

Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali



**Politecnico
di Torino**

Tesi di Laurea Magistrale

Effetto delle condizioni di processo sulla microstruttura di miscele omopolimero a base poliammide

Relatore

Prof.ssa Rossella Arrigo

Corelatore

Dott.ssa Fulvia Cravero

Candidato

Greta Pedalino

Luglio 2023

Indice

Introduzione	5
1 Stato Dell'arte	6
1.1 MATERIALI A STRUTTURA GERARCHICA	6
<i>1.1.1 Esempi di materiali gerarchici</i>	<i>6</i>
<i>1.1.2 Strutture gerarchiche e processing.....</i>	<i>10</i>
<i>1.1.2.1 Variabili di processo che influenzano la formazione e l'evoluzione della morfologia/struttura durante la lavorazione.....</i>	<i>13</i>
<i>1.1.2.2 Metodologia di elaborazione "strutturante": morfologia/struttura determinata sul campo e applicata dall'esterno.....</i>	<i>17</i>
1.2 POLIAMMIDI.....	25
1.3 MISCELE POLIMERICHE	30
<i>1.3.1 Definizione e proprietà.....</i>	<i>30</i>
<i>1.3.2 Classificazione delle miscele polimeriche</i>	<i>31</i>
<i>1.3.3 Morfologia dei blend polimerici</i>	<i>34</i>
BIBLIOGRAFIA.....	36
2 Materiali E Metodi	43
2.1 MATERIALI UTILIZZATI.....	43
2.2 STRUMENTAZIONI E METODI	46
<i>2.2.1 Strumentazione utilizzata per la preparazione dei materiali.....</i>	<i>46</i>
<i>2.2.1.1 Estrusore bivate co-rotante.....</i>	<i>46</i>
<i>2.2.1.2 Pressa a piani caldi.....</i>	<i>48</i>
<i>2.2.2 Strumentazione utilizzata per la caratterizzazione dei materiali</i>	<i>50</i>
<i>2.2.2.1 Caratterizzazione termica – DSC (Differential Scanning Calorimetry)</i>	<i>50</i>

2.2.2.2	<i>Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale</i>	52
2.2.2.3	<i>Caratterizzazione morfologica – SEM e XRD</i>	55
	BIBLIOGRAFIA	57
3	Risultati E Discussione	58
3.1	CARATTERIZZAZIONE MISCELE	58
3.1.1	<i>Compounding</i>	58
3.1.2	<i>Calorimetria a scansione differenziale – DSC</i>	60
3.1.2	<i>Diffrazione ai Raggi X – XRD</i>	68
3.1.3	<i>Reologia</i>	74
3.1.4	<i>Microscopia elettronica a scansione – SEM</i>	89
	BIBLIOGRAFIA	92
4	Conclusioni	94
	Ringraziamenti	97

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha l'intento di descrivere e analizzare i risultati dell'attività svolta presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino. In particolare, l'obiettivo che ci si è preposti è stato quello di andare ad analizzare le correlazioni che intercorrono tra processabilità e microstruttura, e quindi in che modo la variazione dei parametri di processo abbia un impatto su quella che è la struttura interna di miscele omopolimero a base poliammide. Si è andati ad esaminare le caratteristiche dei vari blend polimerici, realizzati attraverso il processo di compounding, mediante l'effettuazione di analisi termiche, reologiche e morfologiche.

Le proprietà chimico/fisiche dei materiali polimerici sono fortemente influenzate, infatti, da quella che è la loro microstruttura, la quale a sua volta dipende dalle sollecitazioni esterne a cui è sottoposto il materiale, le quali possono essere di diversa entità. Adottando diverse tecniche di MP, come l'estrusione, la compressione termica, lo stiramento/soffiaggio di film, lo stampaggio a iniezione e la filatura di fibre, si possono imporre ai fusi polimerici campi di temperatura e/o di sollecitazione nettamente diversi, che portano a variazioni delle strutture microscopiche e delle proprietà macroscopiche dei prodotti preparati. Infatti, accoppiando diverse sollecitazioni esterne, ad esempio campi di temperatura e di stress, molte caratteristiche strutturali, come la configurazione della catena, il polimorfismo cristallino, l'orientamento e il comportamento di separazione di fase, possono essere influenzate in modo significativo, portando a variazioni significative nella struttura finale.

Il tipo di morfologia che si forma durante la lavorazione dipende dalla natura dei polimeri (tensione interfacciale, viscosità e rapporto tra queste viscosità), dalle loro frazioni di volume e dalle condizioni di lavorazione. Nelle seguenti attività di tesi sono stati realizzati dei blend costituiti da due diverse tipologie di PA6, le quali sono caratterizzate da diverse viscosità.

L'elaborato contiene una prima parte introduttiva relativa allo stato dell'arte riguardante i materiali a struttura gerarchica, le caratteristiche delle poliammidi e le sue forme cristalline, le proprietà e la morfologia dei blend polimerici. Successivamente viene riportata una descrizione dettagliata dei materiali e dell'apparecchiatura utilizzata, sia per la realizzazione dei blend che per la loro caratterizzazione. Infine, nel capitolo 3, sono riportati e discussi i risultati che si sono ottenuti dalle analisi termiche, reologiche e morfologiche.

1.1 MATERIALI A STRUTTURA GERARCHICA

Ogni giorno, numerosi materiali polimerici vengono trasformati in articoli specifici, con dimensioni e forme ben definite, grazie alle diverse tecnologie; l'area concernente la lavorazione dei materiali polimerici è diventata, infatti, una delle più attive della scienza e dell'ingegneria dei polimeri. Le proprietà fisiche/chimiche finali dei manufatti polimerici sono direttamente correlate alle loro strutture interne su diverse scale (gerarchiche), che vanno dalla scala molecolare, nanometrica, submicronica e micronica al livello mesoscopico. Poiché le caratteristiche delle strutture gerarchiche dipendono fortemente dai campi esterni imposti durante la lavorazione, molti elementi strutturali, come la configurazione delle catene, il polimorfismo cristallino, l'orientamento e il comportamento di separazione delle fasi, possono essere controllati in modo preciso e efficace, con conseguenti variazioni significative della struttura gerarchica. Grazie allo sviluppo delle varie tecniche meccaniche, è possibile introdurre nella lavorazione dei polimeri diversi campi esterni, come quelli termici, di taglio, elongazionali, ultrasonici, elettronici, magnetici e di fluidi supercritici, che consentono di ottenere miglioramenti significativi nella personalizzazione della microstruttura/morfologia attraverso la lavorazione. Questo processo è caratterizzato da una "struttura gerarchica determinata da un campo esterno", cioè da una lavorazione "strutturante", che rappresenta una tendenza avanzata nella moderna lavorazione dei polimeri [1].

Per *materiali a struttura gerarchica* si intendono quei materiali i cui elementi costitutivi sono organizzati in strutture multiscale. Queste strutture sono geometricamente simili, in quanto tra di esse cambia principalmente la dimensione, ma le proporzioni tra le parti sono le medesime. Ogni livello strutturale prende il nome di livello gerarchico, da cui il nome del materiale.

1.1.1 Esempi di materiali gerarchici

I polimeri sono un forte esempio di strutture gerarchiche a livello molecolare, ultra-strutturale e micro-strutturale [2]. Infatti i polimeri semicristallini sono caratterizzati dalla presenza degli sferuliti, dal diametro medio della decina di micrometri; ogni sferulite poi è costituita da una texture lamellare; ogni lamella infine è composta da ulteriori microstrutture. Un altro esempio di materiale gerarchico

può essere quello dei materiali compositi fibrosi; questi sono costituiti da fibre disposte in modo più o meno ordinato all'interno di una matrice, in questo modo si formano delle lamine anisotrope. Quello appena descritto è un materiale gerarchico a basso ordine, cioè composto da poche gerarchie. Se si sovrappongono più lamine quello che si ottiene è un composito laminato [3].

L'ispirazione per lo studio e l'impiego dei materiali gerarchici nasce dal campo biologico e dalla natura, in cui si trovano numerosi esempi di come complessi materiali compositi, strutturati in determinate geometrie e forme, presentino specifiche caratteristiche di multifunzionalità, resistenza meccanica, self-organisation e environmental responsiveness. Le proprietà che contraddistinguono questi materiali sono il prodotto di un'efficace interazione tra gli elementi di diversa scala che li compongono, e dell'effettiva geometria e struttura di ciascun livello. I materiali che presentano gerarchie nella propria struttura presentano caratteristiche migliori di quelle del materiale definito monolitico o "continuo" cioè senza strutture gerarchiche emergenti.

Uno degli esempi più notevoli di materiali biologici con struttura gerarchica è l'*osso umano*. Si tratta di un materiale decisamente interessante, tanto da suscitare l'attenzione di numerosi team di ricerca. Per citarne qualcuno si possono elencare gli studi condotti da Hancox [4] e da Currey [5], i quali hanno analizzato la struttura dell'osso umano arrivando a riconoscerne le varie strutture e la conformazione gerarchica. Questo materiale è stato studiato anche da Rho, Kuhn-Spearing, Zioupos [6] i quali si sono dedicati principalmente alla descrizione dettagliata della struttura gerarchica dell'osso umano dal livello nanometrico al livello macroscopico. Per quanto concerne la ricerca di quest'ultimi, viene innanzitutto sottolineato come sia necessario comprendere dapprima le proprietà meccaniche e le caratteristiche delle singole parti, al fine di capire da dove hanno origine le performance di insieme del materiale. Nell'osso è possibile individuare i seguenti livelli gerarchici:

- La macrostruttura: osso corticale ed osso spugnoso;
- La microstruttura (che comprende le strutture dai 10 ai 500 μm): i canali di Havers, gli osteoni e le trabecole singole;
- La sub-microstruttura (da 1 a 10 μm): l'osteone è costituito da lamelle che si alternano con andamento destroso e sinistroso, ognuna con una propria inclinazione;
- La nanostruttura (da alcune centinaia di nanometri ad 1 μm): collagene fibrillare e minerali incorporati;
- La sub-nanostruttura (dimensioni sotto le poche centinaia di nanometri): strutture molecolari di elementi costitutivi quali minerali, collagene e proteine organiche non collaginose.

In Figura 1.1 è descritta la struttura gerarchica dell'osso; da sinistra verso destra è, quindi, possibile individuare: osso corticale e spugnoso; osteoni con il sistema di canali di Havers; lamelle; ammassi di fibrille collaginose; cristalli di osso minerale, molecole di collagene e proteine non collaginose.

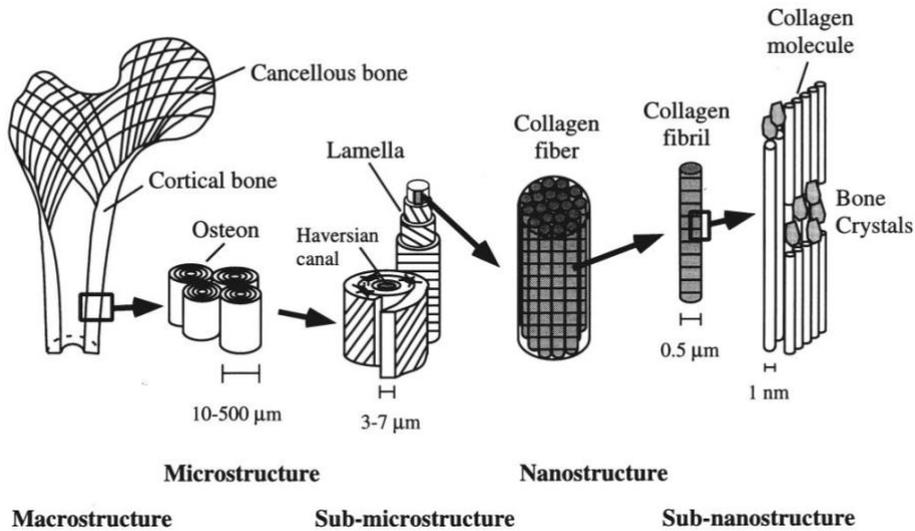


Figura 1.1 – Organizzazione gerarchica della struttura ossea

Oltre all'osso umano, altri materiali biologici che presentano una struttura gerarchica sono: il legno, studiato da Thomas [7] e da Easterling, Harryson, Gibson e Ashby [8], i tendini [9] ed il bamboo.

Il *tendine* è caratterizzato da una struttura gerarchica comprendente sei livelli di organizzazione. A livello molecolare è possibile riconoscere la tripla elica del tropocollagene; queste si aggregano durante la biosintesi per formare le microfibrille a livello nanometrico, le quali a loro volta si impacchettano in subfibrille più spesse. Inoltre, le subfibrille si organizzano per formare le fibrille, le quali costituiscono i blocchi del fascicolo del tendine; due o tre fascicoli impacchettati da una membrana reticolare formano il tendine (Figura 1.2).

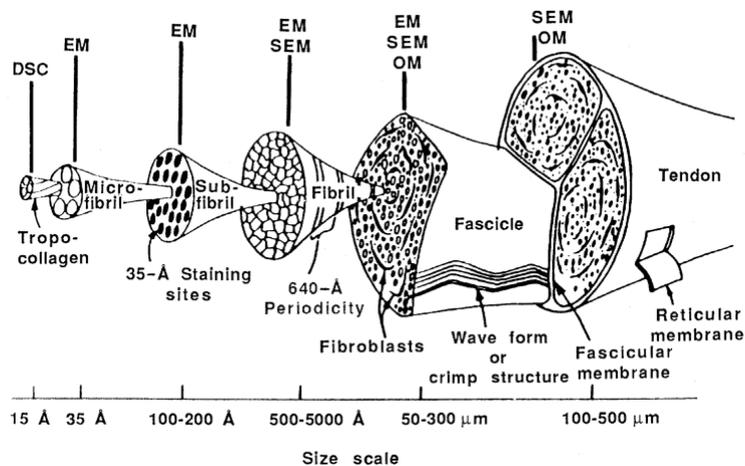


Figura 1.2 – Organizzazione gerarchica del tendine

Altro esempio di materiale che si organizza in livelli gerarchici è la *madreperla* (Figura 1.3), la cui struttura è stata studiata dal team formato da Barthelat, Tang, Zavattieri, Li ed Espinosa [10]. Il guscio madreperlaceo è costituito per il 95% da CaCO_3 , organizzato a formare delle tavolette poligonali impilate in modo da realizzare una struttura che rievochi un muro di mattoni. I bordi delle tavolette sono allineati per quanto riguarda quelle appartenenti alla medesima colonna, mentre vi sono delle zone di sovrapposizione con le tavolette delle colonne adiacenti. Le tavolette non sono piatte, ma mostrano una certa convessità; sono costituite da singoli grani di aragonite disposti in modo che l'asse cristallografico $[0\ 0\ 1]$ sia disposto ortogonalmente alla superficie della tavoletta stessa. L'interfaccia tra le tavolette è costituita da diversi strati di biopolimeri.

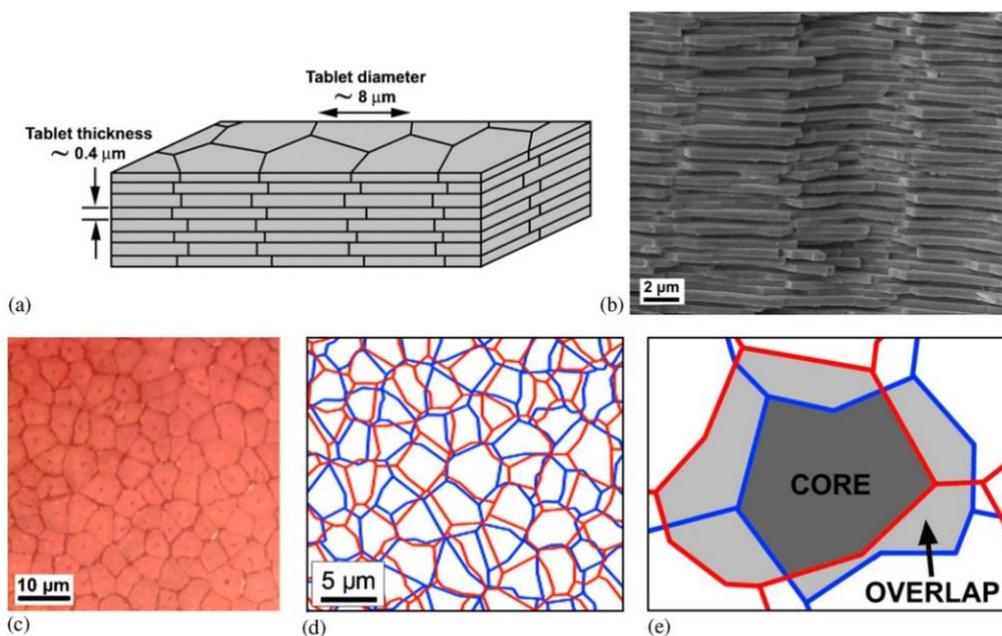


Figura 1.3 – (a) schema della disposizione delle tavolette di Aragonite; (b) SEM su una frattura superficiale nella madreperla; (c) vista dall'alto di una superficie di tavolette di Aragonite; (d) ricostruzione della disposizione delle tavolette tra due livelli; (e) core e sovrapposizione tra tavolette.

Le incredibili proprietà mostrate da questi materiali bio-compositi nanostrutturati hanno dato il via alla ricerca e alla produzione di nuovi materiali, bio-ispirati, che possano presentare caratteristiche simili. I potenziali vantaggi dei materiali gerarchici sugli altri sono:

- La sinergia tra elementi strutturali sulle varie scale. Per esempio, in un materiale composito si possono usare inclusioni di tipo fibroso per controllare la rigidità del materiale, mentre si può usare una seconda fase di nanoparticelle immerse nella matrice per aumentare le proprietà di resistenza agli sforzi di taglio e compressione;

- La possibilità di migliorare le proprietà di uno stesso materiale rispetto alla sua forma non strutturata;
- La possibilità di un controllo migliore delle proprietà legate alla presenza di un'interfaccia.
- La combinazione di vantaggi di nanomateriali e compositi.

Per tutti i materiali a base polimerica, compresi i polimeri grezzi, le miscele, i compositi e gli ibridi, la lavorazione è di fondamentale importanza per collegare le proprietà fisico-chimiche dei materiali polimerici alle loro applicazioni pratiche.

1.1.2 Strutture gerarchiche e processing

Al giorno d'oggi, dopo aver preso in considerazione gli aspetti critici del costo di produzione, dell'efficienza della resa, dell'operabilità e dell'utilità pratica sia in ambito accademico che industriale, le strategie di lavorazione più utilizzate sono quelle "da fuso (MP-melt processing)", ovvero le temperature operative sono ben al di sopra di alcuni valori specifici caratteristici del polimero, come il punto di rammollimento, la temperatura di scorrimento viscoso o il punto di fusione. A tali temperature di esercizio, i materiali polimerici si comportano come un fluido viscoso che può scorrere e deformarsi sotto un campo di sollecitazioni applicato dall'esterno. Ovviamente, la temperatura e i campi di sollecitazione sono due fattori intrinseci alla tecnica di lavorazione per fusione.

Adottando diverse tecniche di MP, come l'estrusione, la compressione termica, lo stiramento/soffiaggio di film, lo stampaggio a iniezione e la filatura di fibre, si possono imporre ai fusi polimerici campi di temperatura e/o di sollecitazione nettamente diversi, che portano a variazioni delle strutture microscopiche e delle proprietà macroscopiche dei prodotti preparati.

Dunque, la struttura microscopica e le proprietà macroscopiche dei materiali ottenuti dipendono fortemente dai metodi di lavorazione; un esempio è riportato in Figura 1.4, in cui si mostra come il processo di lavorazione incida sulla struttura cristallina del polietilene (PE).

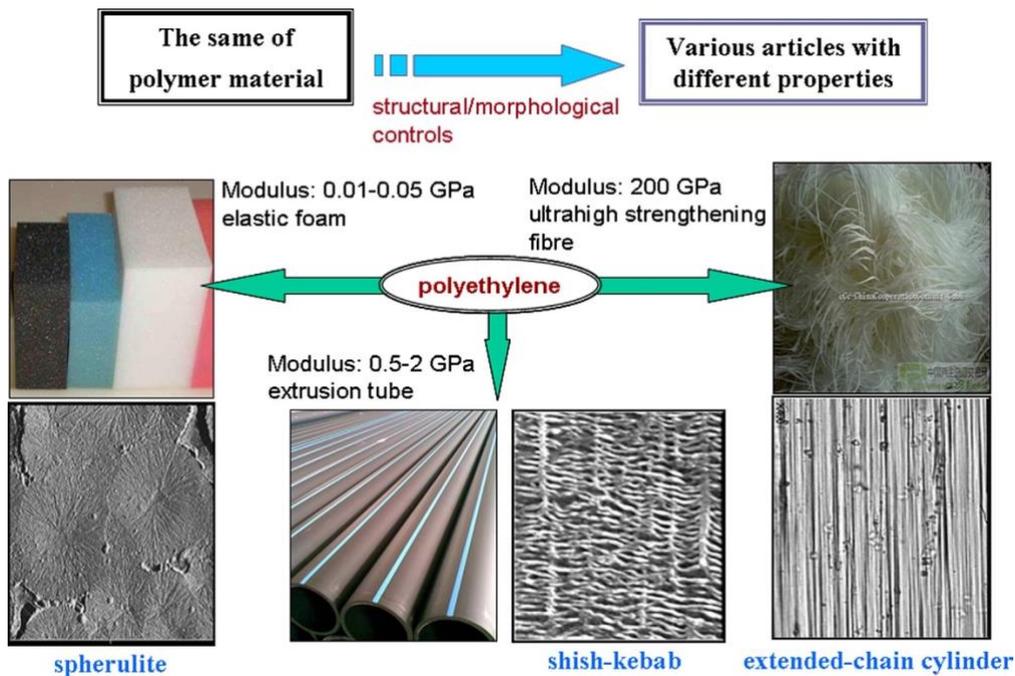


Figura 1.4 – Le diverse strutture cristalline del PE in base al processo di lavorazione

A parità di composizione chimica e di architettura molecolare, il PE può presentare un'ampia gamma di moduli di Young, da 0,01 GPa a 200 GPa, in quanto la struttura cristallina del PE nei prodotti lavorati può variare da sferulite a shish kebab a cilindri a catena estesa, a seconda della tecnica di lavorazione (foaming assistito da gas, estrusione, filatura rapida di fibre, rispettivamente). Oltre all'auto-potenziamento e all'ottimizzazione delle prestazioni di un polimero monocomponente, la strategia MP può essere utilizzata per produrre molti sistemi di materiali multifase e multicomponenti, come copolimeri, blends, compositi (compresi i nanocompositi) e ibridi, per ottenere prestazioni superiori e/o funzionalizzazione dei prodotti lavorati.

In base alle relazioni processo-struttura-proprietà dei materiali polimerici, come schematicamente riassunto nella Figura 1.5, l'accoppiamento di vari campi applicati esternamente influisce in modo significativo sulla formazione e sull'evoluzione della struttura/morfologia durante il processo di lavorazione da fuso, dando luogo a morfologie/strutture specifiche, termodinamicamente non in equilibrio, che rimangono congelate nei prodotti finali. Ovviamente, dal punto di vista delle prestazioni indotte dalla struttura, le proprietà fisiche/chimiche macroscopiche dei materiali finali sono direttamente correlate alle loro strutture su più scale dimensionali (gerarchiche), comprese quelle a livello molecolare, nanometrico, submicronico, micronico e mesoscopico. Pertanto, la sfida più importante per la moderna lavorazione del polimero è modulare con precisione la struttura gerarchica utilizzando parametri di lavorazione appropriati. Accoppiando diverse sollecitazioni esterne, ad esempio campi di temperatura e di stress, molte caratteristiche strutturali, come la

configurazione della catena, il polimorfismo cristallino, l'orientamento e il comportamento di separazione di fase, possono essere influenzate in modo significativo, portando a variazioni significative nella struttura gerarchica finale.

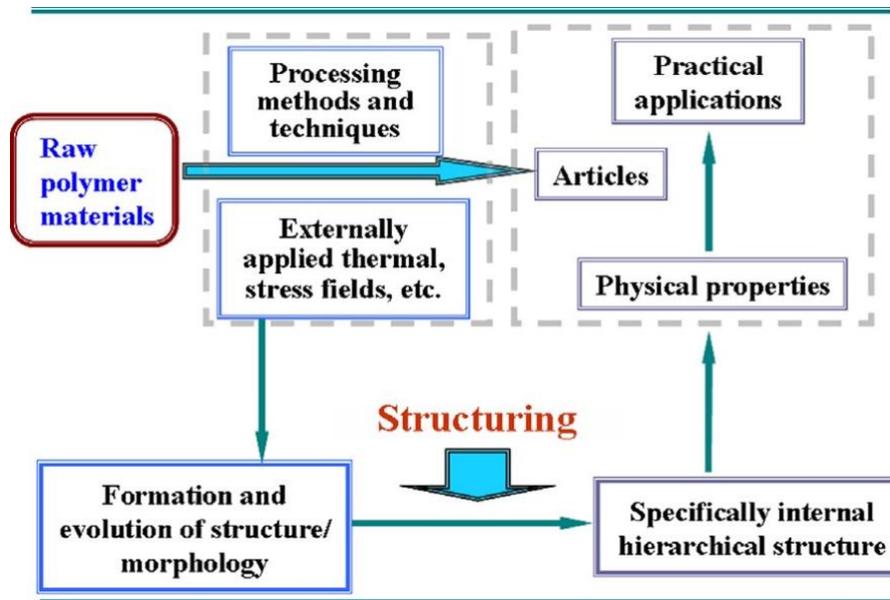


Figura 1.5 – Schema della relazione lavorazione-struttura-proprietà per i materiali polimerici

Al fine di controllare le strutture gerarchiche realizzatesi all'interno del materiale polimerico, successivamente alla sua lavorazione, la maggior parte delle ricerche sul processing dei polimeri si è focalizzata sull'influenza che i campi esterni applicati hanno sulla formazione di tali strutture multiscala. Monitorando l'evoluzione della morfologia/struttura in situ durante la lavorazione o determinando con precisione i cambiamenti microstrutturali lungo determinate direzioni, ad esempio lungo le direzioni dello spessore e del flusso di taglio, il ruolo delle variabili di lavorazione, come il gradiente di temperatura, la velocità di taglio, il gradiente di stress e la velocità di deformazione, sulla struttura gerarchica possono essere accertati. In questo modo, è possibile stabilire almeno in parte le correlazioni tra le variabili di lavorazione e la struttura gerarchica, rendendola così controllabile e modulabile a piacimento [11].

1.1.2.1 Variabili di processo che influenzano la formazione e l'evoluzione della morfologia/struttura durante la lavorazione

Lo sviluppo e l'evoluzione della morfologia/struttura durante la lavorazione sono solitamente valutati utilizzando tecniche di analisi *in situ*, quali la diffrazione ai raggi X, la birifrangenza, lo scattering della luce laser, la spettroscopia dielettrica e la spettroscopia infrarossa. Grazie all'implementazione di queste caratterizzazioni in-processo in tempo reale, il processo di formazione di una certa morfologia/struttura può essere chiarito tenendo in considerazione le diverse variabili di processo (ad esempio, il gradiente di temperatura/sollecitazione, l'ampiezza di deformazione e la velocità di taglio).

Toda et al. [12] hanno utilizzato tecniche di microscopia ottica per ispezionare *in situ* l'evoluzione strutturale della cristallizzazione del polimero sottoposto a un gradiente di temperatura. Il gradiente di temperatura ha influenzato la crescita delle sferuliti polimeriche e ha favorito l'instabilità del fronte di crescita. Nei lavori di Koike e Cakmak, lo sviluppo in tempo reale della microstruttura cristallina in un film sottile di polipropilene (PP) parzialmente fuso in seguito a stiramento monoassiale è stato determinato mediante tecniche di birifrangenza spettrale [13] e di imaging AFM [14]. La transizione strutturale in seguito allo stiramento uniassiale è passata da lamelle reticolate a microfibrille/shish kebab. Due dei metodi più utilizzati per la fabbricazione dei prodotti polimerici sono l'estrusione e lo stampaggio a iniezione. Per caratterizzare visivamente l'evoluzione della morfologia durante il processo di estrusione, la massa di polimero fuso è stata prelevata da diversi punti dell'estrusore e la misurazione off-line è stata effettuata mediante microscopia elettronica [15,16]. Per il monitoraggio continuo del processo di estrusione in tempo reale sono state utilizzate tecnologie spettroscopiche. Un fotometro a diffusione di luce è stato utilizzato per sondare la morfologia e l'idrodinamica della miscela Polistirene (PS)/PE durante il processo di estrusione [17]. Le tecniche di spettroscopia ultravioletta/visibile (UV-Vis) [20] e nel vicino infrarosso (NIR) [18] sono tecniche potenti per valutare eventi come la degradazione termica, l'innesto e la compatibilizzazione reattiva, che si sono verificati nell'estrusore. Le tecniche di spettroscopia dielettrica [19] e ultrasonica [20] sono di grande interesse per la misura in linea della dispersione e del grado di esfoliazione delle nanoclay in una fusione di polimeri durante l'estrusione. Tuttavia, questi strumenti spettroscopici sono solitamente montati presso la filiera dell'estrusore o in prossimità di essa; di conseguenza, viene monitorata solo la fase finale dell'estrusione.

Per quanto riguarda il processo di stampaggio a iniezione, le tecnologie di rilevamento *in situ* si concentrano per lo più sulla fase di impacchettamento. La pressione di mantenimento e la velocità di

raffreddamento sono due fattori importanti che influenzano la morfologia/struttura dei materiali stampati a iniezione. Sorrentino et al. [21-24] hanno progettato uno speciale strumento sperimentale per determinare gli effetti della pressione e della velocità di raffreddamento sulla cristallinità, la struttura cristallina e l'orientamento molecolare di polimeri semicristallini, come iPP e polistirene sindiotattico (sPS). I dati ottenuti hanno dimostrato che un'elevata pressione di solidificazione [25] e una bassa velocità di raffreddamento [26] hanno favorito la forma stabile di sPS, mentre una velocità di raffreddamento rapida ha favorito le forme mesomorfe [27]. La cristallinità complessiva di sPS è stata descritta come una funzione dell'aumento della pressione e/o della velocità di raffreddamento [28,29]. Inoltre, gli autori hanno dimostrato che l'orientamento molecolare promosso dell'iPP, causato da una pressione più elevata, è dovuto a un aumento del tempo di rilassamento delle catene di iPP [30]. In un altro lavoro [31], Angstadt e Conlter hanno modificato uno stampo a iniezione con rivelatori di birifrangenza specifici per monitorare i cambiamenti dell'orientamento molecolare in situ durante il processo di rilassamento termodinamico dell'impacchettamento. He et al. [32] hanno dimostrato che il tempo di transito e/o il segnale di attenuazione del test a ultrasuoni sono sensibili alla morfologia della separazione di fase della miscela polimerica (ad esempio, la miscela PP/elastomero poliolefinico) formatasi nella cavità dello stampo. Tutte queste indagini in tempo reale della MP sono utili per identificare le correlazioni tra i parametri di lavorazione e le caratteristiche morfologiche/strutturali all'interno del materiale.

In contrapposizione ai metodi di monitoraggio *in situ* durante i processi MP, è possibile effettuare un'analisi di tipo *off-line* al fine di determinare gli eventuali cambiamenti strutturali gerarchici dovuti all'alterazione sistematica delle condizioni di lavorazione (temperatura, pressione, stress, velocità di taglio, ecc.); in questo modo, è possibile determinare gli effetti delle variabili di lavorazione sulla morfologia/struttura finale [33,34]. Ad esempio, il processo di stampaggio a iniezione combina un gradiente di temperatura con dei gradienti di stress, con il risultato che il grado di cristallinità, l'orientamento dei cristalli, la dimensione degli sferuliti e la composizione polimorfica variano sostanzialmente lungo la profondità dalla zona della pelle alla zona centrale di una barra stampata a iniezione per un polimero semicristallino puro [35,36]. Mendoza et al. [37] hanno utilizzato misure di dicroismo IR e WAXS per stimare l'orientamento delle fasi amorfa e cristallina lungo la direzione dello spessore di barre di iPP stampate a iniezione. Si è osservato che l'orientamento della fase amorfa all'interno della barra era basso, mentre l'orientamento cristallino massimo è stato riscontrato nella zona di transizione, cioè nello strato di taglio tra la zona della pelle e quella del nucleo. L'ampiezza dello shear layer si è ampliata con l'aumento della velocità di iniezione, nonostante si sia osservato che sia quest'ultima che la temperatura dello stampo hanno un basso impatto sull'orientamento cristallino. Per valutare le variazioni di gradiente della struttura gerarchica all'interno delle barre

stampate, sono necessarie tecniche di sondaggio avanzate, in grado di offrire informazioni strutturali in un'area locale e su piccola scala. In particolare, la tecnica del cosiddetto microbeam X-ray scattering è stata ampiamente utilizzata per caratterizzare le microstrutture cristalline di barre stampate a iniezione di materiali polimerici semicristallini. Nel lavoro di Zhu et al. [38], l'effetto di un agente nucleante (NA) sulle distribuzioni di cristallinità, sui polimorfi e sull'orientamento delle lamelle cristalline lungo la direzione di profondità delle barre stampate in iPP è stato chiarito con la tecnica microbeam SAXS/WAXS. La distribuzione della cristallinità è cambiata significativamente con l'aggiunta di NA.

Confrontando i metodi di monitoraggio *in situ*, questi studi di sondaggio *off-line* forniscono una conoscenza più approfondita e diretta delle relazioni tra processo, struttura e proprietà nei manufatti in MP. L'obiettivo di fondo di entrambi gli studi di monitoraggio *in situ* e di sondaggio *off-line* è quello di determinare le regole delle relazioni tra lavorazione e struttura e proprietà. Ovviamente, le regole che descrivono l'impatto delle variabili di lavorazione sulla morfologia/struttura finale sono utili per prevedere la formazione della struttura gerarchica e per ottimizzare la procedura di lavorazione, consentendo così di ottenere prestazioni macroscopiche superiori negli articoli preparati [39,40].

In un altro lavoro, Orimo e Hotta [41] hanno analizzato come la variazione della temperatura di annealing abbia un impatto sulla struttura microfasica e sul comportamento a sforzo-deformazione di un copolimero triblock polistirene-poliisoprene-polistirene (SIS). Si è visto come l'incremento della temperatura, da 175 a 300 °C, comporti una variazione della struttura microfasica da cilindro esagonale allineato (HEX), a sfera cubica a corpo centrato (BCC), a sfera disallineata, fino ad arrivare ad una fase disordinata. Come conseguenza a tale variazione di struttura, le proprietà di trazione risultanti si sono gradualmente deteriorate con la diminuzione dell'ordine della microstruttura, come mostrato in Figura 16.

