



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

A.A. 2022/2023

Tesi di Laurea Magistrale

**Morfologia e proprietà di fibre a base di
HDPE: effetto della presenza di
UHMWPE e del flusso elongazionale**

Relatore:

Prof.ssa Rossella Arrigo

Corelatore:

Dott.ssa Fulvia Cravero

Candidato:

Lorenzo Scarcia

Sessione di Laurea Ottobre 2023

Sommario

Introduzione	5
1 Stato dell'arte	6
1.1 Materiali a struttura gerarchica	6
1.1.1 Introduzione e riferimenti alla struttura shish-kebab nei polimeri	6
1.1.2 Variabili di processo che impattano sulla morfologia e struttura	8
1.1.2.1 Metodi di analisi in-line	8
1.1.2.2 Metodi di analisi off-line	8
1.1.3 Structuring process methodology	9
1.1.3.1 Stampaggio ad iniezione.....	9
1.1.3.2 Coestrusione a moltiplicazione di strati.....	12
1.1.3.3 Microfibrillazione in situ	13
1.1.3.4 Compounding	14
1.2 Compositi all polymers	15
1.2.1 Compositi a base di Polietilene.....	15
1.2.1.1 3D Printing	16
1.2.1.2 Stampaggio ad iniezione.....	17
1.2.1.3 Filatura	20
1.2.1.4 Estrusione	21
1.2.1.5 Filmatura.....	22
2 Materiali e Metodi	24
2.1 Materiali utilizzati	24
2.1.1 HDPE	26
2.1.2 UHMWPE	28
2.2 Strumentazioni e Metodi	29
2.2.1 Melt-compounding	29
2.2.1.1 Estrusore bivate co-rotante	29
2.2.1.2 RheoSpin.....	31
2.2.1.3 Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione	32
2.2.1.4 Fustellatrice	34
2.2.2 Strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali	35
2.2.2.1 Caratterizzazione reologica: Reometro a piatti piani paralleli	35
2.2.2.2 Caratterizzazione meccanica: Dinamometro	36
2.2.2.3 Caratterizzazione termica: DSC (Differential Scanning Calorimetry)	37
2.2.2.4 Caratterizzazione morfologica: SEM (scanning electron microscope).....	39
2.2.2.5 Caratterizzazione morfologica: XRD (diffrazione a Raggi X)	40

3 Risultati e discussione	41
3.1 Reologia	41
3.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)	51
3.2.1 DSC campioni isotropi.....	51
3.2.2 DSC fibre	55
3.3 Diffrazione a Raggi X (XRD)	57
3.3.1 XRD campioni isotropi	57
3.3.2 XRD fibre.....	59
3.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)	61
3.5 Prove meccaniche.....	64
3.5.1 Prove meccaniche fibre	64
3.5.2 Prove meccaniche ossi di cane	72
4 Conclusioni	74
Bibliografia e Sitografia	76

Introduzione

Il presente lavoro di tesi ha l'intento di descrivere i risultati dell'attività svolta presso i laboratori della sede di Alessandria del Politecnico di Torino. In particolare, è stato posto l'obiettivo di studiare le relazioni esistenti tra il processing, la struttura e le proprietà di sistemi complessi a base polimerica. Questo ambito, negli ultimi anni, ha suscitato notevole interesse e ha stimolato la produzione di numerosi studi.

Strutture polimeriche di natura complessa che hanno creato notevole interesse nell'ambito della ricerca sono i materiali detti "a struttura gerarchica". Questa classe di materiali presenta un'organizzazione interna in strutture multiscala. Queste caratteristiche sono ottenibili attraverso uno studio sul processing e l'applicazione di campi esterni particolari affiancandoli anche a tecnologie di lavorazione tradizionali. L'ottenimento di queste strutture permette di avere proprietà finali superiori rispetto a materiali omogenei tradizionali.

In diversi studi è stato dimostrato che la formazione di strutture gerarchiche viene controllata dai parametri di processo e la loro modifica porta ad ottenere risultati, strutture e proprietà differenti. I parametri di processo che influenzano la microstruttura sono ad esempio la temperatura, applicazione di sforzi di taglio o flusso elongazionale ma anche l'applicazione di campi esterni che si aggiungono a tecnologie tradizionali. In particolare, si parla di applicazione di campi magnetici, elettrici oppure ultrasuoni.

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata l'influenza del flusso elongazionale sulla microstruttura di miscele omopolimero a base di polietilene ad alta densità. Sono stati usati due tipi di HDPE commerciali, che differiscono tra loro per il peso molecolare medio (in particolare, sono stati considerati due campioni di HDPE con diverso Melt Flow Index, MFI). Sono state formulate diverse miscele per melt compounding usando un estrusore bivate, variando il rapporto in peso fra i due polimeri. Oltre alla valutazione del contributo del flusso elongazionale sulla microstruttura, è stato studiato il contributo dell'aggiunta di diversi contenuti di polietilene ad altissimo peso molecolare UHMWPE sulla microstruttura dei blend polimerici. Mantenendo costanti i parametri di processo dell'estrusore bivate, è stata fatta variare l'intensità del flusso elongazionale applicato e la percentuale di UHMWPE all'interno dei blend polimerici.

I materiali ottenuti sottoforma di fibre (in cui è stato applicato lo stiro) e i materiali isotropi (in cui non è stato applicato lo stiro) sono stati caratterizzati attraverso analisi morfologiche, termiche, reologiche e meccaniche.

L'elaborato contiene un primo capitolo in cui si descrive lo stato dell'arte dell'argomento, descrivendo in modo generale i materiali a struttura gerarchica facendo riferimento alle variabili di processo, introducendo il concetto di "structuring process methodology" e facendo una panoramica del concetto di compositi all-polymer a base di polietilene. Nel secondo capitolo vengono descritti in modo dettagliato i materiali e gli strumenti usati per la produzione dei blend polimerici e per la loro caratterizzazione. Infine, nel terzo capitolo sono riportati e discussi i risultati ottenuti dalle analisi morfologiche, termiche, reologiche e meccaniche.

1 Stato dell'arte

1.1 Materiali a struttura gerarchica

1.1.1 Introduzione e riferimenti alla struttura shish-kebab nei polimeri

I solidi gerarchici contengono elementi strutturali che a loro volta hanno una struttura al loro interno. L'ordine di una struttura o di un materiale può essere definito da un numero (n) di livelli di scala con struttura riconoscibile. Per n uguale a zero, il materiale è visto come un continuum ai fini dell'analisi delle proprietà fisiche; per n uguale a uno, invece, potrebbe rappresentare un reticolo continuo. Questo tipo di strutture possono essere presenti all'interno di materiali naturali oppure materiali artificiali. Il concetto più semplice di struttura gerarchica può essere definito nel seguente modo: le caratteristiche strutturali si verificano su scale di dimensioni diverse. Inoltre, questa idea di principio può essere utilizzata come base per sintetizzare nuove microstrutture che danno origine a proprietà fisiche migliori o più utili per una determinata applicazione [1].

Nel caso dei polimeri, questi possono esibire delle strutture gerarchiche a livello molecolare, sovrastrutturale e microstrutturale. Nei polimeri cristallini, ad esempio, sono presenti sferuliti che si sviluppano sulla scala dei micrometri o dei nanometri, i quali a loro volta contengono al loro interno delle strutture lamellari. Queste strutture si possono formare in seguito all'allineamento delle catene polimeriche a causa di una deformazione che viene impressa durante la fase di lavorazione del polimero. Lavorazioni particolari possono dare origine a delle strutture cristalline più complesse, come ad esempio le strutture shish-kebab.

La cosiddetta morfologia "shish-kebab" o "row-structure" è costituita da lamelle trasversali che crescono da una struttura lineare centrale, tutti con direzione comune dell'asse della catena parallela al nucleo centrale. È importante sottolineare che le lamelle adiacenti non sono a contatto tra loro [2]. Queste morfologie sono indotte da uno sforzo che viene applicato durante la fase di lavorazione del polimero nella maggior parte dei casi allo stato fuso, e porta all'ottenimento di una struttura costituita da una parte centrale che viene detta shish e da lamelle trasversali che si sviluppano dal corpo centrale che vengono dette kebab. Nella Figura 1 viene descritta in modo schematico la formazione e la microstruttura finale di una struttura shish-kebab.

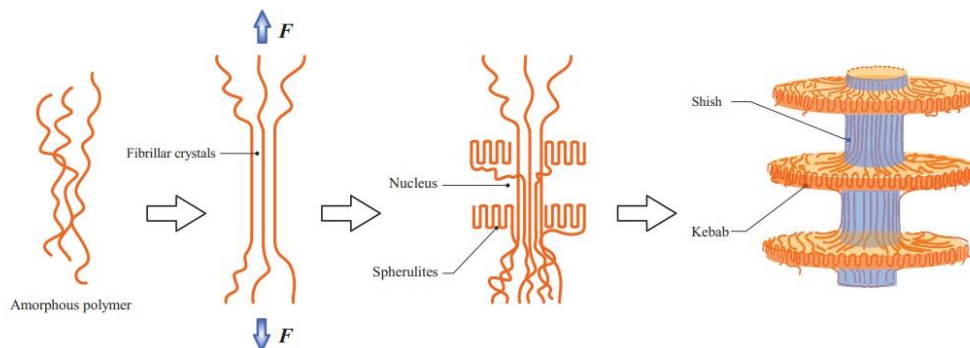


Figura 1 - Formazione di un cristallo shish-kebab. Le (a) catene amorphe formano (b) cristalli fibrillari sotto una forza F , che agisce come (c) nucleo nella formazione di sferuliti. Questo processo porta alla formazione di (d) cristalli shish-kebab [3].

Per tutti i materiali a base polimerica, compresi polimeri puri, miscele, compositi e ibridi, la lavorazione è di fondamentale importanza per collegare le proprietà fisico/chimiche dei materiali alle loro applicazioni pratiche [4]. Le tecniche di lavorazione più diffuse al giorno d'oggi sono l'estrusione, lo stampaggio a compressione, la filmatura in bolla, la soffiatura e lo stampaggio ad iniezione. Per ogni tecnologia di lavorazione, si possono modificare diversi parametri di processo come ad esempio la temperatura, la pressione, la deformazione, lo shear rate, il tempo di residenza; inoltre è possibile variare la composizione del materiale aggiungendo filler di varia natura, come cariche, additivi o rinforzanti, ottenendo microstrutture e proprietà molto diverse. L'accoppiamento di diversi campi applicati esternamente influisce in modo significativo sulla formazione e sull'evoluzione della struttura/morfologia durante il processo di fusione. Poiché la struttura gerarchica che si va a formare è strettamente correlata alle condizioni con cui il materiale viene processato, questo tipo di metodologia viene detta strutturante (structuring processing methodology) [4]. Un tipico esempio è il polietilene (PE), che può presentare valori del modulo di Young molto diversi (tipicamente da 0,01 GPa a 200 GPa) in base alla lavorazione e in base alla microstruttura che si forma durante

il processing. Essa può variare da una struttura puramente sferulitica a una struttura a shish-kebab, a una struttura catena estese di forma cilindrica [4] (Figura 2).

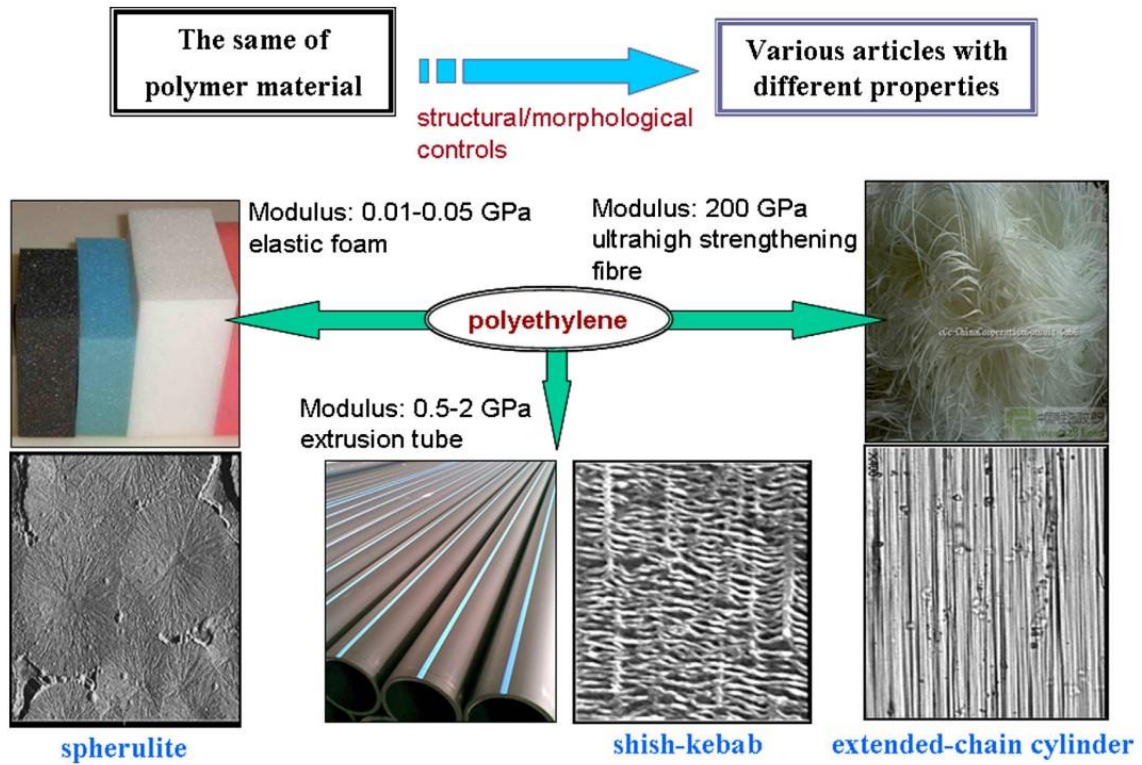


Figura 2 - Esempio di come il polietilene in base a come viene lavorato può formare delle morfologie differenti che hanno proprietà e possibili applicazioni diverse. Può essere usato come schiuma elastica, tubo per estrusione o fibra rinforzante ad alta resistenza [4].

Per questo motivo è importante analizzare quali sono le variabili che modificano la microstruttura durante la fase di processing e verificare se esistono delle tecniche che monitorano in-line oppure offline lo sviluppo della morfologia oppure che permettono di avere maggiore controllo sulla morfologia applicando dei campi esterni specifici.

1.1.2 Variabili di processo che impattano sulla morfologia e struttura

Lo sviluppo e l'evoluzione di una morfologia durante i processi reali, quali compressione a caldo, estrusione, stampaggio ad iniezione e filatura può essere monitorata secondo due diverse strategie. La prima include un monitoraggio in situ oppure in-line della microstruttura attraverso diverse tecniche di caratterizzazione mentre la seconda, detta off-line, è caratterizzata dall'impiego di tecniche di analisi dopo la fase di processing.

1.1.2.1 Metodi di analisi in-line

La metodologia di analisi in-line consiste nell'accoppiare delle tecniche di caratterizzazione quali la rifrazione a raggi X, microscopia ottica, birifrangenza, spettroscopia dielettrica e spettroscopia infrarossa ai macchinari che processano il polimero allo stato fuso.

Li et al. [5] hanno utilizzato un light-scattering photometer con un microscopio ottico per studi in-line durante la lavorazione dei polimeri; in particolare è stata monitorata l'evoluzione della morfologia e dell'idrodinamica di un blend polimerico costituito da polistirene (PS) e polietilene (PE) processato attraverso un estrusore [5]. La strumentazione è costituita da un estrusore commerciale a cui sono accoppiate le due tecniche di visualizzazione (Figura 3).

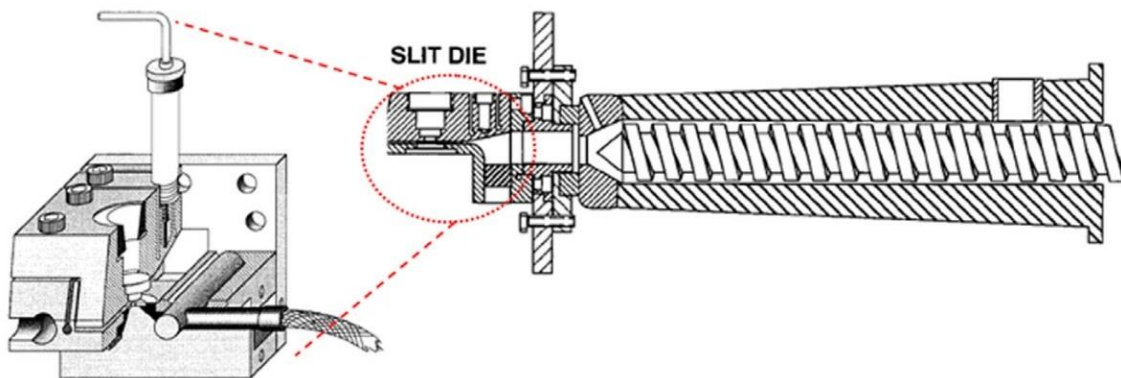


Figura 3 - light-scattering photometer disposto sulla testa di estrusione per monitorare l'evoluzione della microstruttura durante il processo di estrusione[5].

1.1.2.2 Metodi di analisi off-line

La metodologia di analisi offline consiste nell'eseguire delle caratterizzazioni dopo la fase di lavorazione del polimero fuso; in questo modo è possibile determinare quali sono gli effetti dei parametri di processo, sulla microstruttura e la morfologia. Il principale vantaggio di questo approccio è quello di utilizzare delle tecniche che non potrebbero essere utilizzate in-line, come ad esempio la microscopia elettronica a scansione (SEM) ed è possibile accoppiare questo approccio a dei software che simulano l'evoluzione della microstruttura. Lo svantaggio è legato al fatto che non è possibile andare a visualizzare le modifiche della microstruttura dovute ai parametri di processo in tempo reale.

In tale ambito, Pantani et al. [6] attraverso analisi di birifrangenza hanno potuto visualizzare l'orientamento delle catene polimeriche di una matrice di polistirene (PS) stampata a iniezione. Un modello viscoelastico è stato utilizzato per simulare l'evoluzione dell'orientamento delle catene polimeriche, che ha permesso di verificare i dati ottenuti sperimentalmente [6].

1.1.3 Structuring process methodology

In questa sezione verrà descritta in maniera più approfondita la metodologia di lavorazione “strutturante”, facendo riferimento a diversi processi di lavorazione dei materiali polimerici. La questione del controllo morfologico e della struttura è diventata sempre più importante nella moderna lavorazione dei polimeri, perché una specifica struttura gerarchica è spesso necessaria per ottenere prestazioni molto elevate, funzionalità o per applicazioni specifiche. Alle tecnologie di lavorazione tradizionali vengono affiancate dai metodi di controllo della morfologia in-process e applicando dei campi esterni specifici si ottengono delle strutture gerarchiche. Wang et al. [4], descrivono quattro esempi di metodologie di lavorazione strutturante; la prima applicata allo stampaggio iniezione, la seconda alle tecniche di coestrusione moltiplicatrice di strati, la terza alla microfibrillazione in situ e la quarta applicata al compounding.

1.1.3.1 Stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio a iniezione è una delle tecnologie più utilizzate per la produzione di manufatti in materiale polimerico. La caratteristica struttura degli oggetti stampati ad iniezione è una struttura macroscopica doppio strato; in particolare, troviamo uno strato esterno che viene chiamato pelle e uno strato interno detto core o nucleo. La pelle a contatto con lo stampo (che solitamente si trova a temperatura inferiore rispetto a quella del polimero fuso) si raffredda e solidifica molto velocemente e mantiene la struttura principalmente amorfa; al contrario, il core interno si raffredda più lentamente e si osserva orientamento delle catene polimeriche [4]. Lo stampaggio ad iniezione tradizionale solitamente non è efficace nell’ottenere un orientamento delle catene abbastanza elevato da garantire il raggiungimento di proprietà elevate o morfologie particolari. È, allora, necessaria l’applicazione di campi esterni per aumentare l’orientamento delle catene polimeriche. Usando particolari tecniche di stampaggio ad iniezione è possibile, ad esempio, ottenere una struttura shish-kebab, in polimeri cristallini come polipropilene, polietilene, poliammidi e poliesteri, in cui le lamelle a catena piegata (kebab) crescono perpendicolarmente a delle strutture cristalline a catena completamente estesa (shish).

Una possibile strategia per migliorare l’orientamento strutturale negli oggetti stampati ad iniezione consiste nell’utilizzo di tipologie di stampi particolari che introducono degli sforzi di taglio intensivi che servono a sopprimere il rilassamento delle macromolecole. Alcuni esempi di tecnologie sono SCORIM (shear-controlled orientation in injection molding), VAIM (vibration-assisted injection molding) e push-pull processing.

La tecnologia VAIM utilizza il movimento di una vite di iniezione per applicare un campo di vibrazione sul fuso durante la fase di mantenimento. Le principali variabili di elaborazione per il VAIM sono la frequenza di vibrazione e l’ampiezza della pressione di vibrazione. Nella Figura 4 viene schematizzato il processo VAIM.

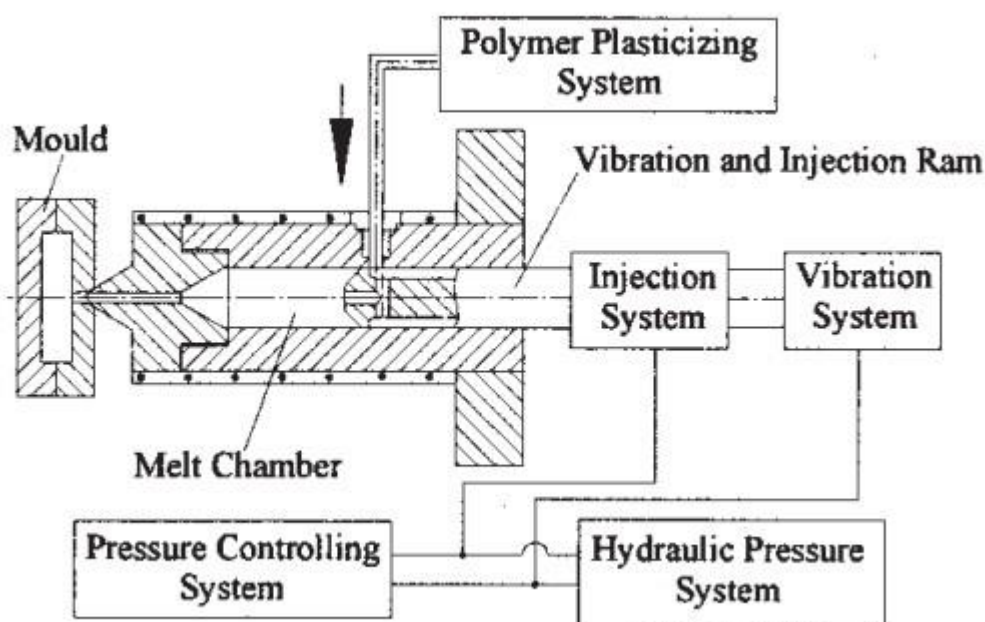


Figura 4 – Schema del processo di stampaggio ad iniezione assistito da un sistema vibrante per aumentare l'orientamento delle catene polimeriche [7].

Youbing et al. [7] hanno utilizzato un dispositivo VAIM per esplorare la relazione tra proprietà meccaniche e morfologia per lo stampaggio ad iniezione di polietilene ad alta densità (HDPE). È stato fatto un confronto tra il processo di lavorazione convenzionale con questo processo di nuova generazione. I campioni prodotti tramite la tecnologia VAIM sono stati sottoposti a diverse frequenze di vibrazione e diverse ampiezze della pressione di vibrazione. In particolare, la pressione di vibrazione è stata impostata a 19,8 MPa e la frequenza di vibrazione è stata impostata a 0,70 Hz. Attraverso delle analisi SEM, analisi di diffrazione raggi X e DSC, si è potuto osservare un aumento della produzione della struttura shish-kebab, che ha comportato anche un miglioramento di proprietà meccaniche come un aumento del 17% sulla resistenza trazione e un aumento del 44% sul modulo di Young [7].

La tecnologia push-pull processing (PPP) è un particolare metodo di stampaggio a iniezione con capacità ampliate per controllare il flusso di fusione durante la solidificazione. Rispetto allo stampaggio iniezione convenzionale che è costituito da due fasi principali, la fase di riempimento della fase di mantenimento; il metodo PPP sostituisce o posticipa la fase di mantenimento e inizia ad iniettare materiale da un ugello che si trova nella direzione opposta rispetto al primo. La direzione del flusso di fusione si inverte e la vite dell'unità di iniezione che ha riempito la cavità viene spostata all'indietro per un tempo definito fino a quando la vite dell'unità di iniezione ha raggiunto la posizione impostata seguita da un'iniezione nella direzione opposta [8].

Waschitschek et al. [8] hanno prodotto dei campioni di polipropilene rinforzati con fibre corte e lunghe che sono stati lavorati attraverso il processo PPP e hanno ottenuto dei notevoli miglioramenti nelle proprietà meccaniche e maggiore orientazione delle fibre rinforzanti rispetto alla lavorazione tradizionale.

La tecnologia SCORIM è una tecnica di stampaggio ad iniezione non convenzionale che consente il miglioramento delle proprietà meccaniche dei polimeri semicristallini. Il sistema è costituito da due pistoni che si possono muovere in modo reversibile per imprimere al polimero fuso diversi sforzi di taglio e avere quindi il controllo su questo parametro (Figura 5). Un tipo di tecnica SCORIM, il cosiddetto dynamic packing injection molding (DPIM) che consiste in una versione semplificata. La caratteristica principale della tecnica DPIM (Figura 6) è che il polimero fuso è costretto a muoversi ripetutamente nella cavità dello stampo durante la fase di mantenimento da due pistoni motorizzati che lavorano fuori fase [4]. In questo modo si ha un

maggiore orientamento delle catene polimeriche che permettono di aumentare la probabilità di formare una struttura gerarchica, ad esempio di tipo shish-kebab.

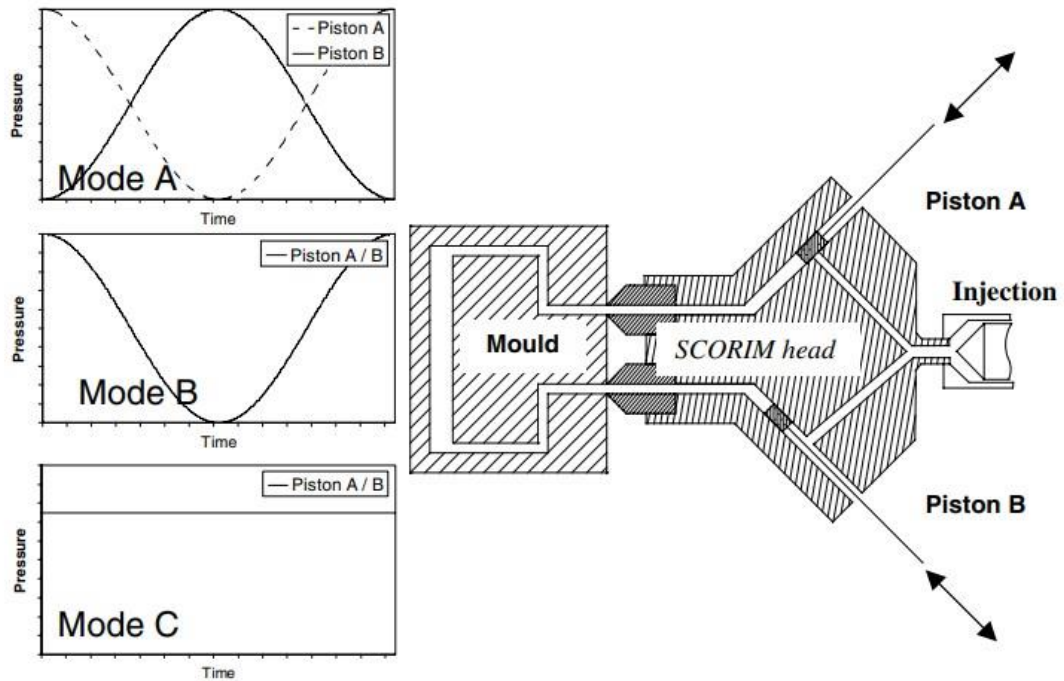
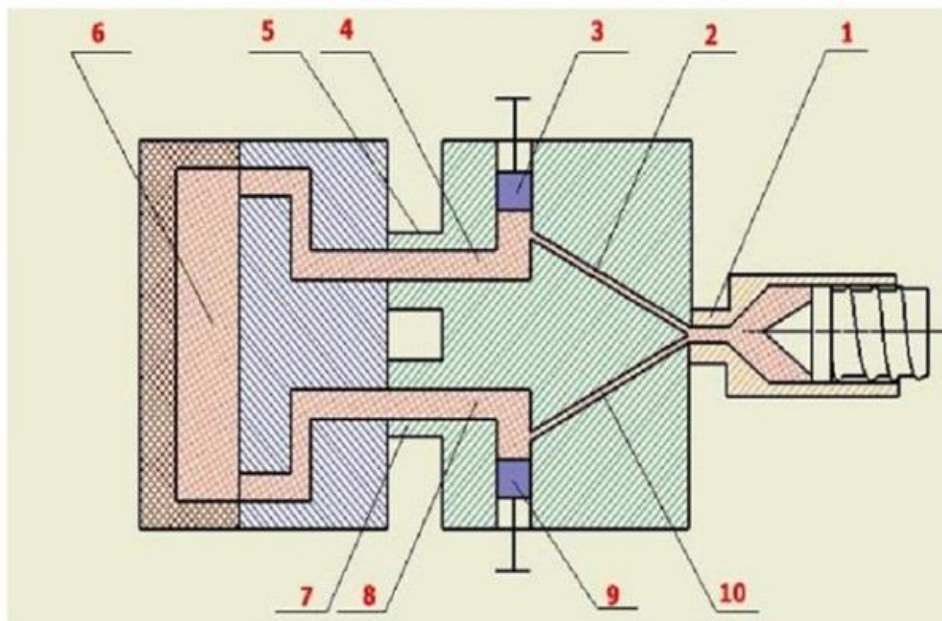


Figura 5 - Schema di funzionamento del sistema SCORIM, in cui si descrivono tre modalità di funzionamento dei pistoni [9].



1, injection unit; 2 and 10, runner; 3 and 9, piston; 4 and 8, hot runner; 5 and 7, nozzle of hot runner; 6, mold cavity

Figura 6 - Schema del sistema DPIM, versione modificata o semplificata dello SCORIM [4].

Mano et al. [9] hanno confrontato provini di HDPE e ottenuti per stampaggio ad iniezione convenzionale con altri ottenuti attraverso la tecnica SCORIM. I provini ottenuti con la seconda tecnica hanno manifestato delle proprietà meccaniche superiori e un'elevata orientazione delle catene polimeriche con sviluppo di una microstruttura shish-kebab. In particolare, si è osservato un aumento del 59% del modulo di flessione [9].

1.1.3.2 Coestrusione a moltiplicazione di strati

I film polimerici sono molto utilizzati soprattutto nell'ambito degli imballaggi e della protezione. Sono importanti le proprietà barriera ai gas, una buona flessibilità, la trasparenza, resistenza meccanica e stabilità termica [4]. Per ottenere delle proprietà superiori è possibile produrre dei film multistrato attraverso la tecnica di coestrusione a moltiplicazione di strati (LMCOE). Le fasi principali del processo LMCOE sono:

1. Due polimeri fusi vengono estrusi simultaneamente da due estrusori diversi e combinati in un fuso a due strati nel blocco di alimentazione.
2. Il fuso a due strati viene portato attraverso il primo elemento moltiplicatore, viene tagliato verticalmente, distribuito orizzontalmente e quindi ricombinato verticalmente in un fuso a quattro strati.
3. Il processo viene ripetuto per n volte in modo da ottenere un fuso avente $2^{(n+1)}$ strati
4. Per ridurre lo spessore del fuso viene fatto passare attraverso uno stampo a fessura.
5. Come ultimo step, il fuso viene stirato per andare ulteriormente ad orientare le catene polimeriche.

Il processo può essere schematizzato attraverso la seguente immagine (Figura 7):

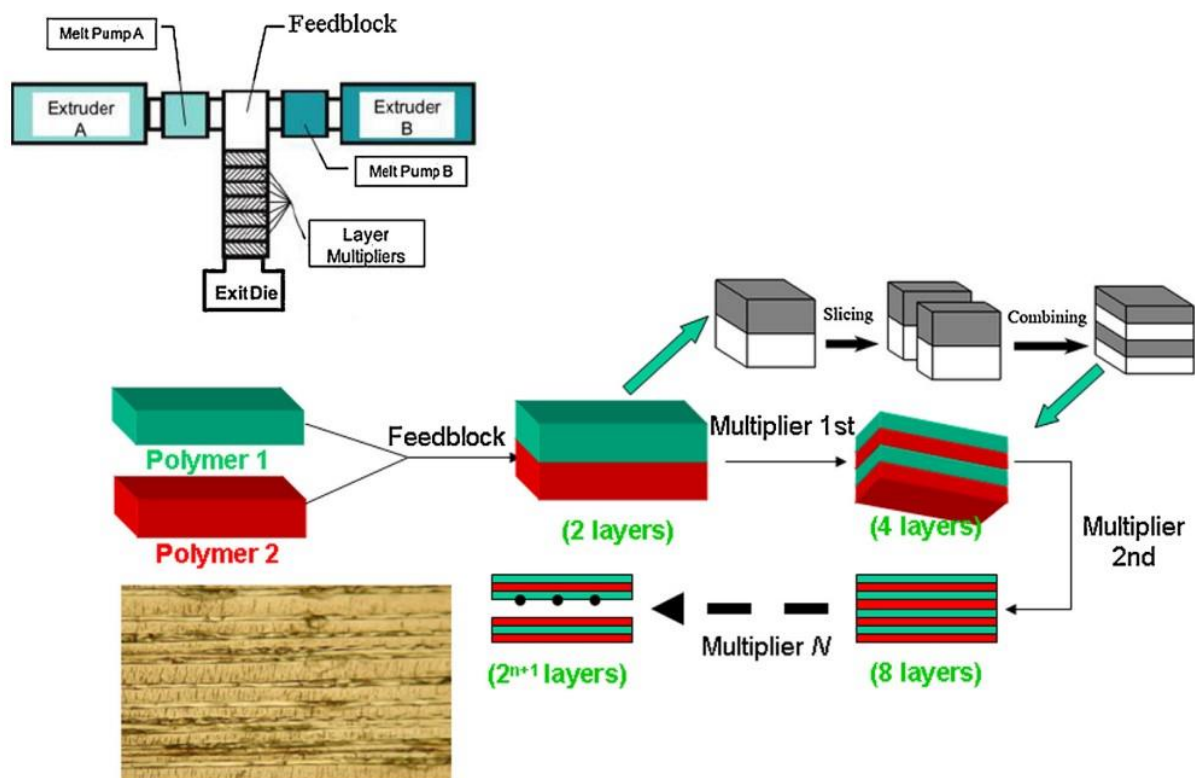


Figura 7 - Rappresentazione schematica del sistema di coestrusione a moltiplicazione di strati (LMCOE) [10].

tre ordini di grandezza, il modulo di Young è raddoppiato senza diminuire la duttilità e la trasparenza è rimasta compresa tra il 60% e lo 85% [10].

1.1.3.3 Microfibrillazione in situ

Una struttura che ha subito un processo di microfibrillazione presenta le seguenti caratteristiche: le fibrille un hanno un diametro ridotto e rapporto di forma particolarmente elevato, questa peculiarità permette di aumentare notevolmente le proprietà come il modulo, la rigidità, la resistenza alla temperatura e la stabilità termica. I materiali polimerici, in cui vengono inserite queste microstrutture, sono detti microfibrill-reinforced composite (MFC) [4]. Le microfibrille possono essere prodotte in situ durante il processo di lavorazione della matrice polimerica, essa è un blend di due o più polimeri.

Denchev & Dencheva [11] hanno descritto il processo che in genere è suddiviso in tre fasi principali:

1. *Melt-blending*: La fusione viene eseguita su due o più polimeri immiscibili con temperature di fusioni diverse intorno ai 30 °C o più. Nella miscela di polimeri che così formata la fase minore dovrebbe sempre provenire dal materiale col punto di fusione più alto e quella principale dalla componente diffusione col punto di fusione più basso.
2. *Fibrillation*: la miscela di polimeri viene portata a temperatura uguale o leggermente superiore alla temperatura di transizione vetrosa T_g , portando all'orientamento delle catene polimeriche.
3. *Isotropization*: viene indotta la liquefazione del componente con il punto di fusione più basso causando la perdita quasi completa dell'orientazione delle molecole della fase maggioritaria che porta alla creazione della matrice composita. Questa fase viene detta isotropizzazione ed è importante che durante La temperatura rimanga inferiore alla temperatura di fusione del componente alto fondente che ha subito microfibrillazione.

J. Wang et al. [12] hanno lavorato su un blend di polimetilmetacrilato PMMA a cui sono state aggiunte delle microsferiche di poliacrilato PAcr@rGO contenente grafene ossido. Dopo il processo di estrusione del materiale, viene sottoposto alla microfibrillazione in situ andando a produrre un composito. Si sono osservati dei miglioramenti per quanto riguarda l'allungamento rottura, aumentato fino a circa il 300%, e l'energia di frattura, aumentate fino a circa il 500%, rispetto al PMMA puro. Durante il processo di miscelazione del fuso, le microsferiche sono state deformate in microfibrille attraverso la microfibrillazione in situ e il GO è stato uniformemente disperso e orientato lungo la direzione di allungamento [12]. In Figura 8 sono elencati alcuni risultati dello studio citato, in termini di proprietà meccaniche mostrate dai sistemi finali.

