



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA IN  
INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**  
(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**MODIFICHE STRUTTURALI BASATE SU NANOMATERIALI  
PER CONDOTTE IN PVC  
DESTINATE AL TRASPORTO DI FLUIDI IN PRESSIONE**

*Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin*

*Correlatore: Ing. Rita Mascolo*

*Laureanda: NICOLETTA TONIOLO*

ANNO ACCADEMICO 2011– 2012



# Riassunto

Argomento del presente lavoro di tesi è lo studio delle caratteristiche del PVC rigido rinforzato con nanoparticelle. Lo studio è stato condotto attraverso una serie di prove meccaniche, termiche e reologiche per testare il miglioramento di tali proprietà dopo l'aggiunta della nanocarica nella matrice polimerica. Alcune famiglie di nanocariche testate hanno portato ad interessanti risultati mentre altre non hanno soddisfatto gli esiti attesi.

Il principale ostacolo allo sviluppo e diffusione dei nanocompositi è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà.



# Indice

<b>INTRODUZIONE 1</b> .....	1
<b>CAPITOLO 1 – Materie prime e prodotto finito</b> .....	3
1.1 Il polivinilcloruro .....	3
1.1.1 Polimerizzazione del PVC.....	5
1.2 Gli additivi.....	7
1.2.1 Stabilizzanti.....	7
1.2.2 Lubrificanti.....	9
1.2.3. Cariche .....	9
1.3 Le nanocariche .....	10
1.3.1 Idrotalciti .....	11
1.3.2 Poss.....	12
1.3.3 Nanocariche di argilla .....	14
1.3.4 Nanotubi di carbonio .....	14
1.4 Blu tech evolution .....	15
<b>CAPITOLO 2 – Preparazione dei provini</b> .....	19
2.1. Dryblend.....	19
2.2 Estrusione .....	20
2.3 Campioni testati.....	21
<b>CAPITOLO 3 – Caratterizzazione dei campioni</b> .....	23
3.1 Proprietà reologiche .....	23
3.2 Proprietà Termiche .....	24
3.2.2 Prova di stabilità termica statica.....	25
3.2.3 Test al QUV.....	25
3.3.3 Misura del grado vicat.....	26
3.3 Proprietà Meccaniche .....	27
3.3.1 Prova di trazione .....	27

<b>CAPITOLO 4 – Analisi risultati e conclusioni</b> .....	29
4.1 Prove reologiche.....	29
4.1.1 Prova di gelificazione.....	29
4.1.2 Prova in diclorometano .....	31
4.2 Prove termiche.....	34
4.2.1 Stabilità termica dinamica .....	34
4.2.2 Stabilità termica statica .....	36
4.2.3 Stabilità termica agli UV .....	39
4.2.4 Prova Vicat .....	41
4.3 Prove meccaniche.....	42
4.4 Conclusioni.....	47
<b>CONCLUSIONI</b> .....	49
<b>NOMENCLATURA</b> .....	51
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b> .....	53

# Introduzione

In campo edile uno dei materiali plastici più utilizzati, per le sue eccezionali proprietà meccaniche ed in particolare l'elevato modulo elastico, è il PVC rigido. Questo materiale presenta però dei limiti come il comportamento fragile, piuttosto che la resistenza ad elevate temperature. L'insieme di queste caratteristiche nonché la richiesta sempre più esigente del mercato ha portato alla ricerca di proprietà migliori per il PVC rigido, attingendo dal mondo delle nanotecnologie. I nanocompositi rappresentano infatti una nuova promettente classe di materiali caratterizzati da proprietà meccaniche, termiche e chimico-fisiche notevolmente superiori rispetto alle particelle tradizionali. Questa ricerca è stata dirottata nel prodotto di punta dell'azienda: il tubo rigido per il trasporto di fluidi in pressione Blu Tech Evolution. Il miglioramento di talune proprietà gioverebbe alle caratteristiche del prodotto già consolidato nel mercato da oltre trent'anni.

Il lavoro di tesi è stato organizzato come segue.

Nel primo capitolo viene presentato il PVC, la sua struttura e polimerizzazione e la struttura delle nanocariche utilizzate. Vengono inoltre forniti cenni sui diversi processi di realizzazione e su attuali e potenziali applicazioni industriali di nanocompositi.

Nel secondo capitolo sono espone le tecniche adottate per la preparazione dei provini e l'elenco dei campioni realizzati.

Nel terzo capitolo è riportata una descrizione dei macchinari utilizzati per testare i campioni reologicamente, meccanicamente e termicamente.

Infine l'ultimo capitolo raccoglie i risultati sperimentali acquisiti e le conclusioni organizzate per famiglie di nanocariche testate.





# Capitolo 1

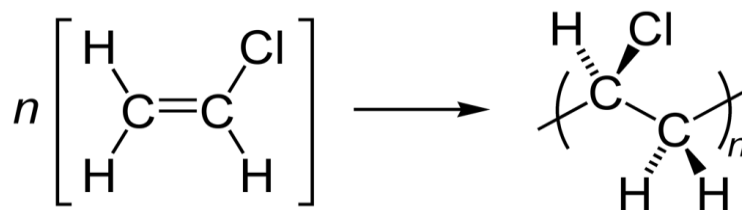
## Materie prime e prodotto finito

In questo capitolo vengono elencate e descritte le materie prime utilizzate: il polivinilcloruro e le nanocariche. Vengono inoltre forniti cenni sui diversi processi di realizzazione e sulle attuali e potenziali applicazioni industriali dei nanocompositi. Nel paragrafo conclusivo è descritto il prodotto Blu Tech Evolution.

### 1.1 Il polivinilcloruro

Il cloruro di polivinile, noto anche come polivinilcloruro o con la corrispondente sigla PVC, è il polimero del cloruro di vinile. È il polimero più importante della serie ottenuta da monomeri vinilici ed è una delle materie plastiche di maggior consumo al mondo.

Il PVC è un polimero termoplastico che risulta dalla polimerizzazione del monomero cloruro di vinile ed è costituito per il 57% di cloro e per il resto di carbonio ed idrogeno.



*Figura 1.1. Monomero cloruro di vinile e PVC.*

L'indice  $n$  indica il numero di volte che questa struttura, unità monometrica, si ripete e nel caso del PVC si hanno valori compresi tra 500 e 1.500.

Il peso molecolare è espressione indiretta della lunghezza media delle catene polimeriche e comunemente a livello commerciale lo si ricava da misure viscosimetriche. Molti produttori di PVC, specialmente in Europa, anziché fornire il peso molecolare del polimero preferiscono, per comodità e rapidità, esprimerlo tramite una grandezza  $K$ , che è ad esso correlabile tramite la viscosità. In generale si può affermare che se  $K$  aumenta, la viscosità e il peso molecolare del polimero aumentano anch'essi.

Il valore del peso molecolare incide sia sulla possibilità di additivazione del polimero sia sulla lavorabilità del compound. Materiali con valori bassi di K sono facilmente lavorabili, ma hanno proprietà meccaniche scadenti, mentre quelli con valori elevati di K sono difficili da processare e solo in poche applicazioni viene usato PVC con valori di K superiori a 70.

A seconda dell'utilizzo si usano PVC con K diversi:

- PVC K 70: per compound flessibile per estrusione, in quanto più compatibile con i plastificanti.
- PVC  $65 < K < 67$ : per tubi rigidi o profili vari.
- PVC  $60 < K < 64$ : per tubi spiratati.
- PVC  $50 < K < 60$ : per prodotti rigidi da iniezione, perché è richiesta un'elevata fluidità.

La densità del PVC è  $1,40 \text{ g/cm}^3$ . Sono gli additivi solidi o liquidi che possono far variare la densità e le norme fissano un valore di densità massima per ogni applicazione. All'aumentare della densità generalmente si riducono le proprietà di resistenza a trazione e all'impatto, per questo gli additivi devono essere controllati per non superare la densità massima fissata dalle norme.

La diffusione del PVC trova origine nella sua compatibilità con molti additivi, alcuni dei quali, come stabilizzanti e lubrificanti, sono necessari per far superare al polimero limiti costituzionali come la degradazione termica durante la lavorazione; altri come i plastificanti, che pure facilitano la lavorazione del PVC, sono capaci di modificare le caratteristiche fisico-meccaniche e prestazionali dei prodotti ottenuti. La grande versatilità del polimero PVC permette che esso, con l'aiuto di un'estesa e specifica additivazione, venga trasformato in prodotti-manufatti rigidi come le condotte per il trasporto di acque.

I principali vantaggi nell'utilizzo del PVC sono:

- Elevata compatibilità con molti additivi.
- Resistenza all'umidità.
- Bassa permeabilità.
- Isolante, termico, acustico, elettrico.
- Versatilità, flessibilità d'impiego.
- Elevata trasparenza.
- Ottimo rapporto prestazioni/prezzo.
- Inerzia chimica.
- Buona resistenza all'UV e all'usura.
- Bassa infiammabilità.

Al contrario, gli svantaggi maggiori sono:

- Il PVC non additivato è molto instabile già a  $100^\circ\text{C}$  (così da non essere utilizzabile per l'estrusione).
- Proprietà meccaniche scarse (diventa fragile sotto i  $5^\circ\text{C}$ ).

- I plastificanti migrano facilmente causando una modifica delle proprietà nel tempo. Tutte le applicazioni a partire da quelle nei settori più critici, quali i dispositivi medicali e l'imballaggio di alimenti, sono dettagliatamente regolamentate e controllate da normative nazionali ed internazionali, cui i manufatti in PVC conformano anche con ampi margini di garanzia. A parte l'obbligatorietà rispetto delle leggi, decenni di impiego dei manufatti in PVC in molteplici applicazioni, nelle più disparate e differenti condizioni ambientali in tutto il mondo, hanno validato nei fatti la loro adeguatezza ed idoneità prestazionale.

### 1.1.1 Polimerizzazione del PVC

Le due materie prime di partenza per la produzione del PVC sono il sale (57%) e il petrolio (43%).

Il cloro è prodotto mediante elettrolisi del sale, che consiste nel separare il sodio dal cloro tramite passaggio di corrente. Dalla raffinazione del petrolio si ottiene la nafta e in seguito, dopo diverse fasi di purificazione, l'etilene.

Sia il cloro che l'etilene si presentano sotto forma di gas che, una volta fatti reagire, generano un altro gas, il cloruro di vinile. Il cloruro di vinile è un gas tossico, cancerogeno, insolubile in H<sub>2</sub>O, di odore dolciastro, infiammabile e talmente instabile in condizioni ambientali che miscelato con aria può essere esplosivo.

La reazione di polimerizzazione del monomero cloruro di vinile (CVM) a PVC si realizza esclusivamente con meccanismo radicalico passando attraverso la formazione di un radicale sulla molecola di CVM e l'addizione successiva e rapida di numerose unità di CVM al radicale, che permane all'estremità della catena polimerica in crescita, porta alla formazione della molecola del polimero PVC.

La polimerizzazione del PVC avviene in un reattore dove viene inserito il monomero e altri composti. La reazione di polimerizzazione è esotermica, ovvero produce calore, pertanto la temperatura all'interno del reattore deve essere controllata in modo da impedire il surriscaldamento della massa di reazione, che potrebbe portare anche ad una reazione esplosiva.

La natura del processo di polimerizzazione dà il nome sia al processo stesso che al tipo di resina di PVC prodotto. Si individuano quattro tecniche produttive principali:

- Polimerizzazione in massa: Con questo processo si produce circa il 10% delle resine commercializzate. Si basa su due fasi consecutive. Nella prima fase sono coinvolti il monomero e un iniziatore che vengono fatti reagire in un primo reattore fino ad ottenere la conversione del 10% del monomero. Questa massa viene poi trasferita in un secondo reattore dove viene aggiunto dell'altro monomero, ed eventualmente altro iniziatore, e portato il tutto a conversione fino all'80-85%. Il monomero che non ha

reagito viene eliminato. Successivamente viene trasferito il tutto in un silos di stoccaggio. Il fatto che la polimerizzazione non coinvolga acqua permette di eliminare la fase di asciugatura ed evitarne così i costi delle infrastrutture e dell'operazione stessa. I vantaggi della polimerizzazione in massa sono la semplicità, l'uniformità delle dimensioni delle particelle, l'alta porosità, la purezza del prodotto finale (non essendo usati emulsionanti o saponi). Le particelle che si ottengono hanno dimensione compresa tra i 60 e i 300 $\mu\text{m}$ . La diffusione limitata del processo in massa è dovuta alla difficoltà di estrazione del polimero dal reattore, dalla maggiore disuniformità nella granulometria delle particelle di polimero e dallo scarso controllo sulla temperatura.

- Polimerizzazione in emulsione: Con questa tecnica produttiva si realizza circa il 10-12% della produzione di PVC. Consiste nella polimerizzazione del monomero in un liquido a bassa viscosità contenente saponi o altri agenti emulsionanti. Al termine della reazione si ottiene un lattice dal quale il polimero viene separato per asciugatura con aria calda o per precipitazione. L'emulsione produce particelle di dimensioni pari a 0,1-2,5 $\mu\text{m}$ . Il PVC molto fine che si forma viene utilizzato in particolare per applicazioni che richiedono PVC plastificato.
- Polimerizzazione in sospensione: È il metodo per ottenere PVC più usato a livello industriale. Il monomero è disperso per agitazione meccanica in una fase liquida, di solito acqua (fase in cui sia il monomero sia il polimero sono insolubili), in condizioni di pressione elevata e temperature comprese tra 45 e 75°C. È necessaria la presenza di agenti sospendenti, di stabilizzanti e di un iniziatore. I vantaggi del processo in sospensione sono l'alta produttività per unità di volume del reattore, la flessibilità nel produrre diversi tipi di PVC, le caratteristiche e granulometria della resina. I granuli prodotti hanno dimensioni relativamente grandi, comprese tra i 50 e i 150 $\mu\text{m}$ . La presenza di particelle di grandi dimensioni dona al polimero ottime proprietà di lavorabilità, come ad esempio l'estrudibilità. Inoltre un PVC ottenuto in sospensione possiede buone caratteristiche meccaniche ed elettriche. Durante la sua lavorazione però bisogna prestare particolare attenzione alla stabilizzazione, poiché i PVC in sospensione sono, rispetto ai tipi ottenuti mediante altre lavorazioni, più sensibili alle influenze del calore, della luce e dell'ossigeno.
- Polimerizzazione in soluzione: Con questo processo si realizza solamente il 2% di tutta la produzione di PVC. È un processo in fase continua dove sono mescolati il monomero, il comonomero, il solvente e l'iniziatore. Le particelle di PVC ottenute sono molto porose, sono sempre di copolimero, non contengono saponi e agenti emulsionanti ed hanno dimensioni medie di circa 75 $\mu\text{m}$ .