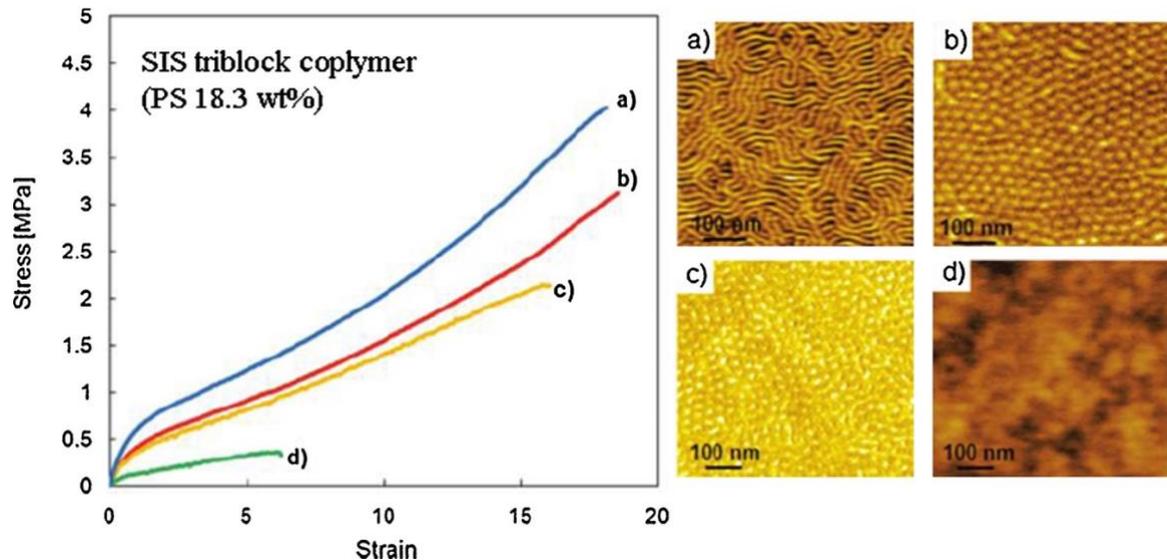


Figura 1.6 – Le microstrutture del copolimero a blocchi SIS ottenute a diverse temperature di ricottura e il diagramma sforzo-deformazione risultante; (a) HEX a 175 °C, (b) sfera BCC a 200 °C, (c) sfera disallineata a 250 °C e (d) fase disordinata a 300 °C

Nel lavoro di Luo et al. [42], l'aumento della temperatura di compressione a caldo ha modificato sostanzialmente la morfologia cristallina e migliorato la connettività tra i cristalli in materiali a base iPP mantenendo la stessa fase cristallina, determinando così un notevole aumento della tenacità con l'aumentare della temperatura di esercizio. Per quanto riguarda i film estrusi e stirati, Armstrong et al. [43] hanno osservato le variazioni della cristallinità e dell'orientamento cristallino in membrane di elastomero termoplastico in poli(etere-blocco-amido) (PEBA) passando dal materiale as-extruded a quello sottoposto a flusso elongazionale uniassiale fino alla fase di annealing. In particolare, l'applicazione del flusso elongazionale uniassiale ha indotto un aumento della cristallinità, creando in tal modo un percorso tortuoso per la diffusione del gas, con conseguente diminuzione della permeabilità, mentre la fase di annealing causa un aumento della permeabilità dei film estrusi, dovuta alla parziale fusione dei cristalli del blocco di polietere.

In conclusione, la struttura interna è influenzata da diversi fattori durante il MP; tuttavia, nella maggior parte dei casi riportati in letteratura riguardanti materiali polimerici sottoposti a lavorazione tradizionale, l'influenza delle variabili di lavorazione sulla morfologia/struttura dei materiali finali è molto limitata, rendendo difficile realizzare prestazioni superiori e/o nuove funzionalità. La ragione principale di questa influenza limitata è che i campi esterni (gradiente di temperatura, gradiente di stress, pressione, velocità di taglio, velocità di deformazione, ecc.) utilizzati durante i processi, ad esempio, di stampaggio tradizionali sono solitamente blandi e non possono alterare sostanzialmente la struttura gerarchica. Per risolvere questo problema, sono molto richieste e desiderate nuove tecniche/attrezzature di lavorazione avanzate che inducano campi esterni specifici per promuovere il controllo della morfologia/struttura durante la lavorazione dei polimeri.

1.1.2.2 Metodologia di elaborazione "strutturante": morfologia/struttura determinata sul campo e applicata dall'esterno

La questione del controllo della morfologia/struttura è diventata sempre più importante nella moderna lavorazione dei polimeri, poiché una speciale struttura gerarchica è spesso necessaria per ottenere prestazioni e funzionalità molto elevate. Grazie allo sviluppo delle attrezzature e delle tecnologie di lavorazione, per raggiungere questo obiettivo sono stati utilizzati progetti di macchine e procedure operative uniche, suggerendo una nuova tendenza per la lavorazione dei materiali polimerici. I metodi di lavorazione tipici di questa nuova area includono il controllo della morfologia in-process dello stampaggio a iniezione, la co-estrusione multistrato, la microfibrillazione in situ, la fabbricazione di materiali a gradiente e il compounding specifico per estrusione assistita da campo esterno. A differenza dei metodi di lavorazione tradizionali, che prevedono variabili di lavorazione comuni, questi metodi di lavorazione introducono campi esterni specifici per definire la morfologia/struttura negli articoli preparati. Classifichiamo questi metodi nella nuova metodologia di lavorazione "strutturante", caratterizzata da una morfologia/struttura determinata da campi esterni. Ovviamente, i campi applicati esternamente sono di fondamentale importanza per il concetto di elaborazione "strutturante", cioè, introducendo artificialmente campi esterni specifici, la morfologia/struttura finale è più controllabile e la struttura gerarchica desiderata è facilmente raggiungibile. Di seguito vengono illustrati e discussi i progressi dell'elaborazione "strutturante" rispetto a diversi metodi di elaborazione menzionati precedentemente.

Controllo della morfologia in-processo durante lo stampaggio a iniezione

Lo stampaggio a iniezione è uno dei metodi di lavorazione più utilizzati per la produzione di articoli in materiale polimerico caratterizzati da geometria regolare. La caratteristica strutturale più evidente di barre stampate a iniezione è la struttura macroscopica bilayer skin-core, che deriva dalla differenza di storia termica tra lo strato esterno e quello interno. Infatti, dopo la fase di iniezione ad alta velocità, la regione esterna, che è a contatto con la parete fredda dello stampo, viene immediatamente congelata, formando così uno strato di pelle con un alto grado di orientamento molecolare. La regione interna, che non è a contatto con la parete dello stampo, si raffredda lentamente durante la successiva fase di impacchettamento, durante la quale può verificarsi il rilassamento delle molecole orientate, ottenendo così uno strato centrale con un basso grado di orientamento molecolare. Poiché la pelle è solitamente molto sottile, il grado di orientamento medio delle barre stampate a iniezione è spesso basso. Per ottenere proprietà meccaniche migliorate in termini di resistenza, modulo, rigidità e più elevata stabilità termica, è necessario un notevole miglioramento del grado di orientamento delle

barre stampate a iniezione. Alcune strategie per migliorare l'orientamento strutturale delle barre stampate a iniezione includono l'uso di speciali additivi/riempitivi e l'introduzione di intensi campi di shear per sopprimere il rilassamento delle molecole orientate durante la fase di impacchettamento. Quindi, è stato proposto il concetto di "controllo della morfologia in-process durante lo stampaggio a iniezione" [44]. La struttura shish-kebab è una particolare sovrastruttura cristallina per i polimeri semicristallini, come iPP, PE, poliammide e poliestere, in cui le lamelle a catena ripiegata (kebab) crescono perpendicolarmente all'entità cristallina a catena completamente estesa (shish). La presenza di un NA, il benzoato di sodio, ha permesso la formazione della struttura shish-kebab in un intervallo di profondità più ampio in una barra stampata a iniezione in iPP rispetto alla barra senza NA [45], e le lamelle cristalline orientate sono state trovate anche nella regione molto vicina al centro dello stampo [46]. In un altro studio, condotto da Yalcin et al. [47], si è visto come le piastrine di nanoclay con un grande aspect ratio possono migliorare significativamente l'orientamento dei cristalli di nylon 6 anche nello strato centrale di una barra stampata attraverso l'effetto di amplificazione del taglio.

Un'altra strategia per migliorare l'orientamento strutturale delle barre stampate a iniezione utilizza un ingegnoso stampo a iniezione che introduce intensi campi di taglio per sopprimere il rilassamento delle molecole orientate durante la fase di impacchettamento. Al fine di controllare la struttura sviluppatosi durante il processo, nell'ultimo decennio sono state sviluppate diverse tecnologie di stampaggio a iniezione, tra cui l'orientamento controllato dallo shear nello stampaggio a iniezione (SCORIM) [48], lo stampaggio a iniezione assistito da vibrazioni (VAIM) [49], la lavorazione push-pull [50], ecc. In queste tecnologie di stampaggio a iniezione, le sollecitazioni di taglio sono introdotte durante la fase di impacchettamento da diversi design di macchine. In seguito alla determinazione della relazione processo-struttura-proprietà nelle barre stampate, molti lavori hanno dimostrato che l'introduzione di uno shear intensivo fornisce un modo semplice per ottenere un elevato orientamento molecolare, una morfologia anisotropa, una struttura ordinata e, infine, un notevole rinforzo meccanico [51-55]. La tecnologia VAIM utilizza il movimento di una vite di iniezione per applicare un campo di vibrazioni al polimero fuso durante la fase di impacchettamento; le barre stampate risultanti possiedono una morfologia macroscopica di tipo trilaminare, composta da uno spesso strato di taglio tra lo strato di pelle e lo strato centrale. Per un polimero semicristallino come l'HDPE, l'aumento della frequenza di vibrazione ha prodotto la sovrastruttura shish-kebab nello strato di taglio, accompagnata da aumenti del 17% e del 44% rispettivamente della resistenza tensile e del modulo di Young. Nello stesso strato sono apparse lamelle di nucleazione in seguito a un aumento dell'ampiezza di vibrazione, accompagnato da un aumento della resistenza del 33% e del modulo di Young del

131% [56]. Per il PS amorfo, il processo VAIM ha favorito l'organizzazione delle molecole, come dimostrato da una misura di birifrangenza [57].

Tecnica di co-estrusione con moltiplicazione degli strati

I film polimerici sono ampiamente utilizzati, soprattutto nei settori dell'imballaggio e della protezione. Per queste applicazioni speciali, la proprietà di barriera ai gas è importante [58]; contemporaneamente, ci si aspetta una buona flessibilità, trasparenza, resistenza meccanica, stabilità termica, ecc. Ovviamente, è difficile per i film polimerici tradizionali con un singolo strato o con più strati soddisfare i requisiti di prestazioni ultraelevate. Si stanno quindi sviluppando film polimerici multistrato di alta qualità, prodotti convenzionalmente attraverso il cosiddetto processo di coestrusione multiplayer [59]. Le tecniche di coestrusione recentemente sviluppate, come la coestrusione con moltiplicazione degli strati (LMCOE) o la coestrusione con assemblaggio forzato [60,61], consentono di produrre film in cui lo spessore dei singoli strati riesce a scendere anche a livello di decine di nanometri [62,63].

Per chiarire le relazioni processo-struttura-proprietà per i film multistrato preparati con LMCOE, la sfida principale dovrebbe essere quella di determinare come le microstrutture possano essere controllate durante il processo LMCOE. I film multistrato, costituiti da strati alternati di due polimeri diversi, sono stati considerati un modello ideale al fine di analizzare la cristallizzazione in condizioni di confinamento su scala micron/nano [64,65,66]. Un metodo comune per verificare la cristallizzazione con confinamento su micron/nanoscala, consiste nel realizzare una struttura a sandwich in cui uno strato di polimero semicristallino viene interposto tra due strati di un polimero amorfo rigido caratterizzato da un elevato punto di fusione. Si è visto come uno spessore sottile dello strato e un'alta temperatura di ricristallizzazione favoriscano una struttura a lamelle in-plane con elevato rapporto di forma, sia per il fluoruro di polivinilidene (PVDF) che per il fluoruro di polivinilidene tetrafluoroetilene (PVDF-TFE); un aumento dello spessore dello strato o una riduzione della temperatura di ricristallizzazione producono lamelle on-edge nello strato di PVDF e una morfologia cristallina isotropa nel PVDF-TFE [67]. Un risultato analogo è stato ottenuto per i film multistrato con strati alternati di polipropilene sindiotattico (sPP) e policarbonato (PC) [68].

Microfibrillazione in situ durante il processo di stampaggio

Una struttura microfibrillata con un diametro molto piccolo e un grande rapporto di forma è efficace per migliorare le prestazioni fisiche, in particolare la resistenza meccanica, il modulo, la rigidità e la stabilità termica. Pertanto, la microfibrillazione diventa un obiettivo importante per la lavorazione dei

polimeri per soddisfare le esigenze di rinforzo meccanico. I materiali polimerici che contengono una componente microfibrosa sono definiti compositi rinforzati con microfibrille (MFC), che possono essere fabbricati *in situ* durante la lavorazione dei polimeri utilizzando sistemi di miscela che consistono in una matrice (con un basso punto di fusione e una debole resistenza meccanica) e un componente fibroso (con un alto punto di fusione, resistenza e modulo). Fortunatamente, la microfibrillazione *in situ* può essere realizzata utilizzando alcune apparecchiature di lavorazione convenzionali. Tuttavia, la procedura di lavorazione per la fabbricazione di MFC è complicata, è costituita da più fasi e comprende generalmente l'estrusione della massa fusa, la trafilatura continua, il raffreddamento, la pellettizzazione e il post-stampaggio [69]. Negli ultimi anni, la tecnica di microfibrillazione *in situ* è notevolmente progredita [70,71] e consente di ottenere strutture microfibrillate più controllabili e facilmente disponibili. Una tecnica per la preparazione di MFC *in situ*, sviluppata presso l'Università di Sichuan, in Cina, è illustrata schematicamente nella Figura 1.7, compresa l'evoluzione strutturale del componente microfibrillato nelle diverse fasi di lavorazione. Le fasi principali di questa tecnica sono l'estrusione con filiera a fessura, lo stiramento a caldo e lo spegnimento [72]. Si sono potute osservare microfibrille di PET ben definite nelle barre stampate di MFC *in situ* di PET/poliolefina, che sono state preparate in sequenza attraverso l'estrusione con fustella, lo stiramento a caldo e lo stampaggio a iniezione a temperature operative superiori al punto di fusione della matrice poliolefinica ma molto inferiori a quelle del PET [73,74]. Il diametro delle microfibrille di PET dipende fortemente dal contenuto di PET e dal rapporto di stiramento a caldo. Tuttavia, il grado di orientamento nella barra stampata di MFC *in situ* preparata con il processo CIM è risultato essere basso. Utilizzando la tecnica SCORIM, si sono invece ottenute strutture cristalline altamente orientate nell'intero spessore [75]. Questa struttura è stata attribuita alla rete microfibrillare del PET che ha indotto l'orientamento preferenziale delle lamelle perpendicolarmente alla direzione del flusso del campo di taglio oscillante.

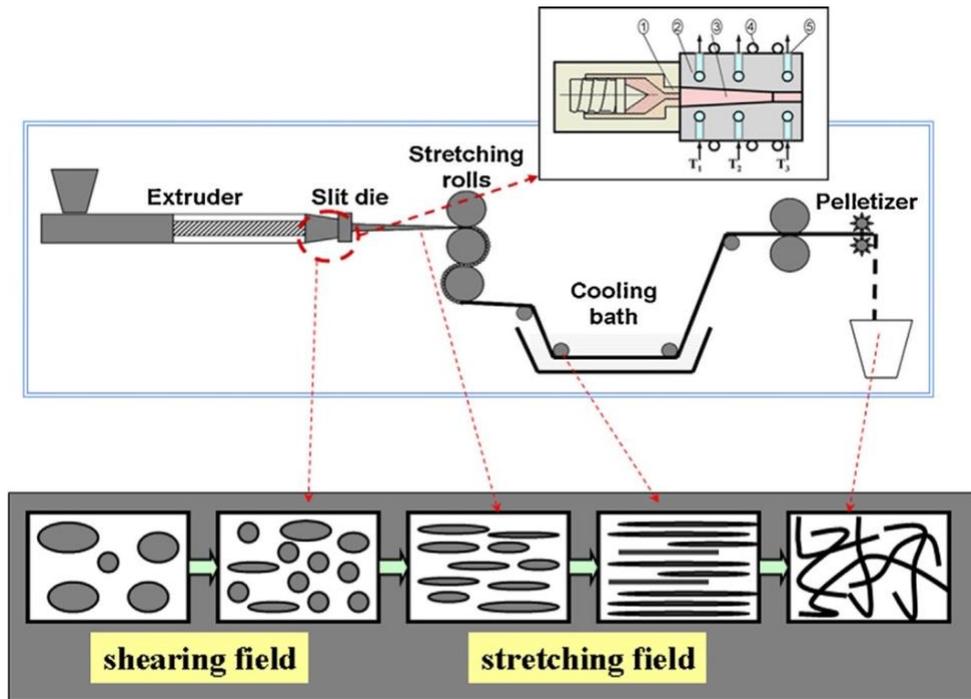


Figura 1.7 – Schema di una tecnica di microfibrillazione in situ sviluppata presso l'Università di Sichuan, Chengdu, Cina, e dell'evoluzione strutturale del componente fibrillato attraverso le fasi successive: estrusione, stiramento a caldo, tempra e pellettizzazione.

Altri studi hanno dimostrato come l'utilizzo di un compatibilizzante in un processo di stampaggio a iniezione (IM) possa portare ad un incremento delle proprietà meccaniche [76].

Dunque, per gli MFC in situ, le caratteristiche intrinseche delle microfibrille, come il diametro, il rapporto d'aspetto, il grado di orientamento e la resistenza meccanica/modulo, sono responsabili del rinforzo meccanico risultante. Oltre a questi fattori, anche l'interazione interfacciale tra la microfibrilla e il polimero della matrice svolge un ruolo importante.

Miscelazione/composizione per estrusione assistita in campo esterno speciale

Le tre tecniche di lavorazione specifiche sopra menzionate, SCORIM, LMCOE e MFC *in situ*, rientrano nell'ambito della lavorazione dello stampaggio e portano alla formazione di una struttura gerarchica nei materiali finali. Tuttavia, per i sistemi di materiali polimerici multifase e multicomponenti, come le miscele e i compositi, prima di effettuare la procedura di stampaggio è solitamente necessaria una fase di miscelazione/compounding. Questa fase è fondamentale anche per realizzare il controllo strutturale/morfologico dei materiali polimerici finali. Ovviamente, l'introduzione di speciali campi esterni consente un controllo più accurato della struttura rispetto ai metodi che riguardano le comuni variabili di lavorazione. In questa sezione, verranno introdotti e descritti diversi campi esterni che attualmente attirano un'attenzione intensa per l'uso nei processi di

miscelazione/compounding di materiali polimerici. Questi campi applicati esternamente possono essere classificati in modi diversi, cioè come campi di forza meccanica (shear ad altissima velocità o shear allo stato solido), campi di energia potente (oscillazione ultrasonica) e campi di flusso (CO₂ supercritica).

Tra i vari metodi di miscelazione/compounding, l'estrusione è il più importante, in cui la velocità di rotazione della vite (RSS) è uno dei parametri chiave che determinano gli effetti di miscelazione risultanti. Per un estrusore a vite commerciale, la RSS è inferiore a 300 giri al minuto a causa di difficoltà tecnologiche e di qualità del materiale. Alcuni ricercatori hanno condotto il processo di estrusione in condizioni di shear ad alta velocità. In questo contesto, Li e Shimizu [77] hanno mostrato come sia possibile la miscibilità di una miscela di polimeri immiscibili [78,79] estrudendo ad elevate RSS e in particolare pari a 3000 giri/min [80], corrispondenti a uno shear rate medio di 1500 s⁻¹. In particolare, è stato mostrato come per una miscela cristallina/cristallina di PVDF/poliammide 11 (PA 11), i domini nanometrici costituiti da lamelle cristalline di PA11 erano finemente dispersi nella matrice di PVDF [81] e l'esperimento SAXS in situ ha dimostrato chiaramente che l'incorporazione molecolare si è verificata tra i componenti di PVDF e PA 11 durante la miscelazione a shear ad altissima velocità [82]. Questo estrusore è stato utilizzato anche per fabbricare compositi basati su varie matrici polimeriche, ad esempio un polimero semicristallino [83], una miscela cristallina/cristallina [84] e un elastomero termoplastico (copolimero a blocchi) [85,86], contenenti nanotubi di carbonio (CNTs). Un enorme miglioramento dell'omogeneità della dispersione di CNT è stato ottenuto introducendo un campo di shear ad alta velocità, sia per il PVDF [87] che per il poli(stirene-b-butadiene-co-butilene-b-stirene) (SBBS) [88]. È interessante notare come per i sistemi polimerici multicomponenti, in condizioni di shear ad alta velocità sono state generate morfologie uniche a fase dispersa. Con l'incorporazione dei CNTs nella miscela PVDF/PA-6 50/50, si è verificata la cosiddetta doppia formazione di una morfologia co-continua e nanodispersa, cioè sia il PVDF che il PA-6 hanno formato una struttura in fase continua. I CNTs erano selettivamente localizzati nel componente PA-6, mentre numerosi domini nanometrici di PA-6 erano dispersi nella fase continua del PVDF [89]. Utilizzando la tecnica di shear ad alta velocità, è stato possibile disperdere in modo omogeneo elevate quantità di CNTs, fino al 15wt%, in un copolimero triblock di poli(stirene-b-(etilene-co-butilene)-b-stirene) (SEBS). È stato osservato che il comportamento di separazione delle microfasi del SEBS è stato fortemente influenzato dall'incorporazione dei CNTs: la formazione di cilindri ordinati a struttura esagonale è stata significativamente ridotta [90]. Inoltre, queste morfologie uniche di fase dispersa, ottenute con un campo di shear ad altissima velocità, hanno prodotto un'eccellente conduttività elettrica e prestazioni meccaniche superiori [91, 92].

Tenendo conto dei problemi di diffusione della massa e dell'elevata mobilità del flusso, il processo di estrusione viene solitamente attuato allo stato fuso dei materiali polimerici. Tuttavia, è difficile utilizzare uno sforzo di shear molto elevato durante il processo di estrusione da fuso. A tal proposito, è stata proposta un'idea diversa: implementare la miscelazione per estrusione allo stato solido. Un precedente lavoro di Smith et al. [93] ha indicato che un campo di sollecitazione di shear allo stato solido è particolarmente vantaggioso per la miscelazione termodinamica di poli(metacrilato di metile) (PMMA) e poliisoprene (PI) immiscibili. La miscelazione con taglio allo stato solido ha prodotto non solo una morfologia a fase dispersa nanometrica, ma anche un accoppiamento reattivo delle catene tra PMMA e PI che ha dato origine a un copolimero a blocchi che ha agito da compatibilizzante *in situ*. Quest'ultimo ha permesso di ottenere una morfologia di non-equilibrio con un'elevata stabilità termica. Successivamente, molte miscele di polimeri intrinsecamente immiscibili sono state preparate con successo mediante la strategia di miscelazione allo stato solido [94]. Torkelson et al. [95] hanno sviluppato la cosiddetta tecnica di “solid-state shear pulverization” (SSSP) per estrarre materiali polimerici in condizioni di stato solido o quasi solido, che offre una combinazione di elevato sforzo di shear e forza di compressione per ottenere una dispersione omogenea e un'efficace compatibilizzazione in una miscela polimerica.

In breve, introducendo speciali campi applicati esternamente, esistono modi alternativi per modulare/controlare la struttura gerarchica nei materiali polimerici e sono state ottenute morfologie di fasi disperse e strutture gerarchiche uniche. Una possibile tendenza in questo settore è quella di collegare intimamente le apparecchiature di estrusione che contengono campi esterni speciali alle apparecchiature di stampaggio, trasferendo così direttamente la controllabilità strutturale/morfologica dei campi esterni speciali agli articoli in materiale polimerico.

In conclusione, è possibile dire che nei metodi di lavorazione dei polimeri più diffusi, tra cui estrusione, compressione a caldo, stampaggio a iniezione, soffiatura/stretching di film e filatura di fibre, durante la lavorazione vengono utilizzate diverse variabili di lavorazione (temperatura, pressione, deformazione, velocità di taglio, tempo di durata, ecc.) che hanno un impatto significativo sulla microstruttura/morfologia e sulle prestazioni macroscopiche degli articoli in materiale polimerico preparati. Per garantire condizioni di lavorazione ottimizzate, appare di fondamentale importanza chiarire il ruolo delle singole variabili di lavorazione sulla formazione e sull'evoluzione della morfologia/struttura. Esistono due modi principali, il monitoraggio in situ o l'analisi off-line, per stimare le variazioni della morfologia/struttura in seguito all'alterazione sistematica di specifiche variabili di lavorazione. Una volta determinato qual è l'impatto di una singola variabile di lavorazione sulla morfologia/struttura finale, è possibile costruire un percorso semplice verso una certa struttura

gerarchica e verso prestazioni eccellenti e comprendere le relazioni tra lavorazione-struttura-proprietà. L'essenza di questa metodologia è definita "le variabili di lavorazione hanno un impatto sulla morfologia/struttura". Per il moderno settore della lavorazione dei polimeri sono state, invece, proposte nuove esigenze di prestazioni ultraelevate, versatilità delle proprietà, funzionalizzazione e facilità di produzione. Per soddisfare queste esigenze di alta qualità, la morfologia/struttura degli articoli lavorati deve essere estremamente controllabile. Tuttavia, a causa delle limitazioni tecnologiche dei metodi di lavorazione tradizionali, il controllo della morfologia/struttura è spesso difficile da ottenere nella lavorazione convenzionale. In alternativa, è nata una nuova metodologia di lavorazione, ovvero il processo di "strutturazione", in cui, oltre alle comuni variabili di lavorazione, sono stati applicati alcuni campi esterni unici utilizzando strumenti di lavorazione ingegnosi e/o una particolare procedura di lavorazione. In questo modo, la morfologia/struttura ricevuta è significativamente diversa da quella degli articoli lavorati in modo convenzionale. Poiché il controllo della morfologia/struttura durante la lavorazione "strutturante" deriva principalmente da specifici campi applicati esternamente, questa nuova metodologia di lavorazione può essere caratterizzata da una "morfologia/struttura determinata da campi esterni".

1.2 POLIAMMIDI

Le poliammidi (PA) sono delle resine termoplastiche caratterizzate dalla presenza del gruppo ammidico -CONH come parte ricorrente della catena, da cui dipendono molte delle loro proprietà. Le poliammidi possono essere sintetizzate tramite polimerizzazione per condensazione di un acido dicarbossilico e di una diammina oppure attraverso polimerizzazione per apertura d'anello di un lattame. Le poliammidi possono essere raggruppate in due categorie: poliammidi alifatiche e semi-aromatiche (nylon) e poliammidi aromatiche (aramidi). L'utilizzo commerciale di tali materiali si concentra soprattutto in due prodotti: la poliammide 6 e la poliammide 6,6 (Figura 1.8).

La poliammide 6,6 venne realizzata per la prima volta da W.H. Carothers nel 1935 in un laboratorio DuPont negli USA, e il processo, basato a partire da acido adipico ed esametildiammina, fu brevettato nel 1937 e commercializzato l'anno successivo con il nome "nylon". L'altro tipo importante di poliammide, la poliammide 6, fu realizzato da IG Farben in Germania da Schlack nel 1938; il processo, brevettato nel 1941, si basa sulla polimerizzazione a stadi a partire da caprolattame.

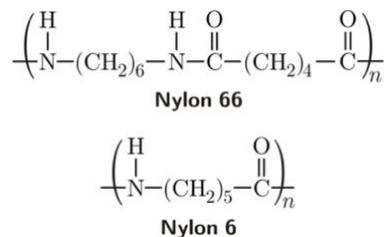


Figura 1.8 – Formula di struttura rispettivamente del Nylon 6,6 e del Nylon 6

In generale, soprattutto nella produzione commerciale, i nylon vengono sintetizzati, come detto pocanzi, direttamente da acidi dicarbossilici e diammine (Eq.1), ω -amminoacidi (Eq.2) o lattami (Eq.3) (Figura 1.9):

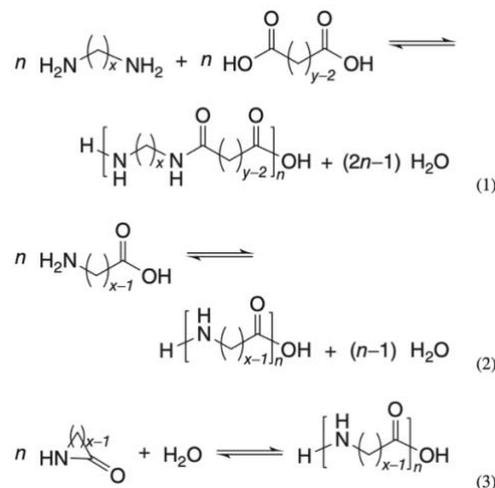


Figura 1.9 – Monomeri di partenza per la sintesi delle PA

Dunque, i monomeri di base per la sintesi delle poliammidi possono essere di due tipi:

1. Monomero di tipo AB: entrambe le funzionalità acide e amminiche sono contenute nella stessa molecola;
2. Monomero di tipo AABB: per la polimerizzazione sono necessari due monomeri, uno dei quali contiene la funzionalità amminica e l'altro il gruppo carbossilico.

A e B indicano rispettivamente i gruppi funzionali $-NH_2$ e $-COOH$. Le poliammidi del tipo AB hanno formula generale $(-NH-(CH_2)_x-CO-)_n$, essendo n il numero di unità ripetitive, mentre quelle del tipo AABB hanno formula generale $(-NH-(CH_2)_x-NH-CO-(CH_2)_{(y-2)}-CO-)_n$. I lattami sono considerati monomeri di tipo AB in quanto sono derivati degli amminoacidi che, in virtù della loro struttura, hanno una forte forza motrice per la ciclizzazione. Nel caso delle poliammidi di tipo AB, come il nylon 6, ogni unità ripetitiva è costituita da una sola catena idrocarburica legata ai gruppi $-NH$ e $-CO$, quindi un solo numero Z è sufficiente a identificare la poliammide in questione. Nel caso di poliammidi di tipo AABB, come il nylon 6,6, ogni unità ripetitiva è costituita da due catene idrocarburiche separate dai gruppi $-NH$ e $-CO$, per cui sono necessari due numeri X e Y per identificarla univocamente. La X si riferisce al numero di atomi di carbonio nel monomero di diammina, Y rappresenta il numero di atomi di carbonio del monomero diacido.

Il monomero di partenza, per la sintesi della PA6, è quindi caratterizzato dalla presenza di due gruppi polari. Questi gruppi possono portare alla formazione di legami a idrogeno tra le catene, determinando un'elevata resistenza. Tuttavia, il carattere polare delle poliammidi è il responsabile di una caratteristica cruciale di queste, l'igroscopicità. Le poliammidi, se esposte ad un ambiente umido, assorbono acqua fino a raggiungere un livello di saturazione che dipende dalla temperatura e dall'umidità relativa. In questo caso, parte dei legami idrogeno si rompono e si formano nuovi legami H con le molecole d'acqua. Questo fenomeno è chiamato plasticizzazione e comporta una depressione della temperatura di transizione vetrosa. La plasticizzazione causa un notevole deterioramento delle proprietà meccaniche, come dimostrato da diversi autori in letteratura [96].

Le poliammidi presentano una struttura semicristallina; solidificando formano dei cristalli che crescono a partire da dei nuclei individuali e si irradiano fino a formare delle *sferuliti* (Figura 1.10). La dimensione caratteristica di queste entità cristalline varia da 1 a 500 μm , in relazione alla natura del polimero, alla concentrazione dei siti di nucleazione e ai parametri di processo.

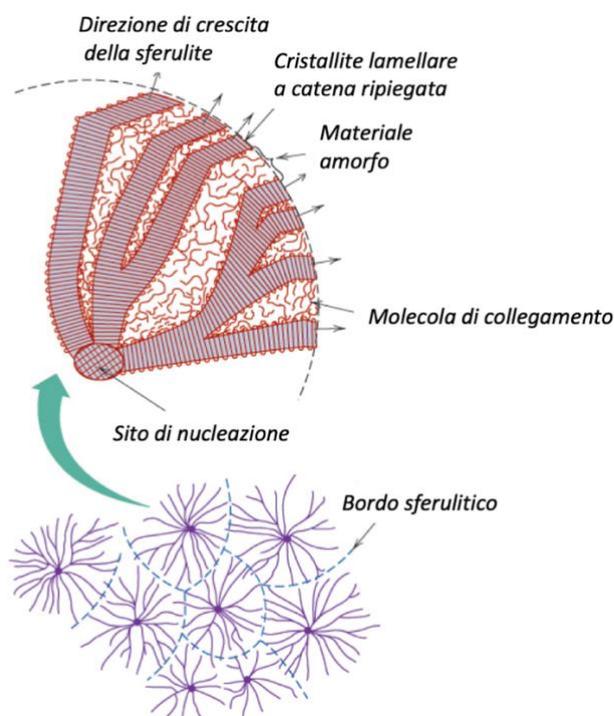


Figura 1.10 – Struttura semi-cristallina delle PA: le sferuliti

All'interno delle sferuliti, si ha un sistema bifasico costituito da zone cristalline e regioni amorfie. I cristalli presentano forma regolare (sottili placchette dette *lamelle*); i cristalli lamellari a singola catena ripiegata sono separati da materiale amorfo e le singole lamelle sono tenute insieme da molecole di collegamento. Quando il processo di cristallizzazione di una struttura sferulitica giunge a completamento, le sferuliti adiacenti entrano in contatto e formano dei bordi di confine più o meno piani. Prime del contatto presentano una forma sferica (Figura 1.11).

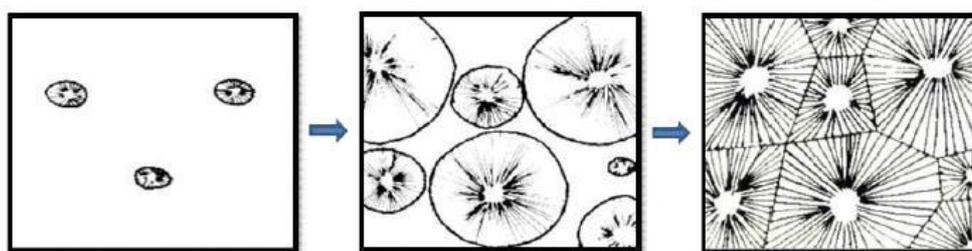


Figura 1.11 – Crescita delle sferuliti durante il processo di solidificazione di un fuso polimerico

La catena polimerica della PA6 può trovarsi in due differenti conformazioni; può essere completamente estesa (*full-extended chain*) o presentare una torsione (*twisted chain*). I legami a H, caratteristici di questo tipo di polimeri, possono formarsi tra catene parallele e anti-parallele; esistono quindi quattro possibili schemi di impacchettamento di queste. Dai due tipi di conformazioni della catena e dai quattro schemi di impacchettamento, è possibile individuare otto possibili classi di strutture cristalline regolari (Figura 1.12). Le strutture possono essere classificate utilizzando un

indice di 3 lettere, in cui: la prima lettera descrive se le catene sono completamente estese (E) o attorcigliate (T), la seconda lettera descrive la direzione relativa delle catene che formano legami H paralleli (P) o antiparalleli (A) e la terza lettera descrive la direzione relativa delle catene corrispondenti in fogli adiacenti paralleli (P) o antiparalleli (A) [97].

