

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali per l'Industria 4.0.

Tesi di Laurea Magistrale

Influenza della strategia di mixing sulle proprietà termiche e di ritardo alla fiamma di miscele polimeriche



**Politecnico
di Torino**

Relatore

Prof. Alberto Frache

Correlatore

Prof.ssa Rossella Arrigo

Candidato

Claudia Ambrosio

Marzo 2026

Indice

Introduzione	4
1. Materiali e metodi	6
1.1. Materiali	6
1.1.1. Lupolen 4261 AG - HDPE	6
1.1.2. Eraclene [®] MP 90 U - HDPE	6
1.1.3. Poliammide 6 - PA6	7
1.1.4. Cloisite 20A.....	8
1.2. Preparazione dei materiali	8
1.2.1. Masterbatch PA6/Cloisite 20A	8
1.2.2. Masterbatch HDPE/Cloisite 20A	8
1.2.3. Blend HDPE/MBPA.....	9
1.2.4. Blend MBPE/PA6.....	9
1.2.5. Blend HDPE/PA6 con Cloisite 20A aggiunta in estrusione	9
1.2.6. Blend HDPE /PA6	9
1.2.7. Nomenclatura dei materiali	10
1.3. Strumentazione per la realizzazione dei materiali.....	10
1.3.1. Compounding - Estrusore bi-vite co-rotante	10
1.3.2. Pressa a compressione	11
1.4. Strumentazione per l'analisi dei materiali.....	12
1.4.1. Prove reologiche.....	12
1.4.2. Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	14
1.4.3. Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)	15
1.4.4. Analisi termogravimetrica a scansione (TGA).....	16
1.5. Strumentazione per le prove di comportamento alla combustione	17
1.5.1. Cono calorimetro.....	17
2. Risultati e discussione	20
2.1. Caratterizzazione blend ad elevata viscosità	20
2.1.1. Analisi Reologiche	20
2.1.2. Analisi Termogravimetriche	24
2.1.3. Analisi Calorimetria Differenziale a Scansione	43
2.1.4. Caratterizzazione morfologica dei compositi - Analisi SEM.....	47
2.2. Caratterizzazione blend a bassa viscosità.....	52

2.2.1.	Analisi reologiche	52
2.2.2.	Analisi termogravimetriche.....	55
2.2.3.	Analisi Calorimetria Differenziale a Scansione	70
2.1.4.	Caratterizzazione morfologica dei compositi - Analisi SEM.....	73
2.2.	Test di combustione forzata con fiamma.....	77
2.2.4.	Risultati dei test sui blend ad alta viscosità.....	78
2.2.5.	Indici di fire safety alta viscosità.....	81
2.2.6.	Risultati dei test sui blend a bassa viscosità.....	82
2.2.7.	Indici di fire safety sui blend a bassa viscosità	86
2.2.8.	Confronto tra i blend ad alta e bassa viscosità	88
3.	Conclusioni.....	92
	Bibliografia	94

Introduzione

L'impiego sempre più diffuso dei materiali polimerici nei principali settori industriali, dall'automotive all'elettronica, dall'edilizia al packaging, è legato alle loro eccellenti proprietà di leggerezza, versatilità, basso costo e facilità di trasformazione. Tuttavia, la natura organica della maggior parte dei polimeri comporta un'elevata infiammabilità che, in caso di incendio, può determinare un rapido rilascio di calore, la produzione di fumi densi e lo sviluppo di composti tossici, caratteristiche che rappresentano un importante limite al loro impiego in applicazioni che richiedono elevati standard di sicurezza antincendio.

Negli ultimi anni, la ricerca ha rivolto crescente attenzione allo sviluppo di materiali compositi avanzati e, in particolare, dei nanocompositi polimerici, nei quali l'introduzione di nanocariche consente di ottenere miglioramenti significativi nelle proprietà termiche e nel comportamento di ritardo alla fiamma. Tra le nanocariche più utilizzate, le argille lamellari organo-modificate occupano una posizione di rilievo grazie al loro elevato rapporto superficie/volume e alla capacità di disporsi in forma intercalata o esfoliata all'interno della matrice polimerica.

Il presente lavoro di tesi si propone di studiare l'influenza della dispersione e della localizzazione delle nanocariche sul comportamento di ritardo alla fiamma di blend intrinsecamente immiscibili a base di polietilene ad alta densità (HDPE) e poliammide 6 (PA6). Sebbene l'utilizzo delle nanoargille in blend di questo tipo sia ben documentato ^{[1][2][3]}, rimane ancora poco approfondito il ruolo del metodo di preparazione nella formazione della microstruttura finale e, conseguentemente, nelle proprietà del materiale in condizioni di incendio. L'aspetto innovativo di questa tesi risiede proprio nello studio di come differenti strategie di dispersione possano condurre a localizzazioni differenti della nanocarica nelle due fasi del blend e, di conseguenza, a variazioni nei meccanismi di ritardo alla fiamma.

Il sistema oggetto di studio è un blend HDPE/PA6 in rapporto 80/20 contenente una quantità fissa di nanoargilla pari al 5% in peso. In tali sistemi la localizzazione della nanocarica è generalmente determinata dall'affinità tra le due fasi polimeriche e dal loro rapporto di viscosità. Per evidenziare questo effetto sono state adottate tre diverse strategie di introduzione della nanoargilla all'interno del blend polimerico: l'inserimento diretto in estrusione, la preparazione di un masterbatch a base di polietilene che viene poi diluito nella poliammide e la preparazione di un masterbatch a base di poliammide diluito poi in polietilene. Queste metodologie permettono di ottenere dispersioni distinte e, di conseguenza, localizzazioni differenti della nanocarica, favorendo la sua presenza nella fase continua o in quella dispersa.

Accanto alla modalità di dispersione, un ulteriore parametro considerato è stato il rapporto di viscosità tra le due fasi. Per questo motivo sono stati preparati due set di materiali utilizzando due differenti tipologie di poliammide: una PA6 con viscosità alta, comparabile con quella dell'HDPE, e una PA6 a bassa viscosità. Tale scelta consente di valutare come tale parametro influenzi la dimensione dei domini dispersi, la migrazione delle nanoparticelle e la stabilizzazione dell'interfaccia, elementi determinanti per il comportamento termico e al fuoco dei materiali.

La caratterizzazione delle formulazioni è stata condotta mediante un insieme di tecniche complementari, finalizzate a correlare la microstruttura con il comportamento in combustione. Le analisi reologiche in frequency sweep hanno permesso di valutare la risposta viscoelastica dei materiali alle basse frequenze, evidenziando le differenze indotte dalla viscosità della PA6 e dalla strategia di dispersione.

Le misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC) sono state utilizzate per studiare la cristallinità dei polimeri e il possibile effetto nucleante della nanocarica.

La microscopia elettronica a scansione (SEM) ha consentito di osservare la morfologia del blend, la dimensione dei domini di PA6 e la distribuzione delle nanoparticelle, permettendo di identificare in modo più preciso la localizzazione dell'argilla nelle diverse formulazioni.

Un'analisi approfondita della degradazione termica dei materiali è stata ottenuta tramite misure di termogravimetria (TGA), eseguite sia in atmosfera inerte sia in aria. L'analisi in azoto ha fornito informazioni sul comportamento del materiale in condizioni di pirolisi, tipiche delle fasi avanzate dell'incendio, mentre quella in aria ha permesso di valutare i meccanismi di degradazione termo-ossidativa che precedono l'innesco. Il confronto tra le due condizioni ha reso possibile la ricostruzione completa degli stadi di degradazione di ciascuna formulazione.

Lo studio del comportamento alla combustione è stato infine condotto mediante prove al cono calorimetrico, che permettono di valutare il comportamento al fuoco dei materiali polimerici in maniera esaustiva. Attraverso la misura della velocità di rilascio di calore, del tempo di innesco e del calore totale rilasciato, il cono calorimetro ha permesso di confrontare in modo diretto l'efficacia delle diverse strategie di dispersione e il ruolo della viscosità nella formazione di strutture protettive in fase condensata.

1. Materiali e metodi

In questo capitolo verranno riportati i materiali impiegati in questo lavoro di tesi e, a seguire, gli strumenti e i metodi utilizzati per la produzione e la caratterizzazione dei compositi.

1.1. Materiali

In questo paragrafo vengono descritti i materiali utilizzati per la preparazione dei compositi.

1.1.1. Lupolen 4261 AG - HDPE

Il materiale comune a tutte le formulazioni effettuate è il polietilene ad elevata densità (HDPE). In particolare si è usato il Lupolen 4261 AG, fornito da LyondellBasell.

Dal punto di vista della processabilità allo stato fuso, il materiale presenta un *Melt Flow Rate* (MFR) di 6 g/10 min (misurato a 190°C con un carico di 21,6 kg secondo la norma ISO 1133). I dati più significativi relativi al materiale sono stati ricavati dalla scheda tecnica del prodotto e sono stati riportati in *Figura 1*.

Typical Properties	Method	Value	Unit
Physical			
Density	ISO 1183	0.945	g/cm ³
<i>Note: at 23°C</i>			
Bulk density	ISO 60	> 500	g/cm ³
Melt flow rate (190/21,6)	ISO 1133	6	g/10 min
FNCT (3.5 MPa, 2% Arkopal N100, 80°C)	ISO 16770	80	h
Mechanical			
ESCR	ASTM D 1693	1000	h
<i>Note: Method B</i>			
Flexural modulus	ISO 178	1100	MPa
Tensile Impact Strength	ISO 8256	170	kJ/m ²
<i>Note: -30 °C, notched, Method 1/A</i>			
		250	kJ/m ²
<i>Note: +23 °C, notched, Method 1/A</i>			
Elongation at yield	ISO 527	10	%
<i>Note: Method 2</i>			
Tensile stress at yield	ISO 527	24	MPa
<i>Note: Method 2</i>			
Tensile modulus	ISO 527	900	MPa
Thermal			
Melting Temperature	ISO 3146	131	°C

Figura 1. Proprietà Lupolen 4261 AG fornite dalla scheda tecnica^[4]

1.1.2. Eraclene[®] MP 90 U - HDPE

Un'altra tipologia di HDPE preso in considerazione per questo studio è l'Eraclene[®] MP 90 U, un'omopolimero prodotto da Versalis (Eni). Dal punto di vista della fluidità allo stato fuso, l'Eraclene MP 90 U presenta un Melt Flow Rate (MFR) di 7 g/10 min (misurato a 190°C con un carico standard di 2,16 kg secondo ISO 1133).

I dati più significativi relativi al materiale sono stati ricavati dalla scheda tecnica del prodotto e sono stati riportati in *Figura 2*.

Resin Properties	Value	Unit	Test Method
Melt Flow Rate (190 °C/2.16 kg)	7	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
Density	0.960	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	137	°C	Metodo interno
Brittleness temperature	<- 60	°C	ASTM D 746
Vicat softening point (1 kg)	128	°C	ISO 306/A

Mechanical Properties *	Value	Unit	Test Method
Tensile stress at yield	30	MPa	ISO 527
Tensile stress at break	17	MPa	ISO 527
Tensile strain at yeal	-	%	ISO 527
Elongation at brek	400	%	ISO 527
Flexural modulus	1450	MPa	ISO 178
Hardness Shore D	69	-	ISO 868 A
Falling Weight:	-	J/mm	ISO 6603-2
Izod impact strength, notched	100	J/m	ISO 180/A
Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR)	-	h	ASTM 1693/B

Figura 2. Proprietà Eraclene MP 90 U fornite dalla scheda tecnica [5]

1.1.3. Poliammide 6 - PA6

Nel presente lavoro sono state impiegate due differenti tipologie di poliammide 6, selezionate in funzione del diverso comportamento reologico. Per la realizzazione delle formulazioni ad elevata viscosità è stata utilizzata la PA6 Radilon[®] S40 P, mentre per le formulazioni a bassa viscosità è stata impiegata la PA6 Radilon[®] S24, entrambe fornite da RadiciGroup.

Di seguito in *Tabella 1* troviamo i dati più significativi caratterizzanti le due tipologie di poliammide 6:

Main Characteristics	Units	PA6 S24	PA6 S40
Chips/g	Nr/g	110	92
Apparent density	g/cm ³	0.75	0.75
Caproalctam	Max (%)	0.75	0.8
Yellow index	Max	2	2
Relative viscosity	-	2.49	4
Moisture	Ppm	1000	800
Amino end groups	Meq/Kg	-	-
Carboxilic end group	Meq/Kg	-	-
Melting point	°C	220	220

Tabella 1. Proprietà delle poliammidi fornite dalle schede tecniche [6][7]

1.1.4. Cloisite 20A

La nanocarica impiegata è la Cloisite-20 A fornita da BYK. Si tratta di un fillosilicato a base di montmorillonite naturale modificata con un sale di ammonio quaternario appartenente alla famiglia delle argille, di cui di seguito viene riportata la scheda tecnica:

Composition

Organophilic phyllosilicate

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

Bulk density:	350 kg/m ³
Density (20 °C):	1.80 g/cm ³
Particle Size, D ₅₀ :	< 10 µm
Moisture content:	< 2.5 %
Supplied as:	White powder
Lamellar spacing (XRD, d ₀₀₁):	2.7 nm

Food Contact Legal Status

For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Storage and Transportation

To be stored and transported below 50 °C. Store dry.

Figura 3. Proprietà della Cloisite 20 A ricavate dalla scheda tecnica ^[8]

1.2. Preparazione dei materiali

Al fine di valutare il differente comportamento della nanocarica all'interno di diverse formulazioni di blend polimerici è stata messa appunto una procedura di preparazione in più fasi, comprendente la realizzazione dei masterbatch contenenti nanocarica e la successiva produzione dei blend finali mediante estrusione.

1.2.1. Masterbatch PA6/Cloisite 20A

Il masterbatch a base poliammidica (MBPA) è stato preparato al fine di favorire la dispersione della nanocarica all'interno della fase polare del blend e promuoverne una localizzazione selettiva all'interno della PA6. La formulazione del masterbatch è stata realizzata miscelando il 79 wt% di poliammide 6 (PA6 S40 o PA6 S24) con il 21wt % di Cloisite 20A.

Prima della lavorazione, sia la poliammide che la cloisite sono state sottoposte ad un essiccamento a 70°C, all'interno di una stufa in vuoto, per una notte intera, al fine di rimuovere l'umidità residua e prevenire i fenomeni di degradazione per idrolisi durante l'estrusione.

1.2.2. Masterbatch HDPE/Cloisite 20A

In maniera analoga a quanto riportato nel *Paragrafo 1.2.1*, è stata realizzata la dispersione della nanocarica anche all'interno del polietilene ad alta densità, nonché fase apolare del blend. Il

masterbatch a base di polietilene (MBPE) è stato formulato miscelando il 94 wt% di HDPE con il 6 wt% di Cloisite 20A.

Prima della lavorazione, così come descritto nel caso del masterbatch con la poliammide, nanocarica e polimero sono stati sottoposti ad essiccamento in stufa sottovuoto a 70°C per una notte. Nel caso della PA, tale trattamento risulta essere fondamentale per prevenire fenomeni di degradazione idrolitica, data la sua elevata sensibilità all'umidità.

L'HDPE, al contrario, non è soggetto a degradazione per idrolisi in virtù della sua natura chimicamente apolare. Tuttavia, l'essiccamento è stato comunque eseguito anche in questo caso per evitare la presenza di umidità adsorbita dalla nanocarica. Le nanoargille organomodificate possono infatti trattenere molecole d'acqua all'interno degli spazi interlamellari e ciò potrebbe compromettere la qualità della dispersione durante l'estrusione.

1.2.3. Blend HDPE/MBPA

Il blend preparato a partire dal masterbatch a base poliammidica (MBPA) è stato ottenuto mediante l'utilizzo di un estrusore bivite co-rotante alimentato con 76 wt% di HDPE e 24 wt% di MBPA.

Tale proporzione è stata definita al fine di ottenere, nel materiale finale, una composizione pari all'80 wt% di HDPE, 20 wt% di PA6 e 5 wt% di Cloisite 20A.

1.2.4. Blend MBPE/PA6

Il blend contenente il masterbatch a base polietilenica (MBPE) è stato realizzato mediante estrusione bivite co-rotante, introducendo 81 wt% di MBPE e 19 wt% di MBPA, al fine di rispettare le corrette proporzioni di polimeri e carica stabilite inizialmente.

1.2.5. Blend HDPE/PA6 con Cloisite 20A aggiunta in estrusione

Per valutare le diverse tipologie di dispersione della nanocarica, sono stati realizzati dei blend introducendo direttamente, in fase di estrusione, 80 wt% HDPE, 20 wt% di PA6 (PA6S40 o PA6S24) e 5 wt% di Cloisite 20A.

In questa configurazione la nanocarica non è stata preventivamente dispersa in una delle due fasi bensì incorporata direttamente durante la miscelazione allo stato fuso. Tale approccio consente di valutare l'effetto della dispersione "in situ" della nanoargilla e di confrontarne l'efficacia rispetto alle formulazioni ottenute mediante masterbatch.

1.2.6. Blend HDPE /PA6

Il blend di riferimento per ciascuna famiglia di materiali è stato realizzato introducendo all'interno di un estrusore bivite co-rotante HDPE/PA6 80/20, senza aggiunta di nanocariche.

Tale formulazione è stata utilizzata come campione di controllo al fine di valutare l'effetto dell'introduzione della nanocarica sulle proprietà reologiche, morfologiche e di resistenza al fuoco del sistema.

1.2.7. Nomenclatura dei materiali

I materiali utilizzati nel corso di questo studio sono stati riassunti in *Tabella 2 e Tabella 3* per agevolare la lettura nel corso dei successivi paragrafi. La nomenclatura riportata all'interno delle due tabelle verrà impiegata sistematicamente durante tutta l'esposizione dei risultati.

Tabella 2. Nomenclatura dei materiali ad alta viscosità

Nomenclatura	Matrice (80 wt%)	Fase dispersa (20 wt%)	Nanocarica (5 wt%)
HDPE 4261AG	Lupolen 4261 AG	-	-
PA6 S40	-	Radipol S40	-
HDPE4261/PA6S40	Lupolen 4261 AG	Radipol S40	-
HDPE4261/PA6S40 + C20	Lupolen 4261AG	Radipol S40	Cloisite 20 A
HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPA)	Lupolen 4261AG	Radipol S40	Cloisite 20 A
HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPE)	Lupolen 4261AG	Radipol S40	Cloisite 20 A

Tabella 3. Nomenclatura dei materiali a bassa viscosità

Nomenclatura	Matrice (80 wt%)	Fase dispersa (20 wt%)	Nanocarica (5 wt%)
HDPE 4261AG	Lupolen 4261AG	-	-
PA6 S24	-	Radipol S24	-
HDPE4261/PA6S24	Lupolen 4261 AG	Radipol S24	-
HDPE4261/PA6S24 + C20	Lupolen 4261AG	Radipol S24	Cloisite 20 A
HDPE4261/PA6S24 + C20 (MBPA)	Lupolen 4261AG	Radipol S24	Cloisite 20 A
HDPE4261/PA6S24 + C20 (MBPE)	Lupolen 4261AG	Radipol S24	Cloisite 20 A

1.3. Strumentazione per la realizzazione dei materiali

In questo paragrafo vengono descritti gli strumenti e i metodi impiegati per la produzione dei pellet delle diverse formulazioni considerate, riportando i principali parametri di processo. Viene inoltre riportato anche il metodo di fabbricazione dei provini destinati alle prove al cono calorimetro.

1.3.1. Compounding - Estrusore bi-vite co-rotante

Il processo di compounding, per la realizzazione dei granuli di materiale che costituiranno l'oggetto di questo studio, è stato realizzato attraverso l'impiego di un estrusore bivate co-rotante ZSE 18 HP-40B di Leistritz, con un profilo vite la cui riproduzione è riportata in *Figura 4*.

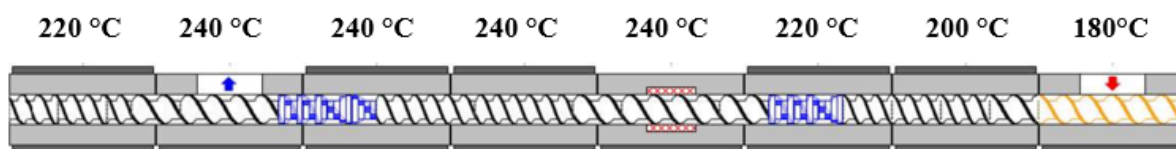


Figura 4. Profilo vite

Gli estrusori bivate co-rotanti sono ampiamente impiegati nei processi di compounding di sistemi polimerici multifase e nanocompositi, grazie alla loro elevata efficienza nella miscelazione distributiva e dispersiva, nonché alla possibilità di modulare il profilo di taglio grazie alla configurazione delle viti.

Nel presente lavoro è stata adottata una configurazione vite di tipo “soft”, caratterizzata da due soli elementi di masticazione, progettata per garantire un’adeguata omogeneizzazione del materiale limitando al contempo fenomeni di degradazione termica o scissione di catena che potrebbero essere particolarmente critici nel caso della poliammide.

Le formulazioni sono state processate con una portata di 1,50 kg/h e una velocità di rotazione delle viti pari a 150 rpm, ad eccezione fatta per il MBPA in cui la portata è stata impostata a 1,00 kg/h.

Il profilo termico lungo il cilindro è stato impostato secondo la seguente rampa di temperature (°C): 180-200-220-240-240-240-240-220. Tale gradiente è stato scelto in modo da garantire la completa fusione dei componenti e favorire la dispersione della nanocarica, assicurando la stabilità del sistema. Fa eccezione in questo caso il masterbatch a base polietilene (MBPE), per il quale è stato adottato un profilo di temperature leggermente inferiore pari a 180-200-220-220-220-220-220-220 (°C), al fine di evitare fenomeni di degradazione termica.

Il materiale in uscita dall’estrusore è stato successivamente raffreddato in bagno d’acqua e pellettizzato per le successive fasi di caratterizzazione e processo.

1.3.2. Pressa a compressione

La realizzazione dei provini per le analisi al cono calorimetro (dimensioni 50 x 50 x 3 mm) è stata eseguita tramite stampaggio a compressione a partire dai pellet delle diverse formulazioni. Il processo è stato condotto utilizzando una pressa a piani caldi Collin P 200 T dotata di un piano mobile, operando a una temperatura isoterma di 240°C per l'intero set di campioni. Per garantire una geometria precisa e facilitare la successiva estrazione del materiale, lo stampo metallico è stato posizionato tra le piastre della pressa previa interposizione di fogli di alluminio con funzione di distaccante.

Lo stampo impiegato per la realizzazione dei provini è riportato in *Figura 5*.

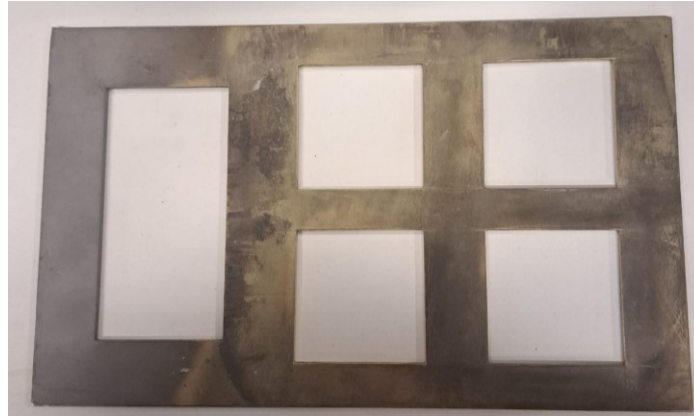


Figura 5. Stampo impiegato per la realizzazione dei provini stampati a compressione

1.4. Strumentazione per l'analisi dei materiali

In questa sezione vengono presentati gli strumenti e le tecniche utilizzati per la caratterizzazione dei blend. Nello specifico, la caratterizzazione è stata articolata in quattro aree principali: analisi reologica, analisi termiche, analisi della morfologia microstrutturale e studio delle proprietà di resistenza alla fiamma.

1.4.1. Prove reologiche

Per l'analisi del comportamento reologico è stato utilizzato un reometro rotazionale a piatti paralleli ARES (TA Instruments). I campioni testati consistevano in pellet ottenuti dalla granulazione del filo estruso tramite taglierina meccanica. L'indagine è stata articolata in due fasi sequenziali: in primo luogo, è stata condotta una prova di Dynamic Strain Sweep a temperatura costante. Operando alla massima frequenza raggiungibile, questa analisi ha permesso di delimitare la regione di viscoelasticità lineare (LVE) del materiale e, una volta individuato tale intervallo, è stato selezionato il valore di deformazione ottimale da applicare nella fase successiva. In seconda istanza, è stata eseguita la prova di Dynamic Frequency Sweep, finalizzata alla determinazione dei moduli elastico G' e viscoso G'' , nonché della viscosità complessa η^* in funzione della frequenza angolare ω . I parametri operativi adottati per entrambe le sessioni sperimentali sono riassunti rispettivamente nelle Tabelle:

Tabella 4. Parametri utilizzati per le prove di Strain Sweep dei materiali ad alta viscosità

Dynamic Strain Sweep Test	Temperatura [°C]	Frequenza [rad/s]	Range di deformazione [%]	Punti per decade
HDPE 4261 AG	240	10	0.1 - 300	5
HDPE/PA S40	240	10	0.1 - 300	5
HDPE/PA S40 + C20	240	10	0.1 - 300	5
HDPE/PA S40 + C20 (MBPA)	240	10	0.1 - 300	5

HDPE/PA S40 + C20 (MBPE)	240	10	0.1 – 300	5
---------------------------------	-----	----	-----------	---

Tabella 5. Parametri utilizzati per le prove di Frequency Sweep dei materiali ad alta viscosità

Dynamic Frequency Sweep Test	Temperatura [°C]	Deformazione [%]	Range di frequenza [rad/s]	Punti per decade
HDPE 4261AG	240	20	100 – 0.1	10
HDPE/PA S40	240	10	100 – 0.1	10
HDPE/PA S40 + C20	240	5	100 – 0.01	10
HDPE/PA S40 + C20 (MBPA)	240	5	100 – 0.01	10
HDPE/PA S40 + C20 (MBPE)	240	5	100 – 0.1	10

Tabella 6. Parametri utilizzati per le prove di Strain Sweep dei materiali a bassa viscosità

Dynamic Strain Sweep Test	Temperatura [°C]	Frequenza [rad/s]	Range di deformazione [%]	Punti per decade
HDPE 4261 AG	240	10	0.1 - 300	5
HDPE/PA S24	240	10	0.1 – 300	5
HDPE/PA S24 + C20	240	10	0.1 - 300	5
HDPE/PA S24 + C20 (MBPA)	240	10	0.1 – 300	5
HDPE/PA S24 + C20 (MBPE)	240	10	0.1 – 300	5

Tabella 7. Parametri utilizzati per le prove di Frequency Sweep dei materiali a bassa viscosità

Dynamic Frequency Sweep Test	Temperatura [°C]	Deformazione [%]	Range di frequenza [rad/s]	Punti per decade
HDPE 4261AG	240	20	100 – 0.1	10
HDPE/PA S24	240	10	100 – 0.1	10
HDPE/PA S24 + C20	240	5	100 – 0.01	10
HDPE/PA S24 + C20 (MBPA)	240	5	100 – 0.01	10
HDPE/PA S24 + C20 (MBPE)	240	5	100 – 0.1	10

Per stimare il valore di viscosità a zero shear η_0 dei materiali analizzati, è stato adottato il modello di Carreau, impiegato per descrivere il comportamento viscoso dei fusi polimerici. In particolare, i dati sperimentali ottenuti dai test di frequency sweep sono stati interpolati con la seguente equazione:

$$\eta(\omega) = \eta_0 [1 + (\lambda\omega)^2]^{\frac{n-1}{2}}$$

dove $\eta(\omega)$ è la viscosità complessa in funzione della frequenza ω , η_0 la viscosità a shear nullo, λ è il tempo caratteristico di rilassamento e n è l'indice di power-law.