## 1.2 Gli additivi

Ormai è noto che il PVC tale e quale non si presta a quasi nessuna applicazione. Il polimero comunemente usato e venduto mostra invece una grandissima varietà di utilizzazione e caratteristiche molto diverse da tipo a tipo.

La formulazione del materiale è definita considerando tre aspetti fondamentali:

- Tipo di lavorazione: il materiale deve essere in grado di resistere alle sollecitazioni e alle temperature coinvolte nel processo, essere nella forma giusta (dry-blend, granulo, lattice, ecc.), essere sufficientemente stabile e avere proprietà adeguate per il tipo di lavorazione.
- Applicazione finale: bisogna tenere in considerazione l'utilizzo finale del prodotto: le sollecitazioni, ambienti ostili, o anche limitazioni particolari imposte, per esempio, per contatto cibi o in campo medico.
- Costo: aspetto sempre importante; funzione della quantità e del tipo di additivi.

Una formulazione tipica, per il PVC rigido, comprende la resina, lo stabilizzante termico per evitare la degradazione, gli aiutanti di processo che migliorano le caratteristiche del fuso nonché la lavorabilità e il lubrificante. Per il PVC plastificato si utilizza una base analoga, ma si aggiungono i plastificanti. Altri additivi sono i coloranti e le cariche. Le cariche vengono inserite principalmente per ridurre le quantità di PVC a parità di volume e quindi per ridurre i costi, ma influiscono anche sulle proprietà aumentando la durezza e rigidità del prodotto finito.

Un additivo non deve né volatilizzare durante la trasformazione, né essudare verso la superficie nel corso dell'utilizzazione del manufatto. Ciò significa che l'additivo deve avere una bassa tensione di vapore ad alte temperature e non deve precipitare o cristallizzare migrando dalla matrice polimerica durante l'invecchiamento. Mentre gli additivi insolubili, come le cariche e i pigmenti, non danno luogo a questi fenomeni di migrazione, al contrario, gli additivi solubili, come i plastificanti di basso peso molecolare, sono suscettibili di fenomeni di migrazione sia durante la trasformazione che durante l'uso, e possono perfino agire da veicolo per la migrazione di altri additivi presenti in minore quantità.

### 1.2.1 Stabilizzanti

Il principale svantaggio nell'uso del PVC è la sua instabilità termica; infatti a circa 100°C, dopo essersi ingiallito, subisce una degradazione chiamata deidroclorinazione, ovvero rilascia acido cloridrico. Ciò determina un abbassamento delle proprietà meccaniche e una decolorazione.

La trasformazione del PVC in manufatti richiede sempre l'aggiunta di stabilizzanti termici che evitano e riducono la propagazione della degradazione termica, dovuta allo sviluppo di acido cloridrico del PVC durante la fase di gelificazione e di lavorazione.

Questi prodotti permettono, inoltre, di migliorare la resistenza alla luce solare, al calore e agli agenti atmosferici del manufatto. Infine, gli stabilizzanti hanno un forte impatto sulle proprietà fisiche della miscela nonché sul costo della formula.

In genere vengono addizionati all'1% al PVC e restano saldamente ancorati alla matrice polimerica.

La scelta dello stabilizzante termico adeguato dipende da diversi fattori: i requisiti tecnici del manufatto, le normative vigenti ed i costi. I più comuni stabilizzanti sono generalmente dispersi in un co-stabilizzante di natura organica che ne aumenta le caratteristiche di stabilizzazione. I principali stabilizzanti sono: stabilizzanti allo stagno, stabilizzanti al cadmio, stabilizzanti al piombo, stabilizzanti bario/zinco, stabilizzanti Ca/Zn e stabilizzanti organici.

*Stabilizzanti Ca/Zn.* Sviluppati di recente e con ottimo successo si stanno proponendo come validi sostituti degli stabilizzanti al piombo sul piano pratico ed anche sul piano economico. Il loro funzionamento si basa sugli stessi principi degli stabilizzanti al piombo, ma, al contrario di questi, non danno problemi ambientali o di salute nell'uomo. Per migliorare l'efficienza di questi sistemi di stabilizzazione talvolta si aggiungono altri elementi come composti a base di alluminio o magnesio. Per alcune applicazioni è necessario l'impiego di co-stabilizzanti come polioli, olio di soia, antiossidanti e fosfati organici. A seconda del tipo di sistema stabilizzante si possono ottenere prodotti finali con elevato grado di trasparenza, buone proprietà meccaniche ed elettriche, eccellenti proprietà organolettiche ed un elevato grado di impermeabilità. Di pari passo agli stabilizzanti Ca/Zn si stanno mettendo a punto sistemi calcio-organici che affianco ai tanti lati positivi: buona processabilità, buona stabilità termica legata all'assenza di Zn (il cui eccesso potrebbe innescare una brusca degradazione del prodotto) presentano alcuni lati negativi come ad esempio il tono colore della base tendente al giallo.

*Stabilizzanti organici.* Gli stabilizzanti organici non sono considerati, a tutt'oggi, degli stabilizzanti primari e, ancora meno, particolarmente potenti. Alcuni sono impiegati a causa della bassa tossicità, altri sono usati come co-stabilizzanti in abbinamento con stabilizzanti primari. Un rappresentante particolarmente importante che rientra in questa famiglia di lubrificanti è l'olio di soia epossidato. L'olio di soia epossidato è composto dal 10% di acido stearico e da acido palmitico e per il resto da acidi grassi polinsaturi parzialmente epossidati. Esso viene usato nelle formulazioni in quantità che vanno dalle 2 alle 5 phr in base alla funzione che dovrà avere. In quantità minore di 2 phr avrà funzione costabilizzante, in quantità superiore avrà anche funzione lubrificante.

### 1.2.2 Lubrificanti

I lubrificanti sono essenzialmente aiutanti di processo il cui scopo primario è di influenzare alcuni aspetti del comportamento del PVC al calore e sotto sforzi di taglio, mentre viene trasformato, con l'obiettivo di rendere il processo più semplice e anche di prevenirne la degradazione.

L'azione dei lubrificanti è di due tipi: esterna ed interna. I lubrificanti esterni sono incompatibili con il PVC e perciò migrano in superficie fornendo una barriera tra il polimero e le parti metalliche degli strumenti con cui viene in contatto. Di conseguenza il principale effetto della lubrificazione esterna è la riduzione dell'attrito e dell'adesività del PVC alle superfici di lavorazione dei macchinari che lo trasformano. Nella pratica questo si traduce in una maggior facilità di movimentazione della massa fusa all'interno dei macchinari evitando l'adesione sulle superfici interne ed impedendo così surriscaldamenti e degradazioni locali. I lubrificanti interni, invece, s'interpongono tra le catene polimeriche e le fanno scivolare meglio. Il principale effetto della lubrificazione interna è la riduzione, a livello molecolare, dell'attrito tra le catene polimeriche e a volte anche tra le particelle polimeriche dei dryblend. L'effetto pratico che si ha è una riduzione del calore che si forma per l'attrito interno durante la lavorazione e una riduzione della viscosità del fuso.

La struttura chimica di un lubrificante spiega sia la compatibilità col polimero sia il modo di agire. Dagli esperimenti fatti si è visto che il fattore fondamentale da tenere in considerazione è la presenza e il tipo di catene alifatiche presenti nella struttura del lubrificante. Se, infatti, le catene sono corte e ad alta polarità si avrà un'alta compatibilità e quindi un lubrificante interno, se invece le catene sono lunghe si ha scarsa compatibilità e un'azione da lubrificante esterno.

Un lubrificante, inoltre, deve essere solo parzialmente solubile nel PVC, se la solubilità è zero, questi migrerà in superficie. Al contrario, se la compatibilità è troppo elevata, svolgerà un'azione di plastificazione e avrà effetti su flessibilità, durezza e rigidità del prodotto finito.

Nel campo d'applicazione del PVC si distingue l'uso dei lubrificanti tra rigido e plastificato. In generale con il rigido si usano sia lubrificanti interni che esterni, mentre per il plastificato si usano solo lubrificanti interni.

### 1.2.3. Cariche

Le cariche possono essere sommariamente definite come delle particelle solide o materiale fibroso, sostanzialmente inerti, che sono aggiunti nella composizione dei polimeri.

L'aggiunta di cariche serve anzitutto per ridurre il costo delle mescole, pertanto si ricorre a materiali poco costosi.

Una carica deve soddisfare numerose esigenze: deve essere chimicamente inerte nei confronti del PVC e delle influenze esterne, incorporarsi facilmente e non avere alcun effetto sfavorevole sugli altri componenti della miscela. Alcune cariche, dette funzionali, possono anche aumentare il costo del prodotto finito e vanno a realizzare una funzione ben specifica come per esempio le fibre di vetro che sono utilizzate a scopo di rinforzo.

Normalmente la carica più usata è il carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) rivestito o non rivestito con acido stearico. Il rivestimento serve a proteggere la particella perché non adsorba il plasticante facilitando la sua fuoriuscita dal polimero durante l'uso. Il carbonato viene impiegato nel PVC come un economico agente di irrigidimento per aumentare la resistenza alla temperatura, la resistenza all'urto e le qualità superficiali; inoltre l'aggiunta di carica migliora la stabilità dimensionale, la durezza e la resistenza agli agenti chimici.

Gli svantaggi nell'usare alte quantità di cariche sono: la riduzione dello sforzo a trazione, dell'allungamento a rottura, della tenacità a bassa temperatura, della resistenza all'abrasione e della resistenza all'attacco di reagenti chimici e all'umidità. Inoltre elevati livelli di carica compromettono la processabilità aumentando la viscosità del fuso.

### 1.3 Le nanocariche

Le nanotecnologie sono universalmente riconosciute come le tecnologie emergenti del ventunesimo secolo. Il termine "nanotecnologia" indica la capacità di assemblare e manipolare strutture complesse con dimensioni che spaziano dal nanometro al centinaio di nanometri. I nanocompositi rappresentano una nuova promettente classe di materiali compositi caratterizzati da proprietà meccaniche, termiche, ottiche e chimico-fisiche notevolmente superiori rispetto ai microcompositi tradizionali. A bassi contenuti di nanocarica si osserva già un notevole incremento di alcune proprietà chimiche, fisiche e meccaniche quali permeabilità a gas, resistenza ai solventi, temperatura massima di utilizzo, stabilità termica e dimensionale, resistenza al calore, alla fiamma e rigidità meccanica, minimizzando gli effetti indesiderati derivanti dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici. Ciò che rende speciali tali materiali è la miscelazione su scala nanometrica di polimeri e particelle inorganiche: il materiale all'interfaccia tra la fase organica e inorganica acquisisce proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, tanto da poter parlare di una vera e propria interfase dello spessore di alcuni nm.

Quando le dimensioni della fase inorganica dispersa sono su scala nanometrica, il materiale all'interfase può rappresentare fino al 50% del volume dell'intero materiale. Le proprietà dell'interfase giocano quindi un ruolo determinante su quelle finali del composito.

I nanocompositi possono essere prodotti mediante varie tecniche, distinguibili in quelle che coinvolgono la polimerizzazione in situ della matrice, e in quelle che prevedono



l'intercalazione diretta da polimero fuso, note come *melt compounding*. Il vantaggio di sviluppare e disporre di tali materiali risulta molteplice per il mondo industriale.

Infatti, visto il largo uso e la grandissima diffusione dei polimeri, costante è il tentativo di aumentarne le prestazioni per estenderne i settori applicativi, specialmente in quelli tecnologicamente avanzati. Sebbene nel corso degli ultimi anni siano stati fatti progressi significativi nello sviluppo di nanocompositi con diverse matrici polimeriche e diverse tipologie di nanocariche, non è stata ancora raggiunta una piena comprensione di questa tecnologia e delle sue potenzialità. Ad oggi, solo un numero limitato di prodotti commerciali in nanocomposito ha visto l'immissione nel mercato. Il principale ostacolo allo sviluppo e diffusione massiva dei nanocompositi è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà per questi materiali. Da quanto detto emerge la necessità di una più approfondita comprensione delle relazioni che intercorrono tra processo di lavorazione, comportamento in flusso e morfologia del sistema, allo scopo di giungere ad un controllo della struttura del materiale su scala nanometrica e di conseguenza delle proprietà funzionali del nanocomposito.

Sono state testate nanocariche appartenenti alle famiglie degli idrotalciti, Poss, nanoparticelle di argilla e nanotubi di carbonio.

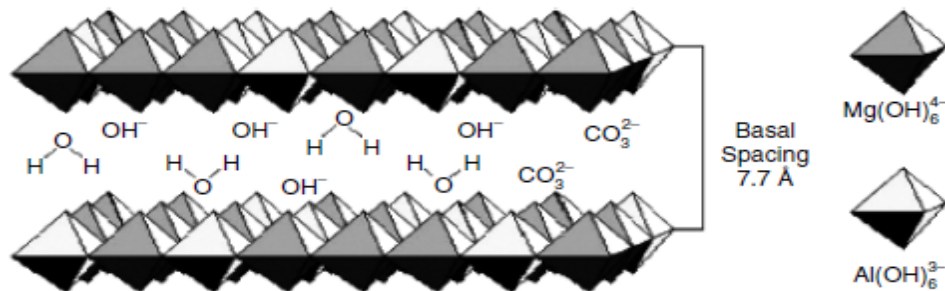
### 1.3.1 Idrotalciti

Il PVC è un termoplastico usato estensivamente grazie alle sue particolari performance, facile modifica e basso costo di produzione. Tuttavia il PVC è instabile se esposto ad elevate temperature durante il suo stampaggio e applicazione e ciò richiede l'aggiunta di stabilizzanti durante la lavorazione.

