLDPE/30%WF (18, curva rosso scuro).

Tabella 3.3.5 : Dati delle curve TG dei nanocompositi con WF e I34TCN e rispettivi composti di riferimento

Cod		TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass %
		onset	al 5% di mass lost	al picco della DTG	di fine degrado	
		[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	
		T onset	T (5%)	Td	Tend	R.M.
14	RLDPE/30%WF/5%I34TCN	408,3	265,1	350,7 / 465,0 / 514,0	538,7	1,04
8	RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN	402,3	264,7	348,4 / 466,0 / 541,0	541,6	4,48
Compositi di riferimento						
18	RLDPE/30%WF	367,6	267,1	349,1 / 444,0 / 495,5	521,4	0
17	RLDPE/5%3009/30%WF	384,7	265,1	332,6 / 446,5 / 491,7	521,9	0,4

Per quanto riguarda il confronto tra il campione 14 e il 18, in Tabella 3.3.5, si nota che il miglioramento nelle proprietà termiche indotte della I34 TCN si manifestano su tutte le temperature caratteristiche indicando una maggiore stabilità termica dei nanocompositi.

Il compatibilizzante aiuta a migliorare leggermente la  $T_{end}$  ma non aiuta ad aumentare la  $T_{onset}$ .

Per quanto riguarda il nanocomposito senza farina di legno, dalla seguente Figura 3.3.8, è possibile notare che il materiale di composizione RLDPE/5%3009/5%I34TCN ha migliore stabilità termica del RLDPE puro.

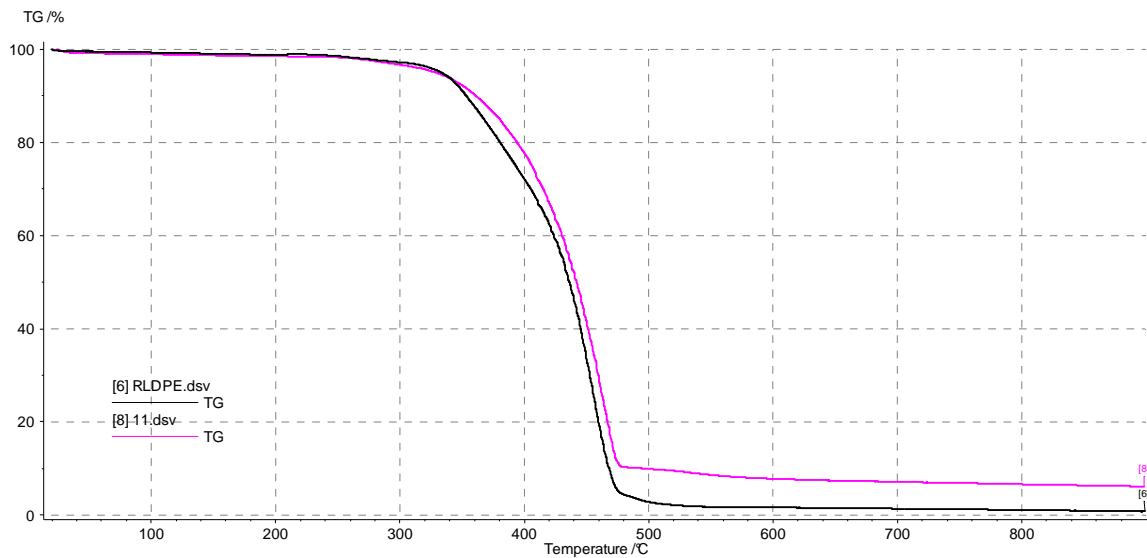


Figura 3.3.8: Curve TG del nanocomposito RLDPE/5%3009/5%I34TCN (11, curva fucsia) confrontato con il riferimento di RLDPE puro (RLDPE, curva nera).

## 6°) Nanocompositi della 72T

In Figura 3.3.9 sono mostrati i compositi con farina di legno, 72T con (9 e 19) e senza (16) compatibilizzante e rispettivi riferimenti (17) e (18).

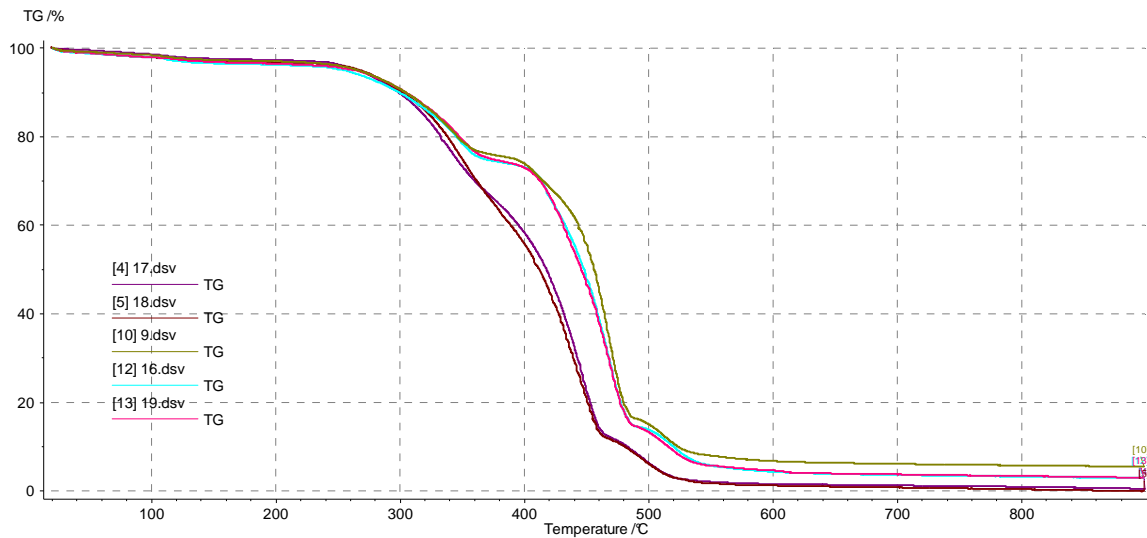


Figura 3.3.9: Curve TG dei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T (9, curva verde fango), RLDPE/5%3009/5%72T+30%WF (19 curva rosa) e RLDPE/30%WF/5%72T (16, curva turchese) e confrontati con i rispettivi riferimenti RLDPE/5%3009/30%WF (17, curva viola scuro) e RLDPE/30%WF (18, curva rosso scuro).

Tabella 3.3.6 : Dati delle curve TG dei nanocompositi con WF e 72T e rispettivi compositi di riferimento

Cod		TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass %
		onset [°C]	al 5% di mass lost [°C]	al picco della DTG [°C]	di fine degrado [°C]	
		T onset	T (5%)	Td	Tend	
16	RLDPE/30%WF/5%72T	398,7	253,8	348,1 / 467,2 / 521,0	540,5	2,82
9	RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T	430,7	265,4	342,9 / 468,2 / 513,8	536,5	5,4
19	RLDPE/5%3009/5%72T + 30%WF	410,9	261,4	347,9 / 467,9 / 514,9	534,1	2,9
	<b>Compositi di riferimento</b>					
18	RLDPE/30%WF	367,6	267,1	349,1 / 444,0 / 495,5	521,4	0
17	RLDPE/5%3009/30%WF	384,7	265,1	332,6 / 446,5 / 491,7	521,9	0,4

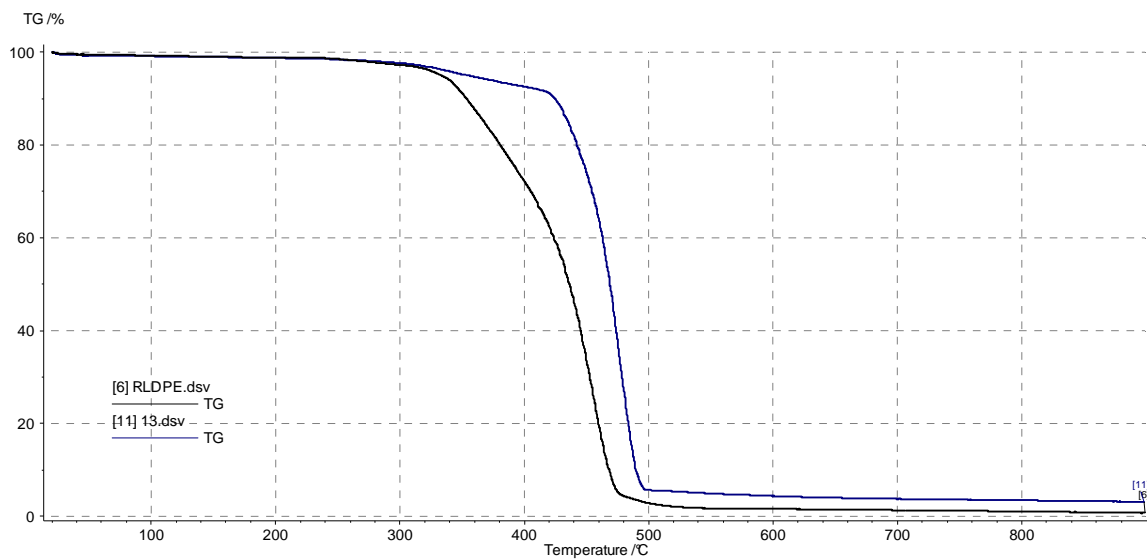
Tutti i compositi con 72T mostrano un ottimo incremento della stabilità termica in termini di  $T_{onset}$  e  $T_{end}$ .