1.4.2. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Per caratterizzare in dettaglio la morfologia di tutti i blend ottenuti per estrusione, è stata impiegata la microscopia elettronica a scansione (SEM), tecnica che consente di ottenere informazioni morfologiche e composizionali sul campione. Le immagini sono state ottenute con lo strumento ZEISS EVO 15 e acquisite principalmente in modalità BSE, per evidenziare il contrasto composizionale tra additivo e matrice.

Per evitare deformazioni plastiche che avrebbero alterato la lettura della microstruttura, i filamenti estrusi sono stati sottoposti a frattura fragile in seguito ad immersione in azoto liquido, a seguire sono stati montati su uno stub portacampione mediante nastro biadesivo conduttivo al carbonio e bloccati con nastro in alluminio. La superficie di frattura è stata poi metallizzata con oro per garantire la conduzione elettrica.

Per l'analisi morfologica è stata adottata un'elaborazione digitale con software ImageJ, analizzando per ciascun campione tre micrografie SEM acquisite in differenti aree della superficie di frattura, per un totale complessivo di circa 2500 particelle. Dopo aver impostato la calibrazione della scala ($\mu\text{m}/\text{px}$), le immagini sono state pretrattate con la funzione "*Subtract Background*" per incrementare il rapporto segnale/rumore locale, poi binarizzate per soglia con "*Threshold*" in modo da separare le regioni più chiare, attribuibili ai cluster, dalle aree più scure, corrispondenti alla matrice polimerica. La maschera binaria risultante (matrice su fondo bianco e cluster in nero) è stata ripulita con operazioni morfologiche del tipo "*Open*" e "*Close*" per rimuovere artefatti e "*Watershed*" per separare particelle adiacenti; infine, sono stati esclusi gli oggetti a bordo campo. Come ultimo step, è stata impiegata la funzione "*Analyze Particles*" che ha restituito, per ogni oggetto, i descrittori geometrici, tra cui il diametro di Feret, scelto come parametro di misura perché adatto a forme irregolari e invariante alla rotazione. Questo diametro descrittivo corrisponde alla distanza fra due rette parallele tangenti al profilo nella direzione di massima estensione (detto anche Feret massimo). In *Figura 6* viene mostrata un'applicazione del diametro di Feret.

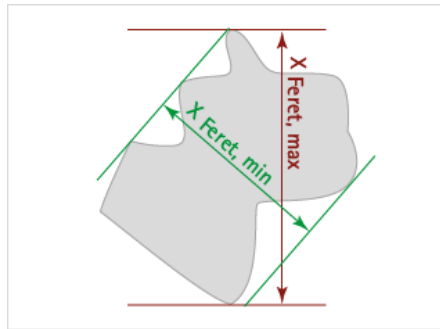


Figura 6. Diametro di Feret

Su questa base è stata costruita, per ciascun composito, la distribuzione delle dimensioni dei cluster attraverso istogrammi riferiti al diametro di Feret.

1.4.3. Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è una tecnica termoanalitica che consente di misurare la differenza di flusso di calore tra un campione e un riferimento inerte quando entrambi sono sottoposti ad un programma di temperatura controllato. Attraverso tale analisi è possibile individuare le transizioni termiche caratteristiche del materiale e determinarne quantitativamente le energie associate.

I campioni, con massa compresa tra 6 e 8 mg, sono stati posti in crogioli di alluminio sigillato, utilizzando un crogiolo vuoto come riferimento. Il segnale registrato dallo strumento rappresenta il flusso di calore differenziale (dQ/dt) in funzione della temperatura.

L'analisi DSC permette di determinare le principali temperature caratteristiche dei polimeri, quali la temperatura di transizione vetrosa (T_g), la temperatura di fusione (T_m) e la temperatura di cristallizzazione (T_c), nonché le rispettive entalpie di fusione (ΔH_m) e di cristallizzazione (ΔH_c).

Per tutte le formulazioni oggetto di studio è stato adottato un programma termico articolato in più fasi, eseguito in atmosfera d'aria:

1. Primo riscaldamento da 0 a 250°C con una velocità di 10°C/min.
2. Isotherma a 250°C, mantenuta per un tempo sufficiente a garantirne la completa fusione e il rilassamento delle catene polimeriche, al fine di eliminarne la storia termica pregressa.
3. Raffreddamento controllato, eseguito con la medesima velocità di 10°C/min, per valutarne la temperatura e l'entalpia di cristallizzazione.
4. Secondo riscaldamento per determinare le temperature caratteristiche intrinseche del materiale e le entalpie di fusione in condizioni termiche standardizzate.

Il grado di cristallinità (χ_c) delle singole fasi polimeriche, HDPE e PA6, è stato calcolato a partire dai dati ottenuti durante il secondo riscaldamento, mettendo in relazione l'entalpia di fusione sperimentalmente misurata per la fase considerata, con quella teorica dello stesso

polimero completamente cristallino. Nello specifico, è stata utilizzata la seguente equazione (Figura 7):

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

Figura 7. Formula per il calcolo del grado di cristallinità

dove ΔH_m rappresenta l'entalpia di fusione specifica ricavata dall'integrazione dell'area del picco endotermico registrato durante la prova DSC, ΔH_m^0 è l'entalpia di fusione teorica del polimero cristallino al 100%, i cui valori sono stati reperiti dalla letteratura scientifica di riferimento^[9], e x indica la frazione in peso del polimero di cui non calcoliamo la cristallinità a cui viene aggiunta anche la quantità di Cloisite 20A quando presente.

Lo strumento utilizzato è il DSC Q20, prodotto da TA Instruments.

1.4.4. Analisi termogravimetrica a scansione (TGA)

L'analisi termogravimetrica a scansione (TGA) è una tecnica termoanalitica che consente di monitorare la variazione di massa di un campione sottoposto ad un programma di temperatura controllato. La misura viene effettuata mediante una microbilancia ad elevata sensibilità, in grado di rilevare variazioni di massa associate a fenomeni di degradazione, evaporazione o ossidazione, mentre il campione viene riscaldato all'interno di una fornace in atmosfera controllata.

Attraverso questo tipo di analisi è possibile ottenere informazioni sulla stabilità termica dei materiali di interesse, individuare le temperature alle quali inizia la degradazione (T_{onset}), seguire le diverse fasi del processo degradativo e determinare il residuo solido che rimane alla fine della prova, parametro chiave per la valutazione della possibile formazione di strutture carboniose protettive.

Dal risultato della prova si ottiene il termogramma dove l'ascissa rappresenta la temperatura e l'ordinata la percentuale di massa residua. Dall'analisi della curva e della sua derivata (DTG) si possono individuare i principali stadi di degradazione.

Le analisi termogravimetriche sono state eseguite impiegando Discovery TGA di TA Instruments. I campioni, di circa 10 mg, sono stati alloggiati in un crogiolo di allumina ed analizzati. Il programma impostato ha previsto un riscaldamento da 0 a 800 °C con rampa di 10 °C/min, sia in atmosfera di azoto che in aria.

1.5. Strumentazione per le prove di comportamento alla combustione

1.5.1. Cono calorimetro

Per un'analisi quantitativa del comportamento alla combustione dei materiali preparati, è stato utilizzato il cono calorimetro ISO 5660 prodotto da NOSELAB-ATS. Il cono calorimetro (Figura 8) rappresenta una delle tecniche più diffuse per la valutazione delle prestazioni al fuoco dei materiali polimerici, poiché consente di simulare condizioni realistiche di incendio sottoponendo il campione ad un flusso termico radiante controllato con ignizione assistita. Il principio di funzionamento dello strumento si basa sulla misura del consumo di ossigeno durante la combustione, in quanto è possibile determinare in modo accurato la velocità di rilascio di calore del materiale in esame essendo la quantità di calore rilasciato proporzionale all'ossigeno consumato.

La configurazione sperimentale ha previsto l'impiego di provini di forma quadrata (50 x 50 x 3 mm), inseriti in un apposito alloggiamento e collocati a una distanza di 25 mm dal cono radiante. Le misure sono state eseguite applicando un irraggiamento costante di 35 kW/m²; tale intensità è stata garantita stabilizzando la temperatura del riscaldatore a 640 °C, previo processo di calibrazione strumentale effettuato prima della sessione di test.

L'output principale di ogni prova è rappresentato dalla curva della velocità di rilascio del calore (HRR), dalla quale sono stati estratti gli indicatori chiave: il tempo di accensione (TTI), il valore massimo di calore emesso (pkHRR), l'energia termica totale sprigionata (THR) e la durata fino all'estinzione della fiamma (time to flame out). Parallelamente, i sensori ottici hanno permesso di quantificare lo sviluppo di fumi attraverso il monitoraggio del TSR (Total Smoke Release) e dello SPR (Smoke Production Rate).

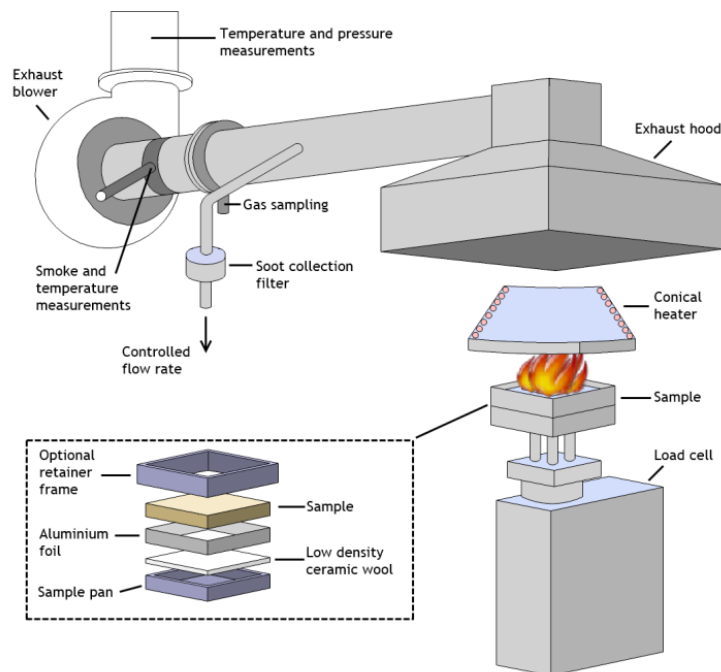


Figura 8. Schema cono calorimetro [10]

Sulla base di queste grandezze, sono stati determinati parametri derivati fondamentali per la classificazione dei materiali: il Fire Performance Index (FPI), il Fire Growth Rate (FIGRA) e il Flame Retardancy Index (FRI).

In particolare, il Fire Performance Index è definito come il rapporto tra il tempo di innesco e l'altezza del picco di rilascio termico^[11], come illustrato in *Figura 9*. Questo indice descrive la combinazione tra la resistenza all'accensione e la rapidità con cui il materiale sviluppa l'incendio: un valore di FPI più elevato è indice di una maggiore sicurezza del blend, poiché riflette tempi di innesco prolungati e/o un rilascio di calore più contenuto.

$$\text{Fire Performance Index (FPI)}: = \frac{TTI}{pkHRR} \left[\frac{s}{kW/m^2} \right]$$

Figura 9. Fire Performance Index

Il Fire Growth Rate (FIGRA) è determinato dal rapporto tra l'altezza del picco di rilascio termico (pkHRR) e l'intervallo di tempo necessario a raggiungerlo, secondo quanto illustrato nella *Figura 10*^[12]. Questo parametro si focalizza specificamente sulla rapidità di propagazione dell'incendio e sulla velocità con cui il materiale libera la sua massima energia termica.

In termini di sicurezza antincendio, un valore di FIGRA contenuto identifica un materiale meno pericoloso: un indice basso indica, infatti, che il picco di HRR è limitato o, in alternativa, che il suo raggiungimento avviene in tempi più lunghi, rallentando di fatto l'evoluzione del processo di combustione.

$$\text{Fire Growth Rate (FIGRA)}: = \frac{pkHRR}{\text{Time to peak}} \left[\frac{kW/m^2}{s} \right]$$

Figura 10. Fire Growth Rate

Per valutare l'efficacia dei ritardanti di fiamma viene considerato il Flame Retardancy Index (FRI), un parametro adimensionale che combina THR, pkHRR e TTI al fine di fornire una classificazione delle prestazioni al fuoco del materiale.

Il calcolo dell'indice avviene mediante la relazione riportata in *Figura 11*, in cui il termine “neat polymer” indica il polimero vergine privo di additivi ritardanti alla fiamma, mentre con “composite” si intende il materiale composito contenente gli additivi^[13].

$$\text{Flame Retardancy Index (FRI)} = \frac{\left[\text{THR} * \left(\frac{pHRR}{TTI} \right) \right]_{\text{Neat Polymer}}}{\left[\text{THR} * \left(\frac{pHRR}{TTI} \right) \right]_{\text{Composite}}}$$

Figura 11. Formula per il calcolo del Flame Retardancy Index^[13]

In funzione del valore assoluto dell'indice FRI, possono essere classificate le prestazioni al fuoco:

- per $FRI < 1$: prestazione scarsa;
- per $1 < FRI < 10$: prestazione buona;
- per $10 < FRI < 100$: prestazione eccellente.

2. Risultati e discussione

Vista la complessità dei sistemi studiati e la presenza di due differenti gradi di poliammide, i materiali sono stati suddivisi in due famiglie distinte in funzione della viscosità della fase poliammidica impiegata. In particolare, troveremo una prima famiglia contenente PA6 S40, caratterizzata da viscosità più elevata, e una seconda famiglia contenente la PA6 S24, con viscosità inferiore.

Nel presente capitolo verranno discussi dapprima i risultati relativi alla famiglia ad alta viscosità (PA6 S40), riportando la caratterizzazione reologica, termogravimetrica (TGA), calorimetrica (DSC) e microstrutturale (SEM), e successivamente verranno analizzati i risultati relativi alla famiglia a bassa viscosità (PA6 S24), mantenendo lo stesso ordine di presentazione dei dati.

Infine, verranno presentati e discussi i risultati delle prove al cono calorimetro, analizzando dapprima le curve di ciascuna famiglia e successivamente i risultati dei materiali a confronto.

2.1. Caratterizzazione blend ad elevata viscosità

2.1.1. Analisi Reologiche

2.1.1.1. Selezione del grado di HDPE per i blend

Prima della realizzazione dei blend è stato effettuato un confronto reologico preliminare tra i due gradi di HDPE disponibili, quali Lupolen 4261 AG (descritto nel *Paragrafo 1.1.1*) ed Eraclene MP 90 U (*Paragrafo 1.1.2.*), al fine di individuare il materiale più idoneo alla formulazione dei sistemi oggetto di studio.

Il criterio di selezione è stato basato sull'analisi delle curve reologiche di viscosità complessa (η^*) in funzione della frequenza angolare (ω), confrontando il comportamento dei due HDPE rispetto a quello delle poliammidi in esame (PA6 S40 e PA6 S24), i cui dati reologici erano disponibili da precedenti caratterizzazioni ^[14].

Tale analisi ha evidenziato come il Lupolen 4261 AG presenti un andamento maggiormente confrontabile con quello della PA6 S40 nella regione delle basse frequenze, ovvero nelle condizioni più rappresentative del regime di flusso durante la miscelazione allo stato fuso. In particolare, i valori di viscosità risultano confrontabili nello stesso ordine di grandezza, come è possibile osservare in *Figura 12*.

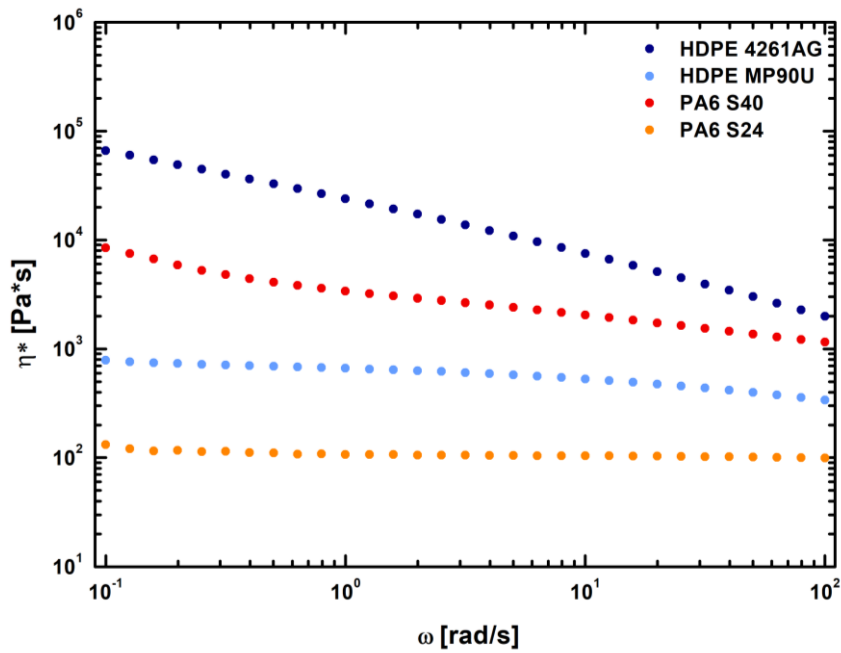


Figura 12. Curve di viscosità complessa delle di HDPE e PA6 a confronto.

2.1.1.2. Analisi reologiche dei blend

Analizzando l'andamento della viscosità complessa (η^*) rispetto alla frequenza angolare (ω), riportato in *Figura 13*, è possibile constatare che tutti i materiali mostrano un comportamento pseudoplastico, con diminuzione della viscosità all'aumentare della frequenza.

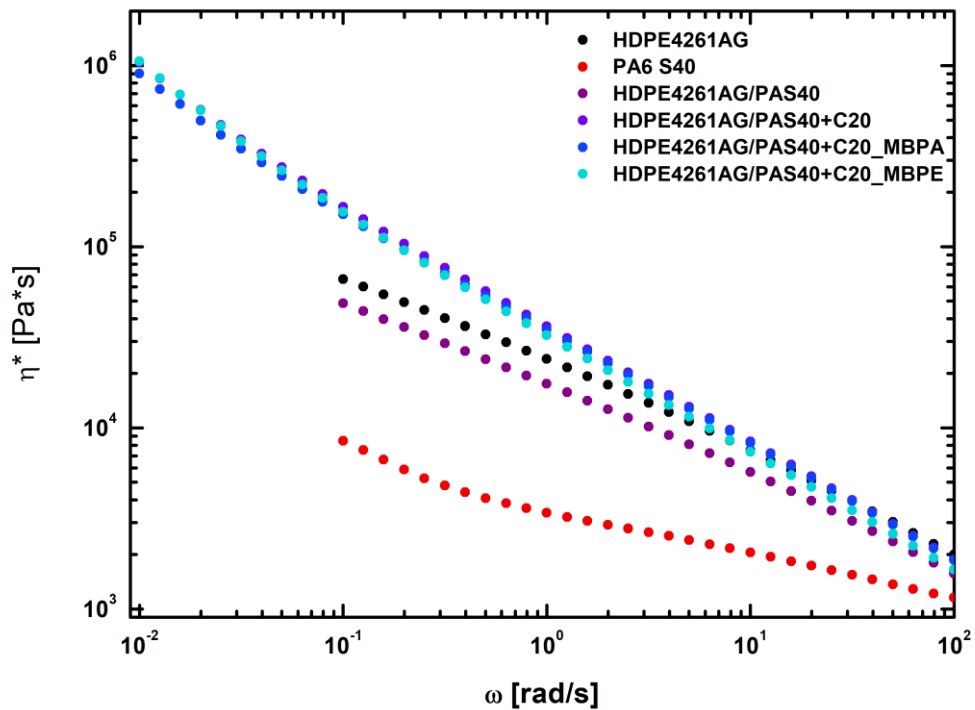


Figura 13. Curve di viscosità complessa dei polimeri ad elevata viscosità a confronto

L'HDPE 4261AG presenta un andamento della viscosità complessa che decresce monotonamente all'aumentare della frequenza angolare, evidenziando un marcato comportamento shear thinning. La PA6 S40, invece, si colloca su valori di η^* significativamente inferiori rispetto all'HDPE, lungo l'intero intervallo di frequenze analizzato. La sua curva presenta una leggera deviazione dall'andamento ideale nel regime delle basse frequenze, attribuibile ai lunghi tempi di rilassamento tipici di una poliammide ad elevata viscosità.

Il blend binario HDPE4261/PA6S40, a sua volta, evidenzia valori di η^* inferiori rispetto alla matrice pura di polietilene lungo l'intero intervallo investigato. Tale riduzione è coerente con la presenza del 20 wt% di una fase caratterizzata da una viscosità inferiore rispetto all'HDPE, che contribuisce a diminuire la viscosità globale del sistema. L'andamento della curva rimane molto simile a quello della matrice polietilenica suggerendo che la risposta globale di questo sistema sia ancora dominata dalla fase continua.

L'introduzione della Cloisite 20A determina un incremento significativo della viscosità complessa, particolarmente evidente nel regime a basse frequenze ($\omega \leq 10^{-1}$ rad/s), dove le curve dei sistemi caricati si discostano in modo evidente dalle curve dei polimeri vergini e del blend analizzati precedentemente. Questo comportamento suggerisce una maggiore strutturazione del sistema allo stato fuso, ed è coerente con l'emergere di un comportamento che si avvicina a uno "yield stress apparente", comunemente riscontrato nei nanocompositi a base di argille lamellari ad alto aspect ratio. In questi sistemi, la formazione di una rete fisica temporanea tra le particelle disperse introduce una resistenza allo scorrimento nei lunghi tempi di rilassamento, alterando la risposta viscoelastica nelle basse frequenze. Un comportamento analogo è stato riscontrato da *Huitric et al. (2009)* ^[15] per blend ternari PE/PA/nanoclay, dove l'aumento del contenuto di argilla è stato associato a un incremento della componente elastica e alla comparsa di una risposta pseudo-solido.

Un risultato simile emerge dall'analisi del modulo elastico (G'), riportato in *Figura 14*. Per tutti i materiali il valore di G' cresce con la frequenza, ma ci sono differenze significative nel regime a basse frequenze: mentre HDPE e blend binario mostrano una forte dipendenza da ω , i sistemi con nanocarica evidenziano una diminuzione della pendenza della curva e mantengono valori relativamente elevati di G' anche a basse frequenze, confermando l'effetto strutturante della nanocarica.

L'andamento combinato di η^* e G' suggerisce la formazione di una microstruttura interna indotta dalla Cloisite. Dal confronto tra le diverse modalità di preparazione, tuttavia, non emergono differenze reologiche sostanziali tra i sistemi caricati: le curve risultano infatti comparabili tra loro lungo l'intero intervallo di frequenze analizzato. Si osserva unicamente che il campione ottenuto mediante masterbatch in poliammide (MBPA) presenta valori leggermente inferiori, alle basse frequenze, rispetto agli altri sistemi caricati, pur mantenendo lo stesso andamento generale. Complessivamente, i risultati indicano che la Cloisite 20A modifica in modo significativo la risposta reologica del sistema, mentre il metodo di dispersione della nanocarica non determina variazioni marcate nel comportamento viscoelastico globale.

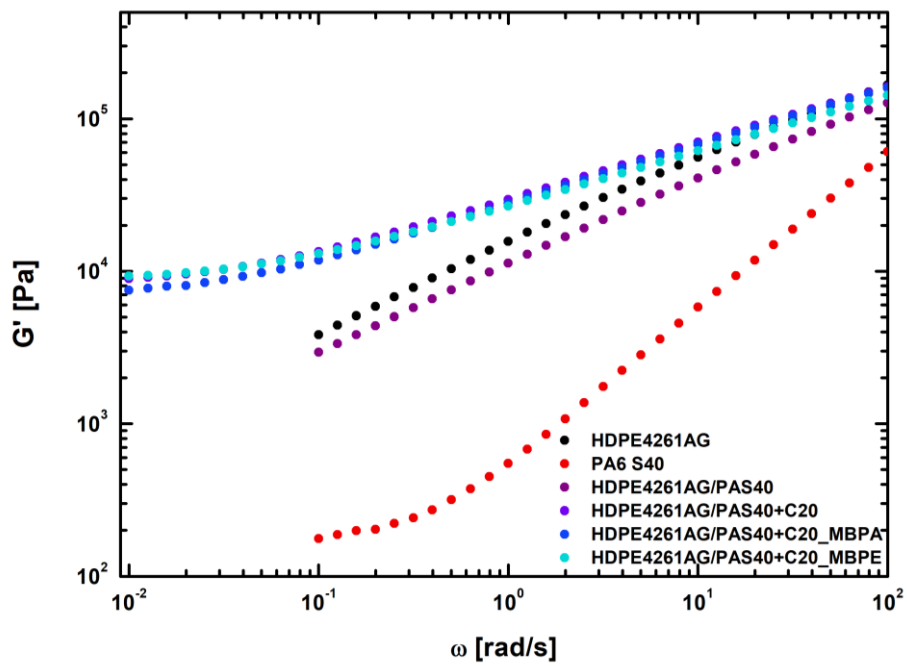


Figura 14. Andamento di G' in funzione della frequenza angolare dei polimeri ad elevata viscosità a confronto

2.1.2. Analisi Termogravimetriche

2.1.2.1. HDPE 4162 AG

Dall'analisi termogravimetrica dell'HDPE condotta in atmosfera di azoto, riportata in *Figura 15*, si osserva una stabilità termica del materiale fino alla T_{onset} pari a 402°C , temperatura alla quale iniziano a verificarsi i fenomeni degradativi. La curva DTG evidenzia un comportamento tipico delle poliolefine, caratterizzato da un'unica fase di degradazione termica la cui massima velocità viene raggiunta a circa 469°C .