La degradazione del PVC è stata studiata da molti anni ed esiste un certo consenso per quanto riguarda il corso di degradazione. Essa segue un processo a catena che elimina HCl con la concomitante formazione di doppi legami alternati lungo la catena polimerica. Questa reazione che inizia a circa 190° C porta alla formazione di una grande quantità di fumo se brucia. Al fine di diminuire la densità di fumo devono essere aggiunti dei soppressori all'interno del PVC. Le classi principali di stabilizzanti per PVC termici di uso corrente sono sali di piombo, saponi metallici e composti organo stannici. Il piombo e i sali hanno un eccellente effetto di stabilizzazione del PVC ma hanno svantaggi in termini di tossicità e di impatto ambientale.

L'idrotalcite ha attirato molta attenzione nella recente ricerca di efficienti additivi per migliorare la stabilità termica del PVC e per ridurre l'emissione di fumi durante la combustione.

L'idrotalcite è un composto ecologico, non-tossico, che può essere commercialmente prodotto mediante co-precipitazione. È una sorta di idrato magnesio-alluminio con una struttura lamellare la cui formula generale è:  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ .



**Figura 1.1.** Rappresentazione schematica della struttura dell'idrotalcite.

Nella struttura di idrotalcite il magnesio ottaedrico è coordinato a sei gruppi idrossili. L'idrotalcite e i suoi derivati sono materiali inorganici in cui gli anioni interstrato possono essere sostituiti da un processo di scambio ionico. Per merito delle sue elevate capacità di scambio anionico l'idrotalcite ha trovato molte applicazioni tra cui l'assorbimento di HCl.

Il PVC viene modificato con idrotalcite in micro-dimensioni tramite miscelazione a fusione. La stabilizzazione termica e la soppressione del fumo sono correlati con l'area superficiale specifica di particelle di idrotalcite disperse in PVC, poiché l'assorbimento di HCl da parte dell'idrotalcite svolge un ruolo chiave nella stabilizzazione e nella soppressione del fumo. Le nanoparticelle di idrotalcite espongono una grande area superficiale specifica, per mostrare migliori effetti di stabilizzazione e di soppressione del fumo, quando l'idrotalcite è ben dispersa nella matrice di PVC.

### 1.3.2 POSS

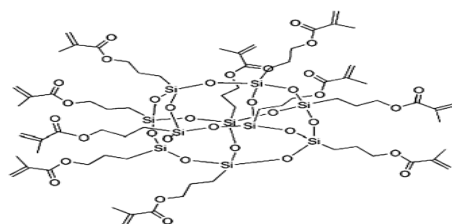
A causa della sua natura fragile, il PVC puro è spesso miscelato con plastificanti per migliorare la sua flessibilità e tenacità per varie applicazioni e i plastificanti più comunemente utilizzati per PVC sono ftalati esteri. Tuttavia, è noto che i tradizionali plastificanti organici a basso peso molecolare per PVC, come DOP, sono piuttosto volatili, portando a perdita di plastificante e deterioramento del materiale nel corso del tempo. I POSS (polisilsesquissani oligomerici poliedrici) hanno una struttura ibrida costituita da una gabbia di silice al centro, con gruppi funzionali attaccati agli angoli della gabbia. La possibilità di legare agli atomi di silicio dei gruppi reattivi o non reattivi in grado di adattare la compatibilità e la solubilità delle molecole nella matrice organica rappresenta una proprietà dei POSS particolarmente interessante ai fini dello sviluppo di nano compositi innovativi. Le molecole di POSS hanno

dimensioni dello stesso ordine di quello riscontrato per le catene polimeriche ed il miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche delle matrici polimeriche, conseguenti all'incorporamento di segmenti di POSS, deriva dalla possibilità di controllare il movimento delle catene macromolecolari senza compromettere la trasformabilità del materiale risultante.

Il tipo di interazione che si viene ad instaurare tra i POSS ed il polimero, o addirittura il loro inserimento o meno nella catena polimerica, può risultare strategico nel determinare per l'intero sistema la tenacità a frattura, il comportamento viscoelastico e i meccanismi deformazionali responsabili del comportamento del materiali a grandi deformazioni.

Una caratteristica importante della dispersione di nanoparticelle silicee in sistemi organici riguarda la possibilità di modificare il comportamento alla degradazione termica e alla combustione del composito. In tali fenomeni, siti superficiali e centri catalitici giocano un ruolo fondamentale nel processo di degradazione della fase organica. In questo ambito, i POSS presentano la possibilità di incorporare nella gabbia poliedrica anche diversi ioni metallici.

I sistemi POSS che incorporano uno o più centri metallici presentano un potenziale centro di attività catalitica esposto su di una struttura inorganica con caratteristiche geometriche ben definite; su questi centri, vista la grande accessibilità del centro metallico e la dispersione atomica del metallo nel materiale, possono avere luogo reazioni catalitiche di degradazione termica, deidrogenazione ossidativi e carbonizzazione con elevata efficienza che possono essere utilizzate ad esempio per ridurre l'infiammabilità della matrice polimerica. I risultati sperimentali hanno mostrato che il metacril-POSS è miscibile con PVC fino al 15% in peso, e riduce la temperatura di transizione vetrosa, snervamento e modulo del PVC. Inoltre, a differenza del DOP e la maggior parte degli altri plastificanti comunemente impiegati, non crea problemi di plastificazione quando incorporato nel polimero. A causa della struttura ibrida organica-inorganica, POSS è anche più stabile e meno volatile rispetto ai plastificanti a basso peso molecolare. In primo luogo, una piccola quantità di DOP viene premiscelato in PVC, e il metacril-POSS viene poi aggiunto. La piccola quantità di DOP migliora la miscibilità di POSS in PVC con l'incremento di una vasta gamma di proprietà meccaniche comprese duttilità e trazione.



**Figura1.3 .** Struttura molecolare del POSS

### *1.3.3 Nanocariche di argilla*

L'ultimo decennio ha visto un grande aumento nella ricerca sui polimeri con nanoparticelle di argilla, poiché questi materiali sono in grado di offrire maggiori proprietà meccaniche e di barriera rispetto ai compositi polimerici contenenti cariche tradizionali. Nonostante questa recente proliferazione di nanoargille come additivi per polimeri di ricerca accademica e, in misura minore, in pratica industriale, i nanocompositi rinforzati con argilla a base di PVC sono rimasti un'esclusiva.

Un'attenta analisi ha dimostrato che il PVC additivato con nanocariche di argilla tramite miscelazione a fusione presenta una buona dispersione della nanoargilla nel composto di PVC sia a livello di micro- e nano- scala.

Da uno studio sull'uso dei raggi X dei fotoelettroni nella spettroscopia dei compositi in PVC si è scoperto che la presenza dell'argilla sembra ritardare il processo di degradazione con la formazione di una sostanza carbonizzata.

I nanocompositi di PVC vengono preparati utilizzando sia hectorite sia bentonite basate su argille organicamente modificate. L'aggiunta di bentonite o hectorite organicamente modificate produce un grande effetto sulla stabilità termica e soppressione dei fumi, questo è probabilmente dovuto alla buona dispersione di questi materiali nel PVC, che si traduce in una maggiore esposizione della matrice PVC alle modifiche organometalliche dell'argilla. Il fatto che la nanoargilla possa sopprimere la generazione di fumo è di grande importanza per numerose applicazioni del PVC dove l'eliminazione del fumo è difficoltosa. Con questa formulazione il tempo di degradazione o di invecchiamento termico sono posticipati ed inoltre l'eccellente dispersione porta ad aumentare in modo significativo le proprietà meccaniche, in particolare un incremento del modulo senza perdita significativa di resistenza a trazione e allungamento.

Considerato che i silicati sono materiali idrofili è necessario effettuare un trattamento organico per compatibilizzarli con la matrice polimerica idrofobica. Per questo scopo si utilizza una reazione di scambio ionico: il catione idrato nell'interstrato viene scambiato con surfattanti cationici tipicamente con catene di almeno 8 atomi di C.

### *1.3.4 Nanotubi di carbonio*

I nanotubi di carbonio sono materiali molto recenti, sintetizzati per la prima volta nel 1991 con tecniche innovative. Per sintetizzare un nanotubo di carbonio occorre la contemporanea presenza di una sorgente di carbonio e di un catalizzatore metallico. Per innescare la crescita del nanotubo il catalizzatore metallico, posto su un apposito supporto, viene ricoperto da un film emisferico di carbonio. Il carbonio successivamente tende a diffondere nel catalizzatore e, una volta raggiunto il supporto, dà inizio alla crescita della struttura, spingendo lo strato

superficiale di carbonio ad allontanarsi dal metallo catalizzatore. Durante questo processo il catalizzatore può restare nella posizione originaria fungendo da base per il nanotubo, oppure può allontanarsi dal supporto rimanendovi collegato tramite il nanotubo stesso.

Queste nanoparticelle a base di carbonio sono alcuni dei materiali più resistenti e duri. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi spezzare tutti i legami ibridizzati carbonio-carbonio che lo compongono. La tensione di rottura di un nanotubo a singola parete privo di difetti è quindi paragonabile al valore teorico corrispondente al legame carbonio-carbonio in un anello benzenico; questa caratteristica lo rende il materiale organico più resistente. Inoltre va ricordato che i nanotubi non sono solamente resistenti alla rottura per trazione, ma sono anche molto flessibili e possono essere piegati ripetitivamente senza rompersi o danneggiarsi. L'estrema resistenza, unita alla loro flessibilità, li rende ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni. I nanotubi di carbonio possiedono una vasta gamma di potenziali applicazioni: possono essere utilizzati per meccanismi di catalisi, stoccaggio di idrogeno o altri gas e celle biologiche.

Si può distinguere tra nanotubi a parete singola e nanotubi a parete multipla: quelli a parete singola possono essere visti come un singolo foglio di grafite arrotolato per formare un cilindro, mentre quelli a parete multipla sono costituiti da più nanotubi a parete singola concentrici.

La struttura elettronica dei nanotubi è molto simile a quella della grafite, dotata di buone capacità di conduzione in direzione planare, e sarebbe quindi lecito aspettarsi un comportamento simile da parte dei nanotubi. Questi ultimi hanno invece dimostrato delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano secondo la loro geometria: alcuni mostrano un comportamento metallico altri semiconduttore a seconda dei casi.

Sia i materiali termoplastici che termoindurenti possono essere utilizzati come matrice polimerica, mentre le caratteristiche elettriche dei compositi dipendono dalla distribuzione spaziale delle nanoparticelle. Il valore di soglia di percolazione dipende fortemente dalla natura del polimero e dal metodo di elaborazione e introduzione dei nanotubi nella matrice polimerica.

Ogni nanotubo presenta un elevato rapporto lunghezza-diametro, tanto da poter essere praticamente considerato una struttura monodimensionale.

## 1.4 Blu tech evolution

I tubi in pressione in PVC si sono rivelati di qualità rispetto agli altri materiali usati per il convogliamento e la distribuzione di acqua potabile; essi risultano intaccabili dalle incrostazioni calcaree con esiti migliori per la purezza dell'acqua.

Spesso le tubazioni in PVC rigido sono installate nel sottosuolo e per questo devono essere in grado di sopportare il carico geostatico e quello dei carichi esterni come quelli veicolari. Infatti a causa dei carichi i tubi possono inoltre flettersi e deformarsi ovalizzandosi; la flessibilità delle tubazioni è vantaggiosa perché permette di mantenere l'integrità delle tubazioni.

Un'altra importante caratteristica da tenere in considerazione è la rigidità anulare dei tubi ossia la loro capacità di opporsi alla deformazione quando caricati. Una tubazione interrata è sottoposta sia al carico del terreno che a quello del traffico soprastante. I tubi rigidi si deformano meno del terreno circostante e devono supportare la maggior parte del carico (sono così sottoposti ad uno sforzo di flessione analogo a quello di una trave).

Le tubazioni in PVC rigido devono quindi possedere determinati valori delle seguenti proprietà: resistenza alla pressione interna, resistenza allo schiacciamento, resistenza alla flessione, resistenza all'impatto, resistenza all'abrasione, resistenza ai prodotti chimici e alle temperature. Queste caratteristiche sono definite in accordo con le norme UNI e EN.

Faraplan produce dal 2003 il tubo rigido a pressione Blu Tech Evolution sia per il mercato italiano che per quello francese per un ammontare annuo di 6000 tonnellate. Questa tipologia di tubo viene venduto in diversi diametri, da 63 a 630 mm, e con differenti resistenze minime di pressione, 6, 10 o 16 bar.

Il tubo rigido a pressione Blu Tech Evolution è prodotto secondo la normativa europea EN 1452 che, rispetto alle normative precedenti mira ad accrescere gli standard qualitativi e prestazionali.

Le norme europee sono "norme di sistema" ossia non vengono solo caratterizzati singolarmente i tubi ma anche il loro sistema, ossia viene provata l'adeguatezza della loro giunzione per simulare quelle che sono le reali condizioni di installazione e di servizio. La UNI EN 1452 indica anche la frequenza di effettuazione delle prove sui differenti componenti e sul sistema per verificare la continua conformità del processo di produzione prevedendo l'intervento di una parte terza di controllo.

La norma UNI EN 1452 specifica che la materia prima utilizzata per la produzione di tubi deve essere PVC non plastificato a cui sono aggiunti gli additivi necessari alla produzione di componenti conformi alla norma. Tutti i componenti in contatto temporaneo o permanente con acqua destinata al consumo umano non devono inficiare la qualità dell'acqua: non è consentito l'uso di materiale rilavorabile esterno o materiale riciclabile ma solo materiale vergine o materiale rilavorabile interno e il contenuto di cloruro di vinile monomero deve essere inferiore a 1 p.p.m.

La norma UNI EN 1452 prevede inoltre che il materiale utilizzato per la produzione dei tubi abbia una resistenza idrostatica a lungo termine di almeno 50 anni per il trasporto di acqua a 20°C alla pressione nominale del tubo.

Il Blu Tech Evolution è un prodotto vincente anche per l'ambiente, grazie alla sua esclusiva formula costruttiva con stabilizzante al calcio-zinco, dunque completamente privo di metalli che lo rende la tecnologia più adatta per il moderno concetto di edilizia e ridotto impatto ambientale.

Tale eco-compatibilità è inoltre garantita per l'intero ciclo di vita del prodotto, in quanto Blu Tech Evolution è anche facilmente smaltibile senza danni per l'ambiente.