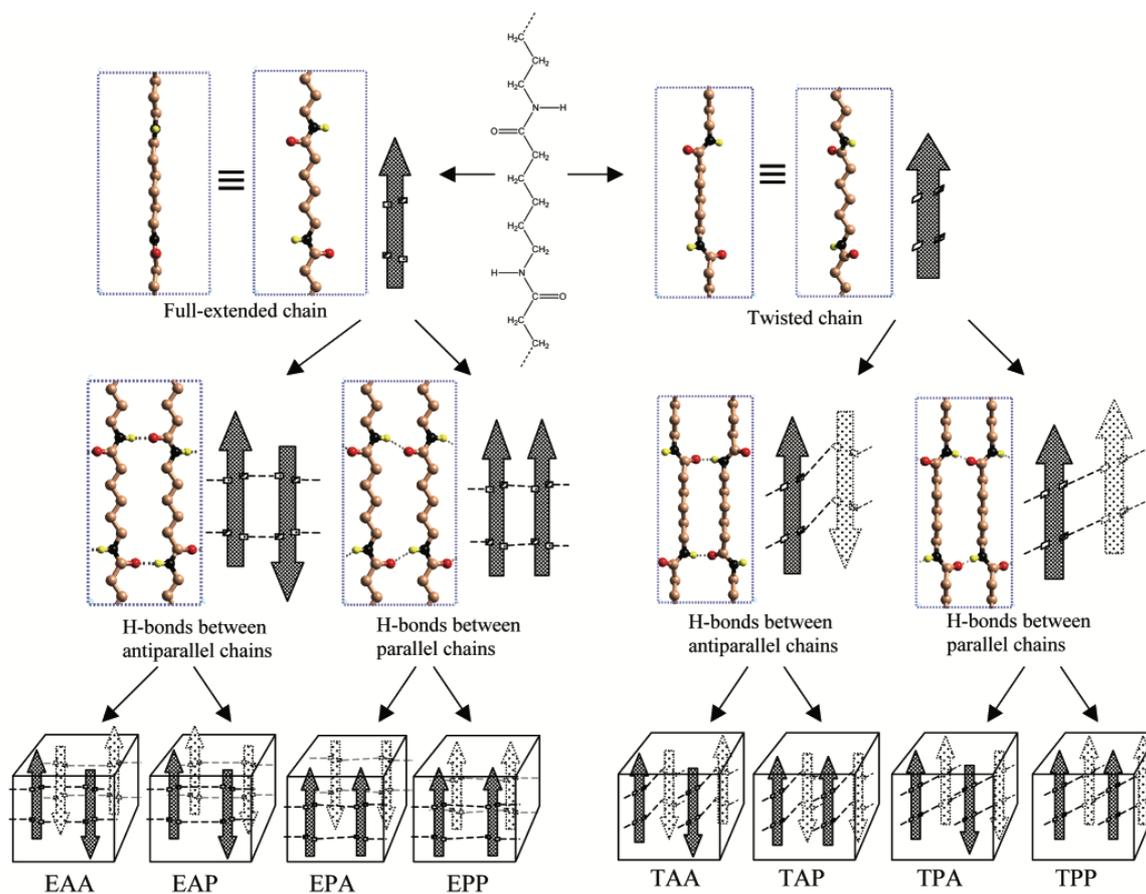


Figura 1.12 – Otto possibili classi di strutture cristalline costruite con diversi schemi di impacchettamento^[98].

La PA6 presenta fondamentalmente due forme cristalline, la forma α e la forma γ , entrambe caratterizzate da una struttura monoclinica. Nella fase α i legami a idrogeno si formano tra catene di polimero antiparallele completamente estese, in questo modo questi risultano coplanari alla catene stesse, mentre in quella γ si realizzano tra catene parallele. In quest'ultima fase, il gruppo ammidico subisce una torsione così da non trovarsi parallelo al piano formato dal gruppo $(CH_2)_5$; quindi, in tale caso i legami a idrogeno risultano perpendicolari rispetto al piano dello scheletro carbonioso della molecola (Figura 1.16). La PA6 può presentare anche una forma cristallina δ ; questa è la meno stabile e può facilmente trasformarsi nella forma α poiché la struttura atomica del suo reticolo è molto vicina a quella α . Nel nylon 6 la differenza di energia tra le due fasi, α e γ , è molto piccola ed esse coesistono nel materiale e si trasformano dall'una all'altra abbastanza facilmente. I legami a H stabilizzano la forma α piuttosto che quella γ [99].

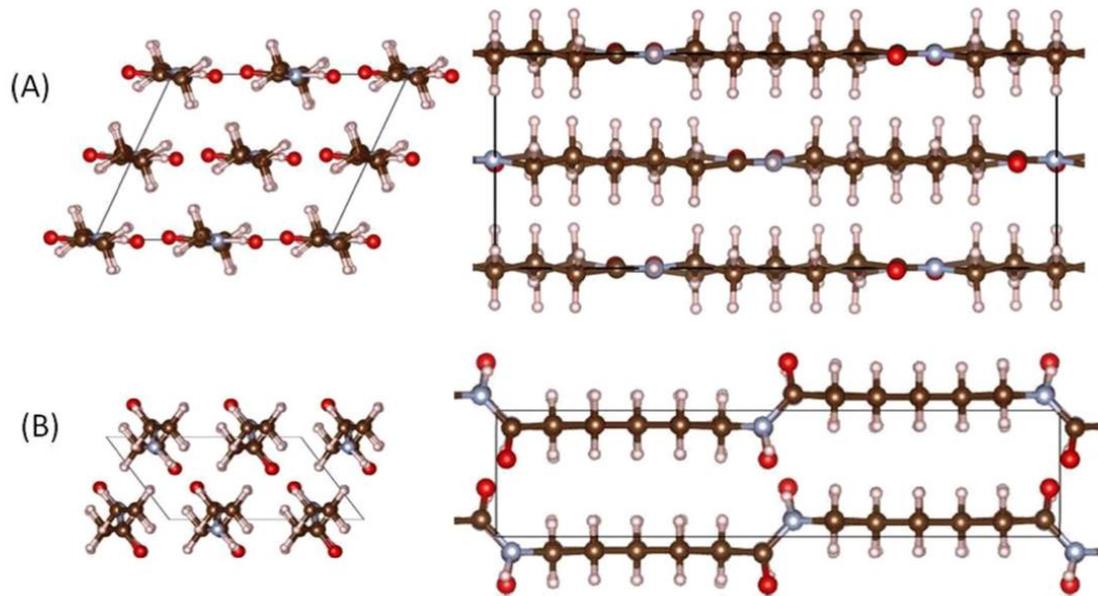


Figura 1.16 – Configurazione atomica del nylon 6, forma α (A) e la forma γ (B): C-marrone, N-blu O-rosso, H-grigio^[100]

La presenza di una o dell'altra forma cristallina nel polimero è da attribuirsi alla velocità di raffreddamento a cui è stato sottoposto: a bassa velocità di raffreddamento (ad esempio $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), infatti, è favorita la formazione di forma α , mentre ad alte velocità di cristallizzazione è favorita la formazione della forma γ [101]. È possibile indurre la conversione tra le due forme cristalline. In particolare si ha conversione dalla forma γ in α mediante il processo di ricottura a 160°C per 48 h, seguito da un raffreddamento lento, e si ha la conversione della forma γ in forma α ponendo un film sottile di PA6 in soluzione acquosa di KI/I₂ e rimuovendo successivamente lo iodio assorbito dal materiale mediante trattamento con una soluzione di tiosolfato [102].

Nelle PA i legami a idrogeno intra- e inter-molecolari danno origine ad elevate forze di coesione che, unitamente alla regolarità delle catene, possono portare a notevoli percentuali di cristallinità all'interno del polimero. Da ciò derivano l'elevato modulo elastico, la malleabilità, la durezza e la resistenza all'abrasione. I gruppi amminici, oltre che a rendere le poliammidi igroscopiche, migliorano la resistenza all'urto del materiale; questo è dovuto al fatto che le molecole d'acqua assorbite agiscono da plastificante, aumentandone la tenacità. Inoltre, le PA sono insolubili in quasi tutti i solventi, olii, grassi, soluzioni saline, alcaline e acide se di modesta concentrazione.

Il riconoscimento delle 2 fasi cristalline risulta agevole, mediante un'analisi in diffrazione di raggi X in cui la fase α presenta 2 segnali a $2\theta = 24^{\circ}$ e a 20.5° , mentre la fase γ presenta un unico segnale a $2\theta = 21.7^{\circ}$ [103].

1.3 MISCELE POLIMERICHE

1.3.1 Definizione e proprietà

Negli ultimi anni, il campo di applicazione dei polimeri si è espanso, coinvolgendo praticamente la maggior parte dei settori, da quelli tradizionali a quelli più avanzati, e il loro uso prolifico continua a spingere i ricercatori a sviluppare prodotti con prestazioni sempre più elevate. Se si indaga il panorama dell'industria delle materie plastiche, si può notare che gli ultimi decenni sono stati principalmente focalizzati sullo sviluppo di matrici esistenti utilizzando “additivi” più o meno complessi per modificarne le proprietà di base. A seconda dell’aggiunzione, si può distinguere tra:

- *Compound*: il polimero è addizionato con sostanze a basso peso molecolare;
- *Blend*: il polimero è miscelato con un altro componente macromolecolare;
- *Compositi*: il polimero viene addizionato con un riempitivo che ha funzione rinforzante (generalmente fibre di vetro o di carbonio).

Tra questi, i blend polimerici hanno suscitato grande interesse dal punto di vista applicativo in quanto permettono di ottenere, a partire da macromolecole già esistenti, materiali aventi caratteristiche superiori, evitando così i costi rilegati ai processi di sintesi di nuovi monomeri e/o ai processi di polimerizzazione. Dunque, i blend polimerici sono delle miscele di duo o più polimeri (omopolimeri e/o copolimeri) utilizzate per lo sviluppo di nuovi materiali con proprietà chimiche e meccaniche migliorate, questo avviene grazie alla sinergia tra i vari costituenti; in pratica le debolezze di un componente possono essere in un certo senso “camuffate” dall’altro polimero utilizzato. Le caratteristiche dei blend possono essere modificate, a seconda dell’applicazione finale, attraverso la scelta dei diversi componenti, del loro rapporto e del sistema di miscelazione utilizzato.

Generalmente, la miscelazione dei polimeri avviene mediante l’utilizzo di estrusori bivate. La progettazione di un blend polimerico, che possa esibire determinate caratteristiche, richiede uno studio completo dei singoli componenti, delle proprietà d’insieme e l’individuazione dei parametri che costituiscono un fattore critico nella produzione. La composizione, le caratteristiche fisiche e molecolari dei singoli componenti, la temperatura e la pressione, influenzano i meccanismi di separazione di fase, la morfologia globale del sistema e quindi le sue proprietà macroscopiche (meccaniche, ottiche e reologiche).

1.3.2 Classificazione delle miscele polimeriche

Le proprietà chimico-fisiche e meccaniche di una miscela polimerica sono fortemente subordinate al grado di compatibilità fra i due, o più, componenti, che a sua volta è dipendente dalle interazioni che si sviluppano tra i gruppi funzionali presenti.

A seconda del grado di mescolamento raggiunto, la miscela polimerica può essere caratterizzata dalla presenza di una singola fase, nella quale le catene dei costituenti sono intimamente mescolate, oppure può separarsi in diverse fasi più o meno ricche dei componenti presenti. Nel primo caso i due componenti vengono detti *miscibili*, mentre nel secondo *immiscibili*.

Se il sistema considerato è un sistema binario, la previsione teorica della miscibilità richiede la valutazione dell'energia libera di Gibbs di mescolamento ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

dove ΔH_m e ΔS_m (se si miscelano due polimeri ad alto peso molecolare è trascurabile) sono rispettivamente la variazione dell'entalpia e dell'entropia dovute alla miscelazione.

A temperatura e pressione costante, due polimeri sono miscibili dal punto di vista termodinamico se per ogni composizione la variazione di energia libera è negativa; questa rappresenta una condizione necessaria affinché il mescolamento avvenga in modo spontaneo ma non sufficiente a garantire la stabilità del sistema in esame. In generale, la miscelazione di due polimeri conduce, nelle maggior parte dei casi, alla formazione di sistemi eterogenei; questo è dovuto al basso contributo dell'entropia di miscelazione delle macromolecole e dall'elevato valore dell'entalpia. Affinché la miscelazione sia esotermica, quindi caratterizzata da un valore entalpico negativo, è necessario che tra i vari costituenti vi siano delle interazioni specifiche, come legami a idrogeno, ione-dipolo, dipolo-dipolo, ecc. Invece, le interazioni scambiate sono generalmente di tipo Van Der Waals, insufficienti a determinare la miscibilità [104]. In letteratura scientifica le miscele polimeriche risultano essere così classificate [105]:

- *Miscele polimeriche miscibili*: sono miscele omogenee a livello molecolare (sistema monofasico), caratterizzate da un valore negativo dell'energia libera di miscelazione. Dunque, il criterio di stabilità di una miscela binaria di composizione ϕ a temperatura fissata, T , e pressione, P , è $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$, e $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$ (ovvero la concavità della curva di ΔG_m deve essere rivolta verso l'alto). Le proprietà della miscela variano in modo proporzionale alla frazione volumetrica del componente aggiunto.

- *Miscele polimeriche immiscibili*: sono miscele separate in due fasi eterogenee a bassa adesione interfacciale in cui si ha $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$. Generalmente il componente maggiore costituisce la matrice, mentre quello minore la fase dispersa. Data la totale incompatibilità fra i due polimeri le proprietà della miscela risulteranno inferiori rispetto a quelle estrapolabili per relazione lineare fra i componenti puri. In caso di totale immiscibilità, la curva presenta una concavità verso il basso, quindi una derivata seconda negativa.
- *Miscele polimeriche compatibili*: generalmente miscele immiscibili che esibiscono comunque una certa adesione interfacciale tra le due fasi a causa di forti interazioni esistenti tra i componenti. Questo tipo di miscele sono caratterizzate da proprietà fisiche uniformi in tutto il materiale.
- *Miscele polimeriche compatibilizzate o leghe polimeriche*: miscele immiscibili che hanno subito un processo di modificazione delle proprietà interfacciali grazie all'utilizzo di un compatibilizzante. Si ottengono sistemi che presentano una morfologia stabile e spesso mostrano un aumento di proprietà rispetto alla semplice linearità del sistema costituito dai componenti puri.

Una teoria comunemente impiegata per descrivere il ΔG_m è quella di Flory-Huggins:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RTv} = \left(\frac{\varphi_1}{V_1}\right) \ln \varphi_1 + \left(\frac{\varphi_2}{V_2}\right) \ln \varphi_2 + \left(\frac{\chi_{12}}{V_1}\right) \varphi_1 \varphi_2$$

dove φ_i è la frazione volumetrica, χ_{12} è il parametro di interazione binaria (misura dell'interazione delle catene polimeriche con il solvente e dell'interazione polimero-polimero), mentre V_i è il volume molare della specie "i". I termini logaritmici forniscono l'entropia di mescolamento, mentre il terzo termine è l'entalpia. Per i blend polimerici, il volume molare della i-esima specie assume valori elevati, l'entropia diventa infinitamente piccola e la miscibilità o immiscibilità del sistema dipende fondamentalmente dal valore assunto dall'ultimo termine. Nello specifico, la condizione di miscibilità viene definita quando il parametro di interazione binaria è inferiore ad un valore critico, ovvero è negativo $\chi_{12} < \chi_{12,cr} = 0$. La compatibilità o incompatibilità termodinamica dei componenti di un blend polimerico è governata dal diagramma di fase del sistema. Sulla base della costituzione chimica dei componenti miscelati, la finestra di miscibilità può essere molto ampia o, al contrario, molto ristretta. Per la maggior parte dei blend polimerici la miscibilità aumenta con l'incremento della pressione. L'effetto dipende dalla grandezza del calore di miscelazione ΔH_{mix} : per $\Delta H_{mix} < 0$ la miscibilità è migliorata tramite compressione, mentre per i blend con $\Delta H_{mix} > 0$ essa è ridotta.

Un esempio schematico di diagramma di fase è riportato in Figura 1.17. Come si può notare esistono tre regioni a differente grado di miscibilità:

- 1) La regione miscibile monofasica è compresa tra le due curve binodali;
- 2) La quattro regioni metastabili frammentate tra le curve binodali e le spinodali;
- 3) Le due regioni separate di immiscibilità, delimitate dalle curve spinodali.

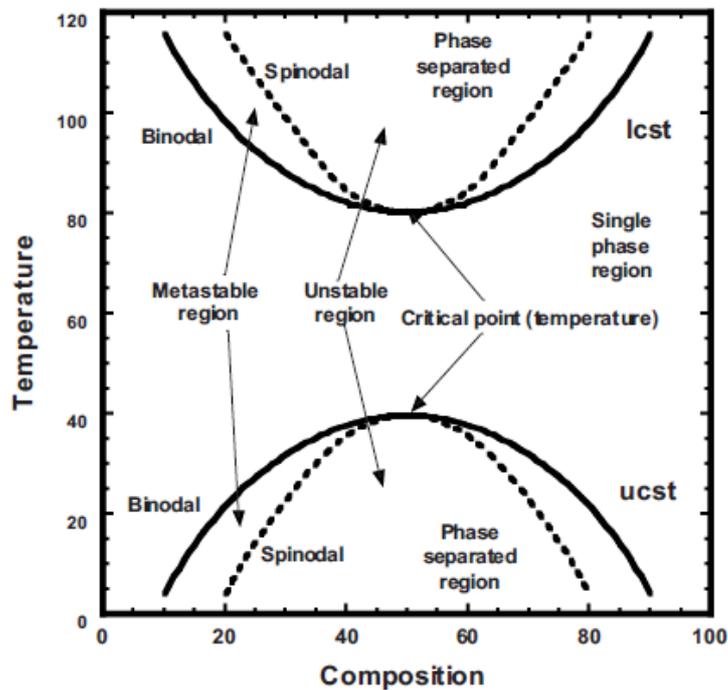


Figura 1.17 – Diagramma di fase che mostra i comportamenti LCST e UCST per i blend polimerici

Nei diagrammi di fase, in cui la temperatura è riportata in funzione della composizione, è possibile individuare due temperature critiche, la temperatura critica di miscibilità inferiore (LCST) e quella di miscibilità superiore (UCST), rispettivamente a maggiore e minore temperatura. L'osservazione di un comportamento o del reciproco dipende dalla natura dei polimeri che costituiscono il blend ed in particolare dalle interazioni che si instaurano tra le macromolecole. Nel caso della LCST, la separazione di fase avviene all'aumentare della temperatura, in quanto le forze attrattive intermolecolari, responsabili della miscibilità, tendono a scomparire nel momento in cui l'energia interna delle molecole diventa abbastanza grande da sovrastarle.

Nel campo metastabile, la formazione di una seconda fase avviene per fenomeni di nucleazione crescita. La decomposizione spinodale non prevede lo stadio di nucleazione e quindi la formazione di una nuova interfaccia all'inizio di processo. In questo secondo caso, la separazione di fase è dovuta al movimento degli atomi, si ha la diffusione di questi in corrispondenza delle interfacce; in queste

zone si osserva una variazione della concentrazione dei componenti che causa un abbassamento dell'energia libera.

1.3.3 Morfologia dei blend polimerici

La morfologia di un blend è molto importante poiché essa è determinante nelle proprietà finali del materiale; questa è strettamente dipendente dalla tipologia di polimeri costituenti il blend, dalle condizioni di processo e dalla concentrazione dei componenti. A basse concentrazioni di uno dei componenti la fase dispersa forma delle gocce all'incirca sferiche e, a percentuali più elevate, si possono formare strutture ellissoidali, fibrille e lamine. Per questo motivo la morfologia può essere classificata come dispersa ad entrambe le estremità dell'intervallo di composizione e co-continua alle composizioni intermedie (Figura 1.18).

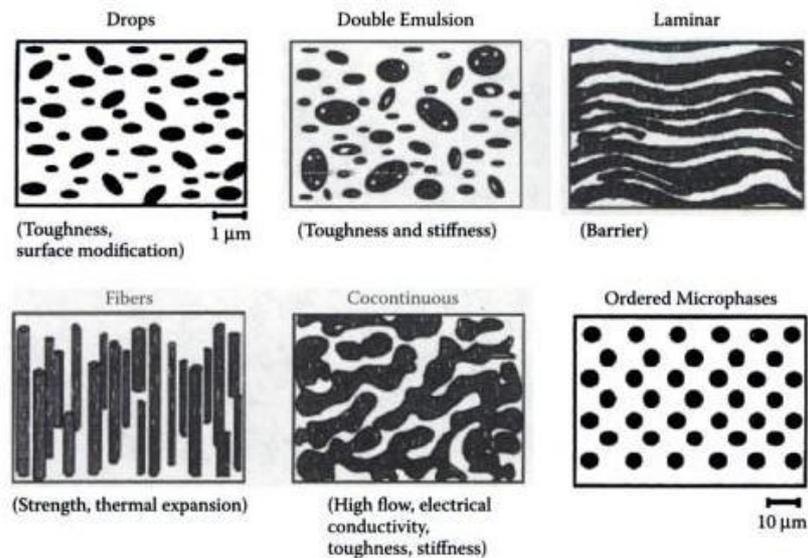


Figura 1.18 – Morfologie di interesse per applicazioni concernenti i blend polimerici

La mancanza di compatibilità tra le sostanze porta alla separazione di fase. Nelle miscele, la separazione di fase su macroscale può portare a un materiale con proprietà meccaniche molto scarse, a causa della presenza di grandi domini che hanno uno scarso legame interfacciale. Al contrario, una miscela compatibile presenta un elevato grado di miscelazione e proprietà meccaniche che riflettono una media tra i polimeri costituenti. Le proprietà delle miscele miscibili seguiranno relazioni che sono funzioni della composizione e, in qualche misura, del grado di interazione tra i componenti della miscela.

Il componente con un elevato rapporto di volume nella miscela tende a formare la fase continua. Allo stesso modo, il componente con il rapporto di viscosità più basso tende a essere continuo. Di conseguenza, esiste una regione intermedia dello spazio tra rapporto di viscosità e rapporto di volume

in cui entrambi i componenti e le fasi possono esistere in modo continuo nella miscela. Questa regione intermedia di formazione di fasi co-continue sembra essere particolarmente utile per la preparazione di miscele termoplastiche con proprietà migliorate.

Controllando la morfologia dei domini generati dalle separazioni di fase, è possibile definire le proprietà fisiche di questi materiali polimerici, come la permeabilità, la conducibilità elettrica e le proprietà meccaniche [106].

BIBLIOGRAFIA

[1]–[11] Wang, K., Chen, F., Li, Z., & Fu, Q. (2014). Control of the hierarchical structure of polymer articles via “structuring” processing. *Progress in Polymer Science*, 39(5), 891-920.

[2] – [9] Baer E., Hiltner A., Kieth H. D., Hierarchical structure in polymeric materials, *Science* 235(4792), 1015-1022, 1987.

[3] Agarwal B. D., Broutman L. J., Analysis and Performance of Fiber Composites, Wiley Interscience, 1980.

[4] Hancox N. M., Biology of Bone, Cambridge University Press, New York, 1972.

[5] Currey J., The Mechanical Adaptations of Bone, Princeton University Press, New Jersey, 1984.

[6] Rho J.Y., Kuhn-Spearing L., Zioupos P., 1998, “Mechanical properties and the hierarchical structure of bone”, *Medical Engineering & Physics*, vol. 20(2), pp. 92-102.

[7] Thomas R. J., Wood: Structure and Chemical Composition, ACS Symposium Series 43, 1-23, 1977.

[8] Easterling K. E., Harrysson R., Gibson L. J., Ashby M. F., On the mechanics of balsa and other woods, *Proceedings of the Royal Society of London* 383(1784), 1982.

[10] Barthelat F., Tang H., Zavattieri P.D., Li C.M., Espinosa H.D., On the mechanics of mother-of-pearl: A key feature in the material hierarchical structure, *J. Mech. Phys. Solids* 55, 306-337, 2007.

[12] Toda A, Taguchi K, Kajioka H. Structure evolution in directional crystallization of polymers under temperature gradient. *Macromolecules* 2012;45:852–61.

[13] Koike Y, Cakmak M. Real time development of structure in partially molten state stretching of PP as detected by spectral birefringence technique. *Polymer* 2003;44:4249–60.

[14] Koike Y, Cakmak M. Atomic force microscopy observations on the structure development during uniaxial stretching of pp from partially molten state: effect of isotacticity. *Macromolecules* 2004;37:2171–81.

- [15] Kellar K, Jurkowski B. Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. *Polymer* 2000;41:1055–62.
- [16] Xie X, Zheng X. Effect of addition of multifunctional monomers on one-step reactive extrusion of PPrPS blends. *Materials & Design* 2001;22:11–4.
- [38] Li S, Migler K, Hobbie E, Kramer H, Han C, Amis E. Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1997;35:2935–43.
- [39] Rohe T, Becker W, Kollé S, Eisenreich N, Eyerer P. Near infrared (NIR) spectroscopy for in-line monitoring of polymer extrusion processes. *Talanta* 1999;50:283–90.
- [19] Davis R, Bur A, McBrearty M, Lee Y, Gilman J, Start P. Dielectric spectroscopy during extrusion processing of polymer nanocomposites: a high throughput processing/characterization method to measure layered silicate content and exfoliation. *Polymer* 2004;45: 6487–93.
- [20] Villanueva M, Cabedo L, Gimenez E, Lagaron J, Coates P, Kelly A. Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and in-process ultrasonic monitoring. *Polymer Testing* 2009;28:277–87.
- [21] – [25] – [28] Sorrentino A, Pantani R, Picarella D, Titomanlio G. A novel apparatus for solidification of polymer samples under simultaneous high pressures and high cooling rates. *Review of Scientific Instruments* 2005;76, 083901/1-5.
- [22] – [26] – [27] Sorrentino A, Pantani R, Titomanlio G. Two-phase crystallization kinetics of syndiotactic polystyrene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2010;48:1757–66.
- [23] – [29] Sorrentino A, Pantani R, Titomanlio G. Crystallization of syndiotactic polystyrene under high pressure and cooling rate. *Macromolecular Research* 2010;18:1045–52.
- [24] – [30] Pantani R, Coccorullo I, Speranza V, Titomanlio G. Morphology evolution during injection molding: Effect of packing pressure. *Polymer* 2007;48:2778–90.
- [31] Angstadt D, Coulter J. Investigation of melt manipulation phenomena during injection molding via in situ birefringence observation. *Polymer Engineering & Science* 2006;46:1691–7.

- [32] He B, Zhang X, Zhang Q, Fu Q. Real-time ultrasonic monitoring of the injection-molding process. *Journal of Applied Polymer Science* 2008;107:94–101.
- [33] Viana J. Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model. *Polymer* 2004;45:993–1005.
- [34] Pantani R, Sorrentino A, Speranza V, Titomanlio G. Molecular orientation in injection molding: experiments and analysis. *Rheologica Acta* 2004;43:109–18.
- [35] Viana J, Cunha A, Billon N. The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer. *Polymer* 2002;43:4185–96.
- [36] Pantani R, Speranza V, Coccorullo I, Titomanlio G. Morphology of injection moulded iPP samples. *Macromolecular Symposia* 2002;185:309–26.
- [37] Mendoza R, Regnier G, Seiler W, Lebrun J. Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP: influence of processing conditions. *Polymer* 2003;44:3363–73.
- [38] Zhu P, Tung J, Phillips A, Edward G. Morphological development of oriented isotactic polypropylene in the presence of a nucleating agent. *Macromolecules* 2006;39:1821–31.
- [39] Bermak R, Obadal M, Poniqil P, Polankova M, Stoklasa K, Hebkova J. Injection-moulded α - and β -polypropylenes: II. Tensile properties vs. processing parameters. *European Polymer Journal* 2006;42:2185–91.
- [40] Ono M, Nakajima K, Nishi T. Study on thermal expansion in injection-molded isotactic polypropylene and thermoplastic elastomer blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2008;107:2930–43.
- [41] Orimo Y, Hotta A. Stress-strain behavior, elastic recovery, fracture points, and time-temperature superposition of an OOT-possessing triblock copolymer. *Macromolecules* 2011;44:5310–7.
- [42] Luo F, Geng C, Wang K, Deng H, Chen F, Fu Q, Na B. New understanding in tuning toughness of α -polypropylene: the role of α -nucleated crystalline morphology. *Macromolecules* 2009;42:9325–31.
- [43] Armstrong S, Freeman B, Hiltner A, Baer E. Gas permeability of melt-processed poly(ether block amide) copolymers and the effects of orientation. *Polymer* 2012;53:1383–92.

- [44] Kikuchi A, Coulter J, Angstadt D. Polymer melt manipulation and in-process morphology control during molding processes: A review. *Journal of Injection Molding Technology* 2002;6:91–106.
- [45] Zhu P, Edward G. Distribution of Shish-Kebab structure of isotactic polypropylene under shear in the presence of nucleating agent. *Macromolecules* 2004;37:2658–60.
- [46] Zhu P, Tung J, Edward G. Effects of sodium benzoate on distributions of lamellar structures of sheared isotactic polypropylene: a study using small angle synchrotron X-ray scattering. *Polymer* 2005;46:10960–9.
- [47] Yalcin B, Valladares D, Cakmak M. Amplification effect of platelet type nanoparticles on the orientation behavior of injection molded nylon 6 composites. *Polymer* 2003;44:6913–25.
- [48] Kalay G, Kalay C. Compounding and injection molding of polybutene-1/polypropylene blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2003;88:806–13.
- [49] – [57] Kikuchi A, Coulter J, Gomatam R. Assessing the effect of processing variables on the mechanical response of polystyrene molded using vibration-assisted injection molding process. *Journal of Applied Polymer Science* 2006;99:2603–13.
- [50] Waschitschek K, Kech A, Christiansen J. Influence of push-pull injection moulding on fibres and matrix of fibre reinforced polypropylene. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 2002;33:735–44.
- [51] Kalay G, Bevis M. Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 1. Mechanical properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1997;35:241–63.
- [52] – [56] Li Y, Liao Y, Gao X, Yuan Y, Ke W, Shen K. Structure and properties of polyethylene prepared via low-frequency vibration-assisted injection molding. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2005;43:13–21.
- [53] Kalay G, Bevis M. Processing and physical property relationships in injection-molded isotactic polypropylene. 2. Morphology and crystallinity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1997;35:265–91.

- [54] Kalay G, Sousa R, Reis R, Cunha A, Bevis M. The enhancement of the mechanical properties of a high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;73:2473–83.
- [55] Kalay G, Bevis M. The effect of shear-controlled orientation in injection moulding on the mechanical properties of an aliphatic polyketone. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1997;35:415–30.
- [58] Jarus D, Hiltner A, Baer E. Barrier properties of polypropylene/polyamide blends produced by microlayer coextrusion. *Polymer* 2002;43:2401–8.
- [59] – [60] Ponting M, Burt T, Korley L, Andrews J, Hiltner A, Baer E. Gradient multilayer films by forced assembly coextrusion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2010;49:12111–8.
- [61] Liu R, Jin Y, Hiltner A, Baer E. Probing nanoscale polymer interactions by forced-assembly. *Macromolecular Rapid Communications* 2003;24:943–8.
- [62] – [64] Ania F, Balta-Calleja F, Flores A, Michler G, Scholtyssek S, Khariwala D, Hiltner A, Baer E, Rong L, Hsiao B. Nanostructure and crystallization phenomena in multilayered films of alternating iPP and PA6 semicrystalline polymers. *European Polymer Journal* 2012;48:86–96.
- [63] – [65] Lai C, Hiltner A, Baer E, Korley L. Deformation of confined poly(ethylene oxide) in multilayer films. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2012;4:2218–27.
- [66] – [68] Langhe D, Hiltner A, Baer E. Melt crystallization of syndiotactic polypropylene in nanolayer confinement impacting structure. *Polymer* 2011;52:5879–89.
- [67] Mackey M, Flandin L, Hiltner A, Baer E. Confined crystallization of PVDF and a PVDF-TFE copolymer in nanolayered films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2011;49:1750–61.
- [69] – [70] Denchev Z, Dencheva N. Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials. *Polymer International* 2008;57:11–22.
- [71] Jayanarayanan K, Thomas S, Joseph K. Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 2008;39:164–75.

[72] – [74] Li Z, Yang M, Feng J, Yang W, Huang R. Morphology of in situ poly(ethylene terephthalate)/polyethylene microfiber reinforced composite formed via slit-die extrusion and hot-stretching. *Materials Research Bulletin* 2002;37:2185–97.

[73] Zhong G, Li Z, Li L, Mendes E. Crystalline morphology of isotactic polypropylene (iPP) in injection molded poly(ethylene terephthalate) (PET)/iPP microfibrillar blends. *Polymer* 2007;48:1729–40.

[75] Zhong G, Li L, Mendes E, Byelov D, Fu Q, Li Z. Suppression of skin-core structure in injection-molded polymer parts by in situ incorporation of a microfibrillar network. *Macromolecules* 2006;39:6771–5.

[76] Dencheva N, Oliveira M, Carneiro O, Pouzada A, Denchev Z. Preparation, structural development, and mechanical properties of microfibrillar composite materials based on polyethylene/polyamide 6 oriented blends. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;115:2918–32.

[77] – [83] – [87] Chen G, Li Y, Shimizu H. Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites. *Carbon* 2007;45:2334–40.

[78] – [82] Li Y, Shimizu H. Morphological investigations on the nanostructured poly(vinylidene fluoride)/polyamide 11 blends by high-shear processing. *European Polymer Journal* 2006;42:3202–11.

[79] – [80] – [81] Shimizu H, Li Y, Kaito A, Sano H. Formation of nanostructured PVDF/PA11 blends using high-shear processing. *Macromolecules* 2005;38:7880–3.

[84] – [89] – [91] Li Y, Shimizu H. Conductive PVDF/PA6/CNTs nanocomposites fabricated by dual formation of cocontinuous and nanodispersion structures. *Macromolecules* 2008;41:5339–44.

[85] – [88] Li Y, Shimizu H. High-shear processing induced homogenous dispersion of pristine multiwalled carbon nanotubes in a thermoplastic elastomer. *Polymer* 2007;48:2203–7.

[86] – [90] – [92] Li Y, Shimizu H. Toward a stretchable, elastic, and electrically conductive nanocomposite: morphology and properties of poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene]/multiwalled carbon nanotube composites fabricated by high-shear processing. *Macromolecules* 2009;42:2587–93.

- [93] Smith A, Spontak R, Ade H, Smith S, Koch C. High-energy cryogenic blending and compatibilizing of immiscible polymers. *Advanced Materials* 1999;11:1277–81.
- [94] Schexnaydre R, Mitchell B. Solid-state blending of poly(ethylene terephthalate) with polystyrene: extent of compatibilization and its dependence on blend composition. *Polymer Engineering & Science* 2008;48:649–55.
- [95] Lebovitz A, Khait K, Torkelson J. Sub-micron dispersed-phase particle size in polymer blends: overcoming the Taylor limit via solid-state shear pulverization. *Polymer* 2003;44:199–206.
- [96] E. Parodi, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study, *Thermochimica Acta*, Volume 657, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.021>.
- [97] – [98] Youyong Li and William A. Goddard III*, “Nylon 6 Crystal Structures, Folds, and Lamellae from Theory”, Materials and Process Simulation Center (Mail Code 139-74), Division of Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, *Macromolecules* 2002, 35, 8440-8455, <https://doi.org/10.1021/ma020815n>.
- [99] – [100] Saeid Arabnejad and Sergei Manzhos, "Defects in alpha and gamma crystalline nylon6: A computational study", *AIP Advances* 5, 107123 (2015) <https://doi.org/10.1063/1.4934575>.
- [101] – [103] Yanzhu Zhang, Yi Zhang, Siwei Liu, Aiping Huang, Zhenguo Chi Jiarui Xu, James Economy, Phase Stability and Melting Behavior of the α and γ Phases of Nylon 6, *Journal of Applied Science*, 2011, vol.120, pp. 1885-1891.
- [102] Hummel, Scholl, *Atlas of polymer and plastics Analysis*, vol.2. part b/I, 1988, a, p.382.
- [104] Cor Koning, Martin Van Duin, Christophe Pagnouille, Robert Jerome, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 4, 1998, Pages 707-757, ISSN 0079-6700, [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3).
- [105] Utracki L.A., 2002, *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic Publishers.
- [106] Subramanian, Muralisrinivasan Natamai. *Polymer blends and composites: chemistry and technology*. John Wiley & Sons, 2017.