L'assenza di ossigeno rende il processo di degradazione puramente pirolitico e in queste condizioni l'HDPE degrada prevalentemente per scissione casuale delle catene macromolecolari, mediante rottura omolitica dei legami C-C. I radicali macromolecolari formati evolvono progressivamente generando frammenti volatili a basso peso molecolare, che volatilizzano determinando la perdita di massa che si osserva nella curva TGA.

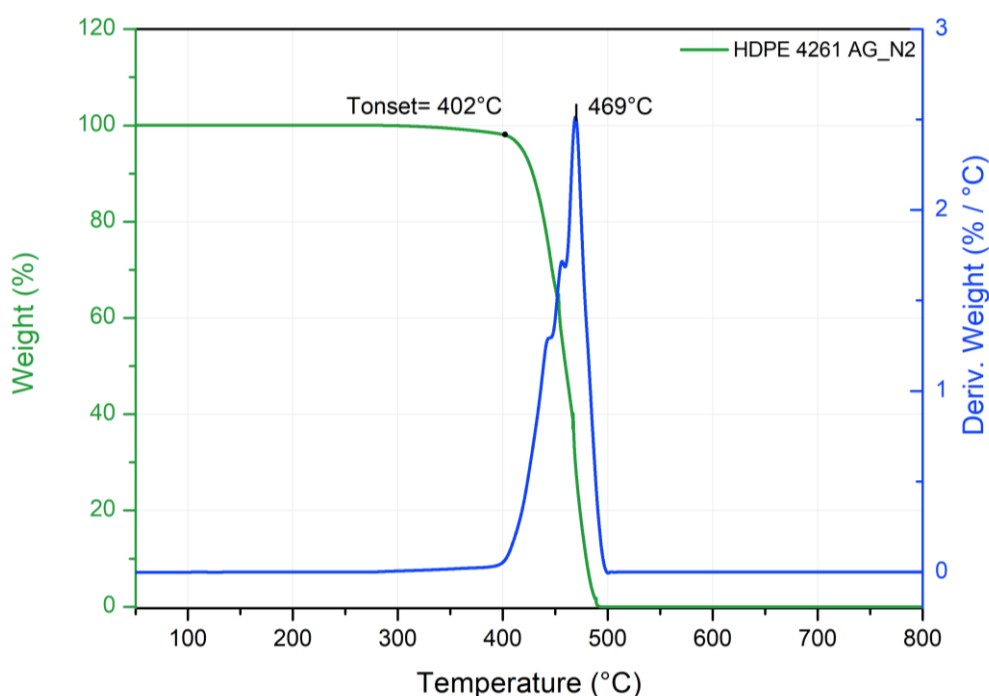


Figura 15. Curva termogravimetrica di HDPE 4261 AG in atmosfera di azoto

Il comportamento dell'HDPE in atmosfera ossidativa risulta significativamente differente rispetto al caso in atmosfera inerte, evidenziando l'effetto della termo-ossidazione (*Figura 16*). La marcata riduzione della T_{onset} , la quale si verifica a 282°C , è attribuibile all'innesco di meccanismi di deidrogenazione ossidativa della matrice polimerica, seguita da una successiva fase di ossidazione e consumo degli intermedi carboniosi formatisi durante la decomposizione. A 650°C tutti gli intermedi di reazione che si sono formati volatilizzano, portando ad un residuo nullo.

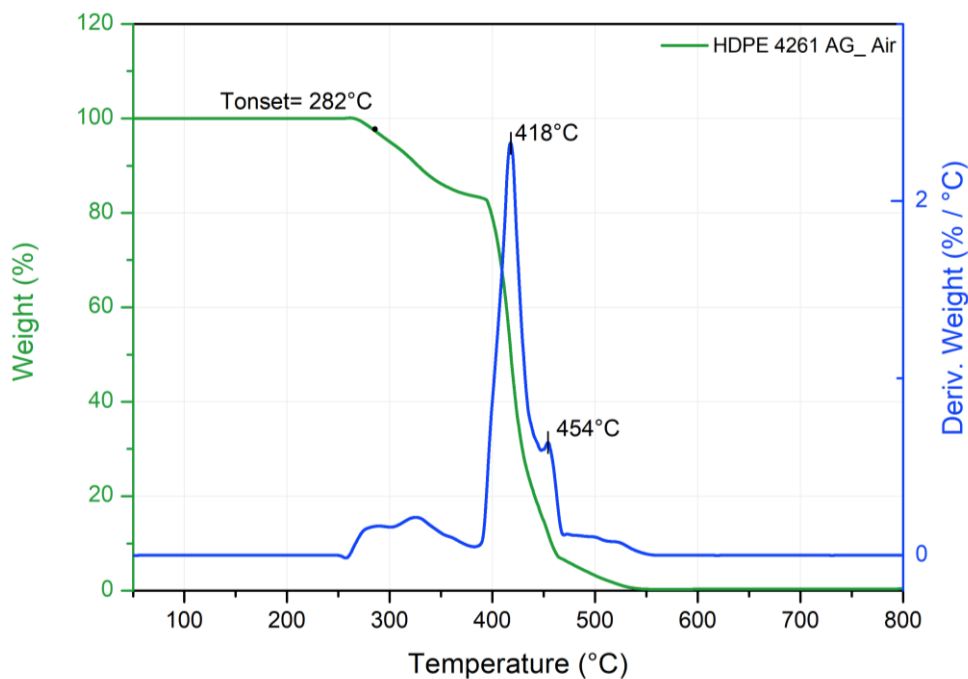


Figura 16. Curva termogravimetrica di HDPE 4261 AG in atmosfera di aria

Per enfatizzare il differente comportamento dell'HDPE nelle diverse atmosfere, nella Figura 17 sono state riportate a confronto le due curve TGA:

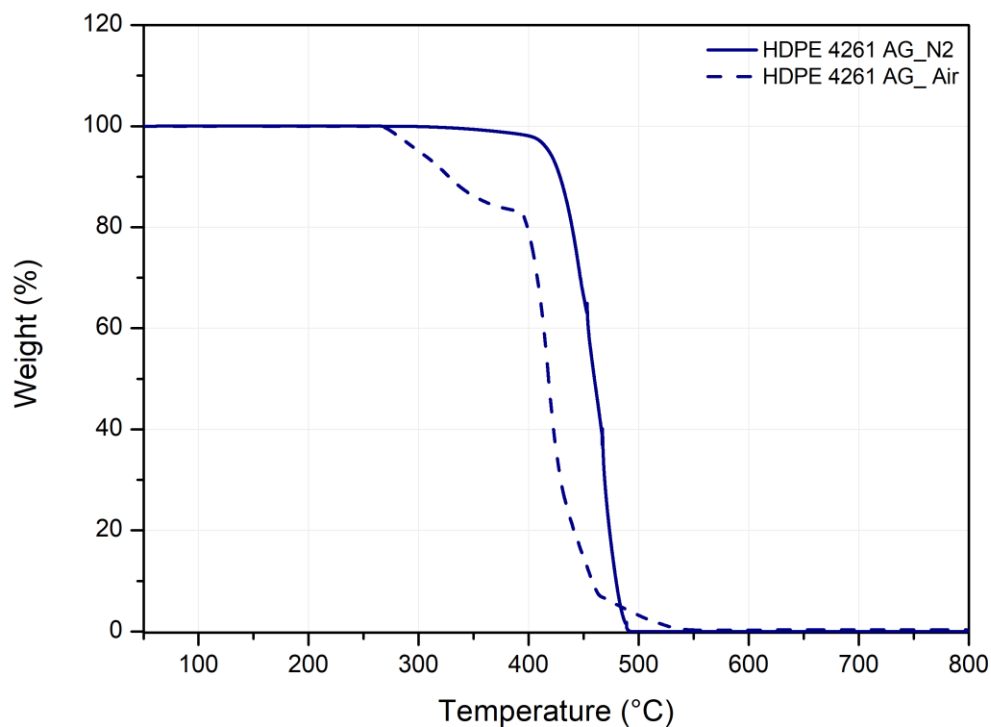


Figura 17. Curve termogravimetriche di HDPE 4261 AG in atmosfere di azoto e aria a confronto

In Tabella 8 sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261 AG in entrambe le atmosfere.

Tabella 8. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE 4261 AG in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE 4261 AG N2	402	469	0
HDPE 4261 AG Aria	282	418	0

2.1.2.2. PA6 S40

Osservando l'analisi termogravimetrica in azoto della PA6 S40 riportata in *Figura 18*, si nota un profilo di degradazione termica ben definito che inizia a manifestarsi sensibilmente a una temperatura di T_{onset} pari a 305°C. La decomposizione avviene attraverso un unico stadio principale di reazione, come confermato dalla curva DTG, che infatti presenta un unico picco di massima velocità di degradazione centrato a 449°C.

Il processo è quindi caratterizzato da una scissione delle catene polimeriche praticamente netta, che porta, al termine della prova, a 800°C, ad un residuo pressochè nullo, confermando la natura completamente organica del materiale e la scarsa tendenza alla formazione di char in condizioni inerti.

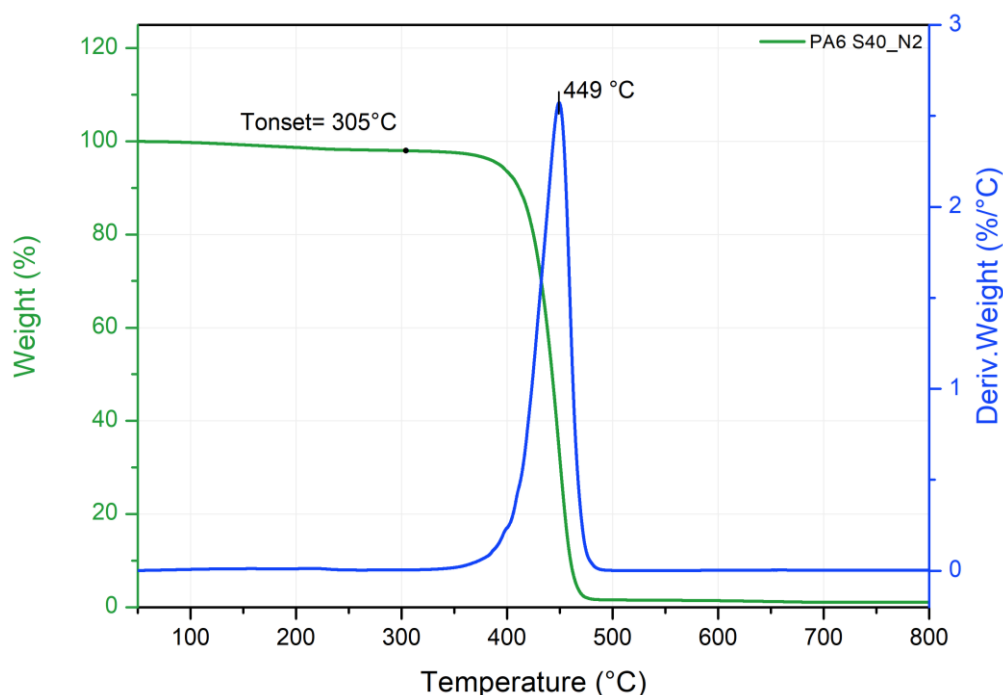


Figura 18. Curva termogravimetrica di PA6 S40 in atmosfera di azoto

In atmosfera ossidativa, in cui il materiale viene sottoposto all'analisi in presenza di ossigeno (aria), il comportamento risulta significativamente anticipato (*Figura 19*). La T_{onset} si abbassa a 217°C, evidenziando la minore stabilità termo-ossidativa rispetto alle condizioni inerti. La curva DTG mostra un massimo a 438°C e, in questo caso, la degradazione risulta più articolata con una evidente formazione di struttura stabile intorno ai 470-480°C. Si osserva poi una progressiva ossidazione del residuo intermedio fino a completa combustione. Il residuo risulta essere trascurabile.

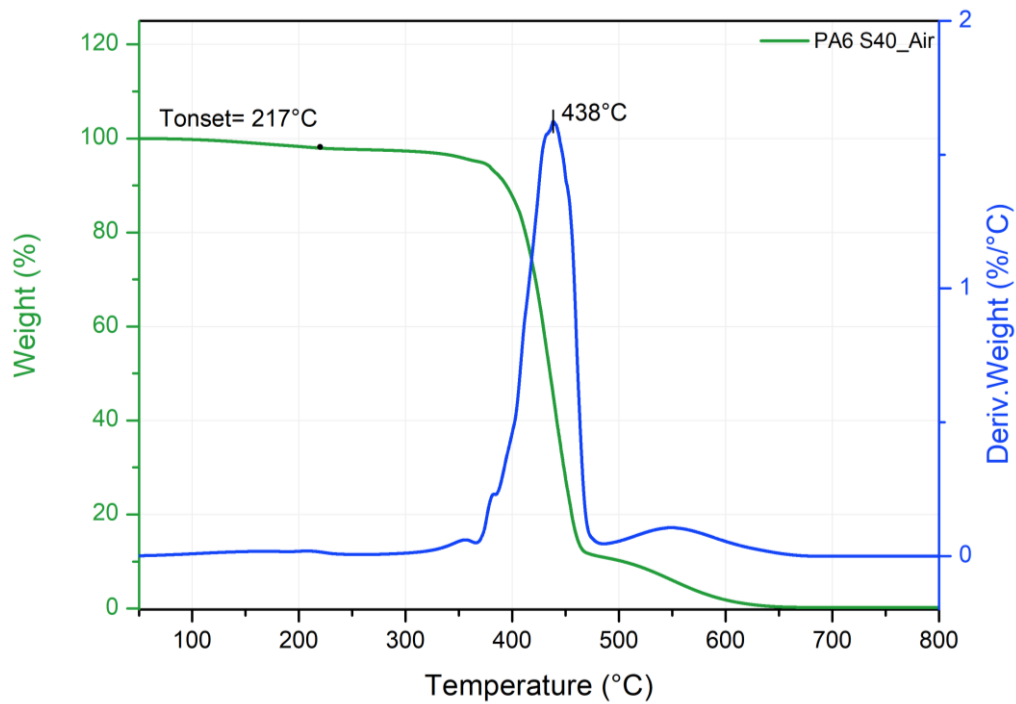


Figura 19. Curva termogravimetrica di PA6 S40 in atmosfera di aria

Il confronto diretto tra le due atmosfere, riportato in Figura 20 mette in evidenza come l'ossigeno anticipi l'innesco della degradazione e modifichi la cinetica del processo.

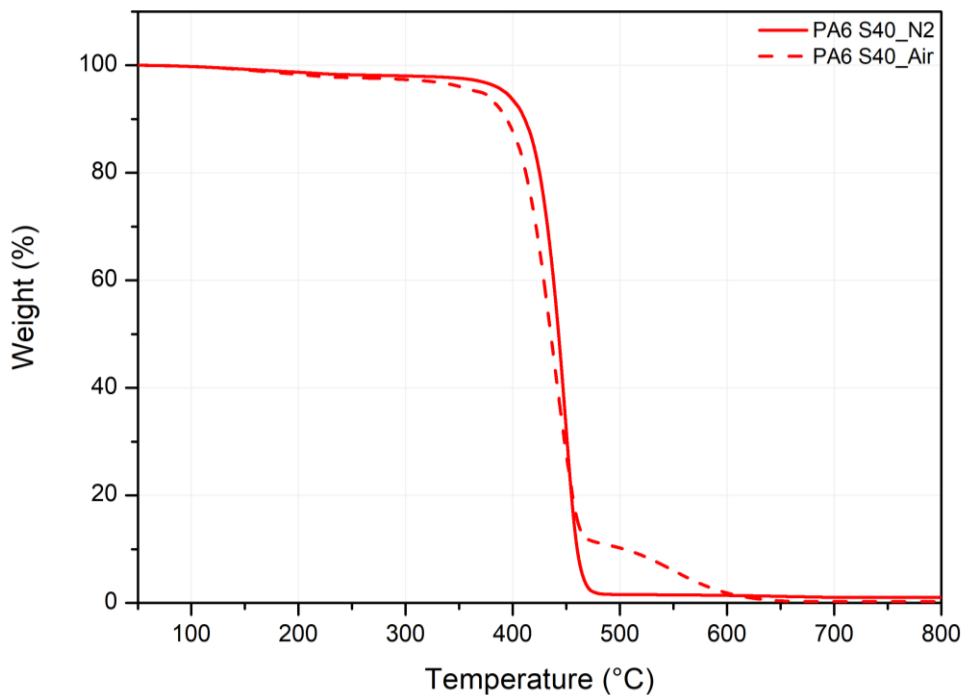


Figura 20. Curve termogravimetriche di PA6 S40 in atmosfere di azoto e aria a confronto

In Tabella 9 sono state riportare le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di PA6 S40 in entrambe le atmosfere.

Tabella 9. Temperature caratteristiche e residuo di PA6 S40 in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
PA6 S40 N2	305	449	0
PA6 S40 Aria	217	438	0

2.1.2.3. Cloisite C 20A

L'analisi termogravimetrica in azoto della Cloisite 20A, riportata in *Figura 21*, mostra un profilo di degradazione profondamente diverso da quello delle matrici polimeriche pure analizzate in precedenza. Il materiale presenta una temperatura di inizio degradazione T_{onset} di 243°C, segno che la frazione organica della nanocarica inizia a decomporsi precocemente rispetto ai polimeri visti in precedenza. Osservando la curva della derivata (DTG), si distinguono chiaramente due eventi di perdita di peso principali: il primo picco di massima velocità si registra a 313 °C, seguito da una spalla più ampia centrata a 386°C. Come accade per i polimeri, la degradazione di questa parte organica rilascia specie volatili, ma in questo caso esse rappresentano solo una frazione minoritaria del peso totale. La differenza più significativa rispetto alle prove precedenti risiede nel comportamento a fine test. Al raggiungimento degli 800°C, la Cloisite mantiene un residuo finale pari a circa il 61% del peso iniziale. Tale frazione incombustibile è costituita dai silicati lamellari inorganici che non subiscono volatilizzazione nell'intervallo di temperatura indagato. Questo dato è di fondamentale importanza per gli obiettivi della tesi, poiché conferma che la nanocarica rimane integra all'interno della matrice durante la combustione, agendo come barriera fisica e promuovendo la stabilità dello strato carbonioso protettivo necessario per migliorare le prestazioni al fuoco del materiale finale.

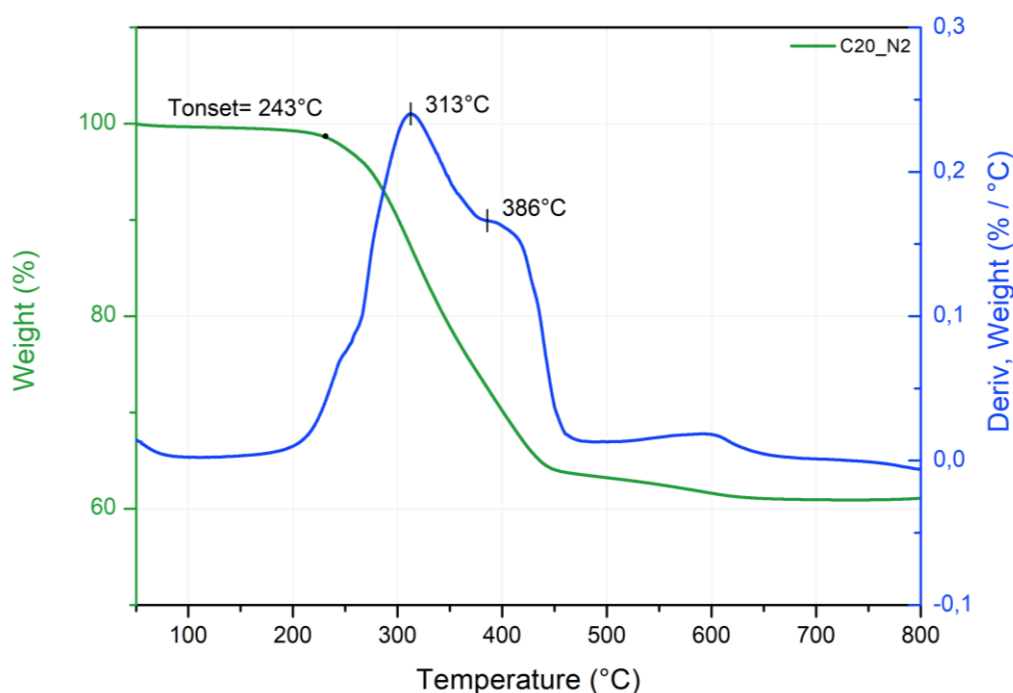


Figura 21. Curve termogravimetriche di Cloisite 20A in atmosfera di azoto

In atmosfera ossidativa (*Figura 22*) la T_{onset} è pari a 238°C , leggermente inferiore rispetto all'azoto. Il primo massimo di degradazione si colloca a 298°C , seguito da ulteriori eventi a temperature maggiori, rispettivamente 577°C e 679°C , associabili a trasformazioni e riorganizzazione della componente minerale. Il residuo finale risulta comparabile a quello ottenuto in atmosfera inerte, confermando la natura prevalentemente inorganica della frazione residua.

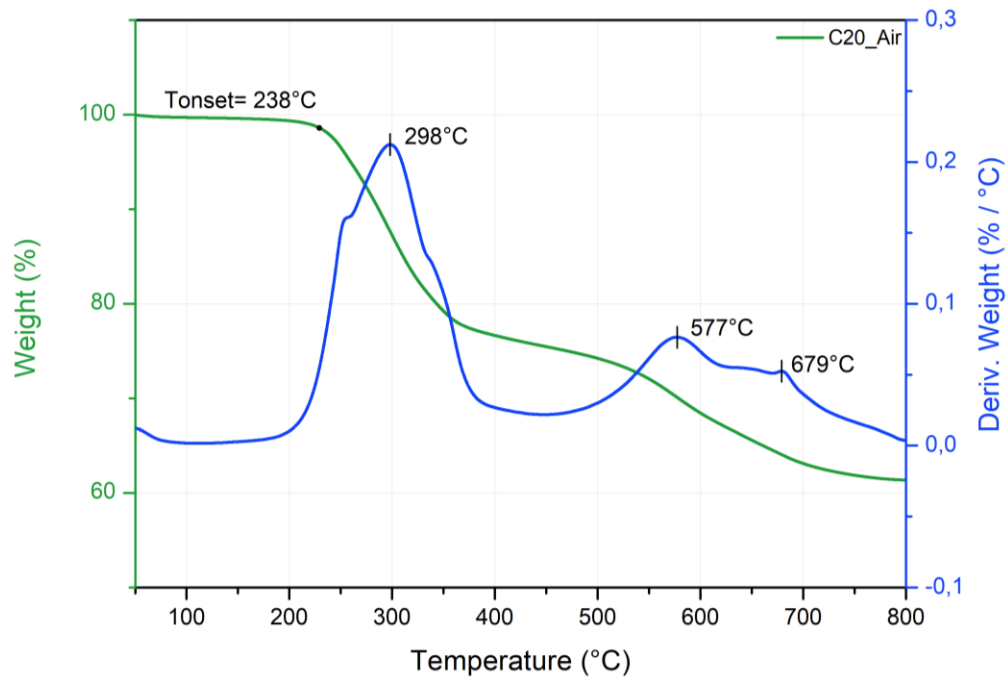


Figura 22. Curve termogravimetriche di Cloisite 20A in atmosfera di aria

In *Figura 23* sono state riportate le curve relative ai processi in atmosfera di azoto e aria a confronto:

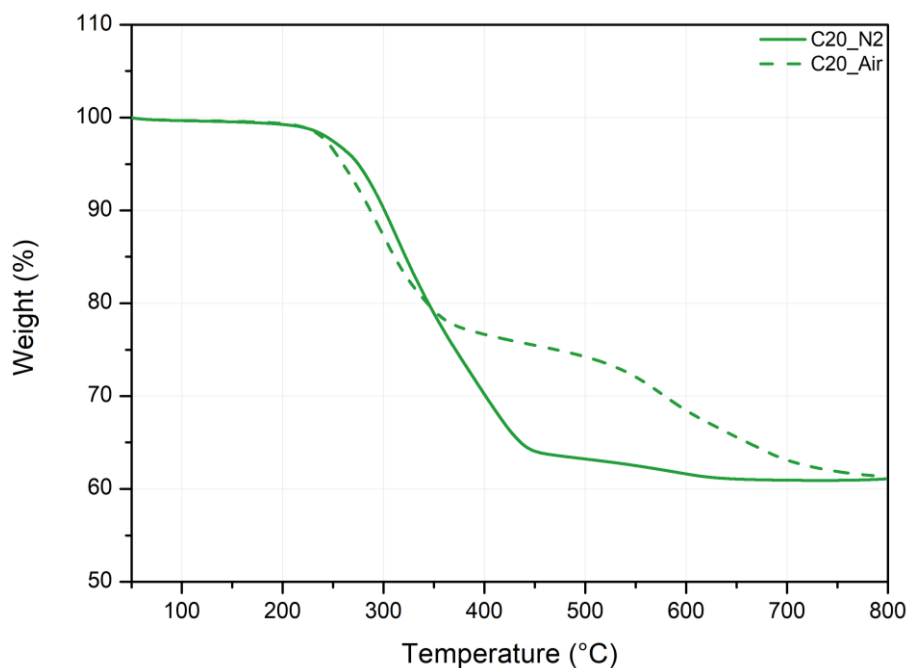


Figura 23. Curve termogravimetriche di Cloisite 20A aria-azoto a confronto

In *Tabella 10* sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di Cloisite 20A in entrambe le atmosfere.