Confrontando il nanocomposito 16 con il composito 18, in Tabella 3.3.6, l'incremento si manifesta sulle tutte le temperature caratteristiche di degrado. Anche confrontando i nanocompositi 9 e 19 con il composito 17 si nota un significativo incremento delle stesse. L'azione di protezione delle nanoargille si manifesta in maniera particolarmente evidente, per temperature maggiori di 340°C in corrispondenza della fine del fenomeno termo-ossidativo

secondo cui si libera la maggior parte delle sostanze volatili della farina di legno (vedi TGA della WF).

I nanocompositi 19 e 9 hanno uguale composizione, ma il primo, essendo processato in 2 fasi successive, mostra un degrado più precoce.

In figura 3.3.10 è visibile la maggiore stabilità termica raggiunta dal nanocomposito RLDPE/5%3009/5%72T rispetto l'RLDPE puro.



**Figura 3.3.10: Curve TG del nanocomposito RLDPE/5%3009/5%72T (13, curva blu) confrontato con il riferimento di RLDPE puro (RLDPE, curva nera).**

**7°) RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC**

A conclusione delle analisi TGA si osserva un'overlay di tutti i nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC.

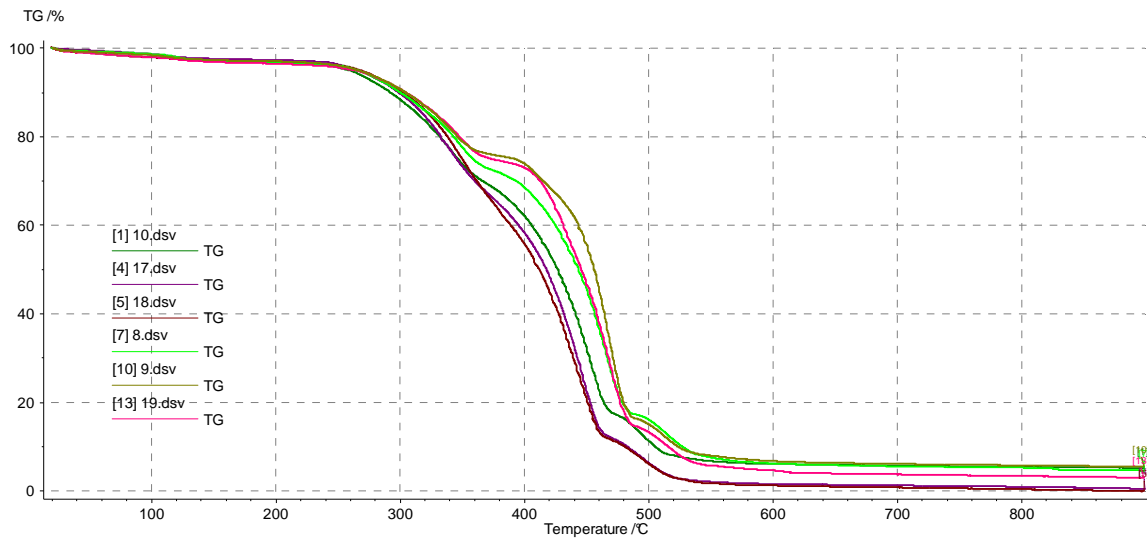


Figura 3.4.11: Confronto delle curve TG dei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN (8, curva verde chiaro), RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T (9, curva verde fango), RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF (10, curva verde scuro), RLDPE/5%3009/5%72T+30%WF (19 curva rosa) confrontati con i riferimenti RLDPE/5%3009/30%WF (17, curva viola scuro) e RLDPE/30%WF (18, curva rosso scuro).

Tabella 3.3.7 : Dati delle curve TG dei nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC

Cod		TEMPERATURE CARATTERISTICHE				residual mass %
		onset [°C]	al 5% di mass lost [°C]	al picco della DTG [°C]	di fine degrado [°C]	
		T onset	T (5%)	Td	Tend	
	<b>Nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC</b>					
8	<b>RLDPE/5%3009/30%WF/5%I34TCN</b>	402,3	264,7	348,4 / 466,0 / 541,0	541,6	4,48
9	<b>RLDPE/5%3009/30%WF/5%72T</b>	430,7	265,4	342,9 / 468,2 / 513,8	536,5	5,4
10	<b>RLDPE/5%3009/30%WF/5%LVF</b>	384,8	258	339,9 / 452,6 / 494,7	517,8	5,05
19	<b>RLDPE/5%3009/5%72T + 30%WF</b>	410,9	261,4	347,9 / 467,9 / 514,9	534,1	2,9
	<b>Compositi di riferimento</b>					
17	<b>RLDPE/5%3009/30%WF</b>	384,7	265,1	332,6 / 446,5 / 491,7	521,9	0,4

I nanocompositi 9 e 19, si dimostrano essere quelli con maggiore stabilità termica.

Per quanto detto nell'osservazione del 6° gruppo e in accordo con le analisi XRD, si suppone che la maggiore stabilità termica dei nanocompositi 9 e 19 sia dovuto ad un collasso delle strutture intercalate che, una volta raggiunta la superficie del campione, agirebbero da barriera rallentando l'allontanamento dei prodotti volatili di decomposizione [59] e sfavorendo la diffusione di ossigeno [60].

La 72T aumenta la stabilità termica ritardando notevolmente (di 26-46°C) l'inizio della degradazione, anche se la degradazione avviene totalmente in maniera più veloce. Questo è evidente quando si confronta l'intervallo di temperatura a cui avviene la decomposizione del campione di riferimento ( $T_{\text{end}}-T_{\text{onset}}=137,2^{\circ}\text{C}$ ) con quello avuto nei campioni con 72T ( $T_{\text{end}}-T_{\text{onset}}= 105,8^{\circ}\text{C}$  (per il nanocomposito 9) e  $123,2^{\circ}\text{C}$ (per il 19))

La nanoargilla I34TCN migliora la stabilità termica traslando a temperature più alto il processo di degrado di circa 20°C e diminuendo di poco la velocità di degradazione termo-ossidativa ( $T_{\text{end}}-T_{\text{onset}}=139,3^{\circ}\text{C}$ ).

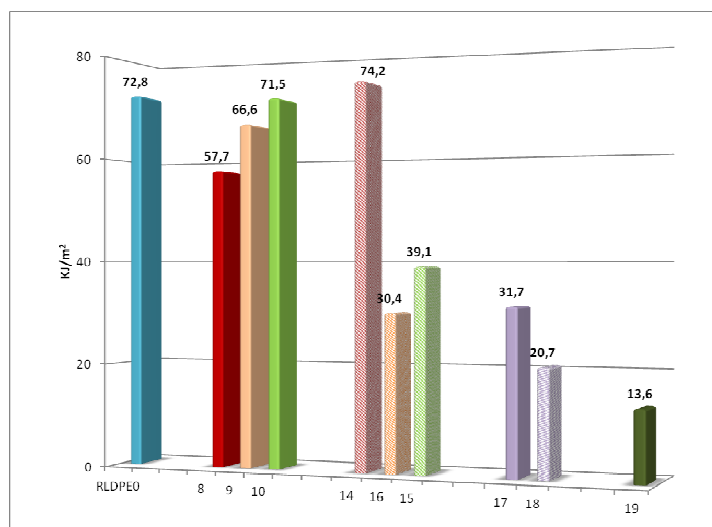
La LVF, come è riscontrabile in Tabella 3.3.7, non dà miglioramenti su nessuna delle temperature caratteristiche e la sua degradazione avviene in un intervallo di temperature (133°C) minore del composito di riferimento, quindi non migliora la stabilità termica del suo nanocomposito, anzi la peggiora lievemente.

L'efficacia delle nanoargille nell'aumentare la stabilità termica è come in sequenza:  
72T>I34TCN>LVF.

