POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Preparazione e caratterizzazione di vetrimeri e nanocompositi vetrimerici mediante trasformazione reattiva



Relatore Prof. Alberto Fina Correlatore Dott. Daniele Battegazzore

Candidato Adriana Mento

Luglio 2022

Sommario

1	INTRO	DUZIONE	1
	1.1 VE	FRIMERI	2
	1.1.1	Introduzione ai vetrimeri	3
	1.1.2	Chimica di scambio dei vetrimeri	5
	1.1.3	Compositi vetrimerici	15
	1.1.4	Preparazione vetrimeri e difficoltà	17
	1.1.5	Applicazioni dei vetrimeri e difficoltà	21
	1.2 OB	ETTIVO TESI	23
2	MATER	RIALI E METODI	24
	2.1 MA	TERIALI	24
	2.1.1	Polimeri	24
	2.1.2	Additivi di reticolazione	25
	2.1.3	Nanoparticelle	25
	2.1.4	Altri additivi	26
	2.2 STF	RUMENTAZIONE E METODI	27
	2.2.1	Preparazione campioni	27
	2.2.2	Caratterizzazione spettroscopica	29
	2.2.3	Preparazione campioni per le caratterizzazioni	30
	2.2.4	Caratterizzazione reologica	33
	2.2.5	Caratterizzazione termomeccanica	34
	2.2.6	Caratterizzazione meccanica	35
	2.2.7	Caratterizzazione termica	37
	2.2.8	Caratterizzazione morfologica	38
3	RISULT	TATI E DISCUSSIONE	40
	3.1 VE	ΓRIMERI PE-HEMA	40
	3.1.1	Preparazione campioni	40
	3.1.2	Struttura chimica	48
	3.1.3	Proprietà meccaniche	55
	3.2 VET	ГRIMERI PKHB-AcAc	63
	3.2.1	Preparazione campioni	63
	3.2.2	Struttura chimica	69
	3.2.3	Proprietà meccaniche	72
	3.3 VET	FRIMERI COMPOSITI	75
	3.3.1	Preparazione campioni	75
	3.3.2	Struttura chimica	80
	3.3.3	Proprietà meccaniche	87

	3.4 AP	PLICAZIONE DEL P&F SULLE FORMULAZIONI ESTRUSE)6
	3.4.1	Definizione numero di cicli per l'applicazione della tecnica di Press and Fold 9)6
	3.4.2	Press and Fold sui compositi vetrimerici10)1
4	CONC	LUSIONI	5
5	BIBLIC	DGRAFIA11	. 8

1 INTRODUZIONE

Il presente elaborato di tesi sperimentale si pone l'obiettivo di esplorare una nuova classe di materiali polimerici, i vetrimeri, mediante la descrizione della preparazione e progettazione, caratterizzazione delle formulazioni prodotte e in ultimo interpretazione dei risultati ottenuti. I vetrimeri sono costituiti da reti polimeriche in grado di modificare la propria topologia mantenendo costante il numero di legami chimici di reticolazione.

Le attività di preparazione e caratterizzazione dei materiali sono state prevalentemente eseguite presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino e in ultimo presso il Queen Mary University of London nel Regno Unito.

Tale attività di tesi si è incentrata nella produzione mediante miscelazione dal fuso in estrusore, in sostituzione del metodo convenzionale via solvente, di due classi di vetrimeri: i primi a base di polietilene, precedentemente funzionalizzati con gruppi idrossilici pendenti [1] e successivamente reticolati con bis-trialcossi silani [2], i secondi a base di un polimero fenossidico previa funzionalizzazione con gruppi acetilacetonato e successiva reticolazione con diammine [3]. Grazie alla presenza dei gruppi funzionali, le matrici vetrimeriche sono in grado di reagire chimicamente con i reticolanti durante un processo nel fuso. Di entrambe le classi di vetrimeri sono state prodotte diverse formulazioni con percentuali differenti degli agenti reticolanti al fine di individuare quelle dalle proprietà migliori.

Successivamente si è passati alla produzione in estrusore di compositi vetrimerici mediante l'introduzione di una nanoargilla al fine di incrementare le proprietà meccaniche della matrice. Le formulazioni ottenute sono state studiate e analizzate mediante spettroscopia nell'infrarosso per osservare le variazioni della struttura chimica del polimero a seguito dell'aggiunta del reticolante; da un punto di vista morfologico mediante microscopia elettronica a scansione per valutare la distribuzione e dispersione della carica all'interno delle matrici, in aggiunta alla determinazione delle proprietà termiche, termomeccaniche e meccaniche.

Considerando che lo smaltimento delle materie plastiche non riciclabili è una problematica attuale, è stato effettuato uno studio di riciclabilità delle formulazioni vetrimeriche e dei relativi compositi mendiate ripetuti cicli di stampaggio a compressione, al fine di valutare come variano le loro proprietà meccaniche.

Oltre alla produzione dei vetrimeri sopracitati mediante miscelazione dal fuso convenzionale, sono state selezionate le formulazioni di compositi vetrimerici più promettenti per essere processate mediante un metodo non convenzionale, basato su stampaggio a compressione ripetuto, noto anche come Press and Fold (P&F). Ciò è stato fatto al fine di valutare la possibilità di un miglioramento della dispersione e distribuzione delle nanoparticelle e di conseguenza delle proprietà meccaniche rispetto ai compositi ottenuti dalla miscelazione dal fuso convenzionale. In aggiunta sono state preparate anche delle formulazioni con un contenuto di nanoparticelle superiore a quanto possibile mediante il processo di miscelazione convenzionale.

L'elaborato è strutturato in quattro parti. La prima parte è relativa allo stato dell'arte dei vetrimeri polimerici, loro riciclabilità e la necessità di produrli mediante processi più sostenibili al fine di accorciare le tempistiche di produzione e ridurre il problema associato allo smaltimento dei solventi impiegati. Inoltre in questa prima parte viene discussa la chimica di scambio alla base dei vetrimeri, con particolare attenzione ai meccanismi di scambio riguardanti i vetrimeri realizzati in questo elaborato di tesi, i compositi vetrimerici e le loro attuali

applicazioni. Infine, sempre in questa prima parte introduttiva, è inclusa la descrizione della tecnica di Press and Fold. A completamento della sezione introduttiva viene presentato l'obiettivo di tale lavoro di tesi. La seconda parte dell'elaborato è focalizzata sulla presentazione dei precursori e sulla descrizione della strumentazione e metodi impiegati per l'ottenimento dei materiali vetrimerici. Nella terza parte, invece, vengono presentati e discussi i risultati ottenuti dalle analisi e caratterizzazioni eseguite sui campioni vetrimerici prodotti. Infine, l'ultima parte riporta le conclusioni derivanti dallo studio dei risultati ottenuti nella sezione precedente.

1.1 VETRIMERI

Attualmente una porzione significativa dei rifiuti è costituita da rifiuti polimerici e a seguito dell'aumento del costo delle materie prime, della quantità di rifiuti, delle limitazioni imposte dagli standard ambientali è nata la necessità di passare da un'economia lineare a una circolare [4]. L'economia lineare si basa sulla progettazione, estrazione delle materie prime, sulla loro trasformazione in prodotto, distribuzione e consumo fino all'ottenimento di rifiuti. Al contrario, l'economia circolare si basa sulla progettazione, produzione e distribuzione sostenibili, consumo e riciclo del prodotto. Pertanto i benefici della transizione da un modello lineare a uno circolare si estendono al concetto di sostenibilità poiché ci si focalizza sul redesign ed ecoprogettazione, quindi sulla realizzazione di un prodotto in grado di durare il più a lungo possibile e sulla progettazione anche del fine vita del medesimo, produzione efficiente mediante strumentazione e processi innovativi riducendo la materia prima e gli scarti, consapevolezza del consumatore e raccolta e riciclo, stimolando quindi il mercato delle materie prime seconde o sfridi di lavorazione [5]. Pertanto un'economia circolare segue l'approccio delle 3R: ridurre, riutilizzare e riciclare.

Il riciclo delle materie plastiche si suddivide in [6]:

- *Riciclo primario*: consiste nel recupero e rilavorazione degli sfridi di lavorazione o dei pezzi difettosi con caratteristiche prestazionali simili a quelle del materiale di partenza;
- *Riciclo secondario*: consiste nella rielaborazione dei prodotti a fine vita in prodotti con caratteristiche prestazionali inferiori a quelle dei prodotti di partenza;
- Riciclo terziario: si tratta di un riciclo chimico che converte i rifiuti in materie prime;
- Riciclo quaternario: consiste nel ricavare energia dalla combustione dei rifiuti plastici.

La tipologia di riciclo secondario più comune delle materie plastiche è il riciclaggio meccanico poiché è il più economico e non richiede un trattamento chimico complesso dei rifiuti, seppur si incorre in contaminazione della plastica riprocessata e nella degradazione del materiale a causa della rilavorazione [4].

Attualmente i polimeri ampiamente sottoposti ai processi di riciclo sono i termoplastici, ovvero quei polimeri duttili in grado di fluire quando sottoposti a riscaldamento. Quest'ultima proprietà quindi consente il riprocesso dei polimeri termoplastici mediante metodi di produzione convenzionali dei polimeri come estrusione, stampaggio ad iniezione e a compressione. Invece i polimeri termoindurenti sono caratterizzati da una struttura permanentemente reticolata che non può essere perturbata a seguito del riscaldamento. Pertanto una volta formati, i polimeri termoindurenti non possono essere riprocessati. Di contro i polimeri termoindurenti, grazie alla struttura reticolata, mostrano proprietà quali insolubilità, stabilità dimensionale, resistenza meccanica e termica superiori rispetto ai polimeri termoplastici.

I vetrimeri, come viene ampiamente discusso nella sezione 1.1.1, essendo costituiti da reti reversibili sono in grado di riorganizzare la loro topologia mantenendo costante il numero di legami chimici e reticolazioni. Pertanto questi materiali innovativi rappresentano una promettente classe di materiali in grado di essere riprocessati come i polimeri termoplastici ma di mostrare delle proprietà simili a quelle dei polimeri termoindurenti. Infatti attualmente sono stati condotti diversi studi che riportano l'analisi della variazione delle proprietà meccaniche di questi materiali una volta riciclati. Difatti sin dalla nascita di questi materiali, è stato condotto uno studio di riciclabilità su materiali vetrimerici a base epossidica dapprima sottoponendoli a macinatura in polvere fine e successivamente a stampaggio a compressione ad alta temperatura [7]. In questo caso tre minuti di stampaggio a compressione a 240 °C sono stati sufficienti per ottenere un materiale riciclato con proprietà meccaniche e di insolubilità simili a quelle dell'originale (Figura 1). Infatti, il modulo di elasticità e il massimo sforzo in trazione non diminuiscono drasticamente passando dal materiale sintetizzato a quello riciclato.



Figura 1 Curve sforzo-deformazione dei vetrimeri a matrice epossidica sintetizzati (linea solida) e riciclati (linea tratteggiata) [7]

1.1.1 Introduzione ai vetrimeri

I vetrimeri compaiono nel settore della ricerca per la prima volta nel 2011 quando Leibler e collaboratori hanno progettato dei vetrimeri epossidici capaci di riorganizzare la loro topologia, senza la necessità di ridurre il grado di reticolazione, mediante reazioni di scambio e in grado di mantenere la propria insolubilità una volta riprocessati [7]. Questi materiali possono essere riprocessati mediante un riciclo termomeccanico, maggiormente conveniente di un riciclo chimico che invece richiede dapprima una depolimerizzazione e poi nuovamente una polimerizzazione. Questi vetrimeri a matrice epossidica sono così chiamati in quanto presentano una viscosità simile a quella del vetro di silice: all'aumentare della temperatura diminuisce la viscosità così come dimostrato dalla legge di Arrehenius (Equazione 1) [8].

Equazione 1

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

Dove η_0 è un fattore pre-esponenziale, *E* l'energia di attivazione, R la costante universale dei gas e T la temperatura.

Inoltre i vetrimeri mostrano un comportamento viscoelastico ed è necessario porre l'attenzione su due temperature di transizione: la temperatura di transizione vetrosa, Tg, e la temperatura di transizione di congelamento della topologia, Tv [9]. La Tg rappresenta la temperatura di transizione vetrosa tra lo stato vetroso e lo stato gommoso delle catene polimeriche ed è responsabile del movimento molecolare iniziale a lungo raggio. Di contro, in seguito alle

reazioni di scambio tra le catene polimeriche, si giunge alla Tv e il polimero è in grado di riorganizzare la propria topologia. Pertanto la Tv sancisce il passaggio da solido viscoelastico a liquido viscoelastico.

I primi vetrimeri a matrice epossidica sono stati ottenuti per scambio associativo in transesterificazione: trasformazione di un estere in un altro estere per reazione con un alcol come riportato in Figura 2.



Figura 2 Reazione di transesterificazione tra un estere e un alcol ed ottenimento di un altro estere e alcol

In questo caso, sono state dapprima realizzate le reti epossidiche impiegando come reagenti l'etere diglicidilico del bisfenolo A (DGEBA) e una miscela di acidi grassi dicarbossilici e tricarbossilici [7]. La Figura 3 riporta possibili esempi di reazioni di transesterificazione consentite in questo sistema.



Figura 3 Esempi di reazione di transesterificazione tra DGEBA e una miscela di acidi grassi dicarbossilici e tricarbossilici [7]

La cinetica di transesterificazione è tuttavia manipolabile da diversi catalizzatori e per questo studio è stato scelto zinco acetilacetonato, Zn(acac)₂. Considerando che le resine ottenute contengono ossidrili e legami estere, Leibler e collaboratori hanno sintetizzato vetrimeri mediante reazione di DGEBA con anidride glutarica con resina epossidica in presenza di $Zn(acac)_2$ che promuove gli scambi di transesterificazione. È stato successivamente dimostrato come a temperatura ambiente il vetrimero mostri un comportamento simile a quello di un elastomero, che, mediante spettroscopia infrarossa, la reazione di transesterificazione sia completa e che il numero di legami estere non vari quando i campioni vengono sottoposti a riscaldamento. Inoltre la permanenza della rete è stata dimostrata da esperimenti di dissoluzione in solventi: i campioni rigonfiano ma non si dissolvono a seguito di immersione ad alta temperatura e per lungo tempo. In aggiunta, mediante studi reologici, è stato dimostrato che la rete nonostante sia insolubile, è in grado di rilassare completamente le sollecitazioni ad alte temperature e quindi di fluire. Il materiale finale si comporta come una classica resina epossidica ma con la possibilità di fluire ad alta temperatura, contrariamente alle classiche resine epossidiche, pertanto riprocessabile con stampaggio a compressione o riciclabile mediante depolimerizzazione rompendo i legami estere tramite idrolisi o alcolisi. I vetrimeri possono essere riprocessati poiché le reti reversibili possono fluire pur mantenendo la loro integrità e insolubilità ad alta temperatura mediante reazioni di scambio come riportato nella Figura 4.



Figura 4 Schema di un vetrimero polimerico con reazioni di scambio che preserva il numero totale di reticolazioni e la funzionalità media dei crosslink [7]

1.1.2 Chimica di scambio dei vetrimeri

L'introduzione di legami covalenti dinamici, DCB dall'acronimo inglese Dynamic Covalent Bonds, all'interno di un polimero porta alla formazione di una rete adattabile covalente, CAN dall'acronimo inglese Covalent Adaptable Networks [10]. Si distinguono due gruppi di CAN a seconda del meccanismo di scambio: associativo e dissociativo, Figura 5. Nel primo caso la rete adattabile covalente impiega legami associativi tra le catene polimeriche, in cui il legame incrociato originale viene interrotto solo quando si è formato un nuovo legame covalente in un'altra posizione. Nel secondo gruppo invece i legami chimici vengono prima rotti e poi riformati in un'altra posizione.



Figura 5 CAN associative e dissociative rispettivamente con o senza diminuzione della densità di reticolazione [9]

Le CAN sono in grado di riarrangiarsi, scambiando i propri legami durante il processo, sotto l'azione di stimoli esterni come luce, temperatura e pH. La maggior parte dei vetrimeri è classificabile come CAN associative. I DCB consentono di cambiare la topologia della macromolecola iniziale per via associativa o dissociativa mantenendo costante il numero di legami chimici e reticolazioni [11]. Per velocizzare il meccanismo di scambio dei DCB è possibile introdurre un catalizzatore e questo obiettivo è perseguibile in due modi: catalisi esterna o catalisi interna [12]. Nel primo caso i catalizzatori non sono legati in maniera covalente alla matrice. Tuttavia questo approccio non è sempre il più conveniente in quanto spesso i catalizzatori esterni mostrano un certo grado di incompatibilità con la matrice e una bassa stabilità chimica, comportando quindi l'aggregazione del catalizzatore stesso. Di conseguenza è nata la necessità di introdurre un agente catalitico nella rete polimerica ed in particolare che questo si legasse covalentemente con essa ed ecco perché si parla di catalisi interna. Esistono diversi meccanismi di scambio dei DCB come riportato nella Tabella 1 [13].

DCB	Schema	Meccanismo*	Catalisi [#]		
Estere		А	C/NC		
Carbammato		A/D	С		
Carbonato	$\sim_{0} \stackrel{0}{\downarrow}_{0} R^{1} + R^{2} OH \implies \sim_{0} \stackrel{0}{\downarrow}_{0} R^{2} + R^{1} NH_{2}$	А	С		
Carbammide	$\mathbf{w}_{N} \overset{\mathbf{H}}{\overset{1}}{\overset{\mathbf{H}}{\overset{\mathcal{H}}}{\overset{\mathcal{H}}{\overset{\mathcal{H}}{\overset{\mathcal{H}}{\overset{\mathcal{H}}{\mathcal{$	A/D/M	NC		
Acetale	$R \rightarrow O-R^1$ + $R^2 OH$ \longrightarrow $R \rightarrow O-R^1$ + $R^1 OH$	A/D/M	C/NC		
Imina	$R^{n}N^{R^1}$ + $R^2 NH^2$ $R^{n}N^{R^2}$ + $R^1 NH_2$	A/M	NC		
Vinilogo uretano	$ \begin{array}{c} 0 \\ \bullet \\$	А	C/NC		
Dicheto-enamina	$ + R^{2} \cdot NH_{2} $	А	NC		
Tioetere	$R_{S}^{1} \xrightarrow{R} EWG + R^{2}SH \xrightarrow{R} R_{S}^{2} \xrightarrow{EWG} + R^{1}SH$	А	NC		
Triazolio	$\overset{\Theta}{\overset{B^{\prime}}{\underset{N}{}{}{}{}{}{}{$	D	NC		
Piridinio		D	NC		
Anilinio	$ \overset{P}{\underset{\bullet}{\overset{P}}} \overset{P}}{\underset{\bullet}{\overset{P}}} \overset{P}{\underset{\bullet}{\overset{P}}} \overset{P}{\underset{\bullet}{\overset{P}}} \overset{P}{\underset{\bullet}}} \overset{P}{\overset{P}} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P}{\underset{\bullet}}} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P}{\overset{P}} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P}{\overset{P}} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P}{\overset{P}} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P}} \overset{P} \overset{P}} \overset{P}}{\overset{P}} \overset{P} \mathsf{P$	D	NC		
Sulfonio	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	А	NC		
Diossaborolano	$\int_{B_{0}}^{B_{0}} \int_{R^{1}} + \frac{H_{0}}{H_{0}} \int_{R^{2}} \implies \int_{B_{0}}^{B_{0}} \int_{R^{2}} + \frac{H_{0}}{H_{0}} \int_{R^{1}}$	A/M	NC		
Boroxina	$ \begin{array}{c} R^{1}_{B} \circ O_{B} \circ R^{1} \\ O_{B} \circ O_{C} + HO^{B} \circ O_{C} \\ R^{1} \end{array} \xrightarrow{R^{2}} O_{B} \circ O_{C} + HO^{B} \circ O_{C} \\ R^{1} \end{array} \xrightarrow{R^{1}} O_{C} \otimes O_{C} \xrightarrow{R^{1}} O_{C} \\ R^{1} \end{array} $	А	NC		
Silil Etere		A/M	C/NC		
Disolfuro		D	NC		

Tabella 1 Tipologie di DCB e meccanismi di scambio [14]

* A=associativo, D=dissociativo, M=metatesi. # C=catalizzato, NC=non catalizzato

Il DCB più comune è l'addizione-eliminazione al carbonio, che può essere presente negli esteri e nei relativi gruppi funzionali come carbammati, carbonati e carbammidi, ma anche acetali e immine. Infatti proprio sullo scambio di legami estere si basa il primo vetrimero di Leibler e collaboratori del 2011 [7].

Nel seguito verranno discussi in maggiore dettaglio solo DCB utilizzati in questa tesi ovvero silil eteri e viniloghi uretani, basati entrambi su un meccanismo di scambio di tipo associativo. Il primo esempio di vetrimero polimerico con incorporato il silil etere come motivo covalente dinamico compare nel 2017 a seguito di molteplici approfondimenti legati ai materiali con legami silicio-ossigeno, Si-O, grazie alle molteplici proprietà e applicazioni che ne derivano [15]. Questo legame infatti è ampiamente utilizzato nei polidimetilsilossani, PDMS, [16], gomme, vetro inorganico, materiali autorigeneranti basati sullo scambio anionico di silossano [17, 18]. Inoltre la velocità di idrolisi dell'alcossisilano varia in base all'effetto di un gruppo amminico vicino: gli α -silani (trialcossimetilsilani e dialcossidimetilsilani funzionalizzati con C α) mostrano una velocità di idrolisi maggiore rispetto ai γ -silani (trialcossipropilsilani e

dialcossimetilpropilsilani funzionalizzati con C γ) [19]. La Figura 6 mostra due tipologie di α -silani e γ -silani.



Figura 6 α -silani Ia e Ib e γ -silani IIa e IIb con R=Me, Et e X= gruppo funzionale [19]

Questo fenomeno è dovuto a due diversi motivi: il primo al fatto che la velocità di idrolisi dei composti non protonati è controllata dall'elettrofilia del centro del silicio: maggiore è quest'ultima e maggiore è la velocità di idrolisi. L'elettrofilia del centro del silicio è maggiore per un α -silano rispetto ad un γ -silano. Il secondo motivo è dovuto all'NH dell' α -silano che consente la formazione di legami a idrogeno al nucleofilo entrante e questo si traduce in una reattività significativamente aumentata. Ciò è in buon accordo con una bassa barriera di reazione e quindi velocità di idrolisi maggiore. Inoltre la variabilità nella cinetica di scambio molecolare può tradursi direttamente in variabilità nelle proprietà dinamiche di massa [20]. A valle di tutte queste considerazioni, Van Zee e collaboratori hanno pensato che il silil etere potesse fornire una versatilità simile nelle proprietà dinamiche e meccaniche alle reti polimeriche tramite una variazione minima nella struttura molecolare [15]. In aggiunta, i legami silil etere mostrano un'elevata stabilità chimica e termica. Prima di estendere la dinamica di scambio del silil etere alle macromolecole, è stato necessario studiare la sua applicazione su piccole molecole modello. Pertanto inizialmente un monomero di stirene è stato funzionalizzato con gruppi idrossilici pendenti poiché favoriscono la reticolazione con bis-alcossisilani. Sono state quindi preparate due reti con due reticolanti di dinamica variabile differenti: uno con gruppi amminici vicini (Figura 7a) che accelerano la velocità di scambio e l'altro senza gruppi amminici (Figura 7b).



Figura 7 Reticolante bis-alcossisilano a) con gruppi amminici vicini e b) senza gruppi amminici vicini [15]

Le reazioni di scambio di silil etere sono state condotte tramite transmetossilazione del metanolo deuterato, CD3OD, nei trimetosissisilani 1 e 2 con un eccesso di CD3OD, Figura 8, e procedono tramite un intermedio pentacoordinato.



Figura 8 Cinetica di scambio del silil etere su piccole molecole: 1 rete con reticolante con ammine e 2 rete con reticolante senza ammine [15]

Dal calcolo delle costanti di velocità di reazione per i due differenti trimetossisilani è emerso che il composto 1 mostra una velocità di scambio di CD3OD di quasi tre ordini di grandezza più rapida rispetto al composto 2 a causa della catalisi interna da parte del gruppo amminico vicino. Pertanto, una volta dimostrata la fattibilità della dinamica di scambio in piccole molecole modello, tale concetto è stato trasferito a macromolecole: dapprima si è ottenuto il poli(stirene-co-stirene-OH) (composto 4) per polimerizzazione a radicali liberi di stirene e un monomero stirenico preparato con un gruppo ossidrile pendente (composto 3), Figura 9.



Figura 9 Preparazione del poli(stirene-co-stirene-OH) (composto 4) mediante polimerizzazione a radicali liberi di un monomero stirenico e uno stirene funzionalizzato con un gruppo ossidrile pendente (composto 3) [15]

I reticolanti in esame sono Bis-γ-NH (composto 5), quindi reticolante veloce con ammine, e Bis-C10 (composto 6), ovvero reticolante lento senza ammine. Sono state ottenute rispettivamente due reti reticolate in 1,2-diclorobenze per 24 ore: PS-Bis-γ-NH e PS-Bis-C10, Figura 10. Ciascun reticolante possiede sei funzionalità reattive e ciò che è emerso a seguito della formazione di ciascuna rete è che soltanto metà dei gruppi ossidrilici totali è stata consumata, pertanto la restante metà degli idrossili liberi consente lo scambio associativo con i legami silil etere.



Figura 10 Ottenimento di PS-Bis-γ-NH e PS-Bis-C10 per reazione rispettivamente tra poli(stirene-co-stirene-OH) e Bis-γ-NH e poli(stirene-co-stirene-OH) e Bis-C10 [15]

Grazie alle caratterizzazioni condotte su questi materiali reticolati è stato possibile verificare la loro insolubilità in 1,2,4-triclorobenzene a 150 °C per 24 ore, indice del fatto che le reti sono fortemente reticolate. Il rilassamento dello stress della rete PS-Bis-γ-NH è risultato molto più veloce della rete PS-Bis-C10 a diverse temperature (150, 160, 170 e 180 °C). Inoltre la dipendenza dalla temperatura del tempo di rilassamento per entrambi i materiali è in buon accordo con l'equazione di Arrhenius, pertanto anche con le proprietà vetrimeriche derivanti dallo scambio associativo. Questi materiali reticolati hanno inoltre mostrato una stabilità

termica molto elevata grazie alla stabilità chimica del legame silil etere. Questo consente di impiegare un intervallo di temperatura più ampio per la lavorazione e le applicazioni dei materiali.

A seguito dei precedenti promettenti risultati ottenuti, la ricerca nell'ambito dei vetrimeri ha subito un'importante evoluzione. Ad esempio sono state impiegate altre vie di produzione dei vetrimeri poliolefinici a partire da olefine o monomeri vinilici tra cui: copolimerizzazione diretta di tali monomeri con un reticolante multifunzionale contenente gruppi scambiabili [21]; reticolazione di copolimeri termoplastici contenenti gruppi pendenti scambiabili con macromolecole contenenti diversi gruppi scambiabili complementari [22]; trasformazione diretta di polimeri convenzionali in vetrimeri tramite processi reattivi [23]. Quest'ultimo approccio è particolarmente interessante per la produzione di vetrimeri a livello industriale poiché consente la trasformazione di polimeri commerciali senza la necessità di modificare le loro sintesi o lavorazioni. Un ulteriore vantaggio che deriverebbe dall'impiego di tale approccio nei vetrimeri riguarda l'assenza di solventi. Questo consentirebbe quindi di limitare l'impatto ambientale ed i potenziali rischi di esposizione per gli operatori. Infatti l'utilizzo di solventi presuppone sia il loro smaltimento che misure di precauzione da parte dell'uomo nel momento del loro utilizzo. Inoltre bisogna considerare che a livello industriale sono preferibili processi dalla durata limitata, che puntano a un'elevata produzione, a diminuire i costi e le tempistiche. L'impiego di metodi di produzione già consolidati dei polimeri convenzionali anche per i vetrimeri, come l'estrusione, riduce notevolmente le tempistiche di produzione (pochi minuti [2]) se confrontate con quelle impiegate per l'ottenimento dei vetrimeri PS-Bis-y-NH e PS-Bis-C10 precedentemente menzionati (24 ore).

Sulla base delle precedenti considerazioni, diversi studi in letteratura riportano la realizzazione di vetrimeri mediante processi più sostenibili e già consolidati poiché impiegati attualmente nella produzione dei convenzionali materiali polimerici. Tra questi un esempio riguarda vetrimeri polietilenici basati sulla reazione di scambio del silil etere mediante estrusione reattiva [2]. Inizialmente è stato preparato il PE-HEMA (polietilene, PE, e idrossietilmetacrilato, HEMA) mediante copolimerizzazione ad alta pressione di etilene e 2-idrossietilmetacrilato in autoclave, con un iniziatore di perossido [24]. In questo modo si ottiene un copolimero con gruppi ossidrilici pendenti, OH, sui quali è possibile effettuare le reazioni chimiche alla base della formazione del vetrimero. Il reticolante impiegato successivamente è l'N,N'-Bis[3-(trimetossisilil)propil]etilendiammina (TMSPEDA). La Figura 11 riporta il meccanismo di reazione tra il reticolante TMSPEDA e i gruppi idrossili sul PE-HEMA necessario per l'ottenimento della struttura chimica alla base del vetrimero finale.



Figura 11 Meccanismo di reazione tra il i gruppi idrossili del PE-HEMA e il TMSPEDA per l'ottenimento della struttura chimica del vetrimero [2]

La reticolazione del PE-HEMA con TMSPEDA è avvenuta mediante estrusione reattiva a 120°C per i primi 5 minuti e a 180 °C per 10 minuti. L'impiego di questo processo per la produzione del vetrimero ha consentito di ridurre i tempi di processo impiegati per la produzione dei vetrimeri in soluzione [15]. Per comprende il ruolo determinante del reticolante. sono state preparate diverse formulazioni vetrimeriche a seconda della densità di reticolazione teorica introdotta: 3, 4, 6 e 9 reticolazioni per catena, assumendo che tutti e 6 i gruppi metossi del TMSPEDA possano subire la reazione con i gruppi ossidrilici del PE-HEMA. Ciò che è emerso dal confronto di questi campioni è che le proprietà termiche, temperatura di fusione e temperatura di transizione β , non cambiano significativamente dopo la reticolazione passando dai campioni con 3 a 9 reticolazioni per catena indice del fatto che il reticolante è escluso dalla fase cristallina del polietilene. Inoltre la cristallinità diminuisce all'aumentare del numero di reticolazioni per catena. Successivamente sono state eseguite diverse caratterizzazioni sui campioni prodotti per valutarne le proprietà tra cui la gel fraction ovvero immersione in xileni a 100 °C per 24 ore. Tramite questa prova è emerso che il PE-HEMA si è dissolto completamente a differenza dei vetrimeri che hanno dimostrato una migliore resistenza ai solventi poiché la frazione insolubile al termine delle 24 ore è risultata intorno al 63%. È stato condotto un riciclo mediante stampaggio a compressione e una volta eseguite le prove meccaniche sui campioni, questi sono stati tagliati e ristampati a compressione per 4 volte. Dopo ogni stampaggio, sono stati eseguiti i test di gel fraction, FTIR (dall'acronimo inglese Fourier Transform Infrared) e di trazione per valutare possibili variazioni nelle proprietà dei materiali. È stato riportato che seppur riprocessati per quattro volte, i vetrimeri non hanno mostrato significativi cambiamenti in termini di densità di reticolazione, struttura chimica e proprietà meccaniche, (Figura 12a e Tabella 2, in quest'ultima vengono riportate le proprietà meccaniche soltanto dei vetrimeri processati tre volte). Per conoscere la stabilità idrolitica si è valutato l'assorbimento di acqua immergendo i campioni in acqua per 24 ore a temperatura ambiente, la frazione di gel e le proprietà meccaniche. Tutti i campioni hanno mostrato un assorbimento di acqua inferiore all'1% e la frazione di gel e le proprietà meccaniche non sono state significativamente perturbate. Questo può essere spiegato dalla natura idrofoba della struttura principale a base di PE che limita l'assorbimento di acqua, proteggendo i legami silil

etere dall'idrolisi. In aggiunta, la reticolazione indotta ha notevolmente migliorato la stabilità dimensionale a temperature elevate e ha ridotto lo scorrimento in modo esponenziale all'aumentare della quantità di reticolante. Le prove reologiche sono state condotte a 180 °C e hanno dimostrato che il PE-HEMA mostra un comportamento di un polimero fuso a basso peso molecolare con forte dipendenza dalla frequenza. Il materiale si è dimostrato più viscoso che elastico nell'intervallo di frequenza studiato. A seguito dell'aggiunta del reticolante invece, i vetrimeri hanno mostrato un comportamento da solido elastico con il modulo conservativo indipendente dalla frequenza e il modulo di perdita molto più basso, caratteristico dei materiali reticolati [25]. Invece, mediante studi di rilassamento dello stress è stato possibile calcolare l'energia di attivazione per il rilassamento e la Tv. Questo è stato condotto per il vetrimero con 4 reticolazioni per catena e si è ottenuta un'energia di attivazione di 155 kJ/mol e una Tv di 87°C. Quest'ultima è più alta rispetto ai valori ottenuti per i vetrimeri di silil etere a base di polistirene e polietilene [15, 26]. Questo comporta tempi di rilassamento più lunghi. Tuttavia la Tv di questo vetrimero è di pochi gradi superiore rispetto alla sua temperatura di fusione, pertanto la processabilità a temperature relativamente basse è favorita. Le proprietà meccaniche sono state valutate mediante analisi DMTA, dall'acronimo inglese Dynamic Mechanical Temperature Analysis, e analisi in trazione. Il PE semicristallino subisce generalmente tre transizioni di temperatura caratteristiche a seguito del riscaldamento [27, 28]: la transizione γ , che coinvolge la rotazione dei gruppi CH₂ nelle fasi amorfa e cristallina, che si osserva intorno a 130 °C ed è indipendente dal contenuto di ramificazione e dal grado di cristallinità; la transizione β , che si verifica a temperature più elevate e può essere correlata a movimenti che coinvolgono parti più lunghe delle catene e dei punti di ramificazione; la transizione α , associata a un grande movimento di molecole e si verifica quando la fase cristallina inizia a fondere. Nel caso dei copolimeri PE-HEMA è stata osservata un ulteriore transizione intorno a 60 °C derivante dalla rottura e riformazione dei legami idrogeno tra i gruppi ossidrilici presenti nell'HEMA. Non è stata invece riscontrata alcuna influenza della reticolazione dei vetrimeri nella transizione γ poiché, come accennato precedentemente, questa è indipendente dal contenuto di ramificazione. Tuttavia è emersa una dipendenza lineare della densità di reticolazione dalla transizione β poiché la reticolazione crea punti ramificati che limitano il movimento delle catene comportando quindi un aumento della temperatura di transizione β [27, 28]. A seguito del riscaldamento il PE-HEMA e i vetrimeri subiscono una transizione α corrispondente alla fusione della fase cristallina. A differenza del PE-HEMA che scorre dopo la transizione di fusione, i vetrimeri mostrano un plateau gommoso con moduli bassi tipici dei materiali reticolati, indicando quindi una migliore resistenza del fuso di queste poliolefine reticolate dinamicamente. Dalle curve sforzo-deformazione (Figura 12b) Figura 12 Curve sforzodeformazione a) del vetrimero con 4 reticolazioni per catena estruso (linea nera) e dopo i 4 cicli di stampaggio a compressione (linee colorate) e b) del PE-HEMA (linea continua) e dei vetrimeri a diversi gradi di reticolazione (linee colorate) [2]è emerso che la curva relativa al PE-HEMA conferma le proprietà meccaniche caratteristiche di un termoplastico semicristallino, mostrando una deformazione elastica inziale, strizione e rottura. Inoltre a causa del basso peso molecolare e cristallinità del PE-HEMA, sono stati osservati un basso carico di rottura e modulo di Young. A seguito dell'aggiunta del reticolante le proprietà meccaniche migliorano: passando dal PE-HEMA al vetrimero con 9 reticolazioni per catena si è registrato un aumento sia dello sforzo massimo che del modulo di Young: rispettivamente 134% e 140%. Tuttavia, all'aumentare del grado di reticolazione aumenta anche la fragilità del campione.