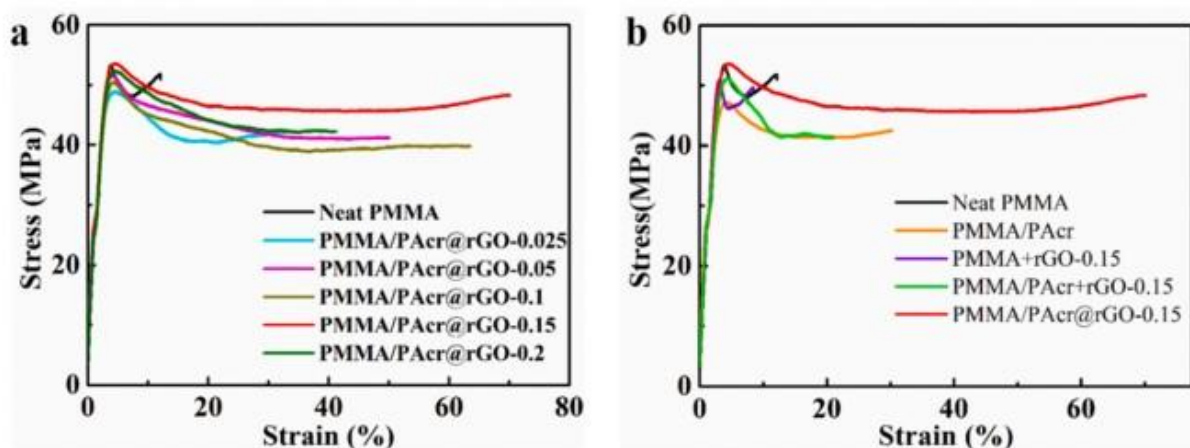


Figura 8 - Curve sforzo-deformazione dei compositi ottenuti: (a) confronto tra diverse percentuali di rGO, (b) tra miscelazione diretta e 'in situ microfibrillation' [12].

1.1.3.4 Compounding

Per i sistemi di materiale composti da più di un polimero, come miscele e compositi, viene eseguita la fase che viene definita miscelazione o compounding, prima di procedere con lo stampaggio. Questa fase è anche cruciale per realizzare un controllo strutturale e morfologico dei materiali polimerici finali [4]. L'introduzione di campi esterni consente di controllare con maggiore finezza la produzione di una struttura gerarchica. Questi campi esterni possono essere classificati in diversi modi, come campo di forze meccaniche (ultrahigh speed shear o solid-state shear), campo energetico (ultrasonic oscillation) e campo di flusso medio (supercritical CO₂).

La maggior parte dei processi di miscelazione e compounding sono stati attuati su due tipi di apparecchiature di lavorazione: estrusore bivate e il miscelatore batch. Tra i due metodi di miscelazione l'estrusore risulta essere il più importante; inoltre, il parametro di processo che si deve tenere in maggior considerazione è la velocità di rotazione della vite che serve a determinare gli effetti di miscelazione [4].

Per migliorare la miscibilità tra polimeri è necessario applicare degli sforzi di taglio sul blend, Questi sforzi possono essere più o meno importanti in base alla velocità di rotazione delle viti. La maggior parte degli estrusori commerciali non permette di raggiungere delle velocità di taglio troppo elevate, in particolare nella maggior parte dei casi non si superano i 300 rpm [4]. Sono stati fatti diversi studi che hanno utilizzato dai macchinari particolari in grado di raggiungere degli rpm più elevati. L'applicazione di elevati sforzi di taglio e volta ad aumentare le proprietà termomeccaniche dei blend e promuovere la formazione di strutture gerarchiche.

Raj et al. [13] hanno condotto delle prove di estrusione ad alti shear su un blend polimerico composto da acido polilattico (PLA) e da poliammide 12 (PA12) senza l'impiego di compatibilizzanti. I parametri di processo considerati sono la velocità di rotazione della vite che è stata fatta variare da 200 a 1100 rpm e la portata che è stata variata tra i 2 e 5 Kg/h. Le miscele hanno mostrato dei miglioramenti nella duttilità, senza ostacolare la resistenza a trazione. Il massimo valore di duttilità si è osservato alla velocità di 800 rpm con un aumento del 225% rispetto al blend lavorato a rpm più bassi. Per valori di rpm superiori si osserva invece una drastica riduzione della duttilità.

Durante il processo di compounding la maggior parte dei macchinari e delle tecnologie prevedono che il polimero sia allo stato fuso. Tuttavia, per imprimere una sollecitazione di taglio molto elevata sono state proposte delle tecniche innovative che includono l'utilizzo del polimero allo stato solido. Un esempio di questa tecnologia è stato usato da Schexnaydre & Mitchell [14], il processo è detto cryogenic mechanical attrition (CMA) ed è stato utilizzato per studiare la miscibilità di un blend polimerico costituito da polistirene (PS) e polietilene tereftalato (PET).

1.2 Compositi all polymers

In questa sezione sarà approfondito il concetto di compositi autorinforzanti (SRC) o compositi monopolimerici. Un composito all polymers è costituito da una matrice polimerica che viene rinforzata da fibre o tapes orientate o particelle dello stesso polimero. I vantaggi di tali sistemi includono la capacità di ottenere eccellenti interfacce tra i componenti, la loro pura funzionalità chimica e il loro valore superiore come prodotti riciclabili dovuto alla loro relativa omogeneità rispetto a compositi composti da diverse classi di materiali. Questa omogeneità è particolarmente importante nelle applicazioni biomedicali o dei biomateriali poiché qualsiasi additivo, composto o sostanze chimiche diverse potrebbe influire sulla biocompatibilità e sulla biodegradabilità [15].

L'impiego di compositi autorinforzanti potrebbe essere un modo per ridurre l'utilizzo di compositi che contengono all'interno, oltre alla matrice polimerica, rinforzanti eterogenei come fibre di vetro oppure fibre di carbonio [16]. Questa classe di compositi, infatti, presenta il problema della difficile riciclabilità e delle difficoltà legate allo smaltimento dei prodotti di scarto. I compositi polimerici autorinforzanti presentano numerosi vantaggi, tra cui la termoformabilità, l'alta resistenza e rigidità, un'eccellente resistenza agli urti e una bassa densità.

Il concetto di composito autorinforzante può essere associato a diverse classi di polimeri, in particolare alle poliolefine, ai poliesteri e ai polimeri naturali. Per la prima classe di materiali molti studi si sono incentrati sull'applicazione di polietilene (PE) e polipropilene (PP) per andare a produrre dei compositi all polymers; mentre per la seconda classe su polimeri biodegradabili come l'acido polilattico (PLA) oppure su polimeri molto usati in ambito industriale come il polietilentereftalato (PET) e il polimetilmetacrilato (PMMA). Esempi di polimeri naturali da qui si possono realizzare dei compositi autorinforzanti su sono prodotti da proteine, cellulose, amido. Gao et al. [15] hanno redatto un articolo che descrive in modo completo le tre classi di materiali che sono state citate precedentemente. In questo lavoro di tesi ci si vuole soffermare maggiormente su compositi a base di poliolefine, in particolare sul polietilene che viene rinforzato tramite lo sviluppo di una struttura shish-kebab.

1.2.1 Compositi a base di Polietilene

Compositi a base di filamenti e polveri di polietilene ad alta densità (HDPE) con diversi punti di fusione sono stati descritti e studiati per la prima volta nel 1975 da Capiati & Porter [17], è anche il primo articolo che dà una definizione di composito autorinforzante. Il loro lavoro si basava sul fatto che le catene allineate stese, forniscono cristalli termodinamicamente più stabili e quindi temperature di fusione più alte rispetto a fusi cristallizzati convenzionalmente. Hanno osservato la crescita di regioni di transcristalline all'interfaccia della matrice, oltre a una fusione parziale tra fibre e matrice.

Il polietilene è un materiale ingegneristico attraente a causa del suo alto modulo elastico teorico (circa 250 GPa). Inoltre, il materiale termoplastico ingegneristico più comune. Infatti, ha rappresentato il 34% del mercato complessivo della plastica a partire dal 2017 [16]. Esistono diverse tipologie di polietilene che vanno dal polietilene a bassa densità (LDPE), al polietilene ad alta densità (HDPE), fino al polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). Quest'ultimo e i suoi compositi sono fra i materiali ampiamente utilizzati nelle applicazioni ingegneristiche e biomediche. Il PE in base al tipo di lavorazione a cui viene sottoposto può generare diversi tipi di morfologie e grazie alla sua versatilità può essere lavorato attraverso svariate tecnologie come il 3D printing, lo stampaggio a iniezione, la filatura, l'estrusione e la filmatura. Di seguito sono riportati diversi lavori che hanno prodotto compositi autorinforzanti a base di PE e UHMWPE, usando diverse tecnologie.

1.2.1.1 3D Printing

La tecnologia di stampa 3D viene utilizzata per la produzione di compositi all polymers a base di polietilene. In particolare, vengono miscelati insieme polietilene ad alta densità (HDPE) e polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). Quest'ultimo presenta eccezionali proprietà meccaniche ed è particolarmente qualificato per l'uso come rinforzante di PE. Tuttavia, un trattamento convenzionale di fusione solo con questo materiale è difficile a causa della viscosità estremamente elevata. La presenza di polietilene a catena lunga è essenziale per ottenere una transizione coil-stretch indotta dallo sforzo di taglio. Inoltre, l'elevata massa molare prolunga il tempo di rilassamento in modo che le catene di UHMWPE rimangano in uno stato a catena estesa sulla scala temporale tipica della lavorazione. Questi polimeri a catena estesa fungono da nuclei per la cristallizzazione di polietilene a basso peso molecolare e quindi causano la formazione delle caratteristiche strutture shish-kebab [18]. L'aggiunta di polietilene ad altissimo peso molecolare favorisce la formazione di strutture gerarchiche, tipo shish-kebab. Bisogna però tenere in considerazione in che forma viene inserito UHMWPE all'interno della matrice di HDPE; in particolare, sotto forma di fibre può trovare un'applicazione utile nella stampa 3D.

La stampa 3D basata sull'estrusione come la fused filament fabrication (FFF) è la tecnologia più famosa per quanto riguarda le tecniche di additive manufacturing per termoplastici. In questo processo, filamenti polimerici vengono inseriti nell'ugello riscaldato che consente l'estrusione di trefoli polimerici per costruire oggetti 3D strato per strato. Questo tipo di tecnologia è particolarmente interessante per quanto riguarda l'allineamento dei materiali durante l'estrusione [19].

Schirmeister et al. [18] hanno condotto uno studio volto a produrre un composito costituito da HDPE e UHMWPE (10% in peso, aggiunta sotto forma di fibre) attraverso la tecnologia FFF. I materiali utilizzati sono una matrice di HDPE un reactor blend bimodale, costituito da una cera di HDPE miscelato con UHMWPE, come indicato dalla Figura 9:

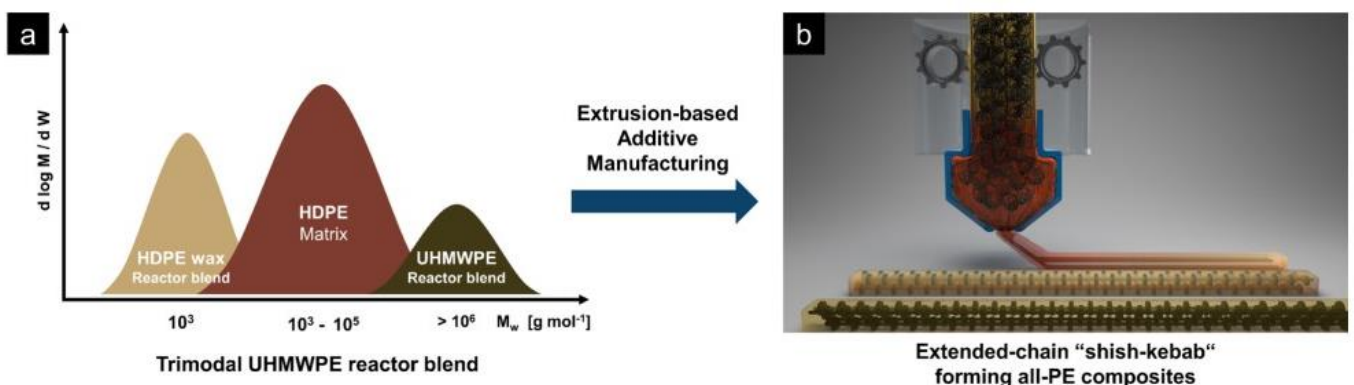


Figura 9 - (a) Distribuzione peso molecolare della miscela di HDPE e UHMWPE (b) illustrazione formazione di strutture shish-kebab durante il processo di 3D printing [18].

L'impiego della stampa 3D consente la regolazione digitale dell'orientamento delle nanostrutture 1D, permettendo di ridurre la anisotropia tipica di un provino stampato ad iniezione. Inoltre, si sono osservati degli aumenti per quanto riguarda le proprietà meccaniche, in particolare un aumento della rigidità del 100% resistenza alla trazione del 200% e della resistenza all'impatto del 230% rispetto all' HDPE convenzionale (Figura 10).

material	process	T_{nozzle} [°C]	printing speed [mm s ⁻¹]	printing direction [deg]	Young's modulus [GPa] ^a	tensile strength [MPa] ^a	ϵ_{max} [%] ^a	impact strength [kJ m ⁻²] ^b
all-PE composite	FFF	210	25	0	1.30 ± 0.06	54.0 ± 1.1	6.0 ± 0.4	7.2 ± 0.9
				90	1.17 ± 0.04	37.5 ± 0.2	6.1 ± 0.5	6.8 ± 0.5
			100	0	1.33 ± 0.16	70.0 ± 1.6	6.4 ± 0.5	11.2 ± 0.8
				90	1.18 ± 0.06	40.2 ± 0.9	4.9 ± 0.5	7.5 ± 0.9
			150	0	2.00 ± 0.18	82 ± 10	5.4 ± 0.9	18.5 ± 0.9
				90	1.15 ± 0.06	43.7 ± 0.2	6.3 ± 6.3	9.0 ± 1.0
			0/90 alternating ±45 alternating	1.82 ± 0.17	63 ± 6	4.2 ± 0.6	14.2 ± 1.1	
				1.7 ± 0.2	66 ± 4	9.8 ± 1.0	16.9 ± 1.4	
			240	0	1.40 ± 0.12	56 ± 2	7.2 ± 0.2	14.7 ± 0.5
				150	1.0 ± 0.2	46 ± 2	8.4 ± 0.8	8.8 ± 1.8
260	0	2.37 ± 0.09	97 ± 5	8.4 ± 1.2	18.1 ± 0.5			
	IM	1.03 ± 0.020	27.1 ± 0.2	100 ± 10	8.5 ± 0.8			
HDPE	IM	1.010 ± 0.013	26.8 ± 0.1	360 ± 30	5.6 ± 0.4			

^aAccording to DIN EN ISO 527-2/SA. ^bAccording to DIN EN ISO 179-1/1eA.

Figura 10 - Proprietà meccaniche dei compositi all-polymers ottenuti per FFF confrontati con provini di HDPE prodotti per stampaggio a iniezione (IM) e stampaggio a compressione (CM) [18].

1.2.1.2 Stampaggio ad iniezione

Lo sviluppo di tecnologie basate sullo stampaggio ad iniezione per produrre dei compositi totalmente polimerici a base di polietilene è di grande interesse per la comunità scientifica. In particolare, molti studi si sono incentrati sul rafforzamento del polietilene (PE) attraverso l'impiego del polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). Il problema principale, legato a questo approccio di lavorazione, è l'impossibilità di aggiungere percentuali superiori al 3% di UHMWPE utilizzando delle tecnologie convenzionali di stampaggio ad iniezione [4]. Come descritto precedentemente (capitolo 1.1.3.1), sono necessarie tecnologie che includono l'applicazione di campi esterni e favoriscono la formazione della struttura gerarchica shish-kebab. Le tecniche più utilizzate sono SCORIM e DPIM. Inoltre, la suddivisione del processo in diverse fasi ha permesso di ottenere un maggiore controllo sulla formazione in situ della microstruttura e l'orientazione delle catene polimeriche; permettendo di avere maggiore controllo sul processo di lavorazione e introducendo delle analisi in-line per vedere lo sviluppo della microstruttura [20].

Un altro fattore che da una parte ha permesso di aumentare le percentuali di polietilene ad altissimo peso molecolare e dall'altra ha facilitato il processo di lavorazione del materiale fuso è la possibilità di utilizzare delle miscele di polimeri che sono dette reactor blend (RB). Queste miscele contengono all'interno del polietilene ad altissimo peso molecolare, insieme ad HDPE a più basso peso molecolare. In base al catalizzatore utilizzato, è possibile ottenere una distribuzione dei pesi molecolari che può avere un andamento bimodale, trimodale oppure multimodale [20]. Miscelando queste reactor blend con ulteriore polietilene, si è osservata la cristallizzazione in situ di strutture gerarchiche con morfologia shish-kebab.

In letteratura si possono trovare diverse reactor blend (RB) utilizzate per la produzione di oggetti stampati ad iniezione; un esempio di RB utilizzata è RB40 una miscela con distribuzione bimodale contenente il 40% di polietilene ad altissimo peso molecolare disperso in cera di HDPE [20], [21].

Zhong, Schwabe, et al. [21] hanno prodotto dei campioni stampati all'iniezione andando a miscelare HDPE commerciale con RB40. Sono stati ottenuti dei compositi totalmente polimerici contenenti al massimo il 24% di polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). RB40 è stato aggiunto sottoforma di polvere alla matrice di HDPE in diverse percentuali. I provini ottenuti sono stati testati attraverso prove meccaniche, per ottenere il modulo di Young, lo sforzo a rottura e la resistenza all'impatto. Inoltre, sono state condotte delle analisi DSC per valutare come varia il picco di cristallinità rispetto alla matrice pura e analisi SEM per avere delle immagini della microstruttura. Per quanto riguarda le proprietà meccaniche. Confrontandole con la matrice di HPE, si è osservato un modulo di Young fino a 4,2 GPa, una resistenza all'attrazione di 160 Mpa e una resistenza all'impatto di 20 KJ/m² (Figura 11).

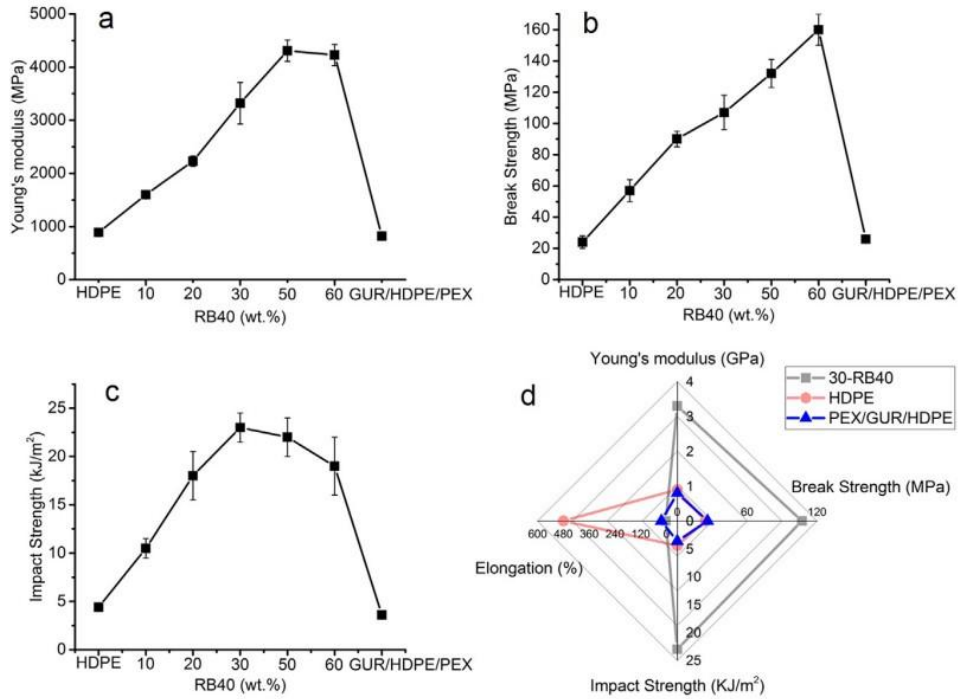


Figura 11 - (a) Modulo di Young e (b) sforzo a rottura, (c) resistenza all'impatto in funzione della percentuale di RB40 (d) diagramma di confronto delle proprietà meccaniche tra la miscela 30-RB40, la matrice di HDPE e PEX/GUR/HDPE [20].

Inoltre, si è osservato un cambiamento delle proprietà ottiche dei provini; in particolare, 30-RB40 è meno opaco della matrice di HDPE da sola. Attraverso indagini SEM è poi stato dimostrato che la miscela 30-RB40 è l'unica ad esibire in modo netto una struttura gerarchica di tipo shish-kebab (Figura 12).

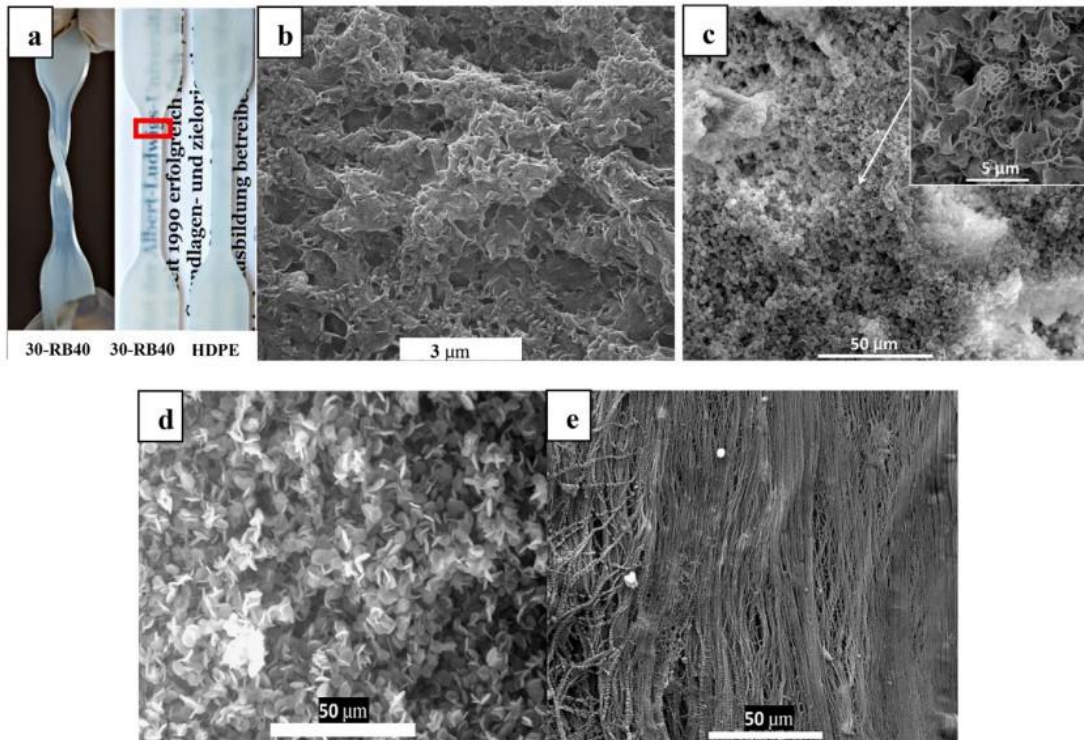


Figura 12 - (a) immagine provino 30-RB40 e HDPE puro; immagini SEM (b) RB40 puro, (c) PEX/GUR/HDPE, (d) HDPE puro e (e) 30-RB40 unico ad esibire una morfologia a shish-kebab [20].

Zhong, Thomann, et al. [20] hanno condotto uno studio su un blend polimerico costituito dal 30% di RB40 e da una matrice di HDPE commerciale. In particolare, lo studio si è incentrato su come varia la microstruttura shish-kebab al variare della temperatura di lavorazione. Le temperature prese in esame, sono state 250 °C, 220 °C, 200 °C, 180°C e 165 °C. Tramite l'analisi termica DSC (Figura 13) si è osservata una cristallizzazione indotta dalla presenza del UHMWPE, andando a formare delle strutture con morfologia shish-kebab. Al variare della temperatura di lavorazione variano anche le dimensioni delle microstrutture con un aumento del diametro medio che passa da dimensioni nanometrica a micrometrica all'aumentare della temperatura. A temperature superiori ai 200 °C non si osserva la formazione di strutture shish-kebab.

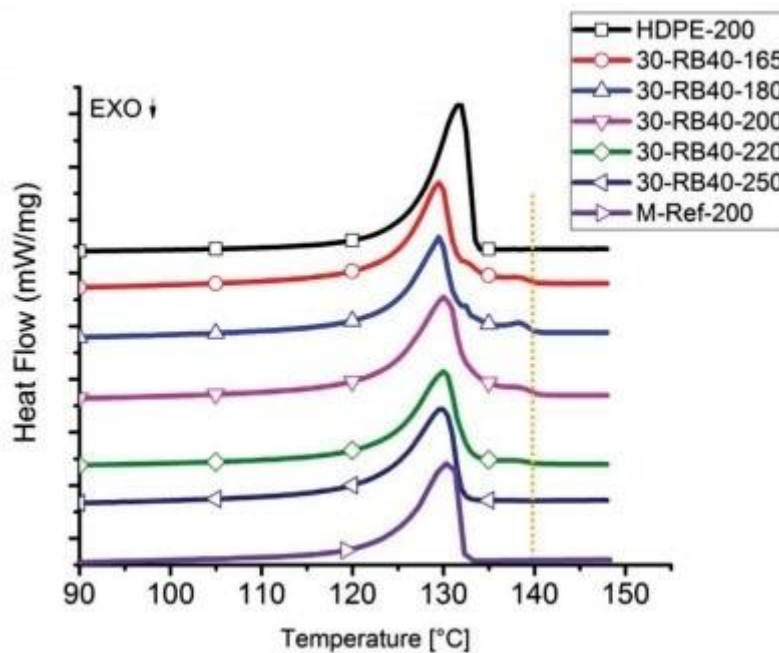


Figura 13 - Diagramma DSC per campioni 30-RB40 lavorati a 165°C, 180°C, 200°C, 220°C, 250°C confrontati con HDPE puro e HDPE/UHMWPE/HDPE wax processati a 200°C [21].

Fino adesso si è parlato di strategie che utilizzano il polietilene ad altissimo peso molecolare miscelato con HDPE per ottenere dei compositi totalmente polimerici aventi morfologie a shish-kebab. Esistono però altri approcci che consistono nello sfruttare al meglio le nuove tecnologie di stampaggio iniezione come la tecnica DPIM. Nel lavoro di Liang et al. [22] è stata studiata come varia la microstruttura di un blend polimerico costituito da polietilene a catena lineare a bassa densità (LLDPE) che viene miscelato con HDPE. Sono stati miscelati in rapporto LLDPE/HDPE = 90/10 (w/w) e sono stati usati diversi tipi di HDPE, uno denominato LMW-PE con peso molecolare minore e un altro HMW-PE a più alto peso molecolare. Inoltre, i blend sono stati lavorati attraverso la tecnica DPIM e confrontati con lo stampaggio ad iniezione convenzionale. Attraverso la valutazione delle proprietà meccaniche, della cristallinità tramite analisi DSC e la valutazione delle morfologie tramite analisi a raggi X e microscopio a scansione elettronico (SEM) sono state definite le seguenti osservazioni: il peso molecolare svolge un ruolo diverso nell'influenzare le proprietà meccaniche nel caso dell'iniezione convenzionale e del DPIM. Per i campioni prodotti tramite iniezione convenzionale il peso molecolare di HDPE non influenza particolarmente le proprietà, mentre sono notevolmente migliorate quando viene utilizzata tecnica DPIM. La morfologia a shish-kebab è stata osservata per tutte le miscele ottenute ma sono state osservate lamelle più spesse per il blend LLDPE/LMW-PE e lamelle più sottili per il blend LLDPE/HMW-PE.

1.2.1.3 Filatura

In generale, il processo di filatura viene utilizzato a livello industriale per la produzione di fibre di polietilene ad altissimo peso molecolare che viene utilizzato in ambiti come l'aerospazio e militare [23]. La tecnologia consiste nell'estrudere il materiale polimerico allo stato fuso o in soluzione attraverso un orifizio e successivamente le fibre formate devono essere stirate per imprimere l'orientamento. Modulando la tecnica e i parametri di processo, è possibile utilizzarla per la produzione di compositi totalmente polimerici a base di polietilene. Poiché UHMWPE non può essere lavorato attraverso il processo di estrusione convenzionale a causa della sua viscosità molto elevata è necessario miscelarlo con HDPE che aumenta la lavorabilità e allo stesso tempo la compatibilità con UHMWPE può portare alla formazione di strutture gerarchiche con morfologia shish-kebab [23], [24].

Yang et al. [23] hanno voluto studiare come si evolve la microstruttura delle fibre costituite da un blend UHMWPE miscelato con HDPE al variare del contenuto del primo. Le fibre sono state prodotte attraverso il processo di gel spinning e la percentuale di UHMWPE è stata fatta variare tra 2,9 e 80 % mol. L'uniformità delle fibre è stata confermata dalle analisi reologiche svolte (Figura 14).

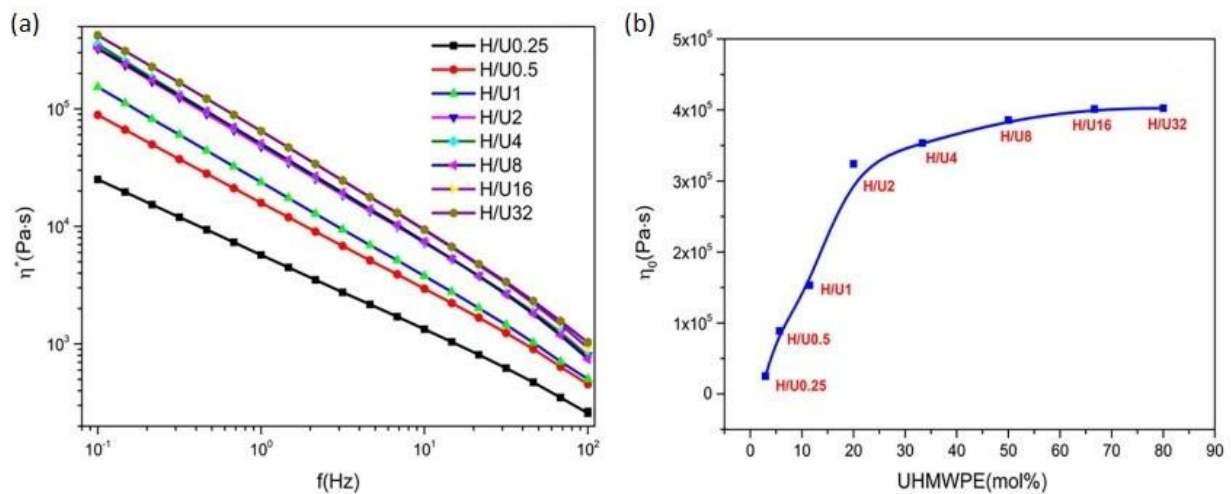


Figura 14 - diagramma viscosità complessa vs frequenza, (b) viscosità zero shear a diverse percentuali di UHMWPE [23].

Attraverso le analisi di caratterizzazione, come i test sulle proprietà meccaniche, il microscopio a scansione elettronica e la diffrazione a raggi X, si è scoperto che la struttura a shish-kebab si osserva a partire dal 2,9 % mol di UHMWPE. All' aumentare della concentrazione si osserva che la microstruttura inizia ad intrecciarsi (20% mol) ed intorno al 33% mol inizia a formarsi un reticolo. Per concentrazioni superiori al 50% mol la struttura ha raggiunta la saturazione e il reticolo diventa perfetto. Inoltre, si è vista una ricristallizzazione di alcune parti kebab in shish indotta da stress. La Figura 15 descrive in modo schematico l'evoluzione della microstruttura:

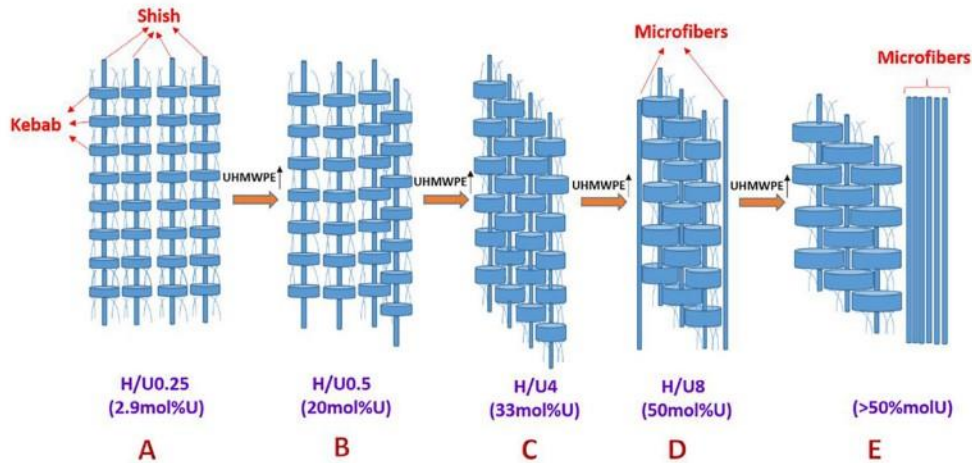


Figura 15 - Schema dell'evoluzione della microstruttura delle fibre al variare del contenuto di UHMWPE [23].

Kakiage & Takei [24] hanno studiato fibre di polietilene ad alta resistenza ed alta tenacità, costituite da una miscela di HDPE/UHMWPE con percentuali del secondo comprese tra 0% wt e 30% wt. Le fibre sono state prodotte attraverso la tecnologia del melt-spinning e successivamente sono state stirate in due modi diversi, un primo gruppo di fibre a 100°C (stato solido) e un secondo a 130°C (stato semifuso). Attraverso l'analisi di diffrazione a raggi X si è osservato un migliore orientamento delle strutture cristalline per le fibre che sono state stirate a temperature più elevate. Le immagini ottenute attraverso il microscopio a scansione elettronica (SEM) hanno confermato la formazione di una struttura composita con lamelle di polimero impilate tra loro e che si sviluppano perpendicolarmente alla direzione di stiro per le fibre lavorate a 130°C. Inoltre, le proprietà meccaniche sono aumentate rispetto ad HDPE puro e confrontando le fibre contenenti il 30% di UHMWPE con UHMWPE puro è stato misurato un aumento della tenacità (297 MJ/m³ per il blend e 27 MJ/m³ per il puro [24]) a parità di resistenza a trazione (1,06 GPa [24]).

1.2.1.4 Estrusione

Come descritto nel capitolo precedente (vedi 1.1.3.4), la tecnologia di estrusione o di compounding viene utilizzata per la produzione di materiali che presentano una morfologia con struttura gerarchica di tipo shish-kebab. Se si vogliono realizzare i compositi interamente polimerici costituiti da blend di HDPE miscelato con UHMWPE è necessaria l'applicazione di campi esterni che servono ad orientare meglio le catene polimeriche e promuovere la cristallizzazione delle strutture gerarchiche [4]. UHMWPE è difficile da lavorare attraverso il processo di estrusione convenzionale a causa della sua elevata viscosità [23]. A causa del suo peso molecolare estremamente elevato UHMWPE genera enormi quantitativi di entanglements che sono difficili da districare attraverso una tecnica di miscelazione convenzionale [25].

Un possibile approccio per ottenere delle strutture cristalline shish-kebab è quello di introdurre un campo di flusso elongazionale attraverso lo stretching uniaassiale, lo stretching biassiale o l'estrusione modificata [25]. Queste tecnologie lavorano imprimendo il flusso elongazionale al fuso polimerico dopo l'uscita dalla testa di estrusione.

Zhang et al. [25] hanno studiato un blend (95/5) di polietilene ad alta densità HDPE miscelato con UHMWPE producendo dei campioni attraverso la tecnologia multistage stretching extrusion (MSE) che imprime un flusso elongazionale uniaassiale sul materiale in uscita dalla testa di estrusione. È stato osservato un aumento delle proprietà meccaniche rispetto alla matrice pura di HDPE come la resistenza alla trazione e il modulo di Young; rispettivamente è stato osservato 237,8 MPa per la resistenza a trazione e 1312,8 MPa per il modulo di Young. Eseguendo delle misure di conducibilità termica è stato osservato un aumento di questa proprietà,

confrontando i campioni che hanno subito stiramento quelli che non l'hanno subito. Rispetto ai campioni non stirati pH/U(5)mse, la conducibilità termica è aumentata da 0,79 W/(m.K) a 2,21W/(m.K) con rapporto di stiro di 5, tre volte superiore a 0,69 W/(m.K) del campione non stirato HDPEmse. Nella fase iniziale di stiro col rapporto pari a tre, la conducibilità termica in piano aumenta su tutti i campioni drasticamente, il che è dovuto principalmente al miglioramento della regione cristallina e del corrispondente orientamento.

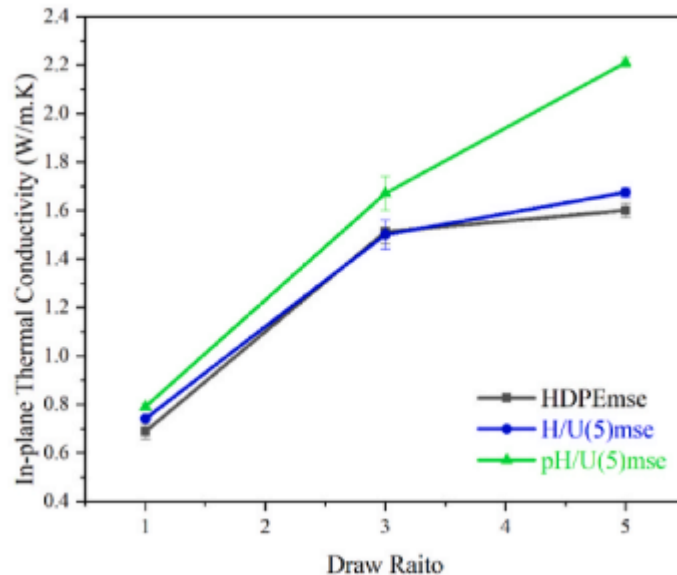


Figura 16 - Conducibilità termica dei campioni MSE con differente rapporto di stiro [25].