### 3.4 Resistenza all'impatto

L'esposizione delle analisi è suddivisa per tipologia di nanocomposito o composito, con lo scopo di indagare l'effetto del compatibilizzante e delle nanocariche sulle proprietà meccaniche dei campioni di riferimento (compositi 18 e 17).

Di seguito, vi è la rappresentazione grafica dei valori di resistenza all'urto Izod ottenuti:



Legenda

cod	composizione campione
1	RLDPE
8	RLDPE/5% 3009/30% WF/5% I34TCN
9	RLDPE/5% 3009/30% WF/5% 72T
10	RLDPE/5% 3009/30% WF/5% LVF
14	RLDPE/30% WF/5% I34TCN
16	RLDPE/30% WF/5% 72T
15	RLDPE/30% WF/5% LVF
17	RLDPE/5% 3009/30% WF
18	RLDPE/30% WF
19	RLDPE/5% 3009/5% 72T + 30% WF

dei campioni

In Tabella 3.4.1 sono riportati i risultati della prova:

composizione campione	cod	$a_{iN}$ [kJ/m <sup>2</sup> ]	deviazione standard	tipo di rottura	$\Delta a_{iN}$ % 3009	$\Delta a_{iN}$ % NC	$\Delta a_{iN}$ % 3009+NC
RLDPE	1	72,8	11,1	nessuna rottura			
<b>nanocompositi con 3009 e WF</b>							
RLDPE/5% 3009/30% WF/5% I34TCN	8	57,7	21,0	rottura parziale	-22,3	81,7	178,2
RLDPE/5% 3009/30% WF/5% 72T	9	66,6	9,7	rottura parziale	119,4	109,8	221,3
RLDPE/5% 3009/30% WF/5% LVF	10	71,5	14,7	rottura parziale	82,8	125,3	245,0
<b>nanocompositi senza 3009 con WF</b>							
RLDPE/30% WF/5% I34TCN	14	74,2	22,7	rottura parziale		257,9	
RLDPE/30% WF/5% 72T	16	30,4	8,1	rottura parziale		46,5	
RLDPE/30% WF/5% LVF	15	39,1	11,5	rottura parziale		88,7	
<b>compositi senza NC</b>							
RLDPE/5% 3009/30% WF	17	31,7	12,8	rottura parziale	53,1		
RLDPE/30% WF	18	20,7	3,9	rottura parziale			
<b>composito prodotto in 2 step</b>							
RLDPE/5% 3009/5% 72T + 30% WF	19	13,6	6,2	rottura parziale	-55,1	-57,0	-34,2

Tabella 3.4.1: Analisi dei risultati della prova ad impatto Izod

Le ultime 3 colonne sono gli incrementi percentuali dovuti all'aggiunta di compatibilizzante, nanocariche (NC) e dei due assieme, quindi sono incrementi percentuali della resistenza ad



impatto dei relativi compositi rispetto allo stesso sistema senza compatibilizzante (RLDPE/30%WF/5%NC), allo stesso sistema senza nanocariche (RLDPE/5%3009/30%WF) e al sistema base RLDPE/30%WF.

I fattori che influenzano maggiormente la resistenza ad impatto di compositi con fibre e nanocariche sono l'adesione tra fibre e matrice e la morfologia della matrice ma anche la tipologia di nanocarica e l'interazione dei vari costituenti hanno un ruolo determinante.

La compatibilità tra fibre della farina di legno, costituite da cellulosa naturalmente polare, e la matrice RLDPE, apolare, è scarsa. La maggiore energia superficiale delle fibre di legno rende, inoltre, difficile la dispersione delle stesse nella matrice. La compatibilità determina maggiormente l'adesione, e di conseguenza le caratteristiche dell'interfaccia fibra-matrice e le proprietà di trasmissione dell'energia di impatto tra i due componenti. L'interfaccia tra fibre della farina di legno e RLDPE è quindi debole e solitamente presenta microvuoti che costituiscono facile innesco di cricche. Infatti il campione 18 (RLDPE/30%WF) è il composito con minor resistenza all'impatto.

Per migliorare la compatibilità tra i due componenti è stato utilizzato il compatibilizzante. Si nota che l'aggiunta di 5% di compatibilizzante permette al sistema 18 di incrementare del 53% la resistenza all'impatto (campione 17, RLDPE/5%3009/30%WF). L'azione del compatibilizzante permette di rendere più compatibili fibre e matrice, tramite legami secondari, covalenti e collegamenti di incastro fisico operati da catene di PE graffato anidride maleica con matrice e fibre contemporaneamente [45].

Com'è noto in letteratura [61] [62] [63] [64] [65], le nanocariche possono aumentare le proprietà meccaniche dei nanocompositi con opportuna morfologia: sono stati osservati incrementi del modulo di flessione e tensione, della tenacità, del modulo elastico e quindi della rigidità, qualche volta a discapito delle proprietà duttili come l'allungamento a tensione e la resistenza ad impatto.

Nei nanocompositi con farina di legno e NC, sebbene senza compatibilizzante, abbiamo un aumento di resistenza rispetto al campione 17, caratteristico per tipo di nanoargilla:

La LVF offre un incremento dell'88% (nanocomposito 15), la 72T del 46% (nanocomposito 16), mentre la I34 TCN del 254% (nanocomposito 14).

La diffrazione di raggi X può aiutare a comprendere parzialmente la morfologia dei nanocompositi, perché dà informazioni sulla distanza dei piani cristallini delle lamelle, in tal modo possiamo giustificare l'effetto positivo della LVF, avendone rilevata l'esfoliazione quasi totale, e l'incremento minore della 72T (morfologia intercalata), ma non spiega

l'incremento della I34 TCN, che avendo avuto intercalazione di grado sicuramente superiore alle 72T, dovrebbe avere un comportamento a impatto intermedio tra i nanocompositi delle due nanocariche. Invece il nanocomposito 14 si dimostra essere il nanocomposito più resistente ad impatto. Probabilmente l'ordine a lungo raggio è ottimale nel nanocomposito con I34 TCN. Vi è un'ulteriore possibile spiegazione, ossia che la nanocarica modificata abbia agito da compatibilizzante, ma ciò è stato documentato per sistemi polimerici immiscibili [66] e non per sistemi di polimeri e oggetti di dimensioni micro metrico quali sono le fibre della farina di legno.

L'aggiunta di compatibilizzante porta generalmente ad un miglioramento della resistenza (+82% per la LVF e +119% per la 72T), rispetto ai compositi RLDPE/30%WF/5%NC, fatta eccezione per il nanocomposito con I34 TCN, che invece risente negativamente dell'aggiunta di compatibilizzante, confermando l'ipotesi fatta nell'analisi XRD che compatibilizzante e modificante della I34 TCN non sembrano avere effetto sinergico. Il compatibilizzante, oltre a favorire la compatibilità tra matrice apolare e le fibre polari, favorisce l'interazione tra le catene di PE e gli strati di silicati idrofilici dell'argilla. Ruolo analogo è svolto anche della modifica organofila delle nanocariche.

Complessivamente i compositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC mostrano incrementi della resistenza ad impatto superiori rispetto al sistema semplice RLDPE/30%WF (+178% per l'I34 TCN, +221% per la 72T, e 245% per la LVF), dovuti al contributo del compatibilizzante e tipo di nanoargilla e alla loro relazione.

Il composito 19 viene escluso dall'analisi, poiché alla luce dei risultati ottenuti, si suppone che, la produzione in due steps abbia influito pesantemente sulle sue proprietà meccaniche, probabilmente a causa di un degrado della matrice stessa.



Figura 3.4.2: Campioni del composito 18 dopo l'impatto Izod, la rottura è parziale

### 3.5 Microscopia SEM

Con questa tecnica è possibile avere un'immagine della superficie di frattura raccogliendo le informazioni degli elettroni secondari e retrodiffusi. Gli elettroni secondari, SE (Secondary Electron, con energia minore a 50 eV), forniscono esclusivamente informazioni relativi alla morfologia della superficie poiché provengono da una superficie di 5-50 nm e non dipendono dal numero atomico Z. Mentre gli elettroni retrodiffusi, BSE (Back Scattered Electron, con energia maggiore a 50 eV), forniscono informazioni sulla morfologia delle superfici (contrasto di topologia), ma soprattutto sul contrasto del Z medio (Z contrast) della zona incidente (zona a "pera" profonda un centinaio di nm). Le zone con atomi di maggior Z sono più luminose.