Altro punto di forza del Blu Tech Evolution è l'esclusivo sistema di giunzione che prevede il reinserimento di una guarnizione conforme alla norma UNI EN 681/1 in elastomero EPDM costampata con un anello di rinforzo in propilene fibrorinforzato, direttamente durante il ciclo di produzione del tubo. Il processo di bicchieratura integrale che prevede la formazione del bicchiere sul mandrino e sulla guarnizione stessa, consente di abbattere completamente le irregolarità che vengono riscontrate in un sistema convenzionale, eliminando di fatto le intolleranze esistenti tra guarnizione e la sua sede garantendo l'inamovibilità dell'anello.

Le caratteristiche che hanno fatto del Blu Tech Evolution un prodotto con successo su larga scala si possono così riassumere:

- Eccellenti caratteristiche di scorrimento idraulico;
- Ridotta aderenza alle incrostazioni: la superficie interna non è soggetta a depositi di fango e incrostazioni;
- Elevata solidità e resistenza ai carichi esterni;
- Buona flessibilità;
- Resistenza alle aggressioni chimiche ed elettrochimiche;
- Resistenza all'abrasione;
- Facilità di posa e di assemblaggio;
- Ottimo rapporto qualità/prezzo.



**Figura 1.4.** *Tubo Blu Tech Evolution*





# Capitolo 2

## Preparazione dei provini

In questo capitolo sono espone le tecniche adottate per la preparazione dei sistemi nanocompositi oggetto del lavoro di tesi. La preparazione dei provini è iniziata con la creazione di un dryblend in polvere il quale è stato successivamente additivato con le nanocariche e infine estruso portando alla formazione dei campioni oggetto di analisi. Nell'ultimo paragrafo sono elencati i campioni testati divisi per famiglia di nanocarica inserita.

### 2.1. Dryblend

Si definisce “dryblend” una miscela di PVC e di altri ingredienti ottenuta mediante un processo termico meccanico di miscelazione a secco con l'uso di un turbo miscelatore.

La procedura base per la preparazione di un dry blend di PVC è la seguente:

- Pesare tutti i componenti secondo indicazioni di ricetta;
- A mixer spento aggiungere tutti gli ingredienti;
- Azionare il mixer aumentando in modo graduale la velocità di rotazione delle lame da zero alla velocità massima;
- Monitorare la temperatura attraverso un termometro laser;
- Attendere che il tutto raggiunga i 95-100°C, spegnere il mixer e attendere il raffreddamento del dry blend prima di procedere con altre analisi.

La preparazione del dry blend è definita da una precisa ricetta o formulazione che soddisfa le caratteristiche richieste al prodotto. Nel campo del PVC le formulazioni sono pensate considerando le quantità dei componenti in confronto alle 100 parti di resina, cioè in phr (parts per hundred resin). Di seguito la ricetta utilizzata per la produzione del dryblend.

**Tabella 2.1.** Formulazione tubi pressione.

COMPONENTE	phr
PVC	100.00
CaCO <sub>3</sub>	5.00
STABILIZZANTE Ca-Org	2.50
Pigmenti	0.50

Sono state successivamente aggiunte al dryblend le nanocariche mescolate alla matrice polimerica di PVC mediante azione meccanica. La polvere ottenuta è stata poi inserita e lavorata nell'estrusore.

## 2.2 Estrusione

E' la tecnologia tipica per la produzione di manufatti con una dimensione indefinita, per la produzione di manufatti soffiati e per manufatti continui.

Essa comprende tre fasi:

- Riscaldamento e plastificazione del materiale.
- Estrusione attraverso una filiera che riproduce la sezione del manufatto desiderato.
- Calibratura, raffreddamento, taglio e raccolta del manufatto nelle dimensioni finite.

All'interno dell'estrusore, più precisamente all'interno delle viti, la polvere miscelata viene riscaldata ad una temperatura tale da facilitarne la gelificazione. Il moto elicoidale delle viti senza fine trasporta il materiale fluidificato lungo l'asse dell'estrusore, uniformandone la composizione.

Il materiale allo stato fluido viene quindi convogliato nella filiera all'interno della quale un sistema a raggiera, assicura una distribuzione bilanciata dei flussi del fluido sulle pareti del profilo.

Il fluido fuoriesce dalla filiera e viene immesso nella zona di raffreddamento dove è garantito l'alto scambio termico con il fluido refrigerante e la stabilità dimensionale del profilo estruso.

La zona di raffreddamento è costituita da una sequenza di parti calibranti metalliche caratterizzate dalla medesima geometria del profilo, interrotte da vasche contenenti acqua corrente, in riciclo, a 14° C costante.

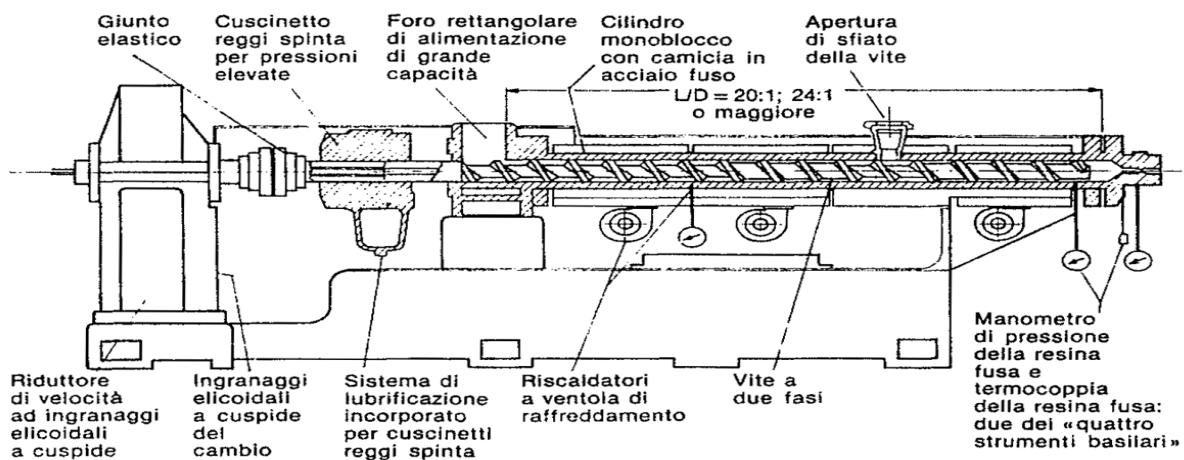


Figura 2.1. Esempio di estrusore

L'estrusore è un macchinario composto da un cilindro entro il quale, con accoppiamento abbastanza preciso, ruota una vite, estrusore monovite, o due viti, estrusore bivate azionate da un motore.

Con il dryblend viene utilizzato l'estrusore bivate poiché questo tipo di attrezzatura è in grado di fornire un'elevata qualità di miscelazione. Gli estrusori bi-vite paralleli hanno passi a geometrie dei filetti molto diversi fra loro, questo per permettere una buona plastificazione. Nella zona degasaggio, attraverso la quale si possono eliminare i prodotti volatili, si ha un rilassamento con la presenza di una parte di vite scarica atta all'eliminazione dei gas con successivo compattamento alla fine della vite prima di entrare nella testa. La testa ricevendo materiale fluido dal cilindro lo compatta e dà al prodotto finito la forma desiderata.

Il volume libero tra il nocciolo della vite e le pareti del cilindro all'entrata è maggiore che non all'uscita, cosicché il materiale di mano in mano che avanza viene compresso. Tale compressione è necessaria per fornire l'energia necessaria a vincere la resistenza idraulica di avanzamento lungo il cilindro e le perdite di carico per l'estrusione attraverso la filiera.

### **2.3 Campioni testati**

I campioni che sono stati testati differiscono oltre che per tipo di nanocarica inserita anche per percentuale di quest'ultima contenuta nel provino. Nella tabella 2.2 sono elencati tutti i campioni testati e a quale famiglia di nanocarica appartengono e inoltre sono elencate per ogni provino le caratteristiche che ci si aspetta migliorate grazie all'inserimento delle nanoparticelle.

**Tabella 2.2.** *Campioni testate e caratteristiche che ci si aspetta migliorate*

NANOCARICA	CAMPIONE	CARATTERISTICHE
	TP BIANCO	
Lamellari misti organici inorganici	TPN2.5	meccaniche
	TPN 5	meccaniche
	TPNS	meccaniche
	TPAPNS	meccaniche/ aumento dispersione
	TPHS	meccaniche/ UV
	TPAPHS	meccaniche/UV/ aumento dispersione
	TPAPNL	meccaniche/aumento dispersione
	TPANL	meccaniche/aumento dispersione
	TPAHL	meccaniche/UV/ aumento dispersione
	TPAPHL	meccaniche/UV/ aumento dispersione
	TPHaL	meccaniche
	TPAPHaL	meccaniche/ aumento dispersione
TPAHaL	meccaniche/ aumento dispersione	
Ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio	TPOS	UV
	TPAPOS	UV
	TPCG	meccaniche
	TPAPOL	UV
	CG2S	meccaniche
	CV3S	meccaniche/stabilità statica
	A1S	meccaniche/proprietà superficiali
AP1S	meccaniche/proprietà superficiali	
Fasi a base di carbonio	TPMS	meccaniche/stabilità statica
	TPAPMS	meccaniche/ aumento dispersione
	TPAPML	meccaniche/ aumento dispersione
	TPMmL	meccaniche/ aumento dispersione
	M2S	meccaniche/stabilità statica
	m3L	stabilità statica
Lamellari misti più ossidi metallici	CG2HN2L	meccaniche/stabilità statica
	CG3M2S	meccaniche/stabilità statica
	CG2M3S	meccaniche/stabilità statica
	CG2M2S	meccaniche/stabilità statica
	AP1CG2N2S	meccaniche

# CAPITOLO 3

## CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

I campioni realizzati mediante fresa sono stati esaminati reologicamente, termicamente e meccanicamente.

La reologia del materiale è stata analizzata con lo studio della gelificazione ottenuta con il brabender. Dal punto di vista meccanico è stata eseguita la prova di trazione con il dinamometro e per testare il comportamento termico, sia statico che dinamico, si è svolta la prova in stufa e al brabender. E' stata inoltre testata la resistenza del provino agli agenti atmosferici con il test al QUV. Lo svolgimento di tali prove è descritto nei paragrafi seguenti.

### 3.1 Proprietà reologiche

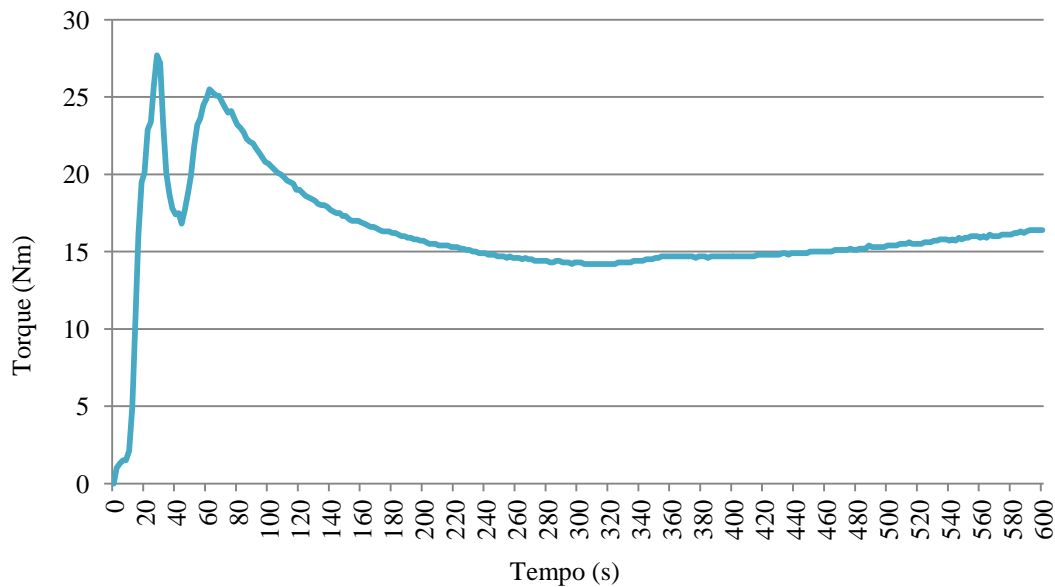
Il Brabender simula il processo di fusione e di gelificazione del dryblend all'interno della vite di un estrusore, monitorando per tutto l'intervallo di tempo della prova sia la temperatura del fuso sia il momento torcente (torque) applicato alle due viti rotanti secondo la norma ASTM D 2396.

In base al materiale che si sta testando si dovranno individuare dei parametri adatti alla prova quali la temperatura, il numero dei giri delle viti, la durata del test e la quantità di materiale caricato.



**Figura 3.1.** *Rappresentazione del brabender*

Dal test si otterrà in seguito una curva dell'andamento del momento torcente in funzione del tempo, dalla quale si potrà determinare il punto di inizio e fine gelificazione, dati utili per poter ipotizzare il comportamento di tale materiale in fase di produzione.



**Figura 3.2.** Curva fornita dal brabender

I parametri di esecuzione della prova sono stati:

Temperatura = 190°C

Velocità di rotazione rotori = 40 rpm

Durata prova = 10 minuti

Quantità di materiale inserito = 55 g

## 3.2 Proprietà Termiche

### 3.2.1 Prova di stabilità termica dinamica

Con il brabender oltre alla gelificazione si può simulare il processo di degradazione favorito oltre che dall'alta temperatura della camera di lavorazione anche dal momento torcente applicato dalle viti.

In base al materiale che si sta testando si dovranno individuare i parametri della prova per poter evidenziarne la degradazione. Alcuni materiali avranno bisogno di alte temperature per giungere a degradazione mentre altri semplicemente di tempi lunghi.

Nei campioni additivati con nanocariche 10 minuti di prova a 190°C sono sufficienti per individuare l'inizio della degradazione.

### 3.2.2 Prova di stabilità termica statica

Ci sono vari metodi per verificare la stabilità termica ad alte temperature di una formulazione di PVC-U.

La norma di riferimento, UNI EN ISO 305-2002, determina la stabilità termica statica con il test in stufa.