1.2.1.5 Filmatura

Il processo di filmatura è stato utilizzato da Takazawa et al. [26] per studiare l'effetto sulla miscelazione di piccole percentuali di HDPE (5%, 10% e 25%) aggiunte a una matrice di UHMWPE. I due componenti sono stati sintetizzati sotto forma di polveri tramite reactor blending ottenendo una distribuzione dei pesi molecolare bimodale. Durante la fase di melt-drawing sono state utilizzate delle tecniche di caratterizzazione come WAXD (wide-angle X-ray diffraction) e SAXS (small-angle X-ray scattering) per valutare l'evoluzione della microstruttura in-situ. Attraverso le analisi di caratterizzazione è stato visto che l'aggiunta di piccole percentuali di HDPE facilita la capacità di districarsi degli entanglements presenti nell'UHMWPE, favorendo l'orientamento delle catene polimeriche.

Uno studio condotto da Q. Li et al. [27] ha sfruttato la tecnologia two-roll mill per studiare la compatibilità tra HDPE a cui è stato aggiunto UHMWPE (percentuali da 0,02% a 5%) per migliorarne le proprietà meccaniche e barriera. Il processo two-roll mill è tradizionalmente usato per la lavorazione della gomma, ma la sua capacità di imprimere un forte campo di taglio può essere sfruttata per aumentare l'orientamento delle catene polimeriche e promuovere la formazione di morfologie particolari come quelle shish-kebab. In questo lavoro [27] è stata utilizzata una procedura a due step: il primo consiste nel plasticizzare i materiali di partenza a temperatura di 145 °C e facendo passare il materiale attraverso i rulli per 6-8 minuti orientando le catene polimeriche; il secondo consiste nella fase di raffreddamento (temperatura di 130°C) dove la distanza tra i rulli viene aumentata e le catene sono orientate e fredda. Per quanto riguarda la valutazione delle proprietà barriera è stato riscontrato una diminuzione della permeabilità dell'ossigeno per i campioni che esibiscono una microstruttura shish-kebab collegata (Figura 17-18), questa microstruttura si verifica oltre una certa percentuale di UHMWPE aggiunta al blend.

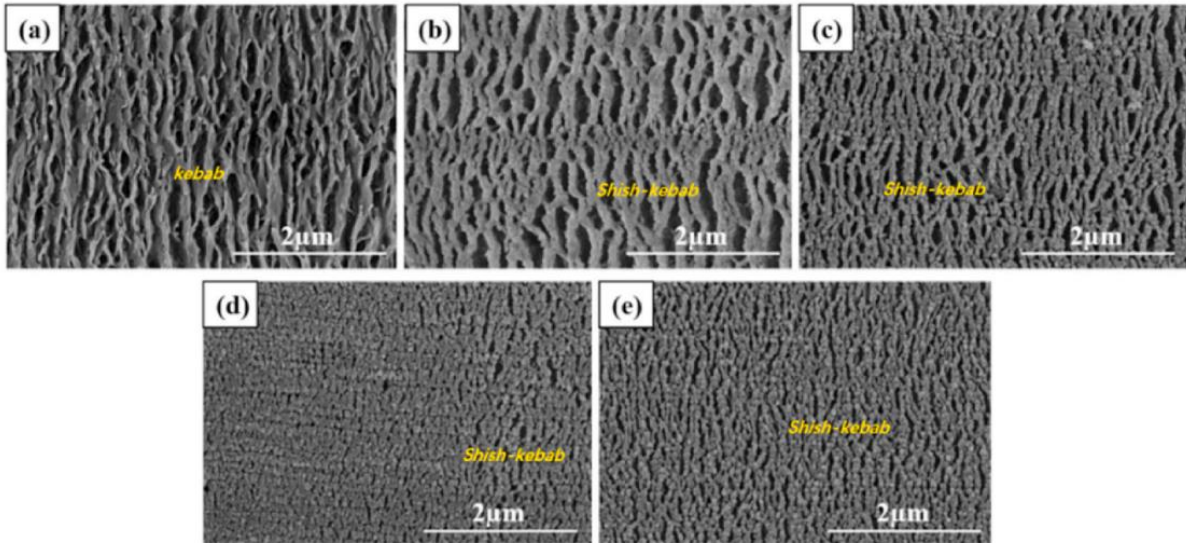


Figura 17 - Immagine SEM di HDPE/UHMWPE sottoposto al processo two-roll mill a due step con (a) 0 wt%, (b) 0,02 wt%, (c) 0,08 wt%, (d) 0,1 wt%, (e) 0,5 wt% [27].

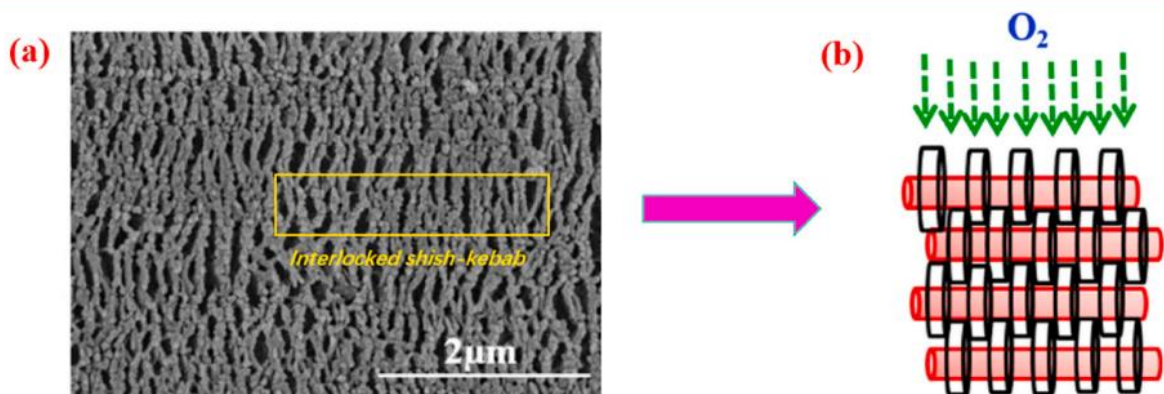


Figura 18 - (a) Immagine SEM di HDPE/UHMWPE con 0,08 wt%; (b) schema meccanismo barriera all'ossigeno [27].

2 Materiali e Metodi

In questo capitolo saranno analizzati e descritti i materiali utilizzati e gli strumenti impiegati per il loro processing e per la loro caratterizzazione.

2.1 Materiali utilizzati

Il lavoro di tesi ha previsto l'utilizzo del polietilene PE come materiale principale per lo studio e caratterizzazione di compositi all-polymers che esibiscono una struttura gerarchica di tipo shish-kebab. In particolare, il PE è stato utilizzato sottoforma di tre materiali differenti; i primi due HDPE (high density polyethylene) che costituiscono la matrice e il terzo UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene) che costituisce il rinforzante della matrice. Di seguito l'elenco dei materiali utilizzati:

- HDPE: *Lupolen* 5021X
- HDPE: *Eraclene* MP 90 U
- UHMWPE: UTEC6540

I diversi blend polimerici prodotti differiscono sia per la percentuale dei due HDPE della matrice sia per la percentuale di UHMWPE inserita durante la fase di compounding. Nella Tabella 1 sono riportati i nomi di tutti i campioni che sono stati sottoposti alle analisi di caratterizzazione. Per indicare il *Lupolen* si usa la lettera "L", per l'*Eraclene* la lettera "E" e per il UTEC6540 si usa "UH". Inoltre, poiché durante la fase di compounding alcuni campioni sono stati sottoposti a flusso elongazionale è presente la dicitura "EL" per indicare quei campioni; viene aggiunto il valore di rpm per le fibre ottenute a quella determinata velocità di stiro durante il processing.

NOME CAMPIONI	% LUPOLEN (L)	% ERACLENE (E)	% UTEC6540 (UH)	FLUSSO ELONGAZIONALE
L	100	0	0	NO
L_EL	100	0	0	SI
L_EL_100rpm	100	0	0	SI
L_EL_250rpm	100	0	0	SI
L_EL_400rpm	100	0	0	SI
70L	70	30	0	NO
70L_EL	70	30	0	SI
70L_EL_100rpm	70	30	0	SI
70L_EL_250rpm	70	30	0	SI
70L_EL_400rpm	70	30	0	SI
50L	50	50	0	NO
50L_EL	50	50	0	SI
50L_EL_100rpm	50	50	0	SI
50L_EL_250rpm	50	50	0	SI
50L_EL_400rpm	50	50	0	SI
30L	30	70	0	NO
30L_EL	30	70	0	SI
30L_EL_100rpm	30	70	0	SI
30L_EL_250rpm	30	70	0	SI
30L_EL_400rpm	30	70	0	SI
E	0	100	0	NO
E_EL	0	100	0	SI

L_05	100	0	0,5	NO
L_EL_05UH	100	0	0,5	SI
L_EL_05UH_100rpm	100	0	0,5	SI
L_EL_05UH_250rpm	100	0	0,5	SI
L_EL_05UH_400rpm	100	0	0,5	SI
70L_05UH	70	30	0,5	NO
70L_EL_05UH	70	30	0,5	SI
70L_EL_05UH_100rpm	70	30	0,5	SI
70L_EL_05UH_250rpm	70	30	0,5	SI
70L_EL_05UH_400rpm	70	30	0,5	SI
50L_05UH	50	50	0,5	NO
50L_EL_05UH	50	50	0,5	SI
50L_EL_05UH_100rpm	50	50	0,5	SI
50L_EL_05UH_250rpm	50	50	0,5	SI
50L_EL_05UH_400rpm	50	50	0,5	SI
30L_05UH	30	70	0,5	NO
30L_EL_05UH	30	70	0,5	SI
30L_EL_05UH_100rpm	30	70	0,5	SI
30L_EL_05UH_250rpm	30	70	0,5	SI
30L_EL_05UH_400rpm	30	70	0,5	SI
E_05UH	0	100	0,5	NO
E_EL_05UH	0	100	0,5	SI
E_EL_05UH_100rpm	0	100	0,5	SI
E_EL_05UH_250rpm	0	100	0,5	SI
E_EL_05UH_400rpm	0	100	0,5	SI
L_1UH	100	0	1	NO
L_EL_1UH	100	0	1	SI
L_EL_1UH_100rpm	100	0	1	SI
L_EL_1UH_250rpm	100	0	1	SI
L_EL_1UH_400rpm	100	0	1	SI
70L_1UH	70	30	1	NO
70L_EL_1UH	70	30	1	SI
70L_EL_1UH_100rpm	70	30	1	SI
70L_EL_1UH_250rpm	70	30	1	SI
70L_EL_1UH_400rpm	70	30	1	SI
50L_1UH	50	50	1	NO
50L_EL_1UH	50	50	1	SI
50L_EL_1UH_100rpm	50	50	1	SI
50L_EL_1UH_250rpm	50	50	1	SI
50L_EL_1UH_400rpm	50	50	1	SI
30L_1UH	30	70	1	NO
30L_EL_1UH	30	70	1	SI
30L_EL_1UH_100rpm	30	70	1	SI
30L_EL_1UH_250rpm	30	70	1	SI
30L_EL_1UH_400rpm	30	70	1	SI
E_1UH	0	100	1	NO
E_EL_1UH	0	100	1	SI

E_EL_1UH_100rpm	0	100	1	SI
E_EL_1UH_250rpm	0	100	1	SI
E_EL_1UH_400rpm	0	100	1	SI
L_3	100	0	3	NO
L_EL_3UH	100	0	3	SI
L_EL_3UH_100rpm	100	0	3	SI
L_EL_3UH_250rpm	100	0	3	SI
L_EL_3UH_400rpm	100	0	3	SI
70L_3UH	70	30	3	NO
70L_EL_3UH	70	30	3	SI
70L_EL_3UH_100rpm	70	30	3	SI
70L_EL_3UH_250rpm	70	30	3	SI
70L_EL_3UH_400rpm	70	30	3	SI
50L_3UH	50	50	3	NO
50L_EL_3UH	50	50	3	SI
50L_EL_3UH_100rpm	50	50	3	SI
50L_EL_3UH_250rpm	50	50	3	SI
50L_EL_3UH_400rpm	50	50	3	SI
30L_3UH	30	70	3	NO
30L_EL_3UH	30	70	3	SI
30L_EL_3UH_100rpm	30	70	3	SI
30L_EL_3UH_250rpm	30	70	3	SI
30L_EL_3UH_400rpm	30	70	3	SI
E_3UH	0	100	3	NO
E_EL_3UH	0	100	3	SI
E_EL_3UH_100rpm	0	100	3	SI
E_EL_3UH_250rpm	0	100	3	SI
E_EL_3UH_400rpm	0	100	3	SI

Tabella 1 - Nomenclatura miscela.

2.1.1 HDPE

Sono stati utilizzati due HDPE come matrice del composito all-polymers; il primo è denominato *Lupolen 5021X* fornito da LyondellBasell e il secondo è denominato *Eraclene MP 90 U* fornito da Versalis S.p.A. Entrambi i polimeri sono stati utilizzati sottoforma di pellets. La differenza principale tra i due HDPE è il diverso MFI (Melt Flow Index) in condizioni standard (190°C / 2,16 Kg) che per il *Lupolen 5021X* è pari a 0,25 g/10min e per l'*Eraclene MP 90 U* è pari a 7,5 g/10min.

Vengono riportate le schede tecniche del *Lupolen 5021X* in Figura 19 e dell'*Eraclene MP 90 U* in Figura 20.

Typical Properties	Nominal Value	Units	Test Method
Physical			
Melt Flow Rate			
(190 °C/2.16 kg)	0.25	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/5.0 kg)	1.0	g/10 min	ISO 1133-1
(190 °C/21.6 kg)	22	g/10 min	ISO 1133-1
Density	0.950	g/cm ³	ISO 1183-1
Bulk Density	>0.500	g/cm ³	ISO 60
Mechanical			
Tensile Modulus	1000	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Stress at Yield	25	MPa	ISO 527-1, -2
Tensile Strain at Yield	9	%	ISO 527-1, -2
FNCT, (6.0 MPa, 2% Arkopal N100, 50 °C)	20	hr	ISO 16770
Impact			
Charpy Impact Strength - Notched, (-30 °C, Type 1, Edgewise, Notch A)	6	kJ/m ²	ISO 179
Tensile Impact Strength	100	kJ/m ²	ISO 8256
Note: notched, -30°C			
Hardness			
Ball Indentation Hardness, (H 132/30)	45	MPa	ISO 2039-1
Thermal			
Vicat Softening Temperature			
(A/50)	128	°C	ISO 306
(B50)	78	°C	ISO 306
Peak Melting Point	131	°C	ISO 11357-3
Processing Parameters			
Melt Temperature	170 - 200	°C	

Figura 19 - Scheda tecnica Lupolen 5021X.

Proprietà Principali

Proprietà della resina	Valore	Unità	Metodo di test
Melt Flow Rate (190 °C/2,16 kg)	7,5	g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/5 kg)	20	g/10min	ISO 1133
Melt Flow Rate (190 °C/21,6 kg)	-	g/10min	ISO 1133
Densità	0,960	g/cm ³	ISO 1183
Punto di fusione	135	°C	Metodo interno
Temperatura di infragilimento	< -60	°C	ASTM D 746
Temperatura di rammollimento Vicat (1 kg)	128	°C	ISO 306/A
Proprietà Meccaniche *			
Sforzo a snervamento	30	MPa	ISO 527
Sforzo a rottura	17	MPa	ISO 527
Deformazione a snervamento	-	%	ISO 527
Allungamento a rottura	400	%	ISO 527
Modulo a flessione	1450	MPa	ISO 178
Durezza Shore D	69	-	ISO 868 A
Resistenza all'urto (Falling Weight)	-	J	ISO 6603-2
Resistenza IZOD con intaglio	100	J/m	ASTM D 256
Resistenza ai tensioattivi (ESCR) **	-	h	ASTM D 1693 (B)

(*) Valori riferiti a provini stampati a compressione. Le proprietà sono tipiche e possono variare in funzione delle condizioni di stampaggio.

Figura 20 - Scheda tecnica Eraclene MP 90 U.

2.1.2 UHMWPE

Il polietilene ad altissimo peso molecolare è stato utilizzato come rinforzante del composito all-polymers. In particolare, è stato utilizzato un UHMWPE UTEC6540 fornito da Braskem. Il materiale si presenta sottoforma di polvere con una dimensione media delle particelle D_{p50} pari a 225 μm .

Viene riportata la scheda tecnica del UTEC6540 in Figura 21.

Physical Properties

Caratteristica	Método	Unidades	Valores
Intrinsic Viscosity	ASTM D 4020	dL/g	28
Average Molecular Weight	Internal	g/mol	8.0×10^6
Density	ASTM D 792	g/cm^3	0.925
Bulk Density	ASTM D 1895	g/cm^3	0.45
Average Particle Size D_{p50}	LaserLightScattering	μm	225
Melt Temperature	ASTM D3418	$^{\circ}\text{C}$	133

Mechanical Properties

Caratteristica	Método	Unidades	Valores
Tensile Strength at Yield	ASTM D 638 ISO 527	MPa	≥ 17
Tensile Strength at Break	ASTM D 638 ISO 527	MPa	> 30
Ultimate Elongation	ASTM D 638 ISO 527	%	> 350
Double Notch Charpy Impact Strength	ISO 11542-2	KJ/m^2	> 100
Shore D Hardness (15 sec)	ASTM D 2240 ISO 868	-	> 58

* Determined with double-notched specimens (14° v-notch on both sides) in accordance with ISO 11542-2.

Electrical Properties

Caratteristica	Método	Unidades	Valores
Volume Resistivity	ASTM D 257	ohm.cm	$> 10^{14}$
Surface Resistivity	ASTM D 257	ohm	$> 10^{12}$

Figura 21 - Scheda tecnica UHMWPE UTEC6540.

2.2 Strumentazioni e Metodi

In questa sezione saranno descritte le strumentazioni impiegate sia per la produzione dei campioni sia per la loro caratterizzazione e le condizioni sperimentali adottate durante il processing e le caratterizzazioni.

La prima parte del lavoro sperimentale ha riguardato il processing tramite melt compounding utilizzando i tre materiali descritti nella sezione precedente (capitolo 2.1). Sono state prodotte cinque formulazioni del blend polimerico con la percentuale di UHMWPE variabile (vedi Tabella 1). Una parte degli estrusi è stata sottoposta a flusso elongazionale producendo delle fibre come campioni e un'altra non è stata sottoposta allo stiro producendo dei pellets. Successivamente alla realizzazione degli estrusi, sono stati prodotti (attraverso stampaggio a compressione) provini da sottoporre ad analisi reologiche, termiche e morfologiche.

2.2.1 Melt-compounding

2.2.1.1 Estrusore bivate co-rotante

Per la preparazione dei blend polimerici è stato utilizzato l'estrusore bivate modello Process 11 di Thermo Fisher Scientific™. Si tratta di un estrusore con due viti co-rotanti di 11 mm diametro posizionate all'interno di un cilindro riscaldato di lunghezza pari a 40 L/D con 8 zone riscaldate di cui 7 fisse e 1 removibile che corrisponde alla testa di estrusione. La massima temperatura impostabile è di 350 °C mentre la massima velocità di rotazione delle viti è di 1000 rpm. Attraverso il pannello di controllo touchscreen è possibile regolare la temperatura e la velocità di rotazione della vite. Il macchinario lavora a bocca affamata e il dosatore è di tipo volumetrico. Il diametro dell'ugello usato nella testa di estrusione è pari a 2,5 mm.

Il sistema è stato utilizzato con due setup differenti: il primo costituito da dosatore, estrusore, vasca contenente un liquido di raffreddamento (acqua) e taglierina per la produzione dei pellets mentre il secondo costituito da dosatore, estrusore e macchinario per imprimere il flusso elongazionale al fuso e produrre le fibre (RheoSpin). In Figura 22 si può vedere un'immagine del sistema complessivo usato per la produzione delle fibre e dei pellets.

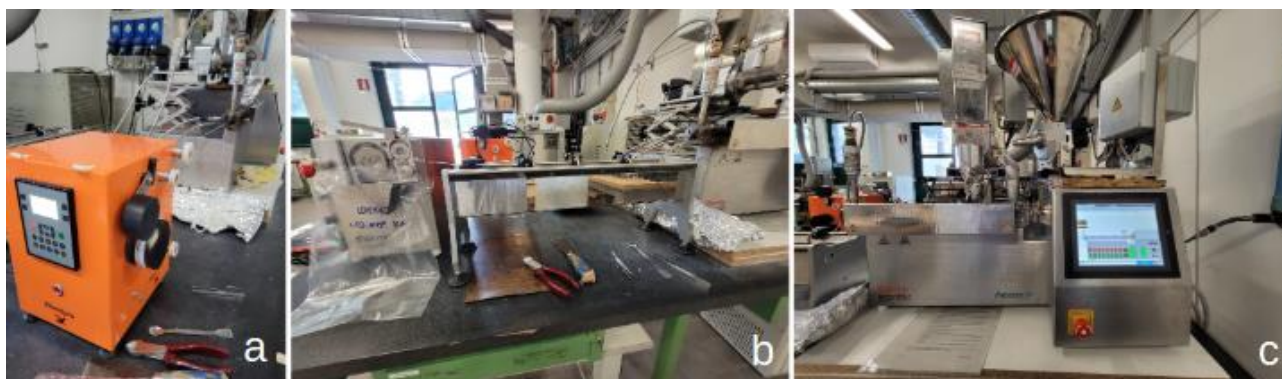


Figura 22 - (a) setup estrusione campioni con flusso elongazionale (fibre), (b) setup estrusione campioni senza flusso elongazionale (pellets), (c) estrusore bivate modello Process 11.

Sono stati utilizzati due dosatori diversi per introdurre i materiali che costituiscono la matrice e per introdurre il materiale usato come rinforzante. Entrambi i dosatori sono stati forniti da Brabender Technologies. Il dosatore usato per introdurre i pellets di *Lupolen 5021X* ed *Eraclene MP 90 U* è di tipo volumetrico e il materiale viene immesso nell'estrusore in corrispondenza della prima zona riscaldata. Il dosatore usato per introdurre le polveri di *UTEC6540* è di tipo volumetrico e il materiale viene immesso nell'estrusore in corrispondenza della terza zona riscaldata. Di seguito è riportata un'immagine dei due dosatori (Figura 23).



Figura 23 - a sinistra il dosatore delle polveri usato per introdurre UTEC6540, a destra il dosatore usato per introdurre i materiali della matrice (Lupolen 5021X e Eraclene MP 90 U).

I parametri di processo usati per estrudere tutti i campioni sia sottoforma di fibre sia sottoforma di pellets sono riportati in Tabella 2.

TEMPERATURA di tutte e 7 le zone	VELOCITÀ VITE	PORTATA
175 °C	150 rpm	270 g/h

Tabella 2 - Parametri di processo per il compounding.

Per quanto riguarda la portata, durante l'estrusione dei blend contenenti percentuali di rinforzante (quando sono stati utilizzati due dosatori in contemporanea) la portata doveva essere mantenuta più o meno costante a 270 g/h; si è effettuata una proporzione tra la portata del dosatore dei pellets e il dosatore delle polveri per mantenere costante la percentuale di rinforzante durante tutta l'estrusione.

Per la produzione dei campioni sottoforma di pellets (no flusso elongazionale), l'ultimo elemento del sistema sperimentale è la taglierina (Figura 22 b), all'interno della quale viene fatto passare il filo raffreddato che viene tirato da due rulli raggiungendo la lama rotante che permette la produzione dei pellets. In base alla portata impostata, è possibile regolare la velocità di rotazione della lama per controllare la dimensione dei pellets.

Durante il processing sono stati registrati diversi dati dall'estrusore bivate come il torque, la temperatura delle 8 zone dell'estrusore, extruder die melt e extruder pressure actual. Di seguito è riportato in Tabella 3 il torque medio delle 20 formulazioni che per l'estrusore bivate viene riportato in percentuale rispetto al torque massimo registrabile dallo strumento.

Formulazione	torque medio (%)	dev. standard (%)
L	41,1	3,0
70L	40,6	3,4
50L	40,5	3,1
30L	39,6	3,4
E	34	4,6
L_05UH	41,6	2,4

70L_05UH	42,9	3,6
50L_05UH	38,9	3,3
30L_05UH	35,8	2,9
E_05UH	36,1	2,2
L_1UH	38,2	4,9
70L_1UH	37,5	2,5
50L_1UH	34,6	2,1
30L_1UH	35,9	2,7
E_1UH	32,9	2,2
L_3UH	39,6	3,4
70L_3UH	36,3	4,3
50L_3UH	34,3	2,8
30L_3UH	33,3	2,7
E_3UH	32,1	3,7

Tabella 3 - Torque medio (%) e deviazione standard (%) delle formulazioni estruse.

2.2.1.2 RheoSpin

Per la produzione dei campioni sottoforma di fibre è necessario usare il secondo setup descritto nella sezione 2.2.1.1. Il materiale fuso in uscita dalla testa di estrusione non viene fatto passare nel sistema di raffreddamento ma ancora allo stato fuso viene collegato manualmente al macchinario RheoSpin che serve ad applicare il flusso elongazionale al materiale e produrre le fibre. Il processo viene fatto a caldo per permettere alle catene polimeriche di orientarsi a causa dello stiro impresso dal macchinario. Il macchinario, riportato in Figura 24, presenta una ruota di trazione (4) di diametro pari a 75 mm e una ruota di pressione di diametro pari a 60 mm. L'intervallo di misura della cella di carico varia da 0 a 100 cN mentre la sensibilità è uguale a 0,1 cN. Il fuso polimerico è guidato dalla puleggia (1) alle due carrucole successive fino alla ruota di trazione, attorno alla quale è avvolto e fissato tramite nastro adesivo. Una volta prodotto il materiale sufficiente si prelevano le fibre prodotte.

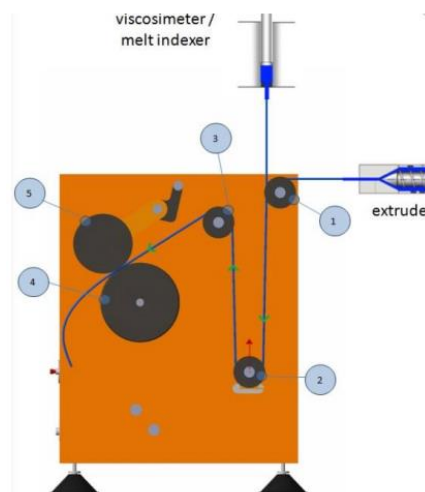


Figura 24 – RheoSpin [28].

Tramite il macchinario RheoSpin si possono effettuare prove in accelerazione fino a rottura (modalità GO-AUTO) oppure a velocità costante (modalità GO-MANUAL). È possibile valutare le proprietà reologiche in flusso elongazionale non isoterma come la resistenza allo stiro (Melt Strength, MS) che corrisponde alla forza esercitata sulla fibra durante la rottura.

Durante il lavoro di tesi sono state effettuate prove sia in modalità GO-AUTO sia in modalità GO-MANUAL. In particolare, per le prove in GO-MANUAL sono state effettuate prove di stiro sulle fibre a 100, 250 e 400 rpm.

Durante il processo di stiro sono stati registrati diversi dati dal RheoSpin come la velocità di rotazione della ruota di trazione e la forza applicata alla fibra dalla cella di carico. Di seguito è riportata in Tabella 4 la forza media applicata alle fibre per le 20 formulazioni.

Formulazione	Forza (cN)	dev. Standard (cN)
L_EI	19,1	1,6
70L_EI	15,4	3,6
50L_EI	11,0	1,9
30L_EI	6,5	1,2
E_EI	1,3	0,5
L_EI_05UH	17	2,7
70L_EI_05UH	14,1	3,5
50L_EI_05UH	10,0	2,0
30L_EI_05UH	7,6	1,8
E_EI_05UH	1,8	0,3
L_EI_1UH	19,7	2,2
70L_EI_1UH	16,4	2,7
50L_EI_1UH	11,0	2,1
30L_EI_1UH	6,4	1,3
E_EI_1UH	2,0	0,6
L_EI_3UH	21,1	2,7
70L_EI_3UH	16,1	2,6
50L_EI_3UH	9,8	1,5
30L_EI_3UH	8,4	1,5
E_EI_3UH	2,2	0,7

Tabella 4 - Forza media (cN) e deviazione standard (cN) delle formulazioni sottoposte a stiro.

2.2.1.3 Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione

La pressa a piani caldi per stampaggio a compressione è stata usata per la produzione dei provini usati per le prove di caratterizzazione reologica e per le prove meccaniche; sono stati usati i pellets prodotti durante l'estrusione di materiali non sottoposti a stiro.

La pressa utilizzata è di tipo Collin P 200T, si tratta di una pressa a piani paralleli riscaldati. Lo strumento è costituito da due piatti uno mobile e l'altro fisso, all'interno dei quali si inseriscono due lastre metalliche, che vengono ricoperte da fogli di alluminio. Tra le due lastre metalliche viene inserito lo stampo che in questo caso è un rettangolo di dimensioni 10 cm x 10 cm e spessore di 1 mm (Volume totale di materiale pari a 10 cm³). Di seguito sono riportate l'immagine della pressa (Figura 25) e dello stampo (Figura 26). Il quantitativo di materiale inserito nello stampo per ogni prova è circa pari a 9,8 g.



Figura 25 - Pressa a compressione Collin P 200T.



Figura 26 - Stampo 10 cm x 10 cm e spessore 1 mm [29].

Il processo di stampaggio a compressione può essere riassunto tramite i seguenti step:

- Impostare temperatura dei piani
- Aspettare il raggiungimento della temperatura, inserire tra i due piani le lastre metalliche rivestite con al centro lo stampo riempito di materiale
- Avvicinare le piastre ed effettuare una fase di preriscaldamento (2-3 minuti)
- Effettuare il degasaggio allontanando e avvicinando i piani (10-15 volte)
- Impostare la pressione desiderata e aspettare il tempo di compattazione (2 minuti)
- Procedere con il raffreddamento ed estrazione dello stampo

I parametri di processo utilizzati sono elencati nella Tabella 5.

Temperatura di riscaldamento	Temperatura di estrazione	Pressione	Tempo di Plasticizzazione	Tempo di mantenimento	Numero degasaggi
175 °C	75-80 °C	100 bar	3 minuti	2 minuti	10-15

Tabella 5 - Parametri di processo stampaggio a compressione.

2.2.1.4 Fustellatrice

Per la realizzazione dei provini per le prove reologiche e per i provini ad osso di cane per le prove meccaniche è stata utilizzata una fustellatrice (Figura 27). I provini per la caratterizzazione reologica sono cilindri di diametro pari a 25 mm e i provini ad osso di cane hanno dimensione standard.

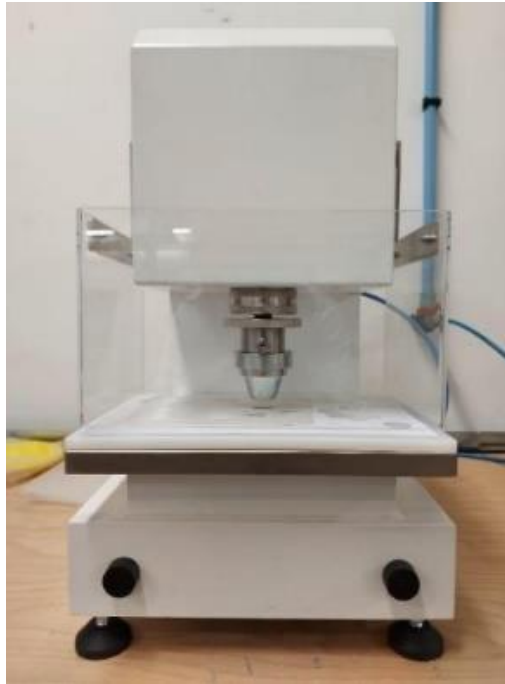


Figura 27 – Fustellatrice [29].

2.2.2 Strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei materiali

In questa sezione verranno descritte le tecniche e gli strumenti usati per la caratterizzazione reologica, termica, morfologica e per le prove meccaniche sui materiali prodotti nella fase precedente.

2.2.2.1 Caratterizzazione reologica: Reometro a piatti piani paralleli

I provini ottenuti dalla fustellatrice sono sottoposti alle prove reologiche utilizzando un reometro a piatti piani paralleli ARES di TA Instruments (Figura 28). Il sistema è costituito dai due piatti, quello superiore è statico mentre quello inferiore è mobile, in genere sono in alluminio. Il piatto inferiore viene messo in rotazione da un motore e serve ad imprimere la deformazione al materiale; inoltre è possibile modificare il gap tra i due piatti. Il sistema è chiuso all'interno di una camera fatta di materiale refrattario e consente il mantenimento della temperatura costante e permette di controllare l'atmosfera interna; è possibile svolgere prove in aria o in atmosfera inerte come N_2 . Oltre al sistema di riscaldamento costituito da delle resistenze, sono presenti dei sensori che monitorano la temperatura, torque e il gap.

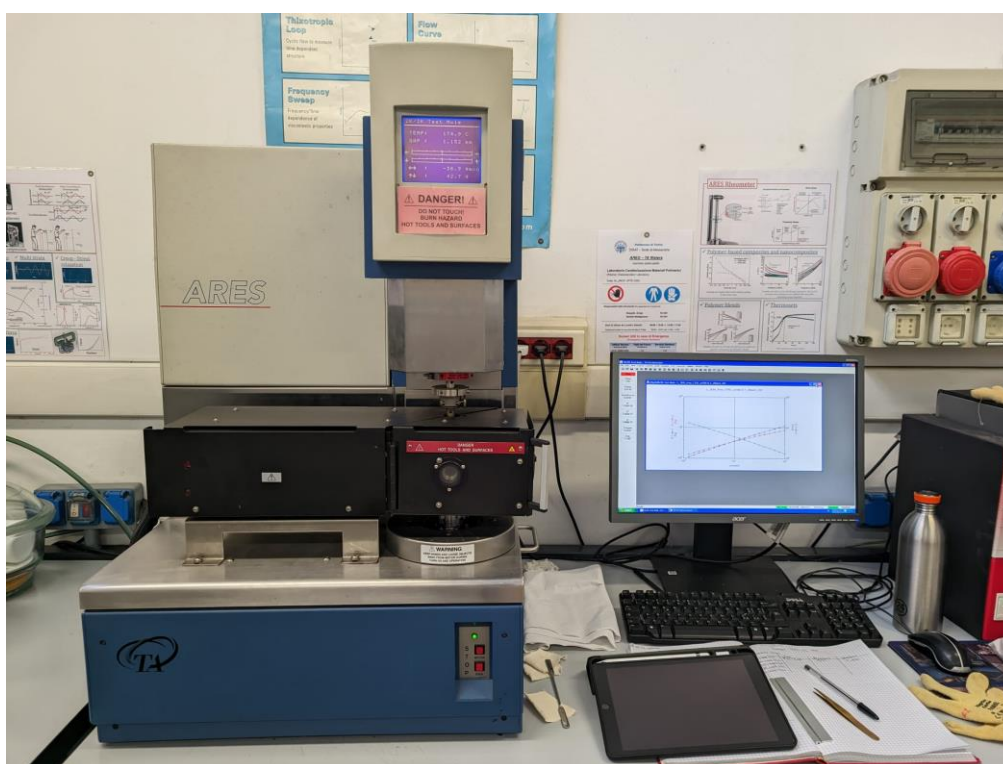


Figura 28 - Reometro ARES.

I campioni usati sono cilindrici di diametro pari a 25 mm e spessore 1 mm. Per iniziare la prova si imposta la temperatura e si attende il suo raggiungimento, si procede con la calibrazione dello "zero gap" tra i due piatti, si inserisce il provino tra i due piatti e si riduce il gap fino a quando il provino e i due piatti non sono a contatto. Per verificare il contatto si controlla che il valore della forza misurata tra i due piatti sia diversa da zero. Inoltre, bisogna tenere conto del tempo in cui si effettua la procedura così da mantenerlo costante per tutte le prove sui diversi provini. Le prove reologiche effettuate sono di due diversi tipi, la DSST (Dynamic Strain Sweep Test) e la DFST (Dynamic Frequency Sweep Test). La prova di strain viene effettuata mantenendo la temperatura e la frequenza costante, serve per determinare la variazione dei moduli G' (Storage Modulus) e G'' (Loss Modulus) e della viscosità in funzione della deformazione. Questa prova viene effettuata per prima poiché serve a determinare il campo viscoelastico lineare del materiale. La prova di frequency sweep viene effettuata nel range in cui il campo viscoelastico è lineare e i parametri costanti sono la deformazione e la temperatura.

Consente di ottenere le curve che mettono in relazione G' , G'' e la viscosità complessa con la frequenza o la velocità di deformazione. I dati sono elaborati dal software TA Orchestrator.

La prova di strain sweep è stata effettuata su tutti i provini contenenti 100% di Lupolen 5021X (L), cioè i campioni con il campo viscoelastico lineare più ridotto. Il valore di deformazione selezionato per le successive prove in frequency sweep è pari al 20%.

I parametri delle prove di strain sweep e frequency sweep sono elencati rispettivamente nella Tabella 6 e nella Tabella 7.

Temperatura	Frequenza	Range di deformazione	Gap	Punti per decade	Atmosfera
175 °C	10 rad/s	0,1 - 300 %	1 mm	5	N ₂

Tabella 6 - Parametri prova Dynamic Strain Sweep Test.

Temperatura	Range di Frequenza	Deformazione	Gap	Punti per decade	Atmosfera
175 °C	100 – 0,1 rad/s	20 %	1 mm	10	N ₂

Tabella 7 - Parametri prova Dynamic Frequency Sweep Test.

2.2.2.2 Caratterizzazione meccanica: Dinamometro

Le prove meccaniche sono stato condotte con il dinamometro Instron 5966 caratterizzato da una traversa superiore mobile e un sistema di afferraggi la cui chiusura è controllata da un sistema a pressione. Il tratto utile della tramoggia è pari a 30 mm, pari alla distanza tra i morsetti. Lo strumento è collegato al software Bluehill Universal che permette di impostare i parametri della prova di trazione. Vengono restituiti a fine prova parametri come il modulo elastico, le proprietà a rottura e le proprietà di snervamento. Si procede impostando il metodo di prova, bilanciando la forza e spostando a zero la distanza dei morsetti. La cella di carico scelta è pari a 2 kN e i morsetti da 250 N. La Figura 29 riporta un'immagine dello strumento.