Questo capitolo è mirato alla descrizione e all'analisi delle proprietà dei materiali utilizzati per la sperimentazione e degli strumenti impiegati per la loro fabbricazione.

2.1 MATERIALI UTILIZZATI

Il seguente lavoro di ricerca ha previsto l'utilizzo di due PA6, caratterizzate da valori differenti di viscosità. Entrambi i materiali vergini sono stati forniti in forma di granuli dalla RADICIFIL S.p.A. e sono la "PA6 viscosità relativa 2.4" e la "PA6 viscosità relativa 4.0"; la seconda PA è quella che presenta un valore di viscosità superiore.

Sono state realizzate analisi termiche, reologiche e morfologiche sia sui polimeri vergini che su tre blend polimerici, i quali differiscono per la percentuale in peso dell'uno e dell'altro polimero all'interno della miscela. Attraverso il compounding sono stati realizzati i seguenti blend polimerici:

- 70% PA6 viscosità relativa 4.0 + 30% PA6 viscosità relativa 2.4;
- 50% PA6 viscosità relativa 4.0 + 50% PA6 viscosità relativa 2.4;
- 30% PA6 viscosità relativa 4.0 + 70% PA6 viscosità relativa 2.4.

Da questo momento in poi, per semplificazione, i vari blend verranno denominati come riportato nella Tabella 2.1. Inoltre, le proprietà della PA6 con viscosità relativa 2.4 e della PA6 con viscosità relativa 4.0., prese dalle schede tecniche fornite, vengono rispettivamente riportate nelle Tabelle 2.2 e 2.3 (Per quanto concerne le proprietà meccaniche, laddove sono riportati due valori, il primo fa riferimento alla misura in condizioni "dry" mentre il secondo si riferisce ad una misura "conditioned").

NOME CAMPIONE	%Wt PA6 VISCOSITÀ 4.0	%Wt PA6 VISCOSITÀ 2.4
70HV/30LV	70	30
50HV/50LV	50	50
30HV/70LV	30	70

Tabella 2.1 – Composizione miscele

PROPRIETÀ FISICHE	VALORE E UNITÀ DI MISURA	NORMA/COMMENTI
Densità	1140 kg/m ³	ISO1183
Assorbimento umidità a 23 °C; 50% HR	2,7 %	ISO62
Assorbimento acqua	10,5 %	ISO62
Viscosità relativa	2,4	MARO 1
PROPRIETÀ MECCANICHE	VALORE E UNITÀ DI MISURA	NORMA/COMMENTI
Modulo elastico a trazione (1 mm/min)	3100 MPa 1000 MPa	ISO 527-2/1A
Sforzo a snervamento (50 mm/min)	75 MPa 40 MPa	ISO 527-2/1A
Deformazione a snervamento (50 mm/min)	4,0 % 30 %	ISO 527-2/1A
Deformazione nominale a rottura (50 mm/min)	70 % > 50 %	ISO 527-2/1A
Modulo elastico a flessione (2 mm/min)	2600 MPa 750 MPa	ISO178
Resistenza a flessione (2 mm/min)	100 MPa 30 MPa	ISO178
Resistenza urto con intaglio (+23°C)	8 KJ/m ²	ISO 178/1eA
Resistenza urto con intaglio (-30°C)	5 KJ/m ²	ISO 178/1eA
PROPRIETÀ TERMICHE	VALORE E UNITÀ DI MISURA	NORMA/COMMENTI
Temperatura di fusione	220 °C	ISO11357-1-3
Temperatura di inflessione sotto carico (1,8 Mpa)	55 °C	ISO75/2 Af
Temperatura di inflessione sotto carico (0,46 Mpa)	170 °C	ISO75/2 Bf
Temperatura di rammollimento Vicat (50°C/h)	195 °C	ISO306/B50 50N

Tabella 2.2 – Proprietà PA6 viscosità relativa 2.4

PROPRIETÀ FISICHE	VALORE E UNITÀ DI MISURA	NORMA/COMMENTI
Densità	1140 kg/m ³	ISO1183
Assorbimento umidità a 23 °C; 50% HR	3 %	ISO62
Assorbimento acqua	10,7 %	ISO62
Viscosità relativa	4,0	MARO 1
PROPRIETÀ MECCANICHE	VALORE E UNITÀ DI MISURA	NORMA/COMMENTI
Modulo elastico a trazione (1 mm/min)	3000 MPa 1200 MPa	ISO 527-2/1A
Sforzo a snervamento (50 mm/min)	75 MPa 40 MPa	ISO 527-2/1A
Deformazione a snervamento (50 mm/min)	4,0 % 30 %	ISO 527-2/1A
Deformazione nominale a rottura (50 mm/min)	> 80 % > 100 %	ISO 527-2/1A
Modulo elastico a flessione (2 mm/min)	2600 MPa 700 MPa	ISO178
Resistenza a flessione (2 mm/min)	95 MPa 30 MPa	ISO178
Resistenza urto con intaglio (+23°C)	8 KJ/m ²	ISO 178/1eA
Resistenza urto con intaglio (-30°C)	6 KJ/m ²	ISO 178/1eA
PROPRIETÀ TERMICHE	VALORE E UNITÀ DI MISURA	NORMA/COMMENTI
Temperatura di fusione	220 °C	ISO11357-1-3
Temperatura di inflessione sotto carico (1,8 Mpa)	60 °C	ISO75/2 A f
Temperatura di inflessione sotto carico (0,46 Mpa)	170 °C	ISO75/2 Bf
Temperatura di rammollimento Vicat (50°C/h)	200 °C	ISO306/B50 50N

Tabella 2.3 – Proprietà PA6 viscosità relativa 4.0

Essendo che la PA è un materiale igroscopico, ovvero presenta un elevato assorbimento percentuale di umidità, prima di ogni lavorazione deve essere sottoposta a essiccazione per evitare degradazione durante la miscelazione ad alta temperatura e per poter confrontare le proprietà a parità di condizioni di essiccamento. Per questo motivo, le due diverse tipologie di PA e i campioni di PA sono stati essiccati durante la notte precedente alle lavorazioni in stufa sottovuoto a 80 °C.

2.2 STRUMENTAZIONI E METODI

La prima parte del lavoro sperimentale di tesi è consistita nella realizzazione di sei blend polimerici e nell'estrusione di 4 polimeri vergini mediante l'utilizzo di un estrusore bivate co-rotante. Successivamente alla realizzazione degli estrusi, sono stati prodotti i provini da sottoporre alle analisi reologiche, termiche e morfologiche. In questo capitolo saranno descritte le strumentazioni impiegate sia per la produzione dei materiali che per la loro caratterizzazione, e le condizioni sperimentali adottate durante il processing e le caratterizzazioni.

2.2.1 Strumentazione utilizzata per la preparazione dei materiali

2.2.1.1 Estrusore bivate co-rotante

Lo strumento che è stato utilizzato per la preparazione dei blend polimerici, e degli estrusi di materiale vergine, è l'estrusore bivate co-rotante modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific (Figura 2.1). Questo è costituito da 7 zone riscaldate ad una temperatura che può essere regolata dal pannello di controllo, fino a una temperatura massima di 350 °C. Inoltre, è possibile regolare la velocità di rotazione delle viti, la quale si può spingere fino a un valore massimo di 1000 rpm, e monitorare il valore della pressione all'interno dell'estrusore. Il materiale fuoriesce dal macchinario sotto forma di filamento che, dopo un passaggio all'interno di una vasca contenente un liquido di raffreddamento (acqua), viene tagliato sotto forma di pellet per mezzo di una taglierina. Inoltre, alla fine della vasca, il filo viene raffreddato ulteriormente da un flusso di aria compressa.



Figura 2.1 – Estrusore bivate co-rotante Thermo Fisher ^[1]

In Figura 2.2 è riportato il profilo vite utilizzato e la distribuzione dei diversi elementi che lo costituiscono, quali elementi di alimentazione, di trasporto, di masticazione e di scarico. I cilindri che contengono le viti hanno una lunghezza pari a 40 L/D, mentre le viti sono caratterizzate da un diametro pari a 11 mm. Questo macchinario lavora a bocca affamata e il dosatore è di tipo volumetrico.



Figura 2.2 – Profilo vite estrusore bivate co-rotante Process 11

Per quanto concerne i parametri di processo che sono stati impiegati, il profilo di temperatura scelto (Tabella 2.4) è stato mantenuto costante sia per i blend polimerici che per i polimeri vergini, estrusi dapprima impostando una velocità delle viti pari a 150 rpm e una seconda volta pari a 300 rpm.

PARAMETRO	VALORE
Profilo di temperatura (°C)	230 – 230 – 230 – 230 – 225 – 220 – 215
Velocità delle viti (rpm)	150
	300
Portata del dosatore (g/h)	300

Tabella 2.4 – Parametri di processo per il compounding

Come detto pocanzi, l'ultimo elemento di questo sistema sperimentale è la taglierina, all'interno della quale viene fatto passare il filo, che viene tirato da dei rulli, raggiungendo la lama rotante che provvede a pellettizzare il materiale. La velocità dei rulli della taglierina è regolabile tramite un'apposita manopola e corrisponde alla velocità di stiro a cui è sottoposto il materiale all'uscita dell'estrusore. Infine, il pellet viene recuperato dalla bocca d'uscita della taglierina. In questo caso, a causa della "gommosità" del materiale, è stato tirato a mano all'uscita della vasca di raffreddamento ed è stato successivamente pellettizzato mediante l'utilizzo della taglierina del Leistritz ZSE 18 HP (Figura 2.3).



Figura 2.3 – Taglierina

2.2.1.2 Pressa a piani caldi

Lo strumento che è stato utilizzato per la realizzazione dei provini destinati alle analisi reologiche è la pressa P200T della Collin (Figura 2.4). Si tratta di una pressa riscaldata a piani paralleli, uno mobile e uno fisso, all'interno della quale si posizionano le piastre metalliche tra le quali è racchiusa la forma. In questo caso, lo stampo utilizzato è costituito da quattro fori circolari con diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm. Inoltre, le piastre metalliche sono rivestite ciascuna con un foglio di alluminio, sul quale viene spruzzato del distaccante al fine di facilitare l'estrazione dei campioni dallo stampo a fine processo (Figura 2.5).



Figura 2.4 – Pressa P200T



Figura 2.5 – Stampo provini per analisi reologiche

Il processo consiste nei seguenti step:

- Impostazione della temperatura scelta per la compressione in entrambi i piani;
- Inserimento all'interno degli stampi della giusta quantità di materiale (circa 2,8 g per ciclo di stampaggio, dopo averlo tagliato sotto forma di pellet a partire dall'estruso ottenuto precedentemente) e posizionamento delle lastre metalliche, contenenti la forma, sul piano mobile;
- Chiusura della pressa ed effettuazione di uno step di preriscaldamento in modo che i pellets presenti all'interno dello stampo possano iniziare a fondersi. Durante questa fase i piatti della pressa vengono avvicinati progressivamente.
- Impostazione della pressione desiderata e, successivamente ad una fase di degassaggio manuale mediante l'apertura e la chiusura della pressa, inizio della pressatura. La fase di degassaggio è di grande importanza, in quanto è necessaria per evitare la formazione di bolle sui dischetti finali che ne comprometterebbero l'analisi. Bolle d'aria nel campione altererebbero infatti le misure, in quanto restituirebbero valori di viscosità falsata.
- Raffreddamento tramite un sistema ad acqua e rimozione manuale delle lastre dai piatti e dei provini dagli stampi.

I parametri che sono stati impostati alla pressa, per tutti i materiali analizzati, sono stati mantenuti costanti e sono riportati nella Tabella 2.5.

PARAMETRO	VALORE
Temperatura di riscaldamento (°C)	230
Temperatura di estrazione (°C)	75 – 80
Pressione (bar)	50
Tempo di plasticizzazione (minuti)	3
Tempo di mantenimento (minuti)	2
Numero degasaggi	10

Tabella 2.5 – Parametri di processo per lo stampaggio a compressione

2.2.2 Strumentazione utilizzata per la caratterizzazione dei materiali

2.2.2.1 Caratterizzazione termica – DSC (Differential Scanning Calorimetry)

La calorimetria differenziale a scansione è una delle tecniche analitiche maggiormente impiegate per la caratterizzazione dei materiali polimerici grazie alla ricchezza di informazioni che può fornire e alla facilità con cui può essere svolta la misura sul campione di interesse. Un calorimetro DSC misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano in un campione quando questo è riscaldato/raffreddato (condizioni dinamiche) o mantenuto a temperatura costante (condizioni isoterme) in maniera controllata. Ciò permette all'utilizzatore di determinare a quale temperatura o intervallo di temperature avvengono eventuali transizioni (processi di fusione, di cristallizzazione, etc.) nel campione e di misurare in maniera quantitativa le energie a esse associate. Per poter misurare un flusso di calore, visto che non si tratta di una grandezza assoluta, è necessario un riferimento che, sollecitato termicamente in modo analogo al campione in esame ma rispondendo in modo differente, permetta di ottenere un segnale differenziale.

L'analisi DSC è stata condotta utilizzando l'apparecchio DSC Q20 fornito da TA Instruments e interfacciato dal software Trios di TA Instruments (Figura 2.6). È importante specificare se la prova viene effettuata registrando il flusso termico in uscita o in entrata dal campione, vale a dire se in modo esotermico o endotermico, al fine di interpretare le curve nel modo corretto. In questo caso è stata realizzata una misura Exo-up, quindi si è preso nota del flusso termico in uscita dal provino.

L'esecuzione dell'analisi consiste di tre cicli successivi: un primo ciclo di riscaldamento, al fine di cancellare quella che è stata la storia termica del provino, un secondo ciclo di raffreddamento, con lo scopo di ottenere informazioni sulla temperatura di cristallizzazione e, infine, un terzo ciclo di riscaldamento, per identificare le temperature caratteristiche del campione. Queste informazioni vengono lette su termogrammi che riportano il flusso di calore in funzione della temperatura.



Figura 2.6 – DSC Q20

I campioni sono stati preparati utilizzando un singolo granulo di materiale e mantenendo la massa di ogni pellet all'interno di un certo range, ovvero tra i 6,4 mg e i 6,7 mg. Quindi, la superficie specifica e la quantità di materiale sono state mantenute quanto più costanti, in quanto questo influisce sulla quantità di calore assorbito durante la fusione dalla fase cristallina. Ognuno di questi pellet è stato poi riposto all'interno di crogioli standard in alluminio e sigillato (Figura 2.7). La massa di ogni campione è stata inserita nel software al fine di normalizzare i flussi di calore misurati rispetto alla quantità di materiale sottoposto alla prova.



Figura 2.7 – Preparazione campioni DSC

Tutti i cicli termici sono stati eseguiti in atmosfera inerte, in flusso di azoto, per evitare possibili contaminazioni e/o fenomeni ossidativi. Dunque, il campione e il riferimento sono stati sottoposti ad una rampa lineare di riscaldamento, da 0 °C a 250 °C, con un tasso di riscaldamento fisso di 10 °C/min (Doppio riscaldamento alle medesime condizioni).

Dai tracciati DSC ottenuti si è determinata la temperatura di fusione in corrispondenza del picco endotermico, ovvero il picco che presenta un minimo nel termogramma, la temperatura di cristallizzazione in corrispondenza del picco esotermico, ovvero il picco che mostra un massimo nel diagramma, e si sono inoltre fatte delle considerazioni sulla cristallinità, proporzionale all'area sottesa al picco di fusione.

2.2.2.2 Caratterizzazione reologica – Reometro rotazionale

I reometri sono delle apparecchiature sofisticate che vengono impiegate per studiare le proprietà reologiche dei materiali polimerici inseriti in configurazioni variabili, cioè in diverse condizioni di stress, temperatura e deformazione. Per l'analisi reologica dei provini stampati a compressione è stato utilizzato un reometro rotazionale a piatti piani paralleli, l'ARES commercializzato da TA Instruments (Figura 2.8). Il sistema di funzionamento del reometro a piatti piani paralleli prevede la presenza di un elemento fisso e uno mobile. Il piatto inferiore del reometro viene messo in rotazione con una certa velocità attraverso un motore, il quale impartisce la deformazione al materiale polimerico analizzato, mentre il piatto superiore è collegato ad un trasduttore capace di rilevare il valore della sforzo causato dalla deformazione del polimero. In genere si utilizzano piatti in alluminio che possono essere scartati alla fine della prova se troppo sporchi o rigati, altrimenti puliti accuratamente e riutilizzati. La camera, all'interno della quale si trovano i piatti, è in materiale refrattario e questo consente il mantenimento della temperatura durante l'esecuzione della prova e il controllo dell'atmosfera; la temperatura viene rilevata da un termometro a resistenza in platino in contatto con entrambi i piatti. La camera è riscaldata mediante delle resistenze e la temperatura di prova viene mantenuta attraverso un flusso di aria compressa preriscaldata o attraverso un flusso di azoto, quando il rischio termo-ossidativo del materiale è elevato. Nel seguente lavoro di tesi è stato utilizzato un flusso di azoto, in quanto la PA è un materiale igroscopico, quindi sensibile alla presenza di umidità.



Figura 2.8 – Reometro Ares

I campioni utilizzati per l'analisi sono cilindrici, ottenuti per stampaggio a compressione tramite l'utilizzo della pressa descritta nel paragrafo 2.2.1.2., caratterizzati da un diametro di 25 mm, pari a quello dei piatti del reometro, e da uno spessore di circa 1 mm.

Si procede quindi con la calibrazione dello "zero gap" tra i due piatti, con valori di coppia e forza nulli; in questo caso viene impostato un valore pari a 10 mm dello zero gap. Una volta che la temperatura si è stabilizzata, i piatti vengono portati a contatto col dischetto polimerico, e a seconda della sua viscosità saranno più o meno chiusi per consentire un saldo grippaggio del campione da parte dello strumento al fine di eseguire una prova efficace.

Le prove reologiche effettuate sono di due tipologie, la DSST (*Dynamic Strain Sweep Test*) e la DFST (*Dynamic Frequency Sweep Test*). Dapprima viene effettuata una prova preliminare di *strain sweep*, in cui viene fissata la frequenza e la temperatura, al fine di determinare la variazione dei moduli G' (*Storage modulus*) e G'' (*Loss modulus*) e della viscosità in funzione della deformazione percentuale. Tale test mira ad individuare il campo di viscoelasticità lineare, rappresentato dall'andamento costante dei moduli e della viscosità. All'interno del corrispondente range di valori di deformazione viene scelto quello che verrà utilizzato durante la successiva prova. Il test di *frequency sweep*, che viene invece effettuato imponendo come parametri la deformazione e la temperatura, consente di ottenere le curve che mettono in relazione G' , G'' e la viscosità complessa con la frequenza, o velocità di deformazione. In codesto lavoro di tesi, la prova di strain sweep è stata realizzata solo sulla PA6

con viscosità relativa 2.4 in quanto, essendo il materiale che presenta minore viscosità, è quella che presenta il comportamento che si discosta maggiormente da quello Newtoniano. Dunque, il valore di deformazione scelto all'interno della zona di viscoelasticità lineare per tale materiale risulterà utilizzabile per i restanti campioni. I dati vengono elaborati tramite il software Orchestrator.

Nella Tabella 2.6 vengono riportati i parametri utilizzati per svolgere le analisi reologiche.

PROVA	PARAMETRO	VALORE
Dynamic Strain Sweep Test	Temperatura (°C)	250
	Frequenza (rad/s)	100
	Range di deformazione (%)	0,1 – 100
	Gap (mm)	10
	Punti per decade	5
Dynamic Frequency Sweep Test	Temperatura (°C)	250
	Frequenza (rad/s)	0,1 – 100
	Deformazione (%)	20
	Gap (mm)	10
	Punti per decade	10

Tabella 2.6 – Parametri di prova per analisi reologica

2.2.2.3 Caratterizzazione morfologica – SEM e XRD

– SEM (Secondary Electron Microscopy)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica di caratterizzazione attraverso la quale è possibile ottenere informazioni morfologiche e composizionali sul materiale in esame; il microscopio utilizzato è il LEO-1450VP della Zeiss (Figura 2.9). Il principio di funzionamento del sistema prevede l'utilizzo di un fascio elettronico (tensione del fascio 20 kV), prodotto per effetto termoionico. Il flusso di elettroni primari, generato dalla sorgente elettronica, una volta attraversato una serie di lenti elettromagnetiche, impatta sul campione. Generalmente, vengono utilizzate due tipologie di lenti, le lenti condensatrici e le lenti obiettivo; le prime stabiliscono la dimensione del fascio, che determina la risoluzione, mentre le seconde hanno la funzione di focalizzare il fascio sul campione. L'interazione tra il fascio di elettroni e la superficie del campione genera diverse tipologie di segnale captate dai detector presenti nello strumento; è possibile distinguere:

- Elettroni secondari, che vengono emessi dal materiale successivamente ad un urto anelastico tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione analizzato; le informazioni che si ottengono dallo studio degli elettroni secondari sono prettamente relative alla topografia di superficie, in quanto trattandosi di un'interazione anelastica una parte di energia viene persa.
- Elettroni retrodiffusi (*backscattered*), che nascono in seguito a un'interazione di tipo elastico tra gli elettroni del fascio primario e gli atomi costituenti il campione; il rilevamento e l'analisi di suddetti elettroni permette di ottenere un'immagine composizionale del campione.
- Raggi X, nascono in presenza di urto anelastico tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione analizzato; questo tipo di segnale genera un'informazione composizionale quantitativa tramite analisi *Energy dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDS); da un'analisi di questo tipo si ottiene uno spettro con picchi relativi agli elementi del campione con ampiezza del picco proporzionale alla quantità presente.

Al fine di osservare la fase cristallina è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido trifluoroacetico per rimuovere la parte amorfa della PA6 [2]. Dunque, i campioni non rotti in azoto sono stati sottoposti a stirring per 30 min, in acido trifluoroacetico al 15% in volume. Dopo lo stirring, i campioni sono stati sciacquati e sottoposti a sonificazione in acqua distillata per 5 min. Sono stati successivamente tenuti in stufa a 40 °C per 30 min allo scopo di fare evaporare l'acqua residua e, infine, montati sul portacampione.

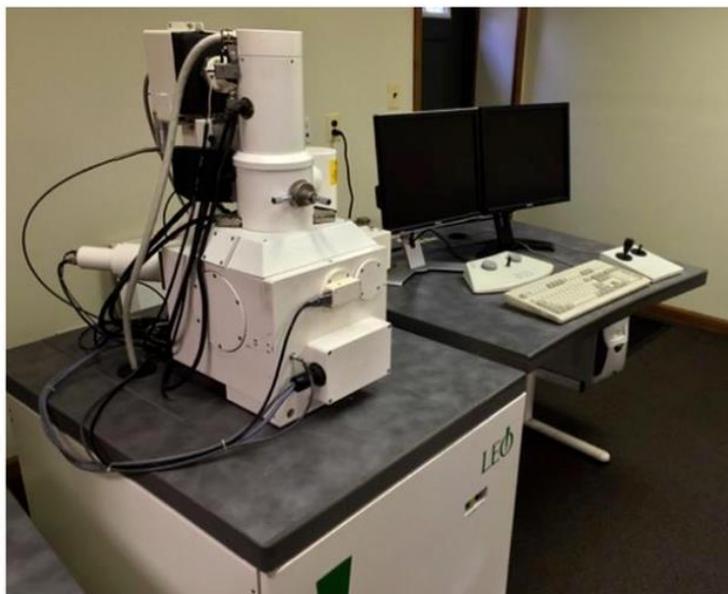


Figura 2.9 – SEM LEO-1450VP

– XRD (X-Ray Diffraction)

La diffrazione a raggi X è una tecnica di analisi attraverso la quale è possibile valutare la struttura cristallina e la disposizione degli atomi nello spazio. La diffrazione è un fenomeno di interferenza che si verifica quando un'onda elettromagnetica incontra un ostacolo di dimensioni confrontabili alla sua lunghezza d'onda. Tale fenomeno è utilizzabile per la determinazione della struttura dei materiali dal momento che i raggi X presentano lunghezza d'onda paragonabile alle distanze interatomiche, le quali sono dell'ordine degli Ångström (Å), permettendo ai cristalli di essere dei reticoli di diffrazione ideali per i raggi X (lunghezze d'onda dell'ordine degli Å). Nel momento in cui un fascio di raggi X colpisce un materiale solido con una struttura cristallina, provoca la vibrazione degli elettroni che circondano un singolo atomo e questi iniziano ad emettere onde elettromagnetiche alla stessa lunghezza d'onda dei raggi X incidenti in tutte le direzioni. Le onde diffuse possono interferire sia in modo costruttivo che distruttiva. Quando l'angolo di diffrazione è pari a quello di incidenza, i raggi X escono in concordanza di fase secondo la legge di Bragg $n\lambda = 2d\sin\theta$, con n ordine di riflessione, d distanza interplanare, θ angolo di diffrazione e λ lunghezza d'onda del fascio (Figura 2.10). Si ottengono spettri di diffrazione, che riportano l'intensità dei raggi X in funzione di 2θ e sono caratterizzati da picchi, dai quali si risale alla distanza interplanare e quindi alle fasi presenti. Risulta possibile ottenere informazioni sulle fasi amorfe e cristalline, il grado di cristallinità e la presenza di cariche e seconde fasi.

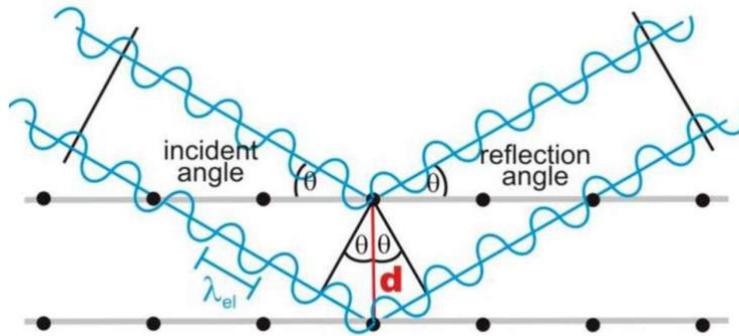


Figura 2.10 – Interferenza costruttiva per l'equazione di Bragg [3].

I campioni da sottoporre ad analisi XRD sono stati realizzati in concomitanza alla produzione degli estrusi; una piccola quantità di materiale è stata prelevata dalla testa dell'estrusore e pressata al di sopra di una piastra metallica mediante l'utilizzo di una spatolina, al fine di ottenere una superficie del provino il più possibile piatta. Lo strumento utilizzato per la caratterizzazione dei materiali è il diffrattometro X'PERT-PRO. L'emissione di raggi X avviene da un anodo in rame con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ e lo strumento viene impostato per operare con una tensione di 40 kV e una corrente di 40 (mA). Attraverso un software è possibile realizzare un diffrattogramma bidimensionale che relaziona l'intensità del segnale rilevato con l'intervallo dell'angolo di incidenza 2θ (range angolare $10^\circ - 40^\circ$). Le slitte presentano un'apertura pari a $\frac{1}{4} - \frac{1}{2}$. Inoltre, il tempo per step è di 100s mentre lo step size è uguale a $0,026^\circ$.

BIBLIOGRAFIA

[1] Sito web dell'azienda Thermo Fisher Scientific, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600#/567-7600>, gennaio 2021

[2] Cheng-Huan Huang, Yin-Le Tan, Zhao-Xia Guo, Jian Yu. Reducing water sorption of injection-molded polyamide 6 bars by polymerization-induced diffusion of styrene and grafting with polystyrene. Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, People's Republic of China

[3] "Bragg's Law of Diffraction." <https://www.microscopy.ethz.ch/bragg.htm>

3.1 CARATTERIZZAZIONE MISCELE

In questo capitolo verranno descritti e discussi i risultati delle lavorazioni e delle analisi svolte durante questo lavoro di tesi. In particolare, verranno dapprima riportati i dati relativi alla fase di compounding. Successivamente, saranno posti a confronto i risultati derivanti dalla caratterizzazione termica (DSC) e reologica dei vari blend polimerici. Infine, è stata investigata la loro morfologia (SEM) e sono state rilevate le fasi cristalline presenti all'interno dei campioni (XRD).

3.1.1 Compounding

I vari blend sono stati realizzati mediante l'utilizzo dell'estrusore bivate co-rotante descritto nel capitolo 2 paragrafo 2.2.1.1, mentre i parametri impiegati per l'estrusione dei diversi blend e dei polimeri vergini sono riportati nella Tabella 2.4.

Per quanto riguarda il processo di compounding, ciò che si è andato a monitorare è il torque, nonché la coppia espressa in termini percentuali. La coppia è un indice di sicurezza della macchina, ed il suo valore è visibile dal display digitale di cui è dotato l'estrusore. La potenza nominale del motore è la potenza massima di questo e corrisponde al 100% della coppia sull'albero della vite.

La variazione percentuale istante per istante del torque è stata monitorata mediante l'utilizzo del software associato alla macchina. I risultati riportati nelle tabelle sono stati calcolati svolgendo la media aritmetica dei valori registrati durante l'estrusione in condizioni stabili, dunque non sono stati presi in considerazione la prima e l'ultima parte di valori rilevati, in quanto non si era in condizioni di regime.

Mettendo a confronto i valori riportati nelle Tabelle 3.1 e 3.2, è possibile osservare come coppie leggermente più elevate siano associate a velocità delle viti minori (150 rpm). Inoltre, è possibile notare come all'aumentare della percentuale della componente meno viscosa ci sia una diminuzione del torque di $\approx 30\%$. Dunque, valori minori della coppia sono stati registrati all'aumentare della velocità di rotazione delle viti e con l'incremento della PA6 con viscosità relativa 2.4. Questo è

dovuto al fatto che la coppia è correlata alla viscosità e alla massa molare del materiale polimerico, quindi i blend con maggiore percentuale del polimero meno viscoso e la PA6 con viscosità relativa 2.4 saranno quelle che presenteranno un valore del torque inferiore. Altresì, l'aumento della velocità delle viti, a 300 rpm, ha diminuito l'entità del momento torcente a causa dell'aumento della velocità di taglio che riduce la viscosità apparente dell'estruso.

Inoltre, dalle Tabelle 3.1 e 3.2 si osserva come non vi sia una variazione lineare del torque al variare della composizione. Con ogni probabilità questo è dovuto alla formazione di morfologie complesse che non sono correlate alla percentuale dell'uno o dell'altro componente. Ciò si nota principalmente nei campioni estrusi a 150 rpm piuttosto che quelli estrusi a 300 rpm, in quanto i blend nel primo caso sono soggetti a shear inferiori.

Materiali (a 150 rpm)	Torque (%)
100HV	65
70HV/30LV	75
50HV/50LV	67
30HV/70LV	58
100LV	42

Tabella 3.1 – Torque % registrato per gli estrusi a 150 rpm

Materiali (a 300 rpm)	Torque (%)
100HV	70
70HV/30LV	70
50HV/50LV	63
30HV/70LV	48
100LV	41

Tabella 3.2 – Torque % registrato per gli estrusi a 300 rpm

3.1.2 Calorimetria a scansione differenziale – DSC

La determinazione quantitativa della cristallinità di un polimero semicristallino, successivamente alla lavorazione termomeccanica, è fondamentale al fine di comprenderne le proprietà. Diversi metodi sono comunemente utilizzati a tale scopo, uno di quelli più semplici e sfruttati è la calorimetria a scansione differenziale (DSC). Le analisi DSC, come già riportato nel capitolo 2 paragrafo 2.2.2.1, sono state eseguite effettuando tre cicli di temperatura, due di riscaldamento e uno di raffreddamento, da 0 a 250 °C applicando una rampa di 10°C/min in atmosfera di azoto. Nelle Tabelle 3.3, 3.4 e 3.5 sono riportati i valori di entalpia, ovvero l'area sottesa al picco nel termogramma, calcolati per i vari blend e per i polimeri vergini, estrusi a 150 e a 300 rpm. Inoltre, per ogni valore di entalpia viene riportata la temperatura relativa al picco endotermico (fusione) o esotermico (cristallizzazione), a seconda che si stia analizzando il tracciato relativo al riscaldamento o al raffreddamento rispettivamente.

1° Riscaldamento	Entalpia (J/g) 150 rpm	T_{picco} (°C)	Entalpia (J/g) 300 rpm	T_{picco} (°C)
100HV	50,8	224	69,5	223
70HV/30LV	68,4	224	71,6	223
50HV/50LV	72,2	224	74,7	224
30HV/70LV	76,7	225	80,9	224
100LV	77,8	225	87,8	225

Tabella 3.3 – Valori entalpia e temperatura di fusione relativi al 1° riscaldamento

Raffreddamento	Entalpia (J/g) 150 rpm	T_{picco} (°C)	Entalpia (J/g) 300 rpm	T_{picco} (°C)
100HV	53,8	183	69,2	185
70HV/30LV	65,6	185	71,8	187
50HV/50LV	68,9	186	77	188
30HV/70LV	79,3	187	77,6	189
100LV	77,6	189	81,5	189

Tabella 3.4 – Valori entalpia e temperatura di cristallizzazione relativi al raffreddamento

2° Riscaldamento	Entalpia (J/g) 150 rpm	T_{picco} (°C)	Entalpia (J/g) 300 rpm	T_{picco} (°C)
100HV	39,9	220	56,6	220
70HV/30LV	50,1	221	60,8	221
50HV/50LV	53,6	222	61,2	221
30HV/70LV	60,6	222	60,9	221
100LV	60,1	222	64,8	221

Tabella 3.5 – Valori entalpia e temperatura di fusione relativi al 2° riscaldamento

La Tabella 3.4 raccoglie i dati estrapolati dai termogrammi DSC di raffreddamento delle miscele e dei polimeri puri. È possibile notare come all'aumentare del contenuto della fase meno viscosa, ovvero la PA6 con viscosità relativa 2.4, il picco esotermico si sposta, anche se leggermente, a temperature di cristallizzazione maggiori. Inoltre, all'aumentare del contenuto della medesima fase aumenta l'area sottesa al picco e dunque aumenta il valore dell'entalpia di cristallizzazione. Confrontando uno stesso campione estruso dapprima a rpm inferiori e successivamente a rpm più alti, è possibile osservare come vi sia un incremento dell'entalpia e della temperatura del picco per quanto concerne i campioni estrusi a 300 rpm.

Nella Tabella 3.5 sono invece riportati i dati relativi al secondo riscaldamento. Anche in questo caso è possibile osservare come vi sia un incremento del calore rilasciato con il diminuire della fase più viscosa e come l'entalpia di fusione aumenti per i campioni estrusi a rpm più alti. Essendo che la quantità di calore rilasciato è maggiore, si può presupporre che la percentuale di cristallinità della PA6 con viscosità relativa 2.4 sia maggiore rispetto alla PA6 con viscosità relativa 4.0. La temperatura del picco si mantiene circa la stessa per tutti i campioni, in generale più il picco è spostato a una temperatura maggiore e più la fase cristallina sarà stabile.

La Tabella 3.3 raccoglie, invece, i valori registrati durante il primo riscaldamento. Le considerazioni che si possono fare sono analoghe a quelle appena viste relativamente al secondo riscaldamento.