Con questo metodo la stabilità termica viene misurata ponendo dei campioni 3x3 cm in un forno alla temperatura, in questo caso, di 210°C e togliendoli ad intervalli di 5 minuti fino ad arrivare a 50 minuti. I campioni tolti dalla stufa e ordinati secondo il tempo di permanenza mostreranno uno sviluppo del colore e della forma nel tempo. Ovviamente è desiderabile avere un cambiamento minimo al passare del tempo mentre bolle e rugosità osservabili in superficie saranno sintomo di una cattiva stabilità termica.

La buona stabilità termica di un materiale è necessaria per evitare danni ai sistemi di produzione e per evitare che si bruci o si alteri nel caso ci fossero guasti tecnici durante la produzione, tali da bloccarla e far rimanere il materiale ad alte temperature finché questa non riprenda.

### 3.2.3 Test al QUV

L'invecchiamento è definito come il processo di deterioramento dei materiali dovuto agli effetti combinati di radiazioni solari, calore, ossigeno, acqua, micro-organismi e inquinanti atmosferici. Nonostante i meccanismi di degradazione possano variare da un polimero all'altro, il risultato finale è sempre lo stesso: discolorazione, infragilimento, aumento delle perdite dielettriche.

Con il test al QUV si simula, in modo accelerato, l'irraggiamento solare.

Le prove sono atte a riprodurre gli effetti causati dalla luce (nello spettro dell'ultravioletto) e dall'umidità condensata. Si usano lampade fluorescenti che forniscono radiazioni con lunghezze d'onda centrate nello spettro dell'ultravioletto. Sebbene le radiazioni UV costituiscano solamente il 5% della normale luce irraggiata dal sole che colpisce la superficie terrestre, il loro effetto è considerevole alla lunga sulla vita del manufatto in PVC.

Bisogna però considerare che ad oggi non si può fare nessuna correlazione diretta tra la durata del condizionamento accelerato e l'esposizione effettiva in ambiente esterno, possiamo solo fare delle ipotesi e delle considerazioni sullo stato dei provini e sul loro confronto.

La permanenza dei provini all'interno del QUV può determinare vari tipi di effetti: cambiamenti del colore, perdita di lucentezza, perdita di plastificante, screpolature, rotture...

I campioni sono alloggiati in apposite postazioni all'interno dello strumento e sottoposti ad un ciclo di 6 ore di esposizione ai raggi UVA (50°C) seguite da 2 ore di condensa per un totale di 840 ore (5 settimane); ogni settimana si sono prelevati i campioni dallo strumento.



(a)



(b)

**Figura 3.3.** Nella figura (a) lo strumento utilizzato per effettuare la prova, nella raffigurazione (b) le lampade fluorescenti e le apposite postazioni contenenti i campioni

### 3.3.3 Misura del grado vicat

Il procedimento è stabilito dalla norma UNI EN 727. Lo scopo è quello di accertare la temperatura alla quale un ago cilindrico, avente la sezione di  $1 \text{ mm}^2$ , caricato con una forza di  $50 \pm 1 \text{ N}$ , affonda di  $1 \text{ mm}$  in una provetta sottoposta a condizioni di temperatura uniformemente e gradualmente crescente in ragione di  $50 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C/ora}$ . Come fluido di riscaldamento si utilizza olio di vasellina.

La prova deve essere eseguita su tre provette e la temperatura di rammollimento è data dalla media dei tre valori ottenuti, a condizione che la differenza tra il valore massimo ed il valore minimo non sia maggiore di  $2^\circ\text{C}$ , in caso contrario la prova deve essere ripetuta.



### 3.3 Proprietà Meccaniche

#### 3.3.1 Prova di trazione (NFEN-638-2)

Per ogni campione si sono ricavati cinque provini longitudinali (di dimensioni predefinite secondo la norma NFEN-638-2) rispetto la direzione di estrusione. I provini con la tipica forma “ad osso di cane” sono stati preparati per mezzo di una fresa.



**Figura 3.4.** Fresa utilizzata per creare i provini ad osso di cane

Lo spessore e la larghezza del tratto utile di ogni provino sono stati misurati con un micrometro digitale per poter calcolare l'area della sezione del campione.

Il provino, posto tra le ganasce del dinamometro, viene allungato lungo il suo asse maggiore a velocità costante finché non si rompe o finché il carico unitario o la deformazione (allungamento) non hanno raggiunto un valore predeterminato. Per tutto il tempo dell'esecuzione dell'esperimento la macchina di prova misura il carico sostenuto dal provino e l'allungamento.

Il carico unitario sostenuto dal provino è:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

$\sigma$  è il valore del carico unitario a trazione in questione, espresso in MPa;

$F$  è la forza applicata, misurata in N;

$A$  è l'area della sezione iniziale (prima del test) del provino, espressa in mm<sup>2</sup>.

La deformazione  $\epsilon$  che il provino subisce è definita come

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.2)$$

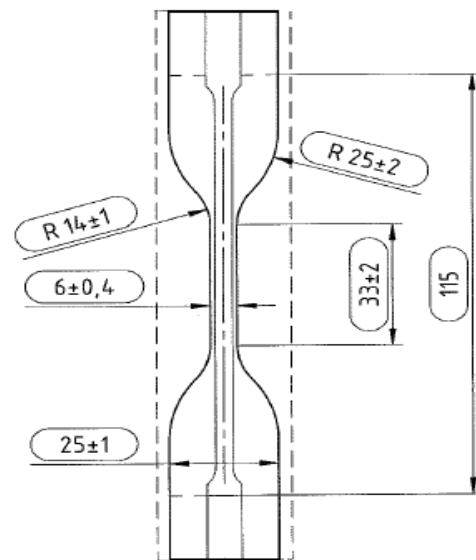
$\varepsilon$  è il valore di deformazione in questione, espresso come rapporto dimensionale o in percentuale;

$L_0$  è la lunghezza di misurazione sulla provetta espresso in mm;

$\Delta L$  è l'aumento della lunghezza della provetta tra i segni di misurazione, espresso in mm.



(a)



(b)

**Figura 3.5.** Dinamometro in (a) e forma tipica del provino ad “osso di cane” in (b)

# Capitolo 4

## Analisi risultati e conclusioni

Nel capitolo sono forniti i risultati di tutte le prove effettuate con un capitolo conclusivo in cui si riassumono i risultati ottenuti per ogni famiglia di nanocarica testata.

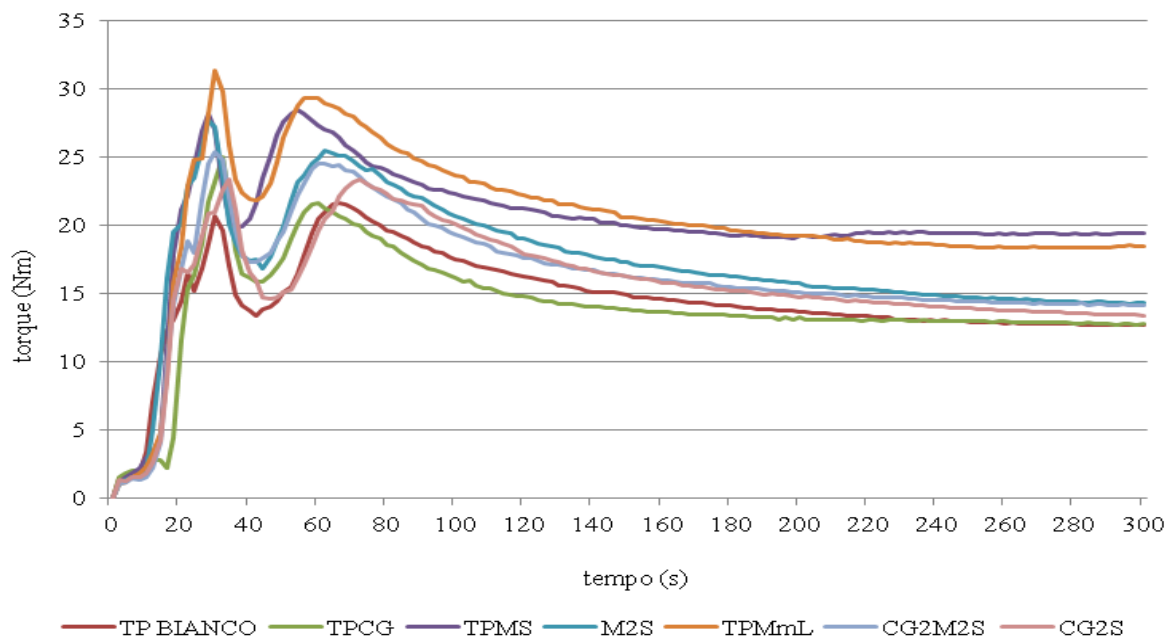
### 4.1 Prove reologiche

Con le prove reologiche studiamo le deformazioni e i cambiamenti di stato che il materiale subisce quando viene sottoposto all'azione di forze esterne.

#### 4.1.1 Prova di gelificazione

La gelificazione è definita come il passaggio da materiale solido a gel durante la quale tutti i liquidi vengono assorbiti dalla resina.

Per evidenziare i parametri di gelificazione di un campione, si utilizza il Brabender che fornisce la curva rappresentante l'andamento del torque (Nm) in relazione al tempo (s).

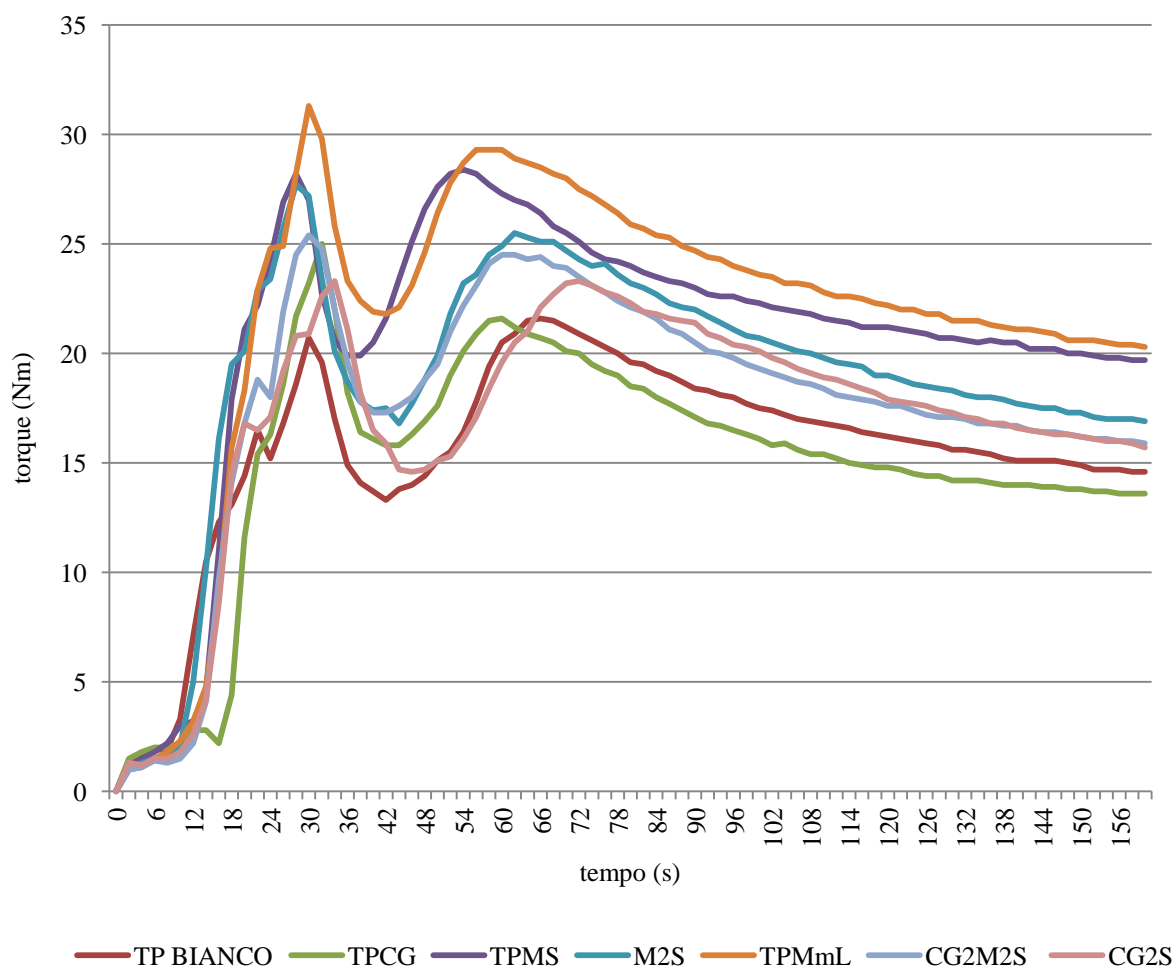


**Figura 4.1.** Curva fornita dal Brabender rappresentante l'andamento del torque in funzione del tempo

Il compound viene inserito nella camera di lavorazione, all'interno della quale avviene la gelificazione per azione della temperatura e del frizionamento innescato dai rotori controrotanti.

L'introduzione del materiale è rappresentato dal primo picco che si individua nel grafico mentre la fase di gelificazione è rappresentata dal secondo picco, il cui culmine ne segna il termine. Una volta gelificato, il materiale, si stabilizza e la curva raggiunge un plateau newtoniano fino alla fine del test.

In Figura 4.1 viene mostrata la prima parte della curva, nella quale si evidenzia la fase di gelificazione.



**Figura 4.2.** Ingrandimento della zona di curva rappresentante la gelificazione

Nella Tabella 4.1 per ogni materiale è riportata la temperatura, il torque e il tempo di gelificazione.

Le nanocariche anticipano la gelificazione della base polimerica, a prescindere dalla tipologia, fatta eccezione per il CG2S che mantiene i 24 secondi dello standard. TPMmL e TPMS rispetto gli altri hanno un torque molto più elevato e quindi richiedono maggiori sforzi per gelificare.

**Tabella 4.1** Tempo, temperatura e torque monitorati dal brabender durante la gelificazione

NANOCARICA	CAMPIONE	TEMPO (s)	delta	TEMPERATURA (°C)	TORQUE (Nm)
	TP BIANCO	24		182	21.6
Ossidi metallici e materiali a base di Si	TPCG	18	-6	179	21.6
	CG2S	24	0	180	23.3
	TPMS	18	-6	181	28.4
Fasi a base di carbonio	TPMmL	18	-6	184	29.3
	M2S	22	-2	181	25.3
Lamellari + ossidi	CG2M2S	20	-4	180	24.5

#### 4.1.2 Prova in diclorometano

Per valutare il buon grado di gelificazione del prodotto a livello strutturale, viene eseguita la prova in diclorometano.