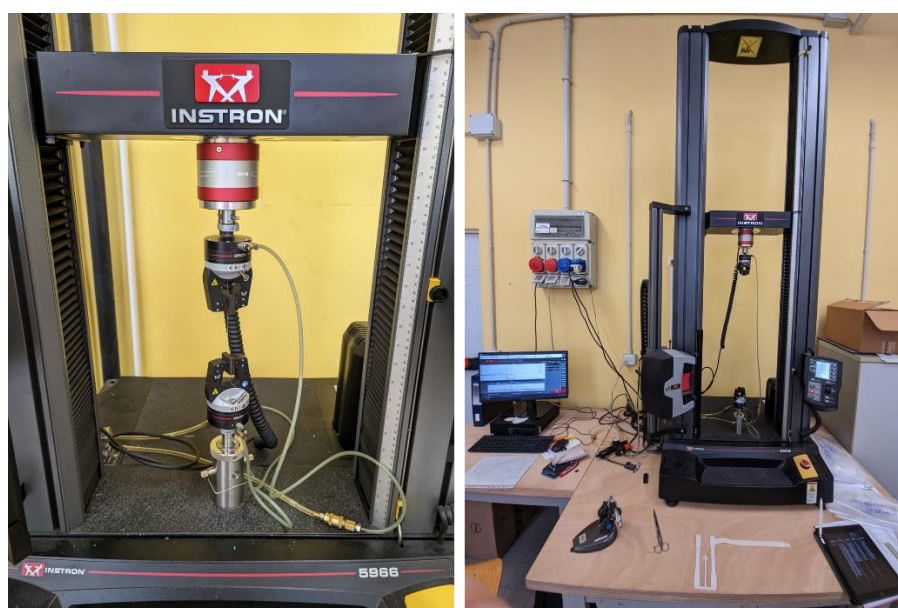


Figura 29 - Dinamometro Instron 5966.

Per eseguire la prova di trazione sui campioni sottoforma di fibre, si sceglie come metodo quello di una prova su un provino cilindrico, la distanza tra i morsetti è pari a 30 mm e la velocità di spostamento costante e pari a 50 mm/min. Per ogni campione la prova viene ripetuta 15-20 volte poiché la composizione delle singole fibre può essere disomogenea. Prima di iniziare la prova si deve misurare il diametro della fibra e digitarlo sul software. Alla fine della prova è possibile visualizzare la curva sforzo-deformazione e i parametri medi come il Modulo di Young, la deformazione % a rottura, lo sforzo a rottura, la deformazione % allo snervamento e lo sforzo a snervamento.

Per eseguire la prova di trazione sui provini ad osso di cane è stata utilizzata una cella di carico pari a 2 kN e i morsetti da 2 kN. Il provino ad osso di cane presenta le seguenti dimensioni, lunghezza del tratto utile pari a 50 mm, larghezza pari a 4 mm e spessore pari a 1 mm. Per ogni prova di trazione si assume costante il tratto utile mentre si misurano larghezza e spessore. Si eseguono due rampe di velocità: la prima pari a 1 mm/min fino al valore di deformazione a trazione pari a 0,05% e successivamente si aumenta la velocità fino a 100 mm/min; la prova si conclude con la rottura del provino ed è considerata valida se la rottura si verifica all'interno del tratto utile. Per ogni formulazione sono state eseguite 4 prove di trazione su provini ad osso di cane. Tramite il software Bluehill Universal è possibile visualizzare la curva sforzo-deformazione e i parametri medi descritti per la prova a trazione sulle fibre.

2.2.2.3 Caratterizzazione termica: DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Per eseguire le analisi di caratterizzazione termica è stato utilizzato un calorimetro DCS (Differential Scanning Calorimetry). La calorimetria differenziale a scansione permette di misurare i flussi di calore associati alle transizioni termiche che si verificano in un materiale quando questo viene riscaldato o raffreddato (condizioni dinamiche) o mantenuto a temperatura costante (condizioni isoterme) in maniera controllata. È possibile rilevare temperature o intervalli di temperature in cui si verificano processi fisici come la fusione, la cristallizzazione o si raggiunge la temperatura di transizione vetrosa. Per misurare il flusso di calore dQ/dt è necessario un riferimento che permette di ottenere un segnale differenziale. In genere, si utilizzano due crogioli in alluminio, uno contenente il campione da analizzare e un altro vuoto che serve da riferimento. Inoltre, è importante specificare se la prova viene registrata con il flusso termico in uscita o in entrata dal campione, rispettivamente esotermico ed endotermico. L'esecuzione dell'analisi consiste in tre cicli successivi: il primo ciclo di riscaldamento per eliminare la storia termica del provino, un ciclo di raffreddamento per ottenere la temperatura di cristallizzazione e un altro ciclo di riscaldamento per identificare le temperature caratteristiche del materiale.

L'analisi DSC è stata condotta utilizzando lo strumento DSC Q20 prodotto da TA Instruments (Figura 30). I campioni sono stati preparati utilizzando sia i pellets sia le fibre stirate a 250 rpm; in particolare sono stati utilizzati due granuli per produrre i campioni non sottoposti a stiro e fibre per i campioni sottoposti a stiro. In entrambi i casi, la massa dei campioni è compresa tra 6 e 8 mg. Per avere maggiore precisione nelle misurazioni si cerca di mantenere il volume dei campioni costante. Tutti i cicli termici sono stati eseguiti in flusso di azoto e applicando una rampa termica lineare di riscaldamento, da 0 °C a 200 °C, con tasso di riscaldamento fisso pari a 10 °C/min. Il processo viene eseguito due volte alle stesse condizioni.

Tramite l'analisi DSC è possibile calcolare la percentuale di cristallinità (χ_c) dei materiali, attraverso la seguente equazione:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0} \cdot 100$$

dove ΔH_m (J/g) è l'entalpia di fusione ottenuta dalle curve della prova DSC (valutata come l'area sottesa al picco di fusione) e ΔH^0 (J/g) è l'entalpia del polimero cristallino al 100%. In questo caso, si è considerato il valore di entalpia di fusione dell'HDPE puro 100% cristallino pari a 292,6 J/g [29].



Figura 30 - DSC Q20 [28].

In Tabella 8 è riportato il nome e la massa dei campioni sottoposti alla DSC.

Campioni	Massa (mg)
70L_3UH	6,9
50L_3UH	7,1
30L_3UH	7,5
L_05UH	7,3
70L_05UH	6,9
30L_05UH	7,3
70L_EI_3UH_250rpm	6,9
50L_EI_3UH_250rpm	6,9
30L_EI_3UH_250rpm	7,2
L_EI_05UH_250rpm	7,1
70L_EI_05UH_250rpm	6,5
30L_EI_05UH_250rpm	7,0

Tabella 8 - campioni sottoposti all'analisi DSC.

2.2.2.4 Caratterizzazione morfologica: SEM (scanning electron microscope)

Per eseguire la caratterizzazione morfologica e composizionale degli estrusi e delle fibre stirate a 250 rpm si utilizza un microscopio a scansione elettronico (SEM); il microscopio utilizzato è l'EVO-15 prodotto da Zeiss (Figura 31). Il principio di funzionamento del sistema prevede l'uso di un fascio di elettroni (tensione del fascio pari a 20 kV) prodotto per effetto termoionico da un electron gun a partire da un filamento di tungsteno (W) oppure da un monocristallo di esaboruro di lantanio (LaB_6). Il fascio elettronico viene collimato e focalizzato sul campione posto nella camera porta-campioni, al fondo della colonna, attraverso una serie di lenti elettromagnetiche. Uno scanning coil permette la scansione punto per punto della superficie del campione. La superficie del campione subisce l'impatto degli elettroni del fascio primario, si possono distinguere diverse interazioni:

- Elettroni secondari, emessi dal materiale dopo un urto anelastico tra il fascio elettronico primario e gli elettroni nel materiale; le informazioni che si possono ottenere sono di tipo topografico.
- Elettroni retrodiffusi (backscattered), emessi dal materiale a seguito di un urto elastico tra gli elettroni del fascio primario e gli elettroni nel materiale; le informazioni che si possono ottenere sono di tipo composizionale.
- Raggi X, si generano a causa di un urto anelastico tra il fascio di elettroni e gli elettroni del campione; questo tipo di segnale genera un'informazione composizionale quantitativa tramite l'analisi Energy dispersive X-Ray (EDS)
- Elettroni Auger, sono emessi in competizione con i raggi X.



Figura 31 -SEM EVO-15 [30].

Per eseguire l'analisi sui campioni, sono state dapprima ricavate delle superfici di frattura fragili attraverso rottura degli stessi in azoto liquido. Successivamente, le superfici di frattura così ottenute sono state sottoposte ad un trattamento di etching chimico in Xilene bollente per 15 minuti. Questo processo serve per far risaltare le zone cristalline del campione, solubilizzando selettivamente le zone amorfe. Inoltre, i campioni sono stati sottoposti a metallizzazione, ovvero la superficie è stata ricoperta da uno strato d'oro. Questo serve a rendere il campione conduttivo al fine di evitare la formazione di cariche elettrostatiche sulla superficie che possono disturbare la ricezione del segnale.

2.2.2.5 Caratterizzazione morfologica: XRD (diffrazione a Raggi X)

Tramite analisi di diffrazione a Raggi X sia sulle fibre sia sui campioni non sottoposti a stiro è possibile valutare la struttura cristallina e la disposizione degli atomi nello spazio. Lo strumento utilizzato è PANalytical X'PERT PRO con sorgente Cu-KX-ray ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$) e velocità di scansione pari a $0,026^\circ/\text{min}$. I raggi X presentano una lunghezza d'onda paragonabile alle distanze in Angstrom presenti per gli atomi e le strutture cristalline risultano reticoli di diffrazione ideali per i raggi X. Quando l'angolo di diffrazione è pari a quello di incidenza, i raggi X vengono descritti dalla legge di Bragg:

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

dove n è l'ordine di riflessione, d è la distanza interplanare, θ è l'angolo di diffrazione e λ è la lunghezza d'onda del fascio. Si ottengono spettri di diffrazione, che riportano l'intensità dei raggi X in funzione di 2θ e sono caratterizzati da dei picchi, dai quali si risale alla distanza interplanare e di conseguenza alle strutture cristalline presenti.

3 Risultati e discussione

In questo capitolo saranno descritti i risultati delle analisi svolte durante il lavoro di tesi. In particolare, saranno riportati i risultati delle prove reologiche sui blend polimerici, i risultati derivati dalla caratterizzazione termica (DSC), dalla caratterizzazione morfologica (SEM e XRD) e i risultati ottenuti dalle prove meccaniche al dinamometro.

3.1 Reologia

Si procede con l'analisi dei grafici ottenuti dalle prove reologiche. A seguito delle prove svolte in frequency sweep è stato ricavato l'andamento della viscosità complessa η^* in funzione della frequenza ω . I provini testati si assumono come isotropi (DR=1) poiché non sono stati sottoposti a stiro durante il processing e la produzione dei campioni è passata dal processo di stampaggio a compressione.

Nei primi grafici che vengono confrontati si valutano le proprietà reologiche dei blend polimerici L, 70L, 50L, 30L e E al variare della percentuale in peso di UH. Le prove sono state eseguite in frequency sweep e le curve mettono in relazione l'andamento della viscosità complessa η^* in funzione della frequenza ω . In Figura 32 è riportato un grafico di confronto tra i diversi blend senza UH, mentre nelle Figure 33-35 sono riportati i grafici di confronto tra le diverse formulazioni del blend polimerico al variare della percentuale in peso di UH.

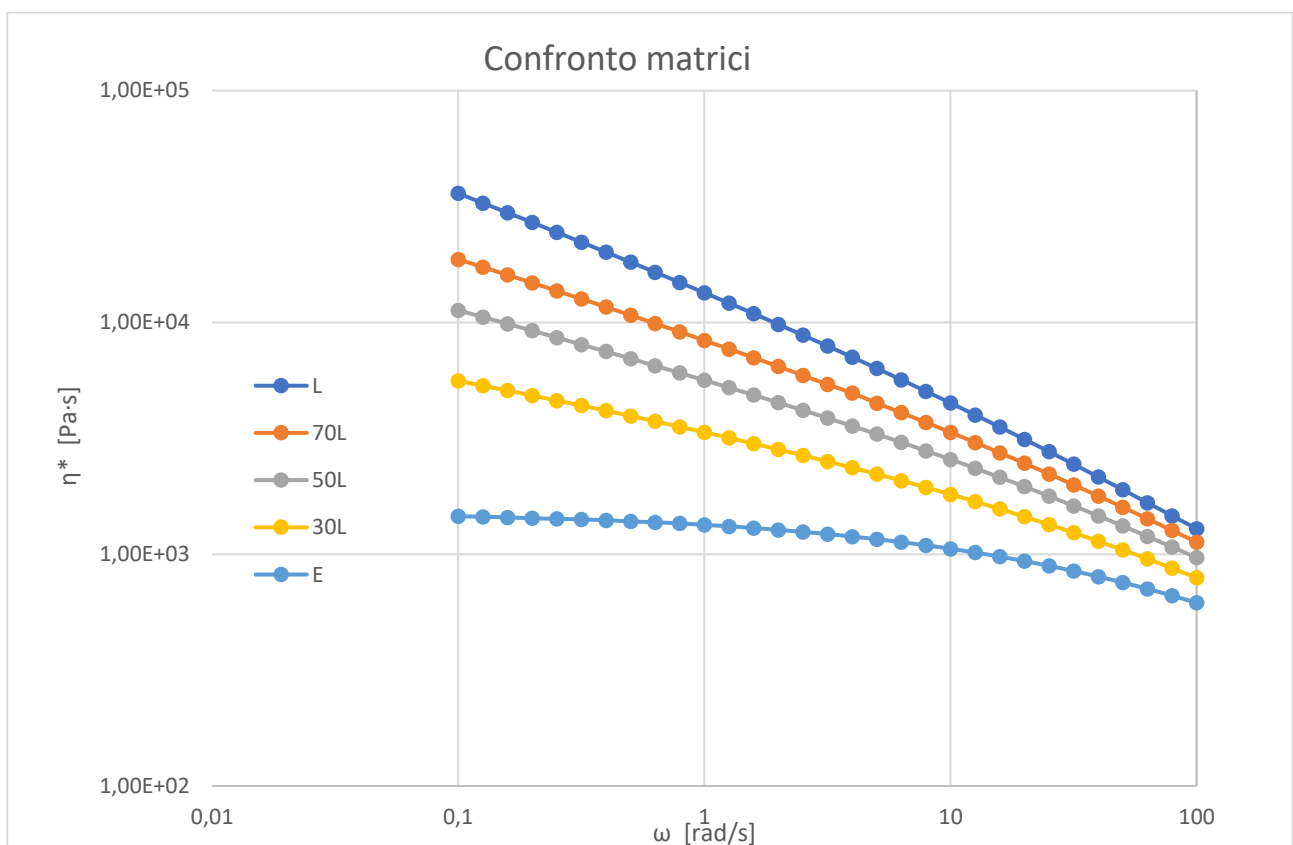


Figura 32 - Confronto tra le diverse formulazioni del blend polimerico senza UH.

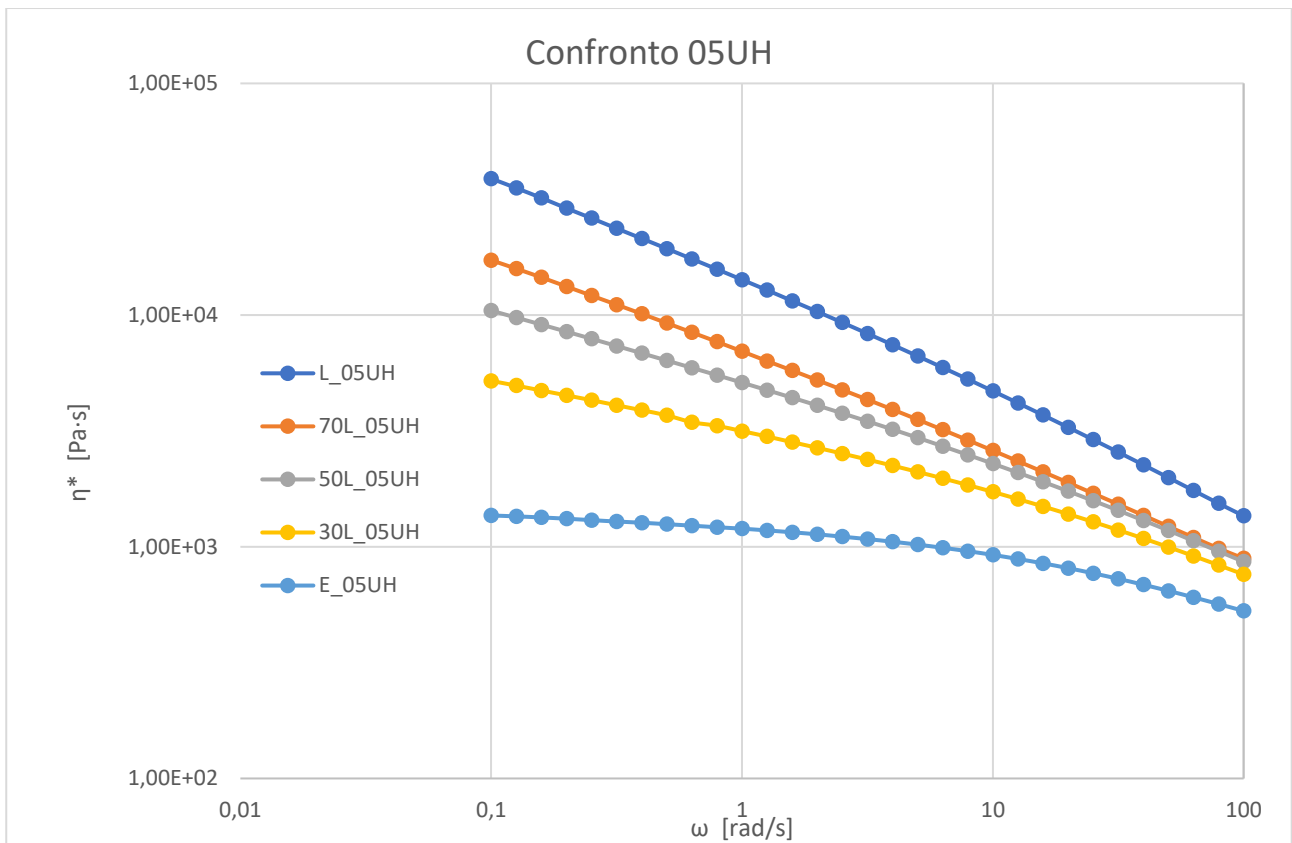


Figura 33 - Confronto tra le diverse formulazioni del blend polimerico contenenti lo 0,5 wt% di UH.

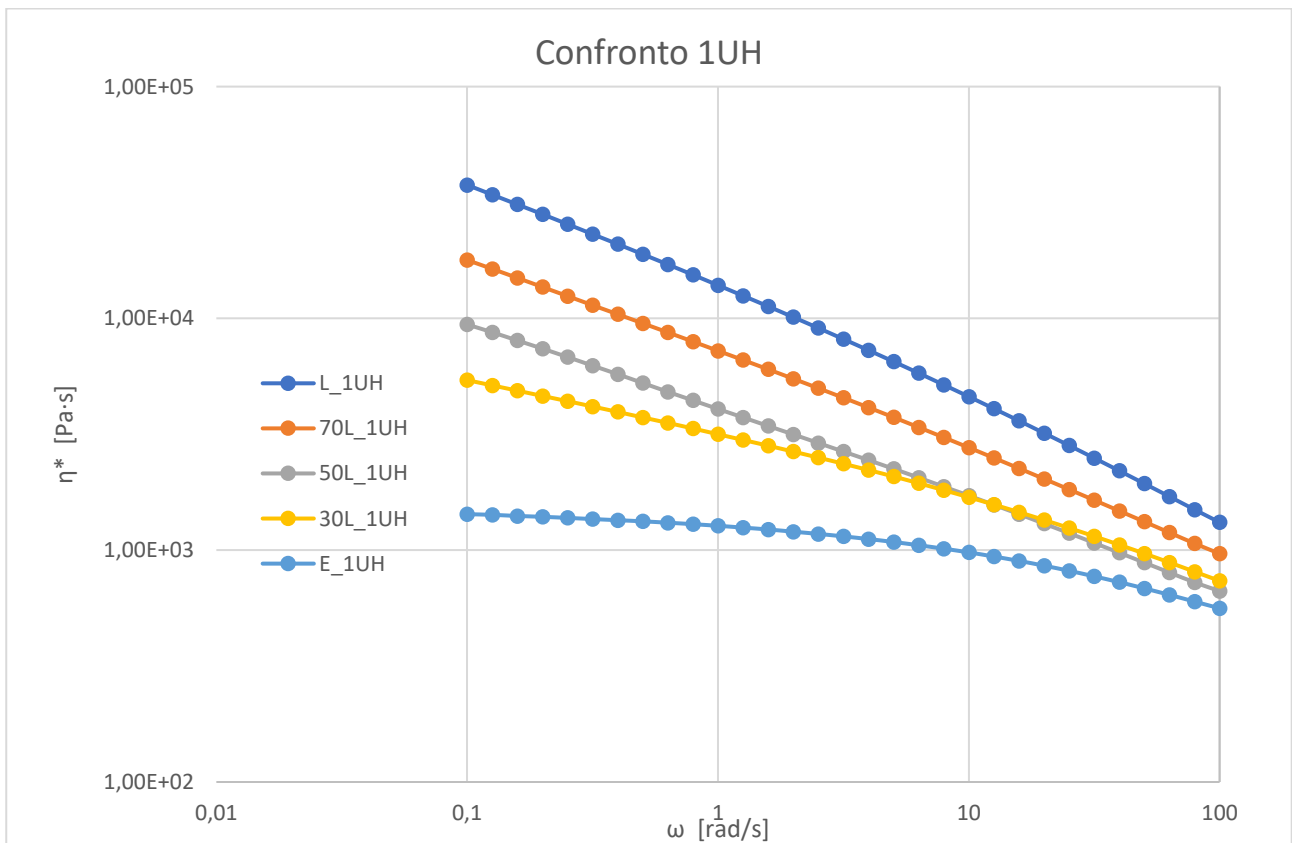


Figura 34 - Confronto tra le diverse formulazioni del blend polimerico contenenti l'1 wt% di UH.

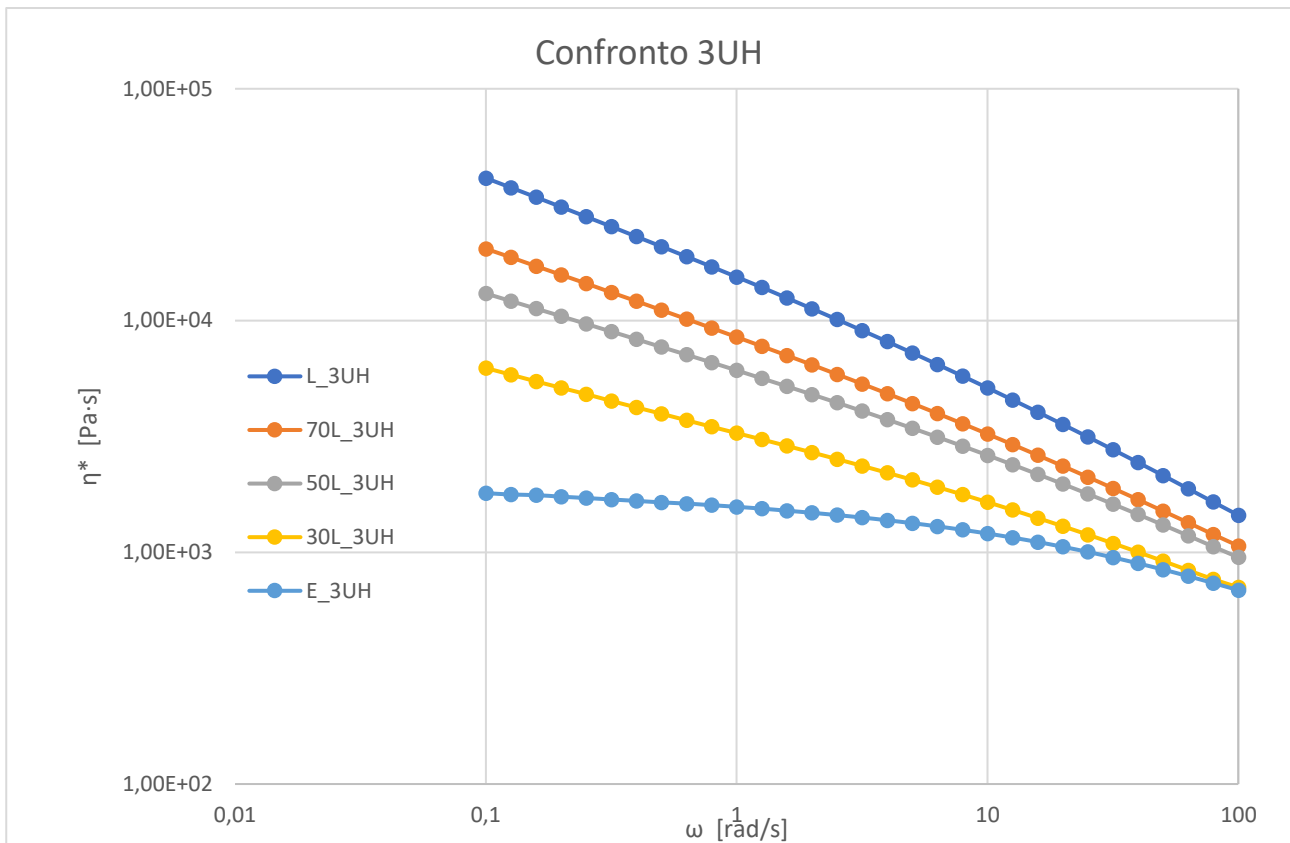


Figura 35 - Confronto tra le diverse formulazioni del blend polimerico contenenti il 3 wt% di UH.

In Figura 32 è possibile notare come l'aumento della percentuale in peso del polimero con maggiore peso molecolare medio, in particolare Lupolen (L, MFI pari a 7,5 g/10 min), porti ad un aumento della viscosità complessa. Inoltre, all'aumentare del contenuto di L è possibile notare che il comportamento dei materiali tende a diventare non-Newtoniano in tutto l'intervallo di frequenze investigato, con un comportamento di shear thinning molto marcato. In particolare, tale comportamento è evidente per i sistemi L, 70L, 50L e 30L mentre per E il fenomeno dello shear thinning risulta meno evidente e si verifica a frequenze maggiori (nell'intervallo di frequenza da 1 a 100 rad/s). Per E è possibile notare a frequenze comprese tra 0,1 e 1 rad/s una maggiore tendenza verso un andamento Newtoniano; questo comportamento diverso dalle altre formulazioni confrontate è dovuto al minore peso molecolare medio dell'Eraclene (E, MFI pari a 0,25 g/10 min). Poiché le catene polimeriche di E hanno una lunghezza mediamente minore si può dire che il numero di entanglements è inferiore rispetto alle altre formulazioni. All'aumentare della frequenza aumenta la sollecitazione impressa sottoforma di shear sulle catene polimeriche, di conseguenza all'aumentare della velocità di deformazione gli entanglements si sciolgono e il loro numero diminuisce, diminuiscono i punti di attrito viscoso e quindi diminuisce la viscosità [31]. Poiché E presenta un numero inferiore di entanglements rispetto alle altre formulazioni il fenomeno dello shear thinning è meno evidente e all'aumentare della frequenza la pendenza della curva diminuisce in modo meno accentuato rispetto a L, 70L, 50L e 30L. Se si considerano i blend polimerici 70L, 50L e 30L è possibile notare un andamento intermedio tra L ed E della viscosità al variare della frequenza. All'aumentare della percentuale in peso di E, è possibile notare come la viscosità media tenda a diminuire. Però si può notare come in tutti e tre i blend non si osserva un comportamento newtoniano ma è possibile osservare il fenomeno dello shear thinning già a basse frequenze come accade per L puro. Se si confronta E con 30L è possibile notare come la differenza di viscosità aumenti al diminuire della frequenza; la presenza anche di una percentuale del 30 wt% di Lupolen nella miscela permette di modificare in modo importante le proprietà reologiche passando da un comportamento

tipicamente newtoniano per E puro a un comportamento pseudoplastico del blend 30L. La presenza di L, infatti, causa una modifica della distribuzione dei pesi molecolari globale della formulazione e tale fenomeno causa un aumento del numero di entanglements; di conseguenza, all'aumentare della frequenza di sollecitazione la diminuzione del numero di punti di attrito viscoso ha maggiore impatto sulla diminuzione della viscosità che è riconducibile ad una pendenza del tratto di shear thinning maggiore rispetto al polimero puro E. Infine, per i blend 70L e 50L, l'aumento della percentuale in peso di L provoca un aumento delle proprietà reologiche e un andamento della curva di viscosità che tende a quella di L puro.

In conclusione, si può dire che la miscelazione di due HDPE a diverso MFI porta ad un miglioramento delle proprietà reologiche di E, polimero con più basso peso molecolare, se viene aggiunta una percentuale del 30 wt% di L, polimero a peso molecolare più alto. In un eventuale processo industriale la percentuale di E presente nel blend migliorerebbe la processabilità del polimero, ottenendo delle proprietà reologiche che non si discostano troppo dal polimero puro L se considero il blend 70L.

Nelle Figure 33-34-35 si vuole valutare come influisce l'aggiunta di una certa percentuale in peso di UH sulle diverse formulazioni.

In Figura 33 è possibile notare come i blend polimerici 70L_05UH, 50L_05UH e 30L_05UH presentano un andamento della viscosità molto simile tra loro a frequenze elevate intorno ai 100 rad/s (valori di viscosità compresi tra 759 Pa·s per 30L_05UH e 862 Pa·s per 50L_05UH e 70L_05UH) mentre al diminuire della frequenza la differenza di viscosità aumenta. Come già visto in Figura 32, le formulazioni da L_05UH a 30L_05UH esibiscono un comportamento di shear thinning e non è presente un plateau newtoniano; l'aggiunta di UH in questo caso incrementa la viscosità in modo quasi trascurabile rispetto alle matrici pure (Figura 32). Nel caso di E_05UH l'aggiunta di UH non contribuisce a modificare l'andamento della viscosità; infatti, si può notare un andamento tipicamente newtoniano come in Figura 32. Si può presumere che l'aggiunta di UH che è caratterizzato da una lunghezza media delle catene polimeriche molto maggiore rispetto ad L e E dovrebbe incrementare il comportamento di shear thinning. In questo caso (Figura 33), l'aggiunta di UH non provoca una modifica apprezzabile delle curve di viscosità rispetto alle curve delle matrici pure.

In Figura 34 si può vedere come da L_1UH a 30L_1UH le curve reologiche esibiscono un comportamento di shear thinning mentre E_1UH esibisce un comportamento tipicamente newtoniano a basse frequenze e il fenomeno dello shear thinning si può notare a frequenze più alte (per frequenze superiori a 1 rad/s), comunque, con una pendenza inferiore rispetto alle altre formulazioni. È possibile notare come le curve reologiche di 70L_1UH e 50L_1UH presentino una maggiore pendenza della curva rispetto a 30L_1UH. Questo comportamento potrebbe essere attribuito all'aggiunta di UH che per i primi due blend ha contribuito ad aumentare il numero di entanglements mentre per 30L_1UH non ha contribuito in modo significativo. Da notare però come ad altre frequenze la viscosità di 50L_1UH e 30L_1UH tende a sovrapporsi e a 100 rad/s convergono ad un valore di viscosità pari a 737 Pa·s. L'aggiunta di UH al 1wt% porta ad una maggiore differenza tra il polimero puro E_1UH e il blend 30L_1UH rispetto alle matrici pure (Figura 32).

In Figura 35 si può notare come da L_3UH a 30L_3UH le curve reologiche fanno vedere il fenomeno di shear thinning mentre per E_3UH è possibile notare un comportamento newtoniano a basse frequenze mentre il fenomeno di shear thinning si verifica ad alte frequenze (intorno a 10 rad/s). In generale, si può notare come l'aggiunta di UH al 3 wt% porti ad un aumento delle proprietà reologiche rispetto alle matrici pure. Se considero solo i blend polimerici è possibile notare come curve reologiche di 70L_3UH e 50L_3UH siano più distanti da 30L_3UH rispetto a come si è visto fino adesso (Figura 33-34). Si può anche notare come a frequenze elevate (circa 100 rad/s) le curve reologiche di E_3UH e 30L_3UH tendono a convergere ad un valore di viscosità pari a 684 Pa·s; mentre al diminuire della frequenza la differenza di viscosità aumenta notevolmente (a 0,1 rad/s per E_3UH la viscosità è pari a 1800 Pa·s mentre per 30L_3UH è pari a 6200 Pa·s). Inoltre, si può notare come per 50L_3UH e 30L_3UH a basse frequenze (0,1 rad/s) ci sia un cambio di

pendenza della curva reologica. Questo fenomeno può essere ricondotto allo yield stress in cui le dinamiche di rilassamento che si verificano al diminuire della frequenza di sollecitazione sono ostacolate probabilmente da una microstruttura differente che per le altre formulazioni viste finora non si era notato, questa differenza può essere riconducibile alla presenza di UH. Il fenomeno dello yield stress è tipico di una microstruttura che necessita di un superamento di uno sforzo minimo per porre in movimento e far fluire il materiale [1]. Questo fenomeno è maggiormente visibile nel blend meno viscoso 30L_3UH poiché la risposta di UH si percepisce di più rispetto a 50L_3UH nel quale la risposta alla sollecitazione è sostenuta maggiormente dalla presenza di una maggiore percentuale di L. Questo fenomeno di yield stress non è visibile in E_3UH, di conseguenza, si può dire che la presenza di UH contribuisce solo in parte alla modifica della curva reologica ma è necessario anche la presenza di una percentuale di L. In conclusione, si può dire che la % di UH e il rapporto tra L ed E nella matrice contribuiscono in modo sinergico alla modifica delle proprietà reologiche dei materiali analizzati.

Nei grafici seguenti vengono confrontate le proprietà reologiche della singola formulazione al variare della percentuale di UH. Le prove sono state eseguite in frequency sweep e le curve mettono in relazione l'andamento della viscosità complessa η^* in funzione della frequenza ω . Nelle Figure 36-40 sono riportati i grafici di confronto tra le diverse formulazioni del blend polimerico, prese singolarmente, al variare della percentuale in peso di UH.

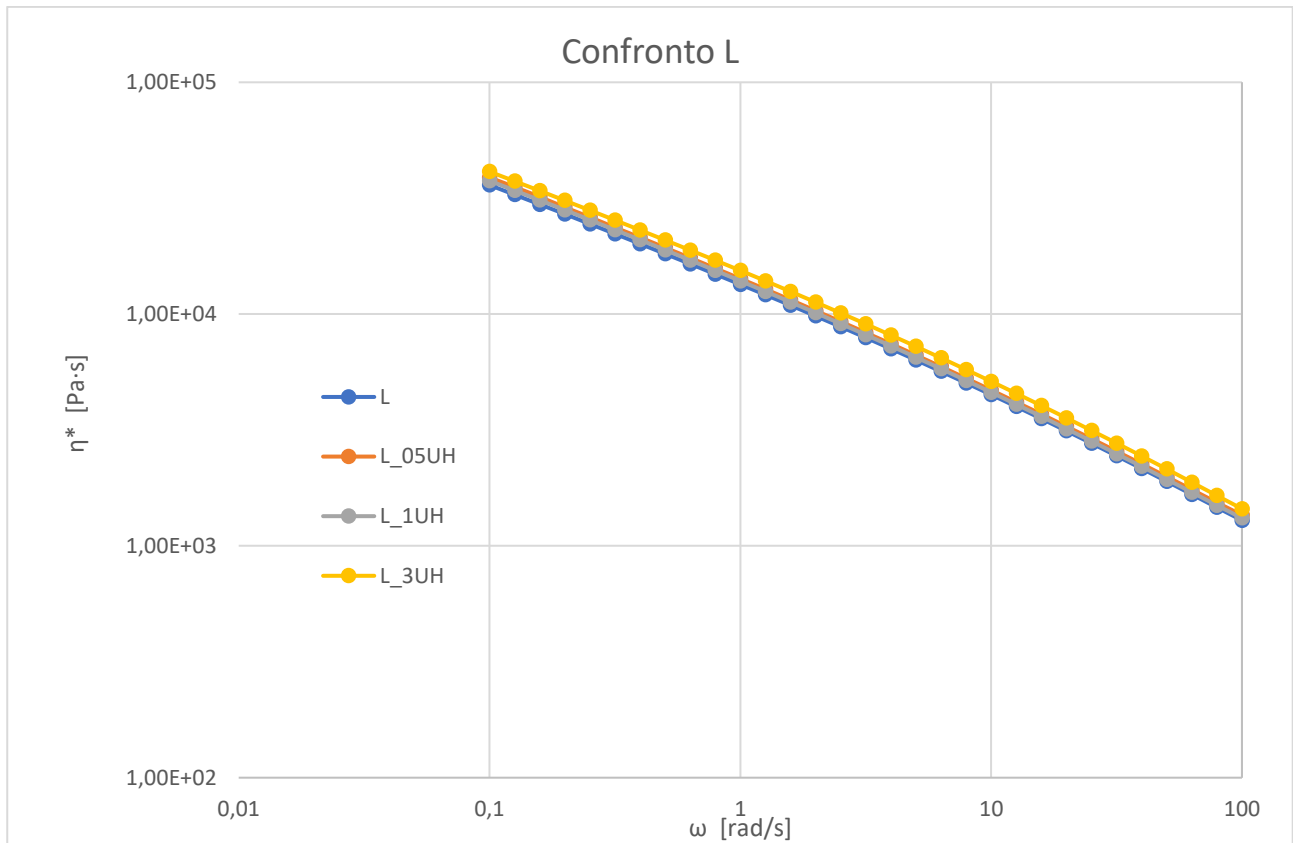


Figura 36 - Confronto L al variare della percentuale di UH.