Tabella 10. Temperature caratteristiche e residuo di Cloisite 20A in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
C20 N2	243	313	61 wt%
C20 Aria	238	298	61 wt%

2.1.2.4. HDPE 4261/PA6 S40

Osservando l'analisi termogravimetrica in azoto del blend HDPE4261/PA6 S40, illustrata in *Figura 24*, il materiale mostra una temperatura di inizio degradazione T_{onset} di 397°C, evidenziando un netto incremento della stabilità termica complessiva del blend. Così come avveniva nel caso della PA6 S40, anche il blend presenta un singolo ed evidente step di perdita di peso, confermato dalla curva della derivata (DTG) caratterizzata da un unico picco di massima velocità di decomposizione centrato a circa 475°C. Questo comportamento indica che la degradazione termica dell'HDPE e della PA6 avviene in un intervallo di temperature sovrapposto o che la presenza della matrice polietilenica influenzi la cinetica di volatilizzazione della fase dispersa.

Anche per questa formulazione, al raggiungimento degli 800°C, si riscontra un residuo finale pari allo 0 wt%, segno di una decomposizione completa dei legami polimerici e della totale volatilizzazione dei prodotti di scissione. Questa totale assenza di ceneri rafforza la tesi secondo cui l'introduzione della cloisite sia l'unico fattore in grado di modificare radicalmente il meccanismo di fine prova, promuovendo la formazione del char protettivo necessario per migliorare le prestazioni al fuoco del blend.

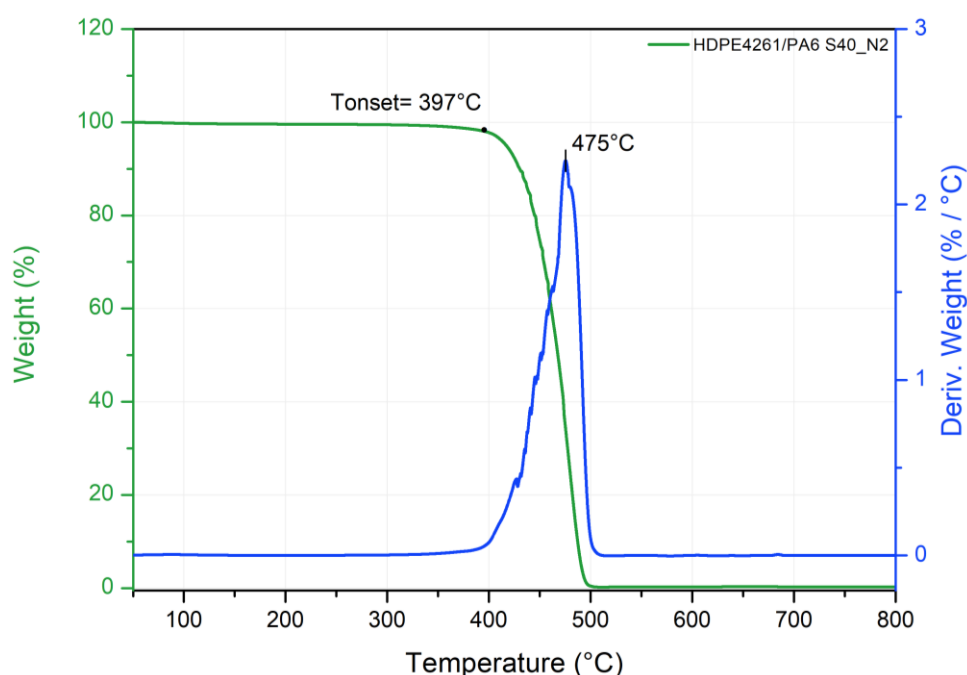


Figura 24. Curva termogravimetrica di HDPE 4261/PA S40 in azoto

Al fine di approfondire la stabilità termo-ossidativa, il medesimo set di materiali è stato analizzato tramite TGA in aria, permettendo così di indagare i processi degradativi in presenza di ossigeno e di correlarli alla risposta del materiale nelle fasi iniziali di un incendio. La curva termogravimetrica del blend HDPE4261/PA6 S40, illustrata in *Figura 25*, mostra una temperatura di attacco della degradazione T_{onset} pari a 290°C.

Sotto l'azione dell'ossigeno, la decomposizione del sistema avviene attraverso un meccanismo multistep, come evidenziato dalla presenza di due distinte zone di perdita di peso. L'analisi della derivata (DTG) identifica chiaramente due temperature di massima velocità di degradazione, collocate rispettivamente a circa 412°C e 428°C. Questa articolazione del profilo termico è dovuta alla sovrapposizione delle reazioni di ossidazione delle due catene polimeriche, che risultano accelerate rispetto alle condizioni inerti precedentemente discusse. Al termine della prova, il campione non mostra alcun residuo carbonioso, sottolineando l'incapacità intrinseca del blend vergine di produrre un char stabile in queste condizioni di temperatura e ossigeno.

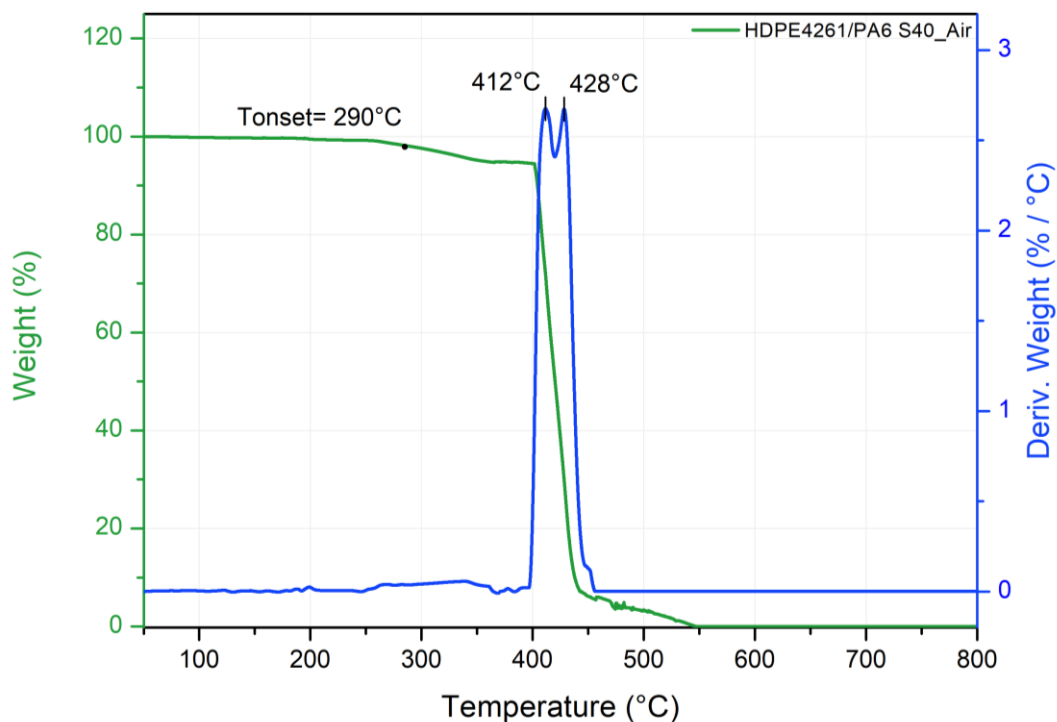


Figura 25. Curva termogravimetrica di HDPE 4261/PA 6 S40 in aria

In *Figura 26* sono riportate le curve a confronto per le due atmosfere in esame.

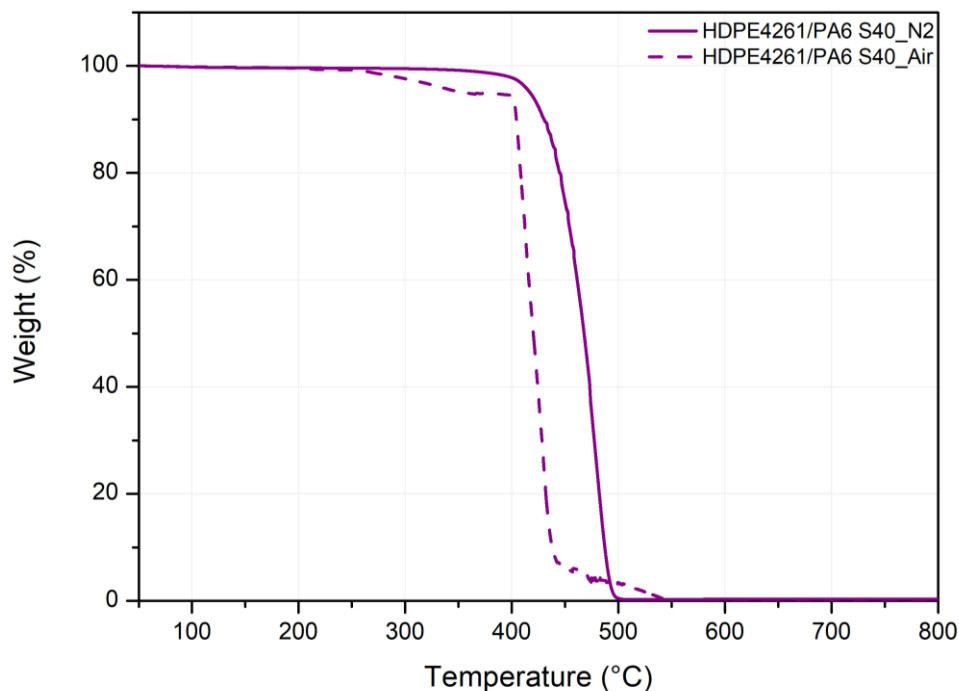


Figura 26. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S40 in atmosfera di azoto e aria a confronto

In Tabella 11 sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S40 in entrambe le atmosfere.

Tabella 11. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S40 in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA 6 S40 N2	397	475	0
HDPE4261/PA 6 S40 Aria	290	428	0

2.1.2.5. HDPE 4261/PA6 S40 + C20

Analizziamo ora il primo dei compositi contenente Cloisite 20A, ed in particolare, quello la cui realizzazione ha previsto l'immissione della nanocarica durante l'estrusione in linea con i polimeri costituenti il blend.

In azoto (Figura 27) il sistema contenente la nanocarica presenta una T_{onset} pari a 353°C, leggermente inferiore rispetto a quella del blend privo di carica. Questo anticipo può essere attribuito alla degradazione precoce del modificante organico della cloisite.

Il picco massimo di degradazione si colloca a circa 481°C e il residuo finale risulta superiore al blend non caricato, all'incirca corrispondente al 2 wt%, coerentemente con la presenza della frazione inorganica lamellare della nanocarica che permane alla fine della prova.

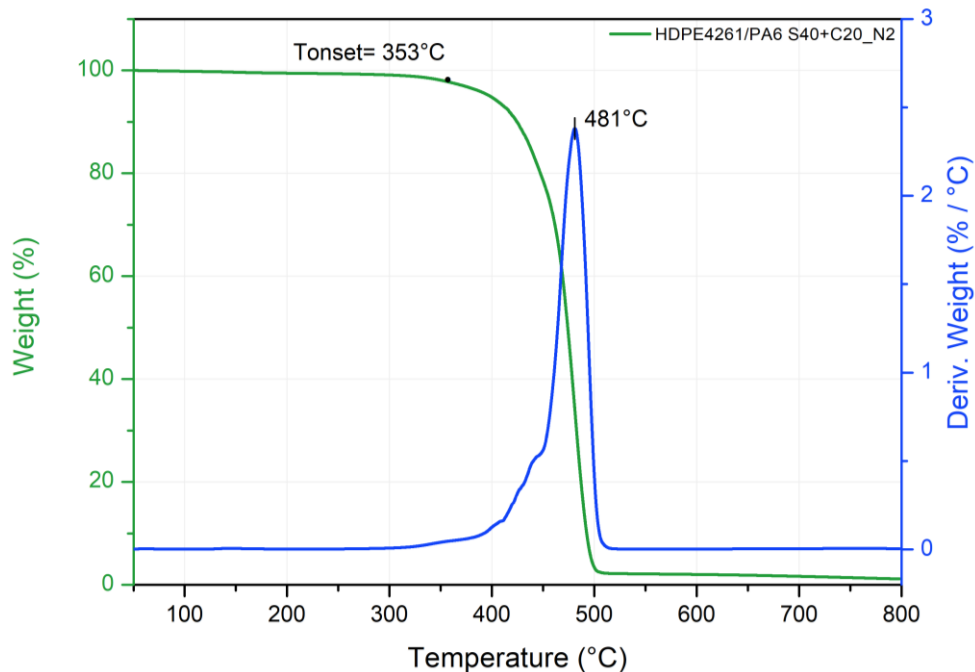


Figura 27. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 in azoto

In atmosfera ossidativa la T_{onset} è pari a 307°C , mentre la curva DTG mostra due massimi principali a 436°C e 484°C . Come si può notare in *Figura 28*, si osserva che la curva DTG non presenta più un unico massimo netto, bensì una degradazione multistep con ossidazione progressiva della matrice polimerica. Questo fenomeno è il segno di un processo di decomposizione che si compone di due stadi parzialmente distinti: il primo stadio può essere associato all'ossidazione iniziale delle componenti più termolabili, inclusa la frazione organica della nanocarica, mentre il secondo è riconducibile alla degradazione ossidativa delle matrici polimeriche residue.

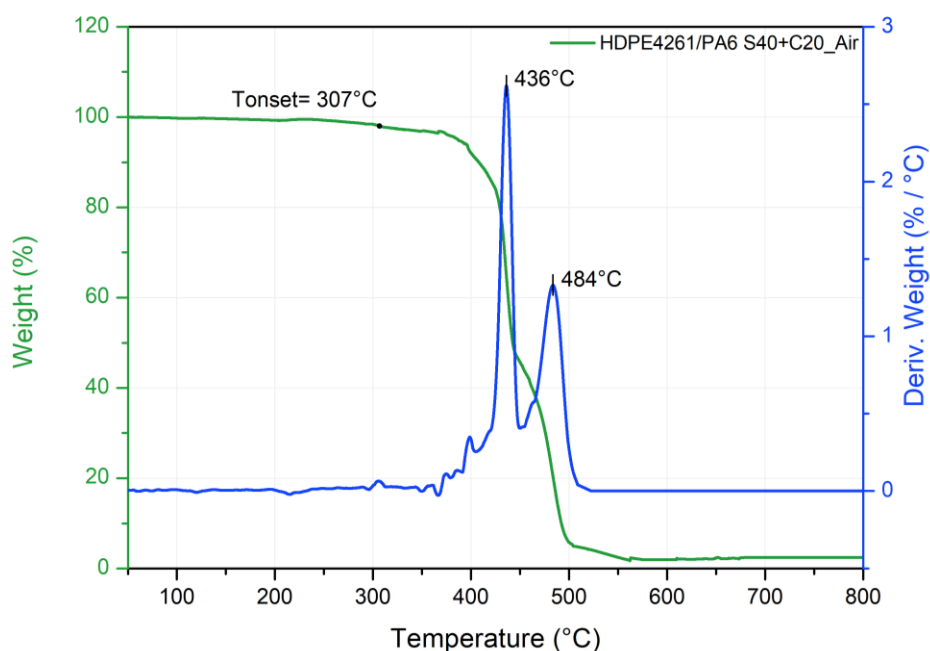


Figura 28. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 in aria

Dal confronto tra le due curve nelle due atmosfere, riportata in *Figura 29*, si evince come la quantità di residuo finale, misurata a circa 650°C, rimane circa la stessa sia nel caso di prova eseguita in azoto che nel caso di prova eseguita in aria, confermando il contributo della nanocarica alla formazione di uno strato di residuo.

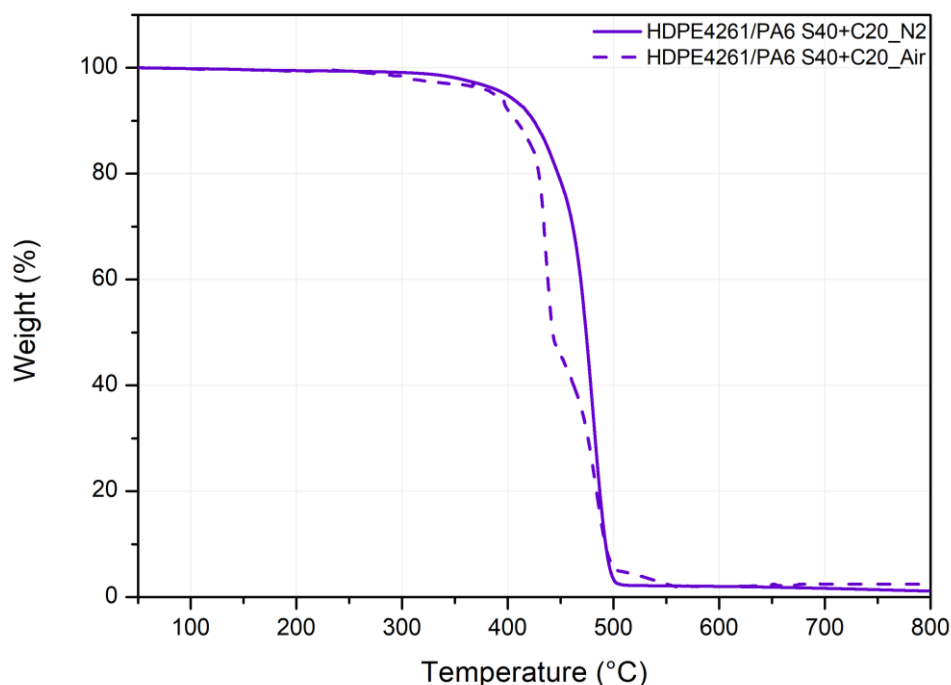


Figura 29. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S40 +C20 in atmosfera di azoto e aria a confronto

In *Tabella 12* sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S40 + C20 in entrambe le atmosfere.

Tabella 12. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S40 + C20 in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA 6 S40 + C20 N2	353	481	2 wt%
HDPE4261/PA 6 S40 + C20 Aria	307	436	2 wt%

2.1.2.6. HDPE 4261/PA6 S40 + C20 (MBPA)

Nel caso del sistema preparato tramite masterbatch in poliammide (MBPA), come riportato nel *Paragrafo 1.2.1*, la curva TGA in azoto riportata in *Figura 30* mostra un andamento analogo a quello del blend con miscelazione diretta. La T_{onset} si colloca anche in questo caso intorno a 353°C, indicando che la presenza della nanocarica influenza in modo comparabile l'inizio della degradazione termica.

La curva di DTG presenta un picco di massima degradazione che si registra a circa 479 °C, con un profilo anche in questo caso molto simile a quello descritto per il composito realizzato in

assenza di masterbatch. Il residuo finale si mantiene sempre intorno al 2%, ed è coerente con il contenuto inorganico della cloisite.

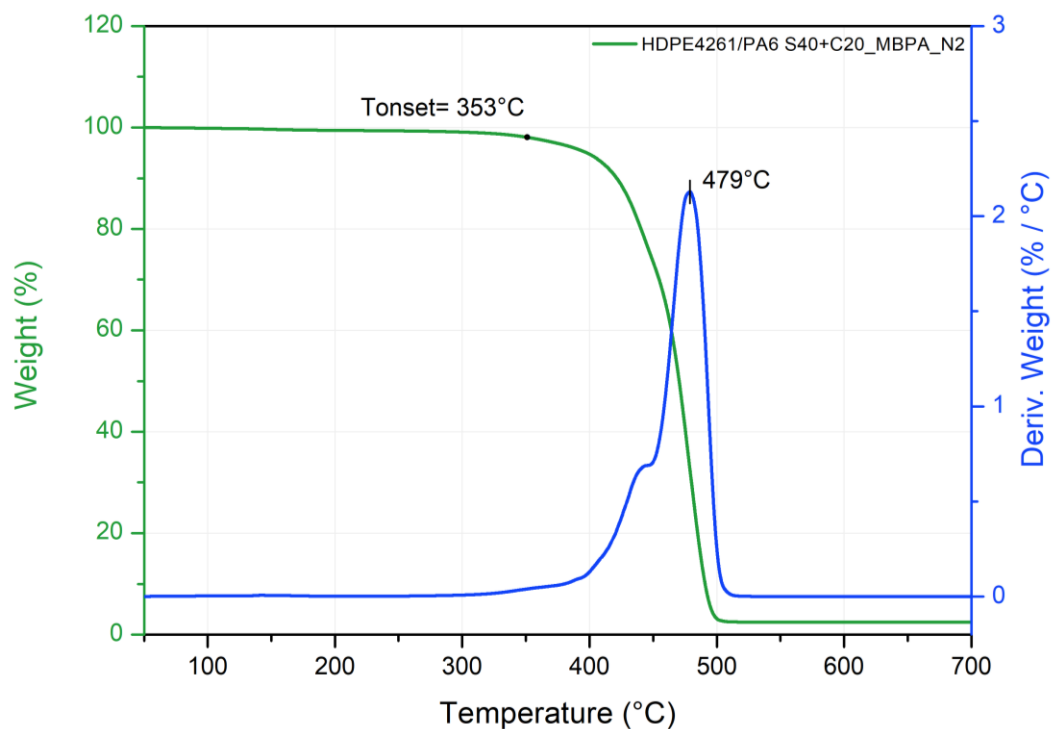


Figura 30. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) in azoto

In atmosfera di aria (Figura 31), la T_{onset} è prossima a 306°C, in linea con quanto osservato per il blend precedente e la curva DTG evidenzia due massimi distinti: un primo picco a 432°C e un secondo intorno a 482°C. Questo risultato è ancora una volta coerente con quanto osservato nel caso del composito realizzato in linea.

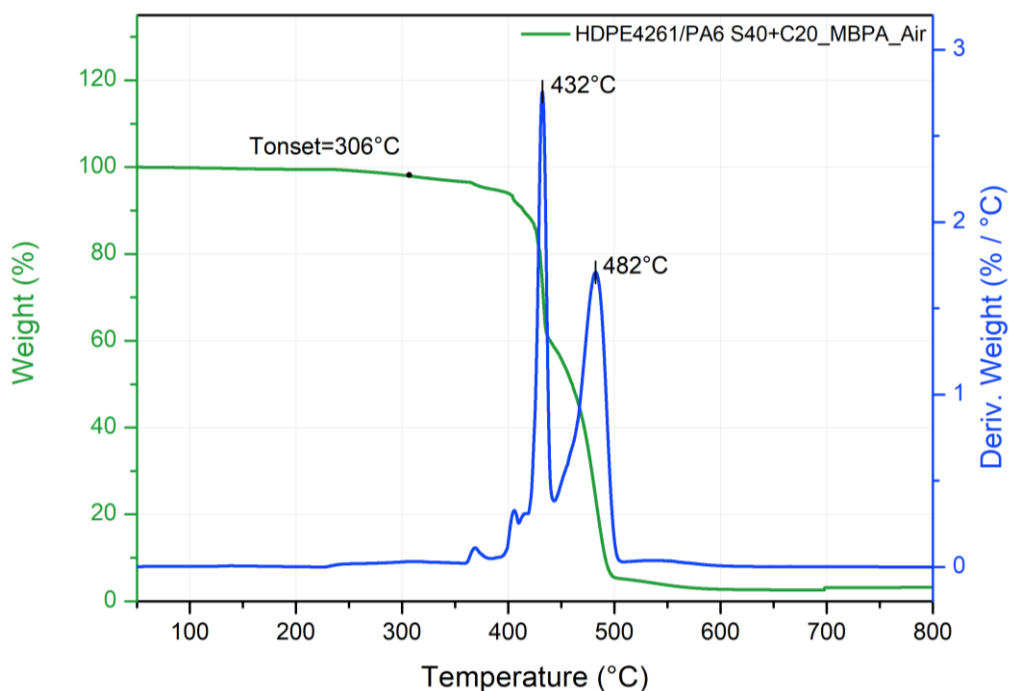


Figura 31. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) in aria

Per rendere maggiormente evidenti le differenze e similitudini delle TGA nei due ambienti di reazione, riportiamo in *Figura 32* le curve a confronto. Il residuo si mantiene sempre intorno al 2 wt% e permane tale fino ad 800°C.

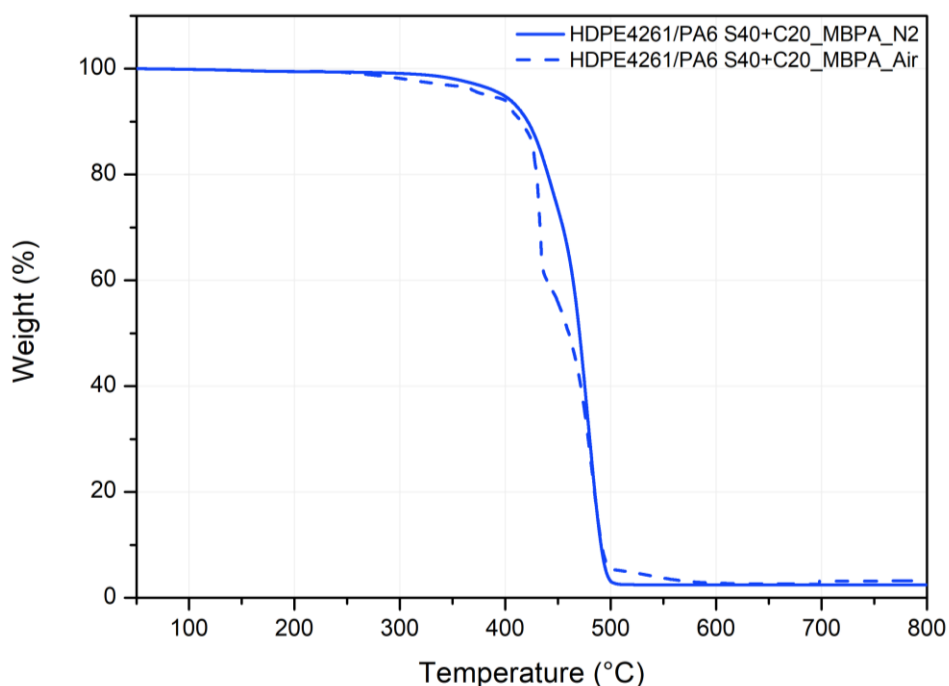


Figura 32. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) in atmosfera di azoto e aria a confronto

In *Tabella 13* sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) in entrambe le atmosfere.

Tabella 13. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) N2	353	479	2 wt%
HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPA) Aria	306	432	2 wt%

2.1.2.7. HDPE 4261/PA6 S40 + C20 (MBPE)

Per il sistema ottenuto mediante masterbatch in polietilene (MBPE), l'analisi in azoto riportata in *Figura 33* mostra una T_{onset} pari a circa 363°C, leggermente superiore rispetto agli altri due sistemi contenenti nanocarica. Questo suggerisce un lieve ritardo nell'inizio della degradazione termica in atmosfera inerte.