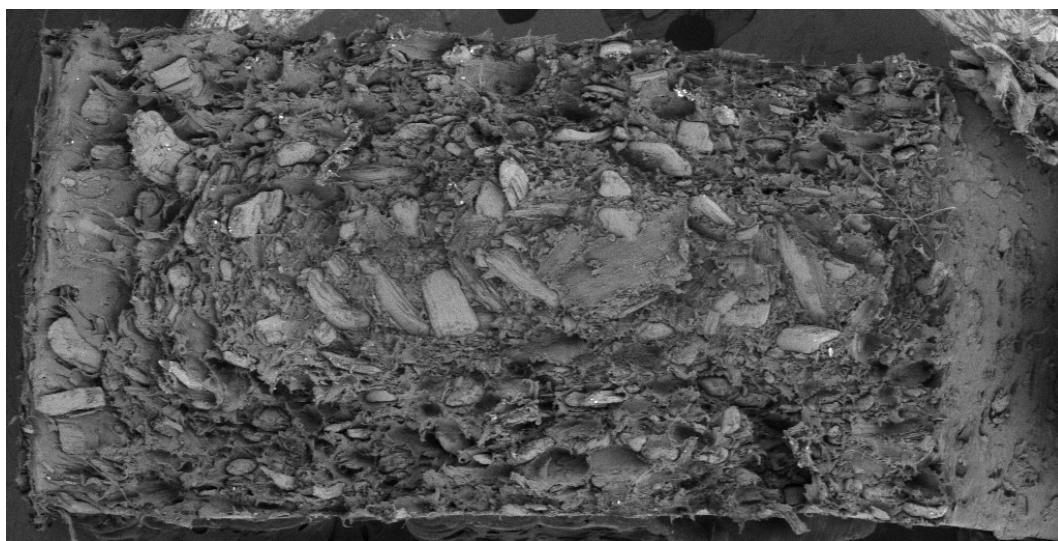
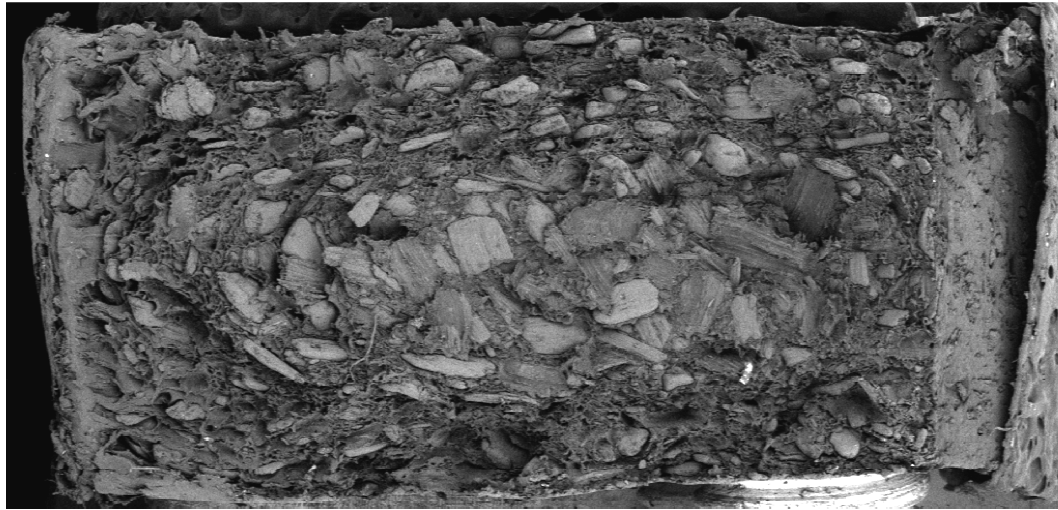
Le superfici scansionate sono le superfici inferiori dei provini fratturati nella prova ad impatto.

La forte disomogeneità dei compositi e nanocompositi rende difficile la caratterizzazione; le superfici osservate sembrano tutte molto simili pertanto l'analisi non è stata impiegata per discriminare le superfici di campioni diversi con proprietà diverse ma ha consentito di osservare dettagli per comprendere fenomeni di adesione fibra-matrice e meccanismi di rottura.

In tutte le superfici fratturate è possibile notare la diversa disposizione delle fibre di legno all'interno del provino. Poiché i provini sono stati fatti per iniezione, la disposizione delle fibre è parallela alle pareti nelle zone esterne della superficie, mentre è casuale all'interno di essa.

In tutte le superficie si rileva una buona dispersione delle fibre.

Sono stati individuati diversi meccanismi di rottura dei (nano)compositi: pull-out della farina, frattura duttile della matrice, strappo delle fibre che compongono la farina, strappo longitudinale della fibra e srotolamento della struttura elicoidale della cellulosa delle fibre.

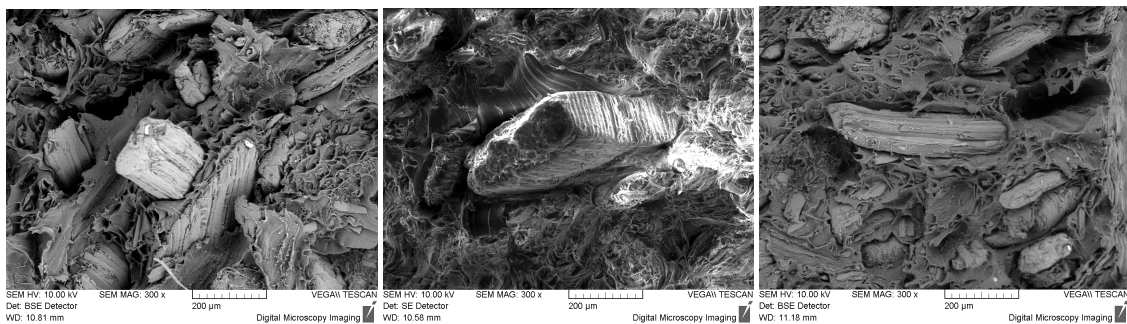


**Figura 3.5.1: Immagini BSE in modalità fisheye delle superfici fratturate. Dall'alto: campione miscela 14 (RLDPE/30%WF/5%I34TCN), 19 (RLDPE/5%3009/5%72T + 30%) e 18 (RLDPE/30%WF)**



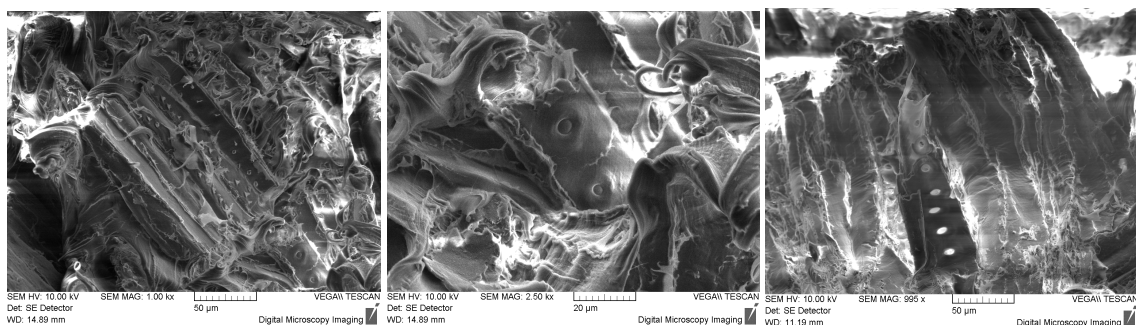
Nella Figura 3.5.1 è possibile vedere a confronto le immagini di tre campioni di mescole molto diverse, a dimostrazione che è difficile trovare sostanziali differenze tra esse. A destra delle sezioni, vi è una superficie liscia trasversale: è l'intaglio fatto per la prova d'impatto. Da esso inizia la rottura che quindi si è propagata da destra verso sinistra. La parte di estrema sinistra del frattografia non è da ritenersi significativa poiché non è frattura d'impatto ma è una rottura praticata successivamente per poter dividere il pezzo inferiore da quello superiore dei campioni fratturati parzialmente.

Nelle immagini di Figura 3.5.2 è possibile notare fibre integre affioranti dalla matrice per il fenomeno del pull out. Nella figura più a destra è ben visibile un buco creatosi per estrazione di una fibra.