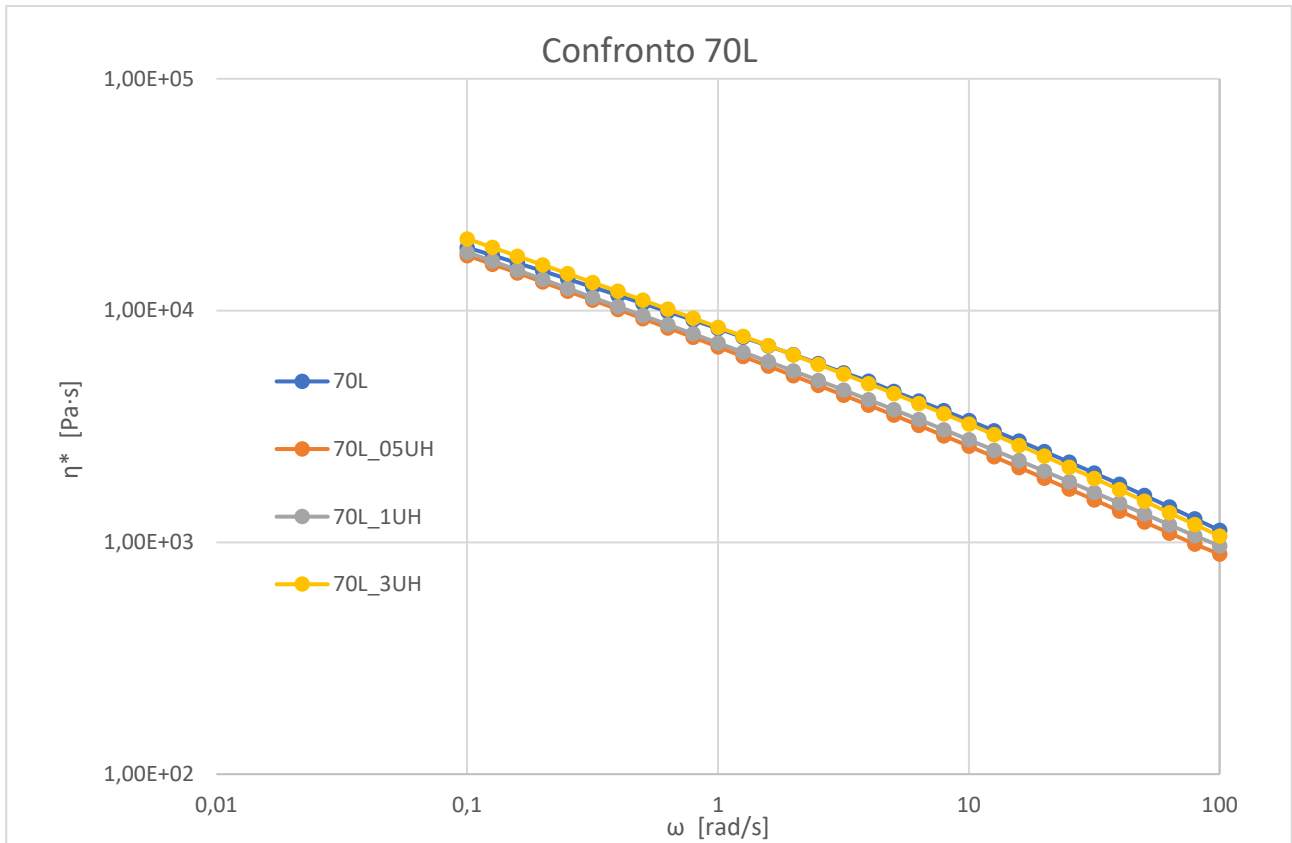


Figura 37 - Confronto 70L al variare della percentuale di UH.

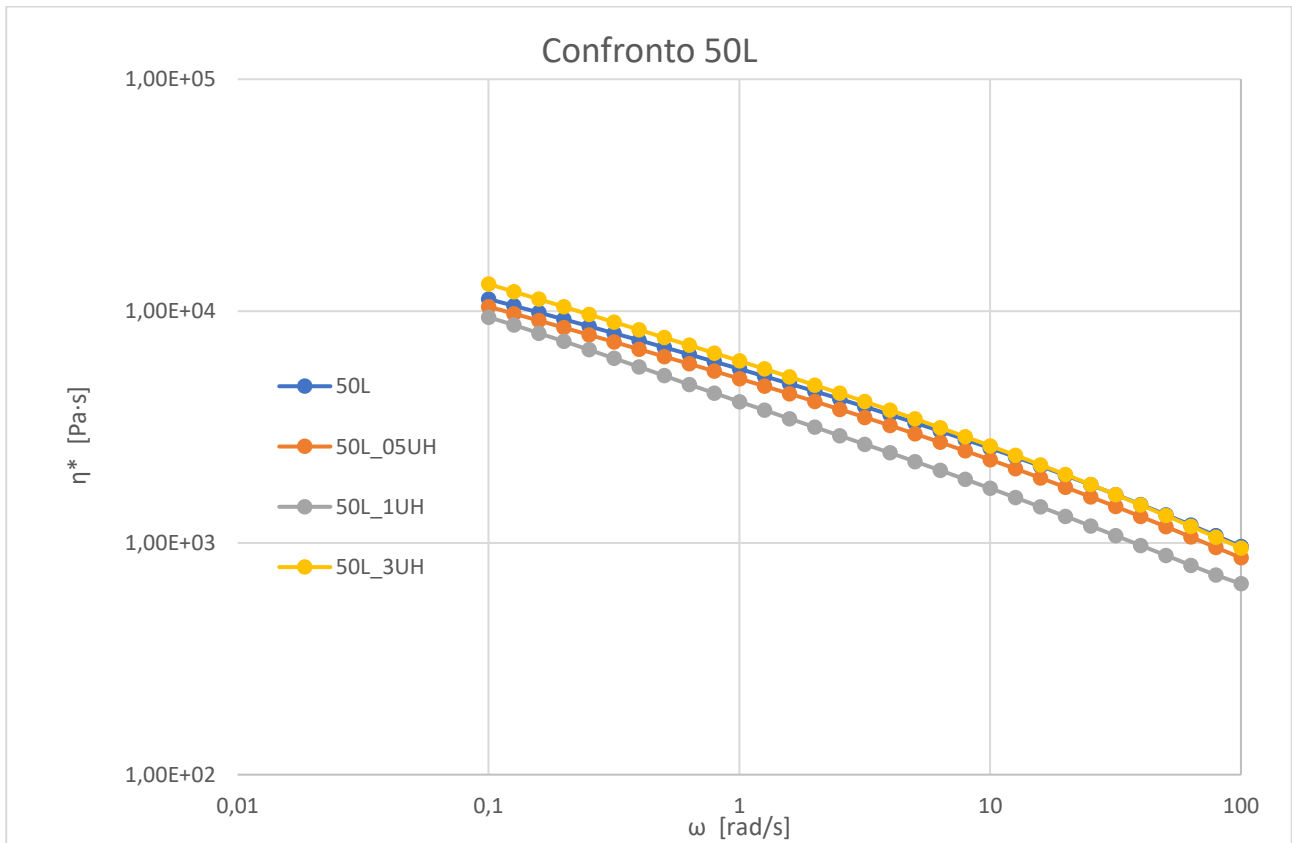


Figura 38 - Confronto 50L al variare della percentuale di UH.

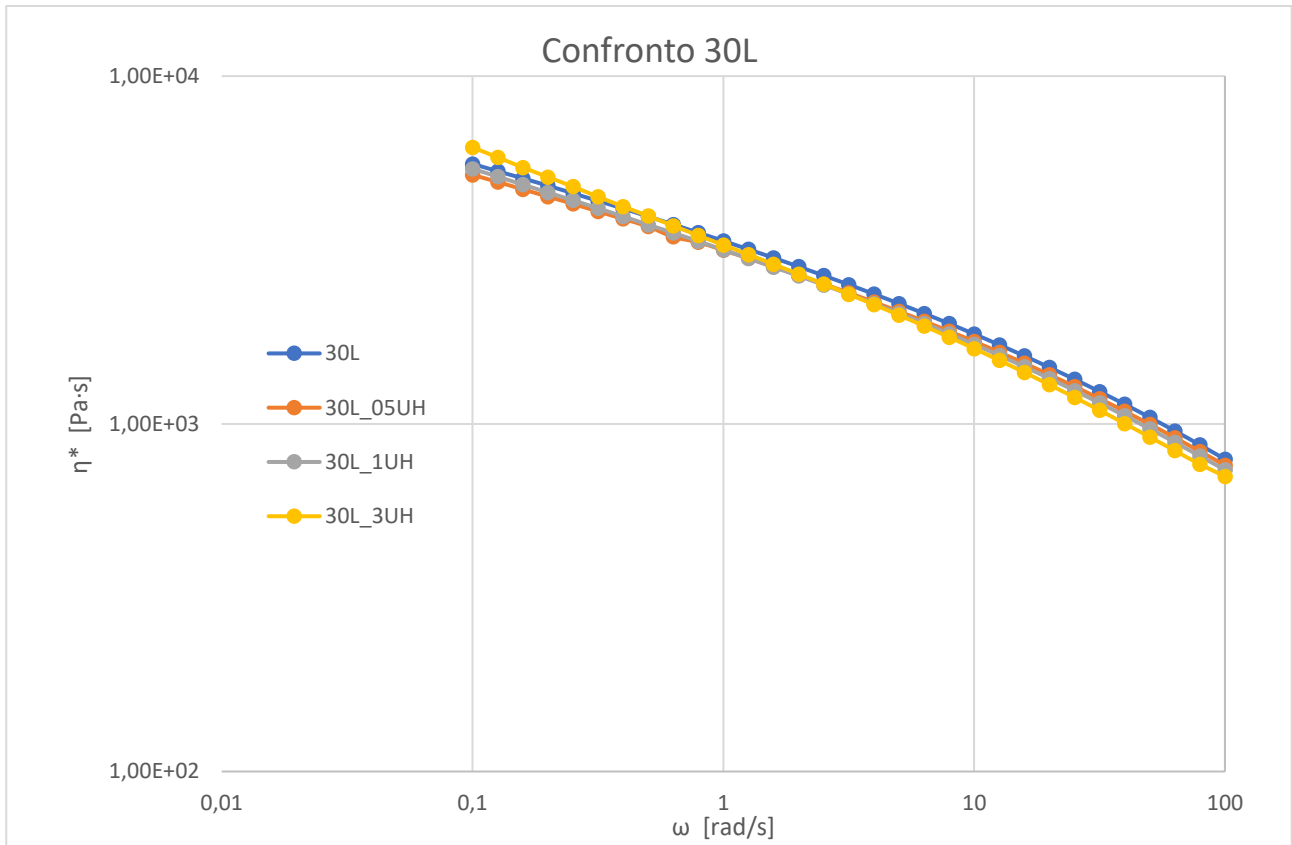


Figura 39 - Confronto 30L al variare della percentuale di UH.

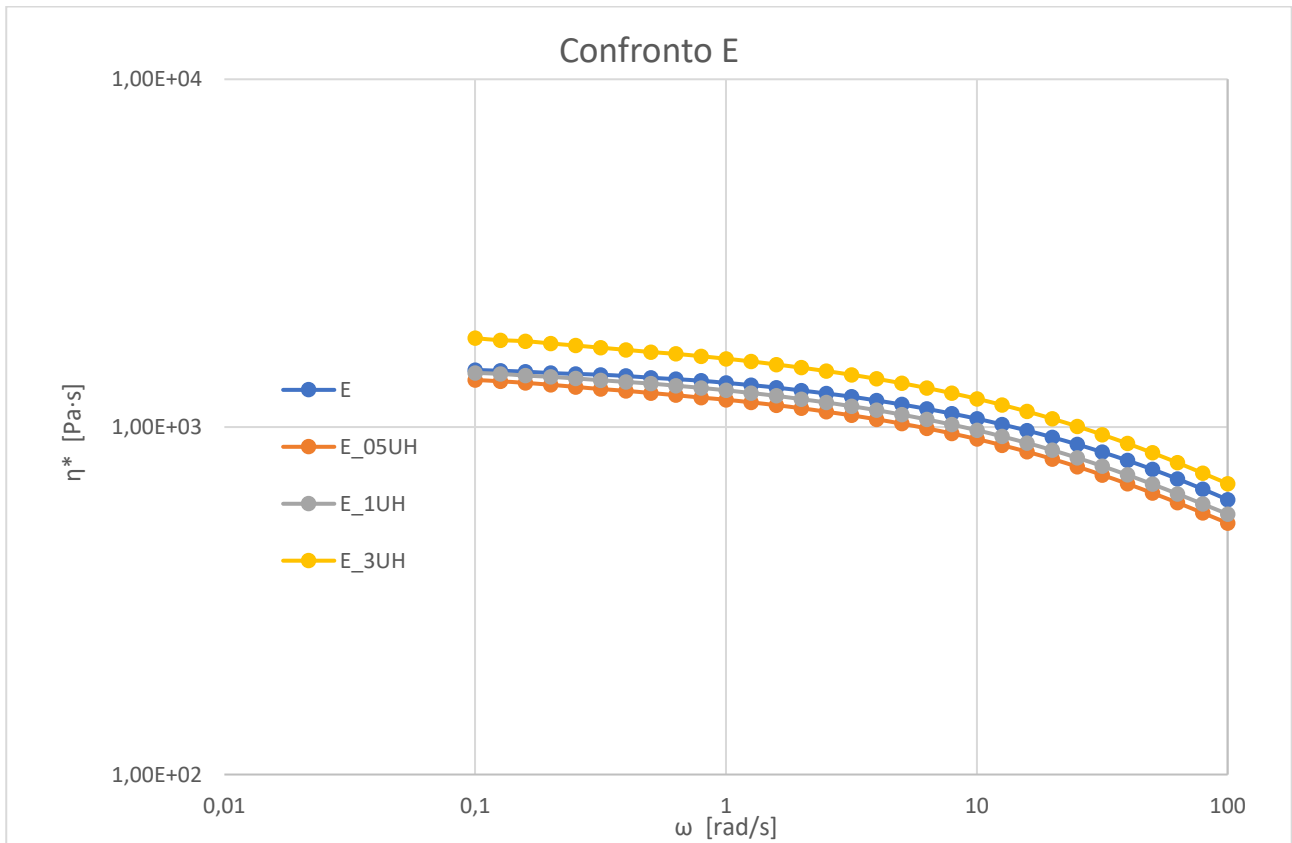


Figura 40 - Confronto E al variare della percentuale di UH.

In Figura 36 si può vedere come la curva reologica del Lupolen puro non subisce variazioni significative al variare della percentuale in peso di UH. L'andamento delle curve è caratterizzato dal fenomeno dello shear thinning nell'intervallo di frequenza tra 0,1 e 100 rad/s. Si può notare come ad alte frequenze le curve reologiche di L, L_05UH e L_1UH convergono a circa 1300 Pa·s e non si nota un contributo significativo della presenza di UH. Invece, per L_3UH si può notare come la curva reologica subisca uno shift verso valori di viscosità maggiori mantenendo un andamento simile. Si può dire che la presenza di UH con il Lupolen non modifica il meccanismo con cui gli entanglements si sciolgono all'aumentare della frequenza di sollecitazione ma la viscosità aumenta perché si inserisce all'interno della formulazione il 3 wt% di un polimero a peso molecolare decisamente più elevato rispetto al componente principale.

In Figura 37 si può vedere l'andamento della curva di viscosità della miscela 70L al variare della percentuale in peso di UH. A frequenze basse (intorno a 0,1 rad/s) le curve reologiche di 70L, 70L_05UH e 70L_1UH convergono intorno a un valore di viscosità pari a 17000 Pa·s mentre 70L_3UH intorno a 20000 Pa·s. L'andamento della curva reologica di 70L_05UH e 70L_1UH è praticamente sovrapponibile mentre 70L e 70L_3UH presentano dei valori di viscosità maggiori all'aumentare della frequenza. Se si confrontano le curve di 70L e 70L_3UH hanno un andamento paragonabile da 100 a circa 1 rad/s, a frequenze più basse la viscosità di 70L_3UH è maggiore e anche la pendenza è maggiore. In tutte le quattro curve reologiche si può notare il fenomeno dello shear thinning ma per 70L_3UH è più accentuato. Questo fenomeno può essere dovuto alla maggiore percentuale di UH presente che contribuisce a modificare leggermente il meccanismo di scioglimento degli entanglements rispetto a 70L e a causa della ristretta distribuzione dei pesi molecolari di UH e del peso molecolare medio maggiore rispetto a L ed E la curva di viscosità presenta una pendenza maggiore.

In Figura 38 si può vedere l'andamento della curva di viscosità della miscela 50L al variare della percentuale in peso di UH. Tutte le miscele esibiscono il fenomeno dello shear thinning lungo tutta la curva reologica. Si può notare come a basse frequenze le curve di 50L, 50L_05UH, 50L_1UH abbiano un valore di viscosità paragonabile e all'aumentare della frequenza di sollecitazione la viscosità di 50L_1UH diminuisce più velocemente rispetto agli altri campioni. Per quanto riguarda 50L_3UH è possibile notare come ad alte frequenze la curva reologica abbia un andamento paragonabile al blend 50L mentre a basse frequenze si può notare un cambio della pendenza (aumenta la differenza di viscosità a 0,1 rad/s, per 50L 10500 Pa·s e per 50L_3UH 13000 Pa·s). Questo fenomeno è riconducibile allo yield stress, ovvero a un fenomeno tale per cui si deve sollecitare il sistema con un valore soglia di sforzo prima che le catene polimeriche inizino a scorrere.

In Figura 39 si può vedere l'andamento della curva di viscosità della miscela 30L al variare della percentuale in peso di UH. Tutte le miscele esibiscono il fenomeno dello shear thinning lungo tutta la curva reologica. Si può notare come l'andamento della curva di viscosità non sia particolarmente influenzato dalla variazione della percentuale di UH per 30L, 30L_05UH e 30L_1UH. Per quanto riguarda 30L_3UH come si poteva già notare in Figura 35 è possibile osservare il fenomeno dello yield stress a basse frequenze in cui la presenza di UH ha modificato il meccanismo di scorrimento delle catene polimeriche se sottoposte ad uno sforzo. In particolare, è necessario superare un certo sforzo di soglia per far scorrere le catene polimeriche.

In Figura 40 si può vedere l'andamento della curva di viscosità di E al variare della percentuale in peso di UH. Tutte le curve mostrano un andamento a basse frequenze di tipo newtoniano e all'aumentare della frequenza si verifica il fenomeno dello shear thinning (per frequenze superiori a 1 rad/s). Per E, E_05UH e E_1UH la presenza di una percentuale di UH non contribuisce in modo significativo a modificare le proprietà reologiche di E. Invece, per E_3UH si può notare uno shift della curva reologica verso valori di viscosità maggiori (a 0,1 rad/s si passa da 1400 Pa·s a 1800 Pa·s mentre a 100 rad/s si passa da 550 Pa·s a 700 Pa·s). Come visto per il Lupolen puro, anche per Eraclene puro l'aggiunta di una certa dose di UH durante il compounding porta ad un aumento delle proprietà reologiche senza modificare il meccanismo di scorrimento delle catene

polimeriche. L'impiego di un blend polimerico invece di un polimero puro contribuisce alla modifica delle proprietà reologiche lavorando in modo sinergico con l'UH.

Dopo aver eseguito l'analisi delle curve reologiche per tutte le formulazioni, è stato eseguito a partire dai dati sperimentali il fit delle curve reologiche con il modello matematico di Cross

$$\eta(x) = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda \cdot x)^{1-n}}$$

dove η_0 è la zero-shear viscosity, n è il coefficiente power-law e λ il tempo di rilassamento medio. A partire dai dati di viscosità complessa in funzione della frequenza collezionati sperimentalmente, usando il software TA Orchestrator è stato possibile risalire ai parametri di fitting delle formulazioni analizzate. In Tabella 9 vengono riportati i parametri di fitting di tutte le formulazioni.

Formulazioni	η_0: zero-shear viscosity (Pa·s)	λ: tempo di rilassamento (s)	n: coefficiente power-law
L	98005	30,3	0,46
70L	42355	18,5	0,53
50L	23537	14,0	0,57
30L	9134	3,8	0,61
E	1512	0,02	0,48
L_05UH	115240	38,5	0,47
70L_05UH	62119	79,4	0,53
50L_05UH	23288	18,3	0,57
30L_05UH	8282	3,3	0,61
E_05UH	1426	0,03	0,52
L_1UH	104890	32,2	0,46
70L_1UH	67247	97,8	0,54
50L_1UH	37647	149,6	0,58
30L_1UH	9266	5,1	0,61
E_1UH	1500	0,03	0,51
L_3UH	105570	25,3	0,46
70L_3UH	55727	34,7	0,52
50L_3UH	30972	23,3	0,56
30L_3UH	14403	24,1	0,62
E_3UH	1882	0,03	0,52

Tabella 9 - Parametri di fitting modello di Cross.

Si riporta in Figura 41 l'andamento della zero-shear viscosity all'aumentare della percentuale in peso di UH per le cinque matrici.

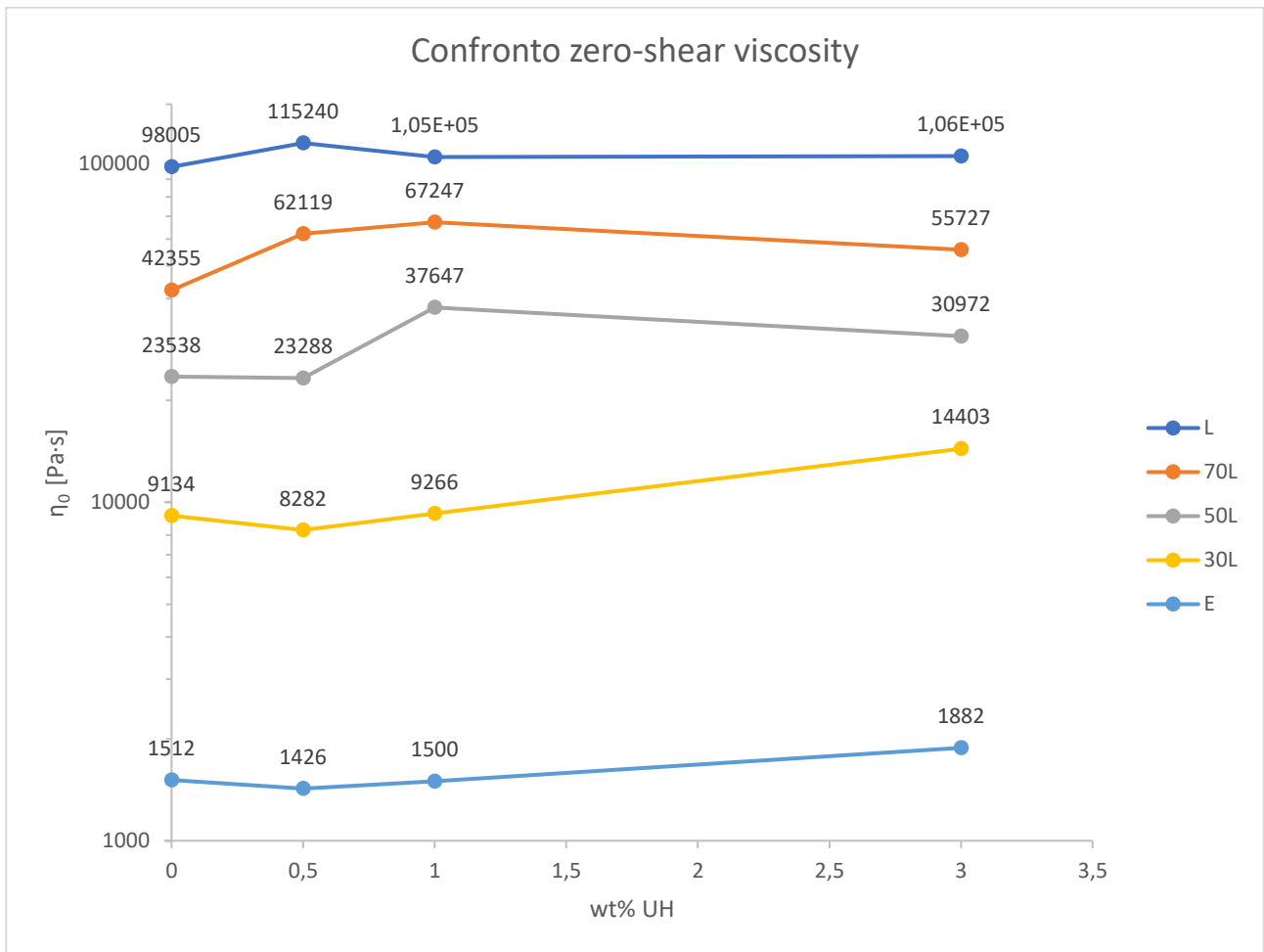


Figura 41 - Andamento della zero-shear viscosity in funzione della percentuale in peso di UH per tutte le formulazioni.

Come mostrato in Figura 41 si può dire che all'aumentare della percentuale di UH si osserva un aumento della zero-shear viscosity regolare per 30L ed E, questo fenomeno è riconducibile al fatto che UH ha un peso molecolare medio molto maggiore rispetto ad L ed E; di conseguenza modifica la proprietà reologiche dei blend come la zero-shear viscosity. Per quanto riguarda le altre formulazioni L, 70L e 50L l'andamento della zero-shear viscosity sembra essere meno regolare rispetto alle altre formulazioni.

3.2 Calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Si procede con l'analisi e la discussione dei dati ottenuti dalle prove eseguite al calorimetro a scansione differenziale; le prove sono state eseguite sia sui campioni isotropi sia sui campioni sottoposti al flusso elongazionale. I campioni isotropi scelti per l'analisi DSC sono: L_05UH, 70L_05UH, 30L_05UH, 70L_3UH, 50L_3UH e 30L_3UH. I campioni sottoforma di fibre scelti per l'analisi DSC sono: L_EI_05UH_250rpm, 70L_EI_05UH_250rpm, 30L_EI_05UH_250rpm, 70L_EI_3UH_250rpm, 50L_EI_3UH_250rpm e 30L_EI_3UH_250rpm. Come descritto nel capitolo 2 paragrafo 2.2.2.4, sono stati effettuati tre cicli di temperatura, due di riscaldamento e uno di raffreddamento, da 0 °C a 200 °C applicando una rampa di temperatura di 10 °C/min in atmosfera di azoto. Tutte le prove sono state eseguite in modalità exothermic up, i picchi rivolti verso l'alto indicano dei fenomeni fisici esotermici mentre i picchi rivolti verso il basso indicano fenomeni fisici endotermici. Lo studio della temperatura di fusione T_{fus} e dell'entalpia di fusione ΔH_{fus} dei campioni testati è stata eseguita tramite il software TA Universal.

3.2.1 DSC campioni isotropi

Per i campioni isotropi si fa riferimento al primo ciclo di riscaldamento e al secondo ciclo di riscaldamento. Poiché dopo il primo ciclo termico si cancella la storia termica del materiale, si prendono in considerazione di due cicli di riscaldamento per analizzare l'effetto della lavorazione e valutare come si modifica la microstruttura in seguito alla ri-cristallizzazione. In Tabella 10 sono riportati i valori di temperatura di fusione T_{fus} e l'entalpia di fusione ΔH_{fus} sperimentale, ricavati rispettivamente come il massimo del picco di fusione e l'area sottesa allo stesso picco, al primo riscaldamento per i provini testati. In Tabella 11 sono riportati di dati delle stesse miscele senza UH, ricavati dal lavoro di tesi precedente [29].

Primo riscaldamento

Formulazioni	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} sperimentale (J/g)
L_05UH	136	153
70L_05UH	141	154
30L_05UH	141	169
70L_3UH	140	156
50L_3UH	142	154
30L_3UH	141	160

Tabella 90 - Temperatura di fusione, entalpia di fusione sperimentale per i campioni isotropi al primo riscaldamento.

Primo riscaldamento

Formulazioni	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} sperimentale (J/g)
L	132	160
70L	134	170
50L	135	182
30L	135	173
E	136	177

Tabella 11 - Temperatura di fusione, entalpia di fusione sperimentale per i campioni isotropi senza UH al primo riscaldamento.

In Figura 42 viene riportato il picco di fusione dei campioni isotropi con 0,5 (Figura 1 b) e 3 (Figura 1 a) wt% di UH al primo riscaldamento.

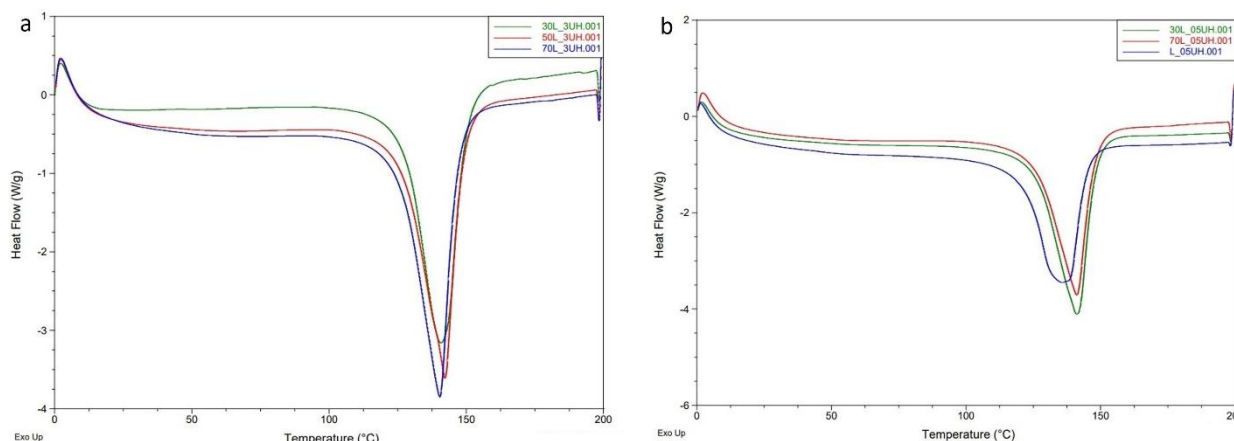


Figura 42 - (a) picco di fusione per i campioni isotropi con 3 wt% di UH, (b) picco di fusione per i campioni isotropi con 0,5 wt% UH al primo riscaldamento.

In Tabella 10 e in Figura 42 è possibile notare come per campioni contenenti lo 0,5 wt% di UH la temperatura di fusione aumenta (passa da 136 °C a 141 °C) all'aumentare della percentuale di E all'interno del blend; all'aumentare della temperatura di fusione si può dire che aumenta in generale della cristallinità [32]. Inoltre, è possibile notare come aumenti anche l'entalpia di fusione all'aumentare della percentuale di E nel blend polimerico, poiché è stato rilevato che E puro presenta un'entalpia di fusione maggiore di L puro (per E è pari a 177 J/g mentre per L è pari a 160 J/g; vedi Tabella 11). Per i campioni contenenti il 3 wt% si può notare come la temperatura di fusione oscilla intorno ai 141 °C per i tre blend in maniera simile a come accade per i campioni con lo 0,5 wt% di UH. È possibile notare come all'aumentare della percentuale di E all'interno del blend l'entalpia di fusione aumenta come avviene per i campioni con lo 0,5 wt% di UH.

Per quanto riguarda il secondo riscaldamento, oltre a riportare i valori della temperatura di fusione T_{fus} e dell'entalpia di fusione ΔH_{fus} è stato calcolato un valore di entalpia di fusione teorico assumendo che l'entalpia totale sia ottenibile per somma lineare dei tre componenti del blend polimerico (Lupolen, Eraclene e UHMWPE). Questo ragionamento viene eseguito sul secondo riscaldamento per studiare le proprietà termiche dei blend senza considerare il processing (eliminando la storia termica del materiale). L'entalpia di fusione teorica è stata calcolata tramite la seguente equazione:

$$\Delta H_{fus} (teorico) = \%L_{puro} \cdot \Delta H_{fus} (L_{puro}) + \%E_{puro} \cdot \Delta H_{fus} (E_{puro}) + \%UH_{puro} \cdot \Delta H_{fus} (UH_{puro})$$

Dove $\Delta H_{fus} (L_{puro})$ è l'entalpia di fusione del Lupolen puro pari a 187 J/g, $\Delta H_{fus} (E_{puro})$ l'entalpia di fusione dell'Eraclene puro pari a 231 J/g e $\Delta H_{fus} (UH_{puro})$ l'entalpia di fusione di UHMWPE puro pari a 93 J/g [33]. Inoltre, viene calcolato un rapporto per valutare quanto l'entalpia sperimentale si discosta dall'andamento lineare dell'entalpia calcolata:

$$GAP (\%) = \frac{\Delta H_{fus} (sperimentale) - \Delta H_{fus} (teorico)}{\Delta H_{fus} (sperimentale)} \cdot 100$$

In Tabella 12 sono riportate la temperatura di fusione T_{fus} e l'entalpia di fusione ΔH_{fus} sperimentale, l'entalpia di fusione ΔH_{fus} teorica e il GAP dei campioni isotropi al secondo riscaldamento. In Tabella 13 sono riportati di dati delle stesse miscele senza UH, ricavati dal lavoro di tesi precedente[29].

Secondo riscaldamento

Formulazioni	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} sperimentale (J/g)	ΔH _{fus} teorica (J/g)	GAP (%)
L_05UH	133	177	187	-5,9
70L_05UH	136	180	201	-11,5
30L_05UH	137	198	218	-10,2
70L_3UH	136	180	203	-12,8
50L_3UH	137	178	212	-18,8
30L_3UH	138	188	221	-17,2

Tabella 12 - Temperatura di fusione, entalpia di fusione sperimentale, entalpia di fusione teorica, GAP per i campioni isotropi al secondo riscaldamento.

Secondo riscaldamento

Formulazioni	T _{fus} (°C)	ΔH _{fus} sperimentale (J/g)	ΔH _{fus} teorica (J/g)	GAP (%)
L	131	190	187	1,6
70L	133	207	200	3,3
50L	134	223	209	6,3
30L	134	207	218	-5,2
E	136	215	231	-7,4

Tabella 13 - Temperatura di fusione, entalpia di fusione sperimentale, entalpia di fusione teorica, GAP per i campioni isotropi senza UH al secondo riscaldamento.

In Figura 43 viene riportato il picco di fusione dei campioni isotropi con 0,5 (Figura 2 b) e 3 (Figura 2 a) wt% di UH al secondo riscaldamento.

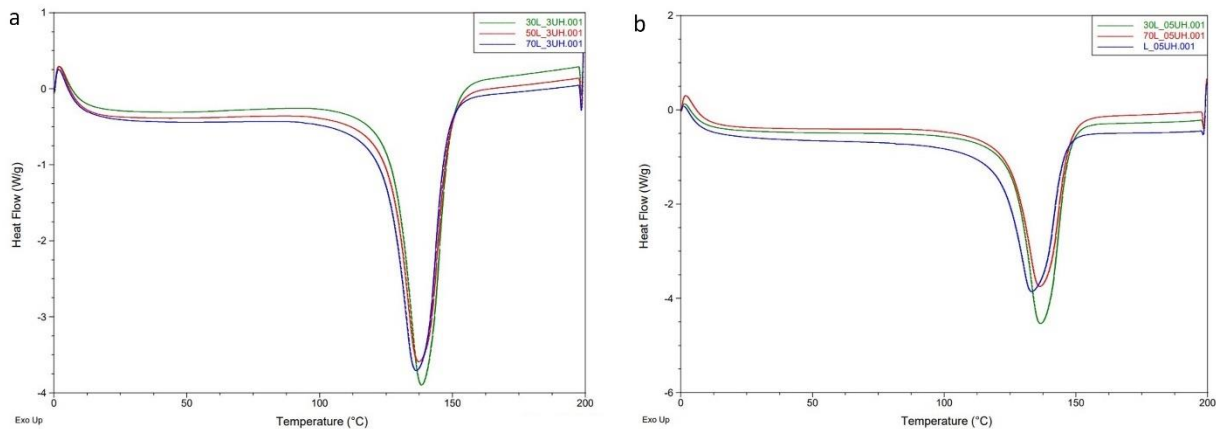


Figura 43 - (a) picco di fusione per i campioni isotropi con 3 wt% di UH, (b) picco di fusione per i campioni isotropi con 0,5 wt% UH al secondo riscaldamento.

In Tabella 12 e in Figura 43 è possibile notare come per i campioni contenenti lo 0,5 wt% di UH la temperatura di fusione aumenta all'aumentare della percentuale di E nel blend (passa da 133 °C a 137°C) e anche l'entalpia di fusione aumenta all'aumentare della percentuale di E (passa da 177 J/g a 198 J/g). Come visto per i picchi di fusione per il primo riscaldamento (Tabella 10 e Figura 42), l'aumento di E nel blend fa aumentare il calore necessario per portare a fusione i cristalli, si ipotizza un aumento della cristallinità all'interno dei campioni [32]. Inoltre, si possono notare differenti valori di temperatura di fusione e di entalpia tra il primo e il secondo

riscaldamento; l'andamento dei valori, però, rimane simile, di conseguenza si può dire che la lavorazione dei blend non influisce in modo significativo sulle proprietà termiche dei blend presi in esame. Per i campioni contenenti 3 wt% di UH si può notare un andamento della temperatura di fusione e dell'entalpia di fusione simile a quello visto per i campioni con 0,5 wt% di UH; all'aumentare della percentuale di E nel blend aumenta la temperatura di fusione e l'entalpia di fusione (si passa da 136 °C a 138 °C e si passa da 180 J/g a 188 J/g). Se si confrontano i valori di temperatura di fusione e di entalpia tra primo e secondo riscaldamento per i campioni con 3 wt% di UH, si può notare che nel primo riscaldamento la temperatura di fusione oscilla intorno ai 141 °C mentre per il secondo riscaldamento aumenta in modo progressivo all'aumentare della percentuale di E. Si può ipotizzare in questo caso che la lavorazione dei materiali abbia influito sulle proprietà termiche dei blend in modo maggiormente significativo rispetto ai blend con 0,5 wt% di UH.