La curva DTG presenta un picco principale centrato a circa 482°C, analogo a quanto osservato negli altri sistemi contenenti la nanoargilla, indicando che il processo di decomposizione in condizioni inerti avviene pressoché nel medesimo modo.

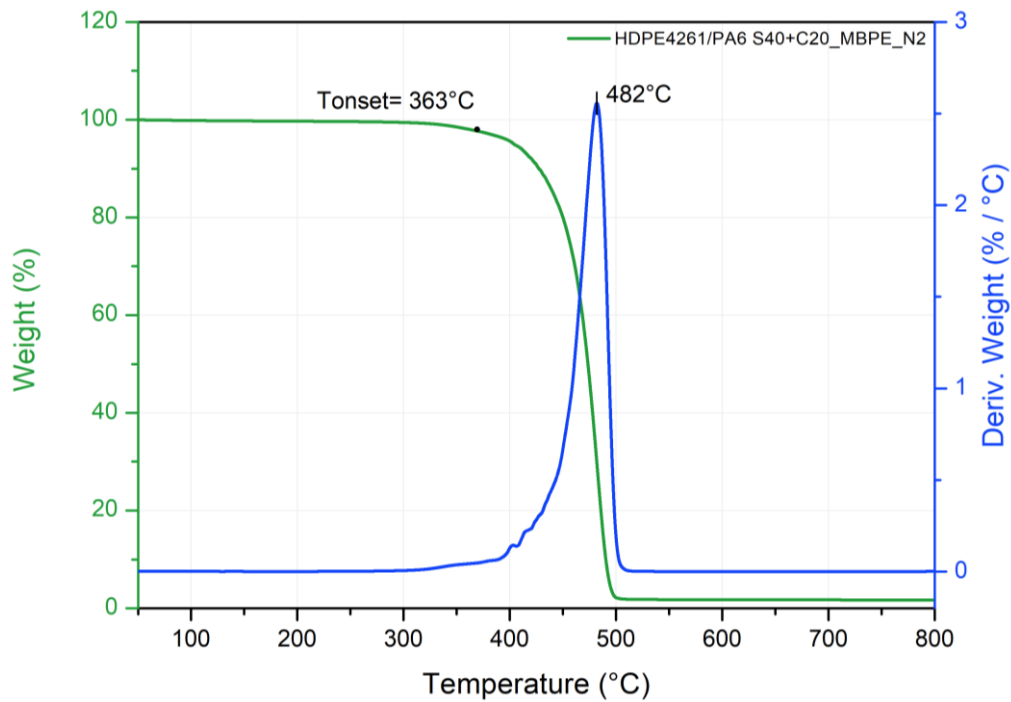


Figura 33. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in azoto

In aria, la T_{onset} si attesta intorno a 305°C, confermando l'anticipazione della degradazione in presenza di ossigeno. A differenza della prova in azoto, la curva DTG in *Figura 34* mostra chiaramente un andamento multi-stadio, con un primo evento tra 398°C e 418°C e un secondo massimo a circa 466°C. La presenza di questa piccola gobba iniziale indica che il processo ossidativo si sviluppa in almeno due fasi distinte: una prima fase di ossidazione e frammentazione delle componenti reattive seguita dalla degradazione del materiale residuo.

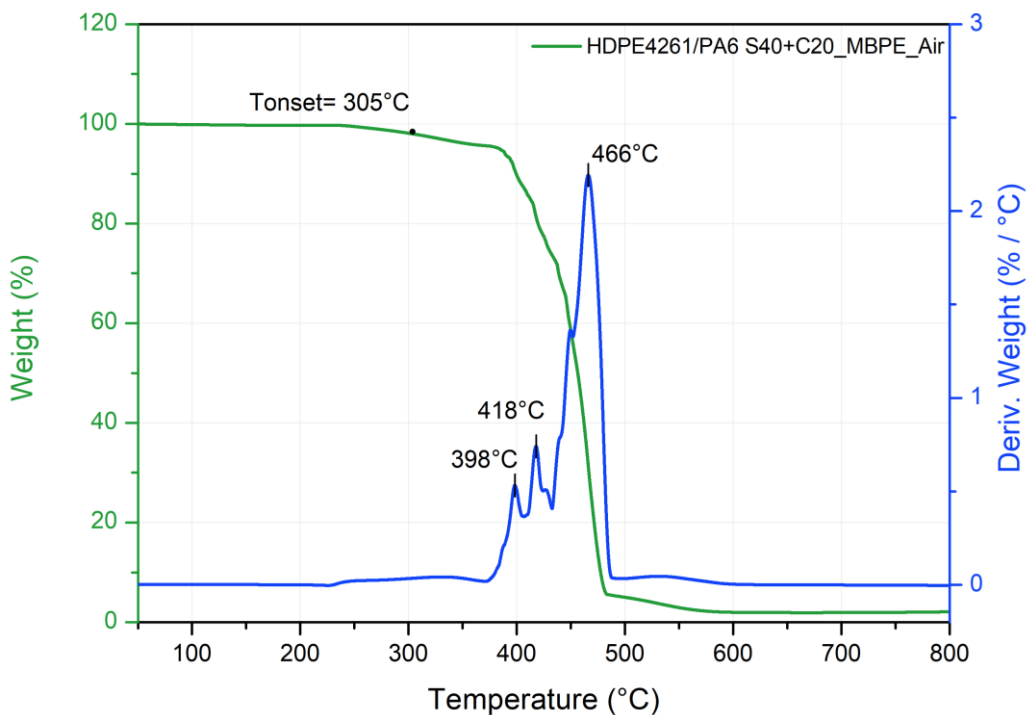


Figura 34. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in aria

Anche in questo caso, come chiaramente visibile in *Figura 35*, la quantità di residuo misurata a 650°C si conferma intorno al 2 wt%.

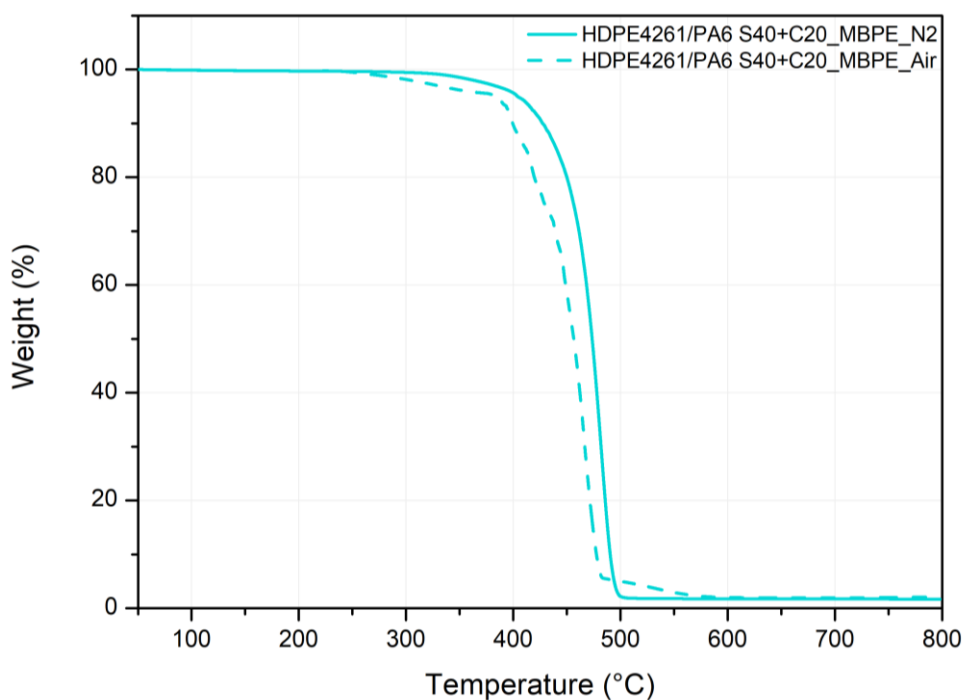


Figura 35. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in atmosfera di azoto e aria a confronto

In *Tabella 14* sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in entrambe le atmosfere.

Tabella 14. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA 6 S40 + C20 (MBPE) N2	363	482	2 wt%
HDPE4261/PA 6 S40 + C20 (MBPE) Aria	305	466	2 wt%

2.1.2.8. Confronto tra curve calcolate e sperimentali

Per valutare il grado di interazione tra i componenti all'interno dei sistemi studiati, è stata costruita una curva termogravimetrica "ideale" definita come "calcolata HDPE4261/PA6S40 80/20", assumendo un comportamento puramente additivo tra le fasi, come se esse non interagissero tra loro. La curva calcolata è stata ottenuta come combinazione lineare delle curve sperimentali dei polimeri puri secondo la relazione:

$$W_{\text{calc}}(T) = 0.80 W_{\text{HDPE}}(T) + 0.20 W_{\text{PA6}}(T)$$

dove $W(T)$ è la massa residua (wt%) alla temperatura T .

In atmosfera di azoto (*Figura 36*), il confronto tra le curve dei polimeri puri e la curva calcolata mostra che il profilo ideale del blend segue in maniera quasi perfetta l'andamento della curva dell'HDPE, con una lieve anticipazione della degradazione attribuibile alla presenza del 20 wt% di PA6 S40, caratterizzata da una temperatura di degradazione inferiore.

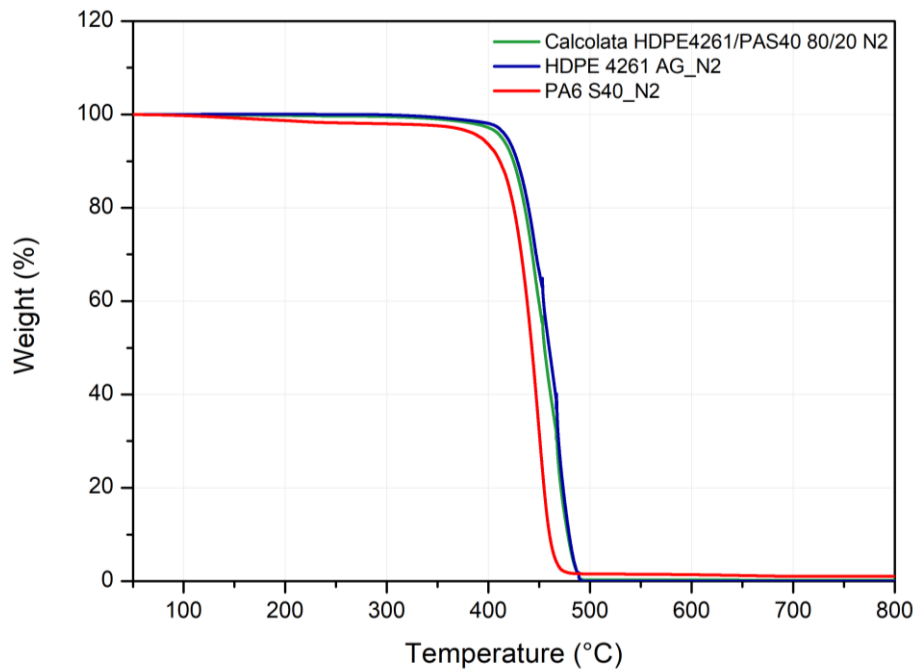


Figura 36. Curva termogravimetrica in azoto di HDPE e PA6S40 puri e della curva calcolata per il blend HDPE/PA6S40 80/20

In aria si osserva un andamento analogo tra le curve dei singoli polimeri e quella calcolata, con la degradazione prevista per il blend ideale intermedia tra quelle dei due componenti puri (*Figura 37*):

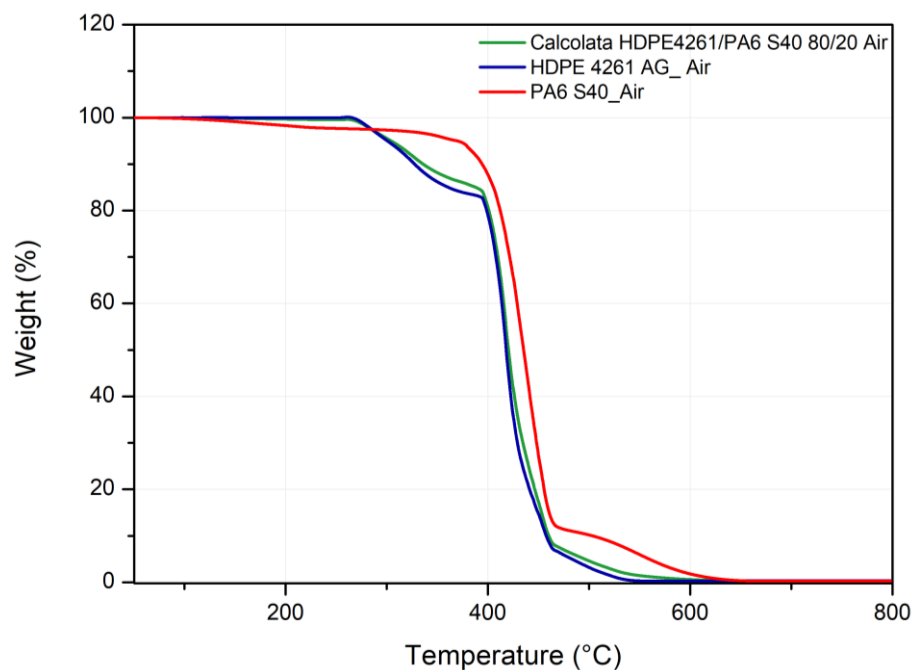


Figura 37. Curva termogravimetrica in aria di HDPE e PA6S40 puri e della curva calcolata per il blend HDPE/PA6S40 80/20

Il confronto più significativo emerge mettendo a paragone la curva calcolata con quella sperimentale relativa al blend HDPE4261/PA6 S40 (*Figura 38*). In atmosfera ossidante la curva sperimentale mostra una degradazione posticipata rispetto a quella calcolata: a parità di temperatura, i dati sperimentali riportano una maggiore massa residua rispetto a quanto previsto dalla semplice somma ponderata dei contributi dei polimeri puri. Tale differenza evidenzia un comportamento non additivo e suggerisce la presenza di un'interazione tra le due fasi durante il processo di degradazione termo-ossidativa, che ha un effetto stabilizzante sul sistema rispetto alla previsione teorica.

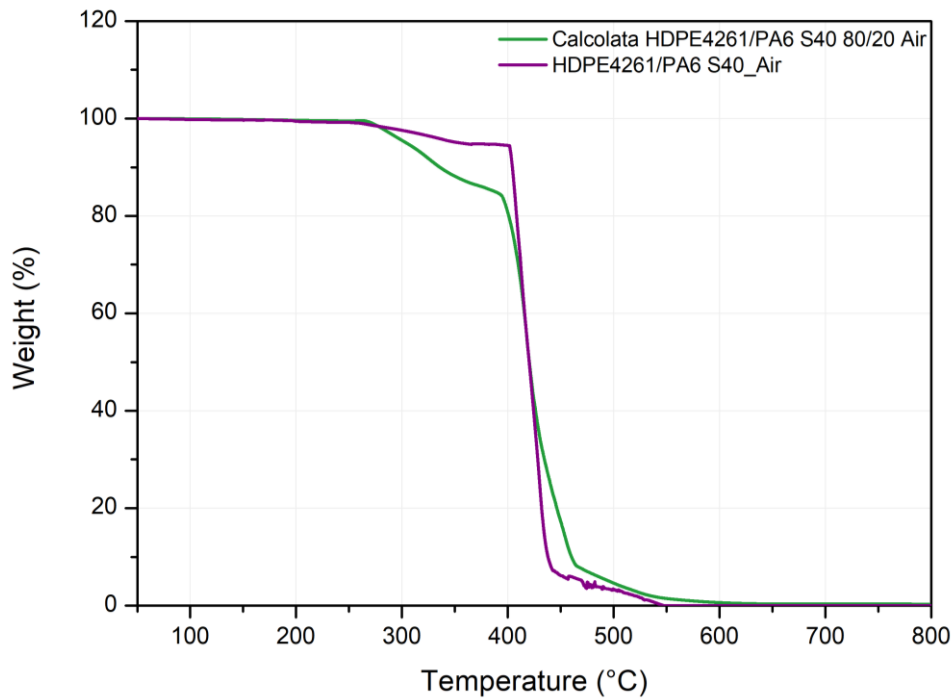


Figura 38. Curva termogravimetrica blend HDPE4261/PA6 S40 calcolata e sperimentale a confronto

Lo stesso approccio è stato adottato per i sistemi contenenti il 5 wt% di Cloisite 20A. In questo caso la curva ideale è stata calcolata considerando la combinazione lineare dei tre componenti puri, secondo la relazione:

$$W_{\text{calc}}(T) = 0.76 W_{\text{HDPE}}(T) + 0.19 W_{\text{PA6}}(T) + 0.05 W_{\text{C20}}(T)$$

La curva così calcolata rappresenta il comportamento teorico del sistema in assenza di interazioni tra polimeri e nanocarica.

Osservando il confronto tra le curve sperimentali ottenute per i tre sistemi carichi (aggiunta diretta, MBPA e MBPE) in aria, riportato in *Figura 39*, possiamo notare uno scostamento significativo rispetto alla previsione teorica: tutte le formulazioni mostrano una degradazione posticipata rispetto alla curva calcolata, con una massa residua maggiore nelle fasi iniziali della perdita di peso. Questo comportamento indica un effetto non puramente additivo, compatibile con un'interazione tra la nanocarica e i polimeri presenti ed emerge in maniera netta la proprietà di barriera all'ossigeno che la distribuzione della nanocarica comporta

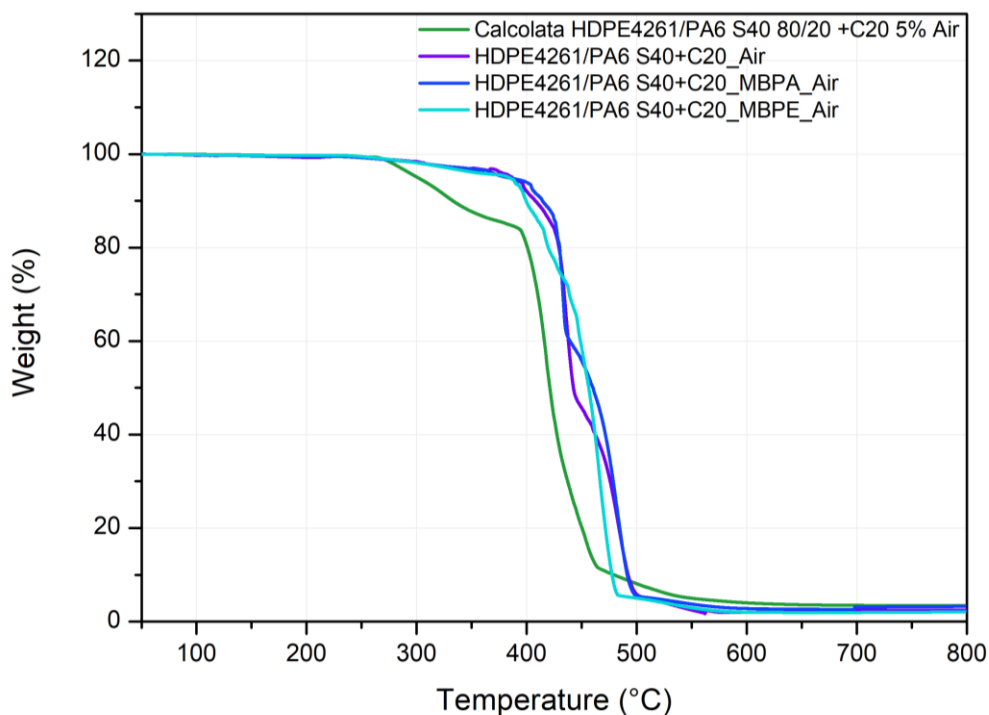


Figura 39. Curve termogravimetriche dei sistemi HDPE4261/PA6 S40 + C20 (in linea, MBPA, MBPE) calcolate e sperimentali a confronto

Analizzando più nel dettaglio le tre modalità di dispersione, le curve TGA in aria mostrano un comportamento termossidativo complessivamente simile, caratterizzato da una principale fase di perdita di massa compresa tra circa 350 e 500°C. Eseguendo un ingrandimento in questa regione di degradazione, riportata in *Figura 40*, possiamo osservare alcune differenze nelle cinetiche del processo. Il sistema ottenuto mediante MBPE mostra un leggero anticipo della degradazione e una discesa più rapida della curva, indicando una perdita di massa concentrata in un intervallo di temperature ristretto. Al contrario, il sistema ottenuto mediante MBPA mostra un leggero posticipo dell'inizio di perdita di massa, con una degradazione più graduale, distribuita su un intervallo di temperature più ampio. Il campione ottenuto in maniera diretta, invece, mostra un comportamento intermedio: l'andamento iniziale è simile a quello del MBPA, con una certa stabilità nelle prime fasi dell'ossidazione, seguito però da una perdita di massa più rapida nelle successive fasi della degradazione.

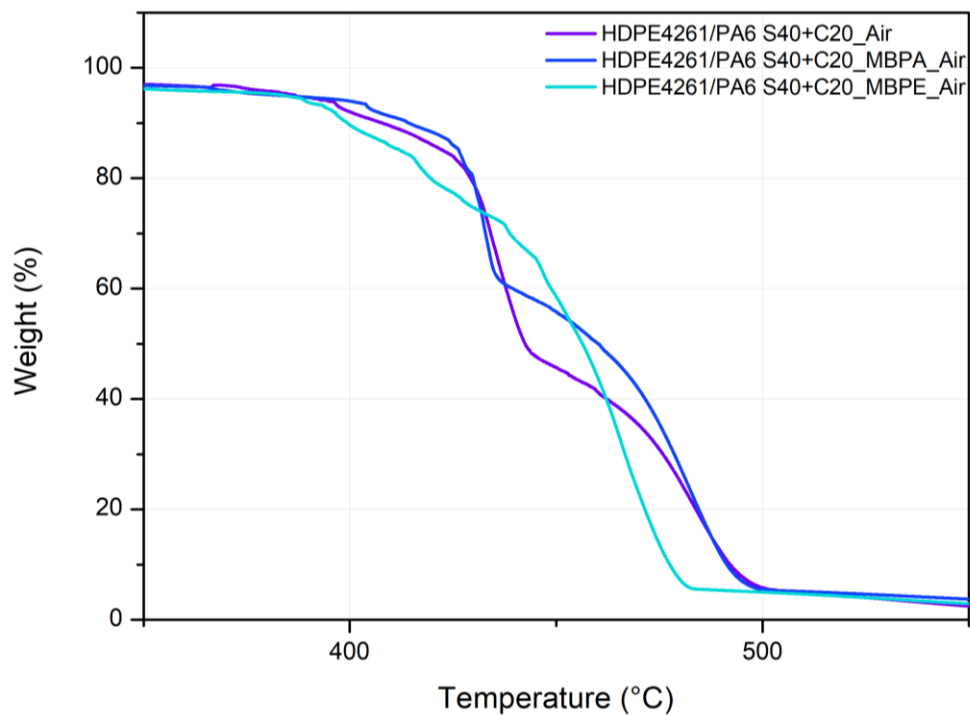


Figura 40. Ingrandimento tra 350 e 550°C dei tre compositi ad alta viscosità.

Al termine della prova, tutti i sistemi presentano un valore di residuo comparabile, intorno al 2 wt%, indicando che la presenza e la modalità di dispersione della nanocarica influenzano principalmente la cinetica del processo di degradazione piuttosto che la quantità di residuo finale.

2.1.3. Analisi Calorimetria Differenziale a Scansione

Le analisi DSC sono state eseguite effettuando tre cicli di temperatura da 0 a 250° C, con una rampa di temperatura di 10°C/min, in aria. Ai fini della discussione dei risultati sono stati considerati unicamente i dati relativi al secondo ciclo di riscaldamento, in quanto rappresentativi delle proprietà termiche intrinseche dei materiali dopo la cancellazione della storia termica indotta dai precedenti trattamenti.

Le curve sono riportate in modalità *exothermic up* e dai termogrammi in *Figura 41* è possibile osservare nei blend la presenza di due eventi endotermici distinti attribuibili alla fusione della fase HDPE (intorno a 130-131°C) e della fase PA6 (intorno a 211-221°C), confermando la natura bifasica dei sistemi studiati.