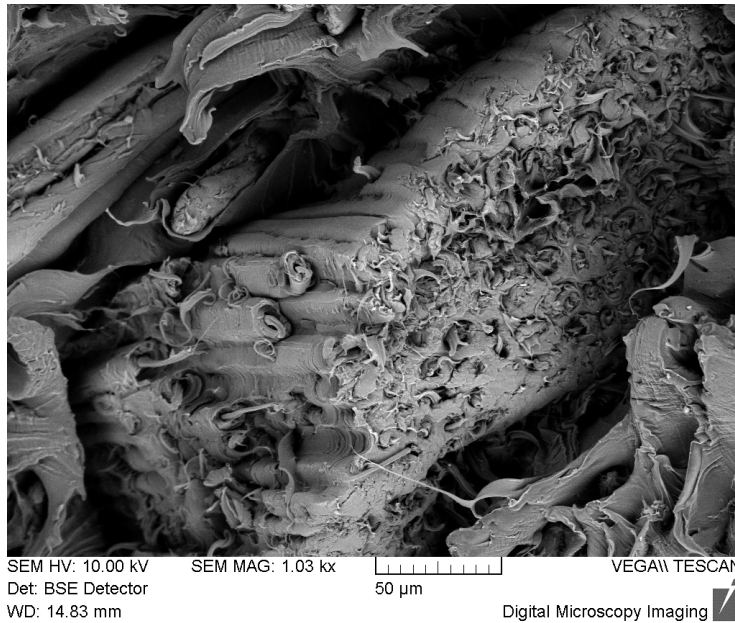
**Figura 3.5.2: Dettaglio di immagini scala 200 µm**

Nelle seguenti immagini di Figura 3.5.3 è possibile notare i meccanismi di rottura per strappo dei (nano)compositi: le fibre che compongono in fasci la farina vengono strappate mentre nell'ultima immagine è visibile una fibra strappata longitudinalmente.



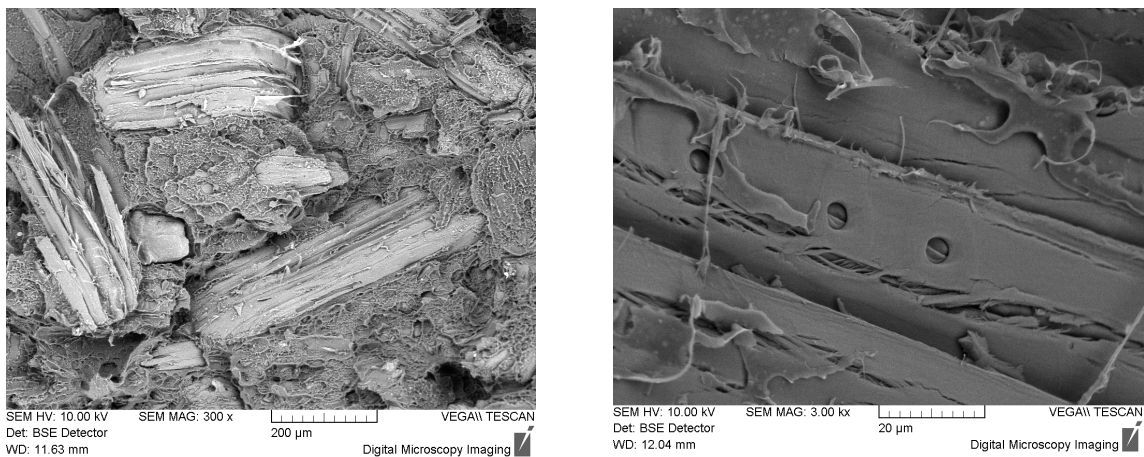
**Figura 3.5.3: Dettagli di frattografia scala 50 µm e 20 µm**

In Figura 3.5.4 è possibile notare che la particella di farina di legno è composta da tante fibre parallele a forma tubolare. Quelle più in basso a sinistra sono strappate e “srotolate”. Quando per trazione abbiamo lo srotolamento di una fibra, viene dissipata molta energia [67]; questo è uno dei meccanismi di rottura predominanti quando avviene un efficace trasferimento dello sforzo tra fibra e matrice.



**Figura 3.5.4: Dettaglio di una particella di farina. Scala 50  $\mu\text{m}$**

Le immagini in Figura 3.5.5 mostrano come, in alcune zone vi sia stata una buona adesione tra fibre e matrice.



**Figura 3.5.5: Nella figura di sinistra è possibile vedere un dettaglio di frattografia in scala 200  $\mu\text{m}$  mentre nella figura di destra vi è un dettaglio di fibra ricoperta da lembi di matrice in scala 20  $\mu\text{m}$**

### 3.6 Prova di assorbimento d'acqua

La natura idrofilica del legno rende i suoi compositi molto sensibili alle molecole d'acqua sia in forma di umidità che liquida. Essa può portare a problematiche piuttosto gravi causando problemi di stabilità dimensionale, facilitando l'instaurarsi di funghi e altri microrganismi e depauperando l'estetica. Anche le nanoargille, soprattutto quelle non organo modificate, possono essere sensibili all'umidità e all'acqua, ma se ben disperse in matrice possono ostacolare e bloccare il cammino delle molecole d'acqua nel bulk della matrice e nelle fibre di legno.

Per dare un'idea del comportamento idrofilico delle materie prime è possibile utilizzare i dati ottenuti dalla TGA, in maniera indicativa (poiché possono avere storie d'esposizione all'umidità diverse), la massa percentuale persa a 100°C rappresenta la massa d'umidità assorbita:

Tabella 3.6.1: Caratteristiche igroscopiche e idrofiliche delle materie prime

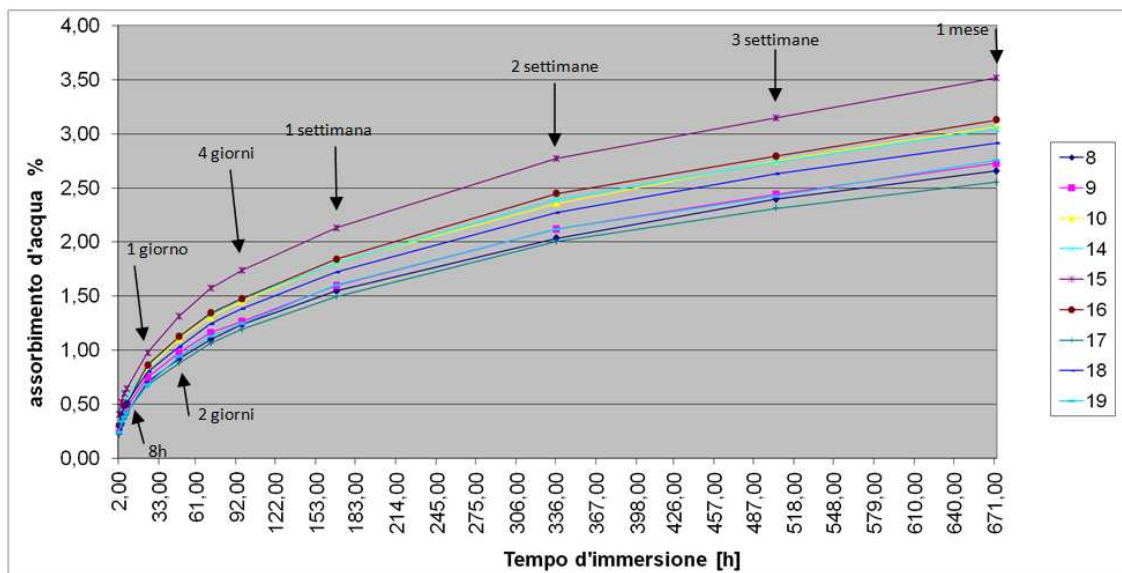
<b>materia prima</b>	<b>Mass loss % (a 100°C)</b>	<b>Commenti sulla natura igroscopica e idrofilica e note</b>
RLDPE	0,6	L'RLDPE per la sua natura apolare difficilmente assorbe umidità e acqua.
3009	1,06	L'anidride maleica (1%) innescata nelle catene dell'HDPE, rende tale poliolefina leggermente sensibile all'umidità ed acqua, nei (nano)compositi con WF e NC, questa affinità agli OH è utilizzata per interagire con WF e NC.
WF	5,3	I gruppi ossidrilici presenti nella cellulosa, nelle emicellulose e nella lignina, instaurano una grande quantità di legami ad idrogeno tra le macromolecole del legno. Esponendo il legno ad umidità, molti di questi legami ad H si rompono per formare dei nuovi legami con molecole d'acqua. Si suppone che il componente del legno più propense a questo fenomeno sia la cellulosa (la parte amorfa ancor più di quella cristallina). Quindi anche le caratteristiche del tipo di fibre (composizione chimica) giocano un ruolo molto importante. Il valore riportato è molto indicativo poiché la WF è stata conservata in contenitore ermetico sotto cappa a differenza delle altre materie prime.
LVF	9,37	La LVF, essendo una montmorillonite (MMT) non modificata, è molto affine alle molecole d'acqua
I34 TCN	3,33	Nella I34 TCN il gruppo modificante organofilo mitiga l'idrofilicità caratteristica dei silicati lamellari
72T	2,83	Il modificante della 72T rispetto a quello della I34 TCN è alchilico e quindi apolare. Di conseguenza l'argilla così organo modificata assorbe meno umidità rispetto la I34TCN. L'analisi WAXRD ha suggerito la probabile presenza di una certa percentuale di MMT non modificata presente nella 72T, che potrebbe essere responsabile della maggior parte dell'umidità assorbita da tale nanocarica.