Per i picchi del secondo riscaldamento, è possibile fare ulteriori considerazioni. Si può notare dalla Tabella 12 che l'entalpia registrata sperimentalmente risulta essere sempre inferiore a quella calcolata assumendo che l'entalpia totale sia correlata linearmente ai contributi dell'entalpia di fusione di L, E e UH. Il GAP percentuale calcolato risulta essere sempre negativo, indica che l'equazione teorica sovrastima l'entalpia necessaria a portare a fusione i cristalli e indica che c'è una correlazione lineare tra le percentuali di L, E e UH e le loro entalpie. Sono state riscontrate proprietà termiche simili in studi di miscibilità tra blend polimerici contenenti HDPE/UHMWPE [34] [35]. Confrontando i dati ottenuti per i campioni contenenti una percentuale di UH (Tabella 12) e i campioni puri (Tabella 13) studiati nel precedente lavoro di tesi [29], è possibile notare un discostamento differente dell'entalpia di fusione sperimentalmente rispetto all'entalpia di fusione calcolata. Però, l'andamento generale dell'entalpia risulta essere il medesimo per i campioni puri e per i campioni con UH, all'aumentare della percentuale di E nella formulazione, aumenta l'entalpia di fusione che può essere causato da un aumento della cristallinità.

3.2.2 DSC fibre

Per le fibre si fa riferimento al primo ciclo di riscaldamento e al secondo ciclo di riscaldamento. Poiché dopo il primo ciclo termico si cancella la storia termica del materiale, si prendono in considerazione di due cicli di riscaldamento per analizzare l'effetto della lavorazione e valutare come si modifica la microstruttura dopo il primo riscaldamento. In Tabella 14 è possibile vedere come varia la temperatura di fusione T_{fus} e l'entalpia di fusione ΔH_{fus} sperimentale al primo riscaldamento per i provini testati.

Primo riscaldamento

Formulazioni	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} sperimentale (J/g)
L_EI_05UH_250rpm	133	171
70L_EI_05UH_250rpm	136	181
30L_EI_05UH_250rpm	137	193
70L_EI_3UH_250rpm	134	176
50L_EI_3UH_250rpm	T ₁ 136 T ₂ 139	176
30L_EI_3UH_250rpm	T ₁ 138 T ₂ 141	189

Tabella 14 - Temperatura di fusione, entalpia di fusione sperimentale per le fibre al primo riscaldamento.

In Figura 44 viene riportato il picco di fusione delle fibre con 0,5 (Figura 3 b) e 3 (Figura 3 a) wt% di UH al primo riscaldamento.

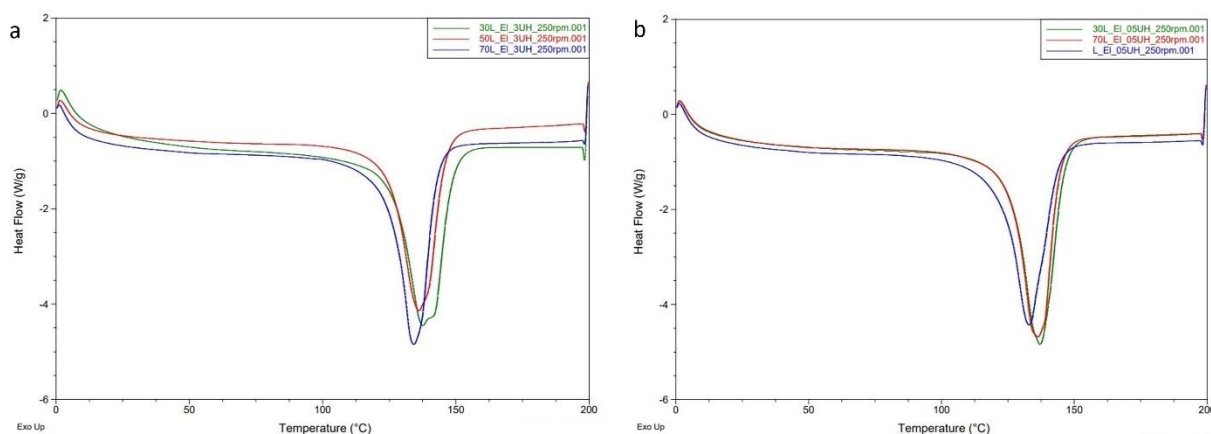


Figura 44 - (a) picco di fusione per i campioni isotropi con 3 wt% di UH, (b) picco di fusione per le fibre con 0,5 wt% UH al primo riscaldamento.

In Tabella 14 e in Figura 44 è possibile notare come la temperatura di fusione e l'entalpia di fusione aumentano all'aumentare della percentuale di E nella formulazione per le fibre con 0,5 wt% di UH; questo andamento risulta essere simile a quello visto per i campioni isotropi contenenti lo 0,5 wt% di UH, nel caso delle fibre si raggiunge una temperatura di fusione massima pari a 137 °C mentre per gli isotropi era di 141 °C (Tabella 10). L'entalpia di fusione per le fibre raggiunge valori massimi di 193 J/g (Tabella 14) mentre l'equivalente isotropo raggiunge un valore pari a 169 J/g (Tabella 10), si può presumere che l'applicazione del flusso elongazionale abbia portato ad una maggiore stabilità delle strutture cristalline presenti nel blend polimerico.

Se considero i campioni contenenti il 3 wt% di UH si può notare che per i campioni 50L_EI_3UH_250rpm e 30L_EI_3UH_250rpm, oltre all'aumento dell'entalpia di fusione (si passa da 160 J/g per l'isotropo a 176 J/g per la fibra), il picco di fusione non presenta più un andamento monomodale ma un andamento bimodale. Questa tendenza viene sottolineata dal fatto che si possono ricavare due temperature di fusione (Tabella 14 e Figura 44). In generale si può dire che l'applicazione del flusso elongazionale abbia portato ad un aumento dell'entalpia di fusione e di conseguenza ad un aumento della cristallinità generale nelle fibre rispetto ai

materiali isotropi. Le fibre, poiché hanno subito uno stiro, presentano un DR maggiore rispetto ai materiali isotropi (si assume un DR=1), il fenomeno di aumento dell'entalpia di fusione all'aumentare del DR è stato riscontrato in altri studi presenti in letteratura [36].

In Tabella 15 sono riportati la temperatura di fusione T_{fus} , l'entalpia di fusione ΔH_{fus} sperimentale, l'entalpia di fusione ΔH_{fus} teorica e il GAP calcolati tramite lo stesso metodo visto nel paragrafo precedente (3.2.1) per i campioni sottoposti al flusso elongazionale al secondo riscaldamento. In questo caso è stata usata per il calcolo dell'entalpia teorica e il GAP, l'entalpia delle fibre di L (179 J/g) ed E (152 J/g) puro.

Secondo riscaldamento

Formulazioni	T_{fus} (°C)	ΔH_{fus} sperimentale (J/g)	ΔH_{fus} teorica (J/g)	GAP (%)
L_EI_05UH_250rpm	134	179	179	-0,3
70L_EI_05UH_250rpm	136	191	171	10,3
30L_EI_05UH_250rpm	136	211	161	23,9
70L_EI_3UH_250rpm	134	190	174	8,6
50L_EI_3UH_250rpm	139	189	168	11,0
30L_EI_3UH_250rpm	141	193	163	15,6

Tabella 15 - Temperatura di fusione, entalpia di fusione sperimentale, entalpia di fusione teorica e il GAP per le fibre al secondo riscaldamento.

In Figura 45 viene riportato il picco di fusione dei campioni isotropi con 0,5 (Figura 4 b) e 3 (Figura 4 a) wt% di UH al secondo riscaldamento.

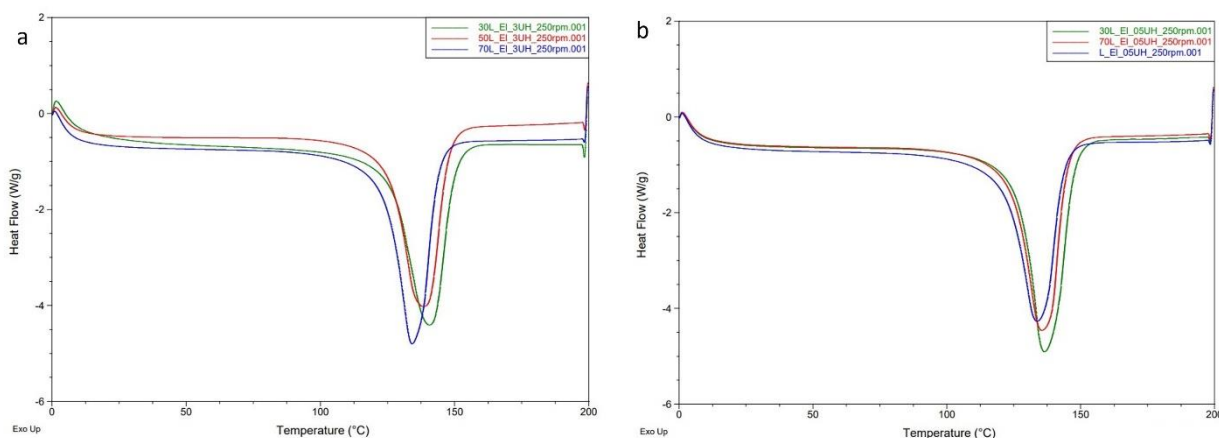


Figura 45 - (a) picco di fusione per i campioni isotropi con 3 wt% di UH, (b) picco di fusione per le fibre con 0,5 wt% UH al secondo riscaldamento.

In Tabella 15 e in Figura 45 si possono vedere le temperature di fusione e l'entalpia di fusione al secondo riscaldamento per le fibre. Se si vuole confrontare con i picchi del primo riscaldamento (Tabella 14), si nota subito che per i campioni 50L_EI_3UH_250rpm e 30L_EI_3UH_250rpm non è più visibile un andamento bimodale del picco di fusione. Questo significa che il processo di lavorazione, in particolare l'applicazione del flusso elongazionale, impatta in modo significativo sulle proprietà termiche dei due campioni. In generale, è possibile notare come all'aumentare della percentuale di E nel blend aumenta la temperatura di fusione e l'entalpia di fusione come già era stato riscontrato per i campioni isotropi. Inoltre, è possibile notare come a differenza dei campioni isotropi (Tabella 12), l'entalpia teorica sottostima l'entalpia di fusione sperimentale.

3.3 Diffrazione a Raggi X (XRD)

Di seguito sono analizzati i dati ottenuti dall'analisi di diffrazione a Raggi X. Tale analisi è stata eseguita sugli stessi campioni che sono stati analizzati durante la DSC. I materiali isotropi analizzati sono: L_05UH, 70L_05UH, 30L_05UH, 70L_3UH, 50L_3UH e 30L_3UH. I materiali sottoposti a stiro (fibre) analizzati sono: L_EI_05UH_250rpm, 70L_EI_05UH_250rpm, 30L_EI_05UH_250rpm, 70L_EI_3UH_250rpm, 50L_EI_3UH_250rpm e 30L_EI_3UH_250rpm. Gli spettri mostrati di seguito, riportano l'intensità dei picchi, riferita alle direzioni cristallografiche dei polimeri analizzati, in funzione della posizione angolare (2θ) che dipende dai parametri di cella.

3.3.1 XRD campioni isotropi

I campioni isotropi sono stati ottenuti cercando di mantenere la microstruttura formata durante il processing; i campioni sono stati ricavati a partire dal polimero fuso, in uscita dall'estrusore, pressando il materiale tra due lastre di metallo per ottenere una superficie più regolare possibile. In Figura 46-47 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni isotropi.

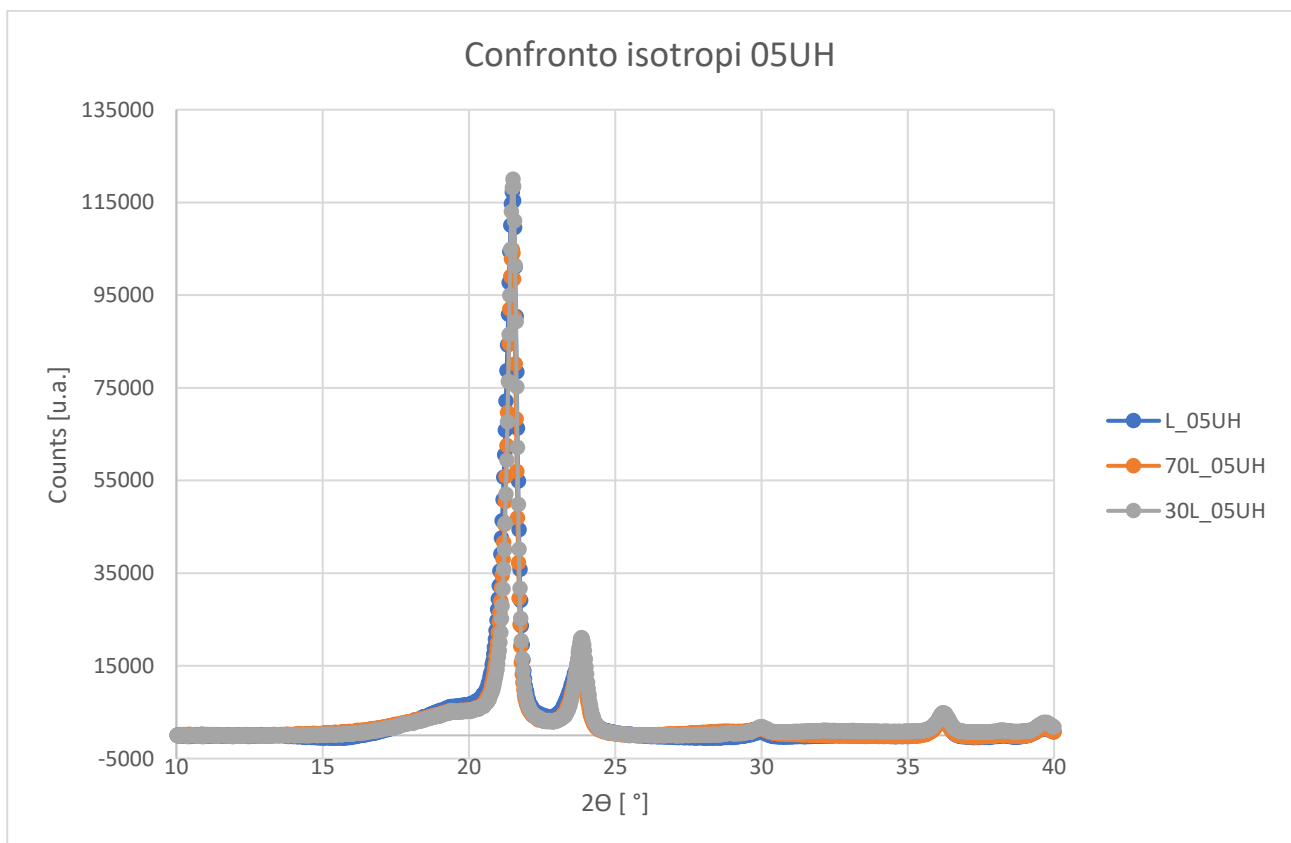


Figura 46 - Confronto campioni isotropi con 0,5 wt% di UH.

In Figura 46 sono riportati i diagrammi di L_05UH, 70L_05UH e 30L_05UH; per tutti e tre i campioni è possibile individuare quattro picchi caratteristici a $2\theta = 21,5^\circ$, $2\theta = 23,8^\circ$, $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 36,2^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a $2\theta = 19,3^\circ$. Confrontando i picchi ottenuti con l'analisi XRD di HDPE puro [37], si possono notare delle corrispondenze con i picchi trovati per i blend contenenti 0,5 wt% di UH. I due picchi di maggiore intensità $2\theta = 21,5^\circ$ e $2\theta = 23,8^\circ$ corrispondono rispettivamente al piano cristallografico (110) e (200). I picchi di minore intensità $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 36,2^\circ$ corrispondono rispettivamente al piano cristallografico (210) e (020). I picchi a $2\theta = 21,5^\circ$, $23,8^\circ$ e 30° suggeriscono la presenza di una struttura cristallina ortorombica che risulta essere indipendentemente dalla composizione del blend [35]. La spalla visibile intorno a $2\theta = 19,3^\circ$ potrebbe essere dovuta alla presenza della percentuale di fase amorfa [37] oppure potrebbe corrispondere ad un piano

cristallografico (010) appartenente all'HDPE monoclinico [38]. Inoltre, è possibile notare come al variare della composizione del blend (rapporto tra L ed E) non ci siano variazioni significative nell'allineamento dei piani cristallini [35].

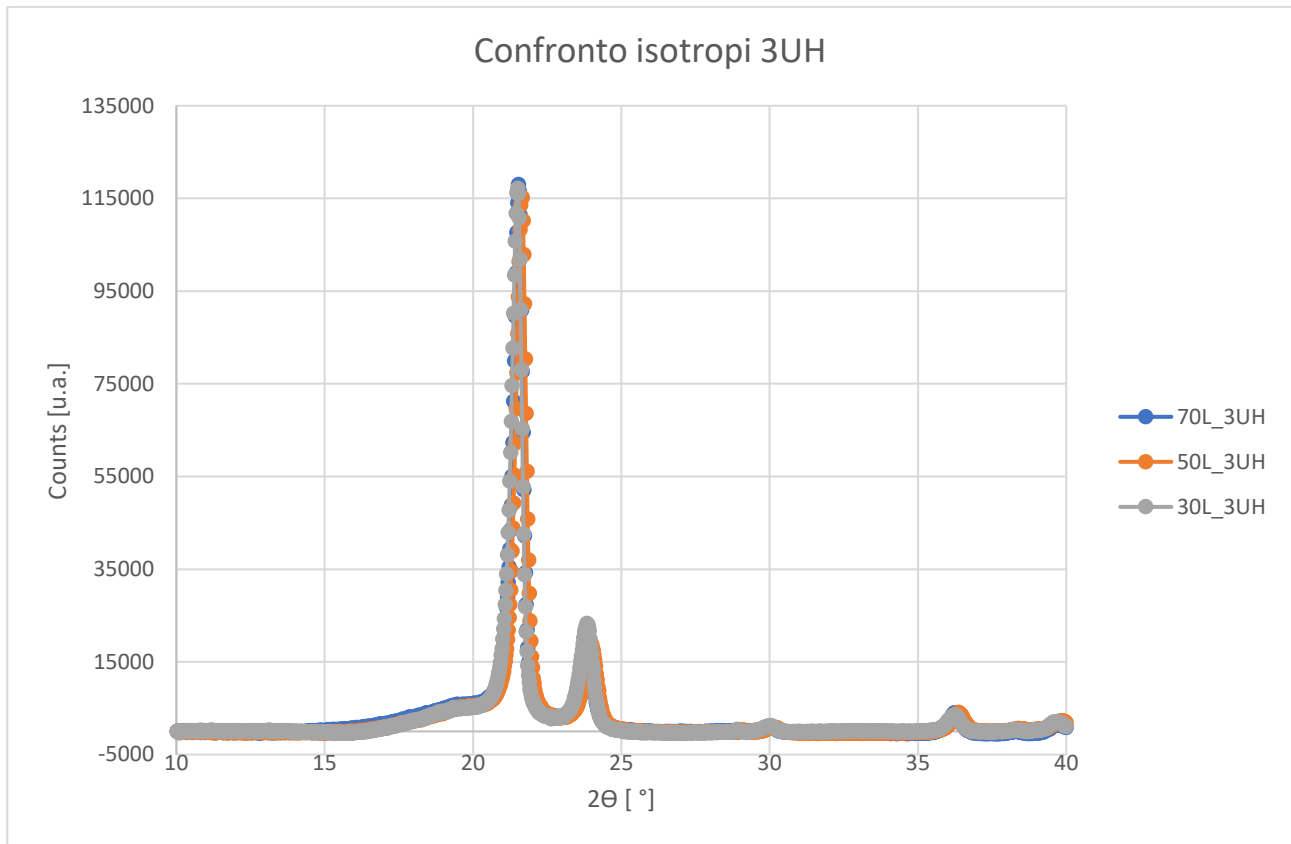


Figura 47 - Confronto campioni isotropi con 3 wt% di UH.

In Figura 47 sono riportati i diagrammi di 70L_3UH, 50L_3UH e 30L_3UH; per tutti e tre i campioni è possibile individuare quattro picchi caratteristici a $2\theta = 21,5^\circ$, $2\theta = 23,9^\circ$, $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 36,2^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a $2\theta = 19,6^\circ$. Si possono fare delle considerazioni simili a quelle fatte per i campioni con 0,5 wt% di UH. I picchi più intensi a $2\theta = 21,5^\circ$ e $2\theta = 23,9^\circ$ corrispondono rispettivamente al piano cristallografico (110) e (200) mentre i picchi di minore intensità a $2\theta = 30^\circ$ e $2\theta = 36,2^\circ$ corrispondono rispettivamente al piano cristallografico (210) e (020). I picchi a $2\theta = 21,5^\circ$, $23,9^\circ$ e 30° suggeriscono la presenza di una struttura cristallina ortorombica mentre al spalla a $2\theta = 19,6^\circ$ potrebbe essere dovuta alla presenza della fase amorfa oppure potrebbe corrispondere ad un piano cristallografico (010) appartenente all'HDPE monoclinico. In maniera simile a quanto visto per i campioni con lo 0,5 wt% di UH (Figura 46), si può dire che al variare della composizione del blend (rapporto tra L ed E) non ci siano delle variazioni significative nell'allineamento dei piani cristallini [35]. Inoltre, in letteratura è stato notato come all'aumentare della percentuale di UH all'interno del blend si osserva un aumento dell'intensità dei picchi di (110) e (200) [35]; nei campioni presi in esame in questo lavoro di tesi, non si sono osservate variazioni significative dell'intensità dei picchi (Figura 46 e Figura 47) probabilmente dovuto alla minore percentuale di UH presente nei campioni rispetto ad altri lavori in cui si raggiungono percentuali di UH dal 10 fino al 40% [35].

3.3.2 XRD fibre

L'analisi XRD delle fibre è stata condotta utilizzando le stesse composizioni dei campioni isotropi, le fibre durante il processing sono state sottoposte a stiro a velocità di 250 rpm per mantenere il flusso elongazionale costante. In Figura 48-49 sono riportati i diffrattogrammi delle fibre testate.

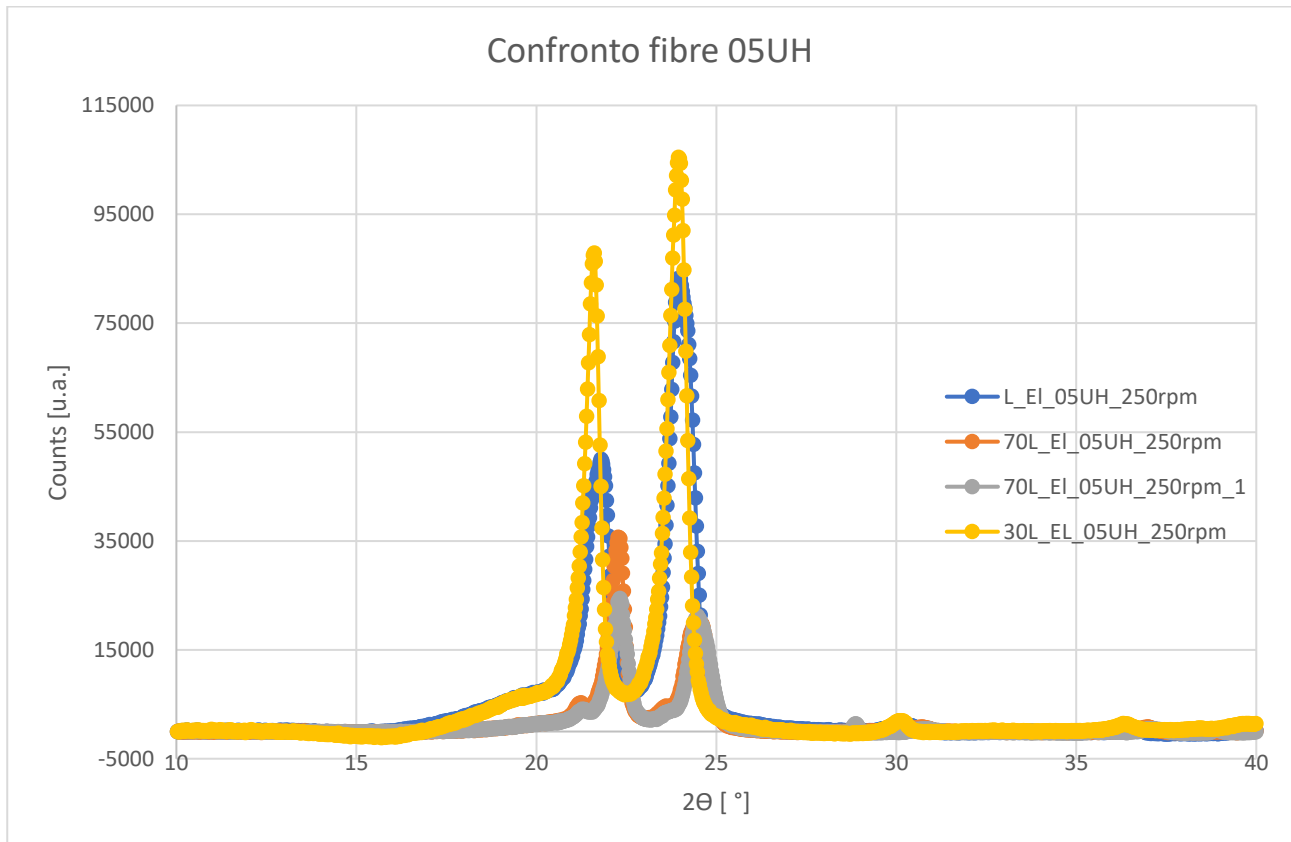


Figura 48 - Confronto fibre con 0,5 wt% di UH.

In Figura 48 sono riportati i diagrammi di L_EI_05UH_250rpm, 70L_EI_05UH_250rpm e 30L_EI_05UH_250rpm; rispetto ai campioni isotropi (Figura 1) è possibile notare delle differenze tra i diffrattogrammi al variare della composizione del blend. Per L_EI_05UH_250rpm si possono notare due picchi di maggiore intensità a $2\theta = 21,8^\circ$ e $2\theta = 24^\circ$ e due picchi di minore intensità a $2\theta = 30,4^\circ$ e $2\theta = 36,6^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a circa $2\theta = 19,5^\circ$. Per 70L_EI_05UH_250rpm è possibile osservare due picchi di maggiore intensità a $2\theta = 22,3^\circ$ e $2\theta = 24,5^\circ$ e dei picchi di minore intensità a $2\theta = 28,9^\circ$, $2\theta = 30,9^\circ$, $2\theta = 37^\circ$ e $2\theta = 38,8^\circ$. Per 30L_EI_05UH_250rpm è possibile osservare due picchi di maggiore intensità a $2\theta = 21,5^\circ$ e $2\theta = 23,9^\circ$ e due picchi minori a $2\theta = 30,2^\circ$ e $2\theta = 36,4^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a circa $2\theta = 19,3^\circ$.

Per tutte e tre le formulazioni si può ipotizzare che il picco compreso tra $2\theta = 21,5^\circ$ e $2\theta = 22,3^\circ$ corrisponde al piano cristallografico (110), il picco compreso tra $2\theta = 24^\circ$ e $2\theta = 24,5^\circ$ corrisponde al piano cristallografico (200); in letteratura è stato osservato che questi due picchi si trovano generalmente a 2θ compreso tra 13° e 27° [36]. Il picco compreso tra $2\theta = 36,6^\circ$ e $2\theta = 37^\circ$ corrisponde al piano cristallografico (020); in letteratura è stato osservato che questo picco si trova generalmente a 2θ compreso tra 33° e 38° [36]. Questi tre picchi rappresentano la struttura cristallina ortorombica del polietilene [36]. La spalla, che è visibile intorno a 19° per L_EI_05UH_250rpm e 30L_EI_05UH_250rpm può essere attribuita alla fase amorfa presente nel polimero [37]. La variazione dell'intensità dei picchi non segue un andamento regolare ma varia in base alla composizione. Questo andamento non è stato osservato per i campioni isotropi in cui l'intensità dei picchi cristallini non variava con la composizione del materiale.

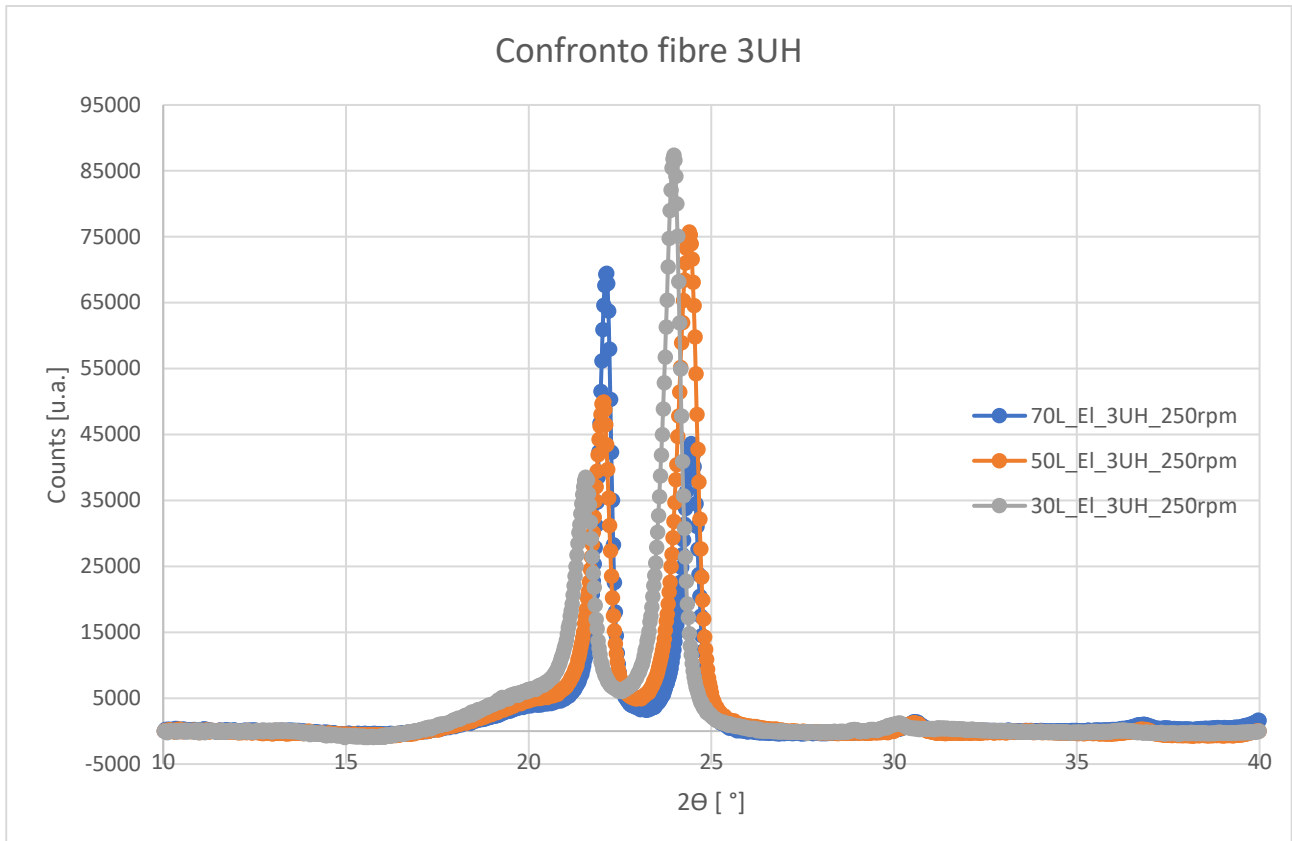


Figura 49 - Confronto fibre 3 wt% di UH.

In Figura 49 sono riportati i diagrammi di 70L_EI_3UH_250rpm, 50L_EI_3UH_250rpm e 30L_EI_3UH_250rpm, rispetto ai campioni isotropi (Figura 2) è possibile notare delle differenze tra i diffrattogrammi al variare della composizione del blend. Per 70L_EI_3UH_250rpm si possono notare due picchi di maggiore intensità a $2\theta = 22,1^\circ$ e $2\theta = 24,5^\circ$ e due picchi di minore intensità a $2\theta = 30,6^\circ$ e $2\theta = 36,9^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a circa $2\theta = 20,1^\circ$. Per 50L_EI_3UH_250rpm si possono osservare due picchi di maggiore intensità a $2\theta = 21,9^\circ$ e $2\theta = 24,4^\circ$ e due picchi di minore intensità a $2\theta = 30,6^\circ$ e $2\theta = 36,8^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a circa $2\theta = 19,9^\circ$. Per 30L_EI_3UH_250rpm si possono notare due picchi di maggiore intensità a $2\theta = 21,5^\circ$ e $2\theta = 23,9^\circ$ e un di minore intensità a $2\theta = 30,1^\circ$. Inoltre, è possibile osservare una spalla a circa $2\theta = 19,3^\circ$.

Per tutte e tre le formulazioni si può ipotizzare che il picco compreso tra $2\theta = 21,5^\circ$ e $2\theta = 22,1^\circ$ corrisponde al piano cristallografico (110), il picco compreso tra $2\theta = 23,9^\circ$ e $2\theta = 24,5^\circ$ corrisponde al piano cristallografico (200); in letteratura è stato osservato che questi due picchi si trovano generalmente a 2θ compreso tra 13° e 27° [36]. Il picco compreso tra $2\theta = 36,6^\circ$ e $2\theta = 37^\circ$ corrisponde al piano cristallografico (020); in letteratura è stato osservato che questo picco si trova generalmente a 2θ compreso tra 33° e 38° [36]. Questi tre picchi rappresentano la struttura cristallina ortorombica del polietilene [36]. Per tutte le formulazioni la spalla intorno ai 20° è attribuibile alla fase amorfa presente nel polimero [37]. All'aumentare della percentuale di L all'interno del blend è possibile osservare come il picco (110) tende ad aumentare l'intensità (passa da circa 38000 u.a. a 67000 u.a.) mentre il picco (200) tende a diminuire d'intensità (passa da 86000 u.a. a 40000 u.a.) all'aumentare di L nel blend. Questo comportamento non è stato osservato per le fibre a 0,5 wt% e per i campioni isotropi.

3.4 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è stato utilizzato per analizzare la morfologia delle superfici di frattura dei campioni estrusi (isotropi). I provini sono stati sottoposti alla procedura di etching con Xilene bollente per 30 minuti per eliminare la parte amorfa del polimero e rilevare le strutture cristalline presenti. Per ottenere una superficie di frattura fragile i provini sono stati esposti all'azoto liquido. L'analisi SEM è stata eseguita sui campioni estrusi L_05UH, 70L_05UH, 30L_05UH, 70L_3UH e 30L_3UH. Tutte le immagini ottenute sono state eseguite in modalità elettroni secondari e l'ingrandimento è stato scelto in base al campione (1.00K X, 1.50K X, 2.50K X, 5.00K X).

In Figura 50-51-52-53-54 sono riportate le immagini SEM dei diversi campioni. In generale, sono visibili le superfici di frattura fragile e indipendentemente dalla composizione del materiale di base (blends o matrice pura) e dal contenuto di UHMWPE la morfologia dei campioni risulta abbastanza omogenea. Non sono visibili agglomerati di polvere di UHMWPE, questo significa che le condizioni di processo utilizzate sono state ottimali per garantire un'ottima miscelazione dei tre polimeri.

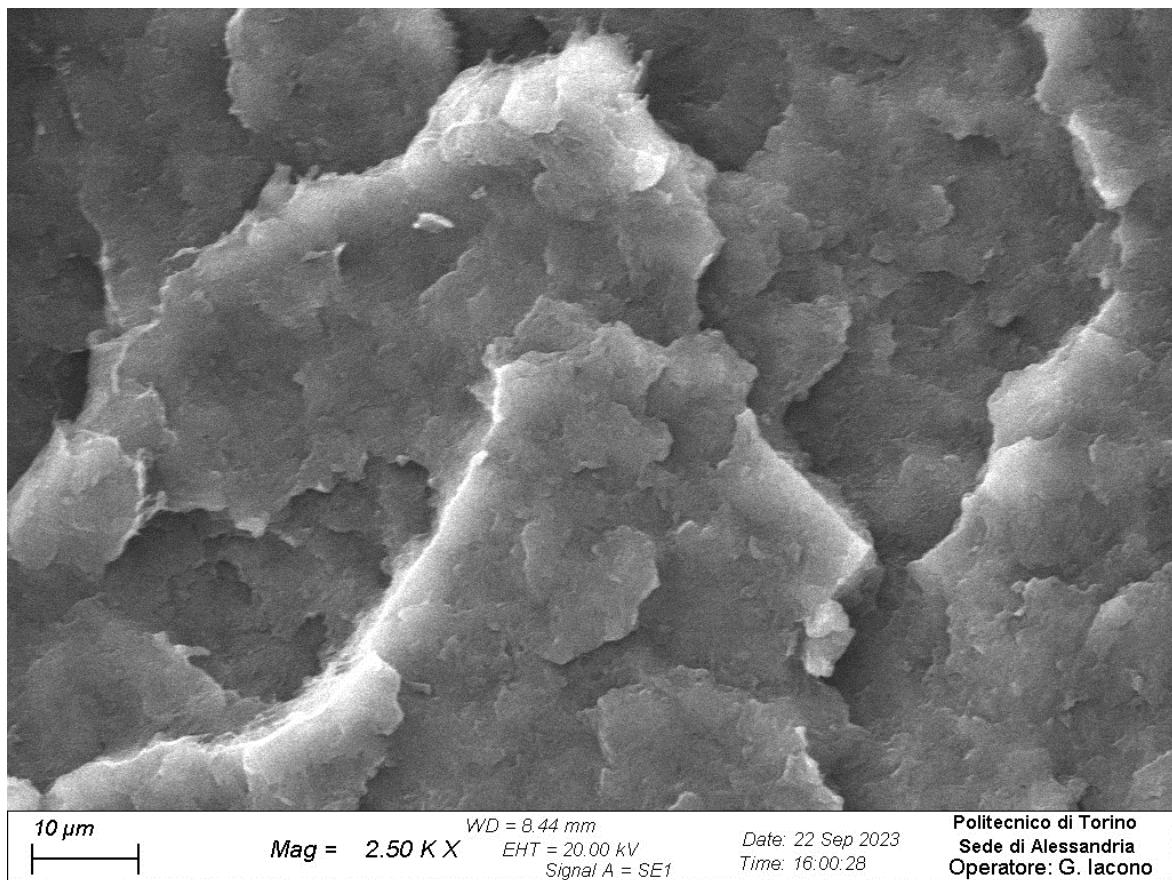


Figura 50 - SEM campione 30L_3UH estruso con ingrandimento pari a 2.50K X.