La misura dell'entalpia di fusione permette di calcolare il grado di cristallinità di una sostanza. Nel caso di un polimero, a seconda che esso si trovi in uno stato totalmente amorfo o in uno stato semicristallino con elevate quantità di fase ordinata, si otterranno valori di entalpia di fusione significativamente differenti e di conseguenza sarà possibile stimarne il grado di cristallinità (χ) secondo la seguente equazione:

$$\chi = \frac{\Delta H_{f\text{camp}}}{\Delta H_f^\circ} \times 100 \quad (3.1)$$

Dove ΔH_f° rappresenta l'entalpia di fusione del polimero se questo fosse totalmente cristallino e privo di difetti; dalla letteratura si è trovato che tale valore per una PA6 è pari a $\Delta H_f^\circ=230$ J/g [1]. Invece, ΔH_{camp} è l'integrale del picco di fusione che si osserva nel termogramma in seguito all'analisi DSC.

Nelle tabelle 3.6 e 3.7 sono riportate le percentuali di cristallinità calcolate per i diversi campioni, attraverso l'equazione 3.1, durante il primo e il secondo riscaldamento rispettivamente. Quello che si riscontra è che la percentuale di cristallinità è maggiore per i campioni aventi un contenuto più alto della fase meno viscosa e che valori maggiori si presentano durante il primo riscaldamento. I risultanti a cui bisogna prestare maggiore attenzione sono quelli relativi al secondo riscaldamento, in quanto è durante questo che i materiali presentano le medesime condizioni iniziali; infatti, con il primo riscaldamento si riduce al minimo il contributo degli step precedenti di lavorazione sulla cristallinità. La frazione in peso dei cristalli, è particolarmente dipendente dalla lavorazione a causa degli effetti di orientamento delle catene.

Materiali (a 150 rpm)	χ_1 (%)	χ_2 (%)
100HV	22	17
70HV/30LV	29	22
50HV/50LV	31	23
30HV/70LV	33	26
100LV	34	26

Tabella 3.6 – Percentuale di cristallinità dei campioni estrusi a 150 rpm

Materiali (a 300 rpm)	χ_1 (%)	χ_2 (%)
100HV	30	24
70HV/30LV	31	26
50HV/50LV	33	27
30HV/70LV	35	27
100LV	38	28

Tabella 3.7 – Percentuale di cristallinità dei campioni estrusi a 300 rpm

Da altri studi è possibile dire che all'aumentare della velocità di raffreddamento la temperatura del picco di cristallizzazione diminuisce e allo stesso tempo l'intervallo di cristallizzazione diventa più ampio. Ciò è dovuto alla forte dipendenza dalla temperatura della nucleazione e crescita dei cristalli. Velocità di raffreddamento minori forniscono una migliore diffusività delle catene molecolari grazie alla bassa viscosità, inducendo così una maggiore cristallinità a temperature più elevate rispetto a un campione raffreddato con una velocità di raffreddamento rapida. Dunque, all'aumentare della velocità di raffreddamento, a parità di cristallizzazione, le temperature di cristallizzazione diminuiscono [2].

In generale, la temperatura di fusione dei polimeri è legata allo spessore della lamella, alla forma cristallina, alla regolarità e così via. La PA6 presenta fondamentalmente due forme cristalline, la forma α e la forma γ , entrambe caratterizzate da una struttura monoclinica. La forma α , termodinamicamente più stabile, si forma durante cicli di raffreddamento a velocità controllata (10°C/min) a partire dal fuso. Per quanto concerne i grafici DSC relativi al primo riscaldamento, Figura 3.1 e 3.4, si vede come sia presente un unico picco ad alte T, rappresentativo della fase α . Invece, analizzando i termogrammi ottenuti relativamente al secondo riscaldamento, Figura 3.3 e 3.6, si osserva come il picco di fusione mostri una spalla a temperatura minore rispetto al massimo della curva, indice del fatto che si è formata una nuova famiglia di cristalli.

Osservando i termogrammi relativi al primo riscaldamento dei campioni 50HV/50LV e 100 LV, estrusi a 150 rpm, è possibile notare in entrambi la presenza di un picco endotermico molto piccolo a temperature minori rispetto al picco di fusione principale. L'esistenza di questi picchi è probabilmente dovuta alla presenza di cristalli γ di PA6, i quali fondono e si riorganizzano a temperature maggiori nella fase α , nonché la forma cristallina della PA6 più stabile ad alte

temperature. Le medesime considerazioni possono essere fatte andando ad analizzare il termogramma del polimero vergine a maggiore viscosità, ovvero il campione 100HV, estruso a 300 rpm.

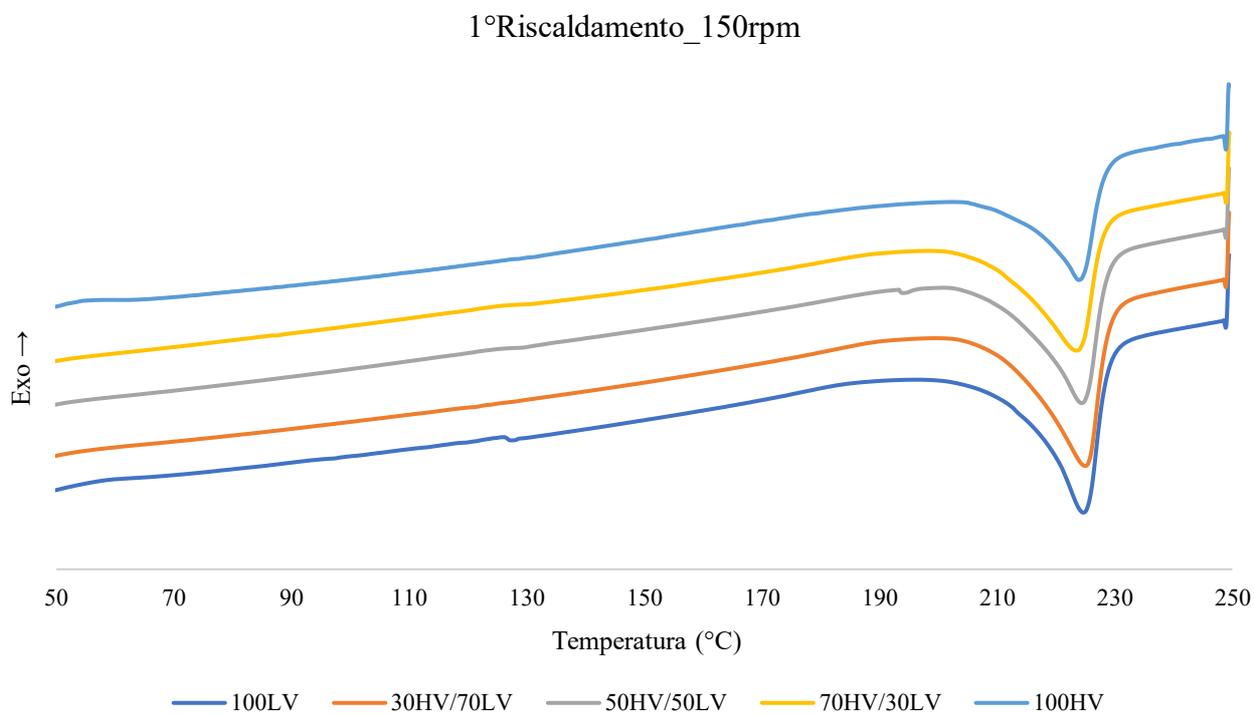


Figura 3.1 – Termogramma DSC di 1° riscaldamento dei campioni estrusi a 150 rpm

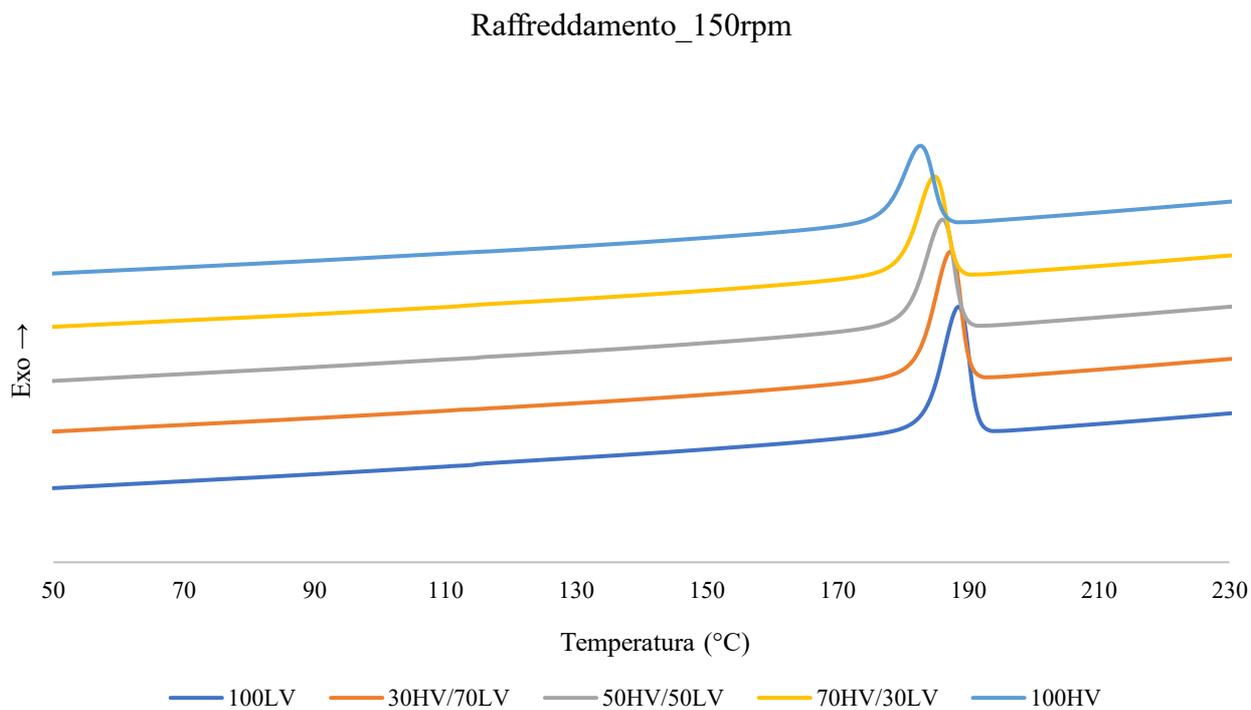


Figura 3.2 – Termogramma DSC di raffreddamento dei campioni estrusi a 150 rpm

2°Riscaldamento_150rpm

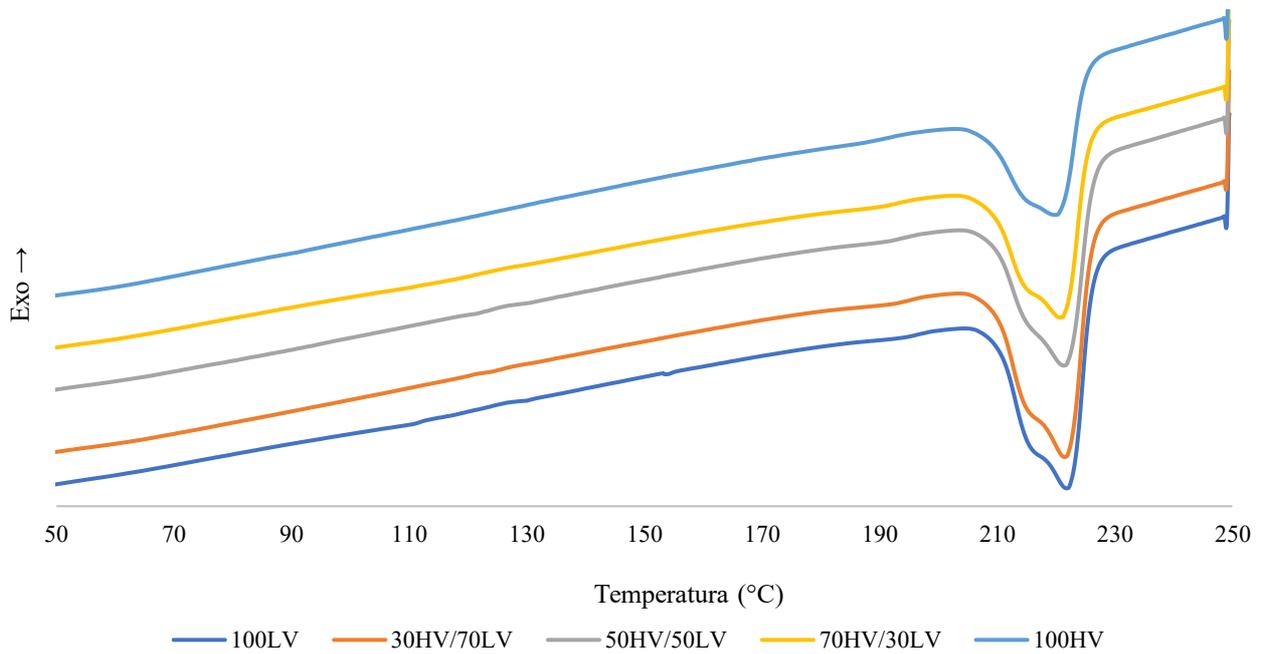


Figura 3.3 – Termogramma DSC di 2° riscaldamento dei campioni estrusi a 150 rpm

1°Riscaldamento_300rpm

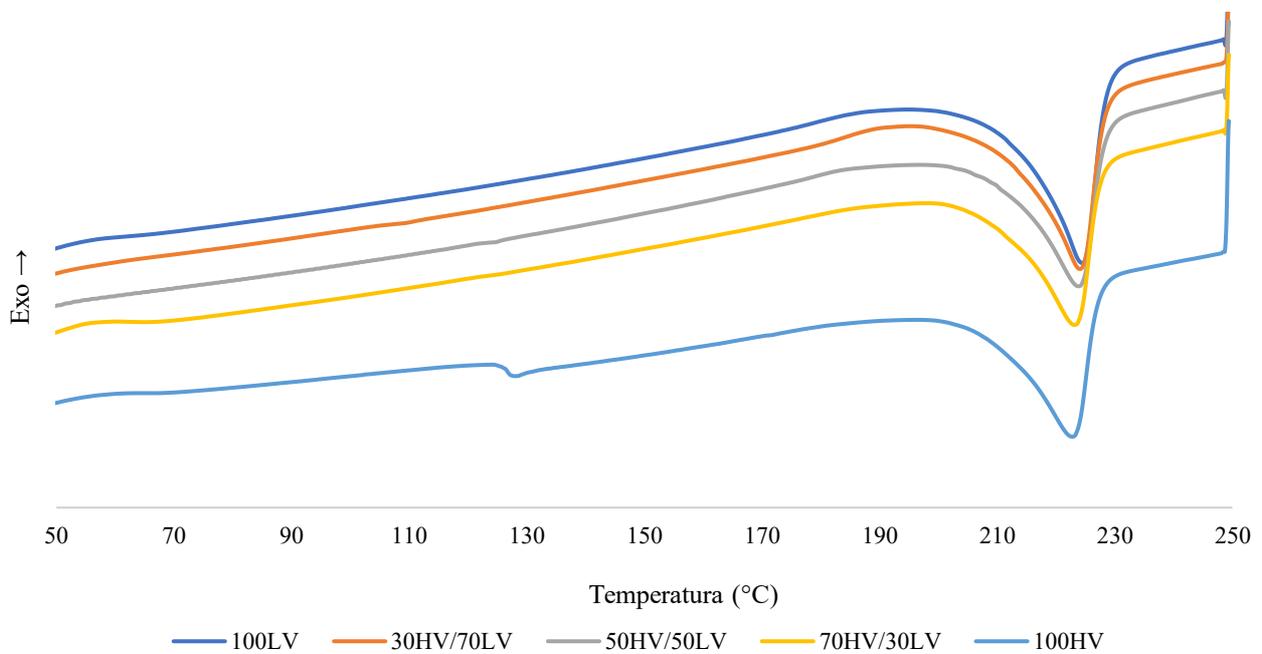


Figura 3.4 – Termogramma DSC di 1° riscaldamento dei campioni estrusi a 300 rpm

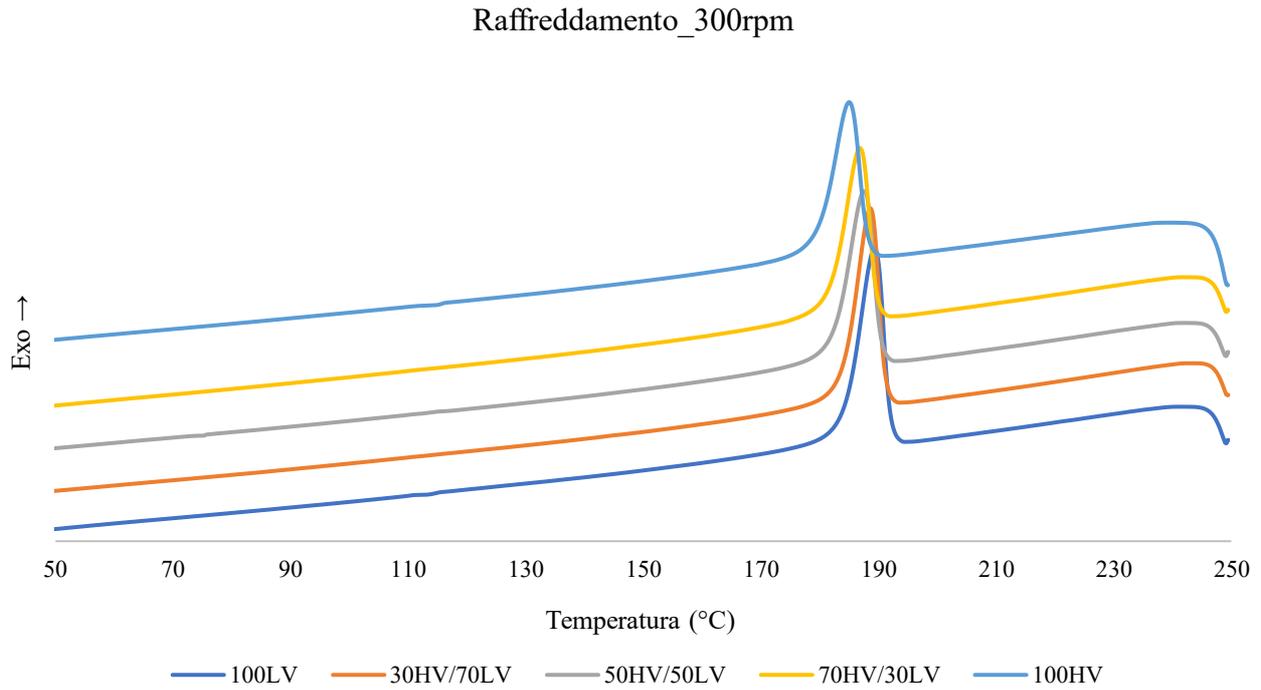


Figura 3.5 – Termogramma DSC di raffreddamento dei campioni estrusi a 300 rpm

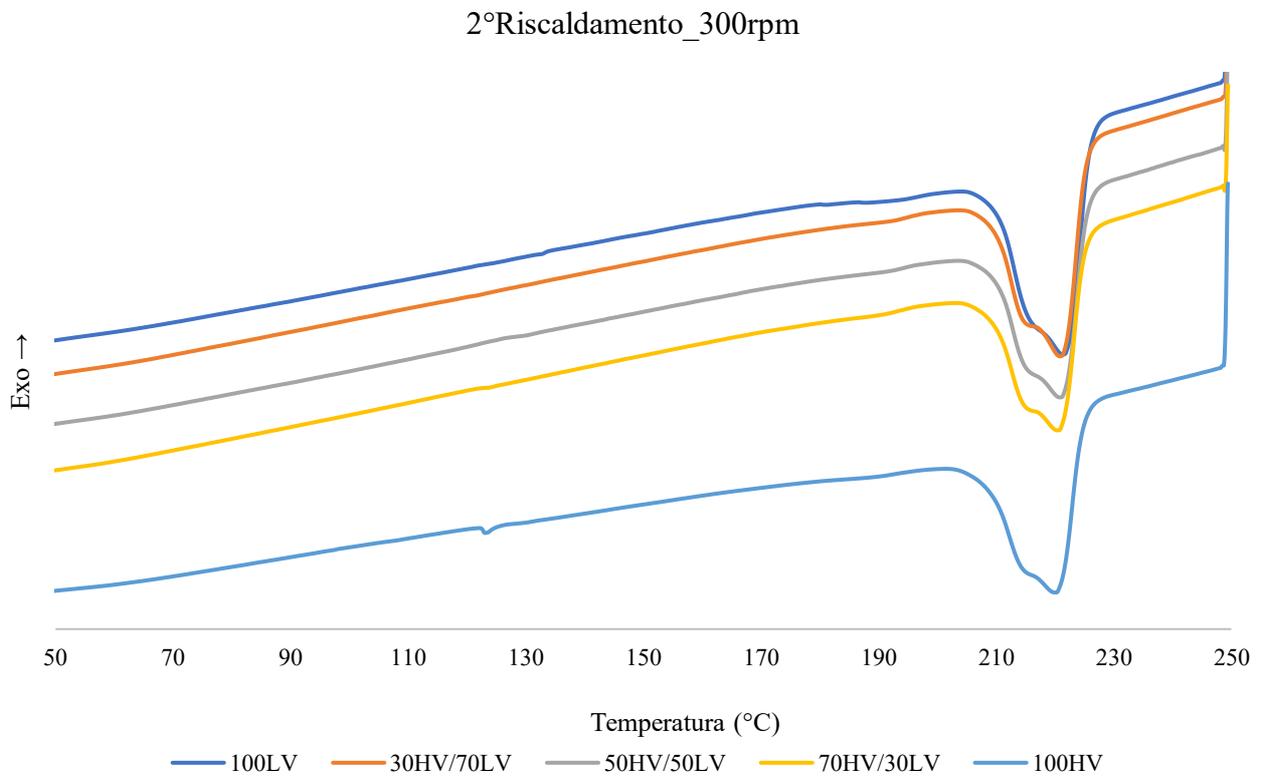


Figura 3.6 – Termogramma DSC di 2° riscaldamento dei campioni estrusi a 300 rpm

L'effetto della temperatura e del tempo di cristallizzazione sulla formazione delle forme cristalline α e γ è stato ampiamente studiato. Ad esempio, alcuni studi [3,4,5] hanno dimostrato che la cristallizzazione per lunghi periodi di tempo al di sotto di ~ 130 °C porta esclusivamente alla formazione di cristalliti γ , mentre al di sopra di ~ 190 °C viene prodotta solamente la forma α . Le temperature intermedie danno luogo a una miscela delle due forme, con frazioni maggiori di α prodotte a temperature più elevate. La scomparsa della forma γ a ~ 190 °C è stata comunemente chiamata transizione di Brill, un fenomeno osservato per la prima volta nel nylon 6,6 [6]. Questa transizione corrisponde alla fusione dei due riflessi della forma α in un unico picco nei grafici dell'intensità di diffrazione dei raggi X rispetto a 2θ [7-10] quando il campione viene riscaldato.

Sulla base di quanto detto, è chiaro che, in generale, un raffreddamento rapido e una cristallizzazione a bassa temperatura favoriscono la forma γ del nylon 6, mentre temperature di cristallizzazione più elevate o un raffreddamento lento portano alla formazione della forma α . Kyotani e Mitsuhashi [39] attribuiscono la dipendenza dalla temperatura alla velocità di cristallizzazione delle due forme; ad esempio, a temperature inferiori a 130 °C la velocità di formazione di γ è più veloce, mentre al di sopra di 190 °C il tasso di cristallizzazione di α è maggiore, mentre a temperature intermedie sono comparabili. Inoltre, la dipendenza dalla temperatura della velocità di cristallizzazione al di sopra di un certo valore massimo è dominata dalla forza trainante per la cristallizzazione, cioè dal grado di sottoraffreddamento, mentre al di sotto il tasso è dominato dalla resistenza alla cristallizzazione, cioè dalla mobilità della catena polimerica. Si può quindi ipotizzare che condizioni di limitata mobilità della catena polimerica favoriscano la cristallizzazione della forma γ per il nylon 6 [11].

In generale, diminuendo il peso molecolare della PA si ottiene una cristallizzazione più rapida e un aumento della temperatura di cristallizzazione; ciò è prevedibile sulla base di considerazioni sulla mobilità delle catene ed è stato osservato per vari polimeri, come riassunto da Wunderlich [12].

3.1.2 Diffrazione ai Raggi X – XRD

La presenza o meno di specifiche fasi cristalline all'interno dei campioni è stata verificata mediante un'analisi di diffrazione ai raggi X; attraverso tale tecnica è, infatti, possibile valutare la struttura cristallina e la disposizione degli atomi nello spazio. La caratterizzazione dei campioni è stata condotta basandosi principalmente sull'osservazione dei segnali specifici delle fasi cristalline α e γ . Come già detto nel capitolo 1 paragrafo 1.2, le catene polimeriche nei cristalli di tipo α hanno una configurazione a zig-zag completamente estesa e i legami H si realizzano tra catene antiparallele; mentre nei cristalli di tipo γ , i legami H si formano tra catene parallele e presentano una torsione del gruppo ammidico. Per il Nylon 6, la riflessione a $2\theta = 21,5^\circ$ corrisponde alla forma cristallina γ mentre ad angoli di riflessione pari a $20,5^\circ$ e $24,0^\circ$ corrisponde la fase cristallina α . Il picco a $20,5^\circ$ è associato alla riflessione del piano [200] della forma α , mentre quello a 24° è assegnato al piano [002] della medesima forma cristallina.

Nelle Figure 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11 sono posti a confronto i diffrattogrammi, ottenuti dall'analisi XRD, dei campioni estrusi a rpm differenti e di medesima composizione.

È possibile osservare come il diffrattogramma del polimero vergine a minore viscosità, 100LV, estruso a 150 rpm presenti due picchi, uno per $2\theta = 21,2^\circ$ e un altro per $2\theta = 23^\circ$. Quando il campione, invece, viene estruso a rpm più alti, nel diffrattogramma si ha un picco ben definito a $2\theta = 21,2^\circ$ e una leggera spalla per valori di 2θ poco maggiori. Nel caso del polimero estruso a maggiori rpm, il picco presenta una maggiore intensità. Dunque, per quanto detto prima, in entrambi i campioni è presente principalmente la forma cristallina γ , con una maggiore percentuale nel campione estruso a rpm più alti; inoltre, il campione estruso a 150 rpm presenta anche una piccola quota parte di fase cristallina α .

Il grafico relativo al blend 30HV/70LV estruso a 150 rpm presenta un picco per $2\theta = 21,2^\circ$ e una spalla frastagliata per angoli maggiori. Quando il campione è estruso a 300 rpm il diffrattogramma presenta un picco abbastanza definito a $2\theta = 21,3^\circ$ e un picchetto piccolo a circa 23° che indica la presenza della fase α . Come il campione 100LV, anche in questo caso la fase predominante è la fase γ e l'intensità del segnale è simile al caso precedente.

La miscela 50HV/50LV presenta un massimo per $2\theta = 21,4^\circ$. In questo caso l'intensità del segnale è un po' inferiore rispetto ai casi precedenti. Quando il medesimo campione viene estruso a rpm maggiori il diffrattogramma registra un picco, ben definito e centrato rispetto ai casi precedenti, per

$2\theta = 21,2^\circ$ avente intensità di molto superiore rispetto al campione estruso a rpm inferiori. Anche in questo caso l'unica fase cristallina presente è la forma γ .

Per quanto riguarda il blend 70HV/30LV, gli spettri dei campioni estrusi a rpm differenti presentano circa lo stesso andamento, con valori degli angoli di riflessione intorno a $21,3^\circ$, come nei casi precedenti, ma con un'intensità del picco nettamente maggiore per il blend estruso a 300 rpm.

Infine, lo spettro della PA vergine a maggiore viscosità, 100HV, sia questa estrusa a 150 o a 300 rpm presenta un picco a valori riconducibili alla presenza della sola fase γ . È quello che presenta una minore intensità di segnale, anche se non troppo diversa dal blend 50HV/50LV a 150rpm. Per quanto riguarda il polimero estruso a 300 rpm, l'intensità del segnale è maggiore rispetto a quello estruso a 150 rpm.

In conclusione, è possibile affermare che i campioni destinati all'analisi XRD, soggetti al solo processo di compounding, presentano essenzialmente dei cristalliti di fase γ . Il campione 100 LV estruso a 150 rpm è l'unico che fa eccezione, in quanto presenta un picco a bassa intensità tipico della fase α . Tale fase scompare con l'aumento degli rpm e nei campioni contenenti una certa percentuale di PA a maggiore viscosità. In generale, si osserva un aumento dell'intensità del segnale con l'aumento degli rpm e nei blend polimerici. L'unico che fa eccezione è il blend 30HV/70LV, il quale presenta un segnale a 300 rpm di poco inferiore rispetto alla miscela estrusa a 150 rpm. La maggiore intensità, quindi valori superiori di cristallinità, ad rpm più alti, sono dovuti al fatto che il polimero è soggetto a degli shear più alti e quindi l'effetto di orientamento delle macromolecole è superiore. I campioni che presentano la maggiore intensità del segnale sono il 50HV/50LV e il 70HV/30LV estrusi entrambi a rpm più elevati.

Va notato che le posizioni angolari delle varie riflessioni possono essere leggermente diverse dai dati di letteratura a causa dei diversi gradi di perfezione cristallina che inducono variazioni nei parametri della cella unitaria [13].