In Figura 3.6.1 abbiamo l'andamento, ottenuto per interpolazione dei dati sperimentali, del comportamento di assorbimento d'acqua dei vari campioni. In Tabella 3.6.2 vi sono riportati i campioni testati in ordine di decrescente di assorbimento d'acqua.

Dal momento che la quantità di WF nei composti e nei nanocompositi è sempre la stessa (30%), la differenza nel comportamento tra tutti i campioni dipenderà dal ruolo svolto dal compatibilizzante (3009) e dalle nanocariche.

cod	composizione campione	W.A. % end
17	RLDPE/5% 3009/30% WF	2,56
8	RLDPE/5% 3009/30% WF/5% I34TCN	2,66
9	RLDPE/5% 3009/30% WF/5% 72T	2,73
19	RLDPE/5% 3009/5% 72T + 30% WF	2,76
18	RLDPE/30% WF	2,91
14	RLDPE/30% WF/5% I34TCN	3,04
10	RLDPE/5% 3009/30% WF/5% LVF	3,07
16	RLDPE/30% WF/5% 72T	3,13
15	RLDPE/30% WF/5% LVF	3,52

**Tabella 3.6.2: Classifica dei campioni più performanti della prova di assorbimento d'acqua con riportato l'assorbimento d'acqua percentuale di fine prova (W.A. % end)**



**Figura 3.6.1: Comportamento di assorbimento d'acqua (W.A. %) dei campioni in funzione del tempo d'immersione in acqua distillata a temperatura ambiente**



Il processo di assorbimento dell'acqua nei (nano)compositi avviene principalmente per mezzo di tre fenomeni[68]:

- Interazione tra le parti idrofiliche del legno e l'acqua;
- Penetrazione delle molecole d'acqua attraverso pori e i lumens, per azione capillare, fino a saturazione delle pareti cellulari delle fibre di legno;
- Successiva occupazione dei microvuoti (presenti soprattutto tra fibre e matrice) da parte dell'acqua

I meccanismi di assorbimento da parte della farina di legno sono preponderanti soprattutto nella prima fase dell'assorbimento (quella con velocità di assorbimento maggiore).

I meccanismi di interazione tra acqua e compositi con nanocariche sono [68],[69]:

- Idratazione da parte delle molecole d'acqua dei silicati lamellari;
- Le nanoargille, se ben disperse, possono, durante il processo di dispersione, raggiungere micro fessure delle pareti cellulari e inserirsi nei lumens, bloccando l'azione capillare;
- Le nanoargille, se ben disperse, idratandosi possono costituire un impedimento al cammino di altre molecole d'acqua, limitando l'assorbimento alla parte superficiale dei provini e impedendo all'acqua di arrivare in profondità.

### **Composito e nanocompositi senza compatibilizzante**

Il composito 18 RLDPE/30%WF e i nanocompositi RLDPE/30%WF/5%NC sono i più sensibili all'assorbimento d'acqua, con valori di aumento di massa (acqua assorbita) che vanno da 2,91 a 3,52 %.

È possibile supporre che, senza compatibilizzante, la compatibilità tra le fibre e la matrice polimerica sia scarsa, dando luogo ad un'interfaccia debole con presenza di microvuoti, i quali possono favorire l'assorbimento e la penetrazione d'acqua in profondità. Effetti che sommati alla quantità di gruppi OH esposti dalle fibre cellulosiche, rendono il composito 18 e i nanocompositi suddetti più sensibili all'assorbimento d'acqua.

L'introduzione di nanoargille nel sistema RLDPE/30%WF non ne migliora le prestazioni, anzi vi è un lieve aumento dell'assorbimento d'acqua (LVF > 72T > I34 TCN).

Ciò può essere spiegato con la scarsa dispersione delle nanocariche e il carattere di essere.

## Composito e nanocompositi con compatibilizzante

L'introduzione del compatibilizzante, rende i sistemi meno sensibili all'acqua, riducendo l'assorbimento del 12-13%.

Ciò è imputabile all'azione del compatibilizzante: l'anidride maleica innescata, instaura una varietà di interazioni che diminuiscono gli OH superficiali delle fibre disponibili a creare legami con le molecole d'acqua. Inoltre l'azione compatibilizzante rende le fibre più facilmente bagnabili dalla matrice che quindi le ricopre in maniera più efficace[68].

Il composito di riferimento (17, RLDPE/5%3009/30%WF) rimane il più performante tra tutti i campioni con compatibilizzante.

Non si può affermare che l'effetto del compatibilizzante viene diminuito dalla presenza delle nanocariche ma piuttosto che la presenza di nanocariche determini una maggiore sensibilità all'acqua nei sistemi ai quali vengono aggiunte. Infatti anche nei nanocompositi RLDPE/30%WF/5%NC si ha la stessa situazione di aumento di assorbimento (rispetto il composito di riferimento 18) che si ha nei nanocompositi con compatibilizzante.

I compositi 9 e 19, di uguale composizione ma diversa modalità di produzione, hanno comportamento simile ad assorbimento, quindi riprocessare la matrice non ha portato ad alcun peggioramento della stessa.

A conclusione della prova di assorbimento d'acqua si osserva che:

- Il compatibilizzante usato diminuisce l'assorbimento d'acqua del composito di riferimento RLDPE/30%WF del 12% (come ampiamente dimostrato in letteratura)
- L'introduzione di nanocariche non diminuisce l'assorbimento d'acqua (questo risultato invece è in disaccordo con quanto osservato in altri studi [68] [69])
- I materiali prodotti con maggiore sensibilità all'acqua sono i nanocompositi della LVF, i nanocompositi senza compatibilizzante della 72T e I34TCN e il composito RLDPE/30%WF.

- Tutti i nanocompositi mostrano aumentare del 7-10% l'assorbimento di acqua dei compositi di riferimento e i loro contributi all'assorbimento d'acqua sono diversi a seconda del tipo di nanocarica.
- i nanocompositi della I34TCN sono i nanocompositi meno sensibili all'acqua, nonostante questa nanoargilla sia più igroscopica della 72T. Si suppone infatti che i 2 gruppi idrossile presenti nel modificante della I34 TCN possano interagire oltre che con la matrice, anche con la WF, portando ad una migliore compatibilità tra NC, WF e matrice [69].
- La nanocarica 72T ha modificante organofilo meno efficace di quello della I34TCN ma comunque essa si dimostra dare meno assorbimento della LVF.
- La nanocarica LVF incrementa l'assorbimento d'acqua in maniera notevole e i suoi nanocompositi sono quelli più sensibili all'acqua.

# Capitolo 4 VALUTAZIONI

## CONCLUSIVE

In questo lavoro di tesi è stata affrontata la preparazione e la caratterizzazione di nanocompositi con LDPE riciclato, farina di legno e nanoargille, tenendo un orientamento di studio delle proprietà di interesse pratico e applicativo di nanocompositi. Obiettivo è stato quello di ottenere informazioni fondamentali dall'analisi di proprietà morfologiche, termiche, d'impatto e di sensibilità all'acqua dei suddetti nanocompositi.

Dal momento che la matrice è apolare mentre la farina di legno e i silicati lamellari sono polari, si è cercato di migliorare quanto possibile la compatibilità tra essi utilizzando un agente compatibilizzante costituito da un polietilene aggraffato con anidride maleica e nanoargille modificate organicamente.

Oggetto dell'attività di ricerca sono stati sistemi nanocompositi con LDPE riciclato, 30% in peso di farina di legno, utilizzando o meno il compatibilizzante al 5% e caricati con tre diverse tipologie di nanoargille.

I diversi materiali sono stati preparati mediante la tecnica della miscelazione in fuso. Tenendo conto che la farina di legno degrada a 200-230°C, la matrice utilizzata è stata scelta anche perché è lavorabile sotto questa temperatura (temperatura di fusione 190°C circa, temperature raggiunte durante la miscelazione: 200-220°C).

Le mescole ottenute sono state formate in campioni di diverso tipo e analizzate con diverse tecniche. Le caratterizzazioni svolte in questo studio hanno permesso inoltre di indagare l'effetto del compatibilizzante 3009 e delle nanocariche LVF, I34TCN e 72T e valutare le variazioni di proprietà da essi implicate in relazione ai materiali di riferimento.

I campioni sono stati caratterizzati nella loro nanostruttura mediante XRD, in alcune loro proprietà termiche tramite DSC e TGA, meccaniche tramite prova ad impatto e idrofiliche tramite prova di assorbimento d'acqua. Inoltre le superfici ottenute per rottura ad impatto sono state sottoposte ad osservazioni microscopiche tramite SEM.