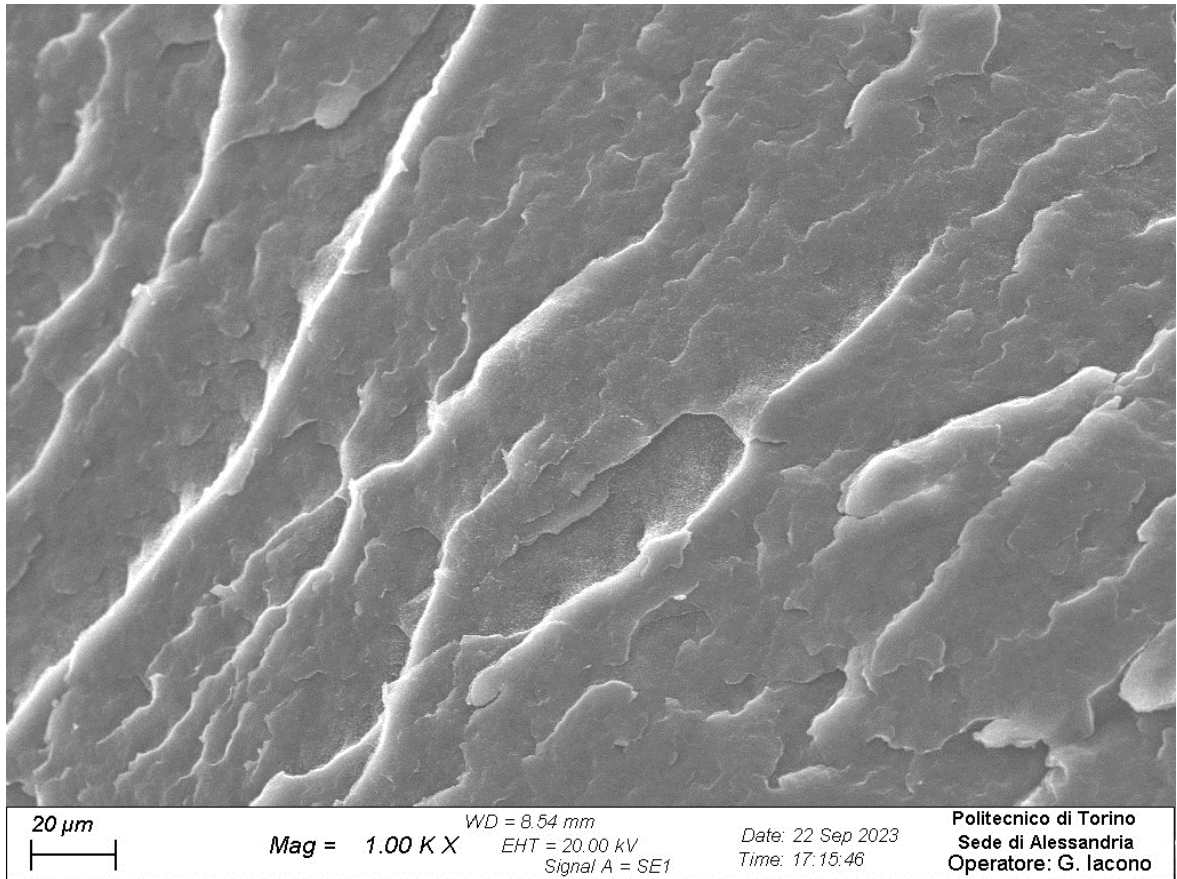


Figura 51 - SEM campione 70L_3UH estruso con ingrandimento pari a 1.00K X.

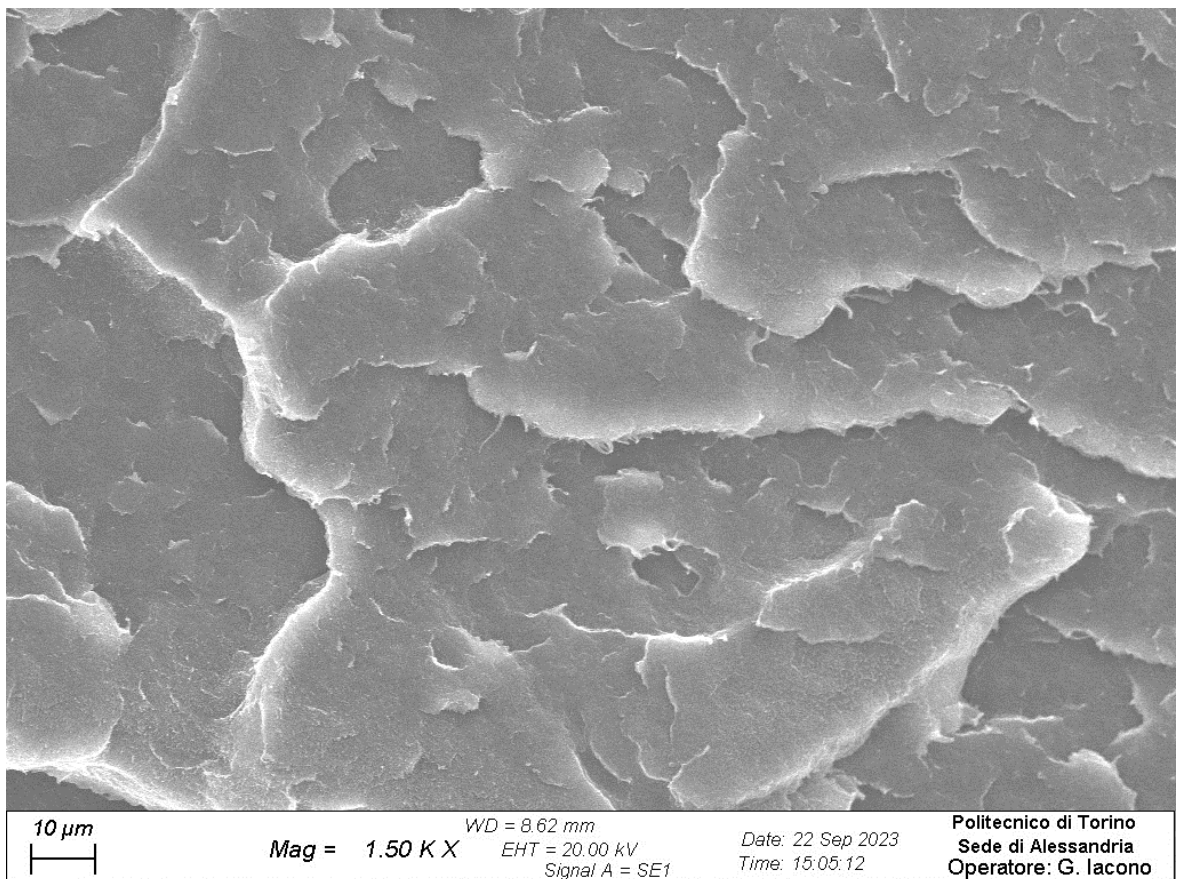


Figura 52 - SEM campione 30L_05UH estruso con ingrandimento pari a 1.50K X.

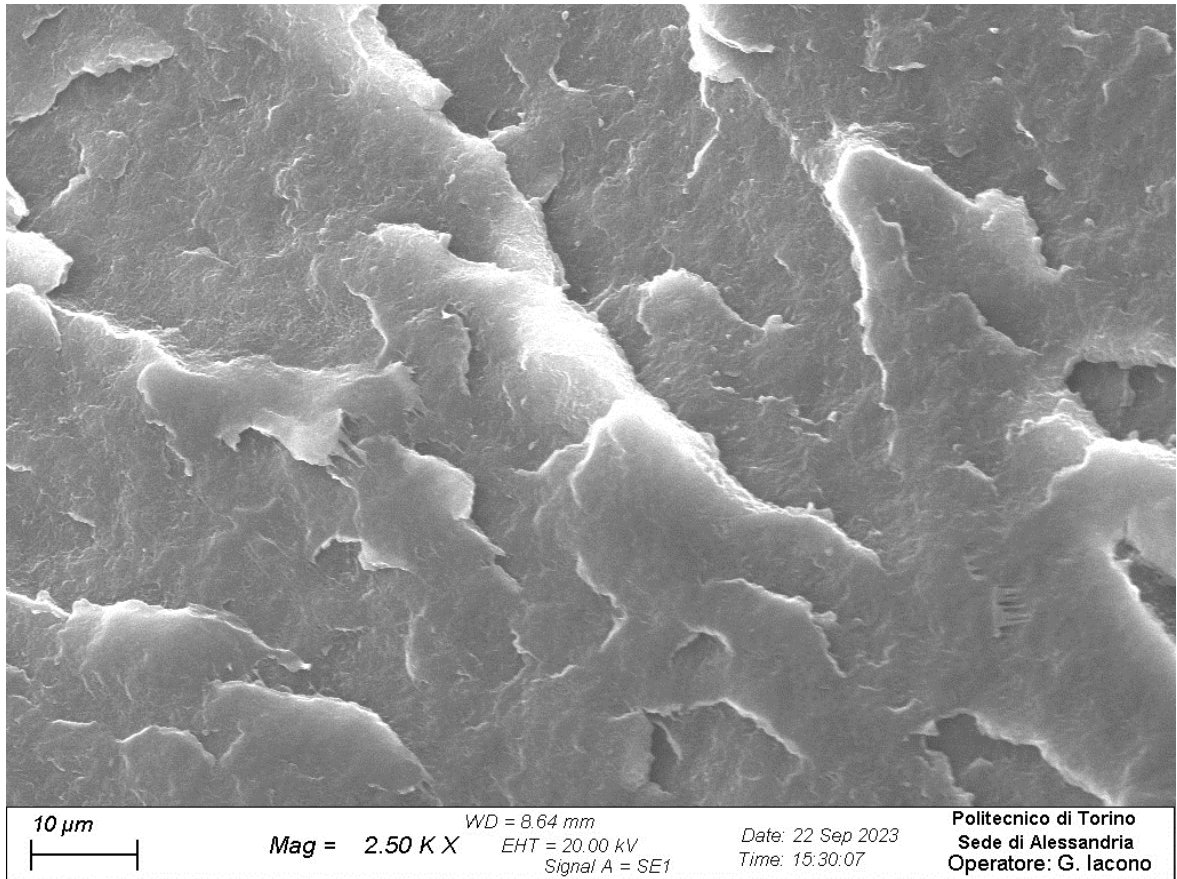


Figura 53 - SEM campione 70L_05UH estruso con ingrandimento 2.50K X.

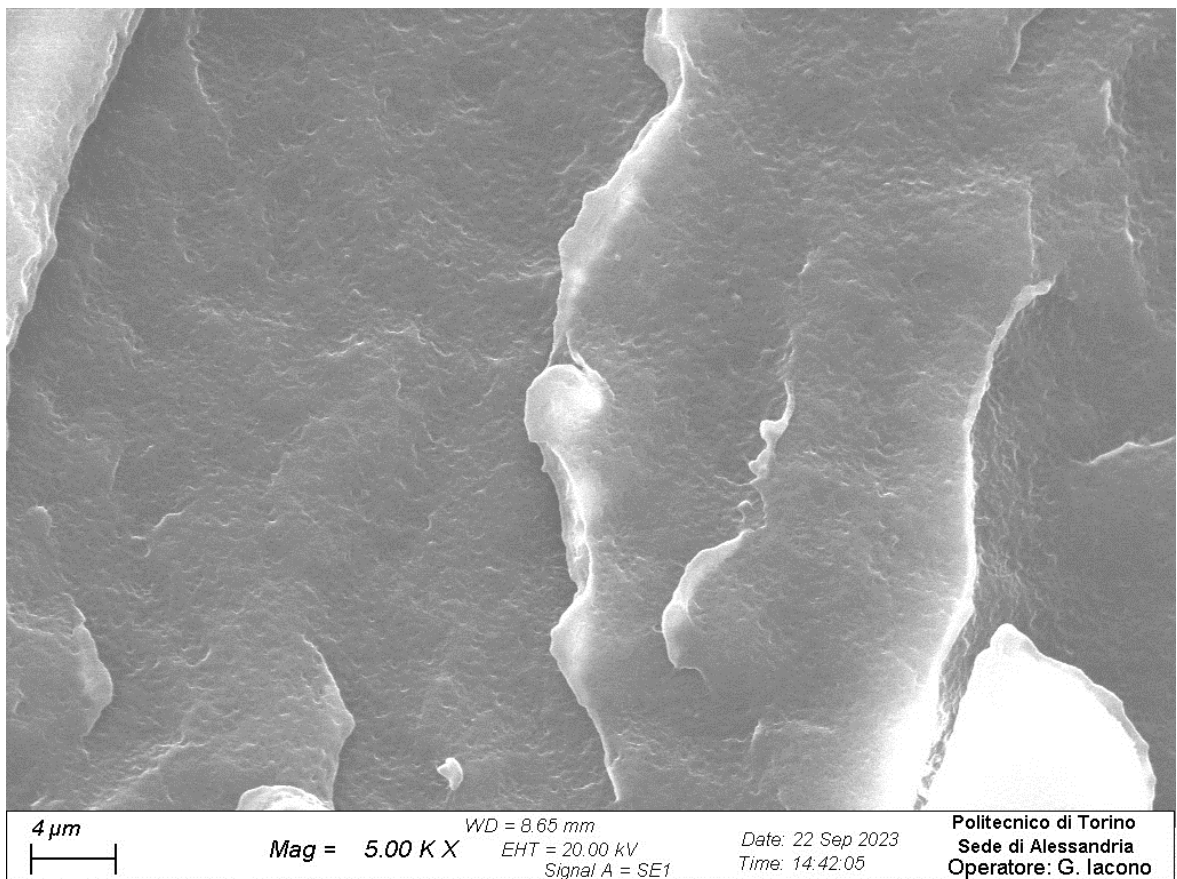


Figura 54 - SEM campione L_05UH estruso con ingrandimento pari a 5.00K X.

3.5 Prove meccaniche

Si procede con l'analisi delle prove meccaniche eseguite sia sulle fibre sia sui provini ad osso di cane.

3.5.1 Prove meccaniche fibre

Per valutare l'effetto delle diverse percentuali di UHMWPE e le diverse proporzioni tra L ed E nella matrice si riportano i diagrammi della tensione a rottura in funzione del rapporto di stiro (DR, draw ratio), definito come il rapporto tra $\frac{d_{FILIERA}^2}{d_{FIBRA}^2}$ dove $d_{FILIERA}$ è pari a 2,5 mm. Ottenere fibre a diversi DR significa avere diversi diametri; in particolare se il DR è basso le fibre hanno diametro maggiore perché minore è il flusso elongazionale subito, mentre se il DR è alto le fibre hanno diametro minore perché maggiore è il flusso elongazionale subito. Quindi se il DR tende a 1 il materiale può essere considerato isotropo (provini ad osso di cane DR=1). La valutazione delle proprietà meccaniche al crescere del DR permette una stima dell'effetto del flusso elongazionale; è plausibile aspettarsi che all'aumentare del flusso elongazionale, il diametro delle fibre diminuisce e le catene polimeriche tendono ad allinearsi maggiormente. Di seguito sono riportate i diagrammi dello sforzo massimo σ_{max} in funzione del al DR. Inoltre, vengono visualizzate le linee di fitting lineare dei punti sperimentali per rendere più semplice l'interpretazione dei dati ed evidenziare l'andamento.

In Figura 55 è riportato il diagramma sforzo massimo rispetto al DR per le cinque formulazioni testate al variare del rapporto tra L ed E.

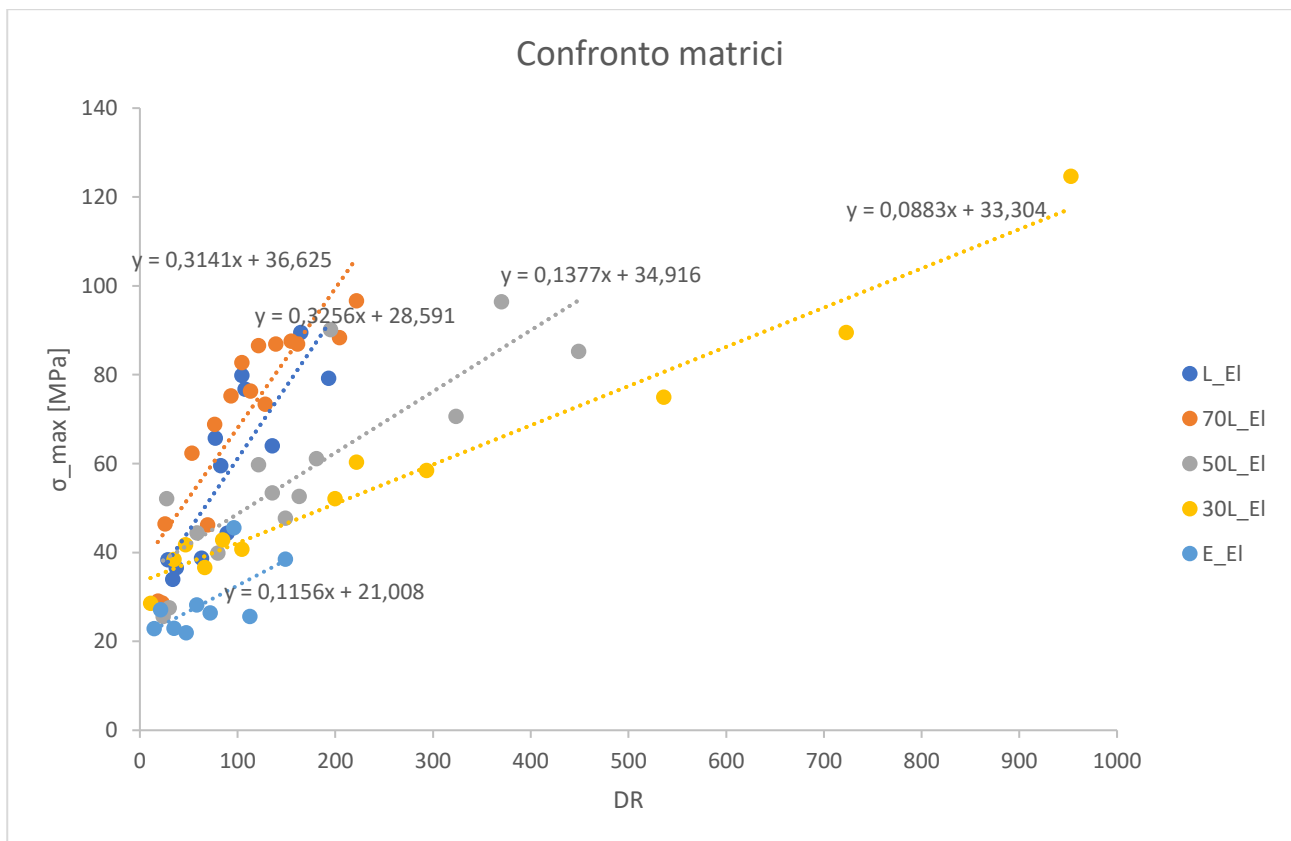


Figura 55 - Confronto matrici al variare del rapporto tra L ed E.

In Figura 55 è possibile notare che all'aumentare del DR aumenta lo sforzo a rottura, questo comportamento è ampiamente rilevato in letteratura: all'aumentare dell'intensità dello stiro, quindi del flusso elongazionale, aumenta l'orientazione delle macromolecole e, di conseguenza, anche il valore dello sforzo massimo, in quanto si sollecita un sistema non più isotropo, ma un sistema caratterizzato da catene orientate e con

maggior resistenza meccanica [39]. Per le formulazioni L_EI e 70L_EI è possibile notare una pendenza della linea di fitting lineare maggiore rispetto a 50L_EI, 30L_EI ed E_EI; la pendenza tende a diminuire all'aumentare della percentuale di E all'interno del blend. Inoltre, la linea di fitting di L_EI e 70L_EI è praticamente sovrapponibile, si può ipotizzare un meccanismo di deformazione simile. Se si considerano 50L_EI e 30L_EI la pendenza della retta diminuisce ma si osserva anche in aumento importante del DR; questa variazione significa che il diametro delle fibre testate per 50L_EI e 30L_EI raggiunge dei valori inferiori rispetto a L_EI e 70L_EI (DR massimo per 30_EI è pari a 952, per 50L_EI è pari a 448, per 70L_EI è pari a 221 e per L_EI è pari a 192). L'aumento del DR in 50L_EI e 30L_EI comporta anche un aumento della tensione a rottura rispetto a L_EI e 70L_EI (per 50L_EI la tensione massima registrata è pari a 96,4 MPa, per 30L_EI è pari a 124,6 MPa mentre per 70L_EI è pari a 88,3 MPa e per L_EI è pari a 89,5 MPa). È possibile ipotizzare che i blend 50L_EI e 30L_EI durante il processing, quando al materiale fuso è stato applicato il flusso elongazionale, hanno dimostrato una maggiore deformabilità rispetto a L_EI e 70L_EI che ha permesso di ottenere dei diametri inferiori delle fibre. Questa maggiore deformabilità, durante la fase di produzione delle fibre, si visualizza in un aumento della tensione a rottura massima registrata durante le prove di trazione. Se si considera E_EI si può notare come i punti sia maggiormente dispersi rispetto alle altre formulazioni e confrontandolo con 30L le proprietà meccaniche risultano totalmente diverse. È stato notato durante il processing che E da solo non presenta una viscosità sufficientemente elevata per essere stirato, aggiungendo una percentuale di L pari al 30 wt% si osserva un aumento importante delle proprietà meccaniche. Si può dire che l'aggiunta di L permette lo stiro perché aumenta la viscosità ma allo stesso tempo la presenza di E permette alle catene polimeriche di orientarsi maggiormente nella direzione di stiro, rispetto a formulazioni con percentuali inferiori di E, permettendo di raggiungere DR superiori. L'aumento del DR comporta una maggiore rigidità delle fibre e un aumento della tensione a rottura. Per 50L_EI è possibile fare considerazioni simili a 30L_EI mentre per 70L_EI non si osservano le stesse proprietà meccaniche perché la percentuale di L nel blend aumenta modificando il meccanismo di deformazione.

Nelle Figure 56-57-58 sono riportate i diagrammi tensione massima rispetto al DR per le formulazioni 70L_EI, 50L_EI e 30L_EI al variare della percentuale di UH. Si vuole studiare come influisce la percentuale di UH sulle proprietà meccaniche delle fibre.

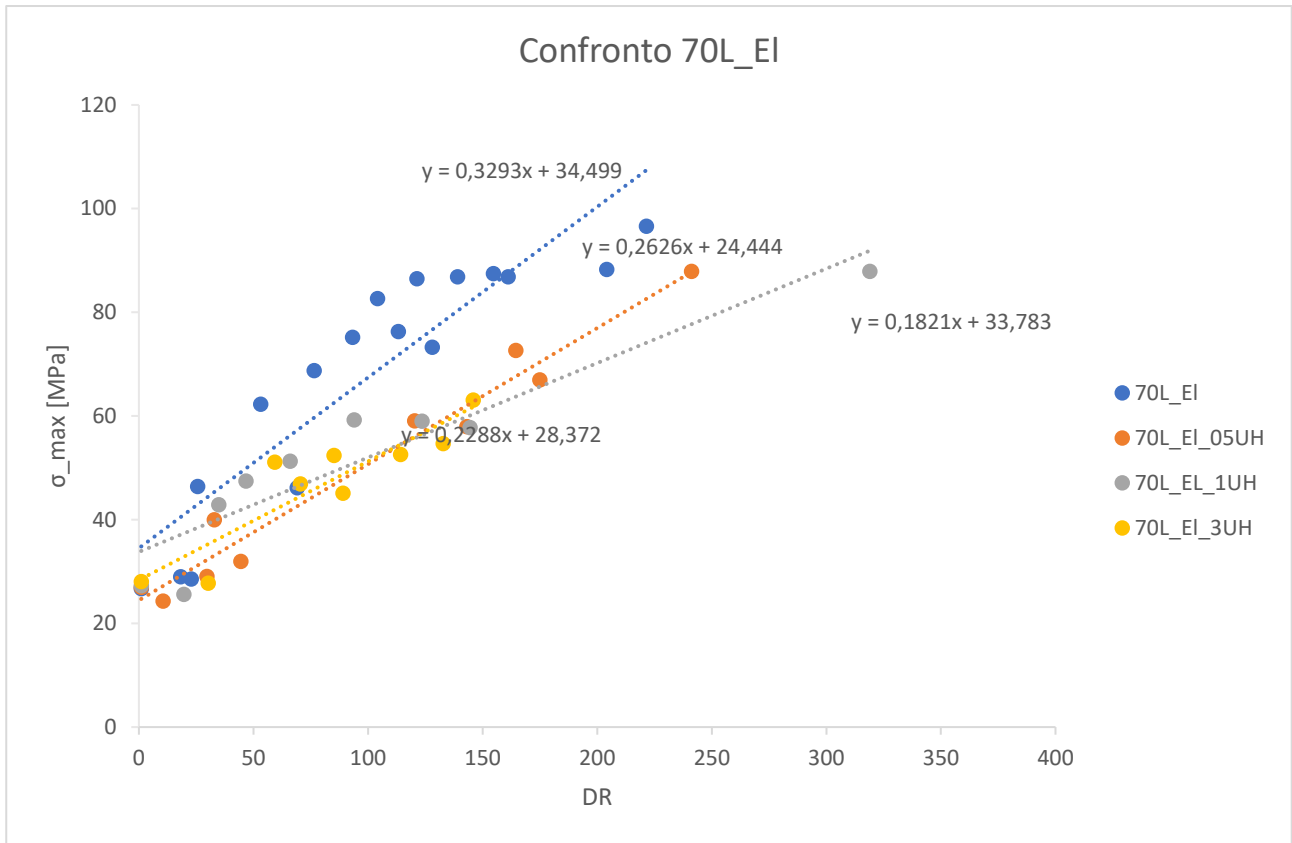


Figura 56 - Confronto 70L_EI al variare della percentuale di UH.

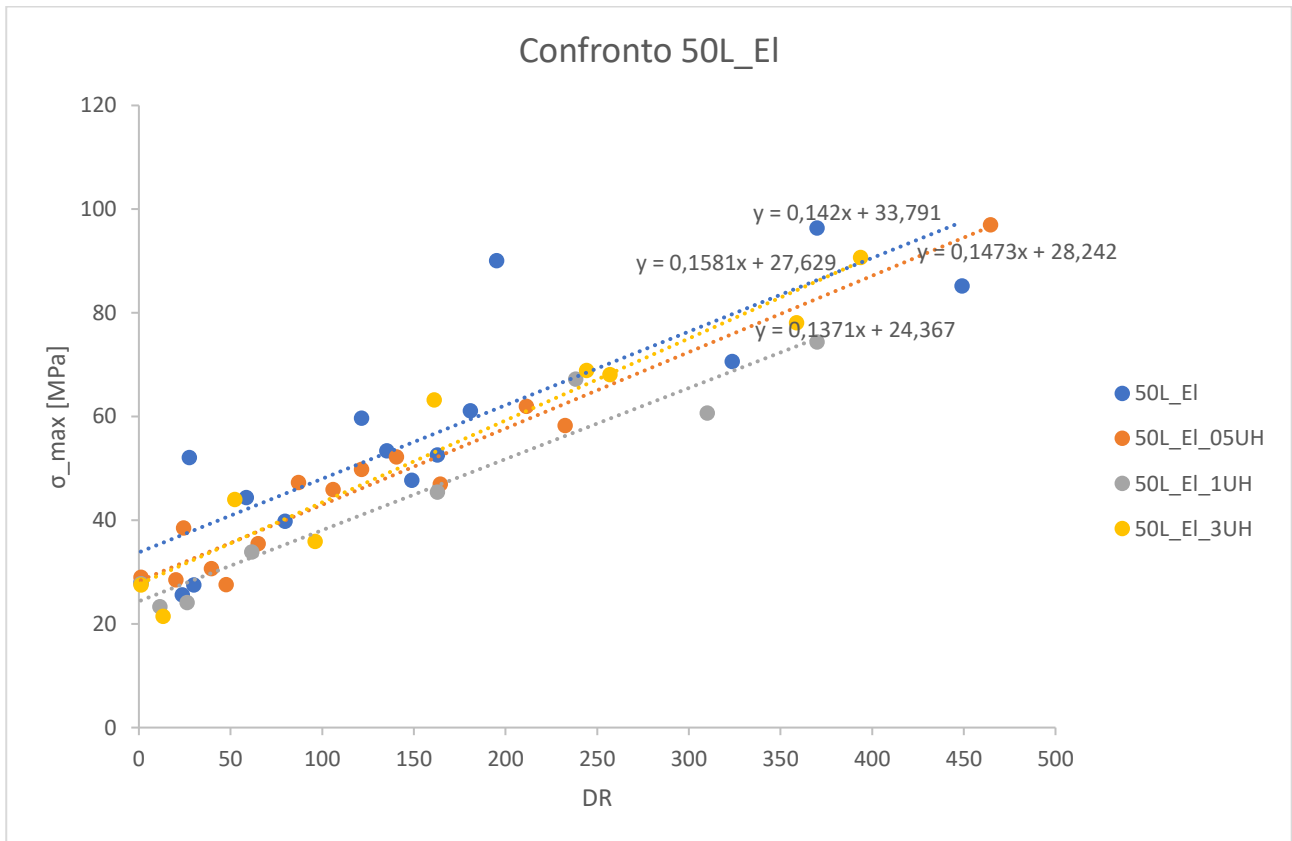


Figura 57 - Confronto 50L_EI al variare della percentuale di UH.

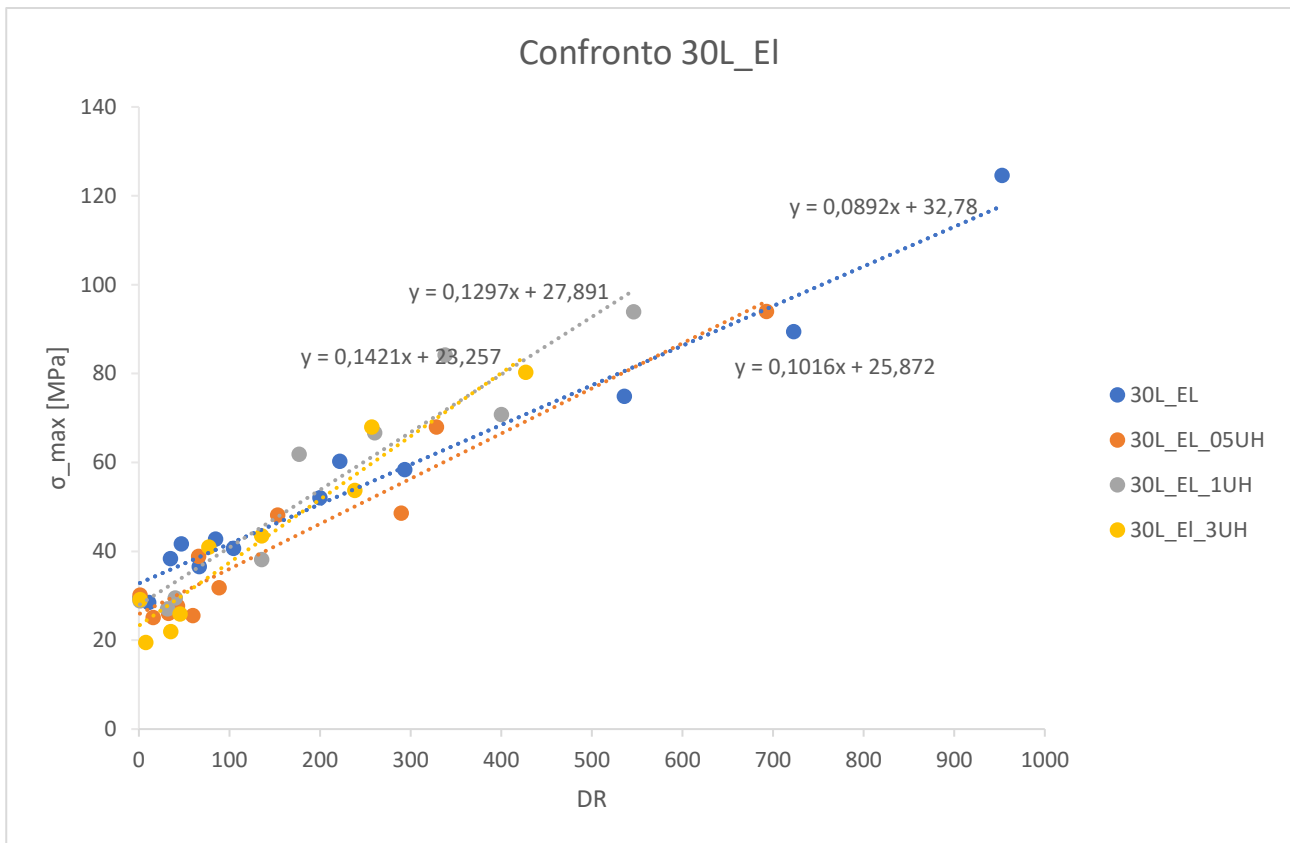


Figura 58 - Confronto 30L_EI al variare della percentuale di UH.

In Figura 56 è possibile notare che la pendenza della linea di fitting è maggiore per 70L_EI sia maggiore rispetto alle altre curve testate in cui è stata aggiunta nella formulazione una percentuale di UH. Per queste fibre è stata registrata la più alta tensione a rottura per la formulazione 70L, questo valore è pari a 96,6 MPa per un DR pari a 221. All'aumentare della percentuale di UH all'interno della formulazione è possibile notare una diminuzione della pendenza. In particolare, 70L_EI_05UH e 70L_EI_3UH hanno praticamente la stessa pendenza mentre 70L_EI_1UH ha una pendenza minore. La diminuzione generale della pendenza aggiungendo UH indica che l'aggiunta di una percentuale di un polimero con peso molecolare medio molto maggiore rispetto ad L ed E modifica il meccanismo di deformazione delle fibre e influisce sulla capacità del materiale di essere stirato. Se considero 70L_EI_1UH è possibile notare, rispetto a 70L_EI, che i valori di DR raggiunti sono maggiori che i significa un diametro minore delle fibre; si raggiungono valori massimi di DR pari a 318 e tensioni a rottura di 87,9 MPa. Si può ipotizzare che l'aggiunta di UH abbia permesso di facilitare l'allineamento delle catene polimeriche durante il processo di stiro. Un fenomeno diverso si può notare per 70L_EI_3UH in cui non si raggiungono valori di DR superiori a 145 e anche la tensione massima registrata è pari a 63,1 MPa è minore rispetto alle altre formulazioni. Si può ipotizzare che la presenza di una percentuale elevata di L (pari a 70%) e l'aggiunta di UH non aiutano l'allineamento delle catene polimeriche rendendo meno efficace lo stiro.

In Figura 57 è possibile notare come al variare della percentuale di UH nelle fibre la pendenza delle linee non cambia in modo significativo. Per 50L_EI, 50L_EI_05UH e 50L_EI_3UH si sono registrati dei DR oltre a 400 mentre per 50L_EI_1UH fino a 350. Il valore di tensione a rottura massimo registrato è pari a 97 MPa per 50L_EI_05UH. Si può ipotizzare che, poiché la linea di tendenza dei quattro campioni non cambia in modo significativo al variare della percentuale di UH, il meccanismo di deformazione è simile per tutti e quattro i

campioni e l'aggiunta di UH alla formulazione non influisce in modo significativo sulla deformabilità delle fibre e sulla tensione a rottura.

In Figura 58 è possibile notare come la linea di tendenza di 30L_EI_1UH e 30L_EI_3UH sia praticamente paragonabile mentre la linea di tendenza di 30L_EI sia praticamente paragonabile a 30L_EI_05UH. Si può dire che il meccanismo di deformazione delle fibre contenenti una percentuale di UH pari a 1 wt% e 3 wt% sia differente rispetto a quello di 30L_EI e 30L_EI_05UH. Inoltre, è possibile notare come all'aumentare della percentuale di UH il DR massimo tende a diminuire (si ottengono fibre mediamente più spesse per 30L_EI_1UH e 30L_EI_3UH) e anche la tensione a rottura; in particolare per 30L_EI_3UH si raggiunge un DR massimo pari a 426 e una tensione a rottura pari a 80,3 MPa, per 30L_EI_1UH ho un DR massimo pari a 545 e una tensione a rottura di 93,9 MPa, per 30L_EI_05UH DR 692 e tensione a rottura 94 MPa e per 30L_EI un DR di 952 e tensione a rottura di 124 MPa. Dall'andamento delle curve si può ipotizzare che all'aumentare della percentuale di UH nella formulazione la deformabilità diminuisce e l'aggiunta di UH ha diminuito la capacità delle catene polimeriche di allinearsi durante la fase di stiro a caldo.

Per fare ulteriori considerazioni su come variano le proprietà meccaniche delle fibre al variare della formulazione del blend e al variare della percentuale è possibile costruire dei diagrammi sforzo massimo σ_{max} rispetto al DR dove i dati dello sforzo massimo sono normalizzati rispetto allo sforzo massimo a DR=1 (Tabella 16). Si sono considerati i provini ad osso di cane come DR=1.

In Figura 59 è riportato il diagramma sforzo massimo normalizzato rispetto al DR per le cinque formulazioni testate al variare del rapporto tra L ed E.