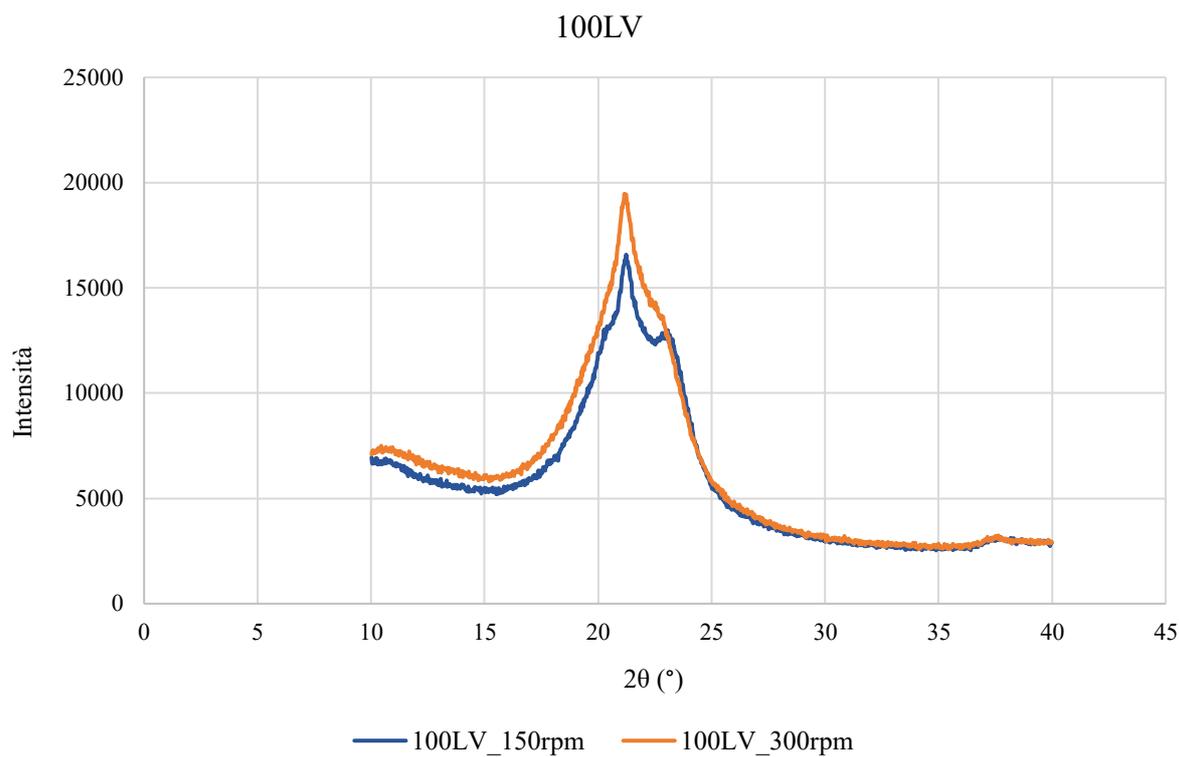


Figura 3.7 – Diffratogramma XRD del campione 100LV estruso a 150 e 300 rpm

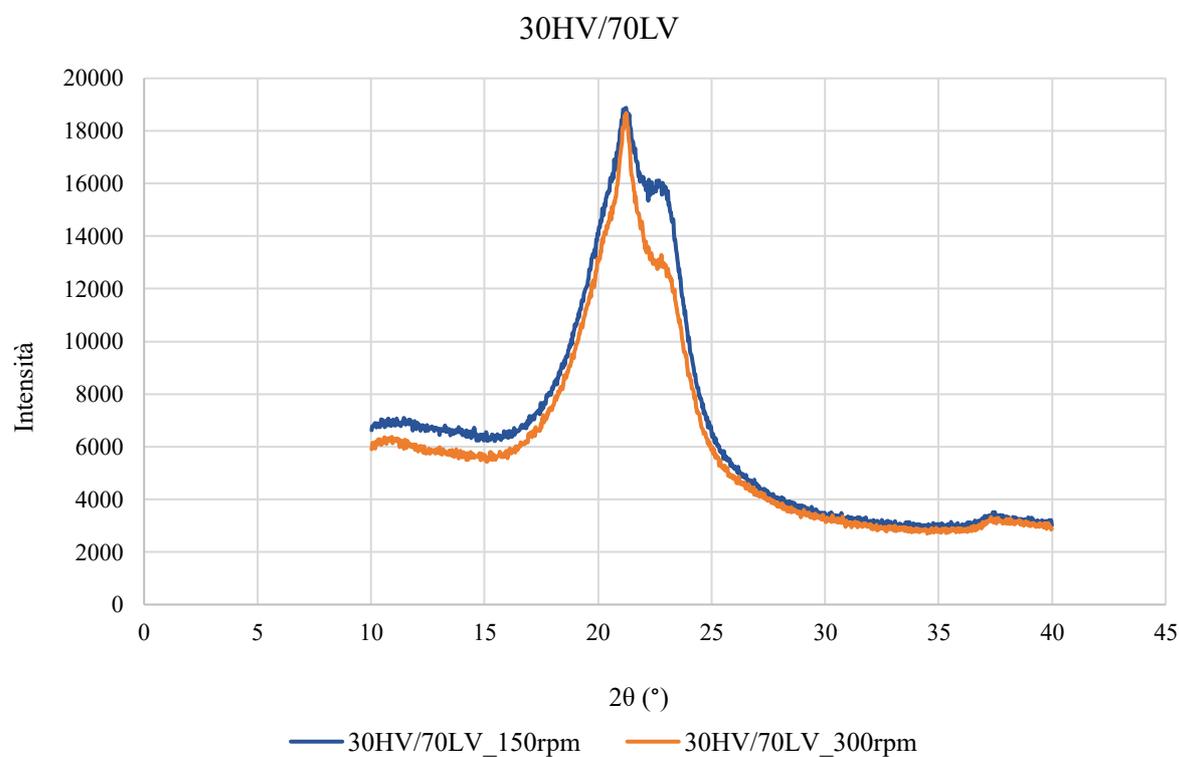


Figura 3.8 – Diffratogramma XRD del campione 30HV/30LV estruso a 150 e 300 rpm

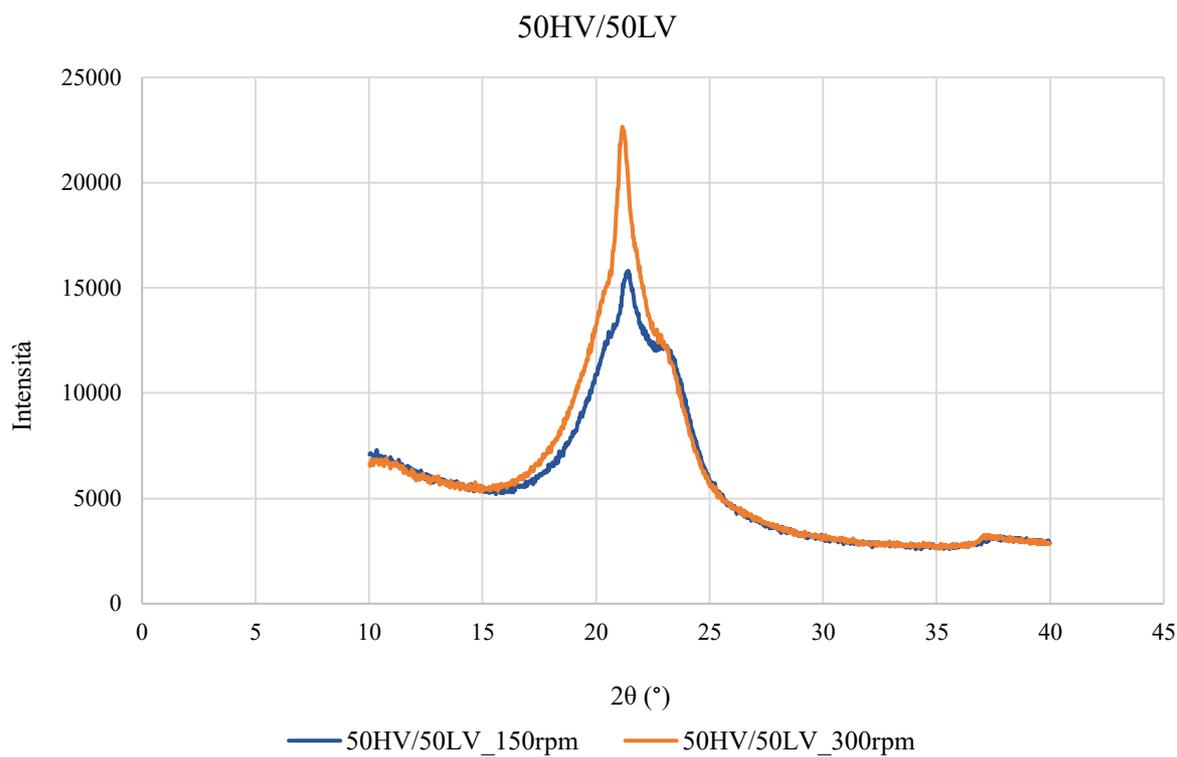


Figura 3.9 – Diffratogramma XRD del campione 50HV/50LV estruso a 150 e 300 rpm

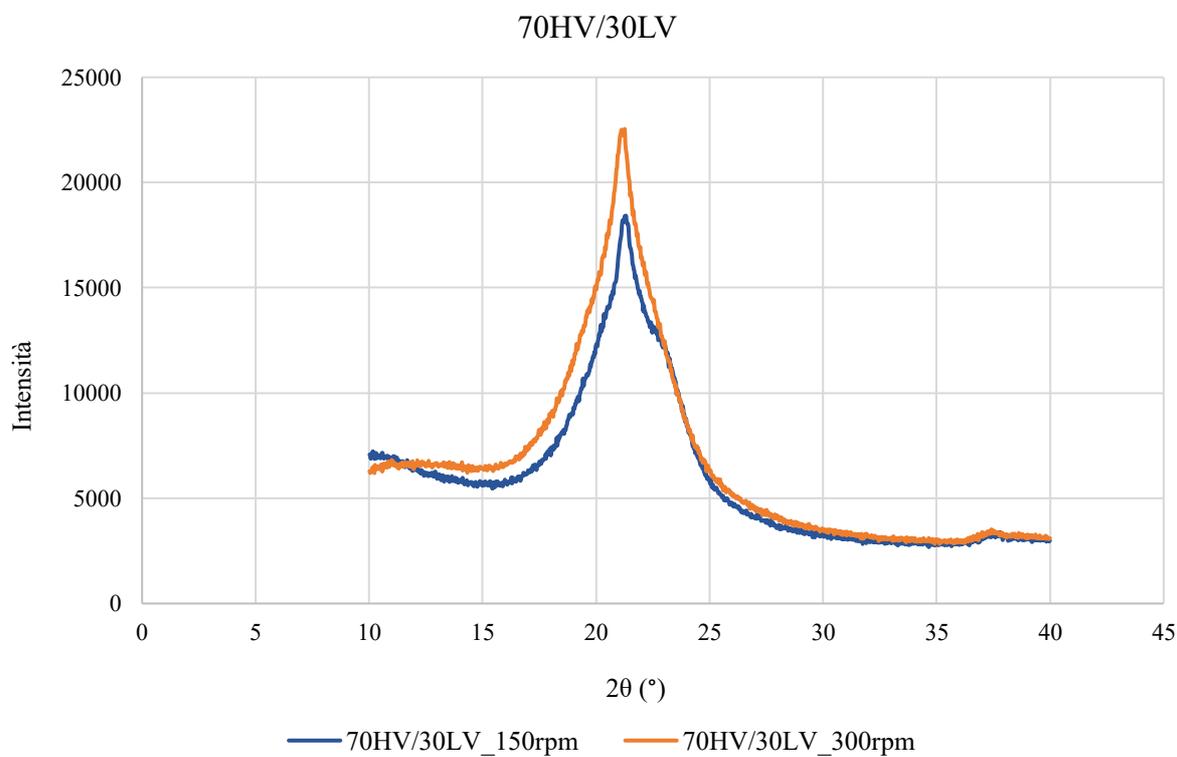


Figura 3.10 – Diffratogramma XRD del campione 70HV/30LV estruso a 150 e 300 rpm

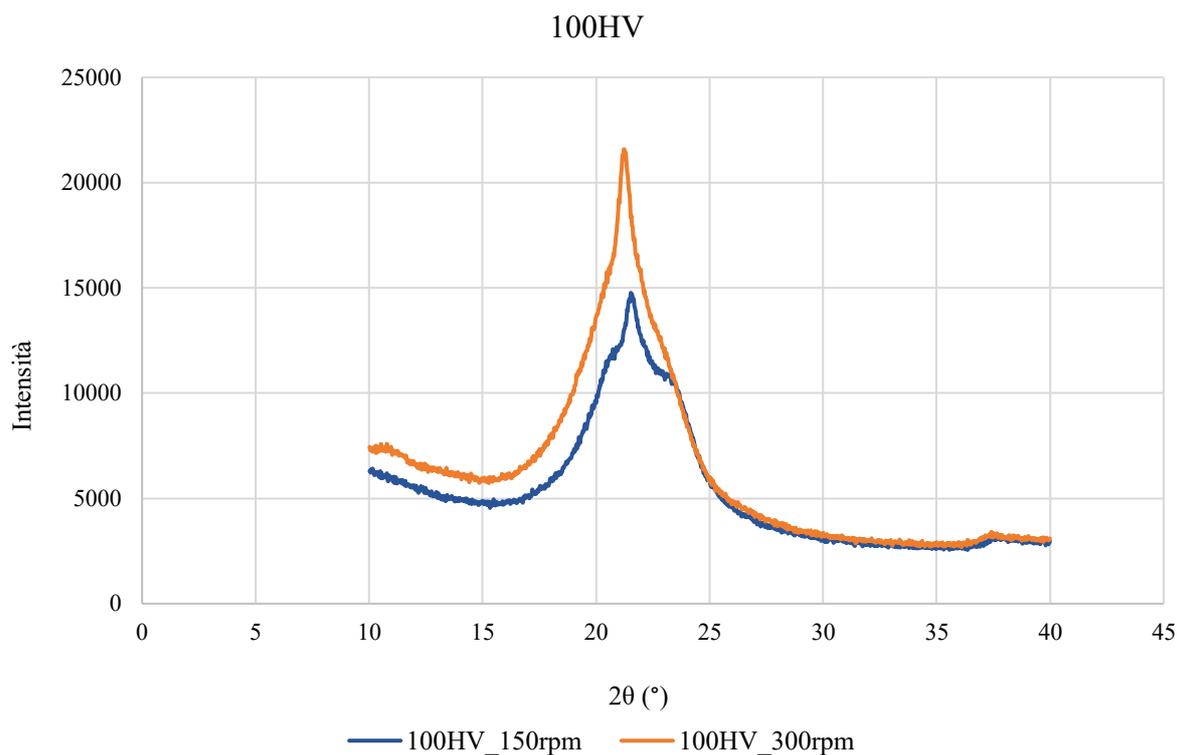


Figura 3.11 – Diffratogramma XRD del campione 100HV estruso a 150 e 300 rpm

I grafici 3.12 e 3.13 mostrano, invece, confrontano i diffratogrammi ottenuti, relativi alle miscele e ai polimeri vergini, a parità di rpm.

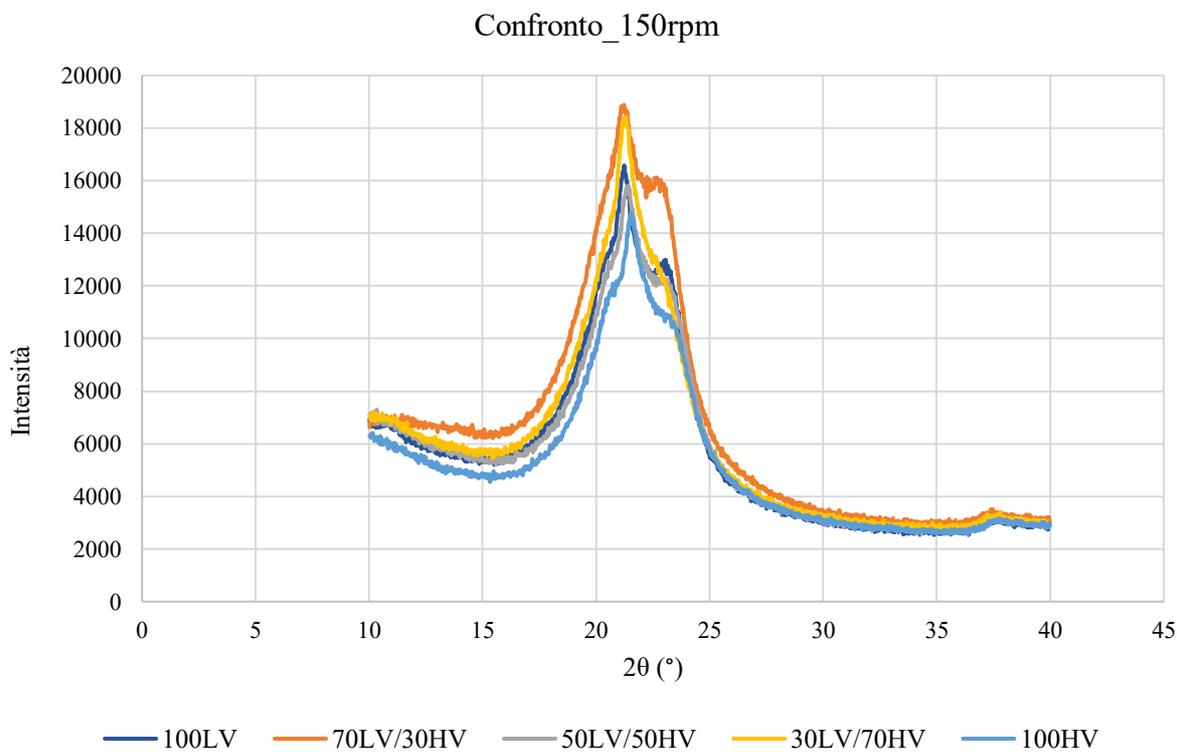


Figura 3.12 – Diffratogramma XRD dei campioni estrusi a 150 rpm

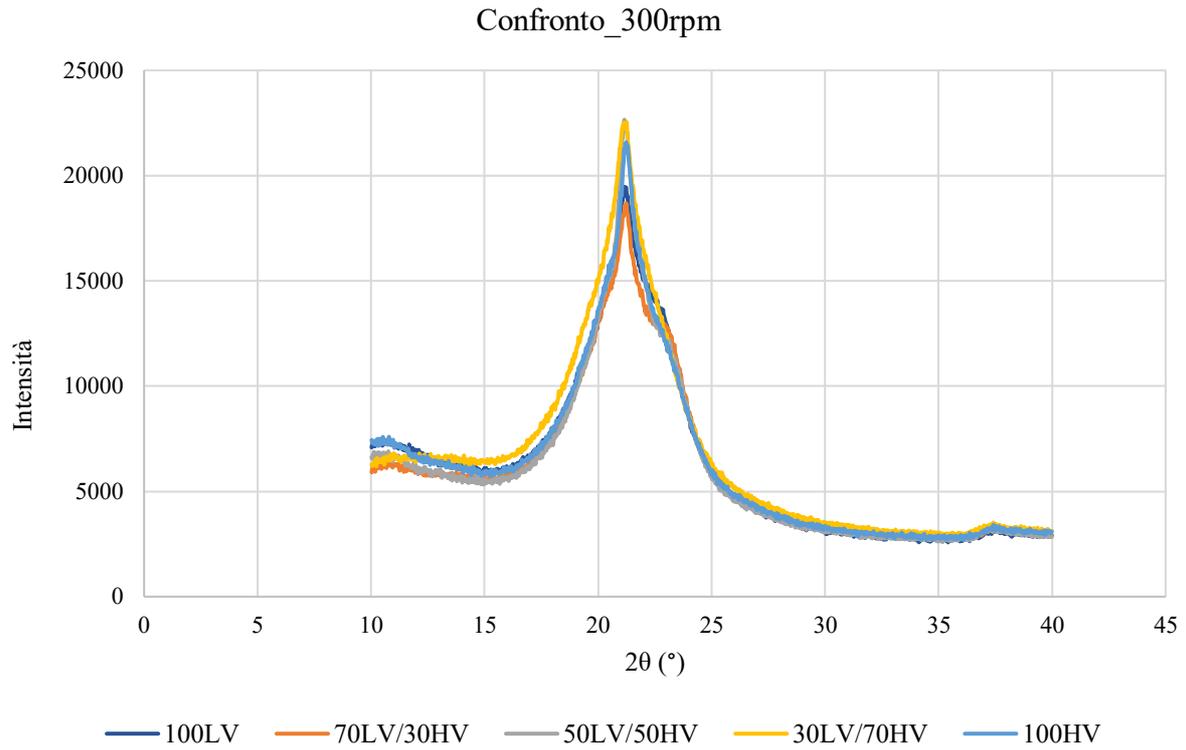


Figura 3.13 – Diffratogramma XRD dei campioni estrusi a 300 rpm

3.1.3 Reologia

Un aspetto importante da valutare è l'andamento delle curve di viscosità, che restituiscono informazioni fondamentali per quanto che riguarda la microstruttura di sistemi complessi a base polimerica, quali le miscele oggetto del presente studio. Le analisi reologiche sono state effettuate svolgendo una prova preliminare detta di *Strain sweep*, al fine di determinare il valore di deformazione da imporre durante la prova successiva di *Frequency sweep*. Grazie a questa tipologia di prova si sono ottenute le curve che pongono in relazione la viscosità con la frequenza, o velocità di deformazione. Inoltre, attraverso tali test è possibile ricavare l'andamento di G' e G'' , rispettivamente lo *Storage modulus* e il *Loss modulus*, sempre in funzione della velocità di deformazione. Le prove, sia di *Strain sweep* che di *Frequency sweep*, sono state effettuate in atmosfera di azoto a una temperatura pari a 250 °C.

La Figura 3.14 riporta le variazioni di G' , G'' e della viscosità complessa nel caso della prova di *Strain sweep* per quanto concerne il campione costituito dal polimero vergine meno viscoso, 100 LV, estruso a rpm più bassi. Tale test ha permesso l'individuazione del campo di viscoelasticità lineare; ciò è visibile dall'andamento costante dei moduli e della viscosità. All'interno di tale range di valori, è stato scelto un valore di deformazione percentuale pari al 20%, il quale è stato utilizzato per le prove successive di *Frequency sweep*. La prova di *Strain sweep* è stata effettuata esclusivamente per il campione 100LV estruso a 150 rpm, il quale mostra un intervallo viscoelastico lineare molto ampio. Pertanto, il valore di deformazione percentuale assunto per tale materiale risulta utilizzabile per l'analisi degli altri campioni.

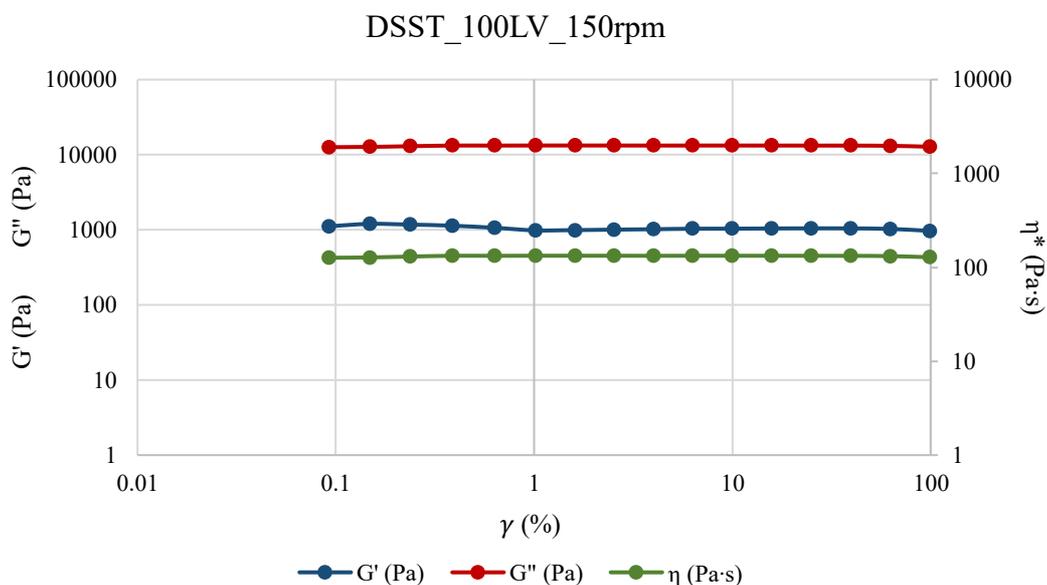


Figura 3.14 – Prova strain sweep: G' , G'' e η^* del campione 100LV estruso a 150 rpm

Le Figure 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 riportano le variazioni di G' , G'' e della viscosità complessa al variare della frequenza. La velocità angolare viene fatta variare tra lo 0,1 e i 100 rad/s mentre, come detto pocanzi, la percentuale di strain viene fissata al 20% per evitare che il campione esca dalla LVE, ovvero dal campo viscoelastico lineare.

Osservando la Figura 3.15, relativa alla poliammide con minore viscosità, è possibile vedere come la viscosità diminuisca all'aumentare della frequenza, sia per il campione estruso a 150 rpm che per quello estruso a 300 rpm; ciò è indice del fatto che il materiale mostra un comportamento prevalentemente pseudoplastico. Inoltre, si osserva, nonostante tali differenze siano minime, come $G'(300\text{rpm})$ sia minore di $G'(150\text{rpm})$ solo per alte frequenze, mentre $G''(300\text{rpm})$ è minore di $G''(150\text{rpm})$ tranne che per basse frequenze. In generale, si può concludere che il comportamento reologico di tale polimero non sia influenzato dalla scelta degli rpm durante il processing, assicurando quindi la non occorrenza di fenomeni degradativi durante lo step di melt compounding. È inoltre da notare come il materiale, indipendentemente dalle condizioni di processo, non mostri il classico plateau Newtoniano a basse frequenze, tipicamente osservato per polimeri puri. Il comportamento non-Newtoniano e, in particolare, il debole yield stress (aumento della viscosità al diminuire della frequenza) osservati possono essere ricondotti alla formazione di legami a idrogeno fra i gruppi funzionali della poliammide, che provocano un rallentamento delle dinamiche di rilassamento delle catene macromolecolari [14].

La Figura 3.16 fa riferimento al blend 30HV/70LV. In seguito all'analisi, si registra una diminuzione della viscosità all'aumentare della frequenza; inoltre, il campione estruso a 150 rpm presenta una riduzione della viscosità più accentuata per alte velocità di deformazione rispetto al campione estruso a rpm maggiori. Quindi, all'aumentare della percentuale della poliammide con viscosità relativa 4.0, la viscosità risulta essere maggiore soprattutto per il blend lavorato a 150 rpm. I moduli G' e G'' risultano maggiori, in tutto l'intervallo di frequenze, per il blend lavorato a 150 rpm.

Per quanto concerne il blend 50HV/50LV, Figura 3.17, si nota come il materiale mostri un comportamento prevalentemente da liquido viscoelastico, per cui si ha una diminuzione della viscosità con l'incremento della velocità angolare. In tutto l'intervallo di frequenze il blend lavorato a 150 rpm è quello che mostra dei valori maggiori di viscosità. In questo caso, $G'(300\text{rpm})$ è inferiore a $G'(150\text{rpm})$ tranne che per basse velocità di deformazione; mentre, $G''(300\text{rpm})$ risulta essere minore di $G''(150\text{rpm})$ in tutto l'intervallo.

La Figura 3.18 riporta le curve relative al blend 70HV/30LV; anche in questo caso si osserva una diminuzione della viscosità con l'aumento della velocità angolare. Inoltre, si denota una viscosità

maggiore ad alte frequenze, circa 25 rad/s, per il polimero lavorato a 300 rpm, dopodichè diviene maggiore quella relativa al polimero lavorato a 150 rpm. Per quanto riguarda il modulo elastico, $G'(300\text{rpm})$ è circa lo stesso di $G'(150\text{rpm})$ per alte frequenze, mentre quest'ultimo risulta essere maggiore a velocità angolari minori. Le medesime osservazioni possono essere fatte per il modulo viscoso, ovvero G'' .

Infine, la Figura 3.19 fa riferimento alla poliammide con maggiore viscosità e presenta una viscosità maggiore per il polimero lavorato a 300 rpm fino a 0,5 rad/s, dopodichè diventa superiore quella relativa al polimero lavorato a 150 rpm. Nel caso dei campioni 100 HV, i moduli G' e G'' risultano essere, ad alte frequenze, maggiori per il polimero estruso a 300 rpm; viceversa spostandosi verso valori inferiori di velocità angolare. Come già osservato per l'altra matrice pura, l'invarianza delle curve di viscosità per il sistema ottenuto a 150 o 300 rpm assicura che il materiale non ha subito degradazione durante il processing. Inoltre, vale la pena di notare nuovamente la comparsa di un comportamento di yield stress a basse frequenze, attribuibile all'interazione fra le macromolecole di PA.

Dunque, in generale si osserva una minore viscosità per i campioni estrusi a 300 rpm. Questo accade in quanto tali campioni sono stati realizzati sottoponendo il materiale a uno shear maggiore. Più specificatamente, le differenze riscontrate fra le viscosità dei sistemi ottenuti a 150 o 300 rpm possono essere attribuite ad una diversa microstruttura ottenuta al variare delle condizioni di processo. In particolare, è possibile supporre che una più alta velocità di rotazione delle viti, inducendo un maggiore shear stress sul polimero durante il processing, porti all'ottenimento di una morfologia più regolare rispetto al corrispondente materiale ottenuto a shear stress inferiori.

Il modulo di accumulo (G') fornisce informazioni sulla quantità di energia immagazzinata nella struttura elastica del campione. Se è superiore al modulo di perdita (G''), il materiale può essere considerato prevalentemente elastico. Il modulo di perdita rappresenta la parte viscosa o la quantità di energia dissipata nel campione. In tutti i casi si registrano dei valori di G'' maggiori rispetto a G' , in tutto l'intervallo di frequenze, e ciò significa che il materiale presenta un comportamento prevalentemente da fluido viscoso.

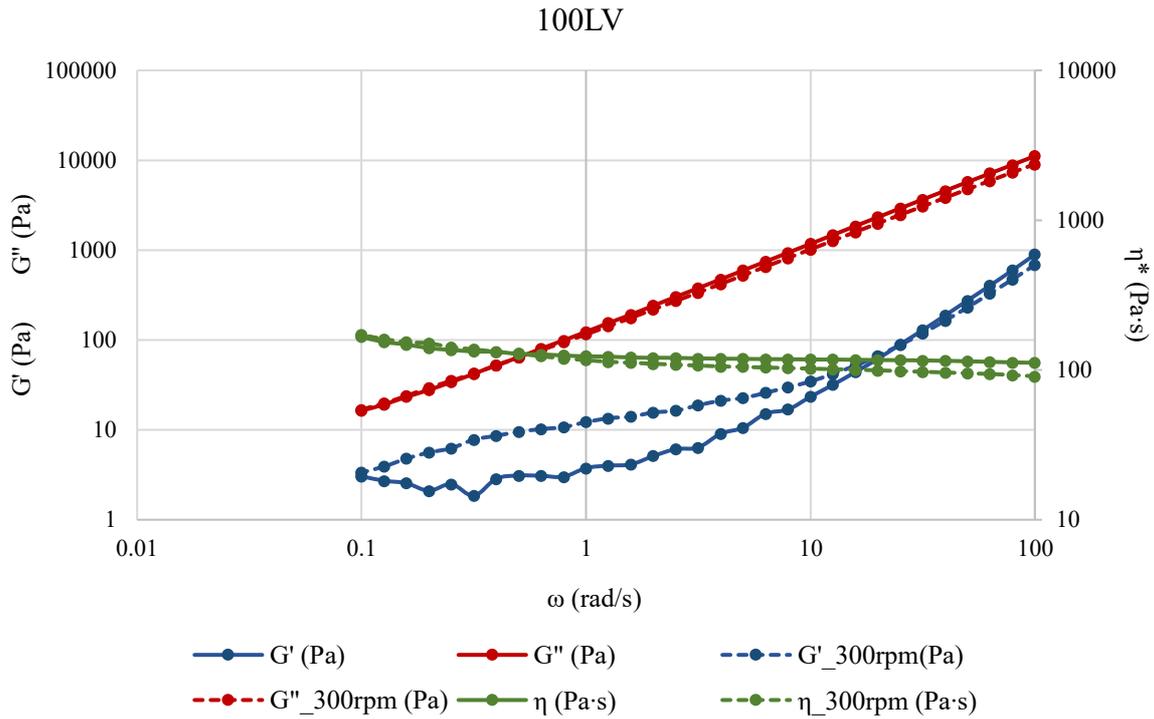


Figura 3.15 – Prova frequency sweep: G' , G'' e η^* del campione 100LV estruso a 150 e 300 rpm

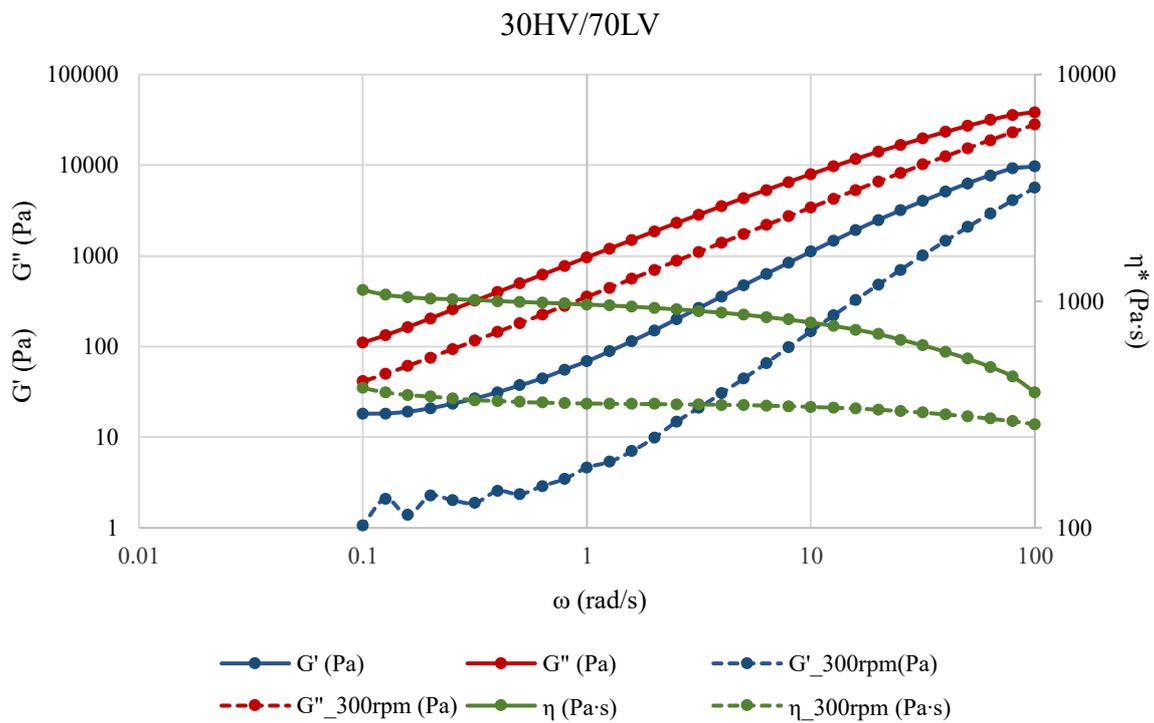


Figura 3.16 – Prova frequency sweep: G' , G'' e η^* del campione 30HV/70LV estruso a 150 e 300 rpm

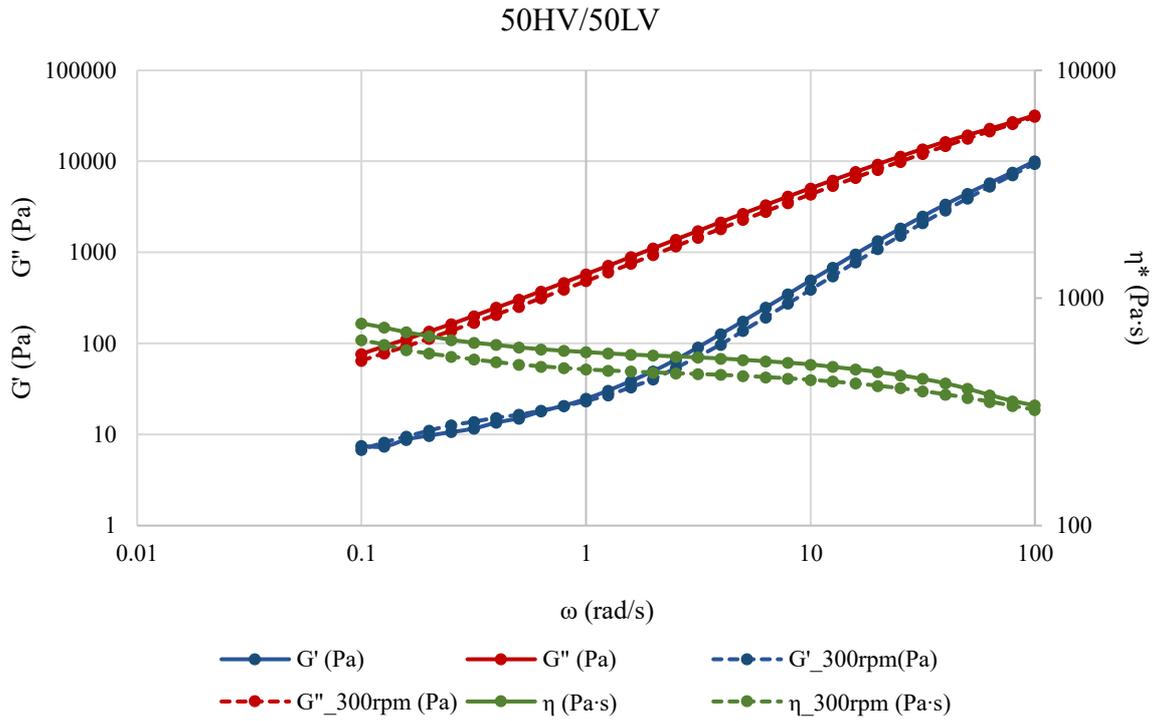


Figura 3.17 – Prova frequency sweep: G' , G'' e η^* del campione 50HV/50LV estruso a 150 e 300 rpm

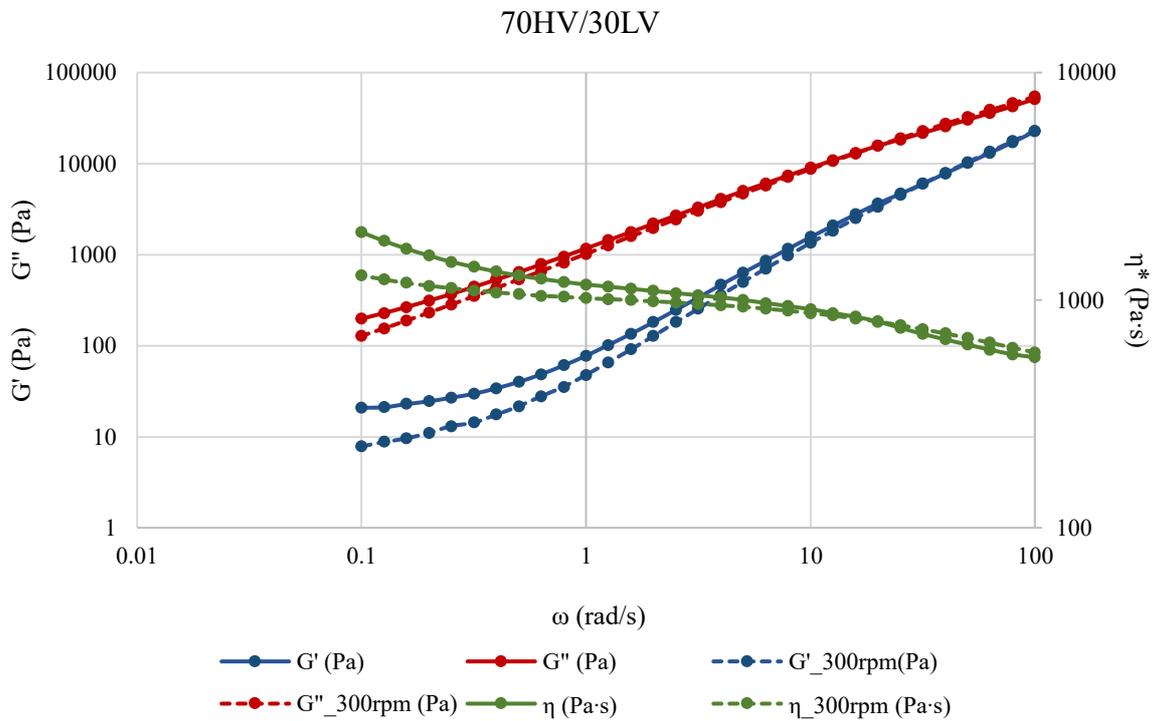


Figura 3.18 – Prova frequency sweep: G' , G'' e η^* del campione 70HV/30LV estruso a 150 e 300 rpm

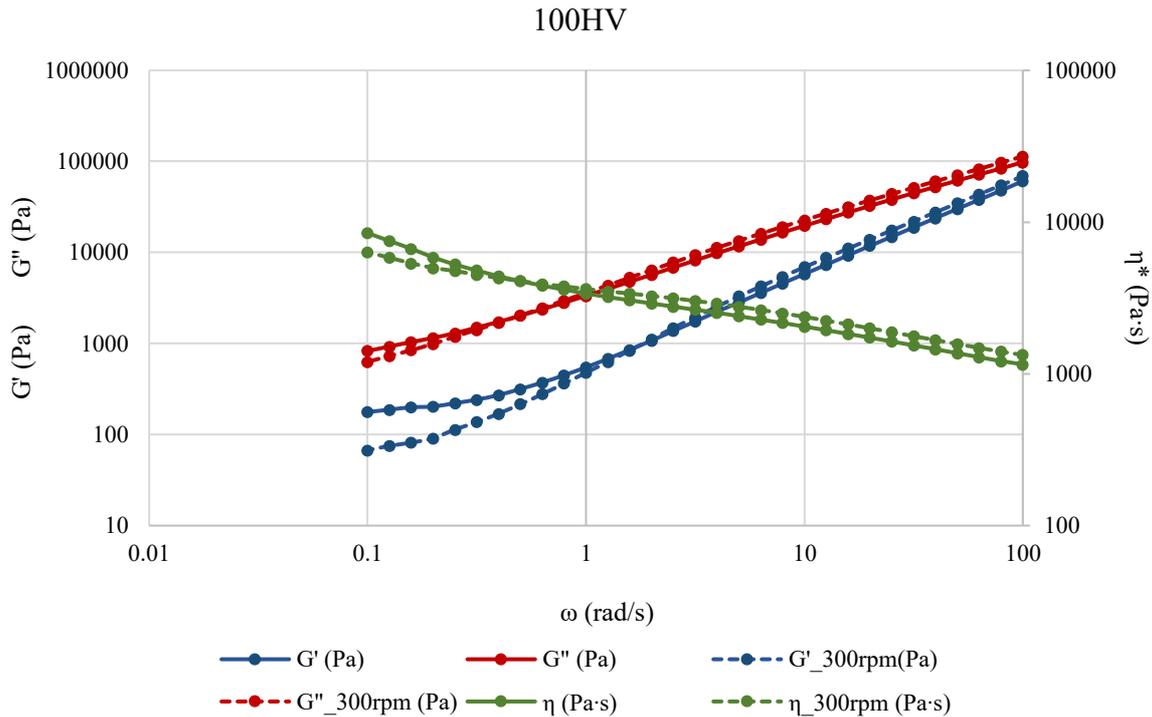


Figura 3.19 – Prova frequency sweep: G' , G'' e η^* del campione 100 HV estruso a 150 e 300 rpm

Nei grafici sottostanti vengono riportati gli andamenti della viscosità complessa, di G' e G'' per i diversi campioni estrusi alla medesima velocità di rotazione delle viti. Le Figure 3.20, 3.21 e 3.22 fanno riferimento ai campioni estrusi a 150 rpm, mentre le Figure 3.23, 3.24 e 3.25 rimandano ai campioni estrusi a 300 rpm.