I campioni vengono sottoposti ad una cianfrinatura nella quale sono smussati per poter evidenziare gli attacchi lungo le sezioni. Dopo la cianfrinatura le fettucce vengono immerse in diclorometano per 30 minuti al termine dei quali si osserva se sono presenti o meno depositi superficiali. La presenza di un deposito sta ad indicare che il diclorometano è penetrato nel PVC, sintomo di una cattiva lavorazione e gelificazione del materiale.

Un esito positivo della prova in diclorometano di solito corrisponde anche ad un buon esito delle successive prove di tenuta in pressione.

In Figura 4.3 sono presenti solamente i campioni che non hanno superato la prova di gelificazione posti a confronto con il Tp Bianco risultato invece idoneo.



**Figura 4.3.** Campioni risultati negativi alla prova di gelificazione assieme al TP Bianco risultato invece positivo

Nella tabella 4.2 sono riportati i risultati della prova di gelificazione, quelli in cui viene indicato un esito negativo sono quelli che in forma maggiore o minore sono stati attaccati dal diclorometano. I campioni additivati da nanocariche a base di carbonio sono risultati tutti positivi. È interessante notare come invece nelle famiglie di lamellari misti organici inorganici e di ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio ci siano campioni buoni e campioni negativi mentre i provini che contengono un mix delle due famiglie di nanocariche sono risultati tutti buoni.

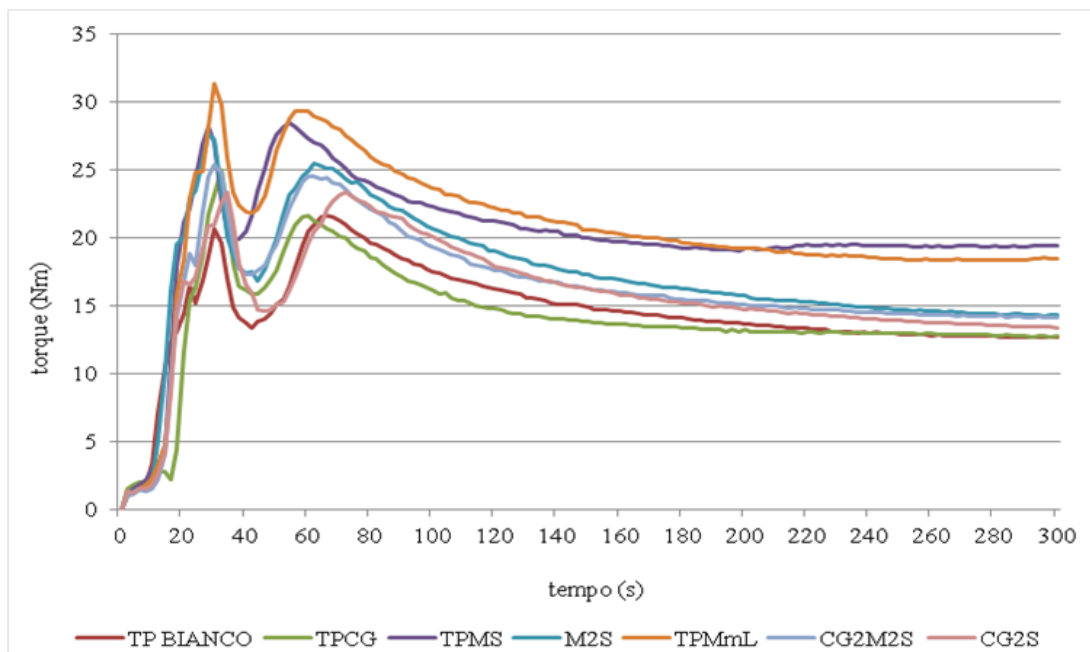
**Tabella 4.2.** Esito della prova di gelificazione. I campioni che hanno presentato deposito sulla superficie sono indicati con esito negativo

NANOCARICA	CAMPIONE	ESITO
	TP BIANCO	positivo
Lamellari misti organici inorganici	TPN	negativo
	TPN 5	positivo
	TPNS	negativo
	TPAPNS	positivo
	TPHS	negativo
	TPAPHS	negativo
	TPAPNL	positivo
	TPANL	negativo
	TPAHL	negativo
	TPAPHL	negativo
	TPHaL	positivo
	TPAPHaL	positivo
TPAHaL	positivo	
Ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio	TPOS	negativo
	TPAPOS	positivo
	TPCG	negativo
	TPAPOL	negativo
	CG2S	positivo
	CV3S	positivo
	A 1S	positivo
AP1S	positivo	
Fasi a base di carbonio	TPMS	positivo
	TPAPMS	positivo
	TPAPML	positivo
	TPMmL	positivo
	M2S	positivo
	m3L	positivo
Lamellari misti più ossidi metallici	CG2HN2L	positivo
	CG3M2S	positivo
	CG2M3S	positivo
	CG2M2S	positivo
	AP1CG2N2S	positivo

## 4.2 Prove termiche

### 4.2.1 Stabilità termica dinamica

Nella prova di stabilità termica dinamica si studia il comportamento termico del materiale quando, ad alta temperatura, viene sottoposto all'azione di forze esterne. Nella prova eseguita al Brabender il materiale, introdotto nella camera di miscelazione, viene sollecitato termicamente e frizionato attraverso la lavorazione ai rotori che comportano un aumento della temperatura di stock. Il materiale viene processato fino a degradazione.



**Figura 4.4.** Curva fornita dal Brabender rappresentante l'andamento del torque in funzione del tempo

A gelificazione avvenuta il valore del torque raggiunge un plateau newtoniano fino a quando un ulteriore innalzamento sta ad indicare che è in atto la degradazione del materiale. Durante la degradazione infatti le catene polimeriche si irrigidiscono, c'è l'allontanamento dei lubrificanti e quindi le viti devono sforzare maggiormente per lavorare il materiale.



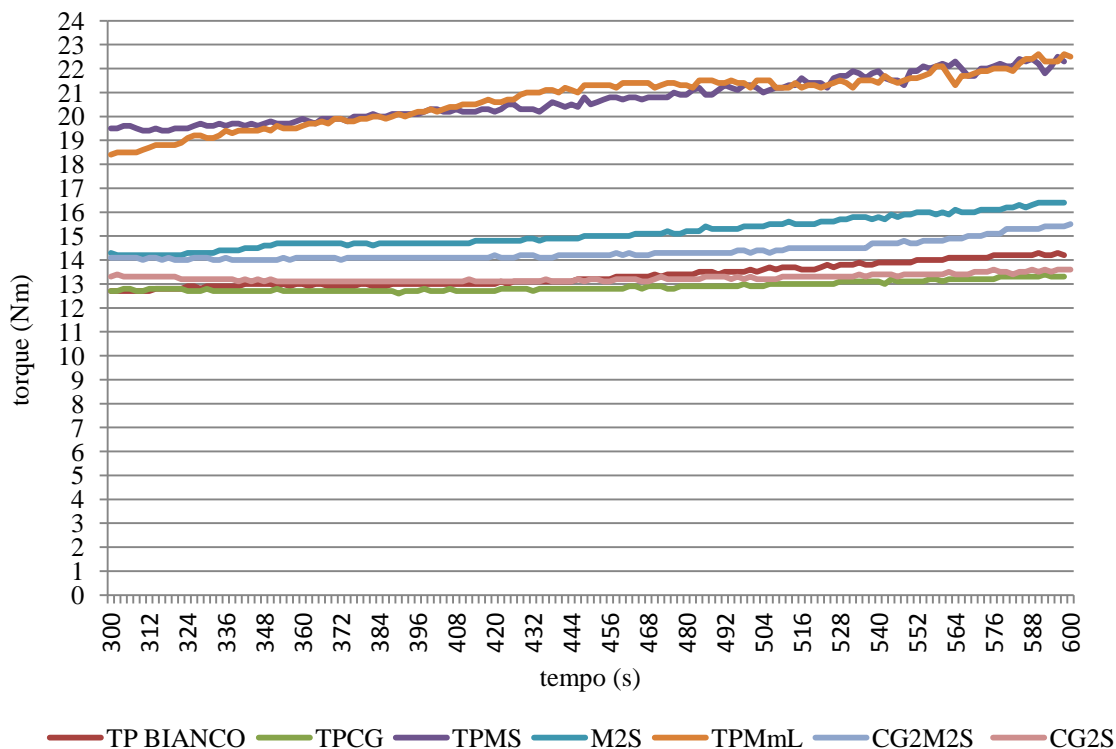


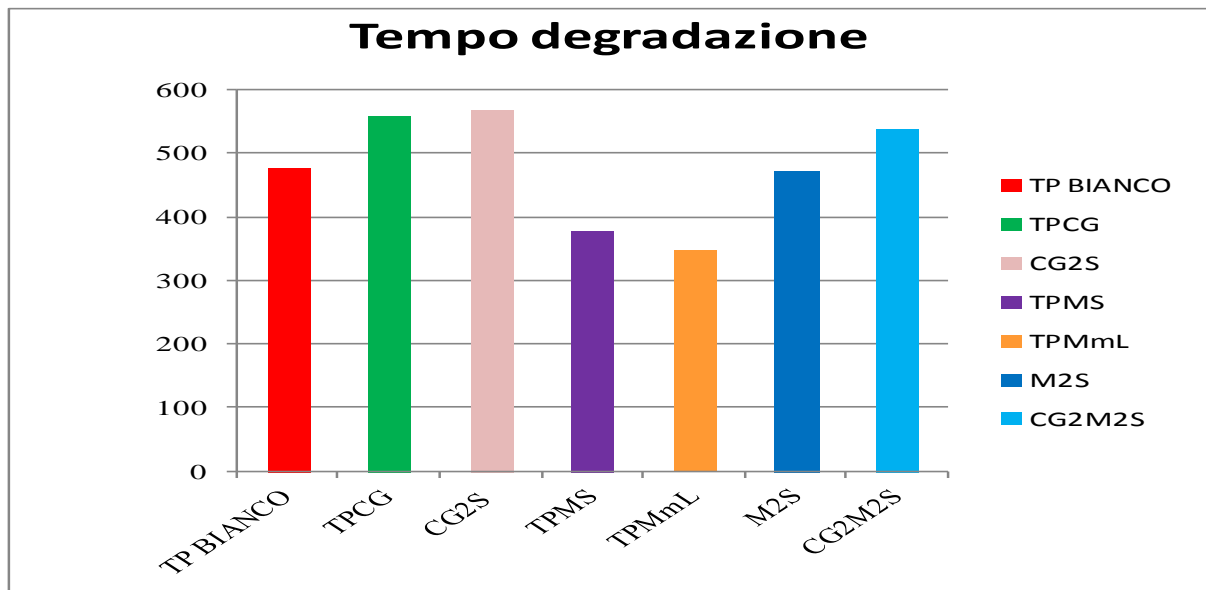
Figura 4.5. Ingrandimento della zona di curva dove avviene la degradazione

In Tabella 4.3 viene indicato il tempo di degradazione, il valore del torque all’inizio della degradazione e al termine della prova.

Tabella 4.3. Tempo impiegato per la degradazione e valori iniziali e finali del torque durante tale processo

NANOCARICA	CAMPIONE	TEMPO (s)	delta	TORQUE (Nm)	
				INIZIALE	FINALE
Ossidi metallici e materiali a base di Si	TP BIANCO	476		13.4	14.2
	TPCG	558	82	13.2	13.3
	CG2S	568	92	13.4	13.6
	TPMS	378	-98	20	22.3
Fasi a base di carbonio	TPMmL	346	-130	19.4	22.5
	M2S	472	-4	15.1	16.4
Lamellari + ossidi	CG2M2S	538	62	14.7	15.5

Il TPMS e il TPMmL degradano molto prima degli altri materiali. L'M2S presenta un andamento simile al Bianco e CG2S e TPCG hanno un plateau molto lungo e si fatica a trovare un punto di inizio degradazione.



**Figura 4.6.** Istogramma dei tempi impiegati dai vari campioni per giungere a degradazione

#### 4.2.2 Stabilità termica statica

La prova di stabilità termica statica viene condotta lasciando il campione per 50 minuti in un ambiente a temperatura costante pari a 210 °C.

Al termine del test è possibile valutare attraverso l'aspetto del campione se quest'ultimo resiste in stato di quiete alle alte temperature: in questo caso la superficie è priva di bruciature, bolle o rugosità.