Oltre la caratterizzazione e l'acquisizione dati che ne deriva, si è cercato, dove possibile, di discutere e correlare i risultati ottenuti. Si tenga conto che questi sistemi sono molto complessi come pure lo sono le interazioni tra i vari costituenti. Gli studi in argomento sono

piuttosto recenti e non vi è ancora una comprensione completa e univoca dei fenomeni coinvolti e delle proprietà che ne risultano.

Con le analisi XRD è stato possibile appurare che con la tecnica di produzione utilizzata si sono sempre ottenute morfologie intercalate o esfoliate e concludere inoltre che i nanocompositi prodotti con la nanocarica:

- LVF hanno morfologia d'esfoliazione quasi totale
- I34TCN hanno dato una morfologia parzialmente esfoliata ed intercalata
- 72T hanno dato morfologia intercalata.

Confrontando i nanocompositi RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC con i rispettivi senza compatibilizzante RLDPE/30%WF/5%NC si nota che:

- nei sistemi con LVF e 72T non è necessario utilizzare il compatibilizzante per ottenere rispettivamente morfologie di esfoliazione o intercalazione
- nei sistemi con I34TCN il nanocomposito RLDPE/30%WF/5%NC ha intercalazione maggiore di quello senza compatibilizzante (RLDPE/5%3009/30%WF/5%NC).

Anche in altri casi i sistemi con I34TCN hanno dato risultati inaspettati, infatti, nanocomposito RLDPE/30%WF/5%I34TCN è migliore del corrispettivo senza compatibilizzante anche nelle proprietà ad impatto ma non in quelle di assorbimento d'acqua.

Dalla caratterizzazione DSC si hanno informazioni non univoche sul ruolo di compatibilizzante e farina di legno nel comportamento a fusione dei nanocompositi. Nell'analisi TGA invece si riscontra che la 72T dà maggiore incremento nella stabilità termica, anche la I34TCN incrementa la stabilità termica sebbene in grado minore, mentre la LVF non aumenta la stabilità termica, anzi la peggiora lievemente.

Il compatibilizzante non ha dato particolari contributi nell'intercalazione/esfoliazione e nemmeno nelle proprietà termiche, ma ha, in genere, contribuito a migliorare notevolmente le proprietà ad impatto del composito base (aumento del 53%) e ancor di più quelle dei nanocompositi con farina di legno (+82,3% per i nanocompositi della LVF e +119,4% per quelli della 72T). Nel caso dei nanocompositi con I34TCN invece, l'aggiunta di compatibilizzante porta ad un peggioramento delle proprietà (-22%) rispetto al nanocomposito 14 (RLDPE/30%WF/5%I34TCN), che è quello, in termini di resistenza all'impatto, che ha dato i migliori risultati (+258% rispetto al composito RLDPE/30%WF).

Nelle proprietà ad impatto anche la tipologia di nanocarica (modificata e non) e le modifiche organiche hanno un ruolo molto importante, più del compatibilizzante.

Complessivamente nanoargille e compatibilizzante incrementano tale proprietà di minimo 178%.

Le osservazioni fatte con microscopia SEM delle superfici fratturate ad impatto hanno fornito informazioni sul meccanismo di frattura dei compositi e dei nanocompositi sebbene non abbiano fornito informazioni utili a correlare le morfologie superficiali alle proprietà d'impatto.

Infine si è studiata la sensibilità all'acqua dei compositi e nanocompositi con la prova di assorbimento d'acqua. Essa ha evidenziato che il compatibilizzante dà maggiore contributo alla diminuzione della quantità d'acqua assorbita mentre l'aggiunta di nanocariche peggiora la sensibilità all'acqua nella seguente successione: LVF>72T>I34TCN. Sebbene dalle analisi XRD si ha conferma di strutture esfoliate ed intercalate, le nanocariche non danno effetto barriera rispetto l'acqua liquida quindi si può supporre che non vi sia buona dispersione a lungo raggio o che semplicemente, nella sensibilità all'acqua, il compatibilizzante giochi un ruolo di spicco.

# Capitolo 5 BIBLIOGRAFIA

- [1] Gupta RK, Kennel E, Kim K-J. *Polymer Nanocomposites Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2010.
- [1.a] L. Carrino, M. Durante. “Realizzazione e caratterizzazione di laminati in composito polimerico termoplastico rinforzato con fibre naturali. Stato dell’arte e scelta della matrice polimerica e della fibra di rinforzo” Report RdS 149 (2011)
- [1.b] F. Mollica “Wood Plastic Composit”. 2° Incontro Tecnico: 30 anni di Ricerca, Innovazione, Esperienza. Università di Ferrara.
- [1.c] [http://www.plasteurope.com/news/WOOD\\_PLASTIC\\_COMPOSITES\\_t221279](http://www.plasteurope.com/news/WOOD_PLASTIC_COMPOSITES_t221279)  
Dati ufficiali e aggiornati reperibili al [www.nova-institut.de](http://www.nova-institut.de)
- [2] K.B. Adhikary, S. Pang, M.P. Staiger. “Dimensional stability and mechanical behavior of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE)”. *Composites: Part B* 39 (2008) 807-815.
- [3] S. E. Selke, I. Wichman. “Wood fiber/polyolefin composites”. *Composites: Part A* 35 (2004) 321–326
- [2] Dorigato A, Dzenisb Y, Pegoretti A. “Nanofiller Aggregation as Reinforcing Mechanism in Nanocomposites”, *Procedia Engineering* 10 (2011) 894–899.
- [3] Alberola ND, Benzarti K, Bas C, Bomal Y. “Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica”, *Polym Compos* 22 (2001) 312-25.
- [4] Sevostianov I, Kachanov M. “Effect of interphase layers on the overall elastic and conductive properties of matrix composites. Applications to nanosize inclusion.” . *International Journal of Solids Structures* 44 (2007) 1304-15.
- [5] Tjong S.C. “Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites”, *Materials Science and Engineering R* 53 (2006) 73-197.
- [6] M. Alexandre, P. Dubois. “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”. *Materials Science and Engineering* 28 (2000) 1-63.
- [7] J. H. Park, S. Jana. “Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites” . *Macromolecules* 36 (2003) 2758-2768

- [8] P.C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia. "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview". *Applied Clay Science* 15 (1999) 11–29
- [7] C. Clemons. "Wood-Plastic Composites in the United States. The interfacing of Two Industries". *Forest Product Journal*, 52 6 (2002) 10-18.
- [8] Maya Jacob, Seena Joseph, Laly A Pothan and Sabu Thomas " Advances in characterization of fiber surfaces and interfaces in lignocellulosic fiber reinforced composites: A Study" *Composite Interfaces* 12 1 (2005) 95-124 .
- [9] A.K. Bledzki, J. Gassan. "Composites reinforced with cellulose based fibres". *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999) 221–274
- [10] S. Taj1, M. Ali Munawar, S. Khan. "NATURAL FIBER-REINFORCED POLYMER COMPOSITES". *Proc. Pakistan Acad. Sci. R* 44 2 (2007) 129-144.
- [11] C. Santulli. " Utilizzo delle fibre legno-cellulosiche per la produzione di compositi sostenibili" pdf di didattica (2010) del Dipartimento di Ingegneria Elettrica dell'Università di Roma La Sapienza. Fonte WEB.
- [12] Encyclopedia Brittanica, eb.com
- [13] R.C. Pettersen. "The Chemical Composition of Wood" 1984 - fpl.fs.fed.us
- [14] M. Piazza, R. Tomasi, R. Modena. "Strutture in legno. Materiale, calcolo e progetto secondo le nuove normative europee" (2005), HOEPLI editore.
- [15] A.K. Bledzki, V.E. Sperber and O. Faruk. "Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers". *Rapra Review Reports* 13 8 ( 2002) Report 152
- [16] H. Bouafif, A. Kouba, P. Perré, A. Cloutier. "Effects of fiber characteristics on the physical and mechanical properties of wood plastic composites". *Composites A* 40 (2009) 1975–1981
- [16.a] Y. Cui, S. Lee, B. Noruziaan e al. "Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials". *Composites A* 39 (2008) 655-661
- [17] S. E. Selkea, I. Wichman. "Wood fiber/polyolefin composites". *Composites A* 35 (2004) 321–326
- [18] D. P. Kamdem, H. Jiang, W. Cui, J. Freed, L. M. Matuana. "Properties of wood plastic composites made of recycled HDPE and wood flour from CCA-treated wood removed from service". *Composites A* 35 (2004) 347–355
- [19] Y. Leterrier. "Life Cycle Engineering of Composites"