È possibile notare (Figura 3.20), qualsiasi sia il campione in esame, una diminuzione della viscosità con l'incremento della velocità angolare. Il campione 100HV è quello che presenta una maggiore viscosità, in quanto costituito esclusivamente dalla poliammide con viscosità relativa 4.0, mentre il campione 100LV è quello che presenta i valori più bassi di viscosità complessa, in quanto formato unicamente dal polimero meno viscoso. Inoltre, tale campione presenta una diminuzione della viscosità fino a circa 1 rad/s, dopodichè si forma un plateau e si ha un andamento pressoché costante. I blend presentano, invece, dei valori intermedi tra i due estremi. Ci si aspetterebbe che all'aumentare della percentuale del polimero meno viscoso la viscosità totale del blend diminuisca, questo è vero per il blend 70HV/30LV ma non lo è per il blend 50HV/50LV, il quale presenta dei valori di viscosità inferiori al blend 30HV/70LV in tutto l'intervallo di frequenze. Per spiegare tale risultato bisogna tenere in considerazione che la viscosità delle miscele non è meramente associabile soltanto alla viscosità dei singoli componenti, ma anche all'effettiva microstruttura del sistema in esame.

Se si osserva la variazione della viscosità complessa per i campioni estrusi a 300 rpm (Figura 3.23) si osserva un comportamento simile a quanto già visto per i campioni estrusi a 150 rpm. In questo caso, al contrario di quanto succede per i campioni estrusi a rpm più bassi, si ha un'effettiva diminuzione della viscosità totale del blend con la diminuzione della percentuale del polimero più viscoso.

Per quanto riguarda i moduli, nel caso dei campioni estrusi a 150 rpm (Figura 3.21 e 3.22) si ha un aumento sia di G' che di G'' con l'incremento della velocità angolare. Inoltre, mentre per quanto riguarda G' si ha un aumento più rapido del suo valore, quindi una maggiore pendenza della curva, spostandosi verso valori maggiori di frequenze, G'' mostra un andamento crescente ma quasi lineare. I moduli relativi ai campioni lavorati a 300 rpm (Figura 3.23 e 3.24), presentano un andamento simile a quanto appena visto per i campioni estrusi a 150 rpm. Delle differenze si riscontrano relativamente a G' ; per tutti i campioni, a basse velocità di deformazione, si hanno dei valori inferiori di G' rispetto ai campioni lavorati a rpm più bassi. È possibile, inoltre, osservare un crollo di G' a diminuire della velocità angolare per quanto concerne il campione 30HV/70LV, il cui modulo si porta al di sotto dei valori registrati per il campione 100LV.

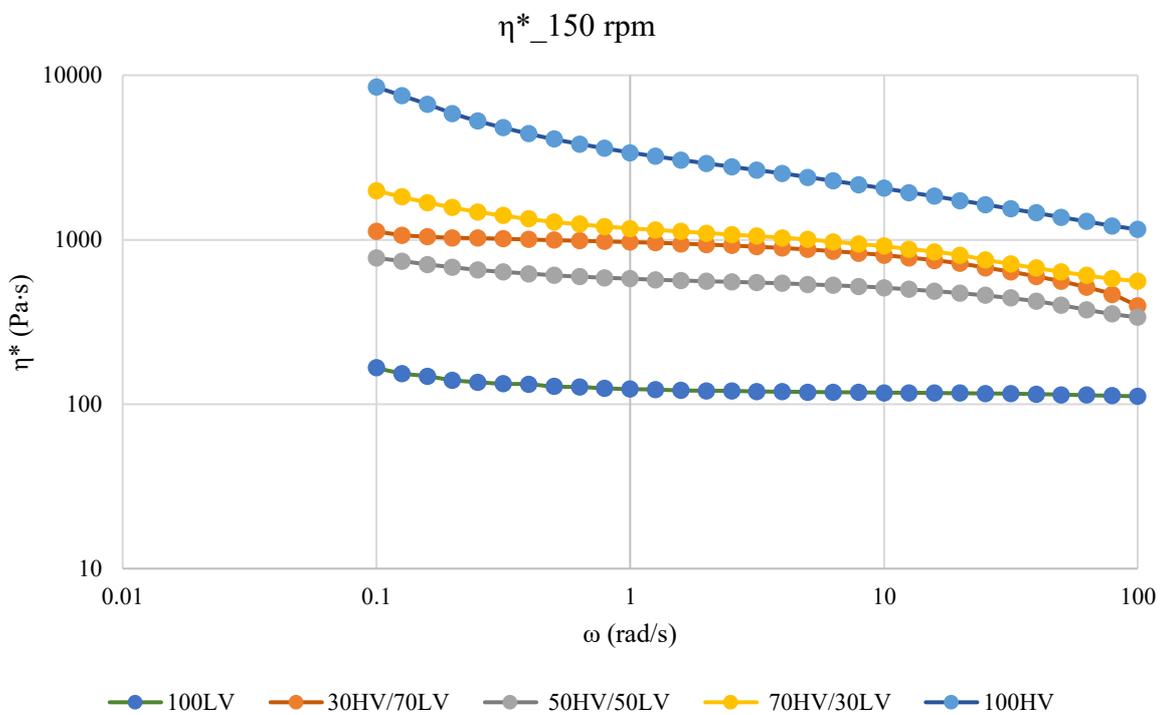


Figura 3.20 – η^* dei campioni estrusi a 150 rpm

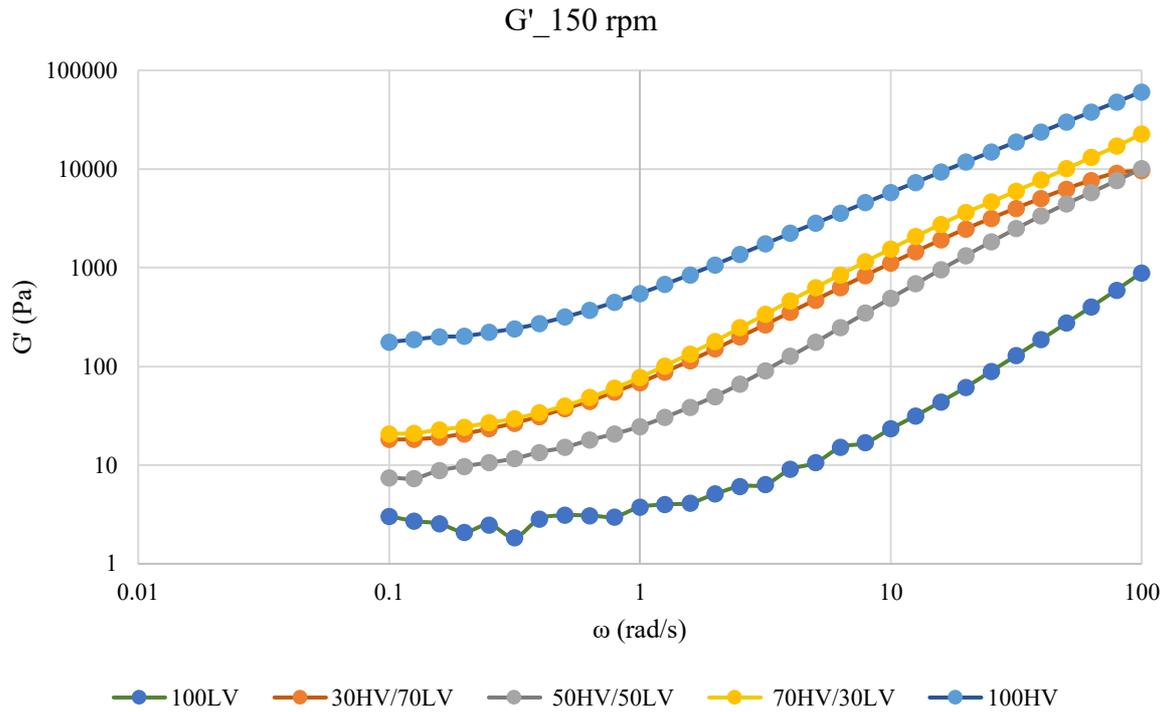


Figura 3.21 – G' dei campioni estrusi a 150 rpm

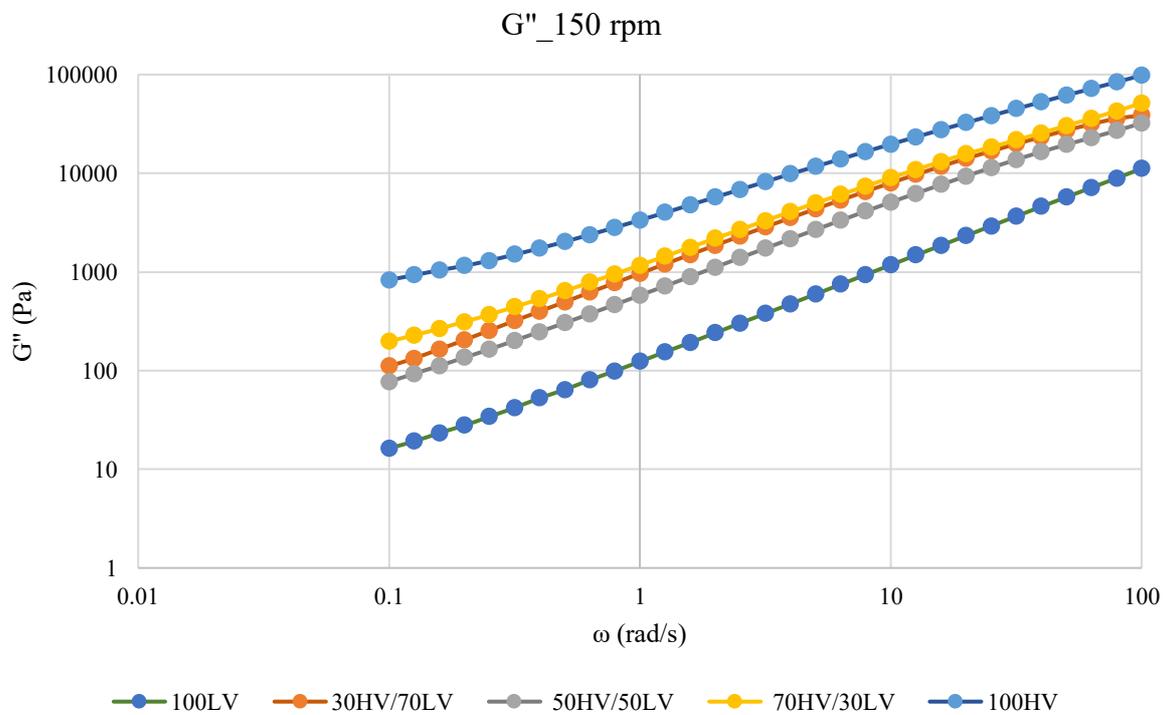


Figura 3.22 – G'' dei campioni estrusi a 150 rpm

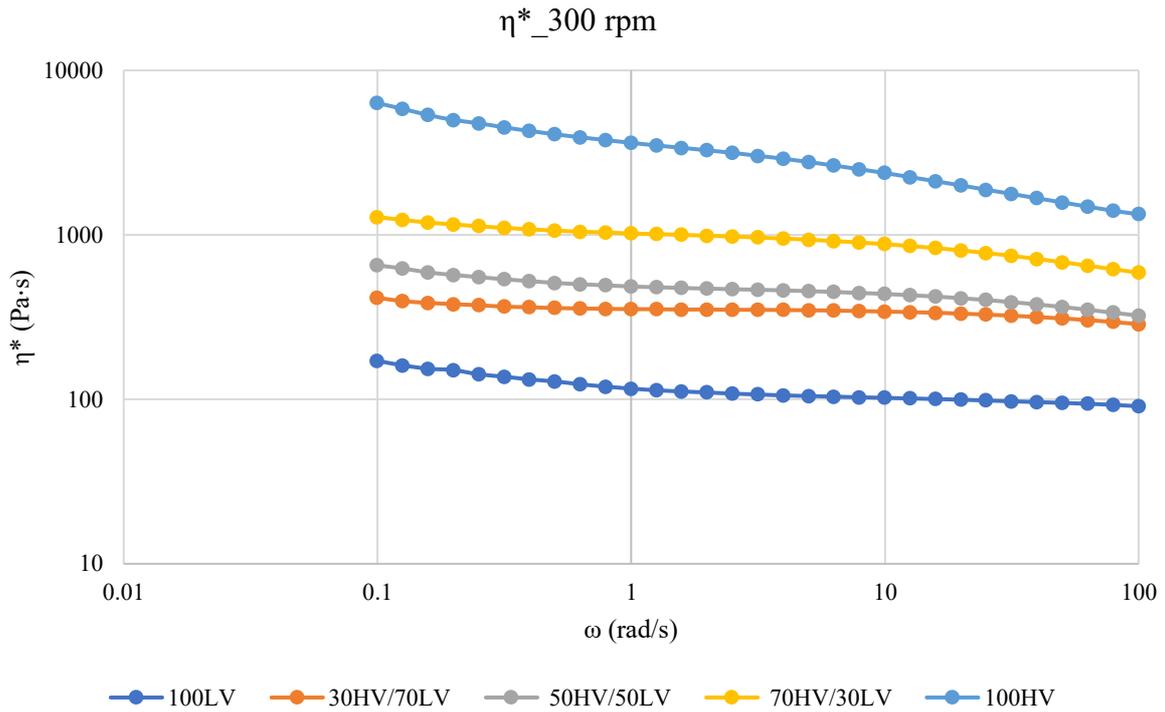


Figura 3.23 – η^* dei campioni estrusi a 300 rpm

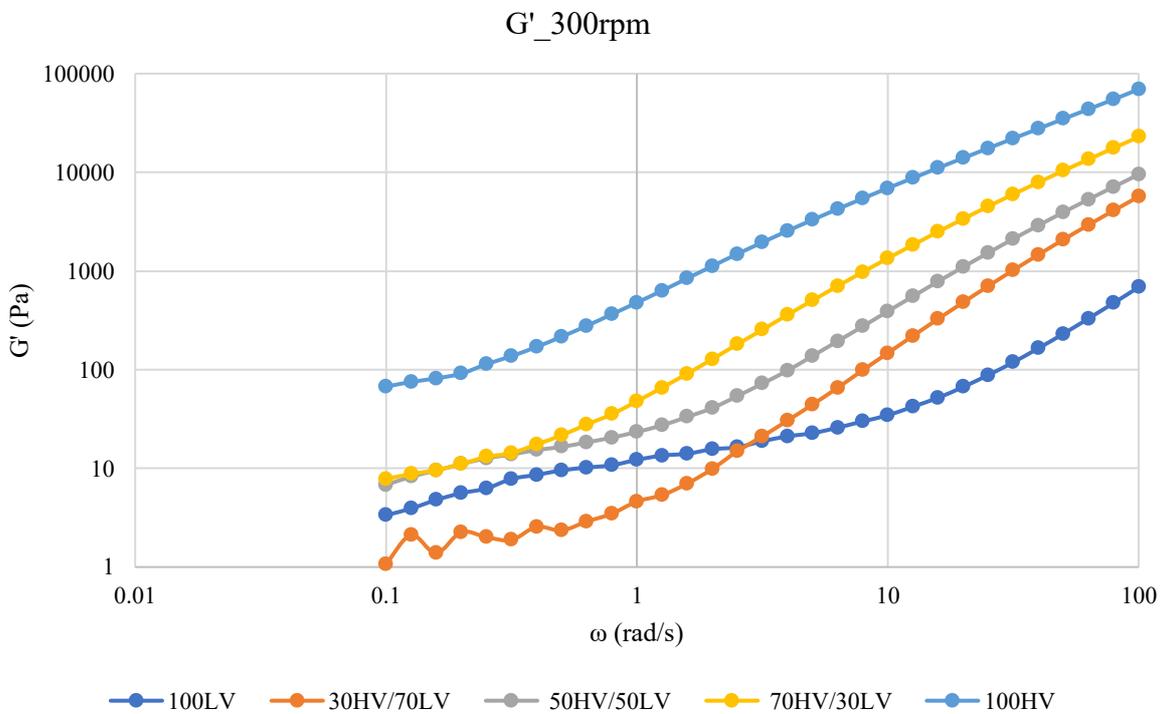


Figura 3.24 – G' dei campioni estrusi a 300 rpm

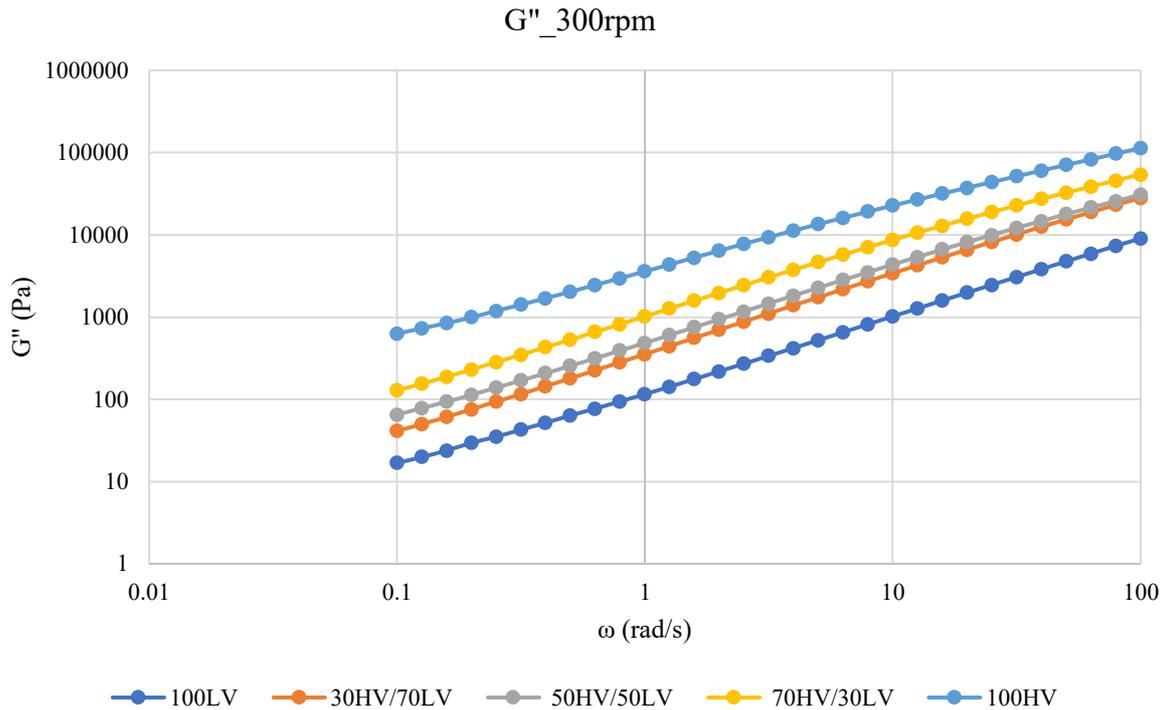


Figura 3.25 – G'' dei campioni estrusi a 300 rpm

Le Figure 3.26, 3.27, 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.32 e 3.33 confrontano l'andamento delle curve della viscosità complessa, per i diversi blend polimerici, conseguite attraverso l'analisi sperimentale (curva blu) con le curve di flusso teoriche. Queste sono state ottenute mediante l'utilizzo di due diverse correlazioni, ovvero la legge di mescolamento lineare (curva arancione) e la relazione per un'emulsione diluita di due liquidi Newtoniani (curva grigia).

La relazione lineare per una miscela polimerica è data dalla seguente equazione:

$$\eta = \eta_m \phi + \eta_d (1 - \phi) \quad (3.2)$$

Invece, la relazione per un'emulsione diluita di due liquidi Newtoniani è data dall'equazione 3.3:

$$\eta = \eta_m \left(1 + \frac{5p+2}{2p+2} \phi \right) \quad (3.3)$$

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

Dove, con η_m si indica la viscosità della matrice, nonché il polimero presente in maggiore quantità, con η_d ci si riferisce alla viscosità della fase dispersa, quindi della poliammide presente in percentuale

minore all'interno della miscela di omopolimeri, mentre il parametro ϕ indica la frazione molare della matrice nell'equazione 3.2, mentre nell'equazione 3.3 quella della fase dispersa.

Per quanto riguarda i blend 50HV/50LV, sia per i campioni estrusi a 150 rpm che a 300 rpm (Figure 3.27, 3.28, 3.31 e 3.32), sono stati realizzati due grafici per ogni campione; uno in cui si considera come matrice la poliammide con viscosità relativa 2.4 e come fase dispersa la poliammide 4.0, e l'altro in cui le assunzioni sono opposte.

Quello che si deduce da tutti i grafici è che al diminuire della componente più viscosa e all'aumentare della velocità angolare si ha una diminuzione della viscosità, sia per le curve teoriche che per quella sperimentale. Ciò si riscontra sia per i blend estrusi a 150 rpm che per quelli a 300 rpm. Per quanto riguarda il blend 50HV/50LV estruso a 150 rpm, è possibile notare, mettendo a confronto la curva teorica grigia delle Figure 3.27 e 3.28, come si abbiano dei valori inferiori di viscosità complessa nel caso in cui si consideri, all'interno della relazione 3.3, come matrice la PA a minore viscosità. Inoltre, nel caso in cui come matrice si consideri la PA a minore viscosità, si nota come la curva teorica presenti dei valori di viscosità inferiori a quelli sperimentali rispetto al caso in cui come matrice si consideri la PA a maggiore viscosità. La medesima situazione si osserva anche per il blend 30HV/70LV, in cui i valori della curva sperimentale meno si discostano, rispetto alle altre miscele, ai valori teorici ottenuti applicando la legge di mescolamento lineare. Dal confronto fra le viscosità valutate sperimentalmente e le viscosità calcolate secondo le due diverse leggi si può osservare quanto segue: innanzitutto, per i campioni 70HV/30LV e 50HV/50LV in cui la PA ad alto peso molecolare è considerata matrice, la curva sperimentale assume valori più bassi rispetto alle curve calcolate, e la curva sperimentale risulta sempre più vicina alla curva teorica ottenuta tramite la legge di mescolamento lineare; ciò è attribuibile all'ottenimento di una morfologia molto regolare per tutti i casi in esame, in cui il contributo dell'interfaccia fra le due fasi non contribuisce a dare ulteriori aumenti di viscosità. Per il campione 30HV/70LV, invece, la curva sperimentale coincide con la curva calcolata usando la legge di composizione lineare a frequenze alte e intermedie, mentre mostra un comportamento più spiccatamente Newtoniano nella zona a basse frequenze. Ancora una volta, tale risultato può essere attribuito alla formazione di una microstruttura estremamente regolare ed omogenea, in cui la presenza di due diverse fasi a diversa viscosità non ostacola il completo rilassamento dei due polimeri.

Effettuando il melt compounding a 300 rpm, quello che si nota è che per i blend 50HV/50LV, considerando come matrice la PA a minore viscosità, e 30HV/70LV i valori della curva teorica grigia si trovano tutti al di sotto dei valori di viscosità ricavati dall'analisi sperimentale. Inoltre, anche in questo caso è possibile notare che, per tutti i campioni, il comportamento reologico valutato

sperimentalmente risulta essere maggiormente newtoniano rispetto a quello previsto dalle due diverse leggi teoriche utilizzate. Ancora una volta, questo fenomeno è riconducibile all'ottenimento di una microstruttura regolare del fuso, in cui la presenza della fase dispersa (sia essa a basso o ad alto peso molecolare) non interferisce con le dinamiche di rilassamento delle macromolecole.

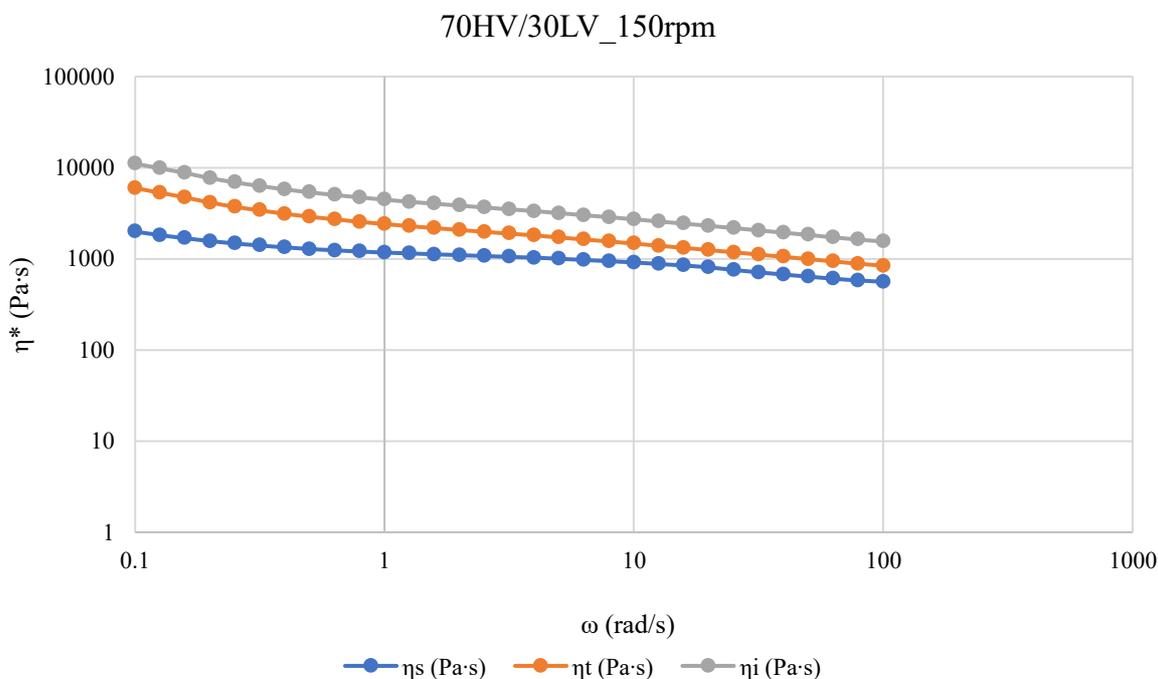


Figura 3.26 – Confronto η^* del blend 70HV/30LV estruso a 150 rpm

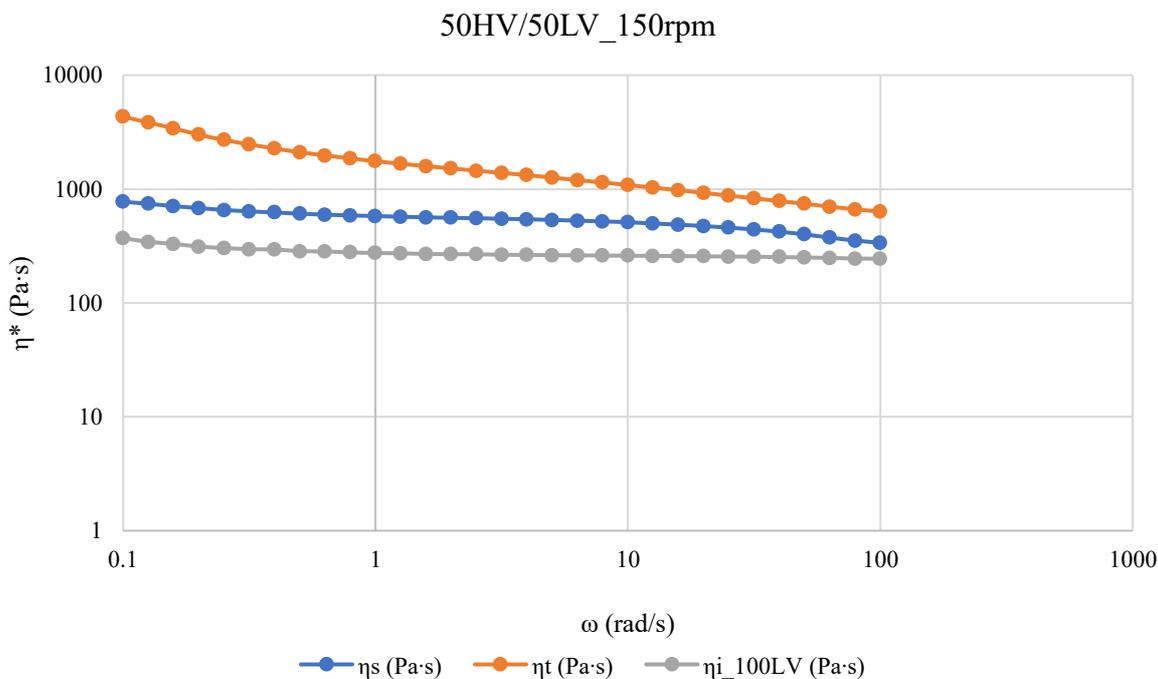


Figura 3.27 – Confronto η^* del blend 50HV/50LV, matrice 100LV, estruso a 150 rpm

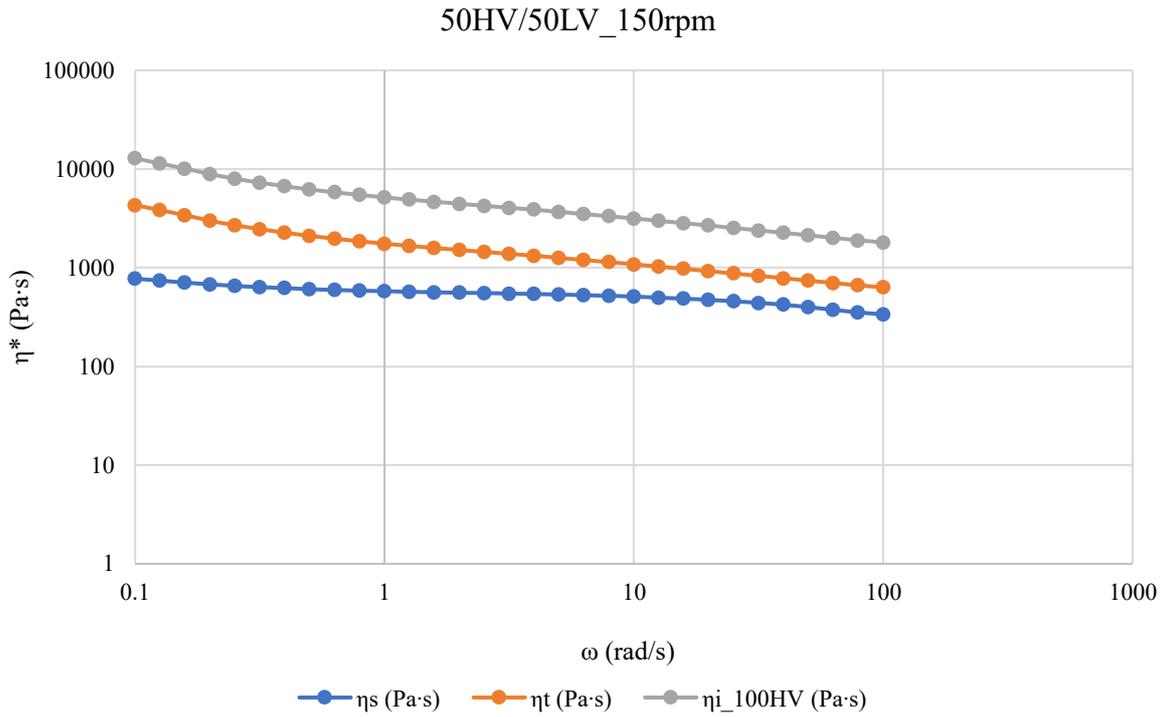


Figura 3.28 – Confronto η^* del blend 50HV/50LV, matrice 100HV, estruso a 150 rpm