**Figura 4.7.** *In alto un campione che bene ha resistito in stufa, in basso un campione che dopo 25 minuti inizia a presentare delle bolle superficiali*



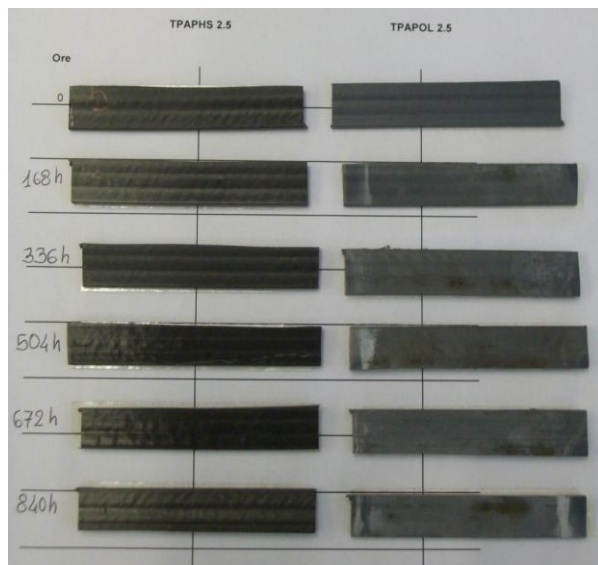
**Figura 4.8.** *Ingrandimento del campioni prelevati dopo 50 minuti di permanenza in stufa a 210°C*

**Tabella 4.4.** *Esito della prova di stabilità termica statica eseguita in stufa a 210 °C*

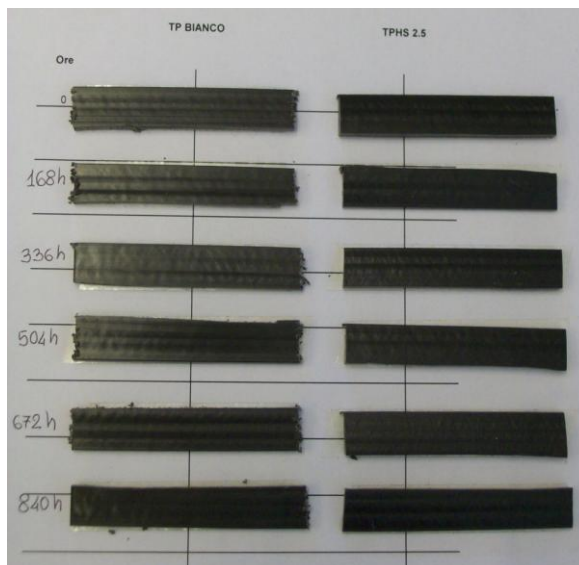
NANOCARICA	CAMPIONE	ESITO
	TP BIANCO	positivo
Lamellari misti organici inorganici	TPN	negativo
	TPN 5	negativo
	TPNS	negativo
	TPAPNS	negativo
	TPHS	negativo
	TPAPHS	positivo
	TPAPNL	positivo
	TPANL	positivo
	TPAHL	negativo
	TPAPHL	negativo
	TPHaL	negativo
	TPAPHaL	positivo
TPAHaL	negativo	
Ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio	TPOS	negativo
	TPAPOS	negativo
	TPCG	positivo
	TPAPOL	positivo
	CG2S	negativo
	CV3S	positivo
	A1S	positivo
AP1S	negativo	
Fasi a base di carbonio	TPMS	positivo
	TPAPMS	negativo
	TPAPML	positivo
	TPMmL	positivo
	M2S	positivo
	m3L	positivo
Lamellari misti più ossidi metallici	CG2HN2L	positivo
	CG3M2S	positivo
	CG2M3S	positivo
	CG2M2S	positivo
	AP1CG2N2S	negativo

### 4.2.3 Stabilità termica agli UV

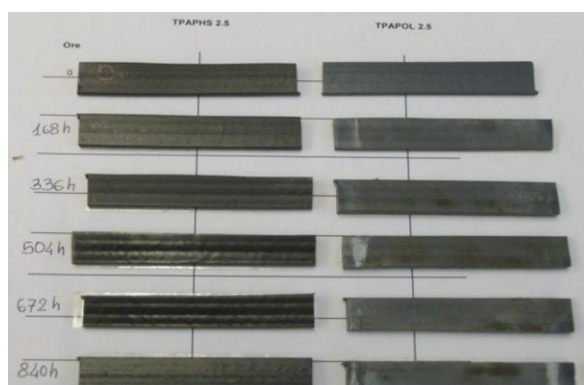
Nella tabella seguente è sintetizzato il comportamento dei vari campioni dopo essere stati sottoposti ad irraggiamento UVA per 840 ore con estrazione settimanale.



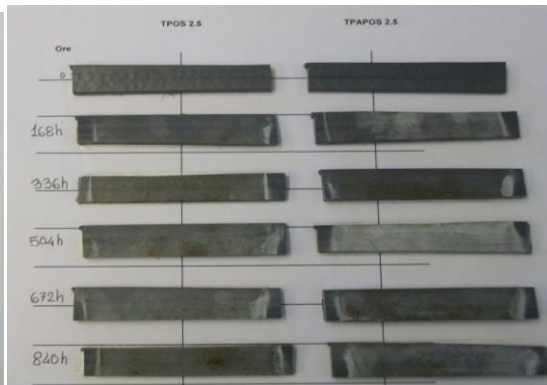
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 4.9.** Nelle figure a,b,c e d diversi campioni sottoposti alla prova UV

**Tabella 4.5.** *Esito della prova di stabilità termica agli UV. I campioni con esito negativo sono risultati scoloriti*

<b>NANOCARICA</b>	<b>CAMPIONE</b>	<b>ESITO</b>
	TP BIANCO	positivo
Lamellari + ossidi	TPHS	positivo
	TPAPHS	positivo
	TPAHL	positivo
	TPAPHL	positivo
Ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio	TPOS	negativo
	TPAPOS	negativo
	TPCG	positivo
	TPAPOL	negativo

## 4.2.4 Prova Vicat

Tabella 4.6. Esito della prova vicat

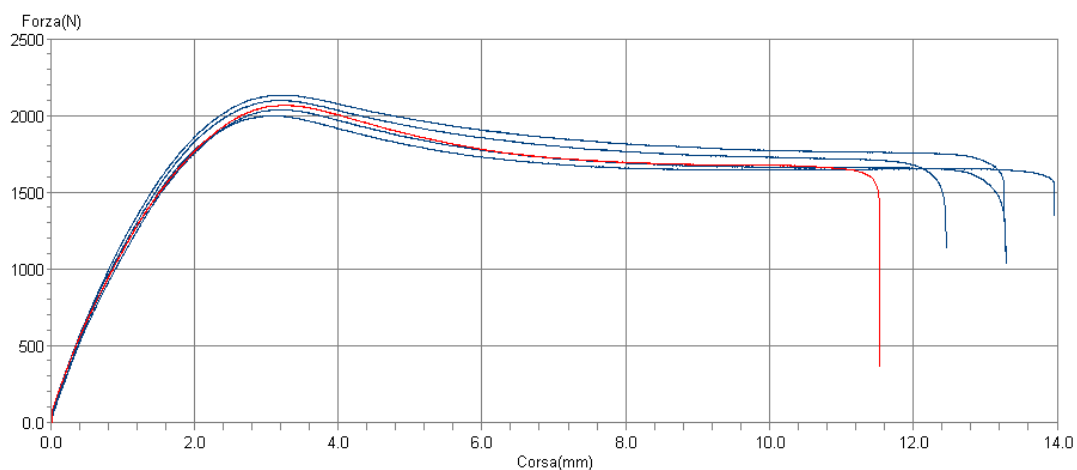
NANOCARICA	CAMPIONE	VICAT (°C)	delta
	TP BIANCO	84.1	
Lamellari misti organici inorganici	TPN2.5	84.3	0.2
	TPN 5	83.5	-0.6
	TPNS	84.3	0.2
	TPAPNS	84.3	0.2
	TPHS	84.1	0
	TPAPHS	84.5	0.4
	TPAPNL	83.8	-0.3
	TPANL	84.3	0.2
	TPAHL	84	-0.1
	TPAPHL	84	-0.1
	TPHaL	84	-0.1
	TPAPHaL	83.5	-0.6
	TPAHaL	83.5	-0.6
	Ossidi metallici e materiali organici a base di silicio	TPOS	84.2
TPAPOS		84.2	0.1
TPCG		81.5	-2.6
TPAPOL		84	-0.1
CG2S		83	-1.1
CV3S		83.5	-0.6
A1S		83.5	-0.6
Fasi a base di carbonio	AP1S	83.5	-0.6
	TPMS	84.7	0.6
	TPAPMS	84.9	0.8
	TPAPML	84.5	0.4
	TPMmL	84.6	0.5
	M2S	83.8	-0.3
Lamellari misti più ossidi metallici	m3L	83.8	-0.3
	CG2HN2L	82.9	-1.2
	CG3M2S	82.6	-1.5
	CG2M3S	83.4	-0.7
	CG2M2S	83.1	-1
AP1CG2N2S	82.9	-1.2	

La maggior parte di campioni additivati presenta una temperatura di rammollimento minore rispetto lo standard Tp Bianco.

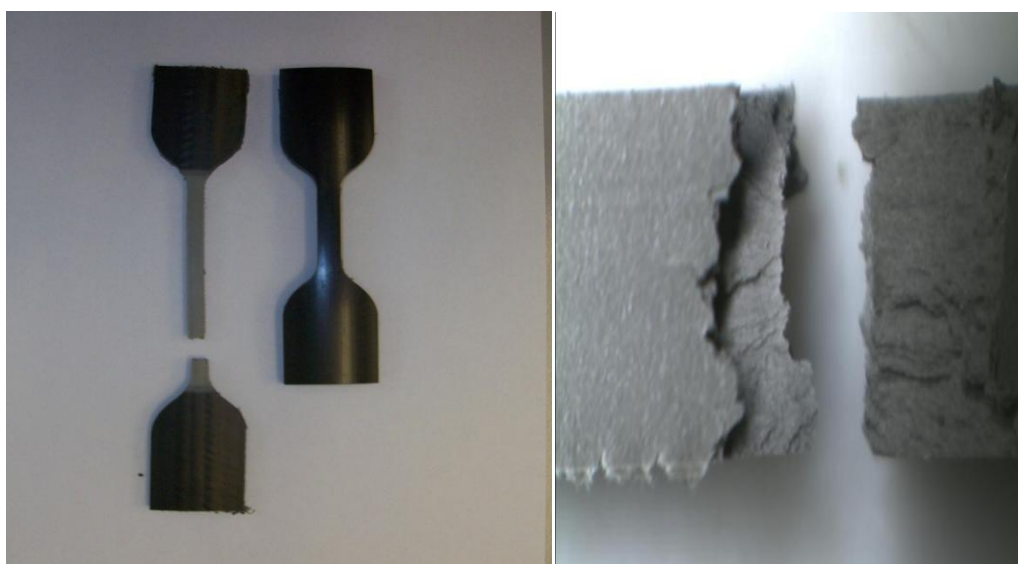
### 4.3 Prove meccaniche

Una volta preparati i campioni ad osso di cane è stata eseguita la prova di trazione con il dinamometro secondo la norma NF EN 638 2.

L'output della prova è rappresentata dalla curva della forza (N) in relazione alla corsa delle ganasce (mm):



**Figura 4.10.** Curva risultante dalla prova di trazione



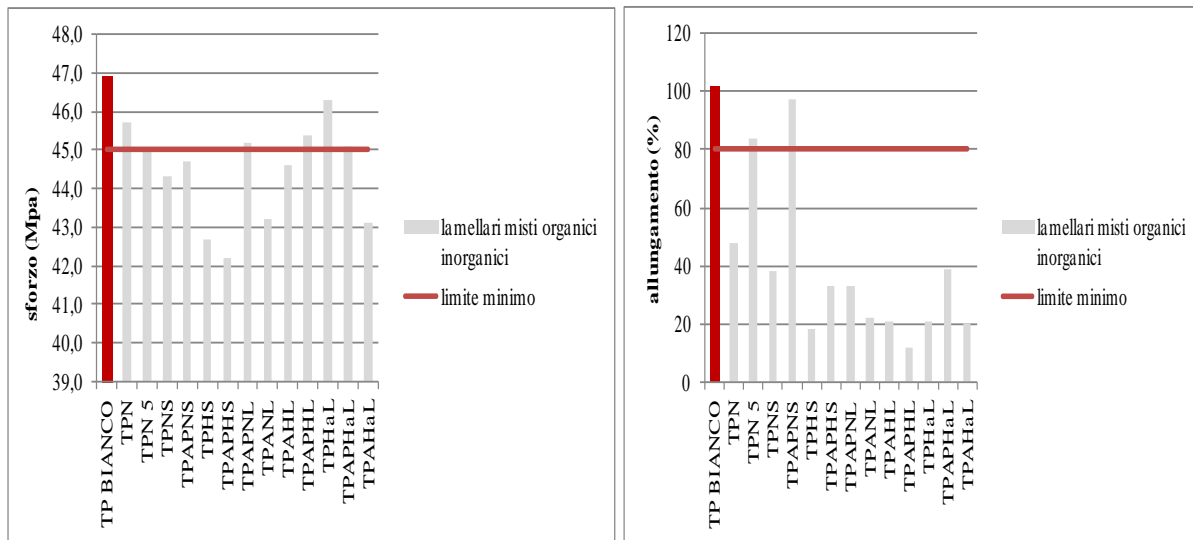
**Figura 4.11.** A sinistra il campione prima e dopo la prova di trazione. Nella figura di destra un ingrandimento al microscopio del punto di frattura



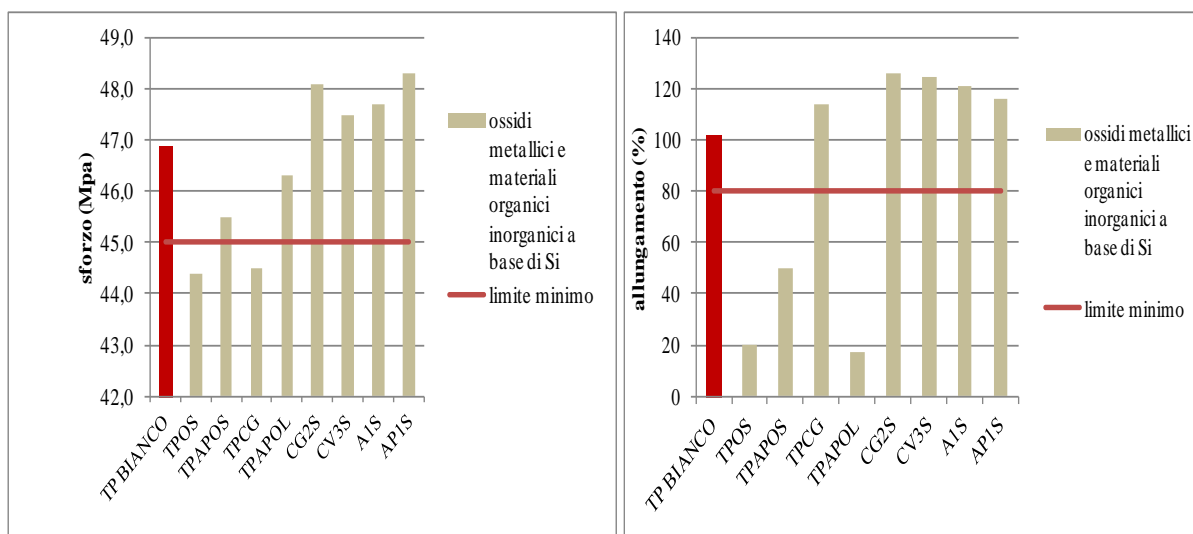
Per ottenere dei valori di forza confrontabili tra di loro bisogna relazionarli all'area del provino: dividendo la forza massima per l'area si ottiene lo sforzo massimo al quale è sottoposto il provino. Altro parametro importante in una prova di trazione è l'allungamento percentuale subito dai vari provini. Affinchè un tubo per condotte in pressione sia considerato a norma deve presentare un valore di sforzo massimo superiore a 45 Mpa, criterio non rispettato dai campioni TPNS; TPAPNS; TPHS; TPAPHS; TPOS; TPCG; TPANL; TPAHL e TPAHaL. Inoltre perché il provino non sia troppo fragile deve allungarsi almeno dell' 80%, valore riscontrato in meno della metà dei campioni analizzati.