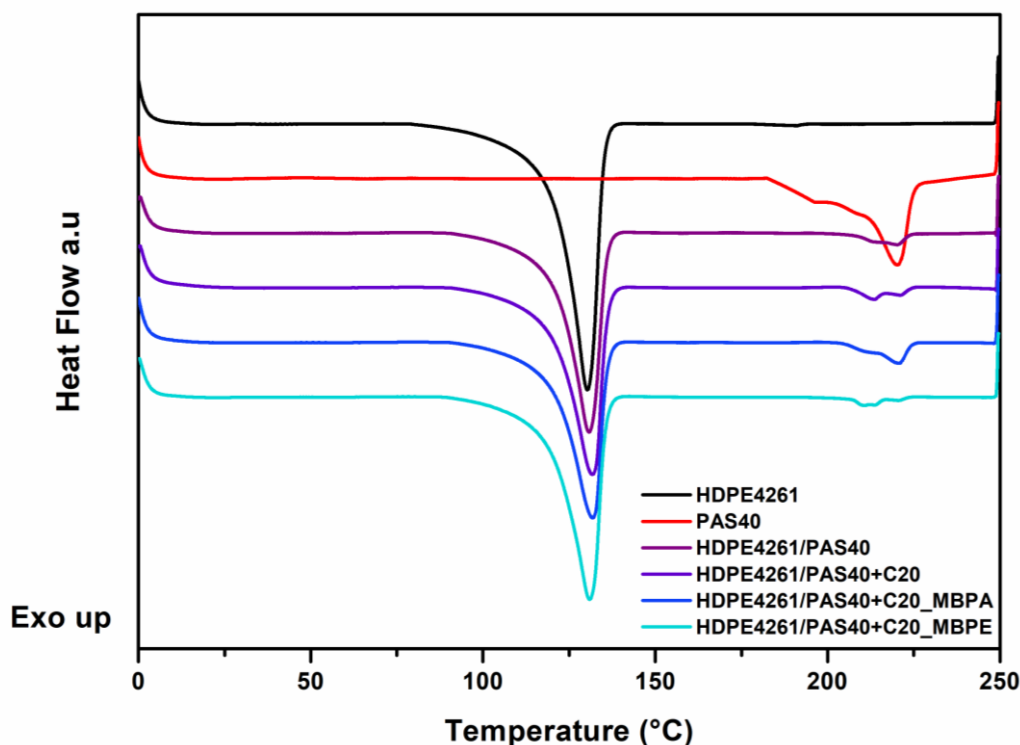


Figura 41. Curve DSC relative al secondo riscaldamento dei materiali ad alta viscosità a confronto

Come riportato nel *Paragrafo 1.4.3.* il grado di cristallinità (χ_c) dei campioni è stato calcolato a partire dai dati ottenuti durante il secondo ciclo di riscaldamento, mettendo in relazione l'entalpia di fusione sperimentalmente misurata, con quella teorica di un polimero completamente cristallino, reperibile dalla letteratura. Nello specifico, è stata utilizzata l'equazione riportata in *Figura 7.*

Nei blend il calcolo è stato effettuato separatamente per ciascuna fase polimerica: nel caso dell'HDPE è stata considerata esclusivamente l'area del picco di fusione attribuibile alla fase polietilenica e il valore di entalpia è stato normalizzato rispetto alla frazione in peso di HDPE presente nel campione; in maniera analoga è stata considerata l'area del picco di fusione attribuibile alla fase poliammidica con valore di entalpia normalizzato rispetto alla frazione in peso della PA. In *Tabella 15* sono riportati i valori di cristallinità della fase HDPE nelle diverse formulazioni:

Tabella 15. Dati ricavati dalle curve DSC per il polietilene

Campione	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	(1-x)	ΔH _m ⁰ (J/g)	χ _c (%)
HDPE4261 AG	130	172	1	293	58,76
HDPE4261/PA6S40	131	132	0,8	293	56,25
HDPE4261/PA6S40 + C20	131	129	0,76	293	57,81
HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPA)	131	121	0,76	293	54,37
HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE)	131	138	0,76	293	61,71

La temperatura di fusione rimane praticamente invariata in tutte le formulazioni, il che indica che la struttura cristallina della fase polietilenica non subisce cambiamenti significativi in termini di stabilità termica. Le variazioni nel grado di cristallinità sono complessivamente contenute: nel blend binario si nota una leggera riduzione rispetto al polimero puro, mentre l'aggiunta della Cloisite 20A non porta a cambiamenti sostanziali. Tuttavia, l'effetto della modalità di dispersione della nanocarica è più evidente: nel sistema ottenuto tramite MBPA, si osserva una diminuzione più marcata della cristallinità dell'HDPE, mentre nel caso del MBPE la cristallinità aumenta rispetto al blend binario. Tale aumento può essere interpretato come un possibile effetto nucleante esercitato dalle lamelle di nanoargilla quando sono disperse direttamente in polimeri semicristallini^[16] e ciò suggerisce che la fase polietilenica sia relativamente poco sensibile alla sola presenza della nanocarica, ma possa essere influenzata indirettamente dalla morfologia del sistema e dalla distribuzione delle fasi.

Per analizzare la zona di fusione relativa alla PA6 è stato eseguito un ingrandimento delle curve DSC tra i 180°C e i 250°C, come viene riportato in *Figura 42*.

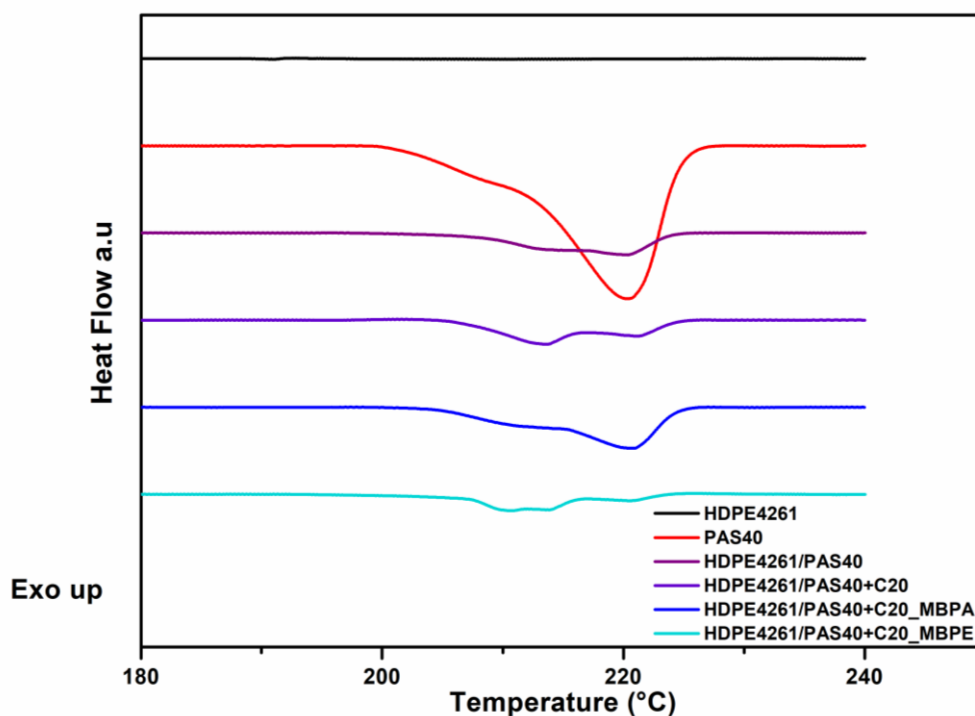


Figura 42. Ingrandimento delle curve DSC nella zona caratteristica della fusione della poliammide

In Tabella 16 sono riportati i valori di cristallinità della fase PA6 nelle diverse formulazioni

Tabella 16. Dati riferiti alla poliammide ricavati dalle curve DSC

Campione	T _m (°C)		ΔH _m (J/g)	(1-x)	ΔH _m ⁰ (J/g)	χ _c (%)
PA6 S40	220		47	1	230	20,56
HDPE4261/PA6S40	220		7	0,2	230	14,91
HDPE4261/PA6S40 + C20	214	221	7	0,19	230	14,92
HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPA)	221		11	0,19	230	26,17
HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE)	211	220	5	0,19	230	11,33

Dal grafico si osserva che tutte le formulazioni contenenti PA6S40, eccetto quella relativa al polimero puro, presentano due contributi endotermici distinti: un picco principale intorno a 220-221°C, attribuibile alla fase cristallina α della poliammide, e un contributo secondario a temperature inferiori, intorno a 210-214°C, associato alla fase γ della poliammide.

Come viene riportato anche in letteratura ^[17] la PA6 cristallizza prevalentemente nella forma α (monoclina) mentre la forma γ può comparire in seguito ad un raffreddamento dopo miscelazione meccanica oppure in presenza di un filler, come ad esempio le nanocariche.

Nel caso del blend non compatibilizzato, il grado di cristallinità della poliammide è inferiore rispetto a quello relativo al materiale originale, il che indica che la dispersione della fase poliammidica all'interno della matrice polietilenica limita la sua capacità di organizzarsi in modo cristallino. L'aggiunta diretta della Cloisite non sembra influenzare in modo significativo questo comportamento, ma si accompagna alla comparsa di una frazione della fase γ più pronunciata della fase α .

Nel sistema ottenuto mediante MBPA si osserva un incremento significativo della cristallinità della PA6, che supera anche quella del polimero puro. Questo comportamento può essere interpretato come l'effetto nucleante indotto dalla dispersione della nanocarica in maniera preferenziale all'interno della nanocarica, così come avveniva anche nel caso del MBPE andando ad indagare la cristallinità dell'HDPE. Al contrario, nel sistema preparato tramite MBPE, la cristallinità della PA6 risulta la più bassa tra tutte, suggerendo che la localizzazione preferenziale della Cloisite nella matrice poliolefinica possa limitare l'influenza del filler sulla cristallizzazione della poliammide.

Complessivamente, i risultati ottenuti sono coerenti con quanto riscontrato in letteratura, in cui la presenza di nanoclay preferenzialmente dispersa in una fase ne aumenta la cristallinità.

2.1.4. Caratterizzazione morfologica dei compositi - Analisi SEM

L'indagine morfologica condotta mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) permette di definire la morfologia del blend HDPE4261/PA6S40 (80/20), evidenziando le criticità derivanti dalla marcata incompatibilità chimica tra i due costituenti. Dalla micrografia riportata in *Figura 43* si osserva la fase minoritaria di PA6, che si presenta dispersa sotto forma di domini isolati all'interno della matrice continua di HDPE, con forme prevalentemente sferoidali di dimensione variabile nell'ordine del μm . Accanto a particelle quasi sferiche, sono visibili dalla micrografia anche strutture con morfologia allungata, quasi ellittica, che indicano una deformazione dei domini durante il flusso in fase di miscelazione. La transizione netta all'interfaccia e la diffusa presenza di cavità superficiali sono indici diretti di una scarsa adesione interfacciale tra la fase apolare e quella polare, tipica di questa tipologia di blend non compatibilizzati. Tale configurazione conferma l'assenza di una morfologia co-continua, rivelando invece una struttura in cui la dimensione relativamente elevata dei domini e la presenza di particelle allungate suggeriscono che, durante la miscelazione, i fenomeni di coalescenza abbiano prevalso sui meccanismi di rottura dei domini viscosi, impedendo l'ottenimento di una dispersione fine e omogenea.

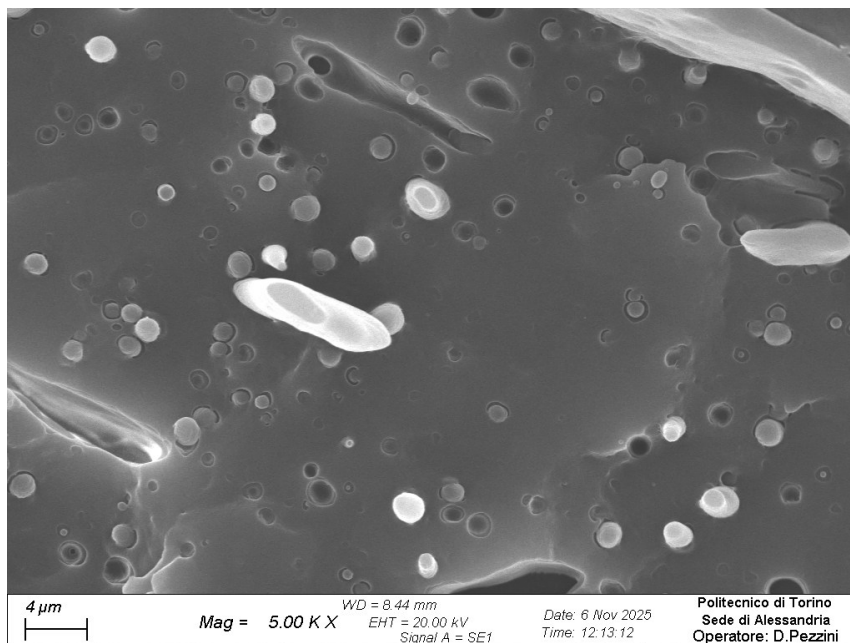


Figura 43. Immagine SEM blend HDPE 4261/PA6 S40

Queste evidenze qualitative trovano una conferma nell'analisi dimensionale della distribuzione del diametro medio di Feret illustrata in *Figura 44*, la quale rivela una distribuzione dimensionale variegata e grossolana, rappresentante un fattore critico per le prestazioni finali del materiale.

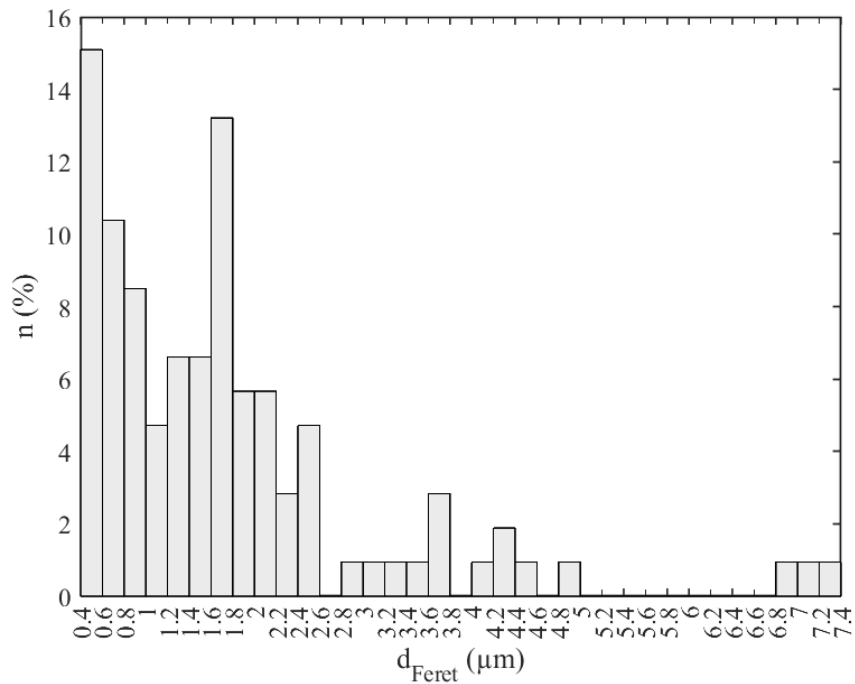


Figura 44. Distribuzione dimensionale del diametro medio di Feret dei domini nel blend HDPE4261/PA6S40

Passando alla formulazione HDPE4261/PA6S40 80/20 + 5% C20, l'integrazione del 5% di Cloisite 20A all'interno del sistema binario, processata mediante introduzione simultanea di tutti i componenti in estrusore, determina una sensibile evoluzione della morfologia, pur confermando la persistenza di una struttura a fasi separate, come mostrato dalla micrografia SEM riportata in Figura 45.

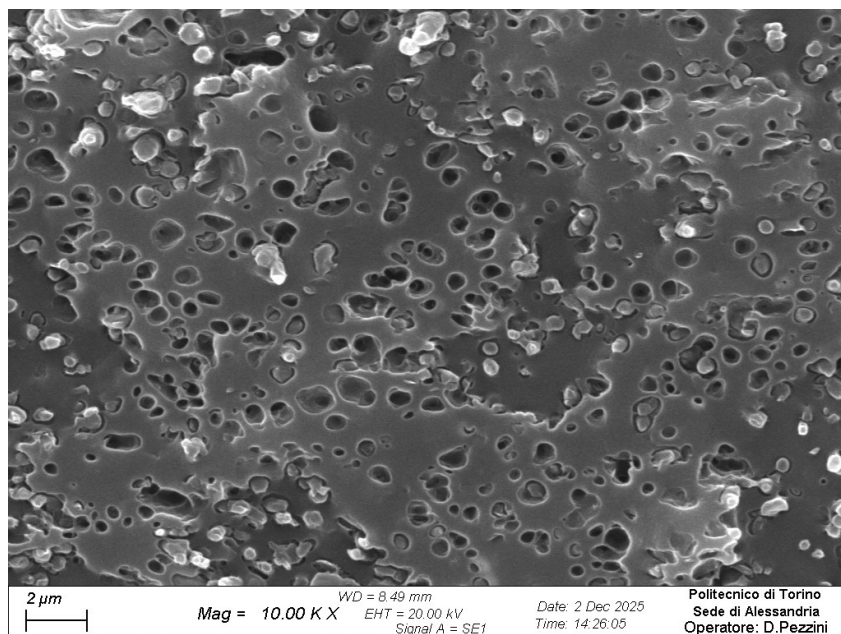


Figura 45. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S40 + C20

Rispetto al blend non additivato precedentemente osservato, la matrice di HDPE appare ora popolata da domini di PA6 di dimensioni drasticamente inferiori, aspetto riscontrabile anche

dall'analisi dimensionale riportata in *Figura 46*, che mostra una distribuzione del diametro medio di Feret dei domini più ristretta rispetto a quanto visto in precedenza.

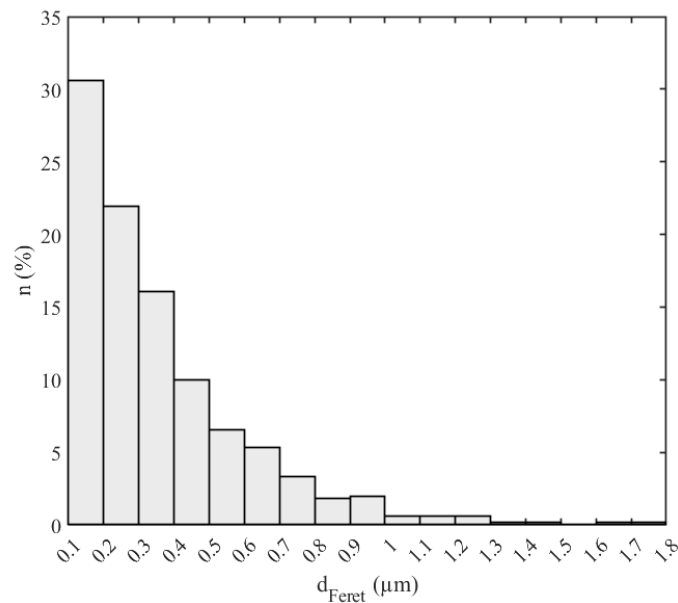


Figura 46. Distribuzione dimensionale del diametro medio di Feret dei domini del blend HDPE4261/PA6S40 + C20

L'analisi morfologica del blend HDPE4261/PA6S40 + C20, preparato mediante la strategia del masterbatch in poliammide (MBPA), rivela un assetto strutturale che, pur beneficiando della pre-dispersione della nanocarica nella fase polare, anche in questo caso non evolve verso la co-continuità, mantenendo una configurazione a fasi separate come si osserva in *Figura 47*.

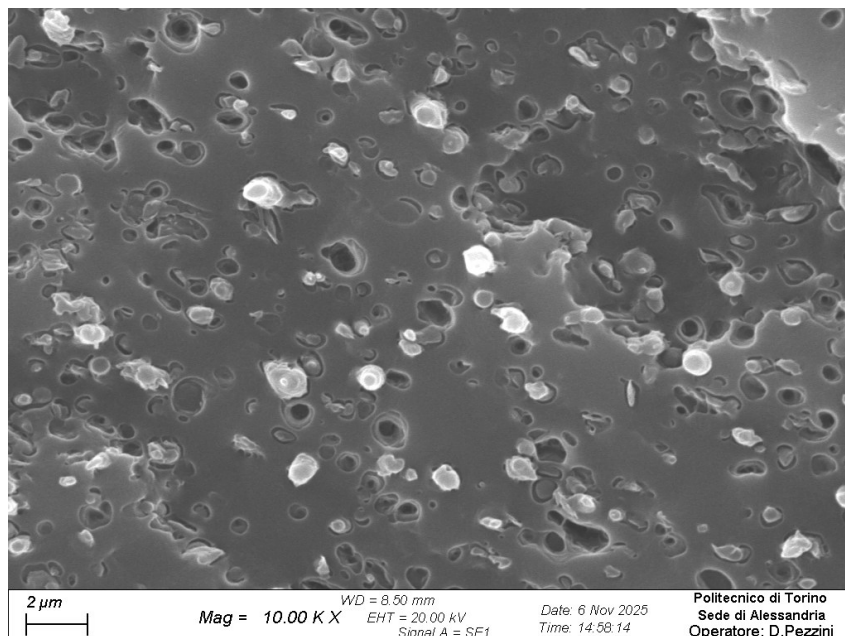


Figura 47. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPA)

L'adozione del masterbatch era quindi finalizzata a sfruttare la maggiore affinità tra i silicati e i gruppi ammidici della PA6, cercando di localizzare la nanocarica preferenzialmente all'interno o all'interfaccia dei domini dispersi. Tuttavia, l'analisi della distribuzione del diametro medio di

Feret, riportato in *Figura 48*, indica che questa strategia ha prodotto una riduzione dimensionale dei domini paragonabile, ma leggermente meno uniforme rispetto all'aggiunta simultanea dei componenti.

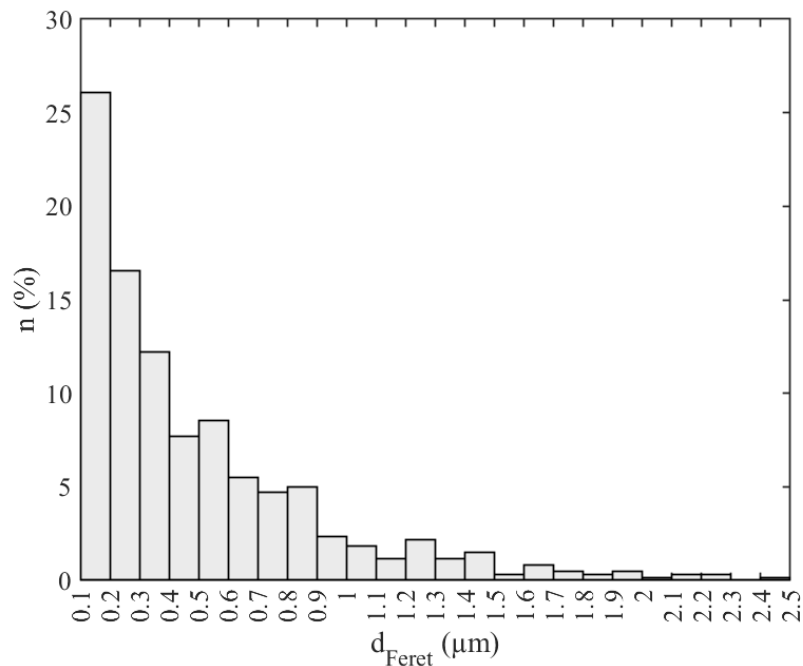


Figura 48. Distribuzione dimensionale del diametro medio di Feret dei domini del blend HDPE4261/PA6S40 + MBPA

L'analisi dell'ultimo sistema dei blend ad elevata viscosità, ovvero la formulazione HDPE4261/PA6S40 + C20 prodotta mediante masterbatch in polietilene (MBPE), permette di completare il quadro relativo all'influenza delle strategie di miscelazione sulla morfologia finale. Anche in questa configurazione, come osservabile nella micrografia SEM di *Figura 49*, non si rileva il raggiungimento di una morfologia co-continua. Tuttavia, l'impiego di questa tipologia di masterbatch sembra aver favorito una migliore frammentazione della fase dispersa.

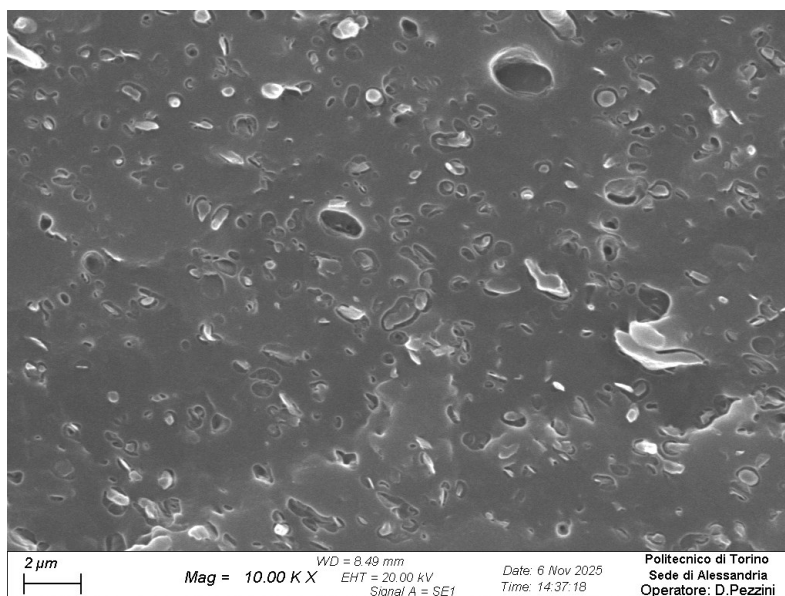


Figura 49. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPE)

La distribuzione dimensionale dei domini, mostrata in *Figura 50*, risulta più stretta e spostata verso un intervallo dimensionale più piccolo rispetto a quanto visto nel caso del composito realizzato con MBPA. L'approccio MBPE sembra quindi aver garantito una maggiore uniformità dimensionale.

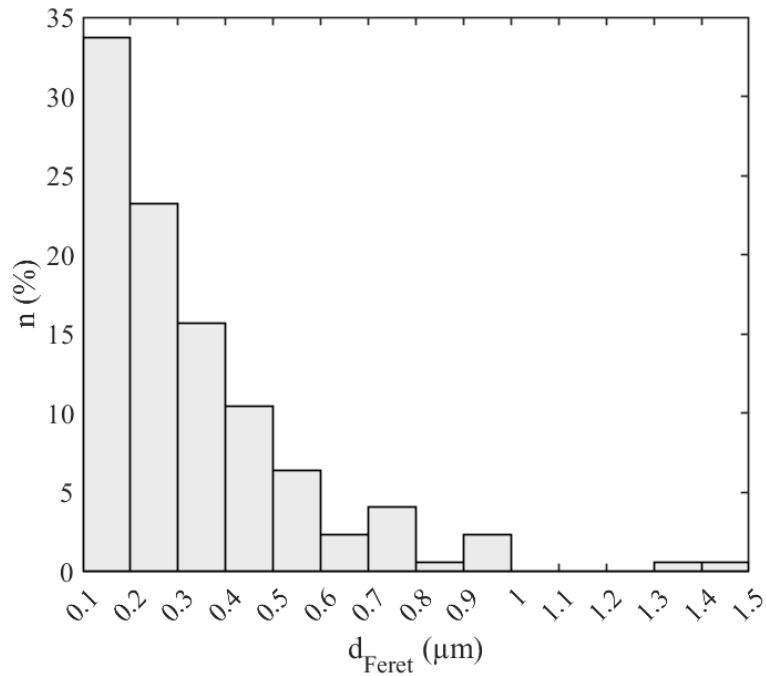


Figura 50. Distribuzione dimensionale del diametro medio di Feret dei domini del blend HDPE4261/PA6S40 + C20 (MBPE)

2.2. Caratterizzazione blend a bassa viscosità

2.2.1. Analisi reologiche

Analizzando l'andamento della viscosità complessa (η^*) in funzione della frequenza angolare (ω), riportato nella *Figura 51*, si osserva che la curva dell'HDPE 4261 AG evidenzia un andamento di shear thinning, come avevamo già osservato nel caso dei polimeri ad elevata viscosità, mentre la PA6 S24 si colloca su valori di η^* nettamente inferiori rispetto al polietilene, confermando la sua natura di poliammide a bassa viscosità. La curva della poliammide S24 risulta quasi piatta alle basse frequenze, con una dipendenza dalla frequenza meno marcata rispetto all'HDPE.