Figura 12 Curve sforzo-deformazione a) del vetrimero con 4 reticolazioni per catena estruso (linea nera) e dopo i 4 cicli di stampaggio a compressione (linee colorate) e b) del PE-HEMA (linea continua) e dei vetrimeri a diversi gradi di reticolazione (linee colorate) [2]

Tabella 2 Proprietà meccaniche dei vetrimeri dal primo al terzo ciclo di stampaggio a compressione, x1, al 3, x3

	x1	x2	x3
Modulo di Young [MPa]	101 ± 19	132 ± 16	98 ± 3
Resistenza alla trazione [MPa]	8.3 ± 0.2	7.7 ± 0.8	8.1 ± 0.4
Durezza [MJ/m3]	13.1 ± 3.0	10.0 ± 0.2	11.2 ± 1.0
Allungamento [mm/mm]	1.8 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.5 ± 0.1

In alternativa ai vetrimeri di transesterificazione, sono stati esplorati i viniloghi uretani come DCB e la reazione di transaminazione in assenza di catalizzatore [29]. Il gruppo ammidico è termodinamicamente più favorito rispetto al gruppo estere, facilita la sintesi della poliammide e rende il polimero meno suscettibile alla decomposizione per via idrolitica. Di contro però le ammidi sono meno reattive degli esteri e la transaminazione può essere effettuata solo da catalizzatori sensibili all'aria e all'umidità che sono incompatibili con molti altri gruppi funzionali [30]. Per questo motivo sono stati studiati i viniloghi uretani (Figura 13a) con un interessante gruppo funzionale che combina la stabilità termodinamica e idrolitica delle ammidi con l'elevata reattività intrinseca di un accettore di Michael attraverso una facile addizione nucleofila coniugata di un gruppo amminico. Infatti, da un punto di vista cinetico, la parte viniloga dell'uretano possiede la reattività di un tipico accettore di Michael attraverso una facile aggiunta nucleofila coniugata con un gruppo amminico, spostando il doppio legame carboniocarbonio meno stabile, piuttosto che il carbonile più forte sul doppio legame [31]. Le reazioni di scambio rapido si sono ottenute anche a temperature superiori a 100 °C su composti a basso peso molecolare e senza catalizzatore (Figura 13b). I polimeri a base di vinilogo uretano con ammine sono stati preparati mediante reazione di condensazione spontanea tra acetoacetato e monomeri amminici con rilascio di acqua (Figura 13a).



Figura 13 a) Sintesi del vinilogo uretano; b) Meccanismo di reazione che mostra lo scambio del vinilogo uretano e ammina, a temperature superiori a 100 °C in assenza di catalizzatore e mediante addizione di Michael [31]

Le ammidi viniloghe, così come i viniloghi uretani, subiscono reazioni di transaminazione associativa a temperature elevate, con o senza catalizzatore, Figura 14.



Figura 14 Meccanismo di reazione di transesterificazione, transammidazione e transaminazione di ammidi viniloghe e viniloghi uretani con X=CH₂ nel caso di ammidi viniloghe e X=O nel caso di viniloghi uretani [31]

Il vetrimero privo di catalizzatore basato sulla reazione di transaminazione di vinilogo uretano rappresenta il primo esempio di vetrimero senza catalizzatore [31]. È stata condotta una reazione di condensazione di propilacetoacetato tra l'N-butil vinilogo uretano (composto 1) e butilammina (composto 2) e tra l'N-benzil vinilogo uretano (composto 3) e benzilammina (composto 4), Figura 15. Le miscele risultanti dalla miscelazione in benzene deuterato del composto 1 e 2 e del composto 3 e 4, sono state riscaldate a 100, 120 e 140 °C.



Figura 15 Reagenti per la reazione di condensazione di propilacetoacetato tra composto 1 e 2 e tra composto 3 e 4 [30]

L'energia di attivazione per la reazione di scambio stimata è risultata pari a circa 59 kJ/mol. Affinché questo modello di piccole molecole potesse essere scalato anche alle macromolecole, sono state fatte delle analisi per verificare la stabilità termica di questi gruppi in condizioni che imiterebbero il trattamento termico di un sistema macromolecolare. Il risultato ottenuto indica che il composto 3 non ha mostrato cambiamenti significativi dopo 14 ore di trattamento a 150 °C con un eccesso di ammina. A seguito dei risultati ottenuti sono stati preparati vetrimeri di vinilogo uretano mediante reazione di condensazione tra acetoacetati e ammine. Tale reazione avviene a temperature ambiente ma genera acqua. Pertanto, le reti sono state polimerizzate lentamente a 90 °C per 24 ore e sono state post polimerizzate per 30 minuti a 150 °C. Dall'analisi FTIR in ATR (dall'acronimo inglese Attenuated Total Reflection) è emersa la completa conversione degli acetoacetati in viniloghi uretani grazie alla scomparsa delle bande legate al vinilogo uretano rispettivamente a 1640 e 1604 cm⁻¹.

Un ruolo fondamentale in tutto ciò è rivestito dalla stechiometria dei gruppi funzionali: è necessario un eccesso di ammine per garantire un rapido processo di riorganizzazione della topologia tramite la reazione di transaminazione. Tuttavia la presenza di ammine libere

all'interno dei vetrimeri comporta un rigonfiamento più elevato attribuibile al aumento dei difetti che a loro volta comportano anche l'aumento della frazione solubile. Questi vetrimeri hanno dimostrato una buona stabilità termica con una perdita di massa del 2.5% a 287 °C, confermato dall'analisi termogravimetrica. Inoltre è stata valutata la stabilità di questi materiali monitorando la perdita di peso dopo 2 ore a 150 e 180 °C: è risultata trascurabile, inferiore a 0.5%, indicando quindi che tali materiali resistono a temperature elevate per periodi di tempo ragionevoli durante la lavorazione. Dalle analisi di rilassamento dello stress è emerso il completo rilassamento dello stress a tutte le temperature testate, 130, 140, 150, 160 e 170 °C, indicando quindi un comportamento conforme a un fluido viscoelastico. Inoltre i tempi di rilassamento veloci sono attribuibili all'altissima densità dei viniloghi uretani nella rete e alla bassa energia di attivazione per lo scambio. Anche in questo caso è stato valutato un possibile riciclo di tali materiali mediante stampaggio a compressione per 4 volte e i campioni riciclati sono stati sottoposti a diverse prove per valutare possibili variazioni delle proprietà come prove di trazione e DMTA. Dai risultati ottenuti dai test di trazione non è emerso alcun cambiamento nel modulo elastico e nello sforzo a rottura mentre è aumentata la deformazione a rottura, passando dal 5.5 al 7.5%. Dalle prove di DMTA non si è ottenuta alcuna variazione rispetto al campione iniziale, sinonimo del fatto che non si sono né formate né rotte reticolazioni. Anche in questo primo esempio di vetrimero a base di vinilogo uretano privo di catalizzatore bisogna considerare la necessità di impiegare solventi e tempi di produzione maggiori rispetto ai metodi convenzionali impiegati attualmente per i polimeri. Pertanto, anche per i viniloghi uretani, si è pensato a un processo più sostenibile e veloce, come l'estrusione reattiva. Il primo esempio di estrusione reattiva impiegata nell'ottenimento di un vetrimero a base di viniloghi uretani vede come protagonisti il PE-HEMA funzionalizzato con acetilacetonato, AcAc, e l'mxililendiammina, XIDIA, come reticolante [32]. Anche in questo caso si ha la necessità di un eccesso di ammine, per i motivi discussi precedentemente. Il polietilene funzionalizzato con gruppi pendenti AcAc, PE-HEMA-AcAc, si è ottenuto mediante copolimerizzazione ad alta pressione di etilene e 2-(metacriloilossi)etil acetoacetato (MEA). Successivamente quest'ultimo è stato fatto reagire con ammine multifunzionali come lo XIDIA (Figura 16).



Figura 16 a) schema del PE-HEMA-AcAc a sinistra e schema rappresentativo della struttura vetrimerica ottenuto a seguito della reazione con il reticolante a destra b) Ingrandimento di una regione in cui avviene lo scambio dei gruppi reticolati per via della reazione di viniloghi uretani e ammine mediante addizione di Michael di vetrimeri reticolati con XIDIA [32]

La formazione dei viniloghi uretani è stata confermata dall'analisi FTIR che rivela la comparsa di bande caratteristiche dei gruppi vinile ed estere rispettivamente a 1607 e 1659 cm⁻¹. Mediante analisi termogravimetrica è stata valuta una possibile degradazione dei vetrimeri prodotti, monitorando la variazione di peso a 150 e 200°C per 30 minuti. Si è ottenuta una perdita di peso inferiore a 0.1% a 150°C e di 0.3% a 200°C. Per valutare l'insolubilità dei vetrimeri, i campioni sono stati tenuti per 24 ore a 100°C in xileni: il PE-HEMA-AcAc si è dissolto completamente, mentre i vetrimeri no, in particolare all'aumentare del grado di reticolazione è aumentata la frazione insolubile e anche il rigonfiamento. Un aumento dei gruppi pendenti di AcAc sul PE-HEMA da un lato incrementa l'insolubilità del materiale, poiché favorisce maggiori scambi, ma dall'altro diminuisce la lavorabilità in estrusione a causa dell'aumentata viscosità. Dall'analisi DSC, dall'acronimo inglese Differential Scanning Calorimetry, si è ottenuto che all'aumentare del contenuto di reticolante diminuisce la cristallinità del vetrimero. Questi campioni mostrano un rilassamento dello stress dipendente dalle reazioni di scambio promosse dai gruppi vinilogo uretano e dalle elevate temperature e i campioni con un contenuto di reticolante inferiore mostrano un rilassamento molto rapido mentre all'aumentare del contenuto di reticolazione si registra un rilassamento più lento. Inoltre all'aumentare del grado di reticolazione aumenta l'energia di attivazione necessaria per far avvenire gli scambi dei gruppi viniloghi uretani. Questo è dovuto al fatto che la mobilità della catena si riduce e la diffusione dei gruppi funzionali all'interno del polimero viene significativamente rallentata. Inoltre dall'analisi delle prove meccaniche è risultato che il PE-HEMA-AcAc si comporta come un tipico polimero termoplastico sotto sforzo, quindi con snervamento e allungamento fino alla rottura, mentre la presenza del reticolante comporta un incrudimento dopo lo snervamento che è tipico dei polimeri reticolati [33]. A seguito della reticolazione diminuisce il carico di snervamento ma aumenta lo sforzo massimo in trazione. Il modulo di Young diminuisce all'aumentare del grado di reticolazione contrariamente a ciò che gli autori si aspettavano poiché i collegamenti incrociati dovrebbero irrigidire la struttura. Successivamente è stata valutata anche la riciclabilità di questi campioni mediante estrusione reattiva per 3 volte. Ciò che si ottiene passando dal primo al terzo ciclo è che la resistenza alla trazione diminuisce ma rimane comunque maggiore di quella del PE-HEMA-AcAc.

1.1.3 Compositi vetrimerici

Un materiale composito è costituito da due o più materiali diversi (metalli, ceramici, polimeri, vetri) che presenta proprietà non altrimenti conseguibili. Seppur alcuni materiali tradizionali sembrano possedere tale requisito, come le leghe metalliche che sono costituite dalla combinazione di più fasi, in realtà non possono essere considerati materiali compositi. Questo è dovuto al fatto che i compositi sono nati successivamente ai materiali convenzionali per soddisfare specifici requisiti ottenibili esclusivamente mediante un'attenta progettazione del composito, della microstruttura e scelta delle fasi. I materiali compositi sono costituiti da una fase maggioritaria, anche detta matrice, e da una fase minoritaria, anche detta fase dispersa o rinforzante. A seconda della tipologia di rinforzo i materiali compositi possono essere classificati in compositi rinforzati da particelle o da fibre, lunghe o corte. È possibile classificare i materiali compositi amatrice polimerica, PMC (Polymer Matrix Composites), compositi a matrice metallica, MMC (Metallic Matrix Composites) e compositi a matrice ceramica, CMC (Ceramic Matrix Composites) [34]. Attualmente i materiali compositi trovano largo impiego in molteplici settori come quello edile, agricolo, automobilistico e sportivo.

Considerando che i vetrimeri analizzati in questa tesi appartengono alla classe dei materiali polimerici, nel seguito vengono trattati compositi a matrice polimerica. A seguito di tutti i vantaggi che derivano dall'impiego dei materiali compositi, la ricerca si è evoluta estendendo questo concetto anche ai materiali vetrimerici dando vita ai cosiddetti compositi vetrimerici.

Le prestazioni dei compositi dipendono da diversi fattori tra cui tipologia, dimensione, rapporto di forma, contenuto e qualità della dispersione della seconda fase e dalla natura chimica dell'interfaccia che si instaura tra il rinforzante e la matrice [35]. La tipologia di interfaccia che si instaura tra le due fasi del composito dipende dall'interazione, o adesione interfacciale, che queste hanno. A sua volta, l'interazione dipende dalla dispersione delle particelle e dall'efficacia del trasferimento dello sforzo dalla matrice al rinforzante. Estendere il concetto di materiale composito ai vetrimeri consente di migliorarne le proprietà meccaniche e termiche tuttavia è determinante la realizzazione del composito vetrimerico poiché l'aggiunta di una seconda fase potrebbe ostacolare i riarrangiamenti della topologia. Diversi studi in letteratura riportano come l'introduzione di una seconda fase all'interno del vetrimero comporta degli effetti sulle proprietà viscoelastiche del vetrimero. Infatti oltre alla possibilità di migliorare le prestazioni meccaniche dei vetrimeri, l'aggiunta di una seconda fase legata covalentemente alla matrice può comportare una diminuzione della densità di reticolazione e a reazioni collaterali tra la seconda fase e la matrice. Inoltre durante la preparazione del composito vetrimerico, si può verificare l'aggregazione delle nanoparticelle a causa delle forze di Van Der Waals (forze intermolecolari attrattive). Pertanto per migliorare la dispersione e distribuzione della fase di rinforzo all'interno della matrice è possibile adottare alcuni metodi tra cui ultrasonicazione, introduzione di un disperdente o modifica superficiale [13]. Il processo di ultrasonicazione prevede l'applicazione di intense onde ultrasoniche in liquidi che causando un'intensa agitazione favoriscono l'omogeneizzazione e dispersione. Questo approccio ha trovato applicazione nella realizzazione di vetrimeri di nanotubi di carbonio e poliuretano per garantire un'ottimale dispersione dei nanotubi di carbonio [36]. Invece l'introduzione del disperdente ha trovato applicazione nella realizzazione di vetrimeri cristallini liquidi per la dispersione dei nanotubi di carbonio al loro interno [37]. Un altro modo per migliorare la dispersione del rinforzante e l'adesione interfacciale tra seconda fase e matrice è la modifica superficiale del rinforzante mediante funzionalizzazione della sua superficie che conferendo stabilizzazione sterica al riempitivo evita la sua aggregazione. Un esempio riportato in letteratura deriva dalla funzionalizzazione della silice impiegata come riempitivo con un organosilano per la realizzazione di compositi vetrimerici a matrice epossidica [35]. Un ulteriore metodo che può essere considerato per evitare l'aggregazione della fase dispersa riguarda l'introduzione di un rinforzante organico all'interno di una matrice organica. Così facendo è possibile evitare l'introduzione di un ulteriore materiale o trattamenti stabilizzanti e semplificare la sintesi del composito vetrimerico. Un esempio di ciò deriva dall'impiego di polidopamina all'interno di vetrimeri cristallini liquidi [38]. Inoltre le nanoparticelle di polidopamina si legano covalentemente con la matrice garantendo un incremento delle proprietà meccaniche del vetrimero di partenza. Tali materiali possono dar vita a strutture dinamiche tridimensionali e possono trovare applicazione come attuatori flessibili fotosensibili.

Una delle attuali problematiche dei compositi convenzionali riguarda la loro riciclabilità. Attualmente infatti, le operazioni di riciclo commerciale dei materiali compositi sono limitate, a causa sia di vincoli tecnologici che economici [34]:

- *Disponibilità del prodotto a fine vita*: il quantitativo di quest'ultimo, sia esso derivante da prodotti di post-consumo che da scarti di produzione, è ridotto per un riciclaggio economicamente sostenibile a causa della lunga durata dei compositi che comporta volumi di produzione ridotti rispetto ai materiali convenzionali;
- *Raccolta e trasporto*: ancora incostanti sia a causa dei ridotti volumi di rifiuti che per le dimensioni. Ad esempio i dispositivi di grandi dimensioni necessitano una riduzione delle dimensioni e successivo trasporto agli impianti di riciclo;
- *Riciclo*: molte delle tecnologie di riciclo dei materiali compositi sono in fase di studio.

I compositi a matrice termoplastica vengono prodotti in minor volume rispetto a quelli a matrice termoindurente per via delle loro proprietà e mostrano il vantaggio di essere riciclati direttamente rifondendoli e rimodellandoli grazie alla loro capacità di poter essere rimodellati a seguito di un riscaldamento. Se invece è necessario recuperare matrice e rinforzo è possibile impiegare altri metodi di riciclo quali quello chimico e termico: nel primo caso ad esempio mediante dissoluzione della matrice e recupero del rinforzante e nel secondo caso mediante combustione e recupero energetico.

Anche per i compositi a matrice termoindurente sono state investigare le tre tipologie di riciclo viste per i compositi a matrice termoplastica ovvero riciclo meccanico, chimico e termico, tuttavia questi materiali non possono essere riciclati mediante i convenzionali metodi di produzione delle materie plastiche a causa della propria struttura chimica che non può essere rifusa. Nel caso di riciclo meccanico dapprima si frantuma il composito, successivamente la dimensione viene ulteriormente ridotta mediante l'ausilio di mulino a martelli ad alta velocità e infine mediante l'ausilio di cicloni e setacci è possibile separare le frazioni ricche di fibre da quelle ricche di matrice ottenendo così una materia prima riciclata [39]. Tuttavia tale processo richiede un importante dispendio di energia ed è in grado di produrre solo fibre con proprietà meccaniche inferiori rispetto al materiale di partenza. Mediante il riciclo termico invece si effettua la combustione impiegano temperature elevate per ottenere recupero energetico [40]. Infine il riciclo chimico prevede la separazione di riempitivo e matrice mediante depolimerizzazione chimica o dissoluzione della matrice [34]. Nel primo caso è possibile rigenerare sia filler che matrice.

Considerate le problematiche ancora esistenti nell'ambito del riciclo dei materiali compositi convenzionali, si studia la possibilità di riciclare anche i compositi vetrimerici. Infatti i compositi vetrimerici, essendo materiali che combinano le proprietà sia dei termoplastici che dei termoindurenti grazie alla loro natura chimica, possono essere riciclati mediante riscaldamento e rimodellamento conseguibili mediante stampaggio a compressione, come già discusso nelle sezioni precedenti. Inoltre i vetrimeri, essendo una classe di materiali relativamente recente, necessitano di ulteriori studi prima di essere commercializzati pertanto anche nell'ambito del riciclo bisogna ulteriormente approfondire e ricercare nuovi metodi di riciclo oltre all'attuale utilizzato stampaggio a compressione.

1.1.4 Preparazione vetrimeri e difficoltà

I primi vetrimeri sono stati prodotti mediante reazioni chimiche in presenza di solventi come discusso nella sezione 1.1.2 e come riassunto nella Tabella 1. Tuttavia questo metodo di produzione dei vetrimeri comporta diverse problematiche a causa di diversi fattori come il tempo di produzione e l'impiego di solventi. Il tempo necessario a far avvenire le reazioni chimiche tra i reagenti risulta essere lungo e difficilmente consente di estendere la produzione dei materiali vetrimerici a livello industriale. Inoltre l'impiego del solvente è necessario per far avvenire la reazione tra il polimero funzionalizzato e il reticolante ma successivamente bisogna rimuoverlo mediante trattamenti termici e applicazione della pressione. Basti pensare alla realizzazione del primo vetrimero con DCB a base di silil etere in cui la reazione procede dapprima a 80°C per 12 ore e successivamente necessita di 24 ore a 120°C e pressione ridotta per la rimozione del solvente [15]. Un altro esempio riportato in letteratura deriva dall'impiego di benzene per la reazione di transaminazione associativa del vinilogo uretano [31]. In questo caso infatti la reazione di polimerizzazione tra le catene polimeriche è avvenuta a 90°C per 24 ore, successivamente hanno necessitato di una post polimerizzazione per 30 minuti a 150 °C per garantire la completa polimerizzazione e rimozione del solvente impiegato.

Attualmente l'estrusione reattiva rappresenta un'alternativa per la produzione dei vetrimeri e lo stampaggio a compressione o depolimerizzazione chimica per il loro riciclo. Una problematica riscontrata durante la produzione dei vetrimeri è la viscosità raggiunta sia in fase di estrusione

che di stampaggio a compressione, che essendo elevata non consente di impiegare altre tecnologie come lo stampaggio ad iniezione che invece opera in condizioni di viscosità inferiori [41]. Questo è dovuto al fatto che ogni processo di trasformazione è caratterizzato da un ben definito intervallo di velocità di deformazione come viene riassunto nella Figura 17. Nel caso dell'estrusione, il polimero deve possedere viscosità bassa all'interno della camera di estrusione quindi ad elevate velocità di deformazione poiché da un punto di vista energetico è più semplice movimentare una massa fusa poco viscosa, mentre deve avere viscosità sufficientemente elevata da potersi autosostenere al momento dell'estrusione. Pertanto è necessario che il polimero abbia comportamento non newtoniano ovvero con uno sforzo non direttamente proporzionale alla velocità di deformazione e al tempo. Queste caratteristiche sono perseguibili impiegando polimeri con pesi molecolari elevati, distribuzione ampia dei pesi molecolari e presenza abbondante di ramificazioni a catena lunga. Nel caso dello stampaggio ad iniezione, che prevede la presenza di una camera con una vite senza fine in cui viene fuso il materiale polimerico e di un'altra camera avente lo stampo della geometria desiderata in cui viene successivamente iniettato il polimero fuso, è necessario una viscosità medio-bassa e velocità di deformazione elevata. Ciò è dovuto al fatto che seppur nella camera contenente la vite si ha un situazione simile a quella che si verifica in estrusore, per cui è necessario avere basse viscosità per facilitare la fusione e lavorazione del polimero, è necessario che questa viscosità si mantenga la più bassa possibile anche nella fase di iniezione per garantire il completo riempimento dello stampo. Pertanto è possibile lavorare con questa tecnologia polimeri aventi basso peso molecolare, distribuzione stretta dei pesi molecolari e architetture prevalentemente lineari. Questo si traduce anche in un polimero a comportamento newtoniano ovvero un fluido il cui sforzo dipende linearmente dalla velocità di deformazione e dal tempo. Pertanto per le considerazioni precedentemente effettuate sui materiali vetrimerici, è possibile lavorare questi ultimi attualmente soltanto mediante tecnologie quali estrusione e stampaggio a compressione.



Figura 17 Curva di viscosità in funzione della velocità di deformazione di un PE commerciale e intervalli indicativi tipici di alcuni processi di trasformazione dei polimeri [41]

Nel 2018 è stata messa a punto una tecnica innovativa, denominata Press and Fold, per la realizzazione di compositi [42] e che, per i motivi che vengono discussi successivamente, potrebbe rappresentare una nuova tecnica di produzione dei compositi vetrimerici. Questa tecnica prevede la formazione di un composito con un metodo ispirato dalla preparazione della pasta sfoglia alimentare (Figura 18).

Tecnica di preparazione della pasta sfoglia



Figura 18 Schema della tecnica di produzione dei croissant ed estensione ai materiali compositi [42]

La tecnica di P&F prevede dapprima l'aggiunta di nanoparticelle (burro) tra due film polimerici (impasto) e successivamente l'applicazione di diversi cicli di P & F, ciascuno dei quali consiste in una fase di piegatura (folding, F) in cui uno strato contenete la fase dispersa viene piegato due volte per realizzare un quadrato e una fase di pressatura (pressing, P) condotta ad una temperatura poco superiore al punto di fusione del polimero. La fase di pressatura produce uno sforzo di taglio tale da rompere gli agglomerati, allineare le particelle disperse e aumentare l'area di contatto tra filler e matrice consentendo di ottenere un composito ben disperso. Grazie agli elevati sforzi di taglio è possibile ottenere l'effetto combinato di dispersione e orientamento, difficilmente ottenibili con le convenzionali tecniche come l'estrusione poiché i materiali vengono processati a temperature superiori al punto di fusione della matrice per facilitare lo scorrimento all'interno dell'estrusore. La tecnica di P&F riduce i problemi derivanti dalla produzione convenzionale di compositi quali difficile controllo della dispersione e distribuzione delle nanoparticelle durante la lavorazione dovuta alla ridotta dimensione del riempitivo. Quest'ultima è necessario che sia minore possibile per ottenere un'area superficiale maggiore e quindi un migliore trasferimento degli sforzi da matrice a rinforzo. Questo vantaggio è stato ottenuto per la prima volta in un composito avente polietilene lineare a bassa densità, LLDPE dall'acronimo inglese Linear Low Density Polyethylene, come matrice e nanopiastrine di grafite come rinforzante. Tramite l'analisi delle prove meccaniche condotte sul campione contenente 4.8% in volume di nanopiastrine di grafite è stato possibile dimostrare sperimentalmente il miglioramento delle proprietà meccaniche della matrice priva di rinforzante come riassunto in Figura 19. Lo sforzo in trazione (tensile stress) aumenta all'aumentare del numero di cicli di P&F effettuati sul campione, così come il rinforzo meccanico (Mechanical reinforcement), ovvero il rapporto tra il modulo elastico del composito e il modulo elastico della matrice, la sollecitazione a snervamento (yield stress) e la sollecitazione a rottura (stress at break). Lo sforzo in trazione sui campioni contenenti la nanocarica supera quello della matrice solo dopo 150 cicli di P&F. L'aumento dello sforzo in trazione all'aumentare del numero di cicli può essere imputabile al maggiore allineamento conseguibile del rinforzante all'aumentare del numero di cicli di P&F.



Figura 19 a) Curve sforzo-deformazione di LLDPE puro (linea nera) e di LLDPE additivato con 4.8% in volume di nanopiastrine di grafite a differente numero di cicli (linee colorate); b) Variazione del rinforzo meccanico, sollecitazione a snervamento e sollecitazione a rottura dei campioni contenenti 4.8% in volume di nanopiastrine di grafite nella matrice polimerica al variare del numero dei cicli [42]

La tecnica di P&F rappresenta attualmente l'unico modo per disperdere carichi elevati di nanocariche in matrici polimeriche grazie all'applicazione di sforzi di taglio elevati e senza perdita di efficienza di dispersione. In letteratura sono presenti diversi esempi per cui all'aumentare del contenuto di filler l'efficienza di rinforzo diminuisce poiché si riduce la qualità della dispersione del rinforzante [43, 44, 45, 46, 47, 48]. Questo è stato valutato sia sperimentalmente, con prove meccaniche, che teoricamente, con modelli teorici quali quello di Halpin-Tsai, al variare del fattore di forma (aspect ratio), ξ (Figura 20). Infatti come è possibile osservare dal grafico, nessuno dei materiali segue l'andamento lineare previsto dai modelli teorici e questo è attribuibile al fatto che all'aumentare del contenuto di nanocarica diminuisce la qualità della sua dispersione.



Figura 20 Grafico rinforzo meccanico in funzione della frazione in volume di nanocarica di compositi di LLDPE e nanopiastrine di grafite di dati sperimentali e teorici (modello di Halpin-Tsai) dalla letteratura, a diversi valori di fattore di forma [42]

Sulla base dei valori ottenuti in letteratura, sono state analizzate le proprietà dei nanocompositi preparati a 200 cicli di P&F di LLDPE e nanopiastrine di grafite in funzione del contenuto di queste ultime e confrontate con i modelli teorici di Halpin-Tsai e Pukanszky. È emerso un valore costante del parametro D, nonché il rapporto tra l'area di contatto della matrice e l'area superficiale totale della nanocarica (Figura 21). La costanza del parametro D conferma che l'efficienza di dispersione della tecnica di P&F non diminuisce a carichi di filler elevati, contrariamente a quanto accade nei convenzionali compositi. Il modello di Pukanszky consente di valutare il parametro B ovvero il parametro di adesione tra filler e matrice: più è alto,

maggiore risulta essere l'adesione tra rinforzante e matrice e di conseguenza migliore sarà il trasferimento dei carichi dall'uno all'altro [49]. I risultati ottenuti riportano un valore di B pari a 14.4, indice del fatto che, nonostante l'assenza di compatibilizzanti, si registra un'interazione tra filler e matrice buona.



Figura 21 Grafico rinforzo meccanico e carico di snervamento di nanocompositi LLDPE e nanopiastrine di grafite a 200 cicli di P&F. Il riquadro grigio corrisponde alle frazioni a basso volume di rinforzante e indica la regione in cui cadono tipicamente i dati della letteratura (come dimostrato nella Figura 20) [42]

1.1.5 Applicazioni dei vetrimeri e difficoltà

I materiali vetrimerici possono rappresentare un'alternativa ai materiali convenzionali attualmente impiegati in tre macro aree [13]: adesivi autoriparanti e riutilizzabili [50], dispositivi a memoria di forma [51] e attuatori intelligenti [52] e applicazioni di stampa tridimensionale [53]. I vetrimeri inoltre possono essere pensati come materiali sostitutivi dei convenzionali materiali termoindurenti. I polimeri termoindurenti, grazie alla loro elevata stabilità, trovano applicazioni in molteplici settori tuttavia rappresentano un'importante minaccia ambientale poiché mentre i polimeri termoplastici possono essere rifusi e riciclati mediante i convenzionali metodi di produzione delle materie plastiche, i termoindurenti a causa dell'elevata stabilità e reticolazione non possono essere rifusi. Pertanto, i termoindurenti vengono spesso inceneriti rilasciando anidride carbonica e altri inquinanti nell'atmosfera o vengono abbandonati in discarica. Diversi studi in letteratura riportano la formazione di un vetrimero a partire da un polimero termoindurente che consente di ottenere delle proprietà confrontabili con quelle dei termoindurenti vergini ma con la possibilità di essere riciclati. Questo obiettivo è conseguibile mediante l'introduzione di un catalizzatore appropriato nelle catene di polimero termoindurente che diffondendo al loro interno consente la formazione di reazioni di scambio a temperature elevate. Un esempio riportato in letteratura di vetrimeri originati da polimeri termoindurenti impiega una resina epossidica e poliuretano [54]. Il catalizzatore in oggetto è lo stagno 2-etilesanoato, Sn(Oct)₂ poiché mostra un'elevata attività catalitica nelle reazioni di scambio di transesterificazione. Questi due vetrimeri una volta ottenuti sono stati sottoposti ad un processo di riciclo mediante stampaggio a compressione ed estrusione e ciò che è emerso è una diminuzione del modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura in confronto ai valori ottenuti per i materiali termoindurenti vergini. Tuttavia andando ad ottimizzare il processo di vetrimerizzazione, guindi controllando la quantità di catalizzatore incorporato nel sistema, ottimizzando il processo di diffusione del catalizzatore nel polimero, il completo smaltimento del solvente impiegato per ottenere il vetrimero finale, le proprietà del materiale riciclato potrebbero essere migliorate. Infatti un secondo esempio di polimero termoindurente che viene convertito a un vetrimero deriva dall'impiego di una resina epossidica polimerizzata con anidride che mediante un mulino a sfere in presenza di un catalizzatore metallico, l'acetato di zinco, viene convertita a resina

epossidica vetrimerica che può essere sottoposta a riciclo [55]. Grazie a questa reazione di vetrimerizzazione meccano-chimica si formano legami metallo-carbossilato che fungono da punti di giunzione per la reazione di scambio di transesterificazione. In questo studio è stato dimostrato che all'aumentare del quantitativo di catalizzatore aumenta la velocità di reazione di scambio di transesterificazione e diminuisce il tempo necessario alla formazione del vetrimero. Dalle prove meccaniche di trazione è emerso che il vetrimero mostra un modulo di Young superiore a quello della resina epossidica vergine, tuttavia all'aumentare del contenuto di catalizzatore aumenta la rigidezza del vetrimero e diminuisce l'allungamento a rottura. Tali vetrimeri sono stati successivamente riciclati tre volte mediante stampaggio a compressione e hanno mostrato delle proprietà meccaniche simili alla resina epossidica vergine confermando la totale riciclabilità di questi materiali vetrimerici. Un'altra applicazione dei materiali termoindurenti riguarda gli attuatori flessibili grazie alla loro elevata stabilità dimensionale e alle buone proprietà meccaniche. Tuttavia la geometria degli attuatori prodotti mediante polimerizzazione è limitata a forme semplici e una volta che l'attuatore si è formato la sua geometria tridimensionale non può essere modificata pertanto neanche riparabile o riciclabile. Così l'impiego di vetrimeri negli di attuatori flessibili consente il loro rimodellamento, autoriparazione e riciclo. Infatti la formazione di termoindurenti epossidici liquidi cristallini, LCET dall'acronimo inglese Liquid Cristalline Epoxy Thermosets, senza catalizzatore sono stati studiati per la progettazione di attuatori flessibili [56]. Infatti la reazione di transesterificazione è in grado di modificare la topologia del sistema e di favorire il riciclo degli LCET. Così facendo gli attuatori LCET risultanti combinano l'attuazione stabile dei termoindurenti tradizionali con la rielaborabilità dei vetrimeri. Tuttavia l'assenza del catalizzatore comporta un rallentamento della reazione di transesterificazione e per questo motivo è stato necessario studiare un altro metodo per la produzione di questi materiali basato sul principio di equivalenza tempo-temperatura: le medesime risposte meccaniche possono essere osservate per lunghi periodi a basse temperature o per un breve periodo a temperature più elevate. Pertanto il rilassamento e riarrangiamento della topologia può essere raggiunto prolungando il tempo di transesterificazione.

1.2 OBIETTIVO TESI

A conclusione di quanto riportato nel capitolo 1.1 riguardo lo stato dell'arte dei materiali vetrimerici, questo elaborato di tesi si pone l'obiettivo di continuare la ricerca nell'ambito di questa nuova classe di materiali sia impiegando metodi consolidati sia altre tecniche con lo scopo di ampliare le tecnologie di produzione di questi, attualmente ancora limitate. I primi materiali vetrimerici venivano prodotti mediante reazioni chimiche in presenza di solventi e a causa di tutte le problematiche che ne derivano e che sono state discusse nel capitolo 1.1, la ricerca ha contribuito all'impiego di processi più sostenibili sia dal punto di vista economico che ambientale. Per questo motivo è stato possibile estendere l'estrusione reattiva ampiamente utilizzata per la lavorazione delle materie plastiche anche ai materiali vetrimerici seppur ancora solo su scala laboratoriale. In questo lavoro di tesi pertanto si è cercato di studiare approfonditamente la progettazione del metodo di estrusione dei vetrimeri PE-HEMA e PKHB-AcAc per comprendere quali fossero gli ostacoli che limitano ancora l'estensione dell'estrusione reattiva ad un processo su larga scala, quindi industriale. Pertanto è stato necessario caratterizzare le formulazioni prodotte dal punto di vista spettroscopico e morfologico, analizzare le proprietà termiche, termomeccaniche e meccaniche. In aggiunta, l'estrusione reattiva è stata impiegata anche per realizzare i compositi vetrimerici oggetto di questa tesi, tuttavia si è pensato di impiegare anche un metodo non convenzionale per la loro produzione ovvero il P&F. Seppur questa tecnica è nata per i nanocompositi convenzionali, in questo elaborato di tesi si è esplorata per la prima volta la possibilità di estendere questo metodo di produzione anche ai compositi vetrimerici. Così facendo è stato possibile investigare un ulteriore possibilità di produzione dei vetrimeri. Inoltre tenendo conto che l'inquinamento da materie plastiche è una problematica attuale, in questo lavoro di tesi si è cercato di studiare il comportamento dei vetrimeri e compositi vetrimerici quando sottoposti ad un processo di riciclo mediante 3 cicli successivi di stampaggio a compressione. Così facendo è stato possibile anche valutare la variazione delle proprietà meccaniche di questi materiali passando dal primo al terzo ciclo.