**Tabella 4.7.** Vengono riassunti i valori di sforzo massimo e di allungamento per tutti i provini evidenziando il delta di differenza con il Tp Bianco

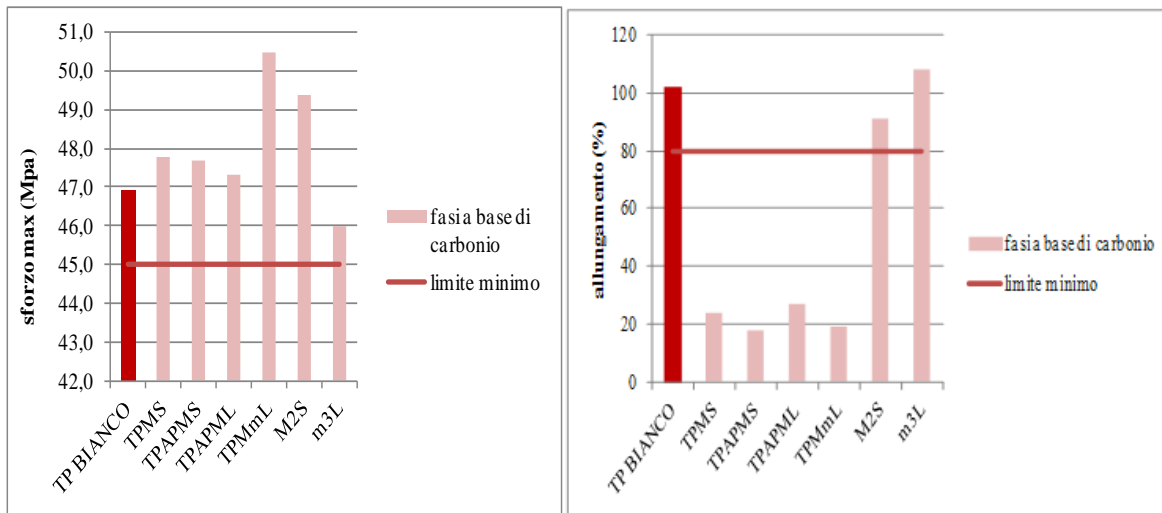
NANOCARICA	CAMPIONE	SFORZO MAX (Mpa)	delta	ALLUNGAMENTO (%)	delta
	TP BIANCO	46.9		102	
Lamellari misti organici inorganici	TPN	45.7	-1.2	48	-54
	TPN 5	45	-1.9	84	-18
	TPNS	44.3	-2.6	38	-64
	TPAPNS	44.7	-2.2	97	-5
	TPHS	42.7	-4.2	18	-84
	TPAPHS	42.2	-4.7	33	-69
	TPAPNL	45.2	-1.7	33	-69
	TPANL	43.2	-3.7	22	-80
	TPAHL	44.6	-2.3	21	-81
	TPAPHL	45.4	-1.5	12	-90
	TPHaL	46.3	-0.6	20.6	-81.4
	TPAPHaL	45.1	-1.8	39	-63
	TPAHaL	43.1	-3.8	20	-82
	Ossidi metallici e materiali organici a base di silicio	TPOS	44.4	-2.5	20
TPAPOS		45.5	-1.4	50	-52
TPCG		44.5	-2.4	114	12
TPAPOL		46.3	-0.6	17	-85
CG2S		48.1	1.2	126	24
CV3S		47.5	0.6	125	23
A1S		47.7	0.8	121	19
AP1S	48.3	1.4	116	14	
Fasi a base di carbonio	TPMS	47.8	0.9	24	-78
	TPAPMS	47.7	0.8	18	-84
	TPAPML	47.3	0.4	27	-75
	TPMmL	50.5	3.6	19	-83
	M2S	49.4	2.5	91	-11
	m3L	46	-0.9	108	6
Lamellari misti più ossidi metallici	CG2HN2L	47.4	0.5	131	29
	CG3M2S	47.7	0.8	103	1
	CG2M3S	49.4	2.5	91	-11
	CG2M2S	48	1.1	102	0
	AP1CG2N2S	47.8	0.9	125	23



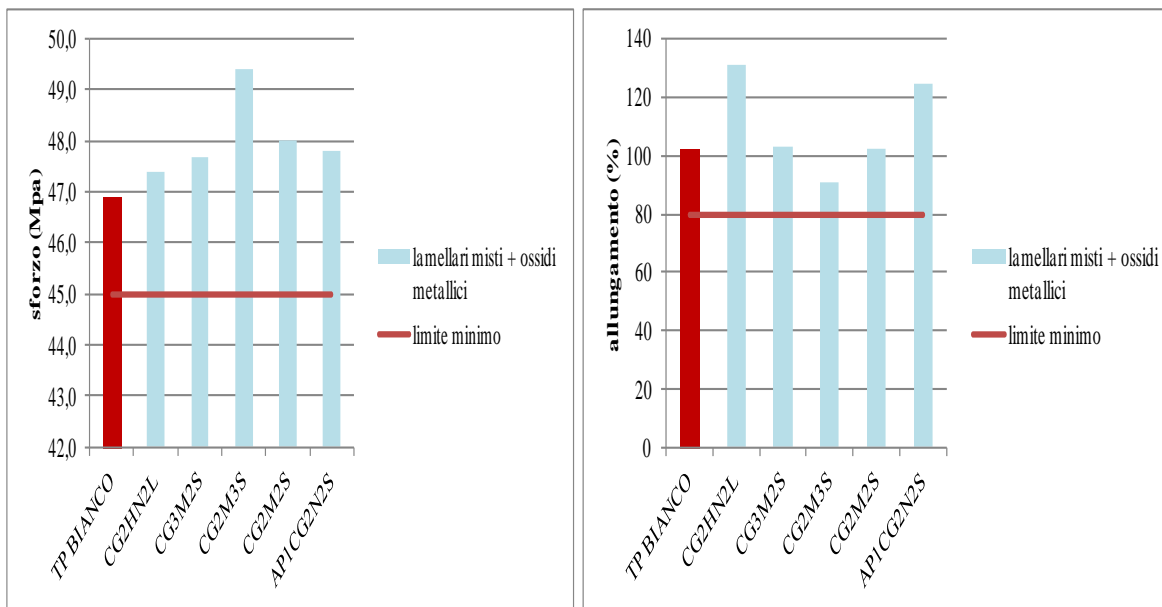
**Figura 4.12.** Istogrammi per la famiglia di nanocariche lamellari misti organici inorganici, a sinistra l'istogramma relativo allo sfuerzo e a destra quello relativo all'allungamento



**Figura 4.13.** Istogrammi per la famiglia di nanocariche composta da ossidi metallici e materiali organici a base di silicio, a sinistra l'istogramma relativo allo sfuerzo e a destra quello relativo all'allungamento



**Figura 4.14.** Istogrammi per la famiglia di nanocariche a base di carbonio, a sinistra l'istogramma relativo allo sforzo e a destra quello relativo all'allungamento



**Figura 4.14.** Istogrammi per la famiglia di nanocariche composta da lamellari misti ed ossidi metallici, a sinistra l'istogramma relativo allo sforzo e a destra quello relativo all'allungamento

## 4.4 Conclusioni

Dalla prova in diclorometano si nota che i campioni additivati con nanotubi a base di carbonio sono risultati tutti positivi, sintomo di una buona lavorazione del materiale che si traduce in una buona gelificazione. Le nanocariche sono ben disperse nella matrice polimerica e la superficie di contatto tra nanoparticella e matrice polimerica è tale da permettere di ottenere un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche e di barriera. In particolare lo sforzo applicato risulta distribuito su una superficie maggiore di nanocarica portando ad una maggiore resistenza meccanica. La prova di trazione conferma infatti l'aumento dello sforzo massimo di un 2,5% rispetto allo standard, durezza e rigidità giocano però a sfavore dell'allungamento che risulta diminuito dell'8%. Il comportamento dei composti additivati con nanotubi di carbonio è quello che meglio ha resistito alla prova di stabilità termica statica non presentando deformazioni superficiali dopo i 50 minuti a 210 °C. La prova di stabilità termica dinamica non presenta però gli stessi risultati positivi in quanto i nanocompositi con nanotubi di carbonio giungono a degradazione 100 secondi prima dello standard e richiedono un alto valore di torque per gelificare.

L'additivazione con lamellari misti organici inorganici ha portato risultati scadenti sotto tutti gli aspetti eccetto resistenza ai raggi UV dove anche dopo 840 ore di irraggiamento i campioni non presentavano un viraggio del colore.

I provini additivati con ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio non hanno superato la prova in diclorometano e il deposito superficiale era molto evidente. Nella prova eseguita al brabender si nota che questi nanocompositi non hanno bisogno di elevati valori di torque per gelificare e mentre il bianco dopo 470 secondi in camera di lavorazione inizia a degradare il compound contenente ossidi metallici e materiali organici a base di silicio dopo 600 secondi non degrada ancora.

Questi nanocompositi non hanno delle buone proprietà barriera e dopo appena 168 ore di irraggiamento UV presentavano evidenti bruciature superficiali.

È interessante notare che i nanocompositi costituiti sia da lamellari misti organici inorganici che da ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio presentano risultati diversi dall'attivazione della singola famiglia di nanocariche. A partire dalla prova in diclorometano si può notare che mentre i nanocompositi con solo lamellari misti e solo ossidi risultano male lavorati il mix da un esito positivo su tutti i campioni testati. Allo stesso modo l'additivazione singola porta a pessimi risultati meccanici mentre il nanocomposito con entrambe le nanocariche migliora lo sforzo massimo di un 2,5 % senza infragilire il materiale che migliora l'allungamento dell'8% rispetto lo standard.



# Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato affrontato lo studio delle proprietà reologiche, meccaniche e termiche di sistemi nanocompositi a matrice polimerica. Obiettivo è stato quello di ottenere informazioni fondamentali di carattere sperimentale, nell'ottica di una più approfondita comprensione delle relazioni nanocarica matrice polimerica. L'esame delle proprietà reologiche, meccaniche e termiche ha fornito notevoli risultati anche se non ancora esaustivi per questi sistemi complessi. Oggetto dell'attività di ricerca è stato il PVC rigido per trasporto di fluidi in pressione additivato con diverse famiglie di nanocariche. Come additivi sono stati utilizzati lamellari misti organici inorganici, ossidi metallici e materiali organici inorganici a base di silicio, fasi a base di carbonio e infine sono stati mescolati insieme lamellari misti e ossidi metallici. I vari campioni sono stati preparati mediante dryblend che poi è stato estruso con un estrusore bivate controrotante. La lavorazione e il tipo di struttura finale ottenuta hanno inciso molto sui risultati finali: i campioni aventi pessimo comportamento alla prova in diclorometano e quindi una non ottimale lavorazione presentavano di conseguenza delle scarse proprietà meccaniche. È emerso inoltre che mescolando all'interno della stessa matrice polimerica diverse nanocariche si ottengono risultati non ipotizzabili come somma dei singoli effetti delle nanoparticelle.





# Nomenclatura

$\sigma$  = carico unitario (MPa)

F = forza applicata (N)

A = area della sezione (mm<sup>2</sup>)

$\epsilon$  = deformazione (%)

$L_0$  = lunghezza iniziale (mm)

$\Delta l$  = aumento della lunghezza (mm)



# Riferimenti bibliografici

1. Sharon Y. Soong e Robert E. Cohen e Mary C. Boyce (2006). *Polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer for poly vinyl chloride*. Massachusetts Institute of Technology (U.S.A.).
2. X Wang e Q Zhang (2004). *Effect of hydrotalcite on the thermal stability, mechanical properties, rheology and flame retardance of poly vinyl chloride*. Beijing Institute of Technology, People's Republic of China.
3. Bao Yong-zhong e Huang Zhi-ming e Li Shen-xing e Weng Zhi-xue (2007). *Thermal stability, smoke emission and mechanical properties of poly vinyl chloride/hydrotalcite nanocomposite*. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, China.
4. Ye. P .Mamunya e V. V. Levchenko e A. Rybak e G. Boiteux e E. V. Lebedev e J. Ulanski e G. Seytre (2010). *Electrical and thermomechanical properties of segregated nanocomposites based on PVC and multiwalled carbon nanotubes*. Technical University of Lodz, Poland.
5. Sico, G. (2004). *Sistemi nanocompositi a matrice polimerica: le proprietà reologiche e di trasporto di massa come caratteristiche funzionali e strumento di valutazione morfologica*. Tesi di laurea in ingegneria dei materiali e della produzione, Università di Napoli.
6. Edward J. Wickson (1993). *Handbook of PVC formulating*. John Wiley & Song, New York.

## Normative

NF EN 638 2. Normativa prova di trazione.

UNI EN 727. Normativa prova Vicat.

NF EN 580. Normativa prova in diclorometano.

UNI EN ISO 305-2002. Normativa prova di stabilità termica statica.

ASTM D 2396. Normativa prova di stabilità dinamica.

## Siti web

[www.faraplan.it](http://www.faraplan.it)

[www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)



# Ringraziamenti

Un sentito ringraziamento alla mia famiglia, che con il suo sostegno morale ed economico mi ha permesso di raggiungere questo traguardo.

Desidero ringraziare la Prof. Ssa Giovanna Brusatin, relatore di questa tesi, per la disponibilità e cortesia dimostrata.

Ringrazio la ditta Faraplan ed in particolare Rita, Eva e Davide, per quanto fatto per me durante il periodo di tirocinio.

Un ringraziamento ai miei compagni di studi che sono stati per me più veri amici che semplici compagni.

Infine un ringraziamento ad amici, compagne di allenamento e di lavoro per essermi stati vicini sia nei momenti difficili sia nei momenti felici.