Il blend binario HDPE/PA6S24 presenta valori di viscosità inferiori rispetto alla matrice pure di polietilene lungo l'intero intervallo investigato e tale comportamento è coerente con la presenza del 20 wt% di una fase caratterizzata da una viscosità significativamente più bassa. Anche in questo caso l'andamento della curva rimane qualitativamente simile a quello della matrice polietilenica, suggerendo che la risposta reologica sia maggiormente dominata dalla fase continua.

L'introduzione della Cloisite 20A comporta un aumento marcato della viscosità complessa, particolarmente evidente nel regime delle basse frequenze, dove le curve dei sistemi caricati si discostano in modo marcato sia dai polimeri puri che dal blend binario. L'incremento di η^* risulta maggiormente pronunciato rispetto a quanto osservato per il sistema non caricato, indicando un effetto strutturante delle nanocariche anche in presenza di una poliammide a bassa viscosità. Anche in questo caso, come affrontato nel *Paragrafo 2.1.1.2*, si osserva una maggiore resistenza allo scorrimento per i sistemi caricati nel regime a bassa frequenza, compatibile con l'insorgenza di un comportamento assimilabile ad uno "yield stress apparente", determinato dalla formazione di una rete fisica temporanea indotta dalle lamelle di argilla ad alto aspect ratio.

Dal confronto tra i sistemi caricati è possibile inoltre notare alcune differenze nel comportamento reologico in funzione della frequenza. Le curve relative al campione ottenuto per miscelazione diretta e a quello realizzato impiegando MBPA risultano confrontabili nel regime ad alte e medie frequenze, evidenziando un andamento molto simile in condizioni di sollecitazione più intensa. Le differenze tra i due sistemi diventano più evidenti nel regime delle basse frequenze, dove il campione MBPA mostra valori di viscosità complessa inferiori rispetto al sistema miscelato direttamente.

Diversamente, il sistema ottenuto mediante MBPE presenta uno scostamento apprezzabile già ad alte frequenze, collocandosi su valori di viscosità superiori rispetto agli altri due sistemi caricati. Tale distacco tende ad ampliarsi progressivamente al diminuire della frequenza, risultando particolarmente evidente alle basse frequenze, suggerendo una risposta viscoelastica del sistema MBPE maggiormente influenzato dalla presenza delle nanocariche.

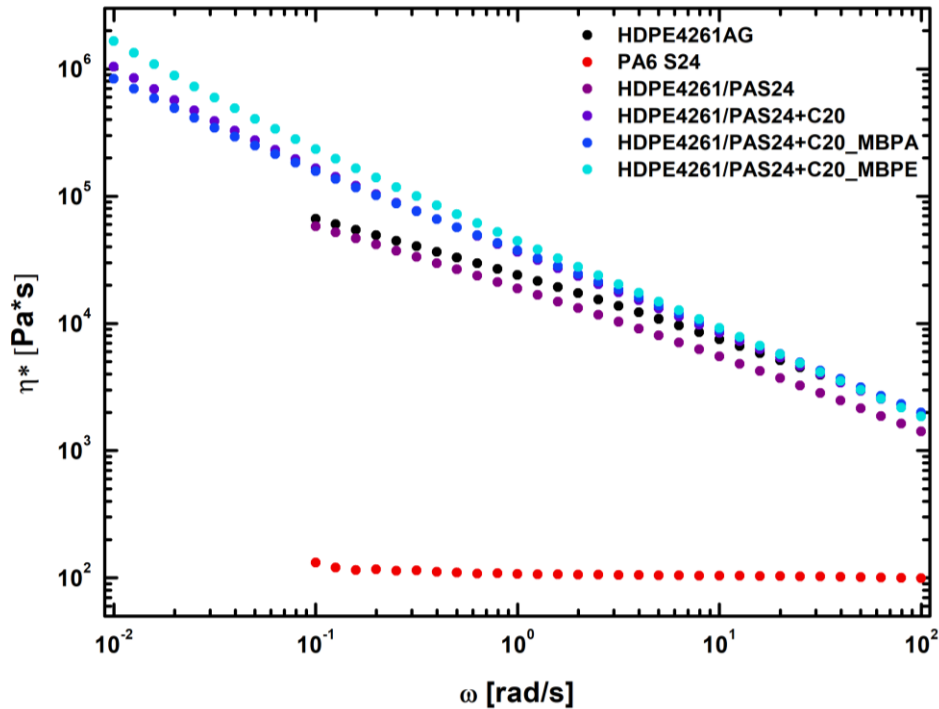


Figura 51. Curve di viscosità complessa dei polimeri a bassa viscosità a confronto

Un'analisi analoga si ottiene esaminando l'andamento del modulo elastico G' , riportato nella seguente Figura 52.

L'HDPE 4261 AG e il blend binario mostrano un andamento molto simile, con valori di G' comparabili intorno a $\omega = 10^{-1}$ rad/s, mentre la PA6 S24 presenta valori di G' nettamente inferiori, coerentemente con la sua minore viscosità.

L'introduzione della Cloisite 20A comporta un incremento significativo del modulo elastico lungo tutto il range di frequenze, che diventa particolarmente marcato a basse ω , dove si osserva una riduzione di pendenza rispetto ai sistemi non caricati. Questo indica una maggiore strutturazione del sistema che comporta un incremento della componente elastica nei lunghi tempi di rilassamento.

Confrontando le diverse modalità di dispersione, il sistema ottenuto mediante MBPA presenta valori di G' leggermente inferiori rispetto agli altri sistemi caricati. Il campione preparato mediante miscelazione diretta mostra valori superiori rispetto al MBPA nel regime a basse frequenze, mentre il sistema realizzato tramite MBPE è quello che si discosta anche in questo caso maggiormente, collocandosi su valori di G' più elevati. Nel complesso, tale comportamento conferma l'effetto strutturante della Cloisite 20A, che induce una risposta viscoelastica più marcata e un aumento della componente elastica del sistema fuso, particolarmente evidente nel regime a basse frequenze.

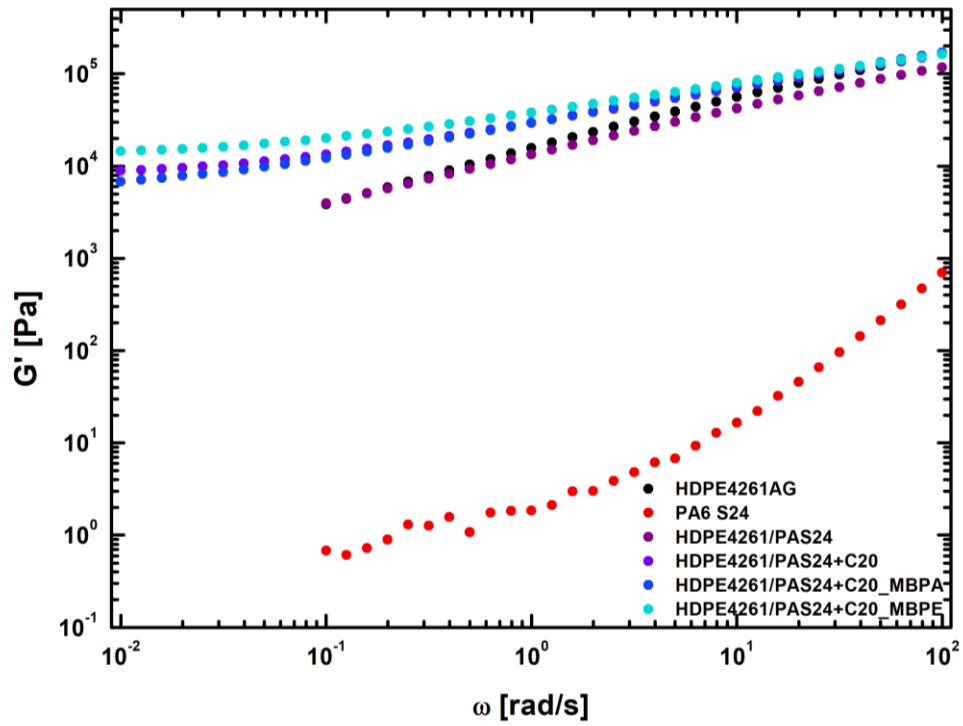


Figura 52. Andamento di G' in funzione della frequenza angolare dei polimeri a bassa viscosità a confronto

2.2.2. Analisi termogravimetriche

2.2.2.1. HDPE 4261 AG

L'analisi termogravimetrica in azoto e in aria dell' HDPE 4261 AG è stata riportata precedentemente all'interno del *Paragrafo 2.1.1.1.*

2.2.2.2. PA6 S24

L'analisi termogravimetrica della PA6 S24 in atmosfera inerte, riportata in *Figura 53*, evidenzia un profilo di degradazione ben definito, con un inizio significativo della perdita di massa a una T_{onset} pari a circa 300°C. La curva DTG mostra un singolo picco di massima velocità di degradazione, centrato a 456°C, indicando che il processo di decomposizione avviene prevalentemente in un unico stadio. Al termine della prova, a 800°C, il materiale risulta completamente volatilizzato, con un residuo finale pari a 0 wt%. L'assenza di residuo carbonioso è coerente con la natura puramente organica della poliammide vergine e conferma che, in atmosfera inerte, la degradazione procede senza formazione significativa di strutture carboniose stabili.

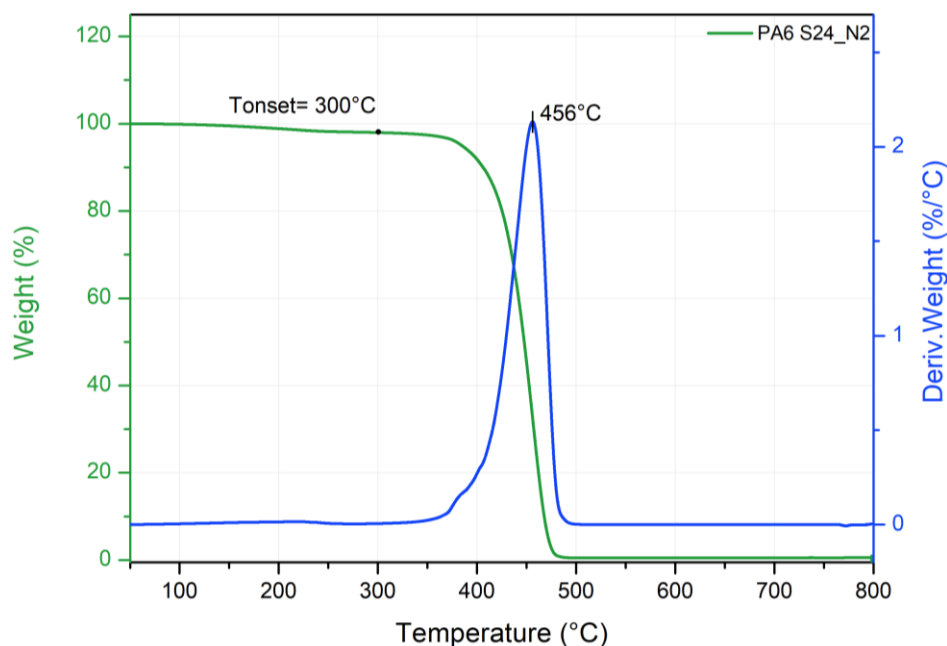


Figura 53. Curva termogravimetrica di PA 6 S24 in atmosfera di azoto

In atmosfera ossidante, la curva TGA della PA6 S24 riportata in *Figura 54* mostra un comportamento complessivamente analogo per quanto riguarda l'inizio della degradazione, con una T_{onset} pari a circa 298°C, valore molto vicino a quello osservato in azoto. Ciò suggerisce che la fase iniziale del processo termico non sia fortemente anticipata dalla presenza di ossigeno. Anche in questo caso, la curva DTG evidenzia un singolo picco principale di degradazione, localizzato a 443°C, leggermente anticipato rispetto alla condizione inerte, in linea con l'effetto dell'ambiente ossidante che favorisce la velocità di decomposizione. Con l'aumentare della temperatura, eventuali specie intermedie formate durante la degradazione non risultano stabili in atmosfera ossidante e vengono ulteriormente ossidate e volatilizzate, portando anche in questo caso a un residuo finale nullo.

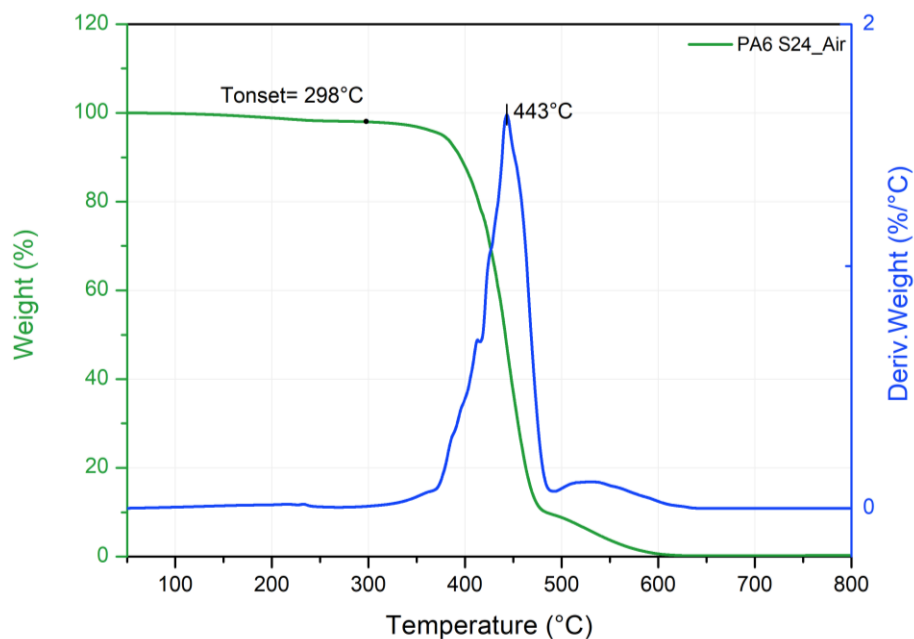
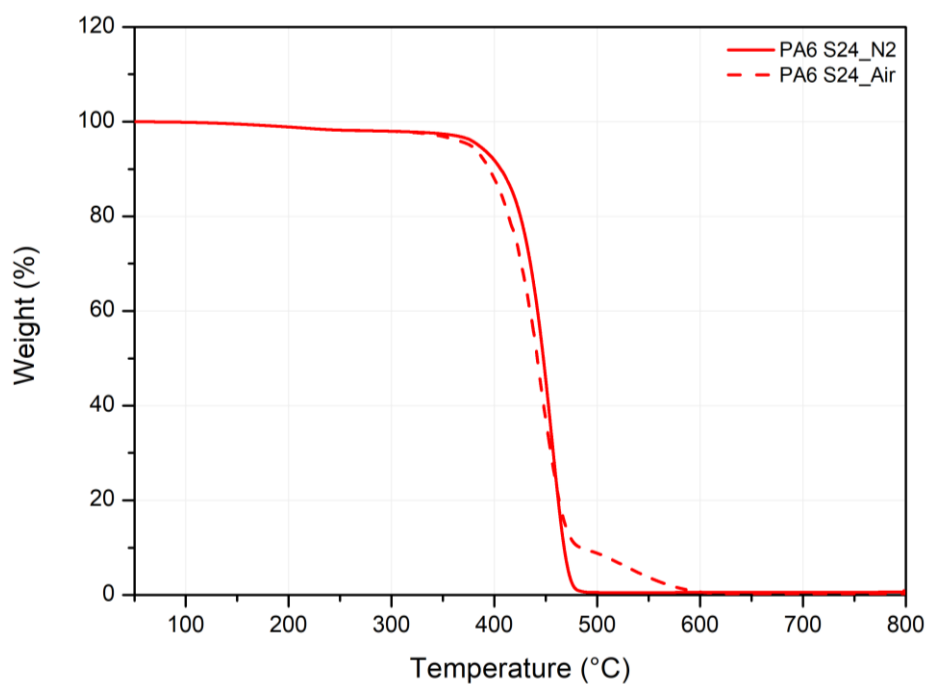


Figura 54. Curva termogravimetrica di PA 6 S24 in atmosfera di aria

Il confronto delle due curve TGA nei due ambienti appena descritto viene riportata nella seguente Figura 55:



55. Curve termogravimetriche di PA6 S24 in atmosfera di azoto e aria a confronto

Figura

In Tabella 17 sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova.

Tabella 17. Temperature caratteristiche e residuo di PA 6 S24

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
PA6 S24 N2	300	456	0
PA6 S24 Aria	298	443	0

2.2.2.3. Cloisite C20

L'analisi termogravimetrica in azoto e in aria della Cloisite 20A è riportata nel *Paragrafo 2.1.1.3.*

2.2.2.4. HDPE 4261/PA6 S24

Osservando l'analisi termogravimetrica in azoto del blend HDPE4261/PA6 S24, illustrata in *Figura 56*, si nota come la combinazione dei due polimeri determini un profilo di degradazione spostato verso temperature sensibilmente ridotte rispetto alla sola matrice polietilenica, ma leggermente superiori rispetto a quanto visto per la sola fase poliammidica. Il materiale mostra infatti una temperatura di inizio degradazione T_{onset} di 382°C , con un singolo ed evidente step di perdita di peso. La curva della derivata conferma questo andamento con un unico picco di massima velocità di decomposizione centrato a circa 480°C . Anche per questa formulazione, al raggiungimento degli 800°C , si riscontra un residuo finale pari allo 0 wt%, segno di una decomposizione completa dei legami polimerici e della totale volatilizzazione dei prodotti di scissione. Nuovamente, la totale assenza di ceneri rafforza la tesi secondo cui l'introduzione della nanoargilla sia l'unico fattore in grado di modificare radicalmente il meccanismo di fine prova, promuovendo la formazione di quel char protettivo necessario per migliorare le prestazioni al fuoco del blend.

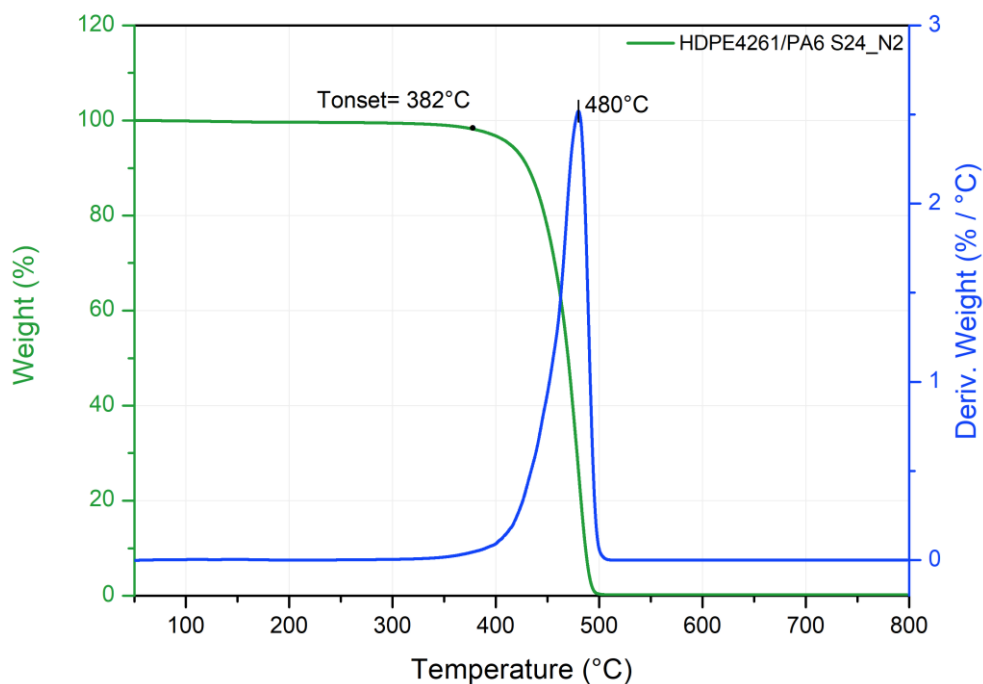


Figura 56. Curva termogravimetrica di HDPE 4261/PA S24 in azoto

La curva termogravimetrica del blend HDPE4261/PA6 S24 in aria, illustrata in *Figura 57*, mostra una temperatura di inizio degradazione T_{onset} pari a 316°C , indicando come l'ossigeno ancora una volta anticipi l'inizio della degradazione. Sotto l'azione dell'ossigeno, la decomposizione del sistema avviene attraverso un meccanismo multistep, come evidenziato dalla presenza di due distinte zone di perdita di peso. L'analisi della curva DTG identifica chiaramente due temperature di massima velocità di degradazione, collocate rispettivamente a circa 407°C e 456°C . Questa articolazione del profilo termico è dovuta alla sovrapposizione

delle reazioni di ossidazione delle due catene polimeriche, che risultano accelerate rispetto alle condizioni inerti precedentemente discusse. Al termine della prova, il campione non mostra alcun residuo carbonioso, sottolineando l'incapacità intrinseca del blend vergine di produrre un char stabile.

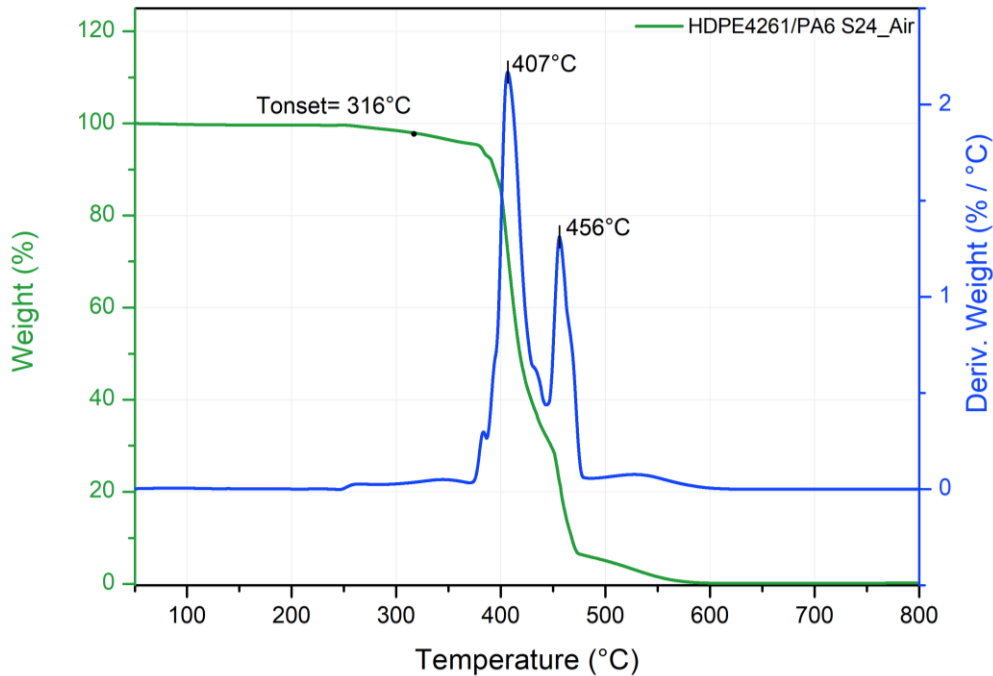


Figura 57. Curva termogravimetrica di HDPE 4261/PA6 S24 in aria

Nella seguente Figura 58 vengono riportate le curva TGA in atmosfera inerte e ossidante al fine di mostrare al meglio le differenze del profilo di degradazione termica:

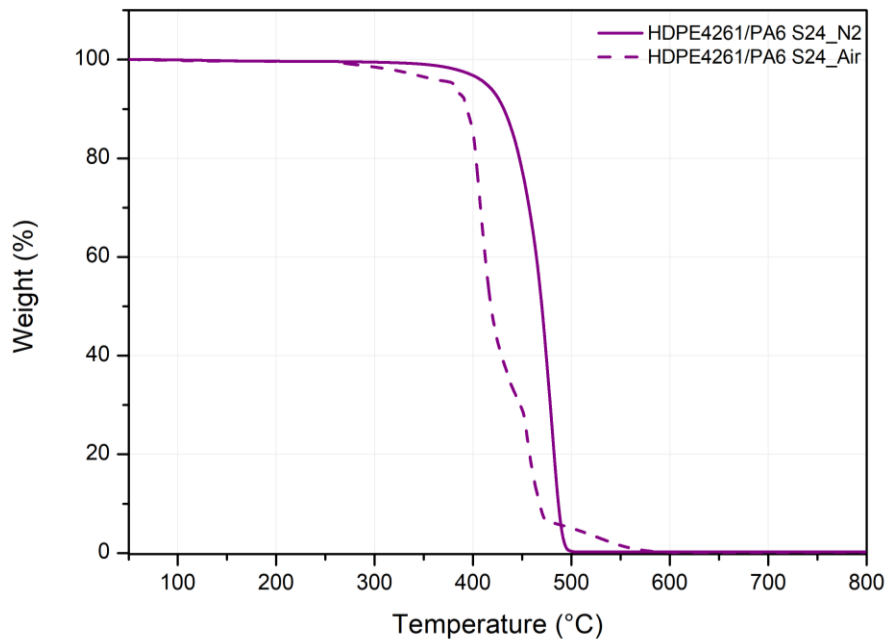


Figura 58. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6S24 in atmosfera di azoto e aria a confronto

In Tabella 18 sono state riportare le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S24 in entrambe le atmosfere.

Tabella 18. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6S24 in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE 4261/PA6 S24 N2	382	480	0
HDPE 4261/PA6 S24 Aria	316	407	0

2.2.2.5. HDPE 4261/PA6 S24 + C20

Analizziamo ora il primo dei nanocompositi a bassa viscosità contenente Cloisite 20A, ed in particolare, quello la cui realizzazione ha previsto l'aggiunta diretta della nanocarica.

In azoto (*Figura 59*), il sistema contenente la nanocarica presenta una T_{onset} pari a 347°C, leggermente inferiore rispetto a quella del blend privo di carica, con un anticipo dell'inizio di degradazione attribuibile alla degradazione precoce del modificante organico della cloisite. Il picco massimo di degradazione si colloca a circa 482°C e il residuo finale risulta superiore al blend non caricato, all'incirca corrispondente al 3 wt%, coerentemente con la presenza della frazione inorganica lamellare della nanocarica che permane alla fine della prova.