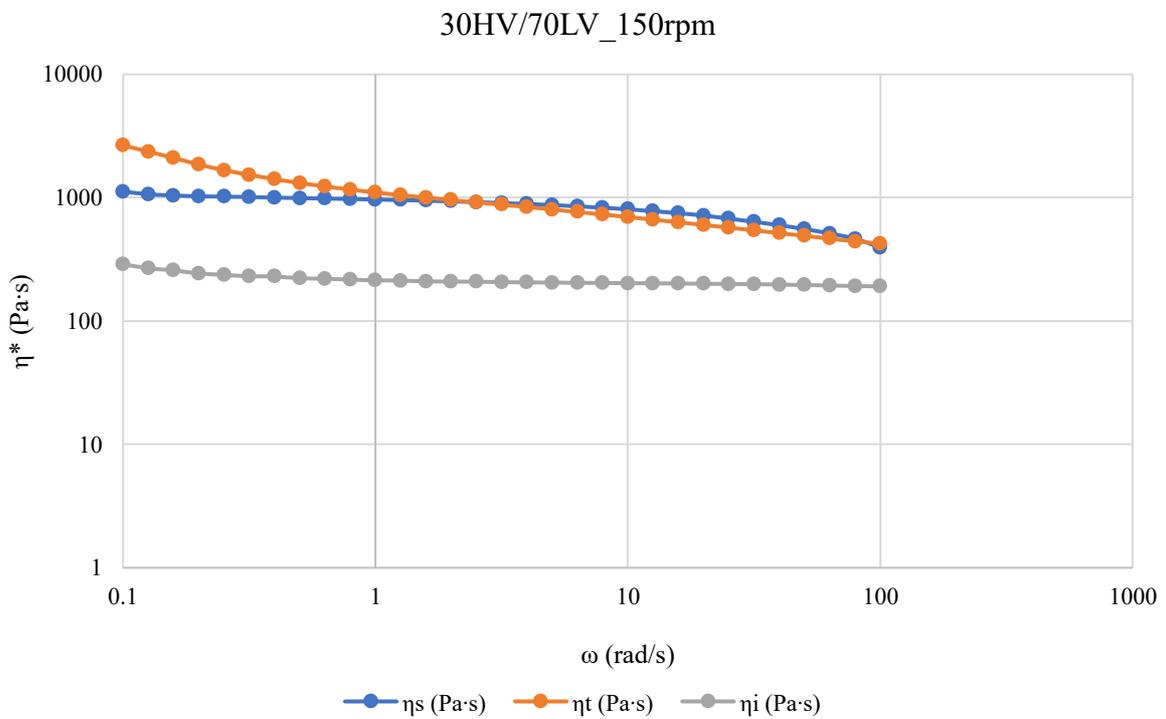


Figura 3.29 – Confronto η^* del blend 30HV/70LV estruso a 150 rpm

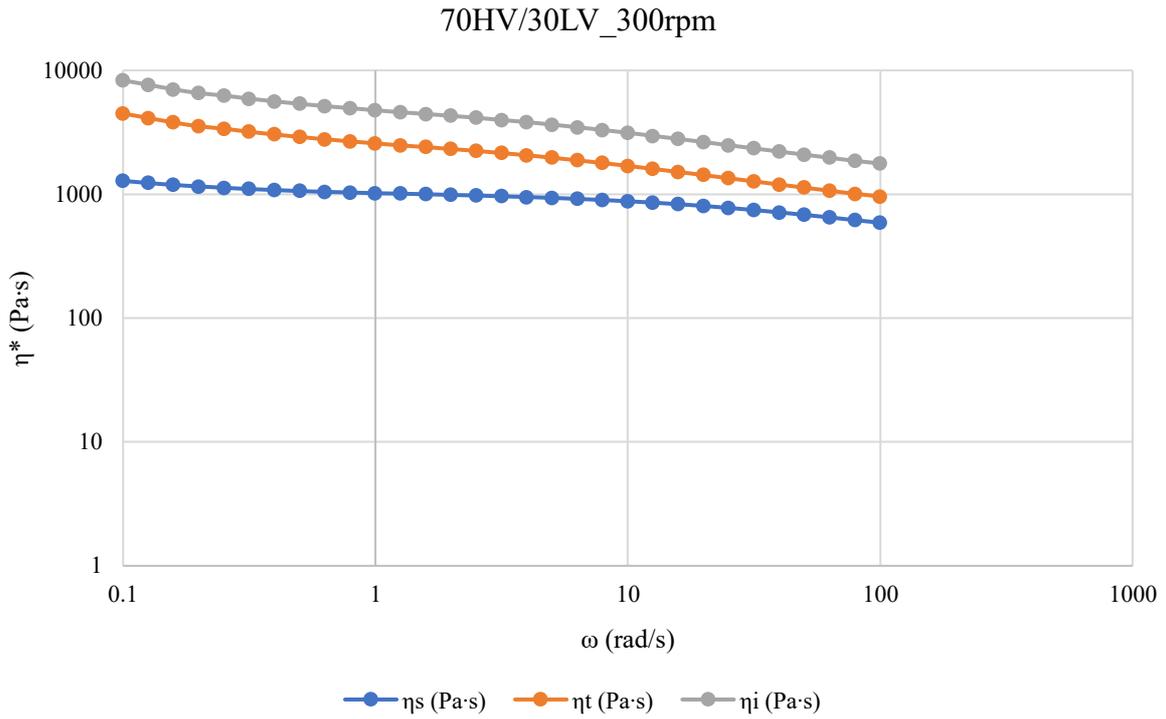


Figura 3.30 – Confronto η^* del blend 70HV/30LV estruso a 300 rpm

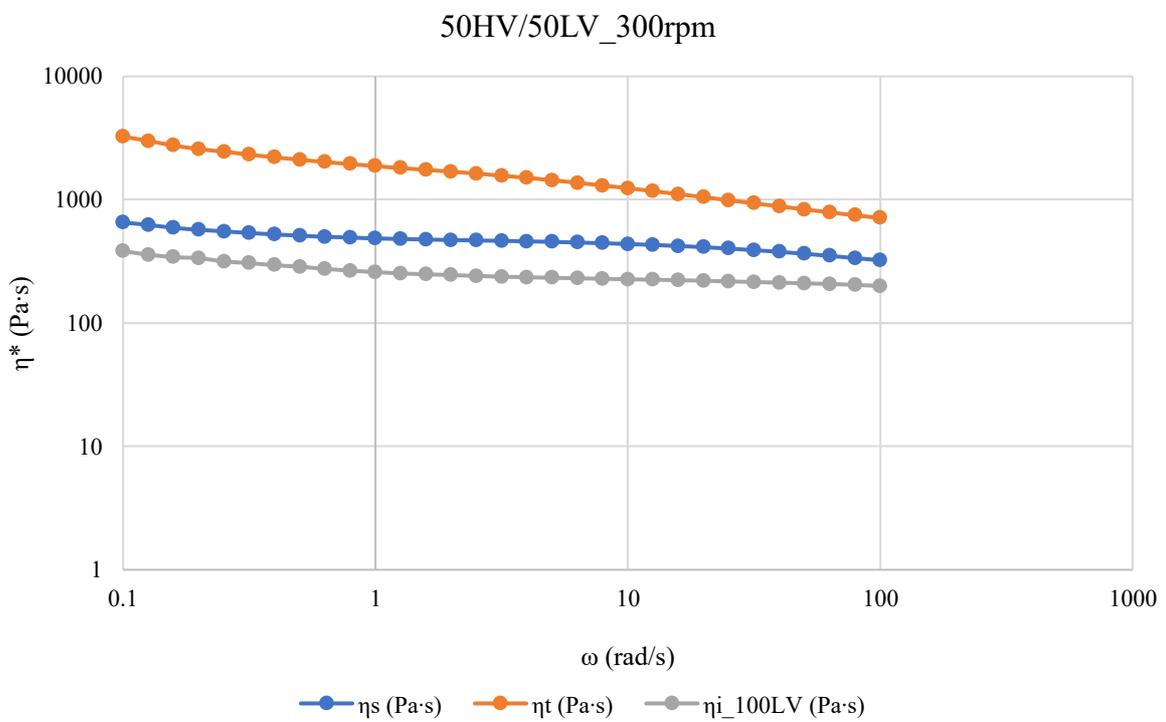


Figura 3.31 – Confronto η^* del blend 50HV/50LV, matrice 100LV, estruso a 300 rpm

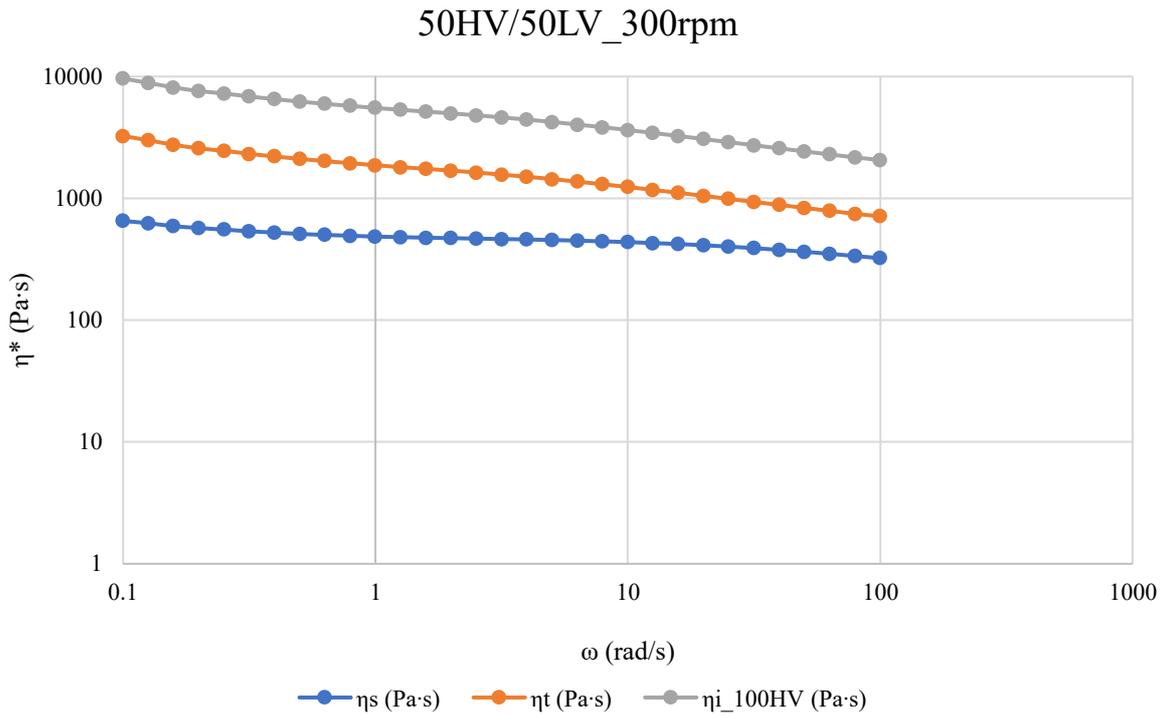


Figura 3.32 – Confronto η^* del blend 50HV/50LV, matrice 100HV, estruso a 300 rpm

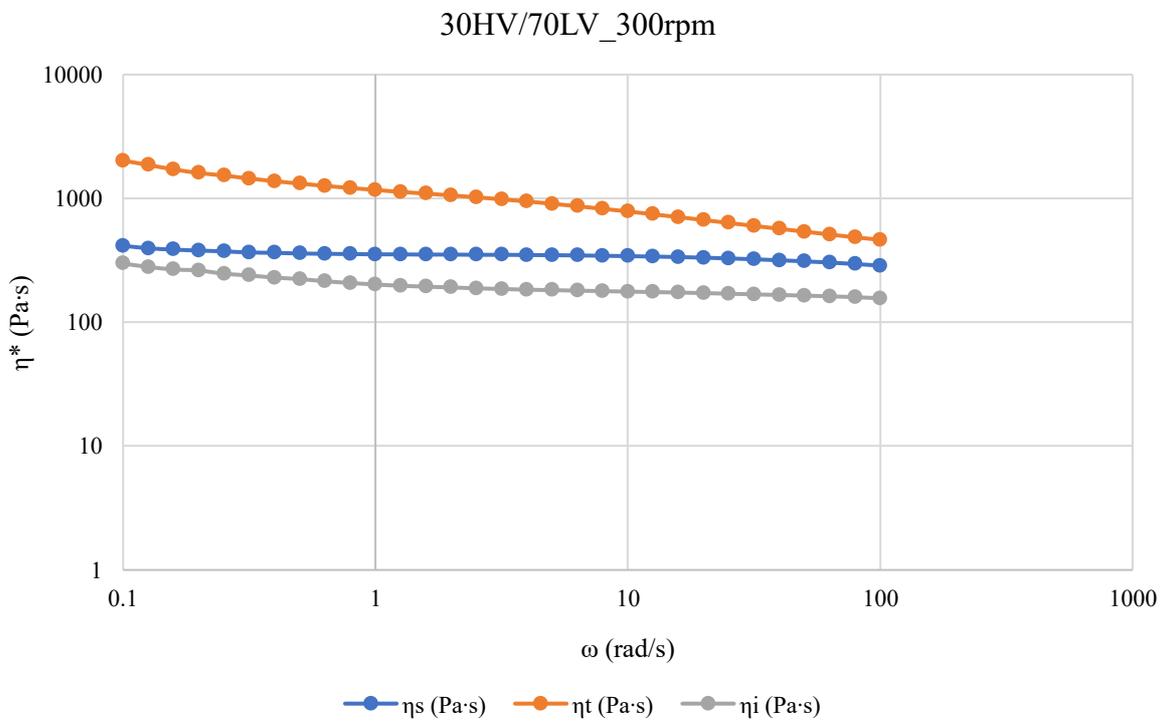


Figura 3.33 – Confronto η^* del blend 30HV/70LV estruso a 300 rpm

3.1.4 Microscopia elettronica a scansione – SEM

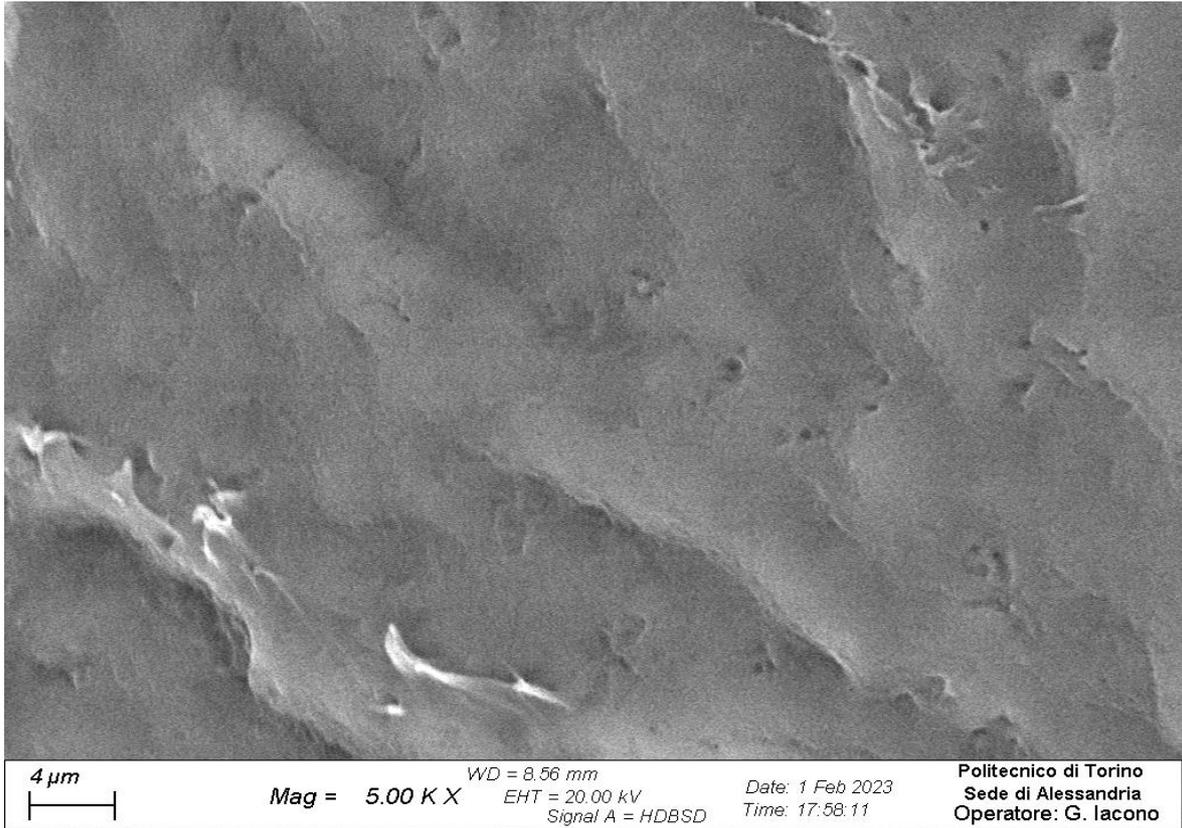
In ultima istanza sono state realizzate delle analisi al SEM. Attraverso la microscopia elettronica a scansione è possibile, infatti, ottenere delle informazioni morfologiche e composizionali sul materiale che si sta analizzando.

Come già detto nel capitolo 2 paragrafo 2.2.2.3, è stata utilizzata una soluzione acquosa di acido trifluoroacetico con lo scopo di allontanare il più possibile la fase amorfa della PA6 e mettere in risalto l'eventuale presenza delle strutture cristalline. I campioni non sono stati rotti in azoto e sono stati sottoposti a stirring per 30 minuti, all'interno della soluzione di acido trifluoroacetico al 15% in volume. Una volta terminato il processo di stirring, i campioni sono stati sciacquati e sottoposti a sonificazione in acqua distillata per 5 minuti. Successivamente, i campioni sono stati tenuti in stufa a una temperatura di 40 °C per un tempo di 30 minuti con lo scopo di fare evaporare l'acqua residua e, infine, sono stati montati sul portacampione.

L'analisi di microscopia è stata condotta esclusivamente sui pellet del campione 30HV/70LV processato a 300 rpm. Le immagini ottenute dall'analisi sono riportate nelle Figure 3.34 a) e b) e 3.35 a) e b); queste sono state ottenute per ingrandimenti pari a 5KX e 2.5KX rispettivamente.

È possibile osservare come si sia ottenuta, almeno per quanto concerne questo campione, una morfologia abbastanza omogenea, in quanto non si osserva la presenza di droplet-like di polimero disperse all'interno della matrice di un altro polimero. Questa può essere considerata un'analisi preliminare, in quanto la procedura di etching chimico dovrebbe essere analizzata più nel dettaglio e dovrebbero essere ottimizzate le condizioni di processo, al fine di mettere meglio in risalto quelle che sono le strutture cristalline. Comunque, potrebbe essere plausibile pensare che alcune strutture cristalline possano essere state messe in rilievo una volta andata via la fase amorfa, in quanto sono presenti delle erosioni differenziali della superficie.

a)



b)

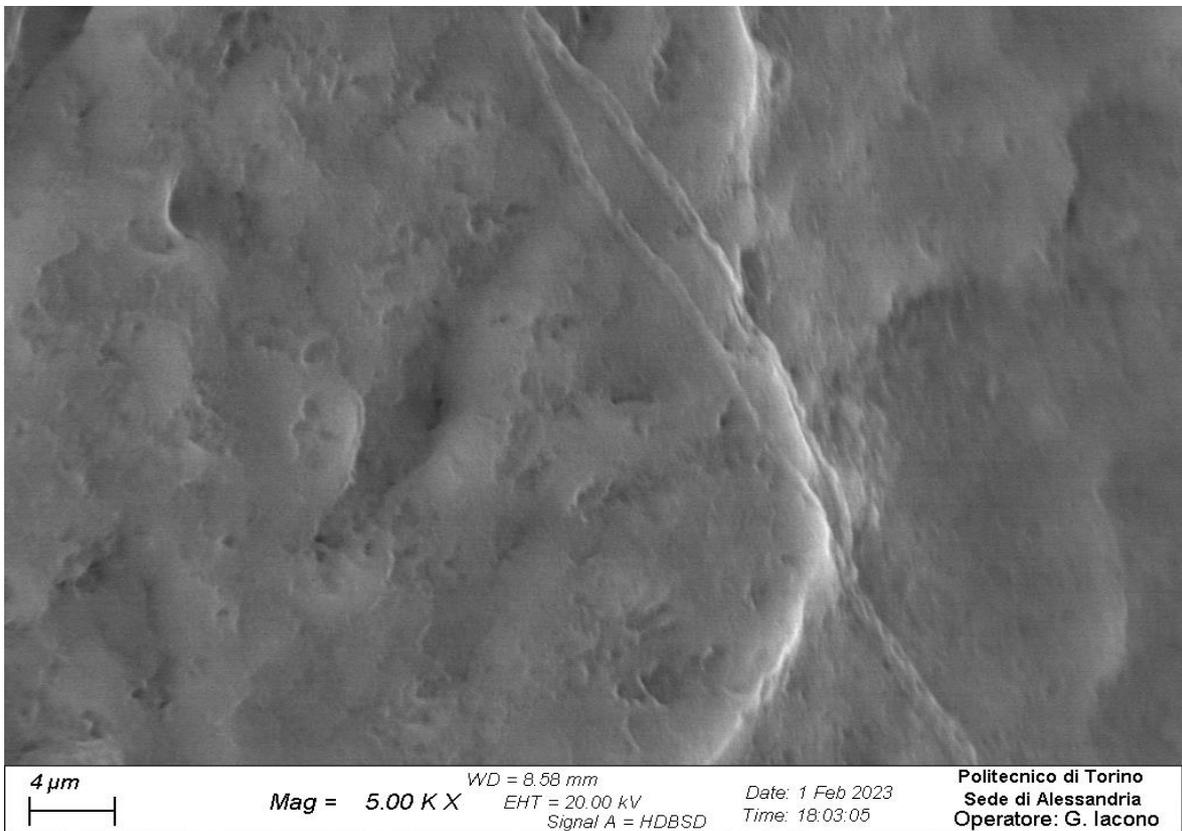
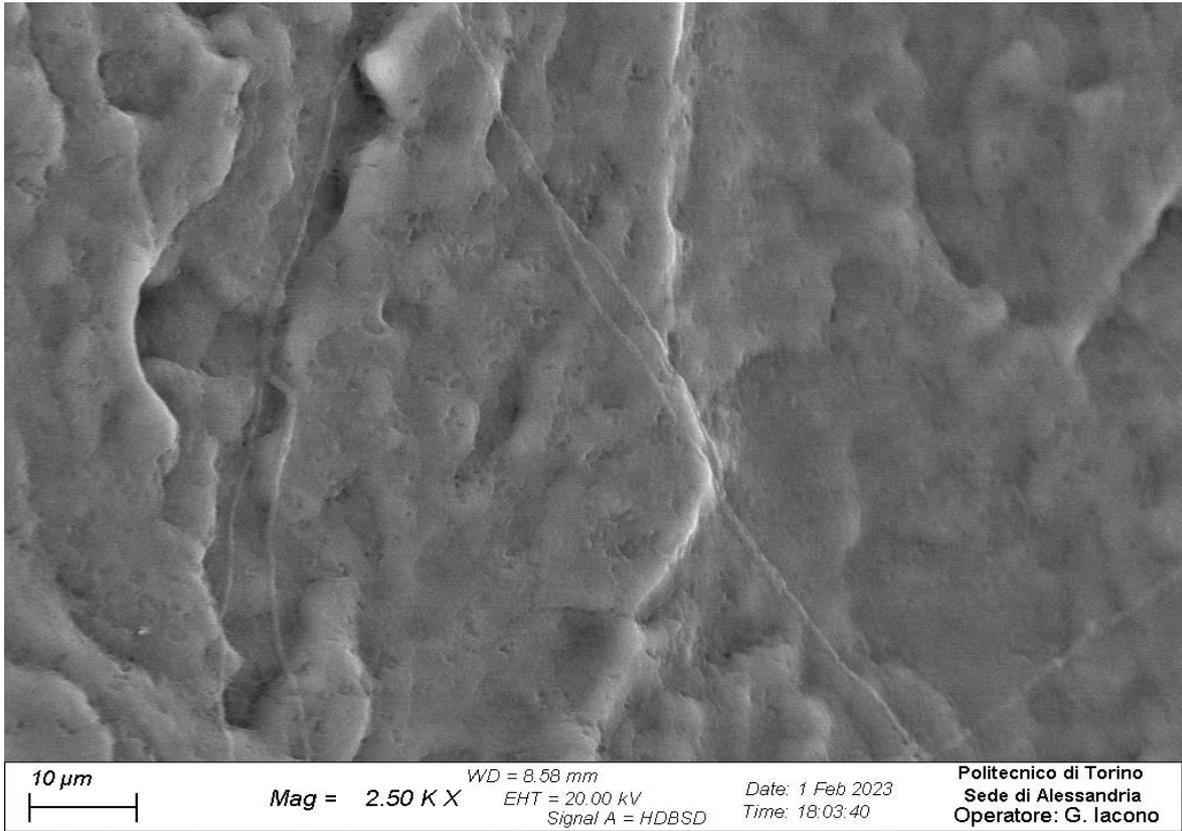
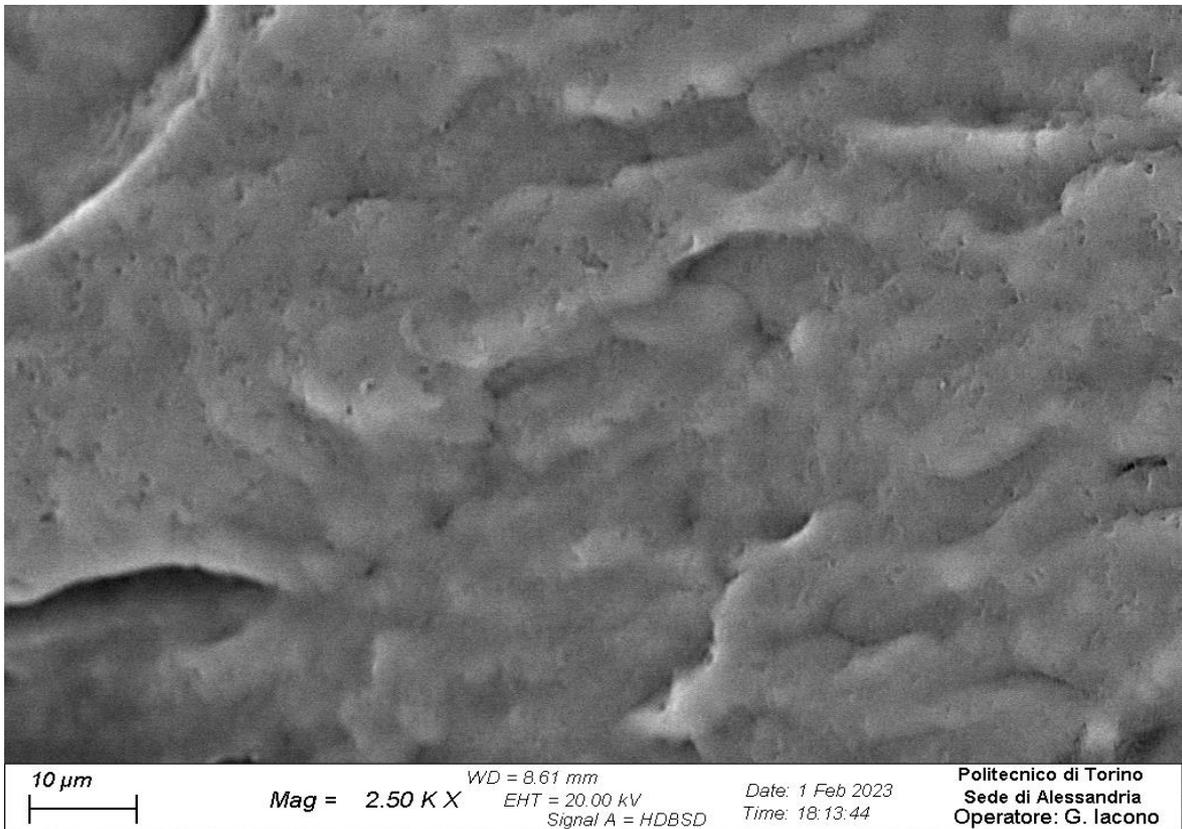


Figura 3.34 – SEM blend 30HV/70LV estruso a 300 rpm ad ingrandimenti pari a 5.00 KX

a)



b)



BIBLIOGRAFIA

- [1] Zhou S, Luo W, Zou H, Liang M, Li S. Enhanced thermal conductivity of polyamide 6/polypropylene (PA6/PP) immiscible blends with high loadings of graphite. *Journal of Composite Materials*. 2016;50(3):327-337. doi:10.1177/0021998315574753.
- [2] Jianshe Shi, Xujie Yang, Xin Wang, Lude Lu, Non-isothermal crystallization kinetics of nylon 6/attapulgite nanocomposites, *Polymer Testing*, Volume 29, Issue 5, 2010, Pages 596-602, ISSN 0142-9418, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.03.007>.
- [3] Illers KH, Haberkorn H. *Makromol Chem* 1971;142:31 – 67.
- [4] Gurato G, Fichera A, Grandi FZ, Zannetti R, Canal P. *Makromol Chem* 1974;175(3):953–75.
- [5] Kyotani M, Mitsuhashi S. *J Polym Sci, Part A-2* 1972;10(8): 1497 – 508.
- [6] Brill R. *J Prakt Chem* 1942;161:49–64.
- [7] Murthy NS, Aharoni SM, Szollosi AB. *J Polym Sci, Polym Phys Ed* 1985;23(12):2549 – 65.
- [8] Murthy NS, Curran SA, Aharoni SM, Minor H, *Macromolecules* 1991;24(11):3215 – 20.
- [9] Ramesh C, Gowd EB, *Macromolecules* 2001;34(10):3308–13.
- [10] Lincoln DM, Vaia RA, Wang ZG, Hsiao BS, Krishnamoorti R, *Polymer* 2001;42(25):09975–85.
- [11] T.D. Fornes, D.R. Paul, Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer*, Volume 44, Issue 14, 2003, Pages 3945-3961, ISSN 0032-3861, [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00344-6).
- [12] Wunderlich B, *Macromolecular physics*, vol. 2. New York: Academic Press; 1973.
- [13] Murthy NS, Bray RG, Correale ST, Moore RAF. Drawing and annealing of nylon-6 fibers: studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties. *Polymer*. 1995;36:3863–73.

[14] Xin-Ran Liu, Yu Wang, Li-Yuan Liu, Xia Dong, and Du-Jin Wang. Time and Temperature Dependence of the Structural Evolution for Polyamide 1012. *Chinese J. Polym. Sci.* 2020, 38, 993–998.

Conclusioni

In seguito alla sperimentazione condotta, è possibile effettuare una serie di considerazioni rispetto all'intento del lavoro svolto. Questo lavoro di tesi nasce all'interno di un progetto di ricerca più ampio che mira all'ottenimento di materiali a struttura gerarchica. In particolare, questo è uno studio preliminare di ottimizzazione delle condizioni di processo di miscele omopolimero a base PA6 a diverso peso molecolare e, quindi, a diversa viscosità.

Dunque, il fine ultimo che ci si è preposti è quello di andare ad indagare le corrispondenze che intercorrono tra processabilità e microstruttura, e quindi in che modo la variazione dei parametri di processo abbiano un effetto su quella che è la struttura delle miscele polimeriche.

La prima parte del lavoro di ricerca è consistita nella realizzazione delle miscele polimeriche tramite il processo di melt compounding utilizzando un estrusore bivate co-rotante. Dall'analisi della variazione percentuale del torque si è visto come questo non vari linearmente al variare della composizione, dovuto molto probabilmente alla formazione di determinate morfologie che non sono correlate alla percentuale dell'uno o dell'altro componente. Inoltre, valori del torque inferiori si sono registrati per i blend con una maggiore percentuale del polimero meno viscoso, ovvero la PA6 con viscosità relativa 2.4, e all'aumentare degli rpm delle viti.

In seguito, sono stati realizzati i provini destinati alle analisi reologiche e, oltre a queste, è stata eseguita una caratterizzazione delle proprietà termiche e della morfologia dei materiali estrusi, mediante analisi di calorimetria a scansione differenziale, diffrazione dei raggi X e microscopia elettronica a scansione.

Dalle analisi DSC quello che si riscontra è che la percentuale di cristallinità risulta essere superiore per i campioni aventi un contenuto più alto della fase meno viscosa. Inoltre, la frazione in peso dei cristalli è particolarmente dipendente dalla lavorazione a causa degli effetti di orientamento delle catene. In generale, un raffreddamento rapido e una cristallizzazione a bassa temperatura favoriscono la forma γ del nylon 6, mentre temperature di cristallizzazione più elevate o un raffreddamento lento portano alla formazione della forma α . Nel caso delle condizioni da noi imposte, essendo la velocità di raffreddamento piuttosto lenta ed essendo che si è portato il campione ad una $T > 190^\circ\text{C}$, l'unica forma cristallina che risulta fundamentalmente presente nei campioni è la forma α .

Eseguendo le analisi XRD quello che si riscontra, contrariamente alle analisi termiche, è che i campioni presentano fondamentalmente dei picchi centrati a valori di 2θ che corrispondono alla forma cristallina γ . È possibile dire, che la forma cristallina dovuta alla lavorazione è la forma γ mentre la forma α è la fase cristallina, per così dire, “intrinseca” del polimero.

Dalle analisi reologiche si è osservata una minore viscosità per i campioni estrusi a 300 rpm. Questo è dovuto al fatto che i campioni sono stati realizzati sottoponendo il materiale a uno shear maggiore e le differenze di viscosità tra i sistemi ottenuti a 150 o 300 rpm possono essere attribuite ad una diversa microstruttura ottenuta al variare delle condizioni di processo. È plausibile pensare che una velocità di rotazione delle viti maggiore porti all'ottenimento di una morfologia più regolare rispetto al corrispondente materiale ottenuto a shear stress inferiori. Relativamente ai polimeri puri, 100 LV e 100HV, si può affermare che il comportamento reologico di tali polimeri non sia influenzato dalla scelta degli rpm, assicurando quindi la non occorrenza di fenomeni degradativi durante lo step di melt compounding. Inoltre, quello che si nota in quasi tutte le analisi svolte sia sui blend che sui polimeri vergini è come il materiale non mostri il classico plateau Newtoniano a basse frequenze, tipicamente osservato per polimeri puri. Si osserva, infatti, un fenomeno noto come yield stress, che consiste in un aumento, seppure contenuto, della viscosità a basse frequenze; tale comportamento può essere ricondotto alla formazione di legami a idrogeno fra i gruppi funzionali della poliammide, che provocano un rallentamento delle dinamiche di rilassamento delle catene macromolecolari. In tutti i casi si registrano, inoltre, dei valori di G'' maggiori rispetto a G' , in tutto l'intervallo di frequenze, e ciò significa che il materiale presenta un comportamento prevalentemente da fluido viscoso. Dal confronto fra le viscosità valutate sperimentalmente e le viscosità calcolate secondo le due diverse leggi si osserva per i campioni 70HV/30LV e 50HV/50LV, in cui la PA ad alto peso molecolare è considerata matrice, la curva sperimentale assume valori minori rispetto alle curve calcolate, e la curva sperimentale risulta sempre più vicina alla curva teorica ottenuta tramite la legge di mescolamento lineare; ciò è attribuibile all'ottenimento di una morfologia molto regolare per tutti i casi in esame, in cui il contributo dell'interfaccia fra le due fasi non contribuisce a dare ulteriori aumenti di viscosità.

Infine, sono state effettuate delle analisi al SEM preliminari, esclusivamente sul blend 30HV/70LV processato a maggiori rpm, in quanto la procedura di etching deve essere ancora ottimizzata. Quello che comunque risulta essere visibile dalle immagini è che per tale miscela si riscontra l'ottenimento di una miscela piuttosto omogenea tra le due poliammidi a diversa viscosità.

Pertanto, la sfida più importante per la moderna lavorazione del polimero è modulare con precisione la struttura interna dei materiali utilizzando parametri di lavorazione appropriati. Accoppiando diverse sollecitazioni esterne, ad esempio campi di temperatura e di stress, molte caratteristiche strutturali, come la configurazione della catena, il polimorfismo cristallino, l'orientamento e il comportamento di separazione di fase, possono essere influenzate in modo significativo, portando a variazioni significative nella struttura gerarchica finale.

Ringraziamenti

Vorrei innanzitutto ringraziare la Professoressa Rossella Arrigo, mia relatrice e guida, il suo supporto è stato per me fondamentale. La ringrazio per i suggerimenti, le preziose indicazioni e il sostegno che mi ha dimostrato in questi mesi. Un grazie va alla mia co-relatrice Fulvia Cravero, che con pazienza e professionalità mi ha guidato nell'utilizzo delle varie apparecchiature, insegnandomi a lavorare in maniera autonoma. Vi ringrazio per avermi sostenuta durante tutto questo percorso, per la comprensione e per il tempo dedicatomi. Ringrazio, inoltre, tutto il personale della sede di Alessandria del Politecnico di Torino per l'accoglienza e la disponibilità dimostratami.