2 MATERIALI E METODI

In questo capitolo vengono presentati i materiali che sono stati oggetto di questa tesi:

- Polimeri: PE-HEMA e PKHB-AcAc;
- Additivi di reticolazione: bis(trimetossisilano)decano, TMSPEDA e XIDIA;
- Nanoparticelle: sepiolite;
- Altri additivi: antiossidante e distaccante;

Successivamente viene illustrata la strumentazione adottata e i metodi progettati per ottenere le formulazioni vetrimeriche finali. Nella prima fase di questo lavoro sperimentale di questa tesi, sono state prodotte rispettivamente 15 formulazione con il PE-HEMA e 4 formulazioni con il PKHB-AcAc con contenuto di reticolante variabile. In seguito, tali formulazioni sono state caratterizzate con analisi reologiche, spettroscopiche (FTIR in trasmissione e in ATR), morfologiche (SEM, dall'acronimo inglese Scanning Electron Microscope, e FESEM, dall'acronimo inglese Field Emission Scanning Electron Microscope), termiche (DSC), termomeccaniche (DMTA) e meccaniche (dinamometro), al fine di comprendere quali di queste fossero le migliori per essere sottoposte alla tecnica di P&F.

2.1 MATERIALI

2.1.1 Polimeri

I primi materiali vetrimerici prodotti in questa tesi contengono una matrice a base di PE-HEMA al 3% molare di HEMA, la cui struttura chimica è riportata in Figura 22.



Figura 22 Struttura chimica del PE-HEMA

L'Università degli Studi di Parma ha prodotto il PE funzionalizzato con HEMA al 3% molare mediante copolimerizzazione radicalica ad alta pressione di etilene e 2-idrossietilmetacrilato, all'interno di un'autoclave e in presenza di perossido come iniziatore [24].

In seguito sono state prodotte le formulazioni vetrimeriche aventi come matrice una resina fenossidica, PKHB, prodotta dalla Gabriel Phenoxies, Inc., funzionalizzata con acetilacetonato, PKHB-AcAc, la cui struttura chimica è riportata in Figura 23.



Figura 23 Struttura chimica di PKHB-AcAc

2.1.2 Additivi di reticolazione

Al fine di realizzare i materiali vetrimerici per questa tesi, sono stati impiegati tre reticolanti: il bis(trimetossisilano)decano, il TMSPEDA e lo XIDIA.

Il primo appartiene alla famiglia degli organometossisilano ed è stato prodotto dalla Gelest, Inc., la cui formula chimica è riportata in Figura 24.



Figura 24 Struttura chimica del Bis(trimetossisilano)decano

Questo reticolante è stato impiegato per la preparazione dei vetrimeri a base PE-HEMA oggetto di questa tesi ed è disponibile in commercio, allo stato liquido.

Un altro agente reticolante impiegato nei vetrimeri a base PE-HEMA è il TMSPEDA, anche questo appartenente alla famiglia degli organometossisilano ed è stato prodotto dall'abcr Gute Chemie, la cui struttura chimica è riportata in Figura 25.



Figura 25 Struttura chimica del TMSPEDA

Così come per il bis(trimetossisilano)decano, il TMSPEDA è disponibile in commercio, allo stato liquido.

Infine è stato utilizzato lo XIDIA come reticolante per la resina fenossidica PKHB-AcAc. Lo XIDIA impiegato in questa tesi è stato prodotto dalla Sigma Aldrich, la cui struttura chimica è riportata in Figura 26.



Figura 26 Struttura chimica dello XIDIA

2.1.3 Nanoparticelle

Al fine di realizzare i compositi vetrimerici a matrice PE-HEMA è stata impiegata la sepiolite come nanocarica. La sepiolite in oggetto è un silicato di magnesio idrato ed è stata fornita da

TOLSA sotto forma di polvere. La sepiolite è un fillosilicato in cui un foglio ottaedrico è inserito tra due fogli tetraedrici. Questo materiale presenta una morfologia fibrosa e micropori che si estendono parallelamente alla lunghezza della fibra [57]. La Figura 27 mostra la struttura della sepiolite.



Figura 27 Struttura della sepiolite

La sepiolite mostra una buona interazione con i gruppi polari della catena polimerica in quanto ha un elevata densità di gruppi silanoli. Inoltre questa carica possiede un'elevata area superficiale e porosità pertanto è in grado di assorbire acqua [58] e per questo motivo è stato necessario essiccarla a 100 °C per una la notte in stufa a vuoto prima di essere mescolata meccanicamente alle formulazioni di vetrimeri e aggiunta in estrusore. Grazie alla sua elevata area superficiale, la sepiolite può essere impiegata nei nanocompositi in matrici polimeriche incrementandone alcune proprietà come stabilità dimensionale, resistenza termica e meccanica e le proprietà di barriera. In questa tesi si è scelto di utilizzare una sepiolite non funzionalizzata perché sulla base di precedenti studi presso il gruppo di ricerca è stato osservato che anche una sepiolite non funzionalizzata garantisce una buona dispersione. Inoltre grazie alla presenza dei due reticolanti, si hanno interazioni dirette tra i silanoli della sepiolite e i silani del PE-HEMA.

2.1.4 Altri additivi

L'Irganox 1010 è uno stabilizzante antiossidante fenolico primario che protegge i materiali organici dalla degradazione termo-ossidativa. Generalmente questo antiossidante viene impiegato nelle poliolefine, come polietilene, polipropilene e nei copolimeri olefinici come copolimeri di etilene vinil acetato. È generalmente indicato per processare polimeri come poliacetali, poliammidi, poliuretani e poliesteri. L'Irganox 1010 mostra un'elevata compatibilità, bassa volatilità, inodore e può essere impiegato in combinazione con altri additivi. Per queste sue ottime proprietà, questo antiossidante è stato impiegato anche nella preparazione dei vetrimeri polimerici poliolefinici a base di PE-HEMA. La sua struttura chimica è riportata in Figura 28. L'Irganox 1010 utilizzato in questa tesi è un prodotto commerciale della Ciba sotto forma di polvere.



Figura 28 Struttura chimica Irganox 1010

Per la realizzazione di una formulazione vetrimerica di PKHB-AcAc e XIDIA è stato necessario impiegare un distaccante, in questo caso il Lusin® Alro LL 261 prodotto dalla Chem Trend a base di politetrafluoroetilene senza silicone. Questo distaccante viene ampiamente utilizzato negli stampi e negli estrusori per la lavorazione dei polimeri termoplastici e può essere impiegato fino a una temperatura di 260 °C. Questo distaccante mostra il vantaggio di non provocare alcun trasferimento oleoso sul materiale finito.

2.2 STRUMENTAZIONE E METODI

2.2.1 Preparazione campioni

Il mini-estrusore impiegato per la preparazione delle formulazioni vetrimeriche di questa tesi è l'Xplore MC 15, Figura 29, che è un estrusore bivite con una camera di circa 15 cm³. Le due viti sono co-rotanti, hanno un profilo fisso e sono alloggiate all'interno di una camera chiusa con un canale di ricircolo. La temperatura massima di esercizio è di 400 °C.



Figura 29 Mini-estrusore Xplore MC 15

Tale strumento è stato scelto per la preparazione dei vetrimeri grazie alle ridotte dimensioni della camera poiché il quantitativo di estruso è sufficiente per poter fare le successive caratterizzazioni, quindi allo stato attuale non è stato necessario produrne grandi quantità. Questo ha comportato una riduzione degli sprechi. Inoltre prima di passare ad una produzione su larga scala è opportuno valutare il comportamento del materiale all'interno di un apparato di prova di ridotte dimensioni come il mini-estrusore. Il processo di lavorazione della

formulazione è stato impostato tramite il software DSM Explore associato allo strumento che consente di impostare un metodo costituito da quattro fasi:

- *Pre-heating*: è la fase di preriscaldamento che consente di raggiungere la temperatura desiderata;
- *Filling*: ovvero la fase di riempimento della camera con la formulazione mediante l'ausilio di una tramoggia. Essendo un estrusore di ridotte dimensioni, questo si ripercuote anche nelle dimensioni della tramoggia che quindi permette il caricamento di materiale soltanto di ridotte dimensioni, come pellet. In questa fase è possibile impostare una velocità delle viti che può differire da quella impostata nel processing;
- *Processing*: questa è la fase di lavorazione del materiale caricato. In questa fase è possibile variare la temperatura impostata nella fase di preriscaldamento, se necessario;
- *End*: questa è la fase di estrusione del materiale che avviene tramite un foro, posto alla base del mini-estrusore, sotto forma di filo.

All'interno di ogni fase è possibile impostare i parametri di processo, i cui principali sono:

- *Temperatura*: è possibile impostare la temperatura di ogni segmento del mini-estrusore (Figura 30) però generalmente, essendo quest'ultimo di piccole dimensioni, si imposta un unico valore;
- Velocità di rotazione delle viti: ovvero giri al minuto che le viti compiono;
- *Tempo di processo*: nonché il tempo che intercorre tra la fine della fase di riempimento e l'estrusione del materiale.



Figura 30 Schermo dal quale è possibile avviare il riscaldamento e impostare la temperatura di ogni sezione, impostare il controllo del computer e avviare il motore delle viti

Inizialmente come condizioni di processo sono state utilizzate quelle adottate nello studio precedente del PE-HEMA funzionalizzato con TMSPEDA [2] che sono riportate nella Tabella 3. In particolare queste si sono applicate soltanto a tre formulazioni.

Tabella 3 Parametri di processo iniziali impostati nel mini-estrusore dei vetrimeri PE-HEMA

Parametri	Valori
Temperatura di filling [°C]	150
Temperatura di processing [°C]	180
Velocità viti durante filling [rpm]	50
Velocità viti durante processing [rpm]	100
Tempo di processo [min]	10

Con la prima formulazione contenente il reticolante non si è raggiunta la stabilità in termini di forza in funzione del tempo poiché la forza continuava a cresce e ciò potrebbe essere imputabile al fatto che la reticolazione non era terminata. Pertanto si è pensato di variare soltanto il tempo di processo, da 10 minuti a 15 minuti e questo metodo è stato mantenuto per tutte le restanti formulazioni dei vetrimeri a base di PE-HEMA oggetto di questa tesi.

Invece per la resina fenossidica è stato realizzato un programma apposito i cui parametri impostati sono riassunti nella Tabella 4.

Parametri	Valori
Temperatura di filling e di processing [°C]	240
Velocità viti durante filling [rpm]	50
Velocità viti durante processing [rpm]	100
Tempo di processo [min]	10

Tabella 4 Parametri di processo impostati nel mini-estrusore dei vetrimeri PKHB-AcAc

2.2.2 Caratterizzazione spettroscopica

Lo spettrofotometro utilizzato per i vetrimeri a base di PE-HEMA e PKHB-AcAc prodotti presso la sede di Alessandria del Politecnico di Torino è lo FTIR Spectrometer Frontier della PerkinElmer. La spettroscopia infrarossa, IR, è una tecnica spettroscopica di assorbimento impiegata nella caratterizzazione dei materiali a matrice organica e per lo studio dei legami chimici. In sostanza, quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola consente la transizione di quest'ultima dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. Da questa analisi spettroscopica si ottiene uno spettro infrarosso in cui in ascissa sono riportate le frequenze espresse in numero d'onda, quindi numero di periodi per centimetro, mentre in ordinata la percentuale di trasmittanza, o assorbanza. Quando un materiale non è completamente trasparente alla radiazione infrarossa si verificheranno degli assorbimenti e lo spettro ottenuto sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione.

In questa tesi sono state impiegate due tecniche a seconda del campione da analizzare: spettroscopia IR a trasformata di Fourier, FTIR, (Figura 31a) e la tecnica ATR, riflettanza totale attenuata (Figura 31b). La FTIR sfrutta un interferometro che permette la scansione di tutte le frequenze presenti nella radiazione IR generata dalla sorgente. La tecnica ATR invece sfrutta la riflessione del raggio che attraversa il campione. In questa tecnica il campione viene posto in stretto contatto con un elemento ottico denominato elemento di riflessione interna, in questo caso un cristallo di diamante ad elevato indice di rifrazione. Pertanto il raggio IR emesso dalla fonte passa dapprima attraverso il cristallo e quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico avviene il fenomeno della riflessione totale per cui il raggio riflesso arriva successivamente alla superficie del campione da analizzare e può penetrarvi generando un'onda evanescente che a seguito dell'assorbimento di radiazione da parte del campione diverrà un raggio attenuato che consentirà di registrare lo spettro ATR.



Figura 31 Configurazione FTIR (a) e FT-ATR (b)

Tutti i campioni estrusi a base di PE-HEMA sono stati sottoposti alla tecnica FT-ATR per andare a investigare come variano i legami chimici a seguito della lavorazione all'interno del mini-estrusore e quindi per comprendere come i due reticolanti e la carica interagiscono con la catena principale. Però per comprendere le variazioni che il polimero subisce a seguito dell'introduzione del reticolante e della carica, è stato necessario analizzare anche gli spettri dei due reticolanti che essendo allo stato liquido hanno necessitato l'impiego della tecnica FTIR in trasmissione. In quest'ultimo caso è stato necessario preparare una pastiglia compressa di bromuro di potassio, KBr, sulla quale si è gocciolato il reticolante. Successivamente tale pastiglia è stata montata in posizione verticale nell'apparato di prova dello FTIR. L'analisi FT-ATR è stata condotta anche sui vetrimeri a matrice fenossidica. Per entrambi, vetrimeri a base di PE-HEMA e PKHB-AcAc, le condizioni di analisi sono riassunte nella Tabella 5.

Parametro	Valore
Inizio [cm ⁻¹]	4000
Fine [cm ⁻¹]	400
Numero di scansioni	16

Al fine di valutare un possibile degrado della matrice vetrimerica dei campioni sottoposti alla tecnica di P&F presso il Queen Mary College University of London è stato utilizzato lo spettrofotometro Bruker Tensor 27 in modalità ATR utilizzando i parametri riportati nella Tabella 5.

2.2.3 Preparazione campioni per le caratterizzazioni

Una volta estruso il materiale, è stato necessario conferirgli la forma idonea per essere caratterizzato e ciò è stato possibile tramite l'impiego della pressa a piani caldi, in questo caso la P200 T della Collin (Figura 32). Tale strumento è costituito da un piano fisso e uno mobile e consente di impostare temperatura, pressione e tempo di stampaggio.



Figura 32 Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione P200 T Collin

Il processo di stampaggio a compressione è schematizzabile in cinque passaggi:

- 1) Impostare la temperatura di stampa in entrambi i piani;
- 2) Scegliere lo stampo a seconda della necessità e successivo riempimento con il quantitativo di materiale idoneo. Interposizione dello stampo tra due lastre metalliche e introduzione di questo sistema sul piano mobile della pressa;
- Chiudere la pressa poco per volta in modo da favorire inizialmente un preriscaldamento dei pellet di materiale caricati nello stampo, quindi una fusione graduale. Il tempo di preriscaldamento viene stabilito a seconda della tipologia di materiale da stampare;
- 4) Impostare la pressione di stampa, effettuare, se necessario, degassaggi al fine di evitare l'intrappolamento di bolle nel pezzo stampato. Al termine dei degassaggi si procede con la pressione per il tempo necessario;
- 5) Raffreddamento ad acqua, estrazione dello stampo dalla pressa e rimozione del campione ottenuto.

A seconda della caratterizzazione sono stati utilizzati diversi stampi:

- *Caratterizzazione reologica*: stampo circolare, di diametro 25 mm e spessore 1 mm. Il quantitativo di materiale inserito di PE-HEMA oscilla tra 0.60 e 0.65 g mentre per i vetrimeri a base di PKHB-AcAc tra 0.70 e 0.80 g;
- Caratterizzazione meccanica:
 - *DMTA*: stampo quadrato, di lato 3 cm e spessore 1 mm. Il quantitativo di materiale utilizzato oscilla tra 0.9 e 1 g per i campioni a base di PE-HEMA e tra 1 e 1.05 g per i campioni a base di PKHB.
 - Dinamometro: per i campioni vetrimerici a base di PE-HEMA si è utilizzato uno stampo rettangolare di lati 10 cm e 6 cm e spessore 200 μm e quantitativo di materiale inserito variabile tra 1.8 e 2 g; per i campioni vetrimerici prodotti per P&F non si è utilizzato uno stampo, pertanto si sono ottenute forme circolari.

Per la preparazione dei campioni vetrimerici a base PE-HEMA e PKHB-AcAc le condizioni utilizzate per lo stampaggio a compressione sono differenti e riportate nella Tabella 6.

rubenu o condizioni di stampi dei venimenti i E rizioni e i terio				
Parametri	PE-HEMA	PKHB-AcAc	PKHB-AcAc e XIDIA	
Temperatura [°C]	130	180	200	
Pressione [bar]	50	100	3	
Tempo preriscaldamento [min]	3	3	5	
Tempo stampaggio [min]	1	3	100	
Degassaggi	5	10	10	
Temperatura raffreddamento [°C]	35/40	75/80	75/80	

Tabella 6 Condizioni di stampa dei vetrimeri PE-HEMA e PKHB-AcAc

Al fine di studiare il riciclo dei vetrimeri a base PE-HEMA prodotti, sono stati condotti in totale 3 cicli consecutivi di stampaggio a compressione e prove a trazione dei campioni. Per questo scopo sono state impiegate le sopracitate condizioni (Tabella 6).

I campioni da sottoporre alla tecnica di P&F sono stati ottenuti presso i laboratori della sede di Alessandra del Politecnico di Torino adottando le medesime condizioni riportate in Tabella 6, ad eccezione della pressione di stampa del vetrimero contente la più alta concentrazione di bis(trimetossisilano)decano che è stata aumentata a 100 bar poiché i primi film sono risultati discontinui. Inoltre è stato realizzato uno stampo quadrato di lato 10 cm e spessore 200 µm. Dopodiché i campioni sono stati sottoposti alla tecnica di P&F mediante la pressa a piani caldi P300E della Collin. In questo caso è stato necessario dapprima valutare la resistenza degradativa del materiale andando a effettuare un totale di 160 cicli di P&F sul materiale PE-HEMA e sui vetrimeri contenti rispettivamente bis(trimetossisilano)decano e TMSPEDA. Ciò è stato effettuato andando a prelevare porzioni di campione a 0, 20, 40, 80 e 160 cicli e sottoponendole ad analisi FTIR in ATR. Le condizioni di P&F dei campioni prodotti sono riassunte nella Tabella 7. Al fine di rendere confrontabili gli spettri ottenuti presso il Queen Mary College University of London e presso il Politecnico di Torino è stato necessario processare i campioni a 0, 20, 40, 80 e 160 cicli nelle medesime condizioni adottate presso il Politecnico di Torino e riportate in Tabella 6.

Parametri	PE-HEMA
Temperatura [°C]	130
Pressione [bar]	150
Tempo preriscaldamento [sec]	30
Tempo stampaggio [sec]	5
Temperatura raffreddamento [°C]	35/40

Tabella 7 Condizioni	di stampa dei materiali	vetrimerici a base	PE-HEMA

Una volta valutata l'assenza di degradazione nelle matrici vetrimeriche è stata effettuata la tecnica di P&F sulle formulazioni scelte:

- PE-HEMA con sepiolite: fino a 40 cicli; -
- PE-HEMA con bis(trimetossisilano)decano e sepiolite estruso: fino a 40 cicli;
- PE-HEMA con TMSPEDA e sepiolite estruso: fino a 40 cicli; _
- PE-HEMA estruso e sepiolite aggiunta in fase di stampaggio: fino a 105 cicli; _
- PE-HEMA con bis(trimetossisilano)decano estruso e sepiolite aggiunta in fase di stampaggio: fino a 105 cicli;
- PE-HEMA con TMSPEDA estruso e sepiolite aggiunta in fase di stampaggio: fino a 105 cicli.

Pertanto si è pensato di realizzare i campioni precedentemente menzionati con il medesimo quantitativo di carica, sia che essa sia stata aggiunta in estrusore che in fase di stampaggio per P&F, per valutare una possibile variazione della distribuzione e dispersione della carica passando dal processo in estrusore a quello di P&F e quindi un incremento delle proprietà meccaniche. In questo ultimo caso un film prodotto di forma quadrata è stato diviso in due parti, di cui una è stata posta in pressa ed è stata riscaldata, successivamente è stata introdotta la carica e infine la seconda metà è stato posizionata sopra la carica. Successivamente è stato fatto il processo di stampa ed è stato ottenuto il campione zero, ovvero il campione da cui partire per effettuare i successivi cicli di P&F. Questi ultimi sono stati condotti andando a piegare il materiale in quattro ad ogni ciclo di P&F. La tecnica di P&F è stata utilizzata anche per creare un campione di PE-HEMA con un quantitativo di carica difficilmente introducibile nel mini-estrusore, 50% in peso, e in questo caso il campione zero lo si è ottenuto dopo 20 cicli di P&F poiché la carica, essendo di un quantitativo elevato, è stata introdotta ogni 5 cicli.

2.2.4 Caratterizzazione reologica

Per la caratterizzazione reologica dei campioni prodotti tramite stampaggio a compressione, è stato utilizzato il reometro rotazionale a piatti piani e paralleli Ares della TA Instruments, Figura 33. I piatti sono racchiusi all'interno di una camera a pareti refrattarie e un flusso di aria compressa preriscaldata per mantenere costante la temperatura durante la prova, raggiunta mediante l'ausilio di resistenze, e un'atmosfera controllata. Il piatto inferiore è connesso ad un motore, che ne consente la rotazione e impone una deformazione al materiale in analisi, mentre quello superiore è collegato ad un trasduttore di forza che invece permette di misurare lo sforzo causato dalla deformazione del polimero. Le prove effettuate per questo lavoro di tesi sono due:

- Dynamic Strain Sweep Test, DSST: si esegue a temperatura e frequenza costanti (quest'ultima si sceglie pari al massimo valore consentito per porsi nelle condizioni più critiche, 100 rad/s). Tale test consente di misurare il modulo conservativo (o modulo elastico),G', e il modulo di perdita, G", in funzione della deformazione. G' rappresenta la quantità di energia immagazzinata nella componente elastica del provino mentre G" rappresenta la quantità di energia dissipata nel campione, quindi la parte viscosa. Da questa prova si ottengono le curve di G' e G" in relazione alla percentuale di deformazione applicata. Questo test è fondamentale per individuare la zona viscoelastica lineare del campione ovvero la zona in cui si ha andamento costante dei due moduli. Questa zona consente di individuare la massima deformazione sopportabile dal campione che verrà quindi impostata nella successiva prova di Dynamic Frequency Sweep Test.
- Dynamic Frequency Sweep Test, DFST: questa prova è condotta a deformazione e temperatura costanti e a frequenza variabile. Da questo test si ottengono le curve che mettono in relazione G', G" e la viscosità con la frequenza. Considerando che la frequenza è l'inverso del tempo, la curva che si ottiene mostra la risposta meccanica dipendente dal tempo, con tempi brevi, quindi alta frequenza, corrispondenti a un comportamento di tipo solido e tempi lunghi, quindi bassa frequenza, a un comportamento di tipo liquido.



Figura 33 Reometro Ares TA Instruments

Nella Tabella 8 sono riassunti i parametri impostati per la caratterizzazione reologica dei test DSST e DFST.

Prova	Parametri	PE-HEMA	РКНВ
DSST	Temperatura [°C]	150	180
	Frequenza [rad/s]	100	100
	Range deformazione [%]	0.1-100	0.1-100
	Gap [mm]	variabile	variabile
	Punti per decade	5	5
DFST	Temperatura [°C]	150 e 180	180, 200, 220, 240
	Deformazione massima [%]	variabile	variabile
	Range frequenza [rad/s]	100-0.1	100-0.1
	Gap [mm]	variabile	variabile
	Punti per decade	10	10

Tabella 8 Parametri di processo per l'analisi reologica dei campioni PE-HEMA e PKHB-AcAc

2.2.5 Caratterizzazione termomeccanica

Lo strumento impiegato per le prove dinamotermomeccaniche è il Q800 TA Instruments con la configurazione per la trazione come riportato in Figura 34. In questa modalità, il campione viene posto in tensione tra una clamp fissa e una mobile. Mediante questo test è possibile ricavare E' ed E" ovvero il modulo conservativo e il modulo di perdita del campione. Anche in questo caso, così come per la reologia, il primo è rappresentativo della componente elastica del materiale ed è correlato alla sua rigidità, mentre il secondo è rappresentativo della componente viscosa ed è correlato alla capacità del campione di dissipare energia meccanica. È possibile anche misurare la tangente della differenza di fase, tan δ , che fornisce informazioni sulla relazione tre le componenti elastiche e viscose del campione.



Figura 34 DMA Q800 TA Instruments con clamp per la trazione

Dal campione quadrato, di lato 3 cm e spessore 1 mm, ottenuto dallo stampaggio a compressione è stato ricavato un provino rettangolare di larghezza 6 mm e spessore 1 mm. I parametri di processo per i campioni a base PE-HEMA e PKHB sono riassunti nella Tabella 9.

Tabella 9 Parametri di processo per il test DMA dei campioni a base PE-HEMA e PKHB-ACAC				
Parametro	Valore PE-HEMA	Valore PKHB		
Mode	Multi-Frequency-Strain	Multi-Frequency-Strain		
Test	Temp ramp/ Freq Sweep	Temp ramp/ Freq Sweep		
Load	Strain	Strain		
Strain [%]	0.05	0.05		
Preload force [N]	0.01	0.01		
Ramp rate	3 °C/min fino a 110 °C	2 °C/min fino a 170 °C		
Frequency [Hz]	1	1		

2.2.6 Caratterizzazione meccanica

Il dinamometro 5966 Instron (Figura 35) è stato utilizzando per eseguire le prove di trazione sui campioni PE-HEMA prodotti con lo stampaggio a compressione presso la sede di Alessandria. I provini rettangolari di lati 6 e 1 cm e spessore 200 µm sono stati ricavati dal campione rettangolare stampato nella pressa a piani caldi di dimensioni iniziali di 10 e 6 cm e spessore 200 µm.



Figura 35 Dinamometro 5966 Instron

Questo strumento è costituito da una traversa mobile superiore e una traversa fissa inferiore. Il sistema di afferraggio dei provini è a chiusura pneumatica. Il provino deve essere posizionato perpendicolarmente rispetto alla traversa. Le curve derivanti da questa analisi meccanica mettono in evidenza la relazione tra sforzo e deformazione e i parametri che si ottengono utili ai fini della caratterizzazione meccanica dei provini a base di PE-HEMA sono: modulo elastico, deformazione a rottura e massimo sforzo in trazione. Per definire i parametri di processo ottimali è stato necessario fare delle prove preliminari. Inizialmente si è impostata la velocità di avanzamento della traversa mobile pari a 1 mm/min utile per ricavare nel modo più accurato possibile il modulo elastico, successivamente, superata la deformazione di 0.3% si è passati ad una velocità 5 mm/min. Questa seconda velocità impostata non era sufficiente in quanto richiedeva tempi molto lunghi prima che il provino arrivasse a rottura. Così si è passati dapprima a 10 mm/min ed infine a 20 mm/min. Una volta posizionato il campione nelle due clamp, prima di iniziare la prova, si è impostato uno step di precarico per far sì che il provino si distendesse nella maniera migliore possibile. Nella

Tabella 10 sono riassunti i parametri di processo impostati per ciascuna prova al dinamometro.

Parametro	Valore
Precarico [N]	0.4
Velocità 1, v ₁ [mm/min]	1
Velocità 2, v ₂ [mm/min]	20
Tratto utile [mm]	30
Pressione afferraggio [bar]	4

 Tabella 10 Parametri di processo per le prove di trazione al dinamometro

Al fine di valutare le proprietà meccaniche dei campioni prodotti per P&F è stato adottato il dinamometro 5967 Instron. Sono stati ricavati i provini di forma rettangolare di lati 5 e 0.5 cm e spessore 200 μ m.

Per rendere i risultati ottenuti mediante il dinamometro 5966 e 5967 Instron confrontabili si è mantenuta costante la velocità di deformazione. Pertanto per determinare le due velocità da impostare nel metodo di prova del dinamometro 5967, v1 e v2, è stato necessario rapportare la v1 stabilita nel dinamometro 5966 con il tratto utile di 30 mm e il valore ottenuto è stato moltiplicato per il nuovo tratto utile, 20 mm. Analoghe considerazioni sono state effettuate anche per determinate la nuova v2. I parametri di processo impostati al dinamometro 5967 Instron sono riassunti nella Tabella 11.

Tabella	11	Parametri	di	processo	per	le	prove c	li t	trazione	al	dinamometro	dei	campioni	ottenuti	per	P&F
		1		P1000000	P		P10.00						• amprom	0.00000000	P	

Parametro	Valore
Precarico [N]	0.2
Velocità 1, v ₁ [mm/min]	0.7
Velocità 2, v ₂ [mm/min]	13.33
Tratto utile [mm]	20
Pressione afferraggio [bar]	4

2.2.7 Caratterizzazione termica

Per investigare le proprietà termiche delle formulazioni prodotte è stata condotta l'analisi DSC per i campioni realizzati in questa tesi è stata condotta con lo strumento DSC Q20 della TA Instruments, Figura 36.



Figura 36 DSC Q20 della TA Instruments

Questa analisi consente di misurare la differenza di flusso di calore associato alle transizioni termiche tra il campione da analizzare e uno di riferimento quando entrambi sono sottoposti ad un programma controllato di temperatura. Così facendo si determina a quale temperatura avvengono le transizioni.

Per i vetrimeri a base di PE-HEMA è stata fatta un'analisi DSC con doppio ciclo da 0 a 180 °C con una velocità di 10°C/min. Grazie al primo ciclo di riscaldamento è possibile ottenere informazioni sul materiale in funzione di come è stato prodotto e questo ciclo è rappresentativo del campione. Dopo il primo ciclo si effettua il raffreddamento che consente di cancellare la storia termica del materiale ed infine il terzo ciclo che è rappresentativo del materiale.

Dal primo e secondo ciclo mediante il software TA Universal Analysis si sono ricavati i seguenti parametri: la temperatura di picco massima; il calore di fusione e la cristallinità. Il primo ciclo è utile per confrontare la cristallinità ottenuta con le proprietà meccaniche dei provini. Il secondo ciclo invece è utile per comprendere il ruolo della carica nella matrice.

Dal ciclo di raffreddamento invece si ricavano: la temperatura di inizio cristallizzazione e la temperatura di cristallizzazione al picco massimo. La cristallinità, χ , è un parametro espresso in percentuale che si calcola dalla Equazione 2.

Equazione 2

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{(1-x)\,\Delta H_m^0} \times 100$$

In cui ΔH_m [J/g] rappresenta l'entalpia di fusione, ΔH_m^0 [J/g] l'entalpia di fusione del polimero puro al 100% e x la frazione in peso di carica. Nel caso dei vetrimeri a base PE-HEMA e stato preso come valore di ΔH_m^0 quello dell'polietilene ad alta densità, HDPE dall'acronimo inglese High Density Polyethylene, pari a 288 J/g [59].

Nel caso invece dei campioni a base PKHB-AcAc è stata fatta l'analisi DSC con doppio ciclo da 30 a 200 °C/min con una velocità di 10°C/min ed è stata valutata la temperatura di transizione vetrosa.

2.2.8 Caratterizzazione morfologica

Il microscopio elettronico a scansione utilizzato per la caratterizzazione morfologica dei vetrimeri a base di PE-HEMA è il modello EVO 15 prodotto dalla Zeiss. In particolare tale microscopia SEM è stata fondamentale per valutare la distribuzione e dispersione della carica all'interno della matrice vetrimerica. Questa tipologia di microscopia accoppiata a una spettroscopia a raggi X a dispersione di energia, EDS dall'acronimo inglese Energy Dispersion Spectrometry, non solo consente di ottenere informazioni morfologiche sui campioni analizzati, ma anche composizionali. La microsonda EDS impiegata per questo elaborato di tesi è la microsonda EDS ULTIM MAX 40 della OXFORD.

Prima di effettuare l'analisi, è necessario preparare i campioni secondo i seguenti step:

- Immersione dei campioni in azoto liquido e successiva rottura fragile per evitare la formazione di deformazioni plastiche che distorcerebbero la reale morfologia dei campioni;
- Ancoraggio dei campioni ortogonalmente al biadesivo in carbonio del portacampione e impiego di scotch di alluminio per rendere migliore il fissaggio;
- Metallizzazione con oro della superficie per rendere il campione conduttivo evitando così la formazione di cariche elettrostatiche sulla superficie che altrimenti altererebbero l'analisi.

Il SEM è costituito da un cannone elettronico, all'interno di una camera in alto vuoto per evitare che il fascio venga deviato dalle molecole dell'aria, il quale per effetto termoionico emette un fascio di elettroni tra anodo e catodo, che successivamente viene focalizzato su una piccola area, dove è presente il campione da analizzare, mediante delle lenti elettromagnetiche. Il campione può essere ruotato e traslato per consentire una visuale e analisi. A seguito dell'interazione tra il fascio di elettroni primario e il campione possono verificarsi tre diverse tipologie di emissione ognuna delle quali può essere rilevata da detector specifici:

- *Elettroni backscattered o retrodiffusi*: risultanti da collisioni elastiche tra elettroni e atomi del campione. Dall'emissione di questi elettroni è possibile ottenere informazioni prevalentemente composizionali e l'immagine costituita da una scala di grigio è funzione della composizione del campione: alle zone più scure corrispondono elementi a peso atomico più basso mentre a quelle più chiare corrispondono elementi a peso atomico maggiore.

- *Elettroni secondari*: generati da interazioni anelastiche tra gli elettroni del fascio primario e gli atomi del campione. Si ottengono immagini tridimensionali, a differenza invece delle immagini ottenute da elettroni retrodiffusi caratterizzate da una bassa profondità, e l'informazione che in questo caso si ha è prevalentemente topologica.
- *Radiazioni elettromagnetiche*: generate a seguito di un urto anelastico tra il fascio primario di elettroni e gli elettroni del campione. I raggi X accoppiati alla sonda EDS consentono di mappare la distribuzione e stimare l'abbondanza degli elementi presenti nel campione.

Per i campioni vetrimerici a base di PE-HEMA gli ingrandimenti adottati sono stati rispettivamente: 1.00, 2.5, 5.00, 10.00 KX e 250 X.

Al fine di valutare più accuratamente la dispersione della carica, tre campioni sono stati analizzati con la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo ad ingrandimenti rispettivamente di: 25.00, 50.00 100.00 e 250.00 KX. Il FESEM in questione è il Supra 40 Field Emission Scanning Electron Microscopy della Zeiss. I campioni da analizzare al FESEM sono stati preparati seguendo le stesse modalità impiegate per il SEM ad eccezione della metallizzazione che in questo caso è stata condotta con cromo. Il FESEM, così come il SEM, fornisce molteplici informazioni dalla superficie del campione con la differenza che la risoluzione è più elevata e l'intervallo di energia è molto più ampio. La differenza principale tra FESEM e SEM risiede nel sistema di generazione degli elettroni: il primo utilizza una sorgente di emissione di campo in grado di applicare un alto campo elettrico ad un filamento che a sua volta induce l'estrazione e accelerazione dei suoi elettroni. Di conseguenza il FESEM è in grado di focalizzare maggiormente il fascio di elettroni rispetto al SEM, che invece impiega una sorgente termoionica, e quindi consente di ottenere una risoluzione più elevata. Tutto ciò porta all'ottenimento di un'immagine più reale e con meno distorsioni elettrostatiche in confronto al SEM.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

In questo capitolo vengono presentati e discussi i risultati sperimentali ottenuti dalle prove eseguite in laboratorio. Il presente capitolo è suddiviso in quattro parti:

- Vetrimeri a base di PE-HEMA con diverse percentuali di reticolante. Lo scopo di questa sezione è quello di realizzare un confronto tra la matrice, PE-HEMA, e la matrice additivata del reticolante in diverse percentuali di modo da capire quale formulazione è ottimale in termini di proprietà chimiche, morfologiche e meccaniche. Inoltre vengono presentati e discussi i risultati ottenuti dalle prove di trazione dei campioni riciclati al fine di comprendere come variano le proprietà meccaniche di: PE-HEMA, PE-HEMA con bis(trimetossisilano)decano e PE-HEMA con TMSPEDA;
- Vetrimeri a base di PKHB-AcAc con le diverse percentuali di catalizzatore impiegato e reticolante. L'obiettivo di questa sezione è quello di comprendere il comportamento di tale materiale quando processato in estrusore e di conoscerne le proprietà chimiche e meccaniche in confronto al medesimo materiale prodotto via solvente;
- 3) Vetrimeri compositi con matrice PE-HEMA e sepiolite. L'obiettivo di questa sezione è quello di conoscere non soltanto le proprietà chimiche, morfologiche e meccaniche dei campioni prodotti ma anche come queste variano rispetto alla matrice priva di sepiolite. In ultimo, anche per questi campioni vengono mostrati e discussi i risultati ottenuti dalle prove al dinamometro dopo i 3 cicli di stampaggio a compressione per comprendere come variano le proprietà meccaniche passando dal primo al terzo ciclo, facendo anche un confronto tra matrice e composito;
- 4) Compositi vetrimerici a base di PE-HEMA e sepiolite sottoposti alla tecnica di P&F. Pertanto in questa sezione verranno dapprima illustrati i risultati ottenuti dall'analisi spettroscopica per valutare la stabilità della matrice all'aumentare del numero di cicli, successivamente verranno mostrati e discussi i risultati ottenuti dalle prove meccaniche e dall'analisi morfologica. L'obiettivo di questa sezione è quello di comprendere la fattibilità di applicare una nuova tecnica, P&F, per la produzione dei compositi vetrimerici e di valutare come variano le proprietà meccaniche e di distribuzione e dispersione della carica nei compositi vetrimerici all'aumentare del numero di cicli.

3.1 VETRIMERI PE-HEMA

3.1.1 Preparazione campioni

Per poter estrudere i campioni a base di PE-HEMA è stato necessario inizialmente andare a definire la quantità di ogni reagente che poi è stata mescolata meccanicamente e caricata nel mini-estrusore. Il materiale fornito dall'Università degli Studi di Parma è il PE funzionalizzato con 3% molare di HEMA. Pertanto dapprima è stato calcolato il quantitativo di HEMA relativo, HEMA_{rel}, (Equazione 3).

Equazione 3

$$HEMA_{rel} = \frac{3}{100}$$

Successivamente è stato calcolato il peso molecolare effettivo di PE-HEMA, PMeff, (Equazione 4).

Equazione 4

$$PM_{eff} = PM_{PE} x (1 - HEMA_{rel}) + PM_{HEMA} x HEMA_{rel}$$

In cui PM_{PE} e PM_{HEMA} sono rispettivamente il peso molecolare del PE e dell'HEMA. Una volta calcolato il PM_{eff} , sono state calcolate le moli effettive, moli_{eff}, (Equazione 5).

Equazione 5

$$moli_{eff} = \left(\frac{M_{tot}}{PM_{eff}}\right)$$

In cui M_{tot} è la massa totale introdotta in camera di estrusione pari a 10g. Successivamente è stato possibile calcolare le moli reattive, *moli_{rea}*, (Equazione 6).

Equazione 6

$$moli_{rea} = HEMA_{rel} x moli_{eff}$$

In seguito è stato possibile calcolare le moli di reticolante, sia esso bis(trimetossisilano)decano o TMSPEDA per semplicità rispettivamente SIL e SILAM, (moli_{SIL/SILAM}), mediante l'Equazione 7.

Equazione 7

$$moli_{SIL/SILAM} = \frac{1}{6} x moli_{rea}$$

Una volta calcolate le moli di reticolante è stato possibile calcolare il quantitativo in grammi di reticolante da introdurre nella formulazione (Equazione 8).

Equazione 8

$$g_{SIL/SILAM} = PM_{SIL/SILAM} x moli_{SIL/SILAM}$$

In cui PM_{SIL/SILAM} rappresenta il peso molecolare o del bis(trimetossisilano)decano o del TMSPEDA. Infine è stato possibile calcolare quanti grammi effettivi di reticolante sono stati necessari per ogni formulazione facendo rispettivamente il 75%, 50%, 25%, 12.5% e 5% di $g_{SIL/SILAM}$.

Mini-estrusore

Sulla base dei calcoli mostrati nella sezione precedente, in Tabella 12 vengono riassunte le quantità di ogni reagente impiegate per ogni formulazione prodotta, considerando che la quantità di antiossidante utilizzata è rimasta invariata, 0.1% in peso, e che il quantitativo di PE-HEMA da 10 g è stato di volta in volta ridotto in funzione della quantità di reagenti introdotti.

Campione	PE-HEMA [g]	Irganox 1010 [g]	SIL [g]	SILAM [g]	Ar/N ₂ *	t processo [min]
PE-HEMA	10	0.01	-	-	Ar	10
SIL50%	9.68	0.01	0.307	-	Ar	10
SIL75%	9.53	0.01	0.461	-	N_2	15
SIL25%	9.84	0.01	0.154	-	N_2	15
SIL12.5%	9.91	0.01	0.077	-	N_2	15
SIL5%	9.96	0.01	0.031	-	N_2	15
SILAM12.5%	9.91	0.01	-	0.077	N_2	15
SILAM5%	9.96	0.01	-	0.031	N_2	15

Tabella 12 Quantità di reagenti utilizzati per le formulazioni di PE-HEMA e dei vetrimeri PE-HEMA

* Ar/N2 sono rispettivamente aria o azoto

I materiali estrusi sono dei filamenti con aspetto differente a seconda dei reagenti introdotti. In particolare tutti i campioni mostrano una superficie liscia a differenza del SIL25%, SIL75% e SILAM12.5% che invece sono corrugati a causa della viscosità che quando diventa molto alta, non permette stabilità del flusso all'ugello e di conseguenza comporta una sezione estrusa non costante. Inoltre alcuni campioni contenenti il SILAM assumono una colorazione giallina probabilmente per effetto delle ammine presenti al loro interno. La Figura 37 mostra i campioni prodotti in estrusione.



Come discusso nella sezione 2.2.1 del secondo capitolo, dall'elaborazione dei dati ottenuti al mini-estrusore si ottengono dei grafici di forza e giri al minuto, rpm, in funzione del tempo. Pertanto nella Figura 38 è presente il grafico riassuntivo dei campioni sopra menzionati.



Figura 38 Grafico riassuntivo forza e rpm in funzione del tempo di PE-HEMA e vetrimeri PE-HEMA

Le prime due formulazioni prodotte, PE-HEMA e SIL50%, sono state processate a 10 minuti, mantenendo le stesse condizioni utilizzate nel lavoro svolto da Zych e collaboratori [8]. Quello che si riscontra analizzando i grafici ottenuti è che mentre una volta raggiunta la temperatura di processo, 180°C, il PE-HEMA mostra un andamento della forza che diminuisce progressivamente nel tempo, il PE-HEMA additivato con SIL invece mostra un andamento simile solo fino ad un certo punto, dopodiché la forza ricomincia a salire poiché avvengono le reazioni di reticolazione che formando punti di reticolazione ostacolano il movimento delle viti. Considerando che in quest'ultimo caso non si raggiunge stabilità, si è pensato di spingere il processo a 15 minuti per tutte le restanti formulazioni. Dai risultati ottenuti in estrusore si evince che la temperatura di processo si raggiunge dopo circa 5 minuti dalla fine del caricamento per tutti i campioni, mentre la velocità di 100 rpm si raggiunge subito nel PE-HEMA e in tutti i campioni contenenti il SIL mentre per i campioni contenenti il SILAM la situazione è differente. In particolare per il SILAM5% gli rpm al termine del caricamento diminuiscono per poi aumentare all'aumentare della temperatura, arrivando a stabilità, 100 rpm, e mantenendosi costanti per tutta la durata della prova. Invece per il SILAM12.5% al termine del caricamento gli rpm diminuiscono raggiungendo una forza molto alta, quasi al limite imposto nello strumento, e si mantengono tali per tutta la durata della prova. Di fatto l'andamento della velocità in funzione del tempo è l'opposto dell'andamento della forza in funzione del tempo: laddove la forza aumenta, gli rpm diminuiscono. Nonostante il tempo di processo sia stato aumentato, da 10 a 15 minuti, per nessuna formulazione si è raggiunta la stabilità. Questo comportamento potrebbe essere dovuto al fatto che la reazione di reticolazione continua ad avvenire nel tempo. Passando dal SIL75% al SIL5% l'andamento è il medesimo ma nei campioni col più alto contenuto di reticolante si raggiunge il limite di forza imposto allo strumento, pertanto si è ritenuto opportuno scartare le formulazioni SIL75%, SIL50% e SIL25% per le successive caratterizzazioni e ci si è focalizzati soltanto sul SIL12.5% e SIL5%.

Sulla base di questo ragionamento per la realizzazione delle formulazioni contenti il SILAM si è pensato di realizzare soltanto vetrimeri SILAM12.5% e SILAM5%.

<u>Reologia</u>

Come discusso nella sezione 2.2.3 del secondo capitolo, prima di effettuare l'analisi reologica, è stato necessario realizzare i campioni della forma idonea mediante l'ausilio della pressa a piani caldi. Nella Figura 39 vengono mostrati alcuni dei campioni ottenuti dallo stampaggio a compressione.



SIL5% SILAM5% SILAM12.5% Figura 39 Campioni per la caratterizzazione reologia ottenuti mediante pressa a piani caldi

Tutti i campioni ottenuti mostrano una superficie liscia e priva di bolle: il primo effetto si è ottenuto interponendo uno strato di carta forno tra lo stampo e la piastra mentre il secondo grazie ai degassaggi effettuati a seguito del preriscaldamento. Passando dalle prove di DSST e DFST a 150 °C alle prove di DFST a 180°C si è registrato un aumento del gap tra i due piatti del reometro (Tabella 13) che potrebbe essere dovuto al fatto che il materiale stampato durante le prove reologiche subisce un ritorno elastico.

Matariali	Gap [mm]				
Wraterian	150 [°C]	180 [°C]			
PE-HEMA	1.0	1.1			
SIL5%	1.2	1.3			
SIL12.5%	1.6	1.7			
SIL25%	1.6	1.7			
SIL75%	1.8	1.9			
SILAM5%	1.0	1.1			
SILAM12.5%	1.0	1.1			

Tabella 13 Valori del gap passando dalle prove di DSST/DFST a 150°C alle prove di DFST a 180°C del PE-HEMA e delle formulazioni vetrimeriche

La prima prova reologica effettuata sui campioni riportati in Tabella 12 è stata la DSST, escludendo però la formulazione SIL50% poiché è stata processata a 10 minuti e quella PE-HEMA che è stata sottoposta solo alle successive prove di DFST.



Figura 40 Confronto DSST a 150°C tra i campioni contenenti SIL, sinistra, e i campioni contenenti sia il SIL che SILAM, a destra

L'analisi DSST è stata utile per definire la percentuale massima di deformazione da applicare nelle successive prove di DFST. In particolare quest'ultima informazione la si ricava osservando l'andamento di G' per tutti i campioni: si prende come valore massimo di deformazione il valore per cui G' passa da un andamento costante ad un andamento che diminuisce al variare della deformazione. Come è possibile visualizzare graficamente quindi per tutti i campioni si è considerato come valore massimo di deformazione il 10% ad eccezione del SIL75% per cui questo valore si è ridotto al 4%.

A seguito della prova di DSST è stata condotta quella di DFST a due differenti temperature, 150 e 180 °C, come riportato nella Figura 41.





Nel caso della DFST a 150°C, aggiungendo il SIL, G' aumenta progressivamente, se confrontato con il PE-HEMA, passando dal 5% al 25%, mentre il SIL75% mostra un valore iniziale di G' maggiore rispetto a quello finale e inferiore al SIL25%. Analoghe considerazioni si possono fare per G" ad accezione del SIL75% che invece mostra dei valori, iniziale e finale, decisamente più bassi e questo comportamento potrebbe essere dovuto alla disomogeneità del materiale, probabilmente con zone densamente reticolate e altre contenenti SIL non completamente reagito. Pertanto questo andamento suggerisce che è controproducente introdurre un quantitativo così alto di reticolante nella formulazione. Confrontando G' e G'' tra loro si nota come non si raggiunge mai il crossover, ovvero il valore per cui G' è uguale a G'', e G' si trova sempre sopra G'' sinonimo del fatto che il materiale ha un comportamento pseudosolido. In aggiunta, all'aumentare del contenuto di reticolante nel PE-HEMA, aumenta la percentuale di reticolazione, di conseguenza la viscosità iniziale sarà maggiore per i campioni contenenti le percentuali di reticolante maggiori. Tuttavia, per tutti i campioni si registra un ragionevole decremento della viscosità all'aumentare della frequenza. I valori di viscosità a basse frequenze dei campioni contenenti il reticolante sono di gran lunga superiori rispetto al PE-HEMA indice del fatto che effettivamente la reticolazione è avvenuta. Inoltre passando da 150 a 180 °C i campioni si espandono poiché aumenta il gap tra i due piatti del reometro di circa l'8%. Passando da 150 a 180°C la situazione sembra non cambiare pertanto valgono le stesse considerazioni fatte per le prove a 150 °C.

Nella Figura 42 invece vengono confrontate le prove di DFST a 150 e 180°C tra i campioni contenenti il SIL, il SILAM e il PE-HEMA. In questo caso ci si è focalizzati soltanto sulle formulazioni prescelte, quindi escludendo SIL75% e SIL25%.



Figura 42 Confronto DFST a 150 e 180°C dei campioni PE-HEMA, vetrimeri con SIL e SILAM

Risulta ancora più evidente come passando dal PE-HEMA al PE-HEMA additivato del SIL, dapprima al 5% e poi al 12.5%, i valori iniziali di G', G'' e la viscosità aumentano. Lo stesso non si può dire invece dei campioni contenenti il SILAM: infatti questi mostrano un andamento quasi perfettamente sovrapponibile al PE-HEMA. Considerando che in estrusore soprattutto il SILAM12.5% mostra una viscosità talmente elevata da impedire il raggiungimento dei 100 rpm di processing, ci si aspettava che la sua viscosità fosse di gran lunga superiore a quella del PE-HEMA. Per scongiurare dei problemi avvenuti durante la prova di reologia, sono state fatte altre due prove con i campioni SILAM5% e SILAM12.5%:

- Una di reologia nelle medesime condizioni precedenti;
- Un'estrusione con un tempo di processo di soli 2 minuti e successive prove reologiche nelle stesse condizioni precedenti.

In entrambi i casi si ottengono i medesimi risultati ottenuti precedentemente indice del fatto che nella prova effettuata inizialmente non ci sono stati problemi di riproducibilità. La differenza tra i risultati ottenuti dal mini-estrusore e quelli derivanti dalle prove reologiche potrebbe essere dovuta a diversi motivi. È anzitutto bene notare che la sollecitazione durante la miscelazione nel mini-estrusore, a deformazione continua è molto diversa dalla deformazione ciclica e di modesta ampiezza durante le prove reologiche, e pertanto la reazione di scambio con SILAM potrebbe essere sufficientemente veloce da non mostrare nelle prove reologiche il tipico comportamento da reticolato come invece fanno i campioni con SIL. Infine, sulla base dei dati al momento disponibili, non si può escludere che la reticolazione osservata durante la produzione in estrusore sia un fenomeno transitorio e quindi non più visibile dopo un certo tempo. Inoltre sia nella formulazione SILAM5% che SILAM12.5% si raggiunge il crossover, per cui G'' si trova sopra G' sinonimo del fatto che i due campioni mostrano comportamento pseudo-liquido. Le medesime considerazioni si possono estendere anche ai risultati ottenuti dalla prova di DFST condotta a 180°C.

3.1.2 Struttura chimica

Al fine di valutare la struttura chimica dei vetrimeri a base di PE-HEMA e come questa cambia a seguito dell'aggiunta dei due reticolanti, sono state condotte analisi FTIR sia in trasmissione che in ATR. Successivamente sono state valutate le proprietà termiche dei campioni mediante analisi DSC.

<u>FTIR</u>

Grazie all'ausilio del software Spectrum è stato possibile acquisire e analizzare gli spettri ottenuti dalle analisi FTIR sia in trasmissione che in riflettanza totale attenuata dei campioni menzionati nella sezione 3.1.1.

La Figura 43 mostra lo spettro FTIR del PE-HEMA estruso.



Nella Tabella 14 vengono riassunte le assegnazioni dei picchi caratteristici del PE-HEMA.

Banda [cm ⁻¹]	Assegnazione picchi [60, 61, 62]
3550-3230	Stiramento del legame O-H, allargato a causa di legami idrogeno tra le molecole
2916	Stiramento asimmetrico di CH ₂
2848	Stiramento simmetrico di CH ₂
1732	Vibrazione di stiramento di C=O dell'estere
1711	Vibrazione di stiramento C=O dell'acido carbossilico
1465	Scissoring del CH ₂
1152	Vibrazione di stiramento simmetrico C-O-C
730-719	Deformazione di rocking di CH ₂

Tabella 14 Assegnazione dei picchi del PE-HEMA estruso

Come è possibile riscontrare dall'indicizzazione dei picchi, la presenza dell'HEMA all'interno del PE è evidente grazie alla presenza dei picchi a 1732, 1711 e 1152 cm⁻¹. È stato però

fondamentale approfondire il picco a 1711 cm⁻¹ poiché poteva essere dovuto a due differenti motivi:

- Ossidazione del PE-HEMA una volta estruso: questa ipotesi era però poco probabile in quanto si è aggiunto l'antiossidante appositamente per evitare una degradazione del polimero;
- Presenza di acido carbossilico: dovuto al fatto che gli esteri possono idrolizzare formando diolo e acido carbossilico.

Per confermare l'una o l'altra ipotesi è stata effettuata l'analisi FTIR in ATR anche sul PE-HEMA non estruso ed è stata confrontata con il PE-HEMA (Figura 44).



Come è possibile notare dal confronto tra il PE-HEMA estruso e il PE-HEMA, in entrambi i casi è presente il picco a 1711 cm⁻¹. Questo significa che si ha acido carbossilico sin dall'inizio poiché si ha una parte del polimero idrolizzata.

Per confermare la presenza dei reticolanti all'interno della matrice è stato necessario ottenere lo spettro FTIR in trasmissione dei singoli reticolanti. La Figura 45 mostra lo spettro FTIR del bis(trimetossisilano)decano.



Figura 45 Spettro FTIR del bis(trimetossisilano)decano

La Tabella 15 mostra l'assegnazione dei principali picchi osservati dal precedente spettro.

Banda [cm ⁻¹]	Assegnazione picchi [60, 61, 62]
2927	Stiramento asimmetrico di CH ₂
2840	Stiramento simmetrico di CH ₂
1465	Scissoring del CH ₂
1410	Vibrazione di deformazione nel piano di CH ₂
1345	Vibrazione di deformazione nel piano di CH ₂
1277	Vibrazione simmetrica di bending di Si-C
1192	Vibrazione di rocking di CH3 del Si-O-CH3
1088	Stiramento asimmetrico di SiOC
811	OSiCH ₃

Tabella 15 Assegnazione dei picchi del bis(trimetossisilano)decano	
--	--

A titolo di esempio si riporta lo spettro FTIR del SIL75% (Figura 46) e la rispettiva indicizzazione dei picchi (Tabella 16).



Come è possibile notare dall'indicizzazione dei picchi del SIL75%, sono presenti sia segnali caratteristici del PE-HEMA sia del SIL. Per comprendere meglio come variano i legami chimici passando dal PE-HEMA, PE-HEMA, al PE-HEMA additivato del reticolante, SIL75%, basta osservare lo spettro in Figura 47 che riporta le curve FTIR del PE-HEMA e SIL75% e lo FTIR del SIL.



Figura 47 Confronto spettri del PE-HEMA, SIL75% e SIL. In basso è presente un ingrandimento della regione più significativa degli spettri

Come è possibile verificare osservando lo spettro in Figura 47, a seguito dell'aggiunta del reticolante, il vetrimero aggiunge dei segnali come a 1190 (seppur in minor quantità presente anche nel PE-HEMA), 1090 e 811 cm⁻¹ mentre non compaiono altri segnali di intensità significativa. Pertanto è possibile confermare la presenza del SIL nel vetrimero seppur sia difficile quantificare quanto reticolante sia reagito.

Successivamente è stato analizzato il SILAM mediante analisi FTIR e la Figura 48 mostra lo spettro ottenuto.



Figura 48 Spettro FTIR del SILAM

Tabella 17 Indicizzazione dei picchi caratteristici del SILAM				
Banda [cm-1]Assegnazione picchi [60, 61, 62]				
3550-3330	Stiramento di NH			
2941	Stiramento asimmetrico di CH ₂			
2889	Stiramento simmetrico di CH ₂			
1463	Deformazione di bending di CH ₂			
1192	Vibrazione di rocking di CH3 del Si-O-CH3			
1086	Stiramento asimmetrico di SiOC			
1015	Vibrazione di stiramento di C-N			
818	OSiCH ₃			

In Tabella 17 è riportata l'indicizzazione dei picchi caratteristici principali del SILAM.

Anche in questo caso è stato utile fare il confronto tra la matrice PE-HEMA, le formulazioni
contenti il SILAM e il SILAM da solo per visualizzare graficamente come cambia la chimica
della matrice a seguito dell'aggiunta di tale reticolante. A titolo di esempio in Figura 49 viene
riportato lo spettro FTIR del SILAM e gli spettri FTIR in ATR del SILAM75% e del PE-HEMA
(PE-HEMA).



Figura 49 Confronto tra PE-HEMA estruso, SILAM12.5% e SILAM. In basso è presente un ingrandimento della regione più significativa degli spettri

In questo caso, essendo la quantità di SILAM ridotta rispetto al caso del SIL75%, è più complicato individuare le differenze tra PE-HEMA e PE-HEMA additivato del reticolante. Resta comunque complicato quantificare la quantità di reticolante reagito.

<u>DSC</u>

Le analisi DSC per il PE-HEMA e i vetrimeri a base di PE-HEMA sono state condotte effettuando due cicli di riscaldamento da 0 a 180 °C a 10°C/min e un ciclo di raffreddamento. In Figura 50 è presente il grafico riassuntivo delle curve ottenute da tale analisi sia in fase di riscaldamento che raffreddamento.



Figura 50 Curve DSC del PE-HEMA e dei vetrimeri a base di PE-HEMA

Attraverso il software TA Universal Analysis sono stati individuati la temperatura di picco massima e il calore di fusione mentre mediante l'Equazione 2 la cristallinità. La Tabella 18 riassume i risultati ottenuti da tale analisi.

 Tabella 18 Temperatura di picco massima, calore di fusione e cristallinità del PE-HEMA e dei vitrimeri PE-HEMA

 HEMA

			1112/1017 1				
Campioni	Tmax [°C]		ΔH	[J/g]	χ [%]		
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 1	Ciclo 2	
PE-HEMA	109	109	79.4	87.6	27.6	30.4	
SIL5%	109	109	70.7	76.1	24.6	26.5	
SIL12.5%	108	107	74.0	107.1	26.0	28.2	
SILAM5%	110	109	75.8	109.2	26.4	29.3	
SILAM12.5%	111	110	77.2	109.5	27.1	29.9	

Sulla base dei risultati ottenuti, per quanto riguarda il ciclo 1 la temperatura di picco massimo diminuisce di un grado passando dal PE-HEMA al SIL12.5% mentre aumenta di un grado passando dal PE-HEMA al SILAM5% e di due gradi passando a SILAM12.5%. Queste variazioni di temperatura di fusione sono differenze che rientrano nell'incertezza sperimentale, tenuto conto delle possibili variazioni tra misure ripetute. Per quanto riguarda la cristallinità, anche in questo caso non si registra una variazione importante passando dal PE-HEMA al vetrimero con i due reticolanti in quanto seppur la reticolazione in mini-estrusore è significativa, il numero di punti di reticolazione è limitato e non sufficiente ad impedire la cristallizzazione dei segmenti di catena tra un punto di reticolazione e l'altro.

Per quanto riguarda invece il secondo ciclo effettuato dopo il ciclo di raffreddamento, si possono fare analoghe considerazioni sia per quanto riguarda la temperatura di fusione che la cristallinità. Inoltre i valori di entrambi questi due parametri passando dal primo al secondo ciclo non si discostano notevolmente. La Tabella 19 riporta i valori ottenuti dal ciclo di raffreddamento riguardo la temperatura di inizio cristallizzazione, T_c onset, e la temperatura del picco di cristallizzazione, T_c max, del PE-HEMA e dei vetrimeri a base di PE-HEMA.

Campioni	T _c onset [°C]	Te max [°C]
PE-HEMA	97	92
SIL5%	97	91
SIL12.5%	96	88
SILAM5%	97	91
SILAM12.5%	96	91

Tabella 19 Tc onset e Tc max del PE-HEMA e dei vitrimeri di PE-HEMA ricavati dal ciclo di raffreddamento

Dai risultati ottenuti si osserva che la temperatura di inizio cristallizzazione è uguale per tutti i campioni ad eccezione delle formulazioni SIL12.5% e SILAM12.5% che invece presentano una diminuzione del valore di un grado. Questo effetto è possibile osservarlo già nel grafico in Figura 50 del ciclo di raffreddamento: non si ha un picco netto bensì un allargamento finale. Poiché la parte finale del picco è più rappresentativa della crescita dei cristalli, in questo caso è allargata e potrebbe rappresentare un rallentamento della crescita dei cristalli a causa dei vincoli dovuti alle reticolazioni. Inoltre la forma della curva di fusione per i campioni a più alto contenuto di reticolante rispetto al polimero è differente poiché è più allargata nella parte inziale a bassa temperatura a causa della presenza di cristalli è direttamente legata alle difficoltà in cristallizzazione che risultano in cristalli più piccoli, in conseguenza della reticolazione. Pertanto più aumenta il quantitativo di reticolante, più si ottiene un allargamento del picco. Di conseguenza, all'aumentare della reticolazione la forma della curva di fusione è differente e diminuisce anche la temperatura del picco di cristallizzazione.

3.1.3 Proprietà meccaniche

<u>DMTA</u>

I provini di PE-HEMA e vetrimeri con i due reticolanti per le prove di DMTA sono stati ricavati dai campioni prodotti dalla pressa a piani caldi riportati in Figura 51.



SILAM12.5%SILAM5%LDPEFigura 51 Campioni di PE-HEMA e vetrimeri con i due reticolanti ottenuti mediante stampaggio a
compressione dai quali sono stati ricavati i provini per le prove di DMTA

Dalle prove di DMTA è stato possibile ottenere informazioni riguardo E', E'' e tan δ , i cui andamenti in funzione della temperatura sono riportati in Figura 52.



Figura 52 Andamento di E', E'' e tanδ in funzione della temperatura del PE-HEMA, LDPE (dall'acronimo inglese Low Density Polyethylene) e vetrimeri a base PE-HEMA

In Tabella 20 vengono illustrati i valori iniziali di E' ed E''del PE-HEMA e dei vetrimeri contenenti i due differenti reticolanti registrati alla temperatura di 30 °C. E' del SIL5% è superiore del 10% rispetto ad E' del PE-HEMA mentre E' del SIL12.5% è inferiore del 5%

rispetto al PE-HEMA. Passando dal SIL5% al SIL12.5% si registra quindi una diminuzione di E' pari al 14%. Invece si verifica una situazione opposta nel caso dei vetrimeri contenenti SILAM: all'aumentare del contenuto di reticolante, E' aumenta rispettivamente del 5% e del 18% rispetto al PE-HEMA. Tuttavia queste differenze riscontrate tra i valori di E' del PE-HEMA e dei vetrimeri possono essere attribuite a differenze nella variazione sperimentale pertanto non significative. Nonostante questo, l'andamento di E' è simile per tutti i campioni. In aggiunta, impostando come limite di E' strumentale 0.2 MPa, si osserva il plateau gommoso soltanto per il vetrimero SIL12.5% poiché avendo una numerosità bassa di funzionalità sul PE-HEMA si osserva l'effetto della reticolazione soltanto sui campioni contenti un più alto contenuto di reticolante. Inoltre questa maggiore reticolazione presente nel campione SIL12.5% rispetto agli altri campioni viene dimostrata anche dalle prove reologiche per cui la viscosità è la più alta nelle prove di DFST sia a 150 che a 180 °C.

Per quanto riguarda E" dei vetrimeri, anche qui i valori iniziali non si discostano significativamente rispetto al PE-HEMA: per i campioni contenenti il SIL rimane circa invariato passando dal PE-HEMA al SIL5% mentre diminuisce di circa il 13% all'aumentare del contenuto di SIL mentre per i vetrimeri con SILAM rimane circa invariato passando dal PE-HEMA al SILAM5% mentre aumenta del 10% passando al SILAM12.5%. Dopodiché l'andamento di E'' dei vetrimeri segue quello del PE-HEMA. Visualizzando ancora le curve di E'' in funzione della temperatura si nota la comparsa di una gobba intorno a 120 °C che si riflette nella presenza della seconda transizione di tanô. Analizzando l'andamento di tanô in funzione della temperatura compare un transizione a circa 60°C. Come discusso nella sezione 1.1.1, da studi precedenti di letteratura tale picco è stato assegnato alla rottura e riformazione dei legami a idrogeno tra i gruppi ossidrilici presenti sull'HEMA. Al fine di investigare maggiormente la natura di questo picco, è stata condotta l'analisi DMTA anche su un campione di LDPE. Anche in questo caso è presente il picco a circa 60°C dimostrando che quella transizione non è dovuta alla presenza di legami idrogeno nell'HEMA ma ad un rilassamento delle catene vicine alla fase cristallina come già proposto in letteratura da altri autori [63]. In Tabella 20 è riportata anche la temperatura di picco alla quale avviene la transizione precedentemente menzionata. Questo picco è intorno a 60 °C per tutti i campioni tuttavia, come si nota anche dal grafico presente in Figura 52, non si ha un picco netto bensì allargato e andando a fare nuovamente la DMTA sui campioni il valore di tale transizione varia seppur di pochi gradi. Inoltre osservano il grafico della tanò in funzione della temperatura si nota la presenza di un'ulteriore transizione attorno a 120 per il PE-HEMA e i campioni SIL5% e quelli contenenti il TMSPEDA mentre aumenta fino a 132 °C per il SIL12.5%. Questa transizione può essere attribuita alla temperatura alla quale iniziano a fondere i campioni come riscontrato anche dai risultati della temperatura di picco massima ottenuti dall'analisi DSC. Tuttavia all'aumentare del contenuto di reticolante aumentano i punti di reticolazione che ostacolano il movimento delle catene e ritardano la fusione.

			timen a base i E-meivia	
Campione	E' [MPa]	E" [MPa]	Primo picco in tanð	Secondo picco in tanð
			[°C]	[°C]
PE-HEMA	223	39	61	123
SIL5%	246	40	60	120
SIL12.5%	211	34	57	132
SILAM5%	234	40	63	121
SILAM12.5%	264	43	60	122
LDPE	209	32	64	-

Tabella 20 Valori iniziali di E' ed E'' registrati a 30°C e le temperature dei due picchi delle prove DMTA del PE-HEMA e vetrimeri a base PE-HEMA

In aggiunta, è stato monitorato l'allungamento dei campioni all'aumentare della temperatura come riportato in Figura 53. Ciò che si osserva è che all'aumentare della temperatura e al di sotto di 80 °C tutti i campioni si dilatano termicamente. Successivamente i campioni privi di reticolante continuano ad allungarsi all'aumentare della temperatura poiché avviene lo scorrimento delle catene polimeriche. Invece la presenza del reticolante all'interno del polimero comporta la formazione di vincoli allo scorrimento delle catene e sopra i 100 °C, iniziano a ritirare. Questo fenomeno è maggiormente visibile nel campione contenente il più alto contenuto di bis(trimetossisilano)decano, SIL12.5%. Il SIL5% invece ha un andamento simile al campione SIL12.5% sinonimo del fatto che è avvenuta la reticolazione. Il SILAM12.5% ha un andamento simile al tal quale e questo è coerente con l'andamento della viscosità nelle prove reologiche di DFST che era sovrapponibile a quello del PE-HEMA. Sulla base dei risultati mostrati, appare che il SILAM non sia in grado di dare una reticolazione stabile che potrebbe essere dovuta al fatto che non reagisce o che la reazione di scambio è sufficientemente veloce da non mostrare il tipico comportamento da materiale reticolato che invece si osserva con il SIL.



Figura 53 Grafico allungamento in funzione della temperatura del PE-HEMA e dei vetrimeri a base di PE-HEMA

<u>Dinamometro</u>

Al fine di valutare le proprietà meccaniche del PE-HEMA e dei vetrimeri a base PE-HEMA, sono state eseguite le prove meccaniche: per ogni materiale sono stati ricavati da 8 a 10 provini. Per ogni provino è stata ricavata una curva sforzo-deformazione, ma per semplicità nei diagrammi viene rappresentata la curva di un solo provino, scelto come più rappresentativo della media delle curve di modo che nel grafico riassuntivo delle curve sforzo-deformazione ci fosse una sola curva rappresentativa per ogni materiale (Figura 54a). Mediante le prove meccaniche in trazione il modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura sono stati calcolati come media su tutti i provini. Analizzando le curve sforzo-deformazione si ricava che i campioni PE-HEMA, SIL5%, SILAM5% e SILAM12.5% mostrano una frattura di tipo duttile poiché si registra dapprima una deformazione elastica, successivamente incrudimento per cui all'aumentare della deformazione a infine rottura. Questo comportamento di tipo duttile è possibile valutarlo anche visivamente andando ad osservare i provini rotti al termine della prova di trazione (Figura 55). Per quanto riguarda invece il campione SIL12.5% si osserva una frattura prevalentemente fragile poiché è presente un grado

di reticolazione maggiore rispetto al SIL5% che impedisce lo scorrimento delle catene polimeriche. Ciò che si nota ancora andando a visualizzare le curve sforzo-deformazione dei provini rappresentativi per ogni materiale è che il massimo sforzo in trazione del PE-HEMA è più basso rispetto ai campioni che contengono il SILAM mentre è di gran lunga superiore al campione contenente il quantitativo maggiore di SIL. Ciò è reso più evidente andando a visualizzare l'istogramma riassuntivo delle proprietà meccaniche medie di ogni materiale (Figura 54b). Passando dal PE-HEMA al SIL5% diminuisce il valor medio del modulo di Young, -23%, aumenta il valor medio del massimo sforzo in trazione, +8%, e diminuisce il valor medio della deformazione a rottura, -40%. Passando successivamente al campione SIL12.5% il valor medio del modulo di Young resta invariato mentre diminuiscono i valori medi del massimo sforzo in trazione, -21%, e in maniera più significativa quello della deformazione a rottura, -74%. Invece i campioni contenenti il SILAM mostrano delle proprietà simili al PE-HEMA poiché seppur a prima vista sembrerebbero superiori, in realtà bisogna considerare la deviazione standard quindi la banda di errore. Inoltre sia per in presenza di SIL che SILAM passando dal più basso contenuto di reticolante al più alto non si ha un incremento significativo delle proprietà meccaniche. Proprio per questo motivo, sono state scelte soltanto le formulazioni SIL5% e SILAM5% per essere sottoposte alla tecnica di P&F. Dalle curve sforzo-deformazione dei campioni sottoposti alle prove di trazione si nota come nel caso del PE-HEMA, una volta superato il carico di snervamento, si osserva un plateau della curva associato al fenomeno di strain hardening ovvero al fatto che le catene polimeriche, in assenza di punti di reticolazione, si orientano nella direzione di applicazione del carico. Passando invece dal campione contenente soltanto il PE-HEMA ai campioni contenenti i reticolanti l'andamento delle curve è differente poiché a causa dell'introduzione del reticolante si formano dei punti di reticolazione che ostacolano il moto delle catene. Infatti questo plateau diminuisce passando dal PE-HEMA al SILAM5% per poi scomparire nel SILAM12.5% a causa dell'aumento dei punti di reticolazione. Questo fenomeno di strain hardening invece non si osserva completamente nel caso dei campioni contenenti il SIL e in misura maggiore nel SIL12.5%.



Figura 54 a) Curve sforzo-deformazione di un provino per materiale di PE-HEMA e vetrimeri; b) istogramma riassuntivo dei valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei provini PE-HEMA e vetrimeri



Figura 55 Immagini dei campioni PE-HEMA e vetrimeri trazionati

La Tabella 21 mostra i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura del campione PE-HEMA e vetrimeri.

 Tabella 21 Valori medi e deviazione standard di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura del PE-HEMA e dei vetrimeri a base PE-HEMA

Materiali	Modulo di Young [MPa]	Massimo Sforzo in Trazione [MPa]	Deformazione a Rottura [%]
PE-HEMA	181 ± 23	13 ± 1	693 ± 54
SIL5%	134 ± 17	15 ± 1	413 ± 52
SIL12.5%	134 ± 14	11 ± 1	106 ± 27
SILAM5%	171 ± 25	14 ± 1	721 ± 73
SILAM12.5%	164 ± 25	15 ± 1	777 ± 51

La diminuzione del modulo di Young nei vetrimeri con SIL è correlabile con i risultati ottenuti dalle prove di DSC poiché, seppur non in maniera così evidente, passando dal PE-HEMA ai vetrimeri con il reticolante si registra una diminuzione di cristallinità che tende a sua volta a far diminuire il modulo di Young.

È possibile confrontare i risultati ottenuti dalle prove meccaniche del PE-HEMA e vetrimeri oggetto di questa tesi con i valori riportati in letteratura di un polietilene ottenuto mediante estrusione [64]. In questo ultimo caso si registra un modulo di Young del PE pari a 114 ± 56 MPa e una deformazione a rottura di 792 ±240 %. Pertanto confrontando i valori ottenuti per il PE-HEMA prodotto in questa tesi (Tabella 21) con i valori del PE riportato in letteratura si nota come il modulo di Young del PE-HEMA è superiore di circa il 37% mentre la deformazione a rottura, considerato l'elevato errore sperimentale nel PE, appare confrontabile con quella del PE-HEMA. In generale per tutti i campioni, PE-HEMA o vetrimeri, il valor medio del modulo di Young è superiore rispetto a quello del PE riportato in letteratura mentre la deformazione a rottura dipende strettamente dal tipo di silano utilizzato, con valori confrontabile al PE, usando SILAM e valori inferiori utilizzando SIL. Questo consente di affermare che l'impiego di una matrice vetrimerica potrebbe effettivamente portare a proprietà meccaniche superiori rispetto a quelle del PE di riferimento, già a temperatura ambiente e prevedibilmente ancora superiori a temperature maggiori per via della reticolazione.

<u>Riciclo</u>

Come discusso nella sezione 2.2.3 sono stati eseguiti tre cicli successivi di stampaggio a compressione sul PE-HEMA e sui vetrimeri a base di PE-HEMA al fine di valutare la variazione delle proprietà meccaniche passando dal primo al terzo ciclo. Pertanto sono state ricavate le cure sforzo-deformazione per ogni provino di tutti i materiali (Figura 56) dalle quali è possibile ricavare informazioni riguardo la variazione delle proprietà meccaniche:

- PE-HEMA: passando dal primo al terzo ciclo l'andamento delle curve è il medesimo, seppur diminuisce sia il valor medio del modulo di Young che del massimo sforzo in trazione rispettivamente del 14% e del 15% mentre il valor medio della deformazione a rottura passando dal I al II diminuisce del 21% mentre aumenta dal II al III ciclo del 14%. La diminuzione delle proprietà meccaniche potrebbe essere imputabile a una parziale degradazione del materiale.
- SIL5%: passando dal I al II ciclo aumenta il valor medio del modulo di Young del 19% ma diminuiscono i valori medi di massimo sforzo in trazione, -14%, e della deformazione a rottura del 74%. Passando al III ciclo si registra un decadimento delle proprietà meccaniche del 10% riguardo il valor medio del modulo di Young, del 25% riguardo il massimo forzo in trazione e del 64% riguardo quello della deformazione a rottura;
- SIL12.5%, SILAM5% e SILAM12.5%: valgono le medesime considerazioni effettuate per il campione SIL5%. Pertanto per il SIL12.5% dal I al II ciclo aumenta il valor medio del modulo di Young dell'8% e diminuiscono i valori medi del massimo sforzo in trazione e della deformazione a rottura rispettivamente del 36% e 84%. Passando dal II al III ciclo invece diminuisce il valor medio del modulo di Young del 29% e il valor medio della deformazione a rottura del 41%. Invece nel caso del SILAM5% si registra un aumento del valor medio del modulo di Young passando dal I al II ciclo pari al 12% e una diminuzione sia del valor medio del massimo sforzo in trazione, -7%, che del valor medio della deformazione a rottura, -17%. Successivamente dal II al III ciclo si registra una diminuzione di tutte e tre le proprietà, rispettivamente di 8, 15 e 16%. Infine il campione SILAM12.5% mostra un aumento del valor medio del modulo di Young pari al 12% e una diminuzione del valor medio dal I al II ciclo. Invece si registra una diminuzione di entrambe le proprietà passando dal I al II ciclo, rispettivamente del 15, 21 e 21%.

L'aumento della rigidezza passando dal I al II ciclo dei vetrimeri contenenti i due reticolanti potrebbe essere dovuto al fatto che la reticolazione continui ad avvenire a conferma anche dei risultati ottenuti sia al mini-estrusore che al reometro. Al terzo ciclo invece il modulo diminuisce probabilmente per via di qualche fenomeno degradativo che interessa il PE-HEMA poiché il suo modulo diminuisce progressivamente passando dal I al III ciclo.

Le evidenze sperimentali sopra discusse, sono maggiormente visibili andando a visualizzare gli istogrammi che riportano i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura (Figura 57). Inoltre analizzando questi istogrammi si nota come il massimo sforzo in trazione e la deformazione a rottura diminuiscono significativamente passando dal I al III ciclo nei vetrimeri contenenti il SIL mentre in misura minore nei vetrimeri con SILAM. In aggiunta, i campioni SIL5% e SIL12.5% al terzo ciclo variano la propria modalità di frattura rispetto al primo: nel primo ciclo subiscono una rottura di tipo duttile mentre nel terzo ciclo di tipo fragile.



Figura 56 Curve sforzo-deformazione di ogni provino di a) PE-HEMA, b) SIL5%, c) SIL12.5%, d) SILAM5%, e) SILAM12.5%



Figura 57 Istogrammi dei valori medi e di deviazione standard di a) modulo di Young, b) massimo sforzo in trazione e c) deformazione a rottura di PE-HEMA, SIL5%, SIL12.5%, SIL12.5%, SILAM5% e SILAM12.5%

In conclusione, seppur si registra una variazione delle proprietà meccaniche per tutti i campioni passando dal I al III ciclo, bisogna considerare che questa non è particolarmente marcata per il modulo di Young mentre lo è per massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura nel caso dei campioni SIL5%, SIL12.5% e SILAM12.5%.

3.2 VETRIMERI PKHB-AcAc

3.2.1 Preparazione campioni

Prima di estrudere i campioni a base di PKHB-AcAc è stato necessario definire il quantitativo di reagenti che successivamente è stato mescolato meccanicamente e introdotto in miniestrusore. Il materiale fornito dall'Università degli Studi di Parma è il PKHB funzionalizzato con 3 e 5% molare di acetilacetonato. Inizialmente è stato calcolato il quantitativo di AcAc relativo, AcAc_{rel} (Equazione 9).

Equazione 9

$$AcAc_{rel} = \frac{\% AcAc}{100}$$

In cui %AcAc rappresenta la percentuale molare di AcAc (3 o 5%). In seguito è stato calcolato il peso molecolare effettivo di PKHB-AcAc, PM_{eff} (Equazione 10).

Equazione 10

$$PM_{eff} = PM_{PKHB} x (1 - AcAc_{rel}) + PM_{AcAc} x AcAc_{rel}$$

In cui PM_{PKHB} e PM_{AcAc} sono rispettivamente il peso molecolare del PKHB e di AcAc. Successivamente sono state calcolate le moli effettive (Equazione 5) e le moli reattive, moli_{rea}, (Equazione 11).

Equazione 11

Così facendo è stato possibile in seguito calcolare le moli di XIDIA (Equazione 12).

Equazione 12

$$moli_{XIDIA} = \frac{60}{100} \ x \ moli_{rea}$$

In questo caso il valore $\frac{60}{100}$ rappresenta il 60% delle moli di AcAc effettive poiché in condizioni stechiometriche, essendo l'AcAc monofunzionale e lo XIDIA bifunzionale basterebbe il 50% di XIDIA per far avvenire la reazione di reticolazione ma come dimostrato da studi precedenti è necessario un eccesso di ammine per garantire un rapido processo di riorganizzazione della topologia tramite la reazione di transaminazione [30]. Una volta calcolate le moli di reticolante è stato possibile determinare il quantitativo in grammi di reticolante da introdurre in ogni formulazione (Equazione 13).

Equazione 13

$$g_{XIDIA} = PM_{XIDIA} x moli_{XIDIA}$$

In cui PM_{XIDIA} è il peso molecolare dello XIDIA. Il contenuto di XIDIA da introdurre è risultato dell'ordine di centinaia di microlitri ed è stato prelevato mediante l'ausilio di una micro-pipetta, pertanto più che il quantitativo in grammi, è più utile conoscere il quantitativo in microlitri.

$$V_{XIDIA} = \frac{g_{XIDIA}}{d_{XIDIA}}$$

In cui V_{XIDIA} e d_{XIDIA} rappresentano rispettivamente il volume e la densità di XIDIA.

Mini-estrusore

Sulla base dei calcoli mostrati nella sezione precedente, in Tabella 22 è riassunto il quantitativo dei reagenti impiegati per ogni formulazione prodotta. In questo caso, a differenza dei campioni a base di PE-HEMA, essendo il quantitativo di XIDIA dell'ordine dei microlitri non è stato necessario ridurre il quantitativo di PKHB-AcAc in funzione dello XIDIA introdotto. In aggiunta è stato realizzato un altro vetrimero di PKHB_5%AcAc_X ma in presenza di un distaccante, PKHB_5%AcAc_X_D, in camera di estrusione poiché la pulizia dell'apparato di prova per i vetrimeri precedenti a base di PKHB-AcAc e XIDIA è risultata estremamente complessa in termini di adesione e durezza del materiale poiché una volta terminato il processo di estrusione, il materiale aderisce alle pareti dello strumento e si indurisce. Tutte le prove in mini-estrusore sono state condotte in azoto e il PKHB è stato prima essiccato in stufa a 100 °C per una notte.

Tabella	22	Ouantitativo	di	reagenti	impi	iegato	per	la	produzione	del	I PKHB	e	vetrimeri	a bas	e Pŀ	KHB-/	AcAc
I ab chia		Zummun	•••	reagenti	mp	i o guito	Per	100	produzione			•	· ett i i i i i i i i i i i i i i i i i i	a cab	• • •	III I	101 10

Campiono	PKHB	PKHB-AcAc	XIDIA	t processo		
Campione	[g]	[g]	[µL]	[min]		
РКНВ	10	-	-	10		
PKHB_3%AcAc_X	-	10	137	10		
PKHB_5%AcAc_X	-	10	83	10		
PKHB_5%AcAc_X_D	-	10	83	10		

Il PKHB estruso è trasparente e mostra una superficie liscia. Il PKHB_3%AcAc_X mostra una colorazione giallina a causa della presenza di ammine contenute nello XIDIA e mostra una superficie liscia. I campioni con 5% di AcAc mostrano invece una colorazione più evidente rispetto al campione con 3% di AcAc per via del contenuto superiore di reticolante e mostrano un aspetto corrugato dovuto alla viscosità che quando diventa molto alta, non permette stabilità del flusso all'ugello e di conseguenza causa una sezione estrusa non costante.



Dall'elaborazione dei dati ottenuti al mini-estrusore dei campioni sopra menzionati sono stati ricavati i grafici di forza e rpm in funzione del tempo (Figura 58). Per stabilire il metodo di processing ottimale, inizialmente è stata effettuata una prova dalla durata di 5 minuti per il PKHB. Ma estendendo questo tempo di processo al campione con il funzionalizzante e reticolante, ci si è accorti che 5 minuti non erano sufficienti poiché non si raggiungeva la stabilità, pertanto la durata della prova è stata prolungata a 10 minuti. Dall'analisi dei grafici si nota come il PKHB e PKHB 3%AcAc X mostrino dei valori di forza in funzione del tempo di gran lunga inferiori rispetto ai campioni con un più alto contenuto di reticolante. Per questo motivo, sulla destra del grafico è presente un ingrandimento dell'andamento di forza in funzione del tempo rispettivamente di PKHB e PKHB 3%AcAc X. Il PKHB mostra inizialmente una diminuzione della forza all'aumentare del tempo, un successivo aumento e infine una diminuzione. Per quanto riguarda invece il PKHB 3%AcAc X una volta completato il caricamento e raggiunti i 100 rpm la forza aumenta progressivamente all'aumentare del tempo e questo è dovuto alla reazione di reticolazione che avviene in camera di estrusione. Questo andamento è visibile anche per gli altri due campioni contenenti il 5% di AcAc. In questo ultimo caso però considerato che il quantitativo di reticolante è superiore, si raggiungono forze elevate, dell'ordine di 6000N per il campione privo di distaccante e 3000N per il campione con il distaccante, e in particolare nel primo caso si raggiunge il limite di forza imposto allo strumento per cui, come è possibile vedere anche nel grafico degli rpm in funzione del tempo, la velocità delle viti diminuisce drasticamente. L'andamento del campione con il distaccante in camera è analogo a quello del campione privo di distaccante, tuttavia nel primo caso non si raggiunge il limite di forza imposto allo strumento per cui aumenta la processabilità di questo vetrimero a differenza invece del secondo campione. In nessuno dei casi si raggiunge la stabilità, sinonimo del fatto che la reticolazione continua ad avvenire.



Figura 58 Grafico forza ed rpm in funzione del tempo di PKHB e vetrimeri PKHB-AcAc

<u>Reologia</u>

Prima di effettuare l'analisi reologica dei campioni di PKHB e PKHB-AcAc è stato necessario realizzare i campioni con l'ausilio della pressa a piani caldi come discusso nella sezione 2.2.3. La Figura 58 mostra i campioni prodotti per stampaggio a compressione di PKHB, PKHB_3%AcAc_X, PKHB_5%AcAc_X. I campioni mostrano una superficie liscia e priva di bolle ma il campione con il più alto contenuto di funzionalizzante mostra una superficie disomogenea a causa probabilmente del fatto che i granuli di materiale non si congiungono perfettamente durante lo stampaggio a compressione.



 PKHB
 PKHB_3%AcAc_X
 PKHB_5%AcAc_X

 Figura 59 Campioni di PKHB, PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X per la caratterizzazione reologica ottenuti mediante pressa a piani caldi

Inizialmente è stata condotta la prova di DSST sui campioni PKHB, PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X a 180 °C (Figura 60). Tramite questa prova è stato possibile definire la percentuale massima di deformazione da applicare nelle successive prove di DFST: 8% per il PKHB e 1% per i campioni PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X.



Figura 60 Andamento di G', G'' e tanδ in funzione della frequenza ottenuti mediante la prova di DSST a 180°C dei campioni PKHB e vetrimeri PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X

Successivamente sono state condotte le prove di DFST rispettivamente a 180, 200, 220 e 240 °C (Figura 61) sui campioni precedentemente menzionati e anche sul campione PKHB 5%AcAc X Parma (analogo del PKHB 5%AcAc X estruso) prodotto dall'Università degli Studi di Parma via solvente e successivamente sottoposto a stampaggio a compressione presso i laboratori di Alessandria per la caratterizzazione reologica. Il PKHB mostra un valore iniziale di G' inferiore rispetto agli altri campioni che successivamente aumenta all'aumentare della frequenza. All'aumentare del contenuto di funzionalizzante aumenta il valore iniziale di G' se confrontato con il PKHB. Analoghe considerazioni si possono fare per G''. La viscosità iniziale del PKHB è estremamente bassa e questa informazione la si ricava anche dall'andamento della forza in funzione del tempo ottenuto dalla prova al mini-estrusore in quanto la forza, nonostante la temperatura di 180 °C, si è mantenuta bassa per tutta la durata della prova. Invece all'aumentare del contenuto di reticolante aumenta anche il valore iniziale della viscosità così come ottenuto anche al mini-estrusore in cui il vetrimero al più alto contenuto di reticolante ha portato al raggiungimento del limite di forza imposto allo strumento. Risulta particolarmente interessante andare a confrontare gli andamenti di G', G'' e n* (viscosità) del campione PKHB 5%AcAc X Parma prodotto via solvente con quelli del PKHB 5%AcAc X prodotto invece mediante estrusore poiché si ottiene che gli andamenti sono confrontabili. Questo è sinonimo del fatto che passando da una produzione via solvente a una in estrusore il comportamento è analogo tuttavia nel secondo caso il vetrimero mostra un grado di reticolazione superiore e viene prodotto in tempi ridotti e in assenza di solventi a differenza invece del primo caso. Le medesime considerazioni si possono fare anche nel caso della DFST condotta a 200, 220 e 240 °C.



Figura 61 Andamento di G', G'' e η* in funzione della frequenza ottenuti mediante la prova di DFST a 180, 200, 220 e 240 °C di PKHB e vetrimeri PKHB _3%AcAc X, PKHB _5%AcAc X e PKHB _5%AcAc X Parma

In aggiunta, passando dalle prove di DSST e DFST a 180 °C alle prove di DFST a 200, 220 e 240 °C aumenta il gap tra i due piatti del reometro dell'8%, imputabile al fatto che i vetrimeri potrebbero essere soggetti ad un ritorno elastico rispetto alla condizione del materiale stampato (Tabella 23).
Matariali	Gap [mm]				
Materiali	180 [°C]	200 [°C]	220 [°C]	240 [°C]	
РКНВ	1.0	1.1	1.1	1.1	
PKHB_3%AcAc_X	1.0	1.1	1.2	1.4	
PKHB_5%AcAc_X	1.3	1.4	1.5	1.6	
PKHB 5%AcAc X Parma	1.3	1.3	1.4	1.5	

Tabella 23 Valori del gap passando dalle prove di DSST/DFST a 150°C alle prove di DFST a 180, 200, 220 e 240°C del PKHB e dei vetrimeri contenenti AcAc e XIDIA

3.2.2 Struttura chimica

Con l'obiettivo di investigare la struttura chimica dei vetrimeri a base di PKHB e come questa vari con l'aggiunta del funzionalizzante e reticolante, sono state condotte analisi FTIR in ATR. Infine sono state valutate le proprietà termiche di questi campioni tramite analisi DSC.

FTIR

I campioni estrusi di PKHB e i vetrimeri di PKHB-AcAc e XIDIA sono stati sottoposti a spettroscopia infrarossa al fine di individuare e assegnare i picchi principali e di comprendere come varia la struttura chimica passando dal polimero al vetrimero. Nel caso dei campioni a base di PKHB è stato impiegato il software Origin per uniformare la linea di base degli spettri e normalizzare l'assorbanza rispetto ad un segnale di riferimento che in questo caso è risultato essere il picco a 1606 cm⁻¹ ovvero il segnale di stiramento dei legami C=C sull'anello aromatico. È stato scelto questo picco come riferimento poiché esso dipende dalla struttura del polimero e non dalle reazioni che avvengono lateralmente alla catena.

In Figura 62 è riportato lo spettro FTIR in ATR del PKHB e in Tabella 24 la relativa indicizzazione soltanto dei picchi principali.



Figura 62 Spettro FTIR del PKHB estruso

Banda [cm ⁻¹]	Assegnazione picchi [60]
3402	Stiramento dell'OH
3036, 2963, 2930, 2871	Modi di stiramento diversi di CH aromatico e alifatico
1607, 1582, 1506	Modi di stiramento diversi di C=C dell'anello benzenico
1459	Vibrazione del CH ₂ alifatico
1230	C-O-C
825	Deformazione fuori dal pano dell'anello benzenico

Il PKHB funzionalizzato con AcAc cambia la propria struttura chimica una volta introdotto il reticolante poiché l'ammina reagisce con i gruppi AcAc del PKHB, Figura 63, e considerando che questo effetto è visibile nella regione specifica dello spettro da 1850 a 1550 cm⁻¹, in Figura 64 è presente un ingrandimento di tale regione. Il campione funzionalizzato con il 5% di AcAc e successivamente sottoposto ad analisi FTIR in ATR presso i laboratori di Alessandria è stato fornito dall'Università degli Studi di Parma.



Figura 63 Spettro FTIR del PKHB, PKHB_5%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_Parma



Figura 64 Ingrandimento della regione compresa tra 1850 e 1550 cm⁻¹dello spettro in Figura 63 di PKHB, PKHB_5%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_Parma

Le due bande relative all'acetilacetonato, 1745 e 1715 cm⁻¹, presenti nel polimero funzionalizzato al 5% di AcAc subiscono una variazione quando introdotto il reticolante per cui nel vetrimero contenente lo XIDIA scompare la banda a 1745 cm⁻¹, diminuisce l'intensità della banda a 1715 cm⁻¹ e compare una banda a 1660 cm⁻¹ attribuibile, come suggerito da autori precedenti, al C=O del vinilogo uretano [29]. Pertanto tale spettro conferma la conversione dell'acetilacetonato a vinilogo uretano.

Lo spettro FTIR in ATR nella regione specifica da 1850 a 1550 cm⁻¹ in Figura 65 mostra invece il confronto tra PKHB e i vetrimeri PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X. Anche nel caso del vetrimero contenente il 3% di AcAc si nota come varia la struttura del PKHB una volta avvenuta la reazione di formazione del vinilogo uretano.



Lunghezza d'onda (cm-1) Figura 65 Ingrandimento dello spettro FTIR tra 1850 e 1550 cm⁻¹ dei campioni PKHB e vetrimeri PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X

<u>DSC</u>

L'analisi DSC per il PKHB e i vetrimeri a base di PKHB con diverso contenuto di funzionalizzante e reticolante è stata condotta effettuando due cicli di riscaldamento da 30 a 200 °C a 10°C/min. In Figura 66 è presente il grafico delle curve relative al secondo ciclo di riscaldamento, che elimina la storia termica del materiale, effettuato al fine di determinare la temperatura di transizione vetrosa dei campioni. Analizzando l'andamento di ogni curva si

osserva il rilassamento entalpico: in prossimità della Tg le catene iniziano a rilassare e hanno la possibilità di scorrere le une sulle altre consentendo così un riarrangiamento delle catene stesse. Tutto ciò comporta un rilascio di energia noto proprio come rilassamento entalpico.



Figura 66 Grafico DSC riguardo il secondo ciclo di riscaldamento del PKHB, PKHB_5%AcAc_X e PKHB_3%AcAc_X

Il valore di Tg per ogni campione è stato ottenuto mediante il software TA Instrument utilizzando il valor medio della transizione. In Tabella 25 sono riportare le temperature di transizione vetrosa ottenute dal secondo ciclo di riscaldamento dei campioni sopra menzionati.

Tabella 25 Valori di Tg dei campioni PKHB, PKHB_3%AcAc_X e PKHB_5%AcA	c_X
---	-----

Campioni	Tg [°C]
РКНВ	97
PKHB_3%AcAc_X	100
PKHB_5%AcAC_X	102

Dai risultatiti ottenuti, si nota un incremento di circa 2°C della Tg passando dal polimero privo di funzionalizzante e reticolante al vetrimero. Questo è comprensibile poiché passando dal polimero tal quale al vetrimero si introducono le reticolazioni che rappresentando dei punti di vincolo per lo scorrimento delle catene comportano un incremento della temperatura alla quale si passa dallo stato vetroso allo stato gommoso.

3.2.3 Proprietà meccaniche

<u>DMTA</u>

I campioni sottoposti all'analisi DMTA sono stati ricavati dai campioni prodotti mediante stampaggio a compressione riportati in Figura 67. Il campione di PKHB presenta una superficie

liscia e omogenea mentre i campioni vetrimerici sono fragili infatti il PKHB_3%AcAc_X si è rotto al momento della rimozione dello stampo. Inoltre il campione con il più alto contenuto di reticolante presenta una superficie disomogenea poiché, come già discusso nella sezione riguardo le prove reologiche, i pellet di materiale non si sono congiunti in maniera efficace durante la fase di stampaggio a caldo.



PKHB PKHB_3%AcAC_X PKHB_5%AcAc_X Figura 67 Campioni di PKHB, PKHB_3%AcAC_X e PKHB_5%AcAc_X ottenuti mediante stampaggio a compressione

Dalle prove di DMTA è stato possibile ottenere informazioni su E', E'' e tan δ , i cui andamenti in funzione della temperatura sono riportati in Figura 68. Sono stati inseriti anche i risultati ottenuti dalle prove di DMTA del campione PKHB_5%AcAc_X_Parma.



Figura 68 Andamento di E', E'' e tanô in funzione della temperatura di PKHB, PKHB_3%AcAc_X, PKHB_5%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X_Parma

In Tabella 26 sono presenti i valori iniziali di E' ed E'' registrati alla temperatura di 33 °C e la temperatura di picco registrata nella transizione che si verifica nel grafico di tan δ in funzione della T. Seppur vi siano delle differenze nei valori iniziali di E' ed E'', queste potrebbero essere dovute sia all'incertezza strumentale che al fatto che gli errori sulla sezione del provino possono essere abbastanza significativi da inficiare i valori. Tuttavia l'andamento di E' per tutti i campioni è sovrapponibile ad eccezione del tratto finale, dal quale si comprende se esiste una reticolazione sostanziale, in cui nel caso del PKHB continua a diminuire mentre nei vetrimeri diminuisce in maniera meno marcata sinonimo del fatto che all'aumentare del contenuto di acetilacetonato aumenta anche la probabilità di far avvenire le reticolazioni per cui è possibile registrare la comparsa di un plateau gommoso. Il campione al 5% di AcAc estruso (PKHB 5%AcAc X) mostra un andamento di E' confrontabile con quello prodotto via solvente (PKHB 5%AcAC X Parma), pertanto anche mediante questa caratterizzazione si ottiene il medesimo risultato ma avendo prodotto i materiali in due modi diversi, uno mediante solvente e l'altro mediante estrusione reattiva. Anche per E'' l'andamento in funzione della temperatura è confrontabile per tutti i campioni. Osservando l'andamento di E'' in funzione della temperatura si nota la presenza di un picco per tutti i campioni analizzati per cui si registra un valore massimo di E" che riflette la presenza del picco nel grafico della tanò in funzione della temperatura. Tuttavia nel caso dei vetrimeri a causa della presenza del reticolante il picco trasla verso valori superiori: passando dal PKHB al PKHB 3%AcAc X si ha un aumento di E'' del 6%, dal PKHB al PKHB 5%AcAc X un aumento del 3% e invece passando dal PKHB al campione prodotto via solvente si registra una diminuzione del 5%. Per quanto riguarda invece tanδ in funzione della temperatura, si registra una transizione intorno a 100 °C per tutti i campioni e assimilabile alla temperatura di transizione vetrosa e anche in questo caso l'andamento è confrontabile seppur mostri una tendenza ad aumentare passando dal PKHB ai vetrimeri. Così come visto dall'analisi DSC, passando dal campione PKHB ai vetrimeri, si registra un incremento di Tg che potrebbe essere vantaggioso da un punto di vista applicativo poiché estende l'intervallo di temperatura a cui può essere utilizzato il materiale. Anche il campione prodotto via solvente mostra un andamento di tanô in funzione della temperatura confrontabile con i campioni estrusi.

I KID_J	/onene_n c	1 KID_{370}	ACAC_A_I alma	
Campione	E' [MPa]	E" [MPa]	E'' di picco [MPa]	T di picco di tanð [°C]
РКНВ	2213	41	101	107
PKHB_3%AcAc_X	1997	26	107	113
PKHB_5%AcAc_X	1913	62	104	109
PKHB_5%AcAc_X_Parma	2903	102	96	106

Tabella 26 Valori iniziali di E' ed E'' e la temperatura di picco dei campioni PKHB, PKHB_3%AcAc_X,
PKHB_5%AcAc_X e PKHB_5%AcAc_X_Parma

Sul campione contente il 5% di acetilacetonato estruso è stata condotta la prova di gel fraction dall'Università degli Studi di Parma per confrontare il risultato ottenuto con quello riguardante il medesimo campione prodotto da loro via solvente. In sostanza, il materiale è stato introdotto nel solvente del polimero e si è ottenuta una frazione solubile (non reticolata) e una insolubile (reticolata). Pertanto grazie a questa analisi è possibile conoscere il quantitativo di materiale che è reticolato grazie alla reazione di transaminazione. Nel campione prodotto via solvente si è ottenuta una frazione insolubile pari al 78% mentre nel campione prodotto in estrusore una frazione pari al 90% sinonimo del fatto che nel mini-estrusore è possibile ottenere un grado di reticolazione più alto rispetto al vetrimero prodotto via solvente. Inoltre questa differenza nella frazione insolubile rimanente al termine della gel fraction conferma anche le differenze ottenute nelle diverse caratterizzazioni effettuate di reologia, DMTA e FTIR.

3.3 VETRIMERI COMPOSITI

3.3.1 Preparazione campioni

In questa tesi sono stati prodotti diversi compositi con la medesima fase di rinforzo (sepiolite) ma matrice differente. Infatti il primo composito è costituito dal PE-HEMA come matrice mentre gli altri sono classificati compositi vetrimerici poiché la matrice è costituita dal PE-HEMA e il reticolante, SIL o SILAM, a diverse concentrazioni. Per definire il quantitativo di reagenti impiegati per la preparazione delle formulazioni in oggetto sono state impiegate le stesse equazioni riportate nella sezione 3.1.1 e in aggiunta è stato necessario calcolare la quantità di sepiolite. Per tutte le formulazioni è stato impiegato il 3% in peso di carica rispetto al quantitativo di materiale introducibile in camera di estrusione, 10g (Equazione 14).

Equazione 14

$$g_{SPNC} = \frac{3}{10}$$

<u>Mini-estrusore</u>

Sulla base dei calcoli mostrati nella sezione 3.1.1 e 3.3.1, in Tabella 27 sono presenti le quantità dei reagenti utilizzate per ogni formulazione, considerando che la quantità di Irganox impiegata è rimasta invariata, 0.1% in peso, e che il quantitativo di PE-HEMA è stato di volta in volta ridotto in funzione della quantità di reagenti impiegati. Tutte le estrusioni sono state condotte in presenza di azoto in camera di estrusione.

Campione	PE-HEMA	Irganox	SIL	SILAM	SPNC*	t processo
Cumpione	[g]	1010 [g]	[g]	[g]	[g]	[min]
PE-HEMA_SPNC	9.69	0.01	-	-	0.3	10
SIL5%_SPNC	9.66	0.01	0.307	-	0.3	15
SIL12.5%_SPNC	9.61	0.01	0.077	-	0.3	15
SILAM5%_SPNC	9.66	0.01	-	0.307	0.3	15
SILAM12.5%_SPNC	9.61	0.01	-	0.077	0.3	15

Tabella 27 Quantità di reagenti utilizzati per il composito PE-HEMA e sepiolite e i compositi vetrimerici

*SPNC= sepiolite

Dal processo in mini-estrusore si è ricavato un estruso sotto forma di filamento (Figura 69). Il campione PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC mostrano una superficie liscia mentre i restanti una superficie ruvida. Tutti i campioni assumono una colorazione giallina, quelli privi di SILAM a causa della presenza della carica mentre quelli con il SILAM sia a causa del reticolante che della carica. Il PE-HEMA_SPNC e il SILAM12.5%_SPNC mostrano una colorazione più scura rispetto agli altri campioni probabilmente a causa di precedenti residui presenti in camera di estrusione.



L'elaborazione dei dati ottenuti dal mini-estrusore ha portato alla realizzazione di grafici che mostrano l'andamento della forza e velocità delle viti in funzione del tempo di processo, come discusso nella sezione 2.2.1. L'aggiunta della carica al PE-HEMA non comporta alcuna variazione significativa dell'andamento della forza e rpm in funzione del tempo se confrontato con il PE-HEMA (Figura 70). Infatti una volta raggiunti i 100 rpm, la forza per entrambi i campioni si aggira attorno a 4000N mentre superati i primi 5 minuti di processo la forza diminuisce nel tempo probabilmente a causa dell'incremento di temperatura, da 150 a 180 °C e poiché non avvengono reazioni di reticolazione per via dell'assenza di reticolante. Una volta raggiunti 100 rpm questi si mantengono tali per tutta la durata della prova.



Figura 70 Confronto andamento forza e velocità delle viti in funzione del tempo di processo del PE-HEMA e del PE-HEMA SPNC

In Figura 71 è presente il grafico della forza e della velocità delle viti in funzione del tempo di processo dei compositi vetrimerici a base di PE-HEMA e anche dei vetrimeri. Aggiungendo la carica ai vetrimeri contenenti il SIL, sia al 5% che 12.5%, l'andamento della forza e rpm in funzione del tempo di processo è il medesimo, ma cambia la forza finale raggiunta al termine dell'estrusione: si riduce passando dal campione privo di carica al composito vetrimerico. Nel caso dei vetrimeri con SILAM, a seguito dell'aggiunta della sepiolite invece l'andamento della forza e di conseguenza degli rpm in funzione del tempo di processo è differente se confrontato col rispettivo composito vetrimerico. Infatti, come già discusso nella sezione 3.1.1, la reazione di reticolazione nel vetrimero contenente il 5% di SILAM comporta dapprima il raggiungimento di circa 5000N e una diminuzione della velocità delle viti a circa 20rpm, successivamente una diminuzione della forza e di conseguenza l'aumento degli rpm fino a 100. Invece nel caso del composito vetrimerico con 5% di SILAM la forza al termine del caricamento è intorno a 4500N e successivamente diminuisce all'aumentare del tempo di processo e la velocità delle viti si mantiene a 100rpm per tutta la durata della prova. Il vetrimero con il 12.5% di SILAM, come discusso nella sezione 3.1.1, reticola istantaneamente in camera di estrusione comportando un incremento significativo della forza al punto da raggiungere il limite di forza imposto allo strumento e quindi a una velocità delle viti intorno a 10 rpm. Ma nel caso del composito vetrimerico con la stessa concentrazione di reticolante, seppur la velocità delle viti diminuisce al termine del caricamento, dopo circa 2 minuti raggiunge i 100 rpm impostati nel metodo e successivamente la forza diminuisce nel tempo.



Figura 71 Andamento della forza e della velocità delle viti in funzione del tempo di processo dei compositi vetrimerici contenti SIL e SILAM

<u>Reologia</u>

Prima di effettuare le prove reologiche sui compositi vetrimerici è stato necessario ottenere dal materiale estruso i campioni della forma idonea mediante stampaggio a compressione come discusso nella sezione 2.2.3. In Figura 72 vengono mostrati alcuni dei campioni prodotti per

effettuare la caratterizzazione reologica. Così come per i vetrimeri, i campioni per la caratterizzazione dei compositi vetrimerici sono stati ottenuti interponendo un film di carta forno tra lo stampo e la piastra ed effettuando dei degassaggi prima dell'applicazione della pressione nello stampo. Grazie a questi accorgimenti è stato possibile ottenere dei campioni con una superficie liscia e priva di bolle.



SIL5%_SPNC SILAM5%_SPNC SILAM12.5%_SPNC Figura 72 Campioni per la caratterizzazione reologia ottenuti mediante stampaggio a compressione

Analizzando l'andamento d G' in funzione della deformazione ottenuto mediante la prova di DSST dei compositi vetrimerici è emerso che la deformazione massima in percentuale applicabile ai campioni nelle successive prove di DFST è 10% (Figura 73).



A seguire sono state condotte le prove di DFST a 150 e 180 °C i cui risultati sono riportati in Figura 74. Nel medesimo grafico sono riportate anche le curve di G', G'' e η^* , in funzione della frequenza dei vetrimeri discussi nella sezione 3.1.1 al fine di confrontare tali risultati con quelli ottenuti per i compositi vetrimerici.



Figura 74 Confronto DFST a 150 e 180 °C del PE-HEMA e vetrimeri con il composito PE-HEMA e sepiolite e compositi vetrimerici

Dall'analisi DFST a 150 °C emerge che nel caso del PE-HEMA e il rispettivo composito l'andamento di G' è il medesimo seppur nel composito è leggermente spostato a valori inferiori. Per quanto riguarda invece i vetrimeri e compositi vetrimerici con SIL l'andamento è il medesimo ma il divario tra il vetrimero e il rispettivo composito è inferiore rispetto al caso del PE-HEMA e rispettivo composito. Inoltre i campioni con il SIL presentano dei valori di G', iniziale e finale, superiori rispetto al PE-HEMA e relativo composito. All'aumentare del contenuto di SIL l'andamento di G' in funzione della frequenza trasla verso valori superiori. Invece i campioni contenenti il SILAM mostrano degli andamenti di G' sovrapponibili a quelli ottenuti per il PE-HEMA e rispettivo composito. Analoghe considerazioni possono essere effettuate anche per descrivere l'andamento di G'' e viscosità in funzione della frequenza. Considerando che dai risultati ottenuti dalle prove al mini-estrusore i vetrimeri contenenti il SILAM e i relativi compositi hanno comportato il raggiungimento di valori di forza molto elevati a causa dell'alto grado di reticolazione, ci si aspettava che dalle prove reologiche si ottenesse una viscosità molto elevata e con andamenti dei tre parametri G', G'' e viscosità non sovrapponibili al PE-HEMA. Questo comportamento differente tra i risultati ottenuti al miniestrusore e quelli derivanti dalle prove reologiche, come supposto nella sezione 3.1.1 per i vetrimeri con SILAM, potrebbe essere dovuta alla sollecitazione durante la miscelazione nel mini-estrusore, a deformazione continua che è molto diversa dalla deformazione ciclica e di modesta ampiezza durante le prove reologiche, e pertanto la reazione di scambio con SILAM potrebbe essere sufficientemente veloce da non mostrare nelle prove reologiche il tipico comportamento da reticolato come invece fanno i campioni con SIL. Infine, sulla base dei dati al momento disponibili, non si può escludere che la reticolazione osservata durante la produzione in estrusore sia un fenomeno transitorio e quindi non più visibile dopo un certo tempo. Analoghe considerazioni possono essere estese ai risultati ottenuti dalle prove di DFST a 180°C. In conclusione, passando dalle prove di DSST/DFST a 150°C alle prove di DFST a 180°C si registra per tutti i campioni un aumento del gap di circa l'8% tra i piatti del reometro, poiché, come supposto precedentemente, i vetrimeri potrebbero essere soggetti ad un ritorno elastico rispetto alla condizione di materiale stampato (Tabella 28).

Mataviali	Gap [mm]			
Materian	150 [°C]	180 [°C]		
PE-HEMA_SPNC	1.0	1.2		
SIL5%_SPNC	1.2	1.3		
SIL12.5%_SPNC	1.3	1.4		
SILAM5%_SPNC	1.0	1.1		
SILAM12.5%_SPNC	1.1	1.2		

Tabella 28 Valori del gap passando dalle prove di DSST/DFST a 150°C alle prove di DFST a 180°C del PE-
HEMA e delle formulazioni vetrimeriche contenenti i due reticolanti

3.3.2 Struttura chimica

<u>FTIR</u>

Mediante il software Spectrum sono stati acquisiti gli spettri ottenuti dall'analisi FTIR in ATR di tutti i campioni menzionati nella sezione 3.3.1 al fine di comprendere come varia la struttura del vetrimero una volta aggiunta la sepiolite. Pertanto è risultato necessario dapprima investigare la natura chimica di questa nanoargilla e identificare i picchi più significativi (Figura 75 e Tabella 29).



Al fine di verificare la comparsa di nuovi picchi che possano suggerire la formazione di nuovi legami a seguito dell'aggiunta della carica all'interno della matrice è utile fare un confronto tra

gli spettri del polimero, composito e carica. In Figura 76 è presente lo spettro che riporta il confronto tra il PE-HEMA, il relativo composito e la sepiolite. Dall'analisi di tale spettro si ricava che a seguito dell'aggiunta della carica all'interno del PE-HEMA compaiono due nuovi segnali, 1032 e 974 cm⁻¹, dovuti alla presenza della carica.



Figura 76 Spettro FTIR del PE-HEMA, del relativo composito e della sepiolite

È possibile effettuare analoghe considerazioni anche confrontando gli spettri dei vetrimeri contenenti i due reticolanti, relativi compositi e sepiolite. A titolo di esempio sono stati effettuati i confronti sia tra SIL5%, SIL5%_SPNC e SPNC (Figura 77a) che tra SILAM5%, SILAM5%_SPNC e SPNC (Figura 77b).



Figura 77 Spettro FTIR a) SPNC, SIL5%_SPNC e SIL5%; b) SPNC, SILAM5%_SPNC e SILAM5%

SEM e FESEM

I campioni sottoposti alla microscopia elettronica a scansione sono: PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC, SIL12.5%, SIL12.5%_SPNC, SILAM5%_SPNC, SILAM12.5% e SILAM12.5% SPNC.

Come discusso nella sezione 2.2.8, grazie all'ausilio della sonda EDS è stato possibile confermare la composizione chimica dei campioni. A titolo di esempio di seguito viene mostrata la composizione chimica di tre diverse regioni di una micrografia a 2.50 kX del SIL12.5% e SIL12.5% SPNC (Figura 78). La Tabella 30 mostra gli elementi individuati dalla sonda EDS nelle tre differenti regioni analizzate. Dai risultati riportati in Tabella 30 è possibile confermare la composizione dei vetrimeri prodotti in mini-estrusore poiché gli elementi principali presenti nel SIL12.5% sono carbonio, ossigeno e silicio mentre l'azoto è presente in una quantità trascurabile. Analoghe considerazioni possono essere effettuate per il campione SIL12.5% SPNC in cui, a differenza del campione SIL12.5%, è presente la carica la cui presenza è dimostrata dalla comparsa del magnesio.



Figura 78 Micrografia a 2.50 kX dei campioni SIL12.5% e SIL12.5% SPNC con evidenziate tre regioni per l'analisi composizionale mediante EDS

		SIL12.5%	6_SPNC			
SIL12.5%				SIL	12.5%_SI	PNC
Elemento chimico	1	2	3	1	2	3
	[wt%*]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]
С	88.7	98.4	82.9	68.9	92.2	93.0
Ο	6.2	1.4	9.6	18.1	4.7	3.1
Si	5.0	0.2	2.1	5.5	2.2	3.0
Ν	0.1	-	0.3	4.3	0.7	0.5
Mg	-	-	0.2	3.3	0.2	0.4

Tabella 30 Composizione chimica in tre regioni differenti delle micrografie in Figura 78 di SIL12.5% eSIL12.5% SPNC

* wt%: percentuale in peso

Come già discusso nella sezione 2.2.8 sono state acquisite micrografie a 1.00, 2.5, 5.00, 10.00 kX e 250 X per i campioni sopra menzionati e di seguito vengono mostrate quelle a più basso ingrandimento, 250 X, per avere una visione globale del campione e a ingrandimenti più alti, come 2.5 e 10.00 kX, per ricavare informazioni più dettagliate sulla dispersione della carica all'interno della matrice e su alcuni dettagli non visibili altrimenti a più alto ingrandimento. Si è ritenuto opportuno confrontare i campioni sopra menzionati tra di loro per comprendere come varia la distribuzione e dispersione della carica passando dall'uno all'altro campione. Come è

possibile notare dalle micrografie a 250 X (Figura 79), in tutti i campioni la presenza della carica è confermata dalla puntinatura bianca. A tale ingrandimento è possibile notare come mediante il processo di estrusione è stato possibile ottenere una buona distribuzione della carica tuttavia non sono visibili grossi agglomerati nell'ordine delle centinaia di micron.



Figura 79 Micrografie a 250 X di PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC, SIL12.5%_SPNC, SILAM5%_SPNC e SILAM12.5%_SPNC

Al fine di investigare più approfonditamente la dispersione della carica nelle matrici vetrimeriche è possibile confrontare le micrografie a 2.5 kX dei medesimi campioni menzionati precedentemente (Figura 80). A tale ingrandimento si vedono aggregati di qualche micron dovuti al fatto che durante la lavorazione in estrusore probabilmente non è stato possibile rompere e disperdere omogeneamente la carica all'interno della matrice. Nei campioni PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SIL12.5%_SPNC sono presenti dei microvuoti dovuti alla frattura fragile indotta nel campione che si propaga preferenzialmente all'interfaccia matrice/sepiolite. Inoltre nel composito con PE-HEMA e sepiolite e compositi vetrimerici con SIL è possibile osservare la presenza di agglomerati di dimensioni di circa qualche micron.



Figura 80 Micrografie a 2.5 kX di PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC, SIL12.5%_SPNC, SILAM5%_SPNC e SILAM12.5% SPNC

Osservando le micrografie ottenute a 10.00 kX (Figura 81) è possibile confermare le considerazioni fatte per le micrografie a 2.5 kX. Tuttavia mediante analisi SEM non si riesce ad acquisire una micrografia ad ingrandimenti più elevati e di conseguenza a investigare in maniera più approfondita l'adesione tra fibre e matrice e la dimensione della carica stessa. Per questo motivo si è ritenuto necessario acquisire anche delle micrografie mediante il FESEM scegliendo come campioni da sottoporre all'analisi il PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5% SPNC.



SPINC, SIL12.5%_SPINC, SIL12.5%_SPINC, SIL12.5%_SPINC, SILAMI5%_SPINC e SILAMI2.5%_SPINC

Con il FESEM è stato possibile acquisire immagini a ingrandimenti superiori rispetto al SEM e pari a 50.00, 100.00 e 250.00 kX. Grazie alle micrografie acquisite a 250.00 kX si è ottenuta

la conferma che nel PE-HEMA_SPNC e SIL5%_SPNC sono presenti dei microvuoti. In realtà però anche nel composito contente il TMSPEDA a seguito della frattura fragile del campione la fibra non si spezza ma viene estratta lasciando dei microvuoti che probabilmente erano presenti nelle regioni del campione analizzate al SEM ma non visibili. Inoltre mediante le micrografie acquisite al FESEM è possibile vedere le singole fibre che possono rompersi per motivi differenti che potrebbero essere messi in evidenza con successive analisi.



Figura 82 Micrografie a 250.00 kX di PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC

La presenza di agglomerati in tutti i campioni è particolarmente evidente nelle micrografie ottenute a 100.00 kX (Figura 83) che mostrano un agglomerato in tutte e tre le formulazioni. In particolare dalle micrografie mostrate si nota come l'agglomerato nel composito PE-HEMA_SPNC e SIL5%_SPNC è più grande rispetto a quello del SILAM5%_SPNC poiché mentre in questo ultimo caso è totalmente visibile, dalle dimensioni di circa 600 µm di lunghezza e 100 µm di larghezza, negli altri due casi non è visibile totalmente. Inoltre passando dal PE-HEMA_SPNC ai compositi vetrimerici si vede come nel primo caso all'interno dell'agglomerato le fibre sono ben definite mentre negli altri due casi è difficile distinguerle dovute probabilmente al fatto che la matrice è riuscita a penetrare più facilmente tra una fibra e l'altra. Inoltre sembrerebbe che l'adesione tra fibra e matrice sia migliore nel PE-HEMA_SPNC e SIL5%_SPNC mentre inferiore nel campione SILAM%_SPNC poiché attorno all'agglomerato è presente un numero superiore di vuoti.



PE-HEMA_SPNCSIL5%_SPNCSILAM5%_SPNCFigura 83 Micrografie a 100.00 kX di PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC

<u>DSC</u>

Le prove DSC sui compositi vetrimerici sono state effettuare con due cicli di riscaldamento dalla temperatura ambiente fino a 180°C a 3°C/min e un ciclo di raffreddamento. Al fine di confrontare i risultati già discussi nella sezione 3.1.2 per il PE-HEMA e i vetrimeri con i due reticolanti e i compositi vetrimerici presentati nella sezione 3.3.1 è risultato opportuno inserire all'interno dello stesso grafico sia le curve dei primi che dei secondi (Figura 84).



Figura 84 Confronto curve DSC del PE-HEMA e vetrimeri con PE-HEMA e sepiolite e compositi vetrimerici

Mediante il software TA Universal Analysis sono stati determinati diversi parametri tra cui la temperatura di picco massima, il calore di fusione e mediante l'Equazione 2 la cristallinità, i cui valori sono riportati in Tabella 31.

Campioni	Tmax [°C]		∆H [J/g]		χ [%]	
	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 1	Ciclo 2	Ciclo 1	Ciclo 2
PE-HEMA	109	109	79.4	87.6	27.6	30.4
PE-HEMA_SPNC	109	109	84.3	91.9	30.2	32.9
SIL5%	109	109	70.7	76.1	24.6	26.5
SIL5%_SPNC	109	109	74.6	79.7	26.8	28.6
SIL12.5%	108	107	74.0	80.4	26.0	28.2
SIL12.5%_SPNC	105	109	71.1	77.5	25.7	28.0
SILAM5%	110	109	75.8	83.9	26.4	29.3
SILAM5%_SPNC	110	110	75.5	83.5	27.1	30.0
SILAM12.5%	111	110	77.2	85.3	27.1	29.9
SILAM12.5%_SPNC	109	109	63.0	69.3	22.8	25.0

 Tabella 31 Temperatura di picco massima, calore di fusione e cristallinità del PE-HEMA, vetrimeri, composito

 PE-HEMA SPNC e compositi vetrimerici

Nel primo ciclo la temperatura di picco massima rimane invariata passando dal PE-HEMA al PE-HEMA_SPNC, dal SIL5% al SIL5%_SPNC e dal SILAM5% al SILAM5%_SPNC mentre diminuisce rispettivamente di 5 e 2 °C passando dal SIL12.5% al SIL12.5%_SPNC e dal SILAM12.5% al SILAM12.5%_SPNC. Per quanto riguarda invece la cristallinità, nel primo ciclo questa aumenta passando dal PE-HEMA al suo composito, dal SIL5% al relativo

composito vetrimerico e dal SILAM5% al SILAM5%_SPNC non imputabile all'effetto nucleante della sepiolite come dimostrato anche dal fatto che la temperatura di cristallizzazione non aumenta passando dal vetrimero al relativo composito, mentre diminuisce nelle formulazioni di reticolante pari al 12.5%. Analoghe considerazioni possono essere effettuate anche analizzando i risultati ottenuti per il secondo ciclo sia per quanto riguarda la temperatura di fusione che la cristallinità. Inoltre i risultati ottenuti per la temperatura di picco massima e cristallinità passando dal primo al secondo ciclo di riscaldamento non si discostano notevolmente. Per avere una visione globale di tutti i campioni analizzati e per effettuare quindi un altro confronto tra i vetrimeri e i compositi vetrimerici rispetto al polimero di partenza, in Tabella 32 vengono mostrati i valori di Tc onset e Tc max di tutte le formulazioni prodotte in estrusore.

Campioni	T _c onset [°C]	Tc max [°C]
PE-HEMA	97	92
PE-HEMA_SPNC	97	92
SIL5%	97	91
SIL5%_SPNC	97	91
SIL12.5%	96	88
SIL12.5%_SPNC	96	89
SILAM5%	97	91
SILAM5%_SPNC	97	91
SILAM12.5%	96	91
SILAM12.5% SPNC	96	92

Tabella 32 Tc onset e Tc max del PE-HEMA, PE-HEMA_SPNC, vetrimeri e compositi vetrimerici

Sulla base dei risultati ottenuti in Tabella 32, si comprende come passando dal PE-HEMA al relativo composito e dai vetrimeri ai rispettivi compositi vetrimerici, la temperatura di inizio cristallizzazione e la temperatura del picco di cristallizzazione restano invariate. Così come per i campioni SIL12.5% e SILAM12.5% la Tc onset è poco più bassa rispetto agli altri campioni e anche per i rispettivi compositi si verifica la stessa situazione. Questo effetto, come già discusso nella sezione 3.1.2, è anche visibile nei grafici in Figura 84 poiché non è presente un picco netto. Questo effetto è riconducibile al quantitativo di reticolante poiché all'aumentare di questo, aumentano i punti di vincolo delle catene polimeriche che a loro volta ostacolano la crescita dei cristalli.

3.3.3 Proprietà meccaniche

<u>DMTA</u>

I campioni riportati in Tabella 27 sono stati sottoposti alle prove di DMTA e a tal proposito è stato necessario ricavare i provini della forma idonea. Per questo motivo tramite la pressa a piani caldi si sono ottenuti dei campioni quadrati dai quali successivamente sono stati ricavati i provini. In Figura 85 sono presenti alcuni dei film prodotti.



SILAM5%_SPNC SILAM12.5%_SPNC Figura 85 Campioni di compositi vetrimerici a base PE-HEMA ottenuti mediante la pressa a piani caldi

Mediante le prove di DMTA si sono ottenute informazioni riguardo E', E'' e tano dei compositi vetrimerici e i cui andamenti in funzione della temperatura sono stati confrontati con quelli già discussi nella sezione 3.1.3 e presenti in Figura 86, così come i valori iniziali registrati a 30°C di E', E'' e la transizione che si verifica nel grafico della tanò in funzione della temperatura (Tabella 33). L'andamento di E' ed E'' del PE-HEMA, SILAM5% e SILAM12.5% è il medesimo dei relativi compositi pertanto non vi è la formazione del plateau gommoso poiché come confermato dalle prove reologiche l'effetto della reticolazione non è visibile mentre non si può dire lo stesso per i restanti campioni: nel SIL5% non si osserva il plateau gommoso mentre nel relativo composito vetrimerico inizia a formarsi; nel SIL12.5% si osserva il plateau gommoso mentre nel SIL12.5% SPNC inizia a formarsi. La presenza del pleateau gommoso o della sua propensione alla formazione vengono confermati dalle prove reologiche per cui nei campioni compositi si registrano valori di viscosità maggiori rispetto ai vetrimeri. Inoltre passando dal SIL5% SPNC al SIL12.5% SPNC si nota che il plateau gommoso diminuisce e questo potrebbe essere dovuto al fatto che la sepiolite durante il processo in estrusore nel campione col più alto contenuto di reticolante ha ostacolato la reticolazione. Per tutti i campioni passando dal materiale privo di carica al relativo composito aumentano i valori iniziali di E' ed E''. Infatti passando dal PE-HEMA al PE-HEMA SPNC si ha un aumento di E' ed E'' rispettivamente del 30% e del 15%. Passando dal SIL5% al SIL5% SPNC si ha un aumento di E' pari al 39% e di E'' pari al 30%. Si registra un aumento di E' e di E'' anche per il campione SIL5% SPNC rispetto al SIL12.5% di circa il 40%. Mentre passando dal SILAM5% al relativo composito si ha un aumento del 47% per quanto riguarda E' e del 30% per E''. Infine passando dal SILAM12.5% al SILAM12.5% SPNC si ha un aumento di E' ed E'' pari al 22 e 16%. Inoltre sia per quanto riguarda il valore iniziale di E' che E'', questo aumenta del 18% nel SIL5% SPNC rispetto al PE-HEMA SPNC mentre resta circa invariato nel SIL12.5% SPNC. Nel caso dei compositi vetrimerici contenenti il SILAM, E' ed E'' del SILAM5% SPNC aumentano rispettivamente del 19 e 33% rispetto al PE-HEMA SPNC, e aumentano seppur in maniera inferiore rispetto al caso precedente del 12% e 28% nel caso del SILAM12.5% SPNC. Questi risultati ottenuti sono correlabili con la dispersione valutata al SEM poiché passando dal PE-HEMA SPNC ai compositi vetrimerici la dimensione degli agglomerati è ridotta pertanto la dispersione è migliore. Inoltre è possibile confrontare i risultati di E' ottenuti per questi materiali con quelli riportati in letteratura per nanocompositi di LDPE prodotti via solvente [65] e HDPE prodotti mediante estrusione [66] con sepiolite. Confrontando E' dell'LDPE e nanocomposito LDPE/SPNC con PE-HEMA e PE HEMA SPNC si ottiene un andamento analogo in funzione della temperatura e si ottiene un plateau gommoso sia per LDPE che per LDPE/SPNC mostrando quindi un comportamento pseudo-solido mentre quest'ultimo non lo si ottiene per il PE-HEMA e relativo composito. Inoltre l'andamento di E' in funzione della temperatura più simile a quello dell'LDPE e nanocomposito LDPE/SPNC è quello del SIL12.5% e relativo composito che mostrano il plateau gommoso, indice del fatto che anche con un materiale a matrice vetrimerica è possibile ottenere degli andamenti simili a materiali privi di reticolante. Confrontando invece i dati riportati in letteratura riguardo l'HDPE e il relativo composito con il PE-HEMA e relativo composito e i vetrimeri e compositi vetrimerici si ottiene un andamento analogo e anche valori di E' a 30 °C che aumentano passando dal materiale tal quale al nanocomposito. Questi risultati sono promettenti poiché impiegando i materiali vetrimerici prodotti mediante estrusione reattiva si ottengono dei risultati simili a quelli riportati in letteratura per LDPE e HDPE preparati mediante estrusione reattiva. Andando a visualizzare l'andamento di E" in funzione della temperatura, per tutti i campioni si registra una variazione di pendenza intorno a 120°C che si riflette nella seconda transizione che si osserva nel grafico della tanò in funzione della temperatura. Anche per il composito PE-HEMA SPNC e compositi vetrimerici è presente un picco intorno a 60 °C se si analizza il grafico della tano in funzione della temperatura per le motivazioni già discusse nella sezione 3.1.3. Inoltre è presente un secondo picco attorno a 120 °C per il PE-HEMA e i campioni SIL5% e quelli contenenti il SILAM mentre aumenta fino a 132 °C per il SIL12.5%. Passando dal SIL5% al relativo composito si registra un aumento del 7% della temperatura alla quale avviene la transizione che potrebbe essere dovuta non soltanto alla presenza del reticolante ma anche alla sepiolite che potrebbe ostacolare il movimento delle catene polimeriche, mentre dal SIL12.5% al SIL12.5% SPNC una diminuzione del 5%. Per i campioni contenenti il SILAM passando dai vetrimeri ai relativi compositi non si osserva alcuna variazione. Come già discusso nella sezione 3.1.3 questa transizione è attribuibile alla temperatura alla quale iniziano a fondere i campioni come riscontrato anche dai risultati della temperatura di picco massima ottenuti dalle prove di DSC.



Figura 86 Andamento di E', E'' e tanδ in funzione della temperatura del PE-HEMA e relativo composito, vetrimeri e compositi vetrimerici

			The second se	
Campione	E' [MPa]	E" [MPa]	Primo picco in tanδ [°C]	Secondo picco in tanδ
PE-HEMA	223	39	61	123
PE-HEMA_SPNC	289	45	61	-
SIL5%	246	40	60	120
SIL5%_SPNC	341	52	64	128
SIL12.5%	211	34	57	132
SIL12.5%_SPNC	296	47	63	126
SILAM5%	234	40	63	121
SILAM5% SPNC	344	52	66	123
$SILAM1\overline{2}.5\%$	264	43	60	122
SILAM12.5%_SPNC	323	50	66	122

Tabella 33 Valori iniziali di E', E'' registrati a 30°C e temperatura di picco ottenuti dalle prove di DMTA del PE-HEMA e relativo composito, vetrimeri e compositi vetrimerici

Infine è stato riportato l'allungamento dei campioni al variare della temperatura (Figura 87) dal quale è stato possibile ricavare che passando dal polimero al relativo composito una volta superati i 100 °C il campione inizia a ritirare a causa della presenza della sepiolite che ostacola il movimento delle catene polimeriche. Invece passando dal SIL5% al SIL5%_SPNC il campione ritira in misura maggiore superati i 100 °C a causa sia della presenza del reticolante che della carica che ostacolano il movimento delle catene. Passando invece dal SIL12.5% al SIL12.5%_SPNC il campione ritira ma in misura minore. Questo effetto invece non è visibile nei campioni contenenti il SILAM a conferma del fatto che questo reticolante non è in grado di fornire una reticolazione stabile nel polimero o perché non reagisce o perché la reazione di scambio e sufficientemente veloce da non mostrare il tipico comportamento da reticolato che invece si osserva nei vetrimeri con SIL.



Figura 87 Andamento dell'allungamento del provino in funzione della temperatura del PE-HEMA e relativo composito e dei vetrimeri e relativi compositi

<u>Dinamometro</u>

In aggiunta alle prove di DMTA, al fine di investigare più approfonditamente le proprietà meccaniche delle formulazioni presentate nella sezione 3.3.1 sono state condotte le prove di

trazione sui provini ottenuti mediante stampaggio a compressione come discusso nella sezione 2.2.3. In Figura 88a è presente un grafico sforzo-deformazione contenente anche le curve già discusse nella sezione 3.1.3 delle sole matrici costituenti i compositi al fine di effettuare un confronto diretto tra i risultati ottenuti. Per tutti i campioni, ad eccezione del SIL12.5% e relativo composito per cui si verifica una rottura di tipo fragile, si registra una rottura di tipo duttile poiché inizialmente si registra un deformazione elastica, seguita dall'incrudimento del provino e infine dalla strizione. Tale tipologia di rottura, oltre che dai grafici sforzodeformazione, è possibile osservala anche visivamente poiché non si registra un allungamento del provino nel tratto utile nel caso di rottura di tipo duttile (Figura 89). Inoltre passando dal PE-HEMA al relativo composito diminuisce il valor medio del massimo sforzo in trazione, -8%, e della deformazione a rottura, -41%, mentre aumenta quello del modulo di Young, +34%. È possibile confrontare questi risultati con i valori riportati in letteratura di un nanocomposito di polietilene e sepiolite ottenuto mediante estrusione [67]. In questo ultimo caso si registra un modulo di Young del composito pari a 168 ± 83 MPa e una deformazione a rottura di $346 \pm$ 199 MPa. Confrontando il PE-HEMA SPNC prodotto in questa tesi con il nanocomposito riportato in letteratura si ottiene un aumento del valor medio del modulo di Young, +31%, mentre considerando che l'errore strumentale sul valor medio di deformazione a rottura nel composito PE e sepiolite è elevato, 199 %, il valor medio di deformazione a rottura passando dal PE e sepiolite al PE-HEMA SPNC resta circa invariato. Pertanto il PE-HEMA SPNC sembra mostrare delle proprietà meccaniche superiori rispetto al PE e sepiolite riportato in letteratura. Invece per i campioni contenenti il bis(trimetossisilano)decano passando dai vetrimeri ai relativi compositi aumenta il valor medio del modulo di Young (+30% nel SIL5% e +38% nel SIL12.5%) e del massimo sforzo in trazione (+6% nel SIL5% e +9% nel SIL12.5%) e diminuisce quello della deformazione a rottura (-31% nel SIL5% e -16% nel SIL12.5%). Infine i vetrimeri contenenti il SILAM mostrano un aumento del valor medio del modulo di Young (+31% nel SILAM5% e +26% nel SILAM12.5%) e una diminuzione del valor medio del massimo sforzo in trazione (-7% nel SILAM5% e -20% nel SILAM12.5%) e deformazione a rottura (-31% per entrambi i compositi vetrimerici) passando dal vetrimero al composito vetrimerico. Questo comportamento è visibile anche andando ad analizzare l'istogramma con i valori medi ricavati dalle prove di trazione di ogni provino per ogni materiale di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura (Figura 88b) e banda di errore rappresentata dai segmenti sopra ogni istogramma. Dall'analisi delle proprietà meccaniche dei materiali vetrimerici prodotti in questa tesi si evince come per tutti i campioni, siano essi vetrimeri che compositi vetrimerici, il valor medio del modulo di Young è superiore rispetto a quello del PE riportato in letteratura mentre la deformazione a rottura è più complicata da confrontare poiché in questo ultimo caso è presente un errore sperimentale molto elevato, pertanto il valor riscontrato per i vetrimeri e compositi vetrimerici potrebbe non discostarsi marcatamente da quello del PE. Questo consente di affermare che l'impiego di una matrice vetrimerica potrebbe portare a proprietà meccaniche superiori rispetto al polimero tal quale. Per le successive prove di P&F sono stati scelti, in aggiunta ai campioni menzionati nella sezione 3.1.3, il PE-HEMA SPNC, il SIL5% SPNC poiché il SIL12.5% SPNC mostra delle proprietà meccaniche inferiori rispetto al SIL5% SPNC, infine il SILAM5% SPNC poiché le proprietà meccaniche del SILAM12.5% SPNC, considerando soprattutto le bande di errore, sono di poco superiori a quelle del SILAM5% SPNC.



Figura 88 a) Curve sforzo-deformazione di un provino per materiale di PE-HEMA, composito PE-HEMA e sepiolite, vetrimeri e compositi vetrimerici; b) istogramma dei valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei provini PE-HEMA, composito PE-HEMA e sepiolite, vetrimeri e compositi vetrimerici



Figura 89 Immagini dei campioni PE-HEMA e relativo composito e vetrimeri e relativi compositi vetrimerici trazionati

In Tabella 34 sono presenti i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura del composito PE-HEMA e sepiolite e compositi vetrimerici.

Tabella 34 Valori medi di modulo di Young, Massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura del composito
PE-HEMA e sepiolite e vetrimeri compositi

Materiali	Modulo di Young [MPa]	Massimo Sforzo in Trazione [MPa]	Deformazione a Rottura [%]		
PE-HEMA_SPNC	242 ± 24	13 ± 1	410 ± 85		
SIL5% SPNC	174 ± 13	14 ± 1	283 ± 34		
SIL12.5%_SPNC	185 ± 12	12 ± 1	89 ± 23		
SILAM5%_SPNC	224 ± 23	13 ± 1	498 ± 71		
SILAM12.5% SPNC	206 ± 27	12 ± 1	538 ± 37		

Il modulo di Young dei compositi vetrimerici è inferiore rispetto al composito PE-HEMA con sepiolite e tale effetto è correlabile con i risultati ottenuti dall'analisi DSC in quanto passando dal composito PE-HEMA_SPNC ai compositi vetrimerici la cristallinità diminuisce comportando a sua volta una diminuzione del modulo di Young.

Seppur la capacità di trasferire le sollecitazioni dalla matrice alle fibre tramite l'interfaccia è una combinazione di diversi fattori tra cui l'energia superficiale del rinforzante, la forza di adesione dell'interfaccia e lo spessore dell'interfase, anche l'adesione tra rinforzante e matrice è un parametro indicativo della bontà del trasferimento degli sforzi tra le due fasi. Per questo motivo in questo elaborato di tesi si è pensato di analizzare l'adesione tra matrice e rinforzo mediante il parametro di adesione B calcolato tramite il modello di Pukanszky (Equazione 15) [68]. Più alto è il parametro B e maggiore è l'adesione.

Equazione 15

$$B = \frac{\log\left[\frac{\sigma_c(1+2.5v_f)}{\sigma_m(1-v_f)}\right]}{v_f} = \frac{\sigma_{rid}}{v_f}$$

Dove σ_c , σ_m , σ_{rid} sono rispettivamente la tensione di snervamento del composito, della matrice e la tensione di snervamento ridotta e v_f la frazione in volume del rinforzante . v_f è stata calcolata tramite l'Equazione 16.

Equazione 16

$$W_f = \frac{V_f \rho_f}{\rho_c} = \frac{V_f \rho_f}{v_f \rho_f + v_m \rho_m}$$

In cui W_f è la frazione in peso di fibre, ρ_f , ρ_m e ρ_c sono rispettivamente la densità del rinforzante, della matrice e del composito, mentre v_m è la frazione in volume di matrice calcolabile anche come 1- v_f . La densità delle matrici è stata calcolate mediante la bilancia ad acqua (Tabella 35) mentre quella della seconda fase è stata estrapolata dalla scheda tecnica della sepiolite, $2.1 \frac{g}{cm^3}$. I valori delle tensioni di snervamento di tutte le formulazioni sono stati presi alla prima deviazione dalla linearità che le curve sforzo-deformazione subiscono poiché l'errore sperimentale rispetto ai valori presi sulla seconda deviazione della curva risultavano essere superiori. Infine è stato quindi possibile calcolare il parametro B di tutti i compositi (Tabella 35).

Tabella 35 Valori di ρ_m , ρ_c , ρ_m e B del PE-HEMA e relativo composito e delle formulazioni vetrimeriche e

compositi vetrimerici					
Materiale	$\rho_m \left[\frac{g}{cm^3} \right]$	$\sigma_{c}[MPa]$	$\sigma_m[MPa]$	В	
PE-HEMA_SPNC	0.874	9.18 ± 0.26	7.73 ± 0.23	16.69 ± 0.97	
SIL5%_SPNC	0.931	8.69 ± 0.24	7.79 ± 0.13	11.27 ± 0.50	
SIL12.5%_SPNC	0.935	8.60 ± 0.33	7.83 ± 0.29	10.16 ± 0.77	
SILAM5%_SPNC	0.855	8.83 ± 0.29	7.68 ± 0.20	15.10 ± 0.89	
SILAM12.5% SPNC	0.917	8.31 ± 0.40	7.72 ± 0.54	9.13 ± 1.08	

Dai risultati ottenuti si evince che passando dal composito PE-HEMA_SPNC ai compositi vetrimerici contenenti SIL e SILAM diminuisce il parametro B, in misura maggiore passando al campione contenente il più alto contenuto di SILAM. Pertanto sembrerebbe che passando dal composito polimerico ai compositi vetrimerici peggiora l'adesione tra fibre e matrice, tuttavia bisogna considerare che in tutti i casi si ottiene un valore positivo di tale parametro

sinonimo del fatto che l'adesione non è assente. Tuttavia l'adesione tra rinforzante è matrice potrebbe essere migliorabile poiché come si è discusso nella sezione 3.3.2, dalle micrografie SEM e FESEM si nota come al momento della frattura fragile le fibre di sepiolite si sfilano da una metà e restano ancorate alla seconda metà, lasciando quindi dei microvuoti nel materiale. Inoltre è possibile confrontare il parametro B ottenuto per i vetrimeri poliolefinici con quello riportato in letteratura per una poliammide, PA6 [69]. La poliammide è un polimero polare e come discusso nella sezione 2.1.3 la sepiolite grazie all'elevata densità dei gruppi silanoli mostra una buona interazione con i gruppi polari della catena polimerica. Nel lavoro riportato in letteratura per la poliammide, si è ottenuto per la PA6 con 2.5% in peso di sepiolite un parametro B del medesimo ordine di grandezza ottenuto per il PE-HEMA poiché nonostante il polietilene sia un polimero apolare, l'aggiunta del funzionalizzante, HEMA, modifica la sua polarità favorendo l'interazione con la sepiolite.

<u>Riciclo</u>

A seguito dei tre cicli di stampaggio a compressione è stato possibile ottenere le curve sforzodeformazione per i provini del composito PE-HEMA e compositi vetrimerici e valutare la variazione del modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura passando dal primo al terzo ciclo (Figura 90). Per quanto riguarda il composito PE-HEMA SPNC passando dal primo al secondo ciclo aumenta il valor medio del modulo di Young dell'11% per poi diminuire al terzo ciclo del 21%, mentre il valor medio del massimo sforzo in trazione resta invariato passando dal primo al secondo ciclo e diminuisce al terzo ciclo dell'8% e in conclusione il valor medio della deformazione a rottura diminuisce nel secondo ciclo del 38% e aumenta nuovamente al terzo del 25%, rimanendo comunque più basso rispetto a quello del primo ciclo. Per quanto riguarda invece il SIL5% SPNC i valori medi di modulo di Young e massimo sforzo in trazione aumentano passando dal primo al secondo ciclo rispettivamente del 19% e 4% probabilmente a causa della reticolazione che continua ad avvenire e successivamente al terzo ciclo diminuiscono del 20% poiché concorre anche qualche fenomeno degradativo che avviene nella matrice, invece il valor medio della deformazione a rottura diminuisce progressivamente del 5% passando dal primo al terzo ciclo. Il SIL12.5% SPNC mostra un valor medio del modulo di Young che aumenta del 5% passando dal primo al secondo ciclo probabilmente poiché continua ad avvenire la reticolazione e successivamente diminuisce del 12% mentre il valor medio del massimo sforzo in trazione e la deformazione a rottura diminuiscono progressivamente passando dal primo al terzo ciclo rispettivamente del 36% e 41%. Infine i compositi contenenti il SILAM mostrano una diminuzione progressiva delle proprietà meccaniche passando dal primo al terzo ciclo. In particolare passando dal primo al terzo ciclo diminuiscono i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura del SILAM5% SPNC rispettivamente dell'8%, 22% e 47% mentre nel caso del SILAM12.5% SPNC del 12%, 17% e 36%. Queste informazioni sono ottenibili anche dagli istogrammi che riportano la variazione del modulo di Young (Figura 91a), massimo sforzo in trazione (Figura 91b) e deformazione a rottura (Figura 91c) passando dal primo al terzo ciclo. Per una migliore comprensione delle proprietà meccaniche dei campioni, negli istogrammi sono riportati anche quelli già discussi nella sezione 3.1.3 del PE-HEMA e vetrimeri.



Figura 90 Curve sforzo-deformazione di ogni provino di a) PE-HEMA_SPNC, b) SIL5%_SPNC, c) SIL12.5%_SPNC, d) SILAM5%_SPNC, e) SILAM12.5%_SPNC



Figura 91 Istogrammi dei valori medi e di deviazione standard di a) modulo di Young, b) massimo sforzo in trazione e c) deformazione a rottura di PE-HEMA e relativo composito e dei vetrimeri e rispettivi compositi vetrimerici

3.4 APPLICAZIONE DEL P&F SULLE FORMULAZIONI ESTRUSE

3.4.1 Definizione numero di cicli per l'applicazione della tecnica di Press and Fold

La tecnica di P&F è stata applicata su alcune formulazioni prodotte per estrusione come riportato nelle sezioni 3.1.3 e 3.3.3: composito PE-HEMA e sepiolite, compositi vetrimerici SIL5% SPNC e SILAM5% SPNC e PE-HEMA, SIL5% e SILAM5% con aggiunta nella pressa a piani caldi della carica al fine di valutare la variazione della distribuzione e dispersione della carica e la possibilità di ottenere delle prestazioni meccaniche superiori aggiungendo la carica direttamente all'interno della pressa. I film da sottoporre alla tecnica di P&F sono stati estrusi seguendo la medesima procedura illustrata nella sezione 2.2.1 e calcoli illustrati nelle sezioni 3.1.1 e 3.3.1 con la sola differenza che il quantitativo di antiossidante introdotto è superiore, ovvero 0.5% in peso rispetto a 10 grammi di materiale al fine di evitare una possibile ossidazione del materiale durante i cicli di P&F. Tuttavia prima di effettuare queste prove è stato necessario determinare il numero di cicli ai quali le tre matrici dei compositi potevano essere sottoposte senza degradare. Pertanto il PE-HEMA, SIL5% e SILAM5% sono stati sottoposti a 160 cicli di P&F e sono stati prelevati dei campioni a 1, 20, 40, 80 e 160 cicli da analizzare mediante FT-ATR. Passando da 1 a 160 cicli i campioni variano la propria colorazione, diventando più scuri a 160 cicli (Tabella 36) probabilmente sia a causa di parziale termossidazione sia a causa delle contaminazioni accumulate durante i cicli ripetuti di stampaggio a compressione.



Tabella 36 Campioni di PE-HEMA, SIL5% e SILAM5% sottoposti alla tecnica di P&F a 1 e 160 cicli

<u>FTIR</u>

Gli spettri FTIR in ATR dei campioni sopra menzionati sono riportati in Figura 92. Dall'analisi di tali spettri si evince che nei campioni PE-HEMA e SIL5% dal 20esimo ciclo compare una banda a 1240 cm⁻¹ e poiché questa banda non mostra un'intensità crescente passando dal 20esimo al 160esimo ciclo bensì ha intensità variabile, è imputabile alla presenza di contaminazioni inglobate durante il processo di P&F. Per confermare questa ipotesi, a titolo di esempio sono stati acquisti cinque spettri del campione PE-HEMA al 20esimo ciclo e anche da questa analisi è risultata una banda a 1240 cm⁻¹ di intensità variabile tuttavia è risultato complesso indicizzare il segnale. Per il resto, gli spettri sono analoghi a quelli ottenuti presso i laboratori della sede di Alessandria per cui non compaiono segnali correlabili all'ossidazione del polimero.



Figura 92 Spettri FTIR a 1, 20, 40, 80 e 160 cicli di a) PE-HEMA, b) SIL5% e c) SILAM5%

<u>Dinamometro</u>

Per confermare l'assenza di fenomeni degradativi tali da inficiare le prestazioni dei materiali, le formulazioni PE-HEMA, SIL5% e SILAM5% a 1 e 160 cicli (PE-HEMA_1, PE-HEMA_160, SIL5%_1, SIL5%_160, SILAM5%_1 e SILAM5%_160) sono state sottoposte alle prove di trazione. Per ogni materiale sono stati ricavati da 5 a 8 provini e dalle curve sforzo-deformazione è stato possibile ricavare il modulo di Young, il massimo sforzo in trazione e la deformazione sono state considerare le curve dei provini i cui valori di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura. Per rendere maggiormente comprensibile la lettura del grafico sforzo-deformazione sono state considerare le curve dei provini i cui valori di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura fossero più vicini ai valori medi (Figura 93a). Il PE-HEMA mostra un aumento del valor medio del modulo di Young dell'8% passando dal primo al 160esimo ciclo e una diminuzione del valor medio sia del massimo sforzo in trazione e a rottura, rispettivamente del 7% e 28%. Invece il SIL5%, rispetto al primo ciclo, mostra una diminuzione del valor medio del modulo di Young del 18% e un aumento sia del valor medio del massimo sforzo in trazione a rottura, +123%, al 160esimo. Infine il SILAM5% mostra una graduale diminuzione delle proprietà meccaniche passando dal primo al 160esimo ciclo: -10% del modulo di Young, -5%

del massimo sforzo in trazione e -35% della deformazione a rottura. Queste stesse informazioni sono ottenibili anche osservando l'istogramma che riporta i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura di ogni materiale (Figura 93b) in cui è reso evidente che nel PE-HEMA il modulo di Young e il massimo sforzo in trazione variano poco, comunque all'interno degli errori sperimentali, tra 1 e 160 cicli mentre diminuisce maggiormente la deformazione a rottura; nel SIL5% invece la resistenza e l'allungamento aumentano sinonimo del fatto che continui ad avvenire reticolazione come dimostrato anche dalle caratterizzazioni precedenti; infine per il SILAM5% si ottiene un andamento simile al PE-HEMA coerentemente con le caratterizzazioni mostrate precedentemente. Confrontando i campioni PE-HEMA 160, SIL5% 160 e SILAM5% 160 si nota che il valor medio del modulo di Young diminuisce passando dal PE-HEMA ai campioni contenenti i due reticolanti, ma in misura maggiore nel campione contenente il SIL (-25% nel SIL5% e -12% nel SILAM5%); il valor medio del massimo sforzo in trazione aumenta passando dal PE-HEMA 160 al SIL5% 160 dell'8% e resta invariato passando dal PE-HEMA 160 al SILAM5% 160; il valor medio della deformazione a rottura aumenta di poco, +5%, passando dal PE-HEMA 160 al SILAM5% 160 mentre diminuisce del 51% nel campione SIL5% 160. Osservando le curve sforzo-deformazione dei vetrimeri a 160 cicli si registra un aumento della velocità di incrudimento all'aumentare della deformazione che potrebbe essere imputabile al fatto che la reticolazione continui ad avvenire accentuando l'incrudimento dei campioni. La curva sforzodeformazione del PE-HEMA a 160 cicli trasla verso l'alto rispetto a quella ad 1 ciclo seppur attualmente non se ne comprende il motivo.



Figura 93 a) Curve sforzo-deformazione rappresentative di PE-HEMA_1, PE-HEMA_160, SIL5%_1, SIL5%_160, SILAM5%_1 e SILAM5%_160 e b) istogramma dei valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei medesimi campioni

In Tabella 37 sono presenti i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura con le relative bande di errore di PE-HEMA, SIL5% e SILAM5% trazionati a 1 e 160 cicli.

Materiale	Modulo di Young eriale [MPa]		Massimo Trazione	Massimo Sforzo in Trazione [MPa]		Deformazione a Rottura [%]	
	1	160	1	160	1	160	
PE-HEMA	194 ± 8	210 ± 11	14 ± 1	13 ± 2	625 ± 34	453 ± 79	
SIL5%	191 ± 7	157 ± 7	10 ± 1	14 ± 1	99 ± 34	221 ± 25	
SILAM5%	204 ± 14	184 ± 5	13 ± 1	13 ± 1	727 ± 147	475 ± 18	

 Tabella 37 Valori medi a 1 e 160 cicli di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura di PE-HEMA, SIL5% e SILAM5%

In aggiunta, sia osservando l'andamento dello sforzo a trazione in funzione della deformazione a trazione (Figura 93a) sia le immagini dei provini trazionati (Tabella 38) è possibile ricavare informazioni sulla modalità di rottura dei provini. In particolare il PE-HEMA e SILAM5% sia a 1 che a 160 cicli si rompono in maniera duttile poiché subiscono un'iniziale deformazione elastica, incrudimento e strizione al termine. Invece il SIL5% a 1 ciclo mostra una rottura di tipo fragile mentre a 160 cicli di tipo duttile.



Al fine di valutare la possibilità di un miglioramento delle proprietà meccaniche dei compositi passando dalla loro produzione in estrusore alla produzione per P&F, si è ritenuto necessario calcolare il modulo teorico del composito. Questo obiettivo è stato perseguito impiegando un modello teorico che aggiunge alla regola delle miscele due fattori, la lunghezza del rinforzo, η_l , e il fattore di efficienza di orientamento, η_o (Equazione 17).

Equazione 17

$$E_c^t = E_m \varphi_m + E_f \eta_l n_o \varphi_f$$

Dove E_c^t , E_m ed E_f sono rispettivamente il modulo del composito teorico, della matrice e delle fibre. Il fattore di efficienza di lunghezza è calcolabile mediante il modello teorico shear lag di Cox (Equazione 18).

Equazione 18

$$\eta_l = 1 - \left[\frac{Tanh\left(\frac{\alpha \ l}{d}\right)}{\frac{\alpha \ l}{d}}\right]$$

In cui l e d sono rispettivamente lunghezza e diametro della carica. Il valor medio di questi due parametri, l e d, è stato ricavato analizzando una micrografia della sepiolite al FESEM mediante il software ImageJ. Si è ottenuta una lunghezza di 1.474 μ m e un diametro di 0.08 μ m. Il parametro α invece si ricava conoscendo il modulo di Young della matrice, del rinforzante e la frazione in volume di fibre (Equazione 19).

Equazione 19

$$\alpha = \sqrt{\frac{-3E_m}{2E_f \ln \varphi_f}}$$

Il fattore di efficienza di orientamento può essere considerato 1/5 nel caso di seconda fase orientata casualmente come nel caso della sepiolite per i compositi vetrimerici in esame. Come valore di E_f si è considerato quello utilizzato da altri autori in letteratura ovvero 200 GPa [70], mentre per E_m sono stati utilizzati i valori ricavati dalle prove meccaniche al primo ciclo di PE-HEMA, SIL5% e SILAM5%: rispettivamente 181, 164 e 171 MPa. Pertanto il valore teorico per ogni formulazione è stato calcolato sulla base dei parametri precedentemente illustrati e riportato in Tabella 39.

Tabella 39	Valori di α , η_1 e E	E _c per i composi	ti PE-HEMA SPNC	SIL5% SPNC	e SILAM5% SPNC
	11		_		_

Parametri	PE-HEMA_SPNC	SIL5%_SPNC	SILAM5%_SPNC
α	0.0196	0.0168	0.0190
η_l	0.0412	0.0309	0.0391
E_c^t	284	280	299

3.4.2 Press and Fold sui compositi vetrimerici

I compositi PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC estrusi presso i laboratori della sede di Alessandria sono stati sottoposti a 1 e 40 cicli di P&F con l'obiettivo di migliorare la distribuzione e dispersione della carica rispetto ai medesimi campioni estrusi e sottoposti a stampaggio a compressione. Sulla base dell'esperienza del gruppo di ricerca del Queen Mary college University of London considerando che la carica è stata introdotta in camera di estrusione non è stato necessario spingere il processo di P&F a 160 cicli. In Tabella 40 sono rappresentati i campioni a 1 e 40 cicli ottenuti mediante la tecnica di P&F di PE-HEMA_SPNC (o PE-HEMA_SPNC_1 e PE-HEMA_SPNC_40), SIL5%_SPNC (o SIL5%_SPNC_1 e SIL5%_SPNC_40) e SILAM5%_SPNC (o SILAM5%_SPNC_1 e SILAM5%_SPNC_40).



Tabella 40 Immagini campioni PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC a 1 e 40 cicli di P&F

Successivamente sono stati ricavati i provini dai film a 1 e 40 cicli per essere sottoposti alle prove di trazione. Grazie all'analisi delle curve sforzo-deformazione dei provini di ogni materiale (Figura 94a, b e c) e dell'istogramma (Figura 94d) è stato possibile comprendere come passando da 1 a 40 cicli si registrano limitate differenze nelle proprietà meccaniche. In particolare passando da 1 a 40 cicli per il PE-HEMA SPNC si registra una diminuzione del 18% del valor medio del modulo di Young e del 24% riguardo la deformazione a rottura mentre il massimo sforzo in trazione rimane invariato. Nel caso invece del SIL5% SPNC al 40esimo ciclo si registra un diminuzione del valor medio del modulo di Young (-10%) e della deformazione a rottura (-20%) e un aumento del massimo sforzo in trazione (+15%) imputabile al fatto che la reticolazione continui ad avvenire. Infine passando da 1 a 40 cicli nel caso del SILAM5% SPNC si registra una diminuzione di tutte le proprietà meccaniche, rispettivamente del 15%, 8% e 18% e nel caso dei provini a 40 cicli si ottiene un'ampia distribuzione dei dati per cui la banda di errore è maggiore rispetto agli altri casi. Pertanto dai risultati ottenuti, confrontando i campioni a 1 e a 40 cicli di P&F, sembrerebbe che tale tecnica non sia in grado di migliorare la distribuzione della carica ottenuta al mini-estrusore con il 3% in peso di carica ed effettuando 40 cicli e in ogni caso non ci sono sostanziali miglioramenti della prestazione meccanica. Confrontando i campioni sottoposti alla tecnica di P&F a 40 cicli si nota che il

modulo di Young resta all'incirca uguale passando dal PE-HEMA_SPNC_40 al SILAM5%_SPNC_40 (diminuzione 4%) mentre diminuisce del 7% nel SIL5%_SPNC_40; il valor medio del massimo sforzo in trazione diminuisce dell'8% passando dal PE-HEMA_SPNC_40 al SILAM5%_SPNC_40 mentre aumenta del 15% nel caso del SIL5%_SPNC_40; infine il valor medio della deformazione a rottura diminuisce del 14% passando dal PE-HEMA_SPNC_40 al SIL5%_SPNC_40 mentre aumenta del 48% passando al SILAM5%_SPNC_40. Osservando le curve sforzo-deformazione dei provini sopra menzionati si nota come mentre per i campioni PE-HEMA_SPNC sia a 1 che a 40 cicli le curve sono sovrapponibili, nel caso del SIL5% si registra un risultato differente poiché le curve del SIL5%_SPNC_40 traslano verso l'alto rispetto a quelle del SIL5%_SPNC_1 imputabile sia alla carica che alla presenza del reticolante. Un effetto analogo si riscontra, seppur in maniera inferiore, nel caso dei provini del SILAM5%_SPNC a 1 e 40 cicli.



Figura 94 Curve sforzo-deformazione a 1 e 40 cicli di P&F di a) PE-HEMA_SPNC, b) SIL5%_SPNC e c) SILAM5%_SPNC e d) Istogramma con i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei medesimi campioni

In Tabella 41 sono riportati i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura a 1 e 40 cicli di PE-HEMA SPNC, SIL5% SPNC e SILAM5% SPNC.

Tabella 41 Valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura a 1 e 40 cicli
di PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC

Materiali	Modulo di Young [MPa]				Deformazione a Rottura [%]	
	1	40	1	40	1	40
PE-HEMA_SPNC	260 ± 12	212 ± 12	13 ± 0	13 ± 1	359 ± 76	272 ± 65
SIL5%_SPNC	219 ± 13	198 ± 4	13 ± 1	15 ± 1	292 ± 48	233 ± 45
SILAM5%_SPNC	241 ± 5	204 ± 5	13 ± 0	12 ± 1	491 ± 42	402 ± 105

In Tabella 42 sono riportate le immagini dei campioni PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC trazionati a 1 e 40 cicli. Sia da queste ultime immagini sia osservando le

curve sforzo-deformazione (Figura 94) è possibile conoscere la modalità di rottura dei materiali compositi: tutti i campioni, sia a 1 che a 40 cicli, hanno subito una rottura di tipo duttile.



 Tabella 42 Campioni PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC a 1 e 40 cicli di P&F trazionati

 Campioni PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC a 1 e 40 cicli di P&F trazionati

Confrontando il modulo teorico dei compositi sopra menzionati con il modulo effettivo, E_c , a 1 e 40 cicli (Tabella 43) è emerso che ad un ciclo per tutti i compositi non si raggiunge il modulo teorico, bensì è inferiore nel caso del PE-HEMA_SPNC_1 dell'8%, nel caso degli altri due compositi vetrimerici di circa il 20%, mentre a 40 cicli si registra una diminuzione del modulo rispetto al valore ottenuto al primo ciclo del 18% nel caso del PE-HEMA_SPNC_40, del 10% nel caso del SIL5%_SPNC_40 e del 15% nel caso del SILAM5%_SPNC.

Tabella 43 Confronto del modulo dei compositi PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e SILAM5%_SPNC a 1 e 4
cicli con il modulo teorico dei rispettivi compositi

Compositi	Ect	Ē _c
PE_HEMA_SPNC_1	201	260 ± 12
PE_HEMA_SPNC_40	204	212 ± 12
SIL5%_SPNC_1	200	219 ± 13
SIL5%_SPNC_40	280	198 ± 4
SILAM5%_SPNC_1	200	241 ± 5
SILAM5% SPNC 40	299	204 ± 5

Sulla base dei risultati ottenuti precedentemente si è pensato di non proseguire nel post processo via P&F dei materiali preparati in estrusione ma di preparare il composito direttamente via P&F
a partire da film stampati a compressione da PE-HEMA, SIL5% e SILAM5% ai quali aggiungere direttamente la sepiolite in polvere, con l'obiettivo di valutarne la distribuzione e dispersione nel polimero e quindi le proprietà meccaniche. Per questi campioni 40 cicli sono risultati insufficienti poiché la carica risultava ancora visibile ed è stato necessario proseguire con i cicli di P&F fino a 105 cicli. In

Tabella 44 sono presenti i campioni PE-HEMA +3%SPNC, SIL5% +3%SPNC e SILAM5% +3%SPNC (o PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC_105) all'interno della pressa a piani caldi al primo, quinto e decimo ciclo di P&F. Dalle immagini è possibile notare come la carica al termine dei primi 10 cicli risulta essere ancora visibile.

Tabella 44 PE-HEMA +3% SPNC, SIL5% +3%SPNC e SILAM5% +3%SPNC sottoposti a 1, 5 e 10 cicli di



In

Tabella 45 sono riportate le immagini dei campioni PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC_105. Seppur al termine dei 105 cicli siano presenti delle impurezze nei campioni sottoposti a P&F, la sepiolite sembra distribuita.



I materiali prodotti per P&F a 105 cicli sono stati analizzati al SEM. A titolo di esempio di seguito viene mostrata la composizione chimica di tre diverse regioni di una micrografia a 2.50 kX del SILAM5% +3%SPNC_105 (Figura 95). La

Tabella 46 mostra gli elementi individuati dalla sonda EDS nelle tre differenti regioni analizzate fornendo anche la concentrazione in peso. Nella prima area selezionata seppur la carca sembra assente in realtà è presente e ben distribuita poiché è possibile quantificare sia silicio che magnesio. La presenza degli agglomerati è tuttavia confermata dall'analisi composizionali effettuate nelle altre due aree poiché il contenuto di silicio e magnesio aumenta rispetto alla prima area.



Figura 95 Micrografia a 2.50 kX del SILAM5% +3%SPNC_105 con evidenziate tre regioni per l'analisi composizionale

197051102_105				
	SILAN	SILAM5% +3%SPNC		
Flemento chimico	1	2	3	
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	
С	95.5	78.8	52.1	
0	3.3	15.4	33.4	
Si	0.6	2.4	8.6	
Ν	0.1	1.8	0.1	
Mg	0.4	1.6	5.9	

Tabella 46 Composizione chimica in tre regioni differenti della micrografia a 2.50 kX del SILAM5%+3%SPNC 105

Come già discusso nella sezione 2.2.8 sono state acquisite micrografie a 1.00, 2.5, 5.00, 10.00 kX e 250 X per i campioni prodotti per P&F a 105 cicli. Dalle micrografie a 250 X (Figura 96) si nota come in tutti i campioni è presente una buona distribuzione della carica tuttavia la dispersione sembra migliore nei compositi vetrimerici poiché nel composito polimerico sembrano esserci più agglomerati.



 PE-HEMA +3%SPNC_105
 SIL5% +3%SPNC_105
 SILAM5% +3%SPNC_105

 Figura 96 Micrografie a 250X di PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105
 SILAM5% +3%SPNC_105

Analizzando invece le micrografie a 2.50 kX dei campioni sopra menzionati (Figura 97) si nota la presenza di vuoti principalmente nei campioni PE-HEMA +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC e agglomerati in tutti i campioni seppur in maggior quantità nel PE-HEMA +3%SPNC_105 dalle dimensioni di 2 μ m. Pertanto la dispersione della carica sembra migliore nei compositi vetrimerici e in particolar modo nel campione contenente il SIL.



PE-HEMA +3%SPNC_105 SIL5% +3%SPNC_105 SILAM5% +3%SPNC_105 Figura 97 Micrografie a 2.5 kX di PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC_105

Dai campioni prodotti per P&F sono stati ricavati i provini, successivamente sottoposti alla prova di trazione. Una volta elaborati i dati ottenuti dalle prove di trazione è stato possibile rappresentare graficamente le curve sforzo-deformazione dei provini di ogni materiale (Figura 98a) e realizzare un istogramma contenente i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura di ogni materiale (Figura 98b). Il composito vetrimerico SIL5% +3%SPNC 105 mostra una diminuzione del valor medio del modulo di Young e deformazione a rottura rispettivamente del 17% e 44% e un incremento dell'8% del valor medio del massimo sforzo in trazione rispetto al PE-HEMA +3%SPNC 105 imputabile sia alla reticolazione che continua ad avvenire nel tempo sia all'ottenimento di una migliore distribuzione e dispersione della carica come riscontrato dalle micrografie al SEM. Invece il SILAM5% +3%SPNC_105 mostra un incremento di tutte le proprietà meccaniche se confrontate con il PE-HEMA +3%SPNC 105 seppur in maniera contenuta rispettivamente dell'8% di modulo di Young e massimo sforzo in trazione e del 22% della deformazione a rottura, anche in questo caso imputabile all'ottenimento di una migliore distribuzione e dispersione della carica come testimoniato dall'analisi al SEM. Confrontando invece i compositi vetrimerici, si ottengono delle prestazioni meccaniche superiori nei campioni contenenti il SILAM piuttosto che in quelli contenti il SIL.



Figura 98 a) Curve sforzo-deformazione dei provini di PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC_105 e b) istogramma dei valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei medesimi campioni (destra)

In Tabella 47 sono riportati i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura di PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC 105.

Tabella 47 Valori medi di modu	lo di Young, massimo st	forzo in trazione e deformaz	zione a rottura di PE-HEMA
+3%SPNC_	105, SIL5% +3%SPNC	2_105 e SILAM5% +3%SP1	√C_105

	_	_	
Materiali	Modulo di Verra (MBel	Massimo Sforzo in Tuaziana (MBa)	Deformazione a
	Young [MPa]	I razione [MPa]	Kottura [%]
PE-HEMA +3% SPNC_105	243 ± 21	12 ± 0	297 ± 89
SIL5% +3%SPNC_105	202 ± 30	13 ± 1	166 ± 25
SILAM5% +3%SPNC_105	262 ± 23	13 ± 0	362 ± 36

In Figura 99 sono riportate le immagini dei campioni PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC_105 trazionati. Sia osservando le curve sforzodeformazione che le immagini dei campioni trazionati è possibile comprendere come tutti i campioni sono soggetti a una rottura di tipo duttile.



PE_HEMA +3%SPNC_105 SIL5% +3%SPNC_105 SILAM5% +3%SPNC_105 Figura 99 Campioni PE-HEMA +3%SPNC_105, SIL5% +3%SPNC_105 e SILAM5% +3%SPNC_105 trazionati

È possibile confrontare le proprietà meccaniche del polimero e vetrimeri ad 1 ciclo di P&F con quelle dei compositi sottoposti a P&F a 40 e con aggiunta successiva di carica a 105 cicli. In Figura 100a sono riportate le curve sforzo-deformazione e in Figura 100b l'istogramma contenente i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura di ogni materiale. Per il PE-HEMA passando dal polimero al relativo composito a 40 cicli si registra un aumento del valor medio del modulo di Young del 9% e una diminuzione del valor medio di massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura rispettivamente del 7 e 56%. Invece confrontando il PE-HEMA ad un ciclo con il composito a 105 cicli si nota che a aumenta il valor medio del modulo di Young del 25% e diminuisce il valor medio del massimo sforzo in trazione, -14%, e deformazione a rottura, -55%. Confrontano invece il vetrimero SIL5% ad un ciclo con i relativi compositi a 40 e 105 cicli si riscontra un incremento delle proprietà meccaniche, più significativo nel campione a 40 cicli. Infatti nel primo caso si ottiene un incremento dei valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura rispettivamente del 4%, 50% e 135% mentre nel secondo caso del 5%, 30% e 68% imputabile, come è possibile osservare dalle micrografie ottenute con il SEM, ad una migliore distribuzione della carica rispetto al campione prodotto ad un ciclo. Infine passando dal vetrimero con SILAM a 1 ciclo al relativo composito a 40 cicli si nota che il modulo di Young resta circa invariato mentre diminuiscono i valori medi di massimo sforzo in trazione, -11%, e deformazione a rottura, -45%. Passando dal SILAM5% a 1 ciclo al relativo composito prodotto a 105 cicli invece si ottiene un aumento del modulo di Young del 28% e una diminuzione del 3% e 50% di massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura. Inoltre passando dal polimero e vetrimeri ai relativi compositi non compare più lo strain hardening a causa sia della presenza del reticolante che della carica che ostacolano il movimento delle catene nella direzione di applicazione del carico. Inoltre per tutti i campioni sottoposti a 40 ma soprattutto a 105 cicli se

confrontati con il campione estruso prodotto a 1 ciclo bisogna considerare che la diminuzione delle proprietà meccaniche è dovuta anche a una degradazione parziale della matrice. In conclusione, seppur in alcuni casi si registra un incremento della rigidezza e resistenza del materiale passando da 1 a 105 cicli questo è ragionevole poiché comunque si riesce a disperdere ulteriormente la carica, tuttavia queste variazioni non sono sufficientemente superiori rispetto ai risultati ottenuti per i campioni processati mediante estrusione reattiva.



Figura 100 a) Curve sforzo-deformazione del polimero e dei due vetrimeri a 1 ciclo di P&F e relativi compositi a 40 e 105 cicli e b) istogramma dei valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei medesimi campioni

Anche per i campioni sottoposti a 105 cicli di P&F è stato confrontato il modulo del composito con il modulo teorico (Tabella 48). Anche per i campioni con aggiunta della carica nella pressa a piani caldi non si raggiunge il modulo teorico e i valori ottenuti non differiscono in maniera considerevole dai valori ricavati per i compositi realizzati in estrusore e sottoposti ad un ciclo di P&F.

Tabella 48 Confronto modulo teorico e modulo effettivo dei compositi PE-HEMA_SPNC, SIL5%_SPNC e
SILAM5% SPNC a 1 e 40 cicli e dei compositi PE-HEMA SPNC +3%SPNC, SIL5% +3%SPNC e SILAM5%
+3%SPNC a 105 cicli

Compositi	Ect	E _c
PE-HEMA_SPNC_1		260 ± 12
PE-HEMA_SPNC_40	284	212 ± 12
PE-HEMA +3%SPNC_105		243 ± 21
SIL5%_SPNC_1		219 ± 13
SIL5%_SPNC_40	280	198 ± 4
SIL5% +3%SPNC_105		201 ± 30
SILAM5%_SPNC_1		241 ± 5
SILAM5%_SPNC_40	299	204 ± 5
SILAM5%+3%SPNC_105		262 ± 22

Così come per i compositi vetrimerici discussi nella sezione 3.3.3, anche nel caso dei compositi realizzati mediante la tecnica di P&F è stata valutata l'adesione tra nanocarica e matrice mediante il parametro B utilizzando l'Equazione 16 i cui valori sonno riportati in Tabella 49. Analizzando i valori ottenuti di ogni formulazione si evince che per tutti i campioni estrusi, all'aumentare dei cicli di P&F diminuisce il valore del parametro B. Inoltre B diminuisce più marcatamente quando il composito polimerico PE-HEMA +3%SPNC_105 viene sottoposto a

105 cicli di P&F con aggiunta della carica durante il processo in pressa. Pertanto nel caso del composito polimerico l'adesione tra fibra e matrice non migliora né passando dal campione estruso sottoposto al P&F al campione con aggiunta di carica successiva sottoposto a P&F né all'aumentare del numero di cicli. Invece nel caso dei compositi vetrimerici con SIL il parametro B diminuisce passando dal campione estruso e sottoposto a 1 e 40 cicli mentre resta circa invariato passando dal campione estruso a 1 ciclo al campione estruso sottoposto a 105 cicli, a conferma dei risultati ottenuti precedentemente riguardo all'incremento del massimo sforzo in trazione poiché probabilmente il materiale evolve nel tempo, ad esempio reticolando. Per quanto riguarda i compositi vetrimerici con SILAM invece si ottiene un valore di B più alto quando il campione viene sottoposto a 105 cicli di P&F rispetto invece ai campioni estrusi e successivamente sottoposti al P&F a testimonianza del fatto che l'adesione risulta migliore nel campione con aggiunta successiva della carica e sottoposto a 105 cicli, sinonimo del fatto che gli sforzi vengono trasferiti dalla fase continua alla fase dispersa in maniera ottimale. Inoltre confrontando il parametro B ottenuto per il PE-HEMA SPNC discusso nella sezione 3.3.3, 16.69 ± 0.97 , con quello ottenuto nel PE HEMA SPNC 1, sono circa analoghi mentre quello ottenuto per tutti i campioni SIL5% processati per P&F è superiore rispetto a quello ricavato per i campioni ottenuti mediante estrusione reattiva, SIL5% SPNC, 11.27 ± 0.50 , e SIL12.5%, 10.16 ± 0.77 . Pertanto i campioni prodotti per P&F mostrano una migliore adesione tra fibra e matrice rispetto ai campioni estrusi.

Tabella 49 Valori di σ_c , σ_m e di B del composito PE-HEMA e sepiolite e delle formulazioni vetrimeriche sottoposte alla tecnica di P&F a 1,40 e 105 cicli

		1,10 - 10 0 - 10 0	
Materiale	$\sigma_{c} [MPa]$	$\sigma_m [MPa]$	В
PE-HEMA_SPNC_1	9.51 ± 0.14		16.67 ± 0.91
PE-HEMA_SPNC_40	9.02 ± 0.38	8.01 ± 0.32	12.60 ± 1.03
PE-HEMA +3%SPNC_105	8.77 ± 0.26		10.44 ± 0.86
SIL5%_SPNC_1	8.76 ± 0.16		$17.9\ \pm 0.47$
SIL5%_SPNC_40	9.02 ± 0.09	7.77 ± 0.09	14.12 ± 0.30
SIL5%+3%SPNC_105	8.78 ± 0.23		16.76 ± 0.63
SILAM5%_SPNC_1	8.51 ± 0.20		7.07 ± 0.22
SILAM5% SPNC 40	8.14 ± 0.60	8.15 ± 0.06	3.37 ± 0.27
SILAM5%+3%SPNC_105	9.36 ± 0.26		15 ± 0.53

È importante sottolineare che l'applicazione della tecnica di P&F richiede delle tempistiche superiori rispetto a quelle impiegate nel mini-estrusore: nel primo caso infatti 160 cicli possono essere effettuati all'incirca in 7 ore mentre nel secondo caso una formulazione viene prodotta nel mini estrusore in 15 minuti seppur bisogna considerare le fasi di preparazione dei precursori. Considerando che le proprietà meccaniche in termini di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura non migliorano consistentemente passando dalle formulazioni prodotte in mini-estrusore a quelle prodotte per P&F e che l'applicazione della tecnica di P&F richiede delle tempistiche superiori rispetto all'estrusione reattiva è possibile concludere che con questa percentuale di carica rimane conveniente la produzione delle formulazioni mediante estrusione. Tuttavia dagli studi riportati precedentemente riguardo i compositi vetrimerici prodotti per P&F è stata confermata la possibilità di utilizzare questa tecnica come alternativa all'estrusione reattiva impiegata per la produzione dei nanocompositi vetrimerici. Per osservare una variazione importante delle proprietà meccaniche dei compositi vetrimerici passando dalla produzione in estrusore alla produzione per P&F potrebbe essere necessario incrementare il contenuto di carica e per questo motivo sono state prodotte per P&F due formulazioni, una con il 10% di sepiolite e una con il 50% e successivamente sono state sottoposte ad analisi SEM e alle prove di trazione. La formulazione al 10% è stata processata a 105 cicli mentre quella al

50% a 160 poiché 105 cicli non sono risultati sufficienti a distribuire e disperdere la carica in maniera efficace.

Le formulazioni al 10 e 50% in peso di carica sono state analizzate al SEM a diversi ingrandimenti, 1.00, 2.5, 5.00, 10.00 kX e 250 X. Quest'ultima conferma la composizione del composito al 10% di carica mentre nel composito con il più alto contenuto di carica è stata rilevata la presenza di qualche impurezza inglobata probabilmente durante il processo di P&F. Osservando la micrografia a 250 X (Figura 101) si nota come passando dalla formulazione al 3% in peso di carica alla formulazione al 50% in peso la presenza della carica è evidente poiché sembrerebbe che l'adesione tra gli strati sia mediocre probabilmente a causa del contenuto elevato di sepiolite che rimane tra uno strato e l'altro.



PE-HEMA +3%SPNC_105 PE-HEMA +10%SPNC_105 PE-HEMA +50%SPNC_105 Figura 101 Micrografia a 250X dei nanocompositi PE-HEMA +3%SPNC_105, PE-HEMA +10%SPNC_105 e PE-HEMA +50%SPNC

La micrografia a 2.50 kX (Figura 102) consente di rilevare la presenza di agglomerati in tutti i campioni seppur in maniera significativa nel campione con il più alto contenuto di carica. In questo ultimo caso si nota anche la presenza di fibre pendenti poiché sfilate dalla seconda metà del campione durante la frattura fragile. Nei campioni al 3 e 10% di carica gli agglomerati hanno una dimensione di circa 2.5 μ m.



PE-HEMA +3%SPNC_105 PE-HEMA +10%SPNC_105 PE-HEMA +50%SPNC_105 Figura 102 Micrografia a 2.50 kX dei nanocompositi PE-HEMA +3%SPNC_105, PE-HEMA +10%SPNC_105 e PE-HEMA +50%SPNC

A seguito delle prove meccaniche di trazione è stato possibile confrontare le prestazioni meccaniche delle tre formulazioni sopra menzionate. In Figura 103a sono riportare le curve sforzo-deformazione rappresentative di ogni materiale mentre in Figura 103b è riportato l'istogramma con i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura. Inoltre in Tabella 50 in sono riportati i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura delle tre formulazioni prodotte. Passando dalla formulazione col più basso contenuto di carica a quella con il 10% si ottiene un aumento sia del modulo di Young (+74%) che del massimo sforzo in trazione (+33%) e una diminuzione della deformazione a rottura (-70%) poiché da un lato la carica aumenta la rigidezza del composito ma dall'altro lo infragilisce, riducendo così la possibilità di deformarsi all'aumentare della

deformazione imposta. Questo effetto è maggiormente visibile quando si aumenta il contenuto di carica al 50% poiché il valor medio del modulo di Young e del massimo sforzo in trazione aumentano rispettivamente del 217% e 92% rispetto al campione al 3% in peso di carica tuttavia diminuisce drasticamente il valor medio della deformazione a rottura, -97%. Inoltre, sia osservando le curve sforzo-deformazione che le immagini dei provini trazionati (Figura 104), mentre i provini al più basso contenuto di carica subiscono una rottura di tipo duttile, i campioni al 10 e 50% in peso di carica subiscono una rottura di tipo fragile. Inoltre passando dal composito al 3% in peso di carica ai compositi al 10 e 50% in peso non si osserva più il fenomeno dello strain hardening a causa dell'elevato contenuto di carica che ostacola il movimento delle catene polimeriche.



Figura 103 a) Curve sforzo-deformazione di PE-HEMA +3%SPNC_105, PE-HEMA +10%SPNC_105 e PE-HEMA +50%SPNC_160 e b) istogramma con i valori medi di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura dei medesimi campioni



PE-HEMA +3%SPNC_105 PE-HEMA +10%SPNC_105 PE-HEMA +50%SPNC_160 Figura 104 Immagini campioni trazionati di PE-HEMA +3%SPNC_105, PE-HEMA +10%SPNC_105 e PE-HEMA +50%SPNC_160

 Tabella 50 Valori medi e deviazione standard di modulo di Young, massimo sforzo in trazione e deformazione a rottura del composito PE-HEMA con 3%, 10% e 50% di sepiolite

1	-	, I	
 Matariala	Modulo di	Massimo Sforzo in	Deformazione
Wrater late	Young [MPa]	Trazione [MPa]	a Rottura [%]
PE-HEMA +3%SPNC_105	243 ± 21	12 ± 0	297 ± 89
PE-HEMA +10%SPNC 105	422 ± 19	16 ± 0	88 ± 15
PE-HEMA +50%SPNC_160	771 ± 51	23 ± 2	10 ± 2

Anche per le formulazioni con il 10% e 50% in peso di carica è stato valutato il parametro B al fine di valutare come varia l'adesione all'aumentare del numero di cicli e del contenuto di carica. Pertanto in Tabella 51 viene mostrato il parametro B sia della formulazione al 3% in peso di carica sia delle formulazioni al 10 e 50% in peso. Osservando i risultati ottenuti si nota come per tutte le formulazioni il parametro B ha un valore positivo tuttavia diminuisce drasticamente passando dalla formulazione al 3% in peso al composito al 10% in peso di carica. Seppur il valore di B passando dal campione al 3% in peso di carica al 50% in peso diminuisce, si ottiene in questo secondo caso un valore superiore rispetto al campione col 10% di carica. Queste evidenze è possibile osservarle anche nel grafico riportato in Figura 105 in cui è riportata la σ_{rid} in funzione della frazione in volume di fibre, incluso a 0% in peso. L'interpolazione dei dati ottenuti consente di comprendere come passando dallo 0% al campione al più alto contenuto di carica il parametro B è esattamente quello ottenuto per la formulazione al 50% in peso di carica, che si ricava dalla pendenza della curva. Il motivo per cui il valore di B per la formulazione al 10% è inferiore rispetto a quello della composizione al 50% è ignoto tuttavia potrebbe essere dovuto a diversi fattori, come al fatto che 105 cicli potrebbero essere insufficienti per disgregare eventuali agglomerati e quindi per ottenere una dispersione ottimale della carica. La diminuzione del parametro B passando dal campione al 3% in peso di carica al campione al 50% è confermata anche dalle micrografie al SEM che evidenziano un incremento di aggregati e una scarsa adesione tra fibre e matrice. Pertanto, per aggiungere, distribuire e disperdere in maniera ottimale il 50% in peso di carica in una matrice potrebbe essere necessario incrementare il numero di cicli di P&F poiché con 160 cicli non si riesce a disperdere il 50% in peso di carica nel PE-HEMA.

PE-HEMA +50%SPNC_160			
Materiale	σ _c [MPa]	$\sigma_m[MPa]$	B
PE-HEMA +3%SPNC_105	8.77 ± 0.26		10.44 ± 0.86
PE-HEMA +10%SPNC 105	7.35 ± 0.47	8.01 ± 0.32	1.45 ± 0.15

 9.58 ± 0.67

PE-HEMA +50%SPNC 160





Figura 105 Grafico di σ_{rid} in fuznione di V_f

 3.67 ± 0.40

4 CONCLUSIONI

Attraverso gli studi condotti in questa tesi sui vetrimeri con SIL e SILAM e relativi nanocompositi è stato possibile confermare l'estrusione reattiva come metodo alternativo alla produzione via solvente impiegando le formulazioni SIL5%, SIL12.5%, SILAM5% e SILAM12.5%, poiché il metodo è risultato applicabile solo a basse densità di reticolazione in quanto ad alte percentuali di reticolante non è possibile completare la preparazione per via di viscosità estremamente elevate. Dalla produzione al mini-estrusore e dalle prove reologiche è emerso anche che i vetrimeri con SIL e SILAM mostrano comportamento differente, in particolare i primi sembrano mostrare il tipico comportamento di un materiale reticolato mentre i secondi no poiché con andamento di modulo elastico, di perdita e viscosità prossimi a quelli del PE-HEMA. L'introduzione del SIL nel PE-HEMA ha comportato un aumento di alcune proprietà meccaniche come il modulo di Young e massimo sforzo in trazione poiché introduce, mediante punti di reticolazione, dei vincoli allo scorrimento delle catene quando sottoposti a prove di trazione.

In aggiunta, in questa tesi è stato possibile realizzare nanocompositi fino al 3% in peso di sepiolite con matrici vetrimeriche come confermato dalle micrografie al SEM che dimostrano il raggiungimento di una buona distribuzione e dispersione della carica. Considerando che i vetrimeri reticolano durante la fase di processo in mini-estrusore e che quindi comportano un incremento della forza in funzione del tempo, si è ritenuto opportuno limitare il quantitativo di carica al 3% in peso. Così come per i vetrimeri, risultati analoghi in termini di prestazioni meccaniche sono stati ottenuti andando a confrontare i vetrimeri con i relativi compositi che oltre all'effetto della reticolazione, la presenza della carica migliora le proprietà meccaniche ragionevolmente a discapito della deformazione a rottura che diminuisce sia all'aumentare del contenuto di reticolante che a causa della presenza della carica. Questi promettenti risultati derivano dal fatto che mediante estrusione reattiva è stato possibile ottenere una buona dispersione e distribuzione della carica come dimostrato dalle micrografie al SEM e FESEM. Inoltre il processo di riciclo su questi materiali mediante tre cicli successivi di stampaggio a compressione ha confermato quanto riportato in letteratura riguardo la riciclabilità di questa classe di materiali poiché non hanno mostrato una diminuzione marcata delle proprietà meccaniche seppur esistente ad esempio a causa della parziale degradazione della matrice o poiché è rimasto del reticolante non reagito all'interno delle formulazioni che non ha contribuito alla resistenza del materiale. L'applicazione della tecnica di P&F sulle formulazioni vetrimeriche prescelte ha dimostrato che non si ottiene un incremento importante delle proprietà meccaniche passando dai compositi prodotti in estrusore ai compositi prodotti per P&F con il 3% in peso di carica poiché in quest'ultimo caso non è stato possibile ottenere una migliore distribuzione e dispersione della carica rispetto a quanto ottenuto per estrusione reattiva. Tuttavia mediante la tecnica di P&F è possibile migliorare l'adesione tra fibra e matrice per il composito polimerico e per i vetrimeri a base di SIL poiché il parametro B, che indica la bontà dell'adesione tra matrice e rinforzante, risulta essere maggiore. A seguito degli studi condotti in questa tesi è stato dimostrato che la tecnica di P&F può essere impiegata per la produzione

dei nanocompositi vetrimerici poiché consente di conservare le proprietà meccaniche ottenute mediante estrusione reattiva, tuttavia per i nanocompositi vetrimerici in questione, al 3% in peso di sepiolite, a causa delle tempistiche superiori di processo per P&F rispetto all'estrusione reattiva, è preferibile continuare ad utilizzare il mini-estrusore per la loro produzione. In aggiunta è stato possibile realizzare mediante P&F un nanocomposito a base PE-HEMA e con il 10% in peso di sepiolite ottenendo una dispersione confrontabile con quella al 3% in peso tuttavia con un'adesione inferiore. Pertanto è stato possibile introdurre un quantitativo di carica fino al 50% in peso nel composito polimerico mediante la tecnica di P&F non realizzabile altrimenti mediante un mini-estrusore, soprattutto se si lavora un vetrimero in cui, oltre alla carica, la reticolazione contribuisce ad ostacolare la miscelazione, Questo nanocomposito ha mostrato un incremento significativo del modulo di Young e massimo sforzo in trazione rispetto al campione contenente il 3% in peso di carica seppur una minore dispersione e adesione sia poiché è complicato disperdere su scala nanometrica un contenuto così elevato di carica sia perché probabilmente 160 cicli sono insufficienti a disperdere omogeneamente la carica come confermato anche dall'analisi al SEM. Tra le prospettive future sicuramente rientra la possibilità di aumentare il numero di cicli di P&F nel nanocomposito PE-HEMA SPNC al fine di migliorare la dispersione e distribuzione della carica e quindi le proprietà meccaniche. Inoltre potrebbe essere interessante produrre nanocompositi vetrimerici mediante la tecnica di P&F con un contenuto di carica superiore al 3% in peso e difficilmente introducibile mediante estrusione reattiva per valutare un incremento delle proprietà meccaniche del nanocomposito. Per quanto riguarda invece i vetrimeri fenossidici, è stato possibile confermare l'estrusione reattiva come tecnica di produzione tuttavia con delle problematiche rispetto al PE-HEMA legate ad un'elevata temperatura di transizione vetrosa e adesione del vetrimero alla camera e alle viti dell'estrusore. Tuttavia è stato possibile dimostrare in questa tesi la possibilità di ridurre il problema precedentemente menzionato mediante l'impiego di un distaccante. Inoltre mediante la caratterizzazione reologica è stato possibile dimostrare che passando dal vetrimero fenossidico prodotto mediante estrusione reattiva al medesimo vetrimero prodotto via solvente, si ottiene un grado di reticolazione superiore poiché i valori di modulo elastico e di viscosità sono superiori. Questo risultato è stato anche dimostrato dalle prove di gel fraction poiché il campione prodotto mediante estrusione reattiva mostra una frazione insolubile al termine dell'immersione in solvente pari al 90% mentre il campione prodotto via solvente una frazione insolubile del 78%. Al fine di completare la caratterizzazione di questi vetrimeri fenossidici sicuramente rientra tra le prospettive future la valutazione delle proprietà meccaniche mediante prove di trazione. In aggiunta si potrebbe esplorare la possibilità di realizzare dei nanocompositi vetrimerici a base fenossidica sia per il vetrimero a più basso contenuto di funzionalizzante poiché la forza in funzione del tempo di processo in mini-estrusore e i valori di G', G'' e viscosità ottenuti in reologia sonno inferiori rispetto a quelli ottenuti per i vetrimeri PE-HEMA a più bassa densità di reticolazione, sia per il vetrimero a più alto contenuto di reticolante che mostra invece dei valori di forza in funzione del tempo in mini-estrusore e G', G'' e viscosità in reologia confrontabili con i vetrimeri PE-HEMA con densità di reticolazione bassa, tuttavia in questo secondo caso sarebbe opportuno impiegare il distaccante per le motivazioni discusse precedentemente.

In conclusione per entrambe le classi di vetrimeri è stato possibile dimostrare come l'estrusione reattiva rappresenti una valida alternativa al processo via solvente comportando sia una diminuzione delle tempistiche di processo sia la riduzione dell'impiego di solventi e quindi di tutte le problematiche associate al loro smaltimento e utilizzo. Inoltre è stato possibile impiegare, mediante l'applicazione della tecnica di P&F, un modo alternativo all'estrusione reattiva per la produzione di nanocompositi vetrimerici che attualmente rappresenta l'unico modo per produrre questi materiali, tuttavia sarebbe utile studiare la realizzazione per P&F di nanocompositi vetrimerici con più alto contenuto di carica non fattibile mediante un mini-

estrusore, al fine di comprendere una reale applicazione di questa tecnica in alternativa all'estrusione reattiva. Inoltre sarebbe opportuno studiare ulteriormente l'evoluzione della struttura chimica e delle proprietà nel tempo dei vetrimeri e nanocompositi vetrimerici, sia a temperatura ambiente sia durante la permanenza a temperature elevate, in condizioni operative e a seguito di riprocesso dal fuso.

5 BIBLIOGRAFIA

[1] Tellers, J., Zych, A., Neuteboom, P., Soliman, M., & Vachon, J. (2020). Polyolefin copolymer PE-HEMA with increased metal adhesion properties. *European Polymer Journal*, *131*, 109721. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109721]

[2] Zych, A., Pinalli, R., Soliman, M., Vachon, J., & Dalcanale, E. (2020). Polyethylene vitrimers via silyl ether exchange reaction. *Polymer*, *199*, 122567. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122567]

[3] Tellers, J., Pinalli, R., Soliman, M., Vachon, J., & Dalcanale, E. (2019). Reprocessable vinylogous urethane cross-linked polyethylene via reactive extrusion. *Polymer Chemistry*, *10*(40), 5534–5542. [DOI: https://doi.org/10.1039/c9py01194c]

[4] GUBANOVA, E., KUPINETS, L., DEFORZH, H., KOVAL, V. e GASKA, K., (2020). RECYCLING OF POLYMER WASTE IN THE CONTEXT OF DEVELOPING CIRCULAR ECONOMY. *Architecture, Civil Engineering, Environment.* 12(4), 99–108. [DOI: 10.21307/acce-2019-055]

[5] Plastiche, S., (2020). La nuova strada verde: l'Economia circolare nel riciclo della plastica. *Soluzioni Plastiche*. [Consultato il 25 maggio 2022]. [https://www.soluzioniplastiche.com/post/la-nuova-strada-verde-l-economia-circolare-nel-riciclo-della-plastica]

[6] Tecnologie di riciclaggio dei polimeri 2020-2030, opzioni di fine vita per i rifiuti di plastica: strumenti, tendenze e mercati - MaTech. (s.d.). MaTech. [https://www.matech.it/tecnologie-di-riciclaggio-dei-polimeri-2020-2030-opzioni-di-fine-vita-per-i-rifiuti-di-plastica-strumenti-tendenze-e-mercati/]

[7] Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. e Leibler, L., (2011). Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science*. 334 (6058), 965–968. [DOI: 10.1126/science.1212648]

[8] Messaâdi, A., Dhouibi, N., Hamda, H., Belgacem, F. B. M., Adbelkader, Y. H., Ouerfelli, N. e Hamzaoui, A. H., (2015). A New Equation Relating the Viscosity Arrhenius Temperature and the Activation Energy for Some Newtonian Classical Solvents. *Journal of Chemistry* [online]. 2015, 1–12. [DOI: 10.1155/2015/163262]

[9] Denissen, W., Winne, J. M. e Du Prez, F. E., (2016). Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chemical Science*. **7**(1), 30–38. [DOI: 10.1039/c5sc02223a]

[10] McBride, M. K., Worrell, B. T., Brown, T., Cox, L. M., Sowan, N., Wang, C., Podgorski, M., Martinez, A. M. e Bowman, C. N., (2019). Enabling Applications of Covalent Adaptable Networks. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 10(1), 175–198. [DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-060718-030217]

[11] Chakma, P. e Konkolewicz, D., (2019). Dynamic Covalent Bonds in Polymeric Materials. *Angewandte Chemie International Edition*. 58(29), 9682–9695. [DOI: 10.1002/anie.201813525]

[12] Guerre, M., Taplan, C., Winne, J. M. e Du Prez, F. E., (2020). Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties. *Chemical Science*. 11(19), 4855–4870. [DOI: 10.1039/d0sc01069c]

[13] Zheng, J., Png, Z. M., Ng, S. H., Tham, G. X., Ye, E., Goh, S. S., Loh, X. J. e Li, Z., (2021). Vitrimers: Current research trends and their emerging applications. *Materials Today*. [DOI: 10.1016/j.mattod.2021.07.003]

[14] Van Zee, N. J. e Nicolaÿ, R., (2020). Vitrimers: Permanently crosslinked polymers with dynamic network topology. *Progress in Polymer Science*. 104, 101233. [DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101233]

[15] Nishimura, Y., Chung, J., Muradyan, H., & Guan, Z. (2017). Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(42), 14881–14884. [DOI: https://doi.org/10.1021/jacs.7b08826]

[16] Osthoff, R. C., Bueche, A. M. e Grubb, W. T., (1954). Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers1. *Journal of the American Chemical Society*. **76**(18), 4659–4663. [DOI: 10.1021/ja01647a052]

[17] Schmolke, W., Perner, N. e Seiffert, S., (2015). Dynamically Cross-Linked Polydimethylsiloxane Networks with Ambient-Temperature Self-Healing. *Macromolecules*. 48(24), 8781–8788. [DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01666]

[18] Zheng, P. e McCarthy, T. J., (2012). A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*. 134(4), 2024–2027. [DOI: 10.1021/ja2113257]

[19] Berkefeld, A., Guerra, C. F., Bertermann, R., Troegel, D., Daiß, J. O., Stohrer, J., Bickelhaupt, F. M. e Tacke, R., (2014). Silicon α -Effect: A Systematic Experimental and Computational Study of the Hydrolysis of C α - and C γ -Functionalized Alkoxytriorganylsilanes of the Formula Type ROSiMe2(CH2)nX (R = Me, Et;n= 1, 3; X = Functional Group). *Organometallics*. 33(11), 2721–2737. [DOI: 10.1021/om500073m]

[20] Cromwell, O. R., Chung, J. e Guan, Z., (2015). Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *Journal of the American Chemical Society*. 137(20), 6492–6495. [DOI: 10.1021/jacs.5b03551]

[21] Nicolaÿ, R., Kamada, J., Van Wassen, A. e Matyjaszewski, K., (2010). Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker. *Macromolecules*. 43(9), 4355–4361. [DOI: 10.1021/ma100378r]

[22] Cromwell, O. R., Chung, J. e Guan, Z., (2015b). Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *Journal of the American Chemical Society*. 137(20), 6492–6495. [DOI: 10.1021/jacs.5b03551]

[23] Röttger, M., Domenech, T., van der Weegen, R., Breuillac, A., Nicolaÿ, R. e Leibler, L., (2017). High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science*. 356(6333), 62–65. [DOI:10.1126/science.aah5281]

[24] Tellers, J., Zych, A., Neuteboom, P., Soliman, M., & Vachon, J. (2020). Polyolefin copolymer PE-HEMA with increased metal adhesion properties. *European Polymer Journal*, 131, 109721. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109721]

[25] Winter, H. H. e Chambon, F., (1986). Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *Journal of Rheology*. 30(2), 367–382. [DOI: 10.1122/1.549853]

[26] Tretbar, C. A., Neal, J. A. e Guan, Z., (2019). Direct Silyl Ether Metathesis for Vitrimers with Exceptional Thermal Stability. *Journal of the American Chemical Society*. 141(42), 16595–16599. [DOI: 10.1021/jacs.9b08876]

[27] Sauer, J. A. e Woodward, A. E., (1960). Transitions in Polymers by Nuclear Magnetic Resonance and Dynamic Mechanical Methods. *Reviews of Modern Physics*. 32(1), 88–101. [DOI: 10.1103/revmodphys.32.88]

[28] Martín, S., Vega, J. F., Expósito, M. T., Flores, A. e Martínez-Salazar, J., (2010). A three-phase microstructural model to explain the mechanical relaxations of branched polyethylene: a DSC, WAXD and DMTA combined study. *Colloid and Polymer Science*. 289(3), 257–268. [DOI: 10.1007/s00396-010-2348-x]

[29] Denissen, W., Rivero, G., Nicolaÿ, R., Leibler, L., Winne, J. M., & Du Prez, F. E. (2015). Vinylogous Urethane Vitrimers. Advanced Functional Materials, 25(16), 2451–2457. [DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201404553]

[30] Eldred, S. E., Stone, D. A., Gellman, S. H. e Stahl, S. S., (2003). Catalytic Transamidation under Moderate Conditions. Journal of the American Chemical Society. 125 (12), 3422–3423. [DOI: 10.1021/ja028242h]

[31] Denissen, W., Winne, J. M. e Du Prez, F. E., (2016). Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. Chemical Science. 7(1), 30–38. [DOI: 10.1039/c5sc02223a]

[32] Tellers, J., Pinalli, R., Soliman, M., Vachon, J., & Dalcanale, E. (2019). Reprocessable vinylogous urethane cross-linked polyethylene via reactive extrusion. *Polymer Chemistry*, *10*(40), 5534–5542. [DOI: https://doi.org/10.1039/c9py01194c]

[33] Van Melick, H. G. H., Govaert, L. E. e Meijer, H. E. H., (2003). On the origin of strain hardening in glassy polymers. Polymer. 44(8), 2493–2502. [DOI: 10.1016/s0032-3861(03)00112-5]

[34] Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D.-J., Kuiper, P. e de Wit, H., (2012). Recycling of composite materials. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification [online]. 51, 53–68. [DOI: 10.1016/j.cep.2011.09.007]

[36] Yan, P., Zhao, W., Jiang, L., Wu, B., Hu, K., Yuan, Y. e Lei, J., (2017). Reconfiguration and shape memory triggered by heat and light of carbon nanotube-polyurethane vitrimer composites. Journal of Applied Polymer Science. 135(5), 45784. [DOI: 10.1002/app.45784]

[37] Yang, Y., Pei, Z., Li, Z., Wei, Y. e Ji, Y., (2016). Making and Remaking Dynamic 3D Structures by Shining Light on Flat Liquid Crystalline Vitrimer Films without a Mold. Journal of the American Chemical Society. 138(7), 2118–2121. [DOI: 10.1021/jacs.5b12531]

[38] Li, Z., Yang, Y., Wang, Z., Zhang, X., Chen, Q., Qian, X., Liu, N., Wei, Y., & Ji, Y. (2017). Polydopamine nanoparticles doped in liquid crystal elastomers for producing dynamic 3D structures. Journal of Materials Chemistry A, 5(14), 6740–6746. [DOI: https://doi.org/10.1039/c7ta00458c]

[39] Palmer, J., Ghita, O. R., Savage, L., & Evans, K. E. (2009). Successful closed-loop recycling of thermoset composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 40(4), 490–498. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.002]

[40] Pickering, S.J., (2010), Thermal methods for recycling waste composites, in: V. Goodship (Ed.), Management, Recycling and Reuse of Waste Composites, WP e CRC Press, Cambride, UK, pp. 65-101

[41] Ferri, D., (2016). Reologia dei polimeri: quanto può aiutare l'industria? *Bollettino Panta Rei, Contributo Scientifico*. 15(5), 20–29.

[42] Santagiuliana, G., Picot, O. T., Crespo, M., Porwal, H., Zhang, H., Li, Y., Rubini, L., Colonna, S., Fina, A., Barbieri, E., Spoelstra, A. B., Mirabello, G., Patterson, J. P., Botto, L., Pugno, N. M., Peijs, T., & Bimateriali, E. (2018). Breaking the Nanoparticle Loading– Dispersion Dichotomy in Polymer Nanocomposites with the Art of Croissant-Making. ACS Nano, 12(9), 9040–9050. [DOI: https://doi.org/10.1021/acsnano.8b02877]

[43] Kim, H., Kobayashi, S., AbdurRahim, M. A., Zhang, M. J., Khusainova, A., Hillmyer, M. A., Abdala, A. A. e Macosko, C. W., (2011). Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. Polymer. 52(8), 1837–1846. [DOI: 10.1016/j.polymer.2011.02.017]

[44] Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H. e Lee, J. H., (2012). Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites. Polymer Testing. 31(1), 31–38. [DOI: 10.1016/j.polymertesting.2011.09.007]

[45] Carotenuto, G., De Nicola, S., Palomba, M., Pullini, D., Horsewell, A., Hansen, T. W. e Nicolais, L., (2012). Mechanical properties of low-density polyethylene filled by graphite nanoplatelets. Nanotechnology. 23(48), 485705. [DOI: 10.1088/0957-4484/23/48/485705]

[46] Vasileiou, A. A., Kontopoulou, M. e Docoslis, A., (2014). A Noncovalent Compatibilization Approach to Improve the Filler Dispersion and Properties of Polyethylene/Graphene Composites. ACS Applied Materials & Interfaces. 6(3), 1916–1925. [DOI: 10.1021/am404979g]

[47] Gong, J., Niu, R., Liu, J., Chen, X., Wen, X., Mijowska, E., Sun, Z. e Tang, T., (2014). Simultaneously improving the thermal stability, flame retardancy and mechanical properties of polyethylene by the combination of graphene with carbon black. RSC Adv. 4(64), 33776–33784. [DOI: 10.1039/c4ra04623d]

[48] Mittal, V. e Chaudhry, A. U., (2015). Polymer - graphene nanocomposites: effect of polymer matrix and filler amount on properties. Macromolecular Materials and Engineering [online]. 300(5), 510–521.[DOI: 10.1002/mame.201400392]

[49] Lazzeri, A. e Phuong, V. T., (2014). Dependence of the Pukánszky's interaction parameter B on the interface shear strength (IFSS) of nanofiller- and short fiber-reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*. 93, 106–113. [DOI: 10.1016/j.compscitech.2014.01.002]

[50] Jiang, L., Liu, Z., Lei, Y., Yuan, Y., Wu, B. e Lei, J., (2019). Sustainable Thermosetting Polyurea Vitrimers Based on a Catalyst-Free Process with Reprocessability, Permanent Shape Reconfiguration and Self-Healing Performance. ACS Applied Polymer Materials. 1(12), 3261–3268. [DOI: 10.1021/acsapm.9b00672]

[51] Ding, Z., Yuan, L., Liang, G., & Gu, A. (2019). Thermally resistant thermadapt shape memory crosslinked polymers based on silyl ether dynamic covalent linkages for self-folding and self-deployable smart 3D structures. Journal of Materials Chemistry A, 7(16), 9736–9747. [DOI: https://doi.org/10.1039/c9ta01147a]

[52] Wu, Y., Wei, Y., & Ji, Y. (2020). Polymer actuators based on covalent adaptable networks. *Polymer Chemistry*, 11(33), 5297–5320. [DOI: https://doi.org/10.1039/d0py00075b]

[53] Shi, Q., Yu, K., Kuang, X., Mu, X., Dunn, C. K., Dunn, M. L., Wang, T. e Jerry Qi, H., (2017). Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy. Materials Horizons. 4(4), 598–607. [DOI: 10.1039/c7mh00043j]

[54] Yue, L., Bonab, V. S., Yuan, D., Patel, A., Karimkhani, V., & Manas-Zloczower, I. (2019). Vitrimerization: A Novel Concept to Reprocess and Recycle Thermoset Waste via Dynamic Chemistry. *Global Challenges*, 1800076. [DOI: https://doi.org/10.1002/gch2.201800076]

[55] Yue, L., Bonab, V. S., Yuan, D., Patel, A., Karimkhani, V., & Manas-Zloczower, I. (2019a). Vitrimerization: A Novel Concept to Reprocess and Recycle Thermoset Waste via Dynamic Chemistry. *Global Challenges*, 1800076. [DOI: https://doi.org/10.1002/gch2.201800076]

[56] Yang, Y., Terentjev, E. M., Zhang, Y., Chen, Q., Zhao, Y., Wei, Y., & Ji, Y. (2019). Reprocessable Thermoset Soft Actuators. Angewandte Chemie International Edition, 58(48), 17474–17479. [DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201911612]

[57] Choudhury, A., Bhowmick, A. K., & Ong, C. (2009). Novel role of polymer–solvent and clay–solvent interaction parameters on the thermal, mechanical and optical properties of polymer nanocomposites. Polymer, 50(1), 201–210. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.10.044]

[58] Alvarez, A. (1984). Sepiolite: Properties and Uses. In Developments in Sedimentology (pp. 253–287). Elsevier. [DOI: https://doi.org/10.1016/s0070-4571(08)70044-x]

[59] Mirabella, F. M., & Bafna, A. (2002). Determination of the crystallinity of polyethylene/ α -olefin copolymers by thermal analysis: Relationship of the heat of fusion of 100% polyethylene crystal and the density. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(15), 1637–1643. [DOI. https://doi.org/10.1002/polb.10228]

[60] Socrates, G. (2004). Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts (3. ed.). Wiley.

[61] Krimm, S., Liang, C. Y., & Sutherland, G. B. B. M. (1956). Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene. *The Journal of Chemical Physics*, *25*(3), 549 562. [DOI: https://doi.org/10.1063/1.1742963]

[62] Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., & Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21(5), 557–563. [DOI: https://doi.org/10.1016/s0142-9418(01)00124-6]

[63] Bikiaris, D., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Botev, M., Betchev, C., & Panayiotou, C. (1999). Mechanical properties and biodegradability of LDPE blends with fatty-acid esters of amylose and starch. Journal of Applied Polymer Science, 71(7), 1089–1100. [DOI: https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19990214)71:7%3C1089::aid-app7%3E3.0.co;2-i]

[64] Alonso, Y., Martini, R. E., Iannoni, A., Terenzi, A., Kenny, J. M., & Barbosa, S. E. (2014). Polyethylene/sepiolite fibers. Influence of drawing and nanofiller content on the crystal morphology and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 55(5), 1096–1103. [DOI: https://doi.org/10.1002/pen.23980]

[65] Zhang, Q.-t., Li, S.-x., Hu, X.-p., Wang, P.-j., Zeng, J.-b., Wang, X.-l., & Wang, Y.-z. (2015). Structure, morphology, and properties of LDPE/sepiolite nanofiber nanocomposite. Polymers for Advanced Technologies, 28(8), 958–964. [DOI: https://doi.org/10.1002/pat.3703]

[66] Singh, V. P., K.K., V., Sharma, S., Kapur, G. S., & Choudhary, V. (2017). Polyethylene/sepiolite clay nanocomposites: Effect of clay content, compatibilizer polarity, and

molar mass on viscoelastic and dynamic mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science, 134(33), 45197. [DOI: https://doi.org/10.1002/app.45197]

[67] Alonso, Y., Martini, R. E., Iannoni, A., Terenzi, A., Kenny, J. M., & Barbosa, S. E. (2014). Polyethylene/sepiolite fibers. Influence of drawing and nanofiller content on the crystal morphology and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, 55(5), 1096–1103. [DOI: https://doi.org/10.1002/pen.23980]

[68] Pukánszky, B. (1990). Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. Composites, 21(3), 255–262. [DOI: https://doi.org/10.1016/0010-4361(90)90240-w]

[69] Bilotti, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H. R., & Peijs, T. (2009). Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? *Composites Science and Technology*, 69(15-16), 2587–2595. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.016]

[70] Bimateriali, E., Zhang, R., Deng, H., Quero, F., Fischer, H. R., & Peijs, T. (2009). Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates? Composites Science and Technology, 69(15-16), 2587–2595. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.016]

Ringraziamenti

Ringrazio il mio relatore, il professore Alberto Fina, per avermi dato l'opportunità di svolgere questo lavoro di tesi sperimentale, per avermi supportato in questi mesi e per la possibilità di svolgere una parte di tesi presso un'università estera dandomi l'opportunità di conoscere una nuova realtà. Ringrazio il mio correlatore, l'ingegnere Daniele Battegazzore, per avermi insegnato ad utilizzare tutta la strumentazione necessaria a svolgere questo lavoro di tesi, per avermi assistito e consigliato durante tutto questo periodo. Ringrazio anche il professore Emiliano Bilotti e l'ingegnere Giovanni Santagiuliana per avermi accolto e seguito durante il periodo di permanenza presso il Queen Mary College University of London. Grazie a tutto questo sono riuscita ad appassionarmi maggiormente all'ambito della ricerca nell'ingegneria dei materiali e ad acquisire nuove competenze, soprattutto pratiche. Ringrazio anche i ragazzi del laboratorio di Alessandria, in particolar modo Chiara, che si sono mostrati sempre disponibili e pronti a fornirmi consigli preziosi.

Ringrazio la mia famiglia per esserci sempre stata, perché è il mio punto di riferimento. Grazie per avermi supportato e sopportato in questi anni di studi, per avermi dato la possibilità di completare il mio percorso di studi lontano da casa e per la possibilità di svolgere una parte di tesi all'estero ma soprattutto per avermi seguita ovunque. Non potevo desiderare famiglia migliore.

Ringrazio Mario per essermi stato accanto nonostante la distanza, per i preziosi consigli, per avermi sempre incoraggiata e perché credi in me giorno dopo giorno. Ti ringrazio per tutte le volte che sei venuto a Torino anche solo per due giorni, per tutte le volte che mi hai distratto dallo studio per farmi capire quanto è bella la vita ma soprattutto perché ci sei, sempre.

Ringrazio Alvaro perché nonostante l'amicizia nata dietro un progetto di gruppo e un computer in piena pandemia, siamo l'esempio dell'amicizia nata per scelta. Ti ringrazio per le risate che ci rendono felici, per le confidenze, per i pranzi con le orecchiette ma soprattutto per la fiducia che riponi in me.

Ringrazio Alessandro, Jessica e Luana per le risate a lezione, per i pomeriggi di studio intensivo davanti ad un dolce venezuelano o torta e cioccolata calda, per le nottate a ripetere e a fare progetti di gruppo, per tutte le serate immancabilmente con pizza e dolce ma soprattutto per aver condiviso insieme a me questa esperienza da studente fuorisede.