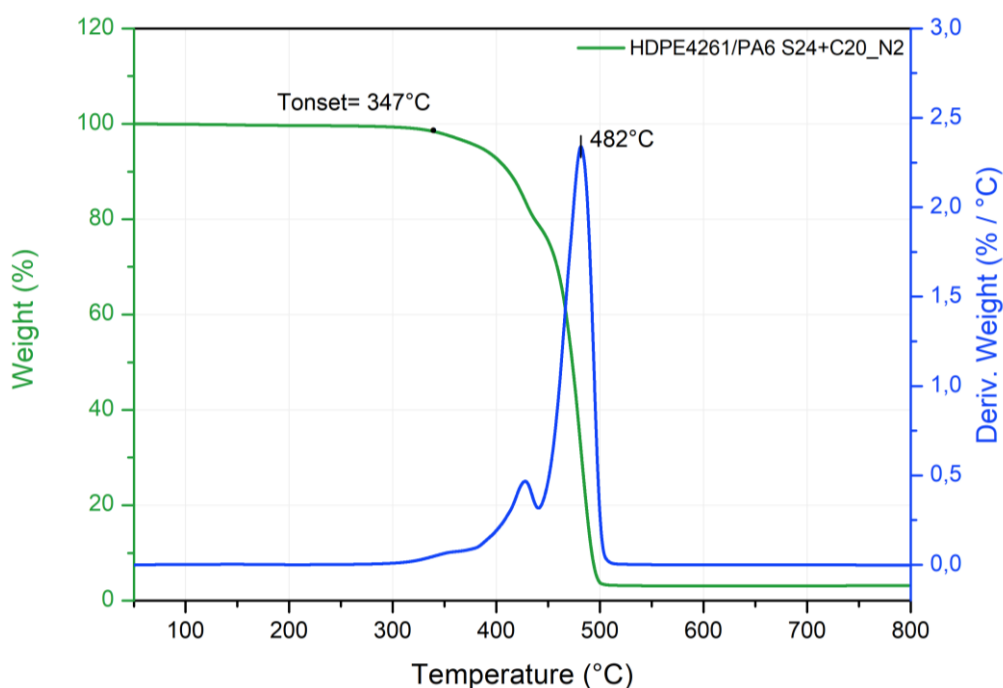


Figura 59. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S24 + C20 in azoto

In aria la T_{onset} è pari a 315°C e il profilo di degradazione scende meno velocemente rispetto al caso del blend privo di nanocarica. Come si può notare in *Figura 60*, la curva DTG non presenta più un unico massimo netto, bensì una degradazione multistep con ossidazione progressiva della matrice polimerica che si articola in due picchi principali, rispettivamente a 429°C e 478°C. Questo fenomeno è il segno di un processo di decomposizione che si compone di due stadi parzialmente distinti: il primo stadio può essere associato all'ossidazione iniziale delle componenti più termolabili, inclusa la frazione organica della nanocarica, mentre il secondo è riconducibile alla degradazione ossidativa delle matrici polimeriche residue.

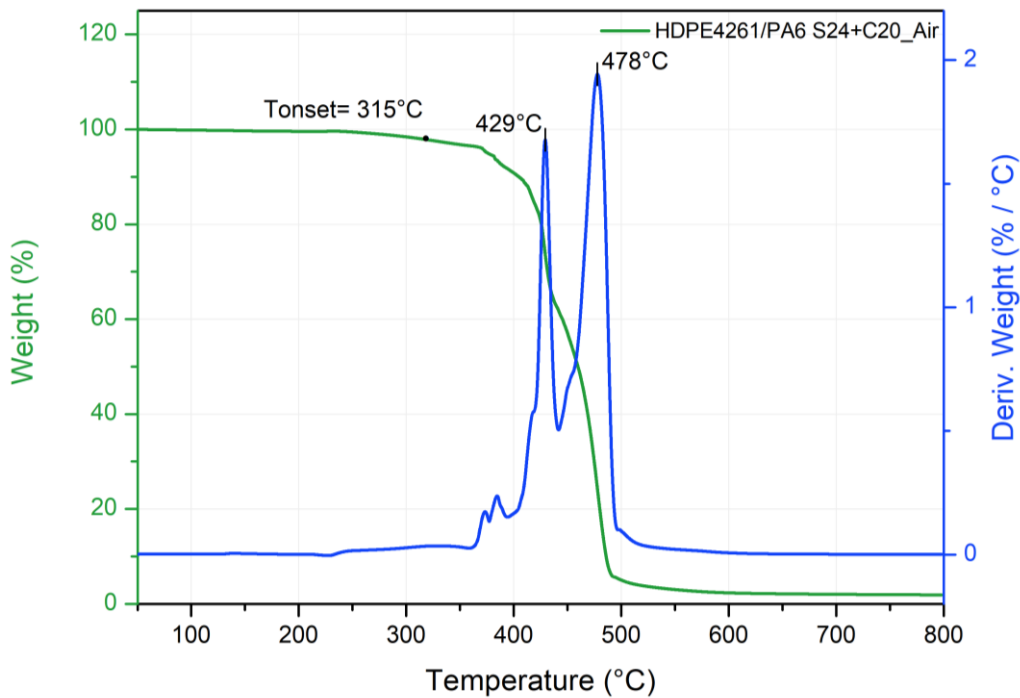


Figura 60. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S24 + C20 in aria

Dal confronto tra le due curve nelle due atmosfere, riportata in *Figura 61*, si evince come la quantità di residuo finale, misurata a circa 650°C, rimane circa la stessa sia nel caso di prova eseguita in azoto che nel caso di prova eseguita in aria, confermando il contributo della nanocarica alla formazione di uno strato di residuo.

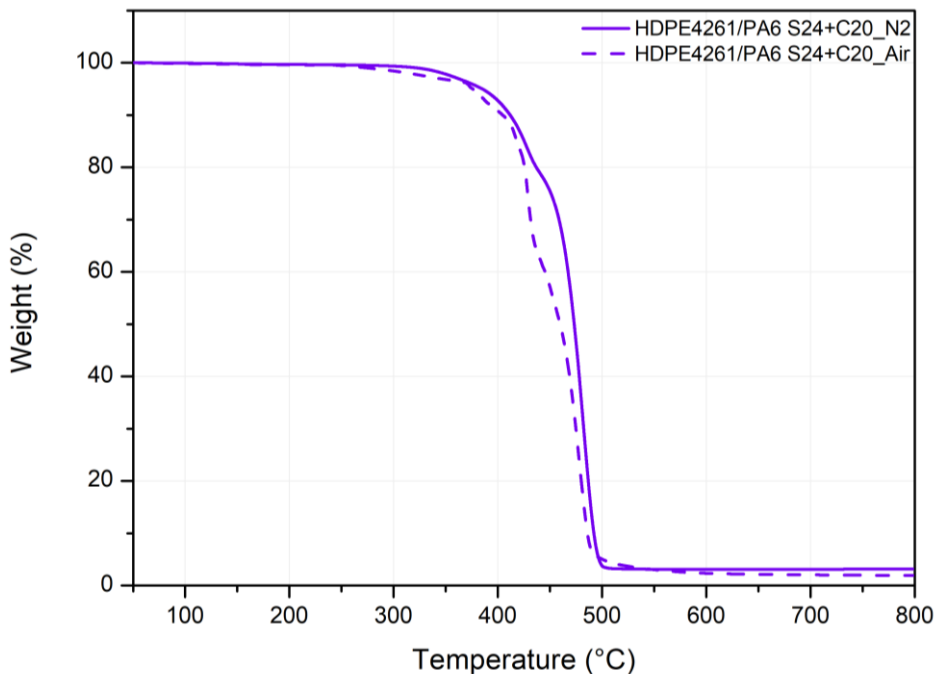


Figura 61. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S24 +C20 in atmosfera di azoto e aria a confronto

In *Tabella 19* sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S24 + C20 in entrambe le atmosfere.

Tabella 19. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S24 + C20 in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA 6 S24 + C20 N2	347	482	3 wt%
HDPE4261/PA 6 S24 + C20 Aria	315	478	3wt%

2.2.2.6. HDPE 4261/PA6 S24 + C20 (MBPA)

Nel caso del sistema preparato tramite masterbatch in poliammide (MBPA), riportato in *Figura 62*, la curva TGA in azoto mostra un andamento simile a quello del compound ottenuto per miscelazione diretta. La T_{onset} si colloca intorno a 344°C, indicando che la presenza della nanocarica influenza in modo comparabile, rispetto al caso precedente, l'inizio della degradazione termica. La curva di DTG presenta un picco di massima degradazione che si registra a circa 478 °C, con un profilo anche in questo caso molto simile a quello descritto per il composito realizzato in assenza di masterbatch. Il residuo finale si mantiene sempre intorno al 3%, ed è coerente con il contenuto inorganico della Cloisite.

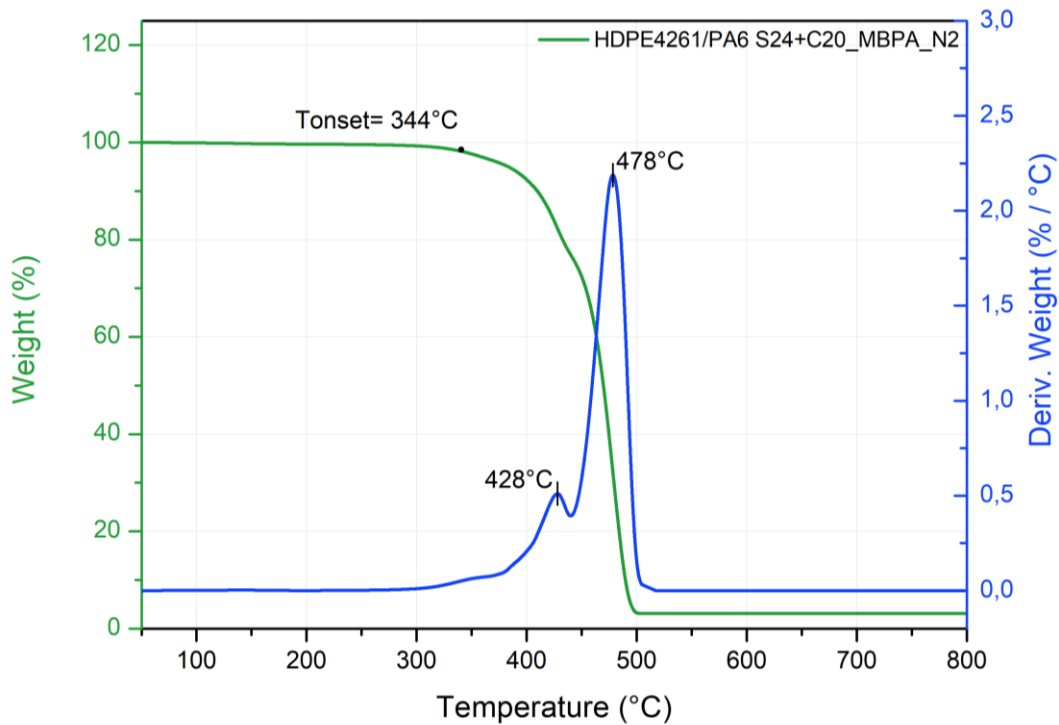


Figura 62. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPA) in azoto

In atmosfera di aria (*Figura 63*), la T_{onset} è prossima a 319°C, in linea con quanto osservato per il blend precedente e la curva DTG evidenzia una piccola spalla a 386°C e due massimi distinti: un primo picco a 432°C e un secondo intorno a 472°C. Questo risultato è ancora una volta coerente con quanto osservato nel caso del composito realizzato in linea.

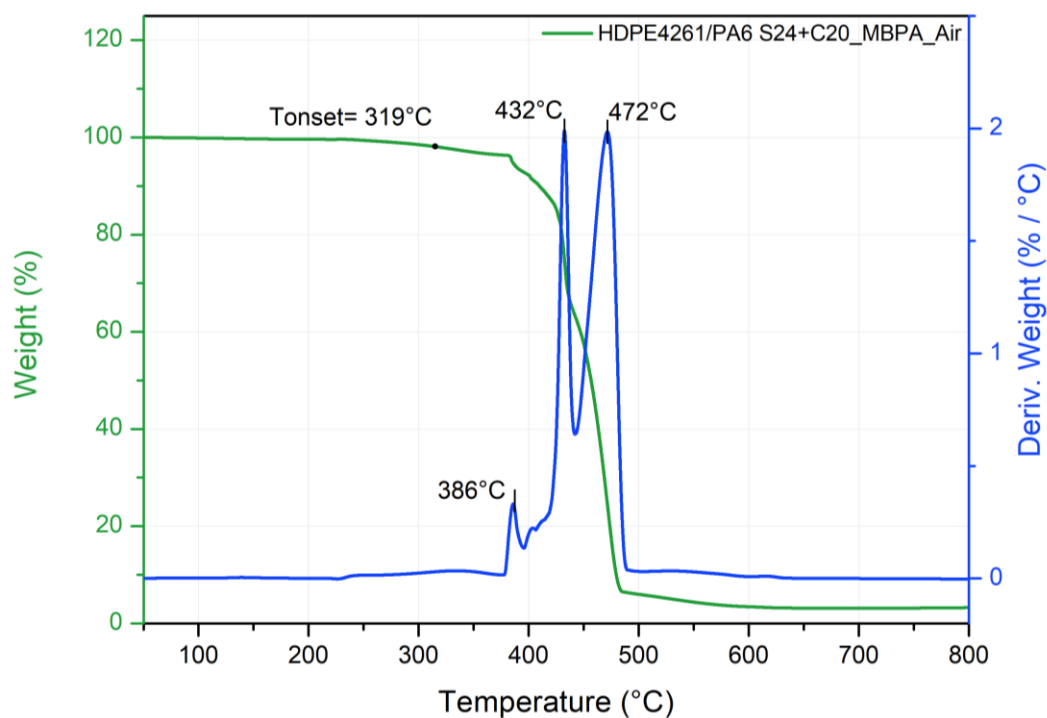


Figura 63. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPA) in aria

Per rendere maggiormente evidenti le differenze e similitudini delle TGA nei due ambienti di reazione, riportiamo in Figura 64 le curve a confronto. Il residuo si mantiene sempre intorno al 3 wt% e permane tale fino ad 800°C.

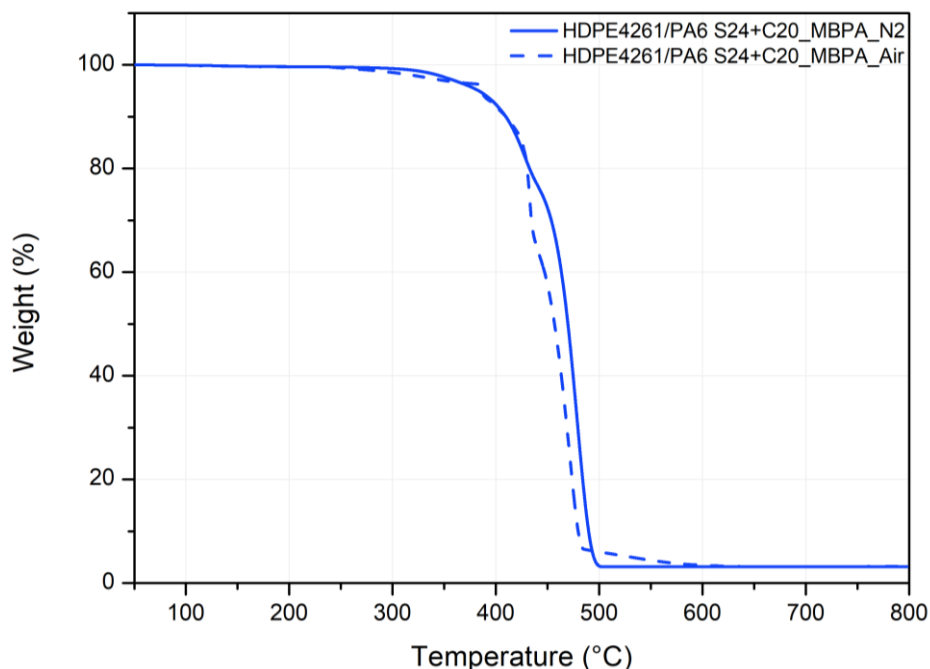


Figura 64. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPA) in atmosfera di azoto e aria a confronto

In Tabella 20 sono state riportate le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S24 + C20 (MBPA) in entrambe le atmosfere.

Tabella 20. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPA) in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA 6 S24 + C20 (MBPA) N2	344	478	3 wt%
HDPE4261/PA 6 S24 + C20 (MBPA) Aria	319	472	3wt%

2.2.2.7. HDPE 4261/PA6 S24 + C20 (MBPE)

Per il sistema ottenuto mediante masterbatch in polietilene (MBPE), l'analisi in azoto riportata in *Figura 65* mostra una T_{onset} pari a circa 343°C, in linea con i risultati precedentemente analizzati per gli altri due sistemi contenenti nanocarica. La curva DTG presenta un picco principale centrato a circa 485°C, simile a quanto osservato negli altri sistemi contenenti la nanoargilla, indicando che il processo di decomposizione in condizioni inerti avviene pressoché nel medesimo modo.

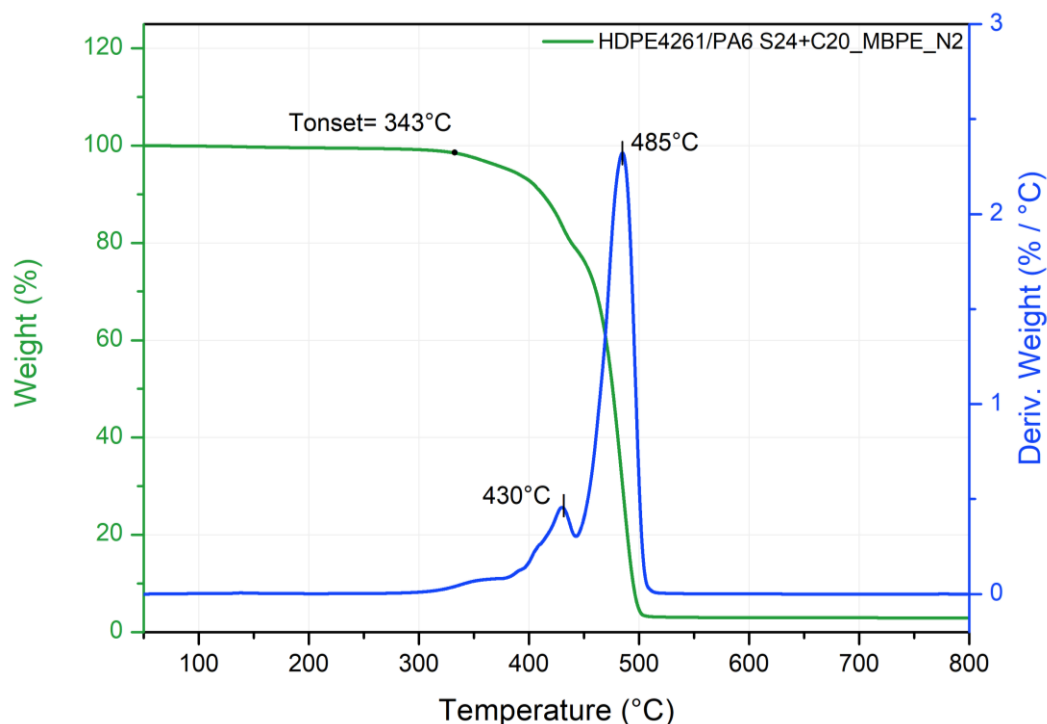


Figura 65. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPE) in azoto

In aria, la T_{onset} si attesta intorno a 318°C, confermando l'anticipazione della degradazione in presenza di ossigeno. A differenza della prova in azoto, la curva DTG in *Figura 66* mostra chiaramente un andamento multi-stadio, con un primo evento intorno a 343°C un picco massimo 483°C.

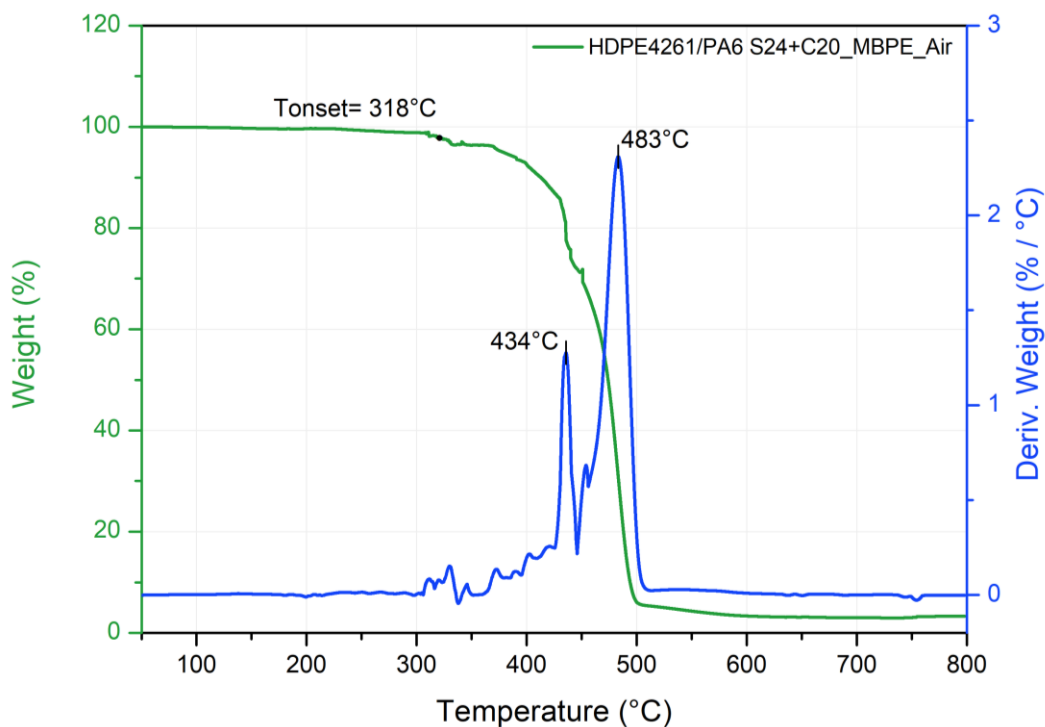


Figura 66. Curva termogravimetrica di HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in aria

Anche in questo caso, come chiaramente visibile in Figura 67, la quantità di residuo misurata a 650°C si conferma intorno al 3 wt%.

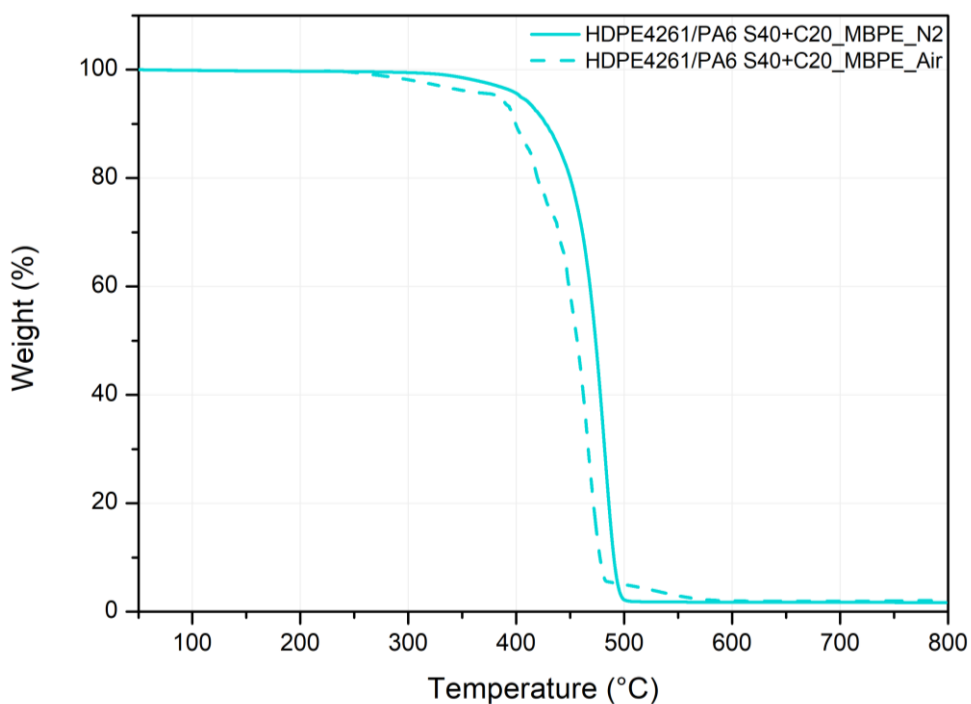


Figura 67. Curve termogravimetriche del blend HDPE4261/PA6 S40 + C20 (MBPE) in atmosfera di azoto e aria a confronto

In Tabella 21 sono state riportare le temperature caratteristiche e il residuo a fine prova delle curve di HDPE 4261/PA6 S24 + C20 (MBPE) in entrambe le atmosfere.

Tabella 21. Temperature caratteristiche e residuo di HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPE) in atmosfera di azoto e aria

Campione	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	Residuo (wt%)
HDPE4261/PA 6 S24 + C20 (MBPE) N2	343	485	3 wt%
HDPE4261/PA 6 S24 + C20 (MBPE) Aria	318	483	3wt%

2.2.2.8. Confronto tra curve calcolate e sperimentali

Al fine di valutare l'eventuale presenza di interazioni tra le componenti dei sistemi studiati, analogamente a quanto discusso nel *Paragrafo 2.1.2.8.* è stata costruita una curva termogravimetrica teorica del blend definita come "calcolata HDPE4261/PA6S24 80/20". Tale curva è stata costruita ipotizzando un comportamento puramente additivo delle fasi, assumendo che i polimeri degradino indipendentemente l'uno dall'altro, senza influenzarsi reciprocamente. La curva calcolata è stata ottenuta come combinazione lineare delle curve sperimentali dei polimeri puri secondo la seguente relazione, dove W(T) è la massa residua (wt%) alla temperatura T:

$$W_{\text{calc}}(T) = 0.80 W_{\text{HDPE}}(T) + 0.20 W_{\text{PA6}}(T)$$

In atmosfera di azoto (*Figura 68*), il confronto tra le curve dei polimeri puri e la curva calcolata mostra che il profilo ideale del blend si sovrappone quasi completamente a quello del polietilene, mostrando solo un lieve anticipo dell'inizio