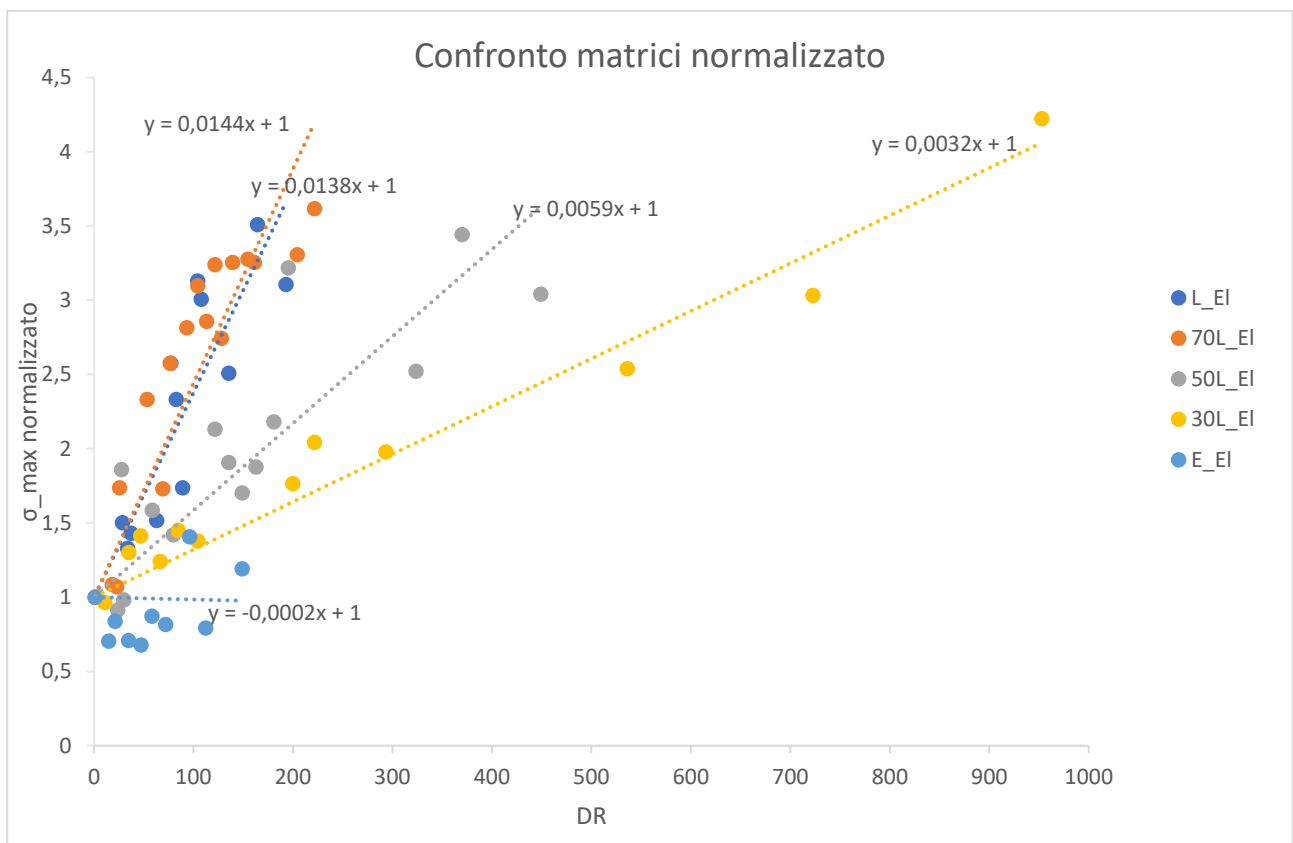


Figura 59 - Confronto matrici normalizzato al variare del rapporto tra L ed E.

In Figura 59 è possibile vedere come le curve di fit di L_EI e 70L_EI hanno un andamento analogo, si può presumere che sono caratterizzate da un meccanismo di deformazione simile. Poiché in 70L_EI è presente una percentuale del 30 wt% di E si può dire che il blend presenta una migliore lavorabilità in un eventuale

processo industriale rispetto ad L_EI pur ottenendo lo stesso andamento in flusso elongazionale. Se considero 50L_EI e 30L_EI, si può notare un notevole aumento della deformabilità rispetto alle formulazioni contenenti L in percentuali maggiori, si osserva un miglioramento dello sforzo massimo normalizzato (come visto in Figura 11) e del DR con conseguente diminuzione del diametro medio delle fibre testate a trazione. Se, invece, considero E_EI la pendenza della linea di fit risulta avere un valore negativo. Questo significa che per E è distruttivo sottoporlo a flusso elongazionale, sembra che le proprietà meccaniche diminuiscano sottoponendo il materiale a flusso elongazionale. Aggiungendo un percentuale di L al blend si osservano importanti benefici del flusso elongazionale.

Nelle Figure 60-61-62 sono riportate i diagrammi sforzo massimo normalizzato rispetto al DR per le formulazioni 70L_EI, 50L_EI e 30L_EI al variare della percentuale di UH. Si vuole studiare come influisce la percentuale di UH sulle proprietà meccaniche delle fibre.

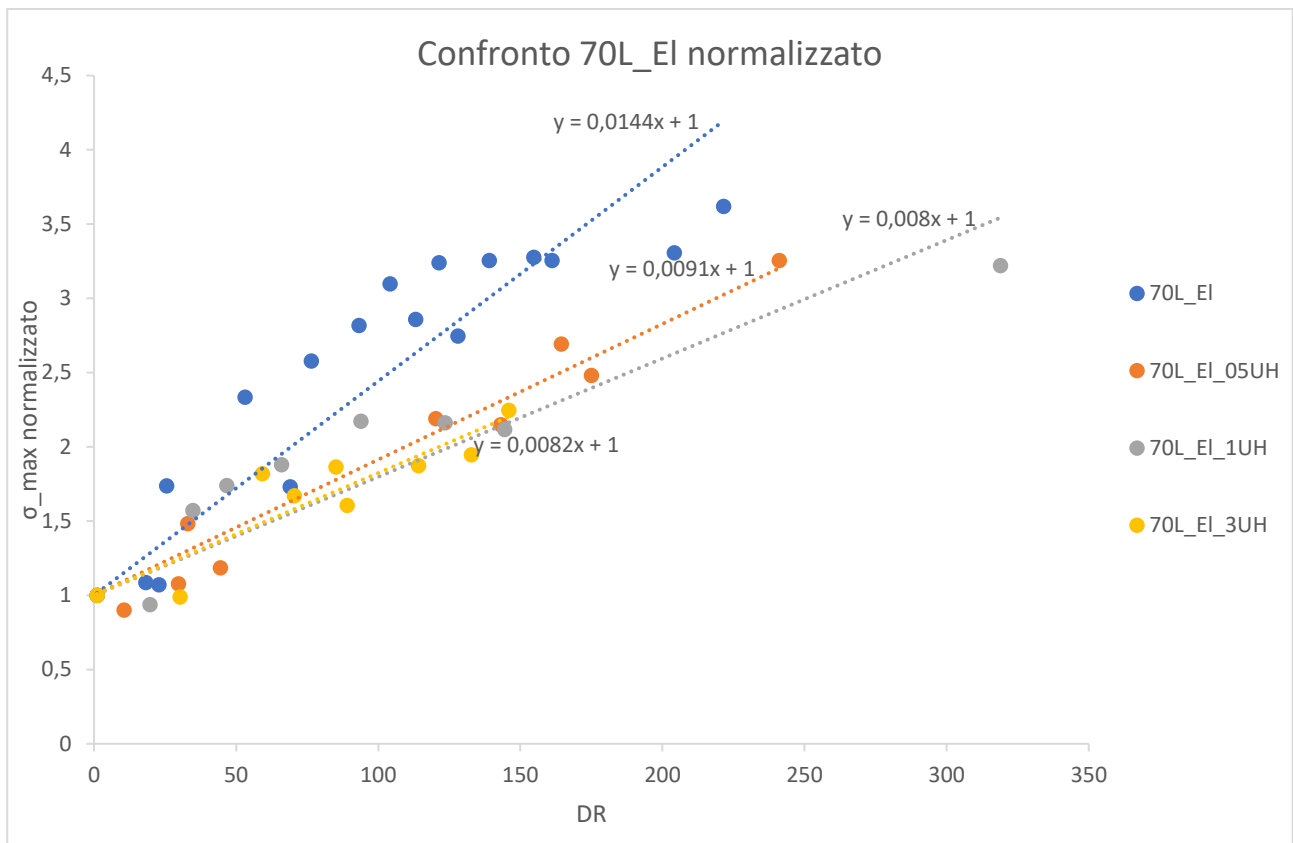


Figura 60 - Confronto 70L_EI normalizzato al variare della percentuale di UH.

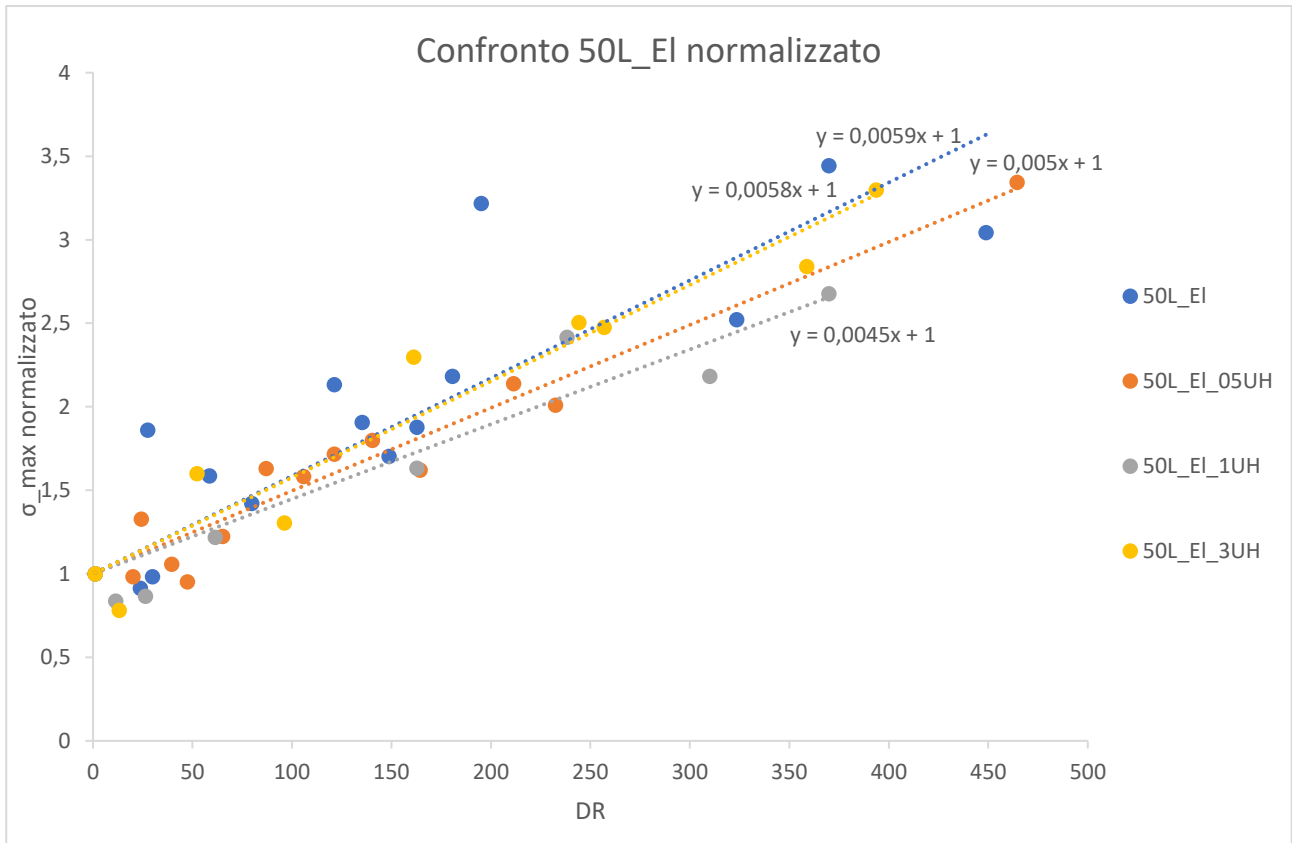


Figura 61 - Confronto 50L_EI normalizzato al variare della percentuale di UH.

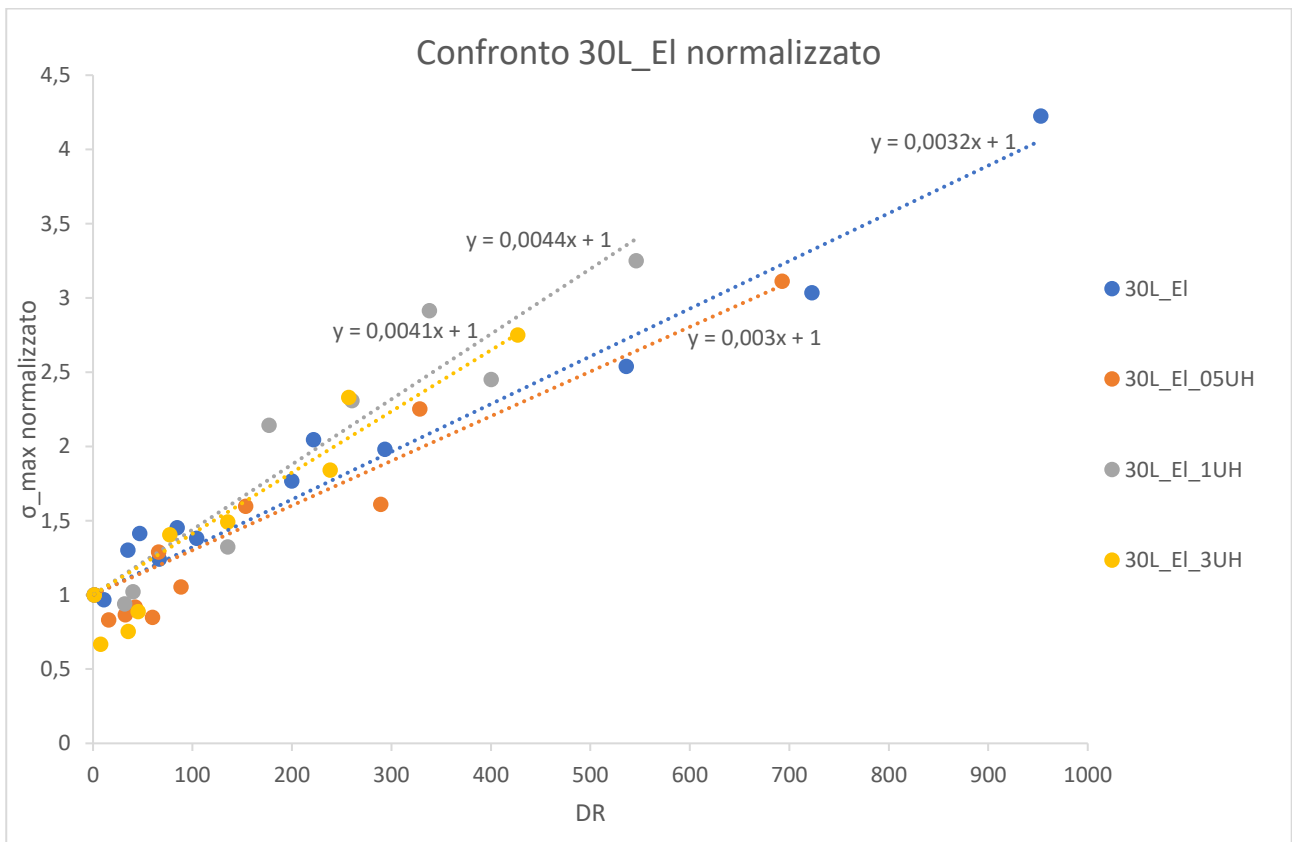


Figura 62 - Confronto 30L_EI normalizzato al variare della percentuale di UH.

In Figura 60 si può vedere un'ulteriore conferma che per 70L_EI senza l'aggiunta di UH le fibre si sono rotte mediamente a valori maggiori di sforzo massimo rispetto ai blend contenenti UH. Si nota, però, che l'aggiunta di UH, soprattutto per 70L_EI_05UH e 70L_EI_1UH, porta ad un miglioramento della deformabilità del blend ottenendo fibre con diametri mediamente minori. Questo andamento non prosegue per i campioni 70L_EI_3UH in cui la presenza di UH non ha favorito l'orientamento delle catene polimeriche durante lo stiro ottenendo valori di DR e sforzo massimo normalizzato mediamente inferiori rispetto alle altre formulazioni.

In Figura 61 si può notare come la linea di fitting dei diversi campioni abbia una pendenza leggermente diversa per tutti che erano meno visibili in Figura 57. Si può dire che l'aggiunta di UH nella formulazione 50L non modifica in modo significativo le proprietà meccaniche delle fibre.

In Figura 62 si può vedere come l'aggiunta di UH alla formulazione 30L porti ad un aumento medio della tensione massima normalizzata, soprattutto per 30L_EI_1UH e 30L_EI_3UH, rispetto a 30L_EI e l'aumento del diametro medio delle fibre.

3.5.2 Prove meccaniche ossi di cane

In questa sezione sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di trazione dei provini ad osso di cane (DR=1) dei diversi blend polimerici. Si possono considerare i provini ad osso di cane come isotropi poiché la loro preparazione è stata eseguita tramite stampaggio a compressione che non permette alle catene polimeriche di orientarsi lungo una direzione preferenziale. I valori di sforzo massimo ottenuti per i provini ad osso di cane sono stati usati per normalizzare i valori di sforzo massimo per le fibre. In Figura 63 è possibile vedere un esempio di diagramma sforzo-deformazione per i provini ad osso di cane testati a trazione.

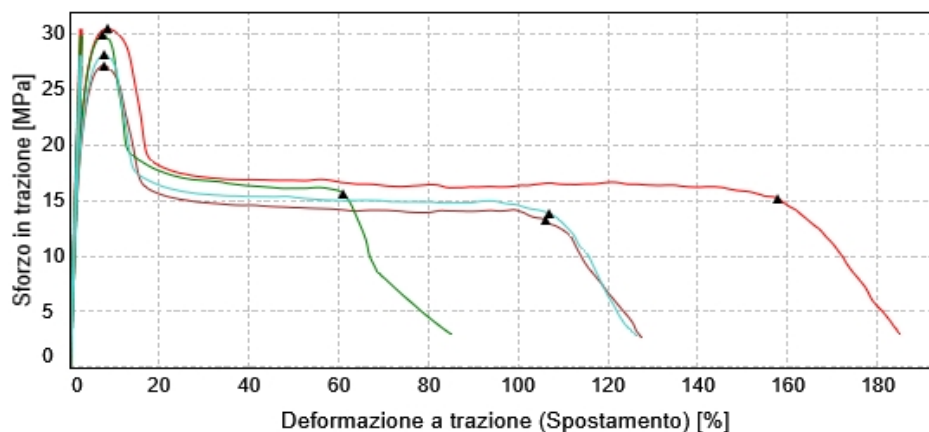


Figura 63 - Diagramma sforzo-deformazione provini ad osso di cane 30L_1UH

In Tabella 16 sono riportati i valori di sforzo massimo medio ottenuti dalle prove meccaniche sui provini ad osso di cane.

Formulazioni	sforzo massimo medio (MPa)	Dev. standard
L	25,5	0,89
70L	26,7	0,94
50L	28,0	1,28
30L	29,5	0,43
E	32,3	0,24
L_05UH	25,5	0,39
70L_05UH	27,0	0,77
50L_05UH	29,0	0,49
30L_05UH	30,2	0,72
E_05UH	32,4	0,58
L_1UH	25,0	0,66
70L_1UH	27,3	0,49
50L_1UH	27,8	0,69
30L_1UH	28,9	1,54
E_1UH	30,3	1,58
L_3UH	24,1	0,72
70L_3UH	28,1	0,52
50L_3UH	27,5	0,66
30L_3UH	29,2	0,73
E_3UH	30,6	0,46

Tabella 16 - Sforzo di snervamento (sforzo massimo) e deviazione standard delle formulazioni testate come provini ad osso di cane.

In Tabella 16 è possibile notare come lo sforzo massimo medio aumenta all'aumentare della percentuale di E all'interno del blend. Inoltre, è possibile notare come l'andamento dello sforzo massimo sia più variabile all'aumentare della percentuale di UH all'interno del blend. Per le formulazioni con L, si può notare come lo sforzo massimo diminuisce all'aumentare di UH, per L è pari a 25,5 MPa mentre per L_3UH è pari a 24,1 MPa. Per le formulazioni con 70L, si può notare come all'aumentare della percentuale di UH aumenta leggermente lo sforzo massimo (per 70L è pari a 26,7 MPa mentre per 70L_3UH è pari a 28,1 MPa). Per le formulazioni con 50L, l'andamento dello sforzo massimo risulta irregolare all'aumentare della percentuale di UH. Per le formulazioni con 30L, l'andamento dello sforzo massimo risulta essere irregolare come visto per 50L. Per le formulazioni con E, lo sforzo massimo passa da 32,3 MPa per E e si stabilizza intorno a 30 MPa all'aumentare della percentuale di UH. In conclusione, si può dire che per L ed E l'aggiunta di UH non porta a benefici per quanto riguarda lo sforzo massimo, mentre per i blend 70L, 50L e 30L il contributo di UH è variabile in base alla formulazione.

Facendo un confronto tra i dati in Tabella 16 e i dati dei diagrammi sforzo massimo rispetto al DR (da Figura 55 a Figura 62), si può notare come il flusso elongazionale abbia portato delle migliorie per quanto riguarda la tensione massima per la maggior parte delle formulazioni, solo per E puro l'applicazione del flusso elongazionale risulta essere quasi distruttivo (vedi Figura 59). Il flusso permette alle macromolecole di orientarsi più facilmente rispetto a campioni isotropi. Se si vuole valutare il contributo dell'aggiunta di UH al blend il discorso risulta essere più complesso, poiché in base alla formulazione si possono osservare dei comportamenti differenti che sono stati descritti nella sezione precedente (vedi 3.5.1).

4 Conclusioni

Il presente lavoro di tesi è stato condotto all'interno di un progetto di ricerca più ampio il cui obiettivo principale è quello di studiare i materiali a struttura gerarchica. Nel presente lavoro di tesi è stata studiata l'influenza del flusso elongazionale sulla microstruttura di miscele omopolimero a base di polietilene ad alta densità. Sono stati usati due tipi di HDPE commerciali, che differiscono tra loro per il peso molecolare medio (in particolare, sono stati considerati due campioni di HDPE con diverso Melt Flow Index, MFI). Sono state formulate diverse miscele per melt compounding usando un estrusore bivate, variando il rapporto in peso fra i due polimeri. Oltre alla valutazione del contributo del flusso elongazionale sulla microstruttura, è stato studiato il contributo dell'aggiunta di diversi contenuti di polietilene ad altissimo peso molecolare UHMWPE sulla microstruttura dei blend polimerici. Mantenendo costanti i parametri di processo dell'estrusore bivate, è stata fatta variare l'intensità del flusso elongazionale applicato e la percentuale di UHMWPE all'interno dei blend polimerici.

I blend polimerici sono costituiti dai due HDPE: Lupolen (L, MFI 0,25 g/10min) ed Eraclene (E, MFI 7,5 g/10min). I rapporti tra i due HDPE nelle miscele sono: 100wt% L, 70wt% L, 50wt%L, 30wt% L e 100wt% E. Alla formulazione di HDPE è stata aggiunta una percentuale di UHMWPE (UH) pari a 0,5 wt%, 1 wt% e 3 wt%. Il processing dei diversi sistemi è stato eseguito per melt compounding in un estrusore bivate co-rotante. L'estruso prelevato dalla filiera è stato sottoposto all'azione del flusso elongazionale non isoterma tramite reometro RheoSpin, che ha permesso l'ottenimento di fibre caratterizzate da diverso rapporto di stiro (DR), pari al rapporto tra il quadrato del diametro della filiera e il quadrato del diametro della fibra. Sono state eseguite prove con il RheoSpin sia in accelerazione sia a velocità costante (100 rpm, 250 rpm, 400 rpm). In seguito, la microstruttura dei materiali estrusi e delle fibre stirate a diversi DR è stata valutata attraverso osservazioni SEM, analisi XRD, analisi DSC e misure reologiche. Infine, la caratterizzazione meccanica dei materiali è stata effettuata tramite prove di trazione.

Innanzitutto, ci si è concentrati sulla caratterizzazione della microstruttura delle miscele estruse, con e senza l'introduzione di UH. Dalle prove reologiche eseguite su tali campioni è stato osservato un generale aumento della viscosità all'aumentare della percentuale di L all'interno del blend polimerico; inoltre, i campioni contenenti solo E presentano un comportamento tipicamente newtoniano mentre per i blend a partire da 30L fino a L è visibile il fenomeno dello shear thinning. L'aggiunta di UH alla formulazione modifica le proprietà reologiche dei blend, in particolare nei campioni contenenti il 3 wt% di UH si può notare come porti ad un aumento delle proprietà reologiche rispetto alle matrici pure. Inoltre, si può notare come per 50L_3UH e 30L_3UH a basse frequenze (0,1 rad/s) ci sia un cambio di pendenza della curva reologica. Questo fenomeno può essere ricondotto allo yield stress dovuto al fatto che le dinamiche di rilassamento delle macromolecole della fase matrice sono ostacolate dalla presenza di UH, portando all'ottenimento di una microstruttura differente rispetto alle altre formulazioni. Questo fenomeno è maggiormente visibile nel blend meno viscoso, ovvero 30L_3UH, poiché la risposta di UH si percepisce di più rispetto a 50L_3UH nel quale la risposta alla sollecitazione è sostenuta maggiormente dalla presenza di una maggiore percentuale di L. Questo fenomeno di yield stress non è visibile in E_3UH; di conseguenza, è possibile affermare che la presenza di UH contribuisce solo in parte alla modifica del comportamento reologico del materiale, ma è necessaria anche la presenza di L in miscela. In conclusione, si può dire che la % di UH e il rapporto tra L ed E nella matrice contribuiscono in modo sinergico alla modifica delle proprietà reologiche dei materiali analizzati.

Dall'analisi SEM è stato rilevato che indipendentemente dalla composizione di base e dal contenuto di UH la morfologia dei campioni risulta abbastanza omogenea; non sono visibili agglomerati di polvere di UH, questo significa che le condizioni di processo usate sono ottimali per garantire un'ottima miscelazione dei tre polimeri.

Passando alla caratterizzazione dei materiali che hanno subito l'applicazione del flusso elongazionale in uscita dall'estrusore, dalle analisi DSC è stato rilevato un aumento della cristallinità dei campioni sottoforma di fibre rispetto ai campioni estrusi, confermando quanto noto in letteratura.

Dall'analisi XRD sono stati rilevati i picchi principali riconducibili all'HDPE puro sia per i campioni estrusi sia per le fibre; in particolare per le fibre è stata rilevata maggiore variabilità dell'intensità dei picchi di diffrazione al variare della percentuale di UH.

Le fibre ottenute a diversi valori di rapporto di stiro sono state caratterizzate tramite prove di trazione e i valori dello sforzo massimo sono state valutate in funzione del DR. Il blend che ha riportato risultati più interessanti è quello contenente il 30 wt% di L. È possibile innanzitutto notare come già per la matrice pura, la tensione massima aumenti all'aumentare del rapporto di stiro. Ciò, in accordo a quanto riportato in letteratura, può essere attribuito ad un progressivo allineamento delle catene lungo la direzione di stiro indotto dall'applicazione del flusso elongazionale in condizioni isoterme. È, inoltre, possibile osservare che l'aggiunta dello 0,5 wt% di UH non influenza il comportamento meccanico della matrice. Diversamente, i sistemi contenenti 1 e 3 wt% di UH mostrano valori di tensione massima più elevati rispetto a quello della matrice. In più, la crescita della tensione in funzione del DR è maggiore rispetto alla matrice e al sistema contenente 0,5 wt% di UH (come testimoniato dalla pendenza più elevata della curva di fitting). Tali risultati possono essere spiegati considerando una duplice azione del flusso elongazionale, il quale, oltre a indurre una progressiva orientazione delle catene di HDPE, provoca una evoluzione della morfologia delle particelle di UH disperse, portando all'ottenimento di proprietà meccaniche progressivamente migliori all'aumentare del rapporto di stiro delle fibre. Infine, è possibile notare come all'aumentare della percentuale di UH il DR massimo tenda a diminuire, probabilmente a causa di un diverso meccanismo di rottura del fuso polimerico durante l'applicazione del flusso elongazionale non isoterma.

In conclusione, i risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi hanno evidenziato come l'applicazione del flusso elongazionale su miscele omopolimero a base di polietilene abbia portato a benefici per quanto riguarda le proprietà meccaniche, termiche e abbia portato a modifiche della microstruttura rispetto ai provini estrusi. Inoltre, l'aggiunta di UHMWPE ha contribuito alla modifica della microstruttura dei blend e delle proprietà reologiche. Possibili sviluppi futuri, potrebbero riguardare la variazione delle percentuali di UHMWPE e studiare con maggiore dettaglio il suo contributo all'interno delle miscele omopolimero a base di polietilene.

Bibliografia e Sitografia

- [1] Lakes R, "Materials with structural hierarchy," *Nature Publishing Group*, vol. 361, pp. 511–515, 1993.
- [2] A. W. Monks, H. M. White, D. C. Bassett, and J. J. Thomson, "On shish-kebab morphologies in crystalline polymers," 1996.
- [3] R. Dargazany, V. N. Khiêm, E. A. Poshtan, and M. Itskov, "Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers," *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 89, no. 2, Feb. 2014.
- [4] K. Wang, F. Chen, Z. Li, and Q. Fu, "Control of the hierarchical structure of polymer articles via 'structuring' processing," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, no. 5. Elsevier Ltd, pp. 891–920, 2014.
- [5] S. Li, K. B. Migler, E. K. Hobbie, H. Kramer, C. C. Han, and E. J. Amis, "Light-scattering photometer with optical microscope for the in-line study of polymer extrusion," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 35, no. 17, pp. 2935–2943, 1997.
- [6] R. Pantani, A. Sorrentino, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Molecular orientation in injection molding: Experiments and analysis," *Rheol Acta*, vol. 43, no. 2, pp. 109–118, Mar. 2004.
- [7] L. Youbing, L. Yongheng, G. Xueqin, Y. Yuan, K. Wenti, and S. Kaizhi, "Structure and properties of polyethylene prepared via low-frequency vibration-assisted injection molding," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 43, no. 1, pp. 13–21, Jan. 2005.
- [8] K. Waschitschek, A. Kech, and J. D. Christiansen, "Influence of push-pull injection molding on fibres and matrix of fibre reinforced polypropylene," 2002.
- [9] J. F. Mano, R. A. Sousa, R. L. Reis, A. M. Cunha, and M. J. Bevis, "Viscoelastic behaviour and time-temperature correspondence of HDPE with varying levels of process-induced orientation," 2001.
- [10] M. Gupta, Y. Lin, T. Deans, E. Baer, A. Hiltner, and D. A. Schiraldi, "Structure and gas barrier properties of poly(propylene- graft -maleic anhydride)/phosphate glass composites prepared by microlayer coextrusion," *Macromolecules*, vol. 43, no. 9, pp. 4230–4239, May 2010.
- [11] Z. Z. Denchev and N. V. Dencheva, "Transforming polymer blends into composites: A pathway towards nanostructured materials," *Polymer International*, vol. 57, no. 1. pp. 11–22, Jan. 2008.
- [12] J. Wang, L. Song, R. Ashish, Z. Cui, C. Zhu, and D. Qi, "Hierarchically oriented structure and enhanced toughness achieved by in situ microfibrillation of Polymethyl Methacrylate and Polyacrylate@rGO microspheres," *Compos Sci Technol*, vol. 219, Mar. 2022.
- [13] A. Raj, C. Samuel, N. Malladi, and K. Prashantha, "Enhanced (thermo)mechanical properties in biobased poly(l-lactide)/poly(amide-12) blends using high shear extrusion processing without compatibilizers," *Polym Eng Sci*, vol. 60, no. 8, pp. 1902–1916, Aug. 2020.
- [14] R. J. Schexnaydre and B. S. Mitchell, "Solid-state blending of poly(ethylene terephthalate) with polystyrene: Extent of compatibilization and its dependence on blend composition," *Polym Eng Sci*, vol. 48, no. 4, pp. 649–655, Apr. 2008.
- [15] C. Gao, L. Yu, H. Liu, and L. Chen, "Development of self-reinforced polymer composites," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 6. pp. 767–780, Jun. 2012.
- [16] N. K. Babu *et al.*, "Self-reinforced polymer composites: An opportunity to recycle plastic wastes and their future trends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 139, no. 46. John Wiley and Sons Inc, Dec. 10, 2022.

- [17] N. J. Capiati and R. S. Porter, "The Concept of One Polymer Composites Modeled with High Density Polyethylene," 1975.
- [18] C. G. Schirmeister, T. Hees, O. Dolynchuk, E. H. Licht, T. Thurn-Albrecht, and R. Muelhaupt, "Digitally Tuned Multidirectional All-Polyethylene Composites via Controlled 1D Nanostructure Formation during Extrusion-Based 3D Printing," *ACS Appl Polym Mater*, vol. 3, no. 3, pp. 1675–1686, Mar. 2021.
- [19] B. Brenken, E. Barocio, A. Favaloro, V. Kunc, and R. B. Pipes, "Fused Filament Fabrication of Fiber-Reinforced Polymers: A Review," 2018.
- [20] F. Zhong, R. Thomann, and R. Mülhaupt, "Processing–Nanostructure–Property Relationships of All-Polyethylene Composites Reinforced by Flow-Induced Oriented Crystallization of UHMWPE," *Macromol Mater Eng*, vol. 303, no. 5, May 2018.
- [21] F. Zhong *et al.*, "All-polyethylene composites reinforced via extended-chain UHMWPE nanostructure formation during melt processing," *Polymer (Guildf)*, vol. 140, pp. 107–116, Mar. 2018.
- [22] S. Liang, H. Yang, K. Wang, Q. Zhang, R. Du, and Q. Fu, "Unique crystal morphology and tensile properties of injection-molded bar of LLDPE by adding HDPE with different molecular weights," *Acta Mater*, vol. 56, no. 1, pp. 50–59, Jan. 2008.
- [23] Z. Yang, J. Shi, X. Pan, B. Liu, and X. He, "Effects of different ultrahigh molecular weight polyethylene contents on the formation and evolution of hierarchical crystal structure of high-density polyethylene/ultrahigh molecular weight polyethylene blend fibers," *Journal of Polymer Science*, vol. 58, no. 16, pp. 2278–2291, Aug. 2020.
- [24] M. Kakiage and S. Takei, "High-Strength and High-Toughness Melt-Spun Polyethylene Fibers Derived from Composite Structure Formation," *Macromol Mater Eng*, vol. 305, no. 11, Nov. 2020.
- [25] Q. Zhang *et al.*, "Constructing highly oriented and condensed shish-kebab crystalline structure of HDPE/UHMWPE blends via intense stretching process : Achieving high mechanical properties and in-plane thermal conductivity," *Polymer (Guildf)*, vol. 241, Feb. 2022.
- [26] A. Takazawa *et al.*, "Effect of blending small amount of high-density polyethylene on molecular entanglements during melt-drawing of ultrahigh-molecular-weight polyethylene," *Polymer (Guildf)*, vol. 241, Feb. 2022.
- [27] Q. Li, P. Dong, H. Liu, L. Zhang, Q. Zhang, and K. Wang, "Towards high-performance all-polyethylene materials by a two-step processing strategy using two-roll mill," *Polymer (Guildf)*, vol. 228, Jul. 2021.
- [28] C. Gnoffo, "Effetto del flusso elongazionale su morfologia e proprietà di nanocompositi contenenti idrotalciti," Politecnico di Torino, 2022.
- [29] A. Garofalo, "Melt compounding di miscele a base di polietilene a diverso peso molecolare: influenza delle variabili di processo," Politecnico di Torino, 2023.
- [30] L. Spagnuolo, "Formulazione e caratterizzazione di compositi polimerici contenenti nitrato di boro: effetto del flusso elongazionale," Politecnico di Torino, 2021.
- [31] G. L. Wilkes, "An Overview of the Basic Rheological Behavior of Polymer Fluids with an Emphasis on Polymer Melts," 1981.
- [32] sito web: "[DSC Analysis of Polymers | Thermal | EAG Laboratories](#)", settembre 2023.

- [33] C. Boon Peng, M. A. Hazizan, and M. N. Ramdziah Bt, "The effect of zeolite on the crystallization behaviour and tribological properties of UHMWPE composite," in *Advanced Materials Research*, 2013, pp. 100–106.
- [34] Y. Chen, H. Zou, Y. Cao, and M. Liang, "Melt miscibility of HDPE/UHMWPE, LDPE/UHMWPE, and LLDPE/UHMWPE blends detected by dynamic rheometer," *Polymer Science - Series A*, vol. 56, no. 5, pp. 630–639, Sep. 2014.
- [35] H. S. Jaggi, B. K. Satapathy, and A. R. Ray, "Viscoelastic properties correlations to morphological and mechanical response of HDPE/UHMWPE blends," *Journal of Polymer Research*, vol. 21, no. 8, 2014.
- [36] F. Wang, L. Liu, P. Xue, and M. Jia, "Crystal structure evolution of UHMWPE/HDPE blend fibers prepared by melt spinning," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 3, 2017.
- [37] F. Z. Benabid, N. Kharchi, F. Zouai, A. H. I. Mourad, and D. Benachour, "Impact of co-mixing technique and surface modification of ZnO nanoparticles using stearic acid on their dispersion into HDPE to produce HDPE/ZnO nanocomposites," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 27, no. 7, pp. 389–399, Sep. 2019.
- [38] X. Wu *et al.*, "Deformation of high density polyethylene by dynamic equal-channel-angular pressing," *RSC Adv*, vol. 8, no. 40, pp. 22583–22591, 2018.
- [39] R. Arrigo, G. Malucelli, and F. P. La Mantia, "Effect of the elongational flow on the morphology and properties of polymer systems: A brief review," *Polymers*, vol. 13, no. 20. MDPI, Oct. 01, 2021.

Ringraziamenti

I miei più sinceri ringraziamenti vanno alla Professoressa Rossella Arrigo che con i suoi suggerimenti, indicazioni e supporto mi ha permesso di portare a termine l'ultimo step verso la conclusione del mio percorso universitario. Ringrazio la mia co-relatrice Fulvia Cravero per la disponibilità e la pazienza che mi ha dimostrato in questi mesi, attraverso le spiegazioni sull'uso dei macchinari, degli strumenti di analisi e per l'elaborazione finale dei dati ottenuti. Inoltre, voglio ringraziare tutto il personale della sede di Alessandria del Politecnico di Torino per avermi accolto e per la disponibilità.