- [20] X. Xu, K. Jayaraman, C. Morin, N. Pecqueux. “Life cycle assessment of wood-fibre-reinforced polypropylene composites”. *Journal of Materials Processing Technology* 198 (2008) 168–177
- [21] M.D.H. Beg, K.L. Pickering. “Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties”. *Composites A* 39 (2008) 1091–1100
- [22] M.D.H. Beg, K.L. Pickering. “Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part II: Hygrothermal ageing and its effects”. *Composites A* 39 (2008) 1565–1571
- [23] N. M. Stark, L. M. Matuana. “Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy”. *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 1–9
- [24] D. Ndiaye, E. Fanton, S. Morlat-Therias, L. Vidal, A. Tidjani, J.L. Gardette. “Durability of wood polymer composites: Part 1. Influence of wood on the photochemical properties”. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 2779–2784
- [25] J. S. Fabiyi, A. G. McDonald, M. P. Wolcott, P. R. Griffiths. “Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes”. *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1405–1414
- [26] M. Muasher, M. Sain. “The efficacy of photostabilizers on the color change of wood filled plastic composites”. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1156–1165
- [27] B. Li, J. He. “Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE–wood-fibre composites”. *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 241–246
- [28] S. Kalia, B.S. Kaith e I. Kaur. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites. Green Chemistry Technology*. Springer (2011) 160-163
- [29] N. Ayilmis, S. Jarusombuti et al. “Effect of thermal-treatment of wood fibres on properties of flat-pressed wood plastic composites”. *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 818-822
- [30] M.N. Anglès, J. Salvado, A. Dufresne. “Steam-Exploded Residual Softwood-Filled Polypropylene Composites”. *Journal of Applied Polymer Science* 74 (1999) 1962–1977
- [31] E. Tronc, C.A. Hernandez-Escobar , R. Ibarra-Gomez et al. “Blue agave fiber esterification for the reinforcement of thermoplastic composites”. *Carbohydrate Polymers* 67 (2007) 245-255

- [32] G. Gardea- Hernandez, R. Ibarra-Gomez, S.G Flores-Gallardo et al. “Fast wood fiber esterification. I. Reaction with oxalic acid and cetyl alcohol”. *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 1-8
- [33] M. Jebrane, F. Pichavant, G. Sèbe. “A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride”. *Carbohydrate Polymers* 83 (2011) 339–345
- [34] L. Dányádi, J. Móczó, B. Pukánszky. “Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites”. *Composites A* 41 (2010) 199–206
- [35] Z. Dominkovics, L. Danyadi, B. Pukanszky. “Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites”. *Composites A* 38 (2007) 1893- 1901
- [36] A. G. Cunha, C. S.R. Freire, A. J.D. Silvestre e al. “Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibersorganic–inorganic hybrid materials”. *Carbohydrate Polymers* 80 (2010) 1048–1056
- [37] M. Kazayawoko, J.J. Balatinecz, L.M. Matuana. “Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites”. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 6189 – 6199
- [38] D. Tastet, M. Save, F.Charrier e al. “Functional biohybrid materials synthesized via surface-initiated MADIX/RAFT polymerization from renewable natural wood fiber: Grafting of polymer as non leaching preservative”. *Polymer* 52 (2011) 606-616
- [39] A. K. Bledzki, A. A. Mamun, A. Jaszkiwicz, K. Erdmann. “Polypropylene composites with enzyme modified abaca fibre”. *Composites Science and Technology* 70 (2010) 854–860
- [40] Z. Saleem, H. Rennebaum, F. Pudel, E. Grimm. “Treating bast fibres with pectinase improves mechanical characteristics of reinforced thermoplastic composites”. *Composites Science and Technology* 68 (2008) 471-476
- [41] R. G. Raj, B. V. Kokta. “Reinforcing High Density Polyethylene With Cellulosic Fibers. I: The Effect of Additives on Fiber Dispersion and Mechanical Properties”. *Polymer Engineering and Science* 31 18 (1991)
- [42] UCT. “Silane coupling agent guide”. [www . u n i t e d c h e m . c o m](http://www.unitchem.com)
- [43] S. M.B. Nachtigall, G. S. Cerveira, S. M.L. Rosa. “New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites”. *Polymer Testing* 26 (2007) 619–628
- [44] A. Karmarkar, S.S. Chauhan, J. M. Modak, M. Chanda. “Mechanical properties of wood-fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group”. *Composites A* 38 (2007) 227-233

- [45] T.J. Keener, R.K. Stuart, T.K. Brown. “Maleated coupling agents for natural fibre composites”. *Composites* 35 (2004) 357–362
- [46] B. Li, J. He. “Investigation of mechanical property, flame retardancy and thermal degradation of LLDPE-wood fibre composites”. *Polymer Degradation and Stability* 83 (2004) 241-246.
- [47] M. Hetzer, D.De Kee. “Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review”.*Chemical Engineering research and design* 86 (2008) 1083-1093
- [48] R. Gu, B. V Kokta, D. Michalkova, B. Dimzoski, I. Fortelny, M. Slouf and Z. Krulis .“Characteristics of wood-plastic composites reinforced with organo-nanoclays”. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 2010 29: 3566
- [49] B. Kord, A. H. Hemmasi, I. Ghasemi. “Properties of PP/wood flour/organomodified montmorillonite nanocomposites”. *Wood Sci Technol* 45 (2011) 111-119
- [50] H.Z.Tabari, A. Nourbakhsh, A. Ashori. “Effects of Nanoclay and Coupling Agent in the Physico-Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Wood Flour/Polypropylene Composites”. *Polymer Engineering and Science* 51 (2011) 272-277.
- [51] Y. Lei, Q. Wu, C. M. Clemons, F. Yao, Y. Xu. “Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites”.
- [52] Y. H. Lee, T. Kuboki, C.B. Park, M. Sain, M. Kontopoulou. “The Effects of Clay Dispersion on the Mechanical, Physical, and Flame-Retarding Properties of Wood Fiber/Polyethylene/Clay Nanocomposites”. *J. Appl. Polym. Sci* 118 (2010) 452-461.
- [53] Y.Lei, Q. Wu, C.M. Clemons. “Preparation and Properties of Recycled HDPE/Clay Hybrids”. *Journal of Applied Polymer Science* 103 (2007) 3056-3063
- [54] Ryan Snyder, “Characterization of Nanoclay Nanocomposites”, COMPOSITES & POLYCON 2007, American Composites Manufacturers Association, *October 17-19, 2007*.
- [55] R. Pernarella: “I legni trattati termicamente: conoscenza, valorizzazione e problematiche”
- [56] V. Francescato: “Tecnologie per la conversione energetica del legno”
- [57] T. Miyazawa, T. Kimura, J. Nishikawa, K. Kunimori, K. Tomishige: “Catalytic properties of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar”, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 604–614
- [58] D. Fengel, G. Wegener. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin (1989) Walter De Gruyter

- [59] L. Sorrentino, F. Berardini, M.R. Capozzoli, S. Amitrano, S. Iannace, “Nano/micro Ternary Composites Based on PP, Nanoclay, and CaCO<sub>3</sub>”, *Journal of Applied Polymer Science*, 113 (2009), 3360–3367.
- [60] J. Golebiewski, A. Galeski, “Thermal stability of nanoclay polypropylene composites by simultaneous DSC and TGA”, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 3442–3447.
- [61] S.C. Tjong, Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering R* 53 (2006) 73-197
- [62] S. N. Bhattacharya, M. Rasim Kamal, R. K. Gupta, *Polymeric nanocomposites: theory and practice*, Hanser (2008), paragrafo Solid-State Characterization: Mechanical Testing
- [63] Y. Lei, Q. Wu, C.M. Clemons, *Preparation and Properties of Recycled HDPE/Clay Hybrids*
- [64] G. Liang, J. Xu, S. Bao, W. Xu, Polyethylene/Maleic Anhydride Grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites. I. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 3974-3980 (2004)
- [65] M. E. Hill, Adding value to recycled polyethylene through the addition of multi-scale reinforcements, Thesis (2005)
- [66] S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utracki, Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer* 45 (2004) 8403–8413
- [67] L.Yu. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources* (2009). WILEY
- [68] H.Z. Tabari, A. Nourbakhsh, A. Ashori, “Effect of Nanoclay and Coupling Agent on the Physico-Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Wood Flour/Polypropylene Composites”, *Polymer Engineering and Science* 2011
- [69] R. Gu, B. V. Kokta, D. Michalkova, B. Dimzoski, I. Fortelny, M. Slouf and Z. Krulis, “Characteristic of wood-plastic composites reinforced with organo-nanoclays, *Journal of Reinforced Plastics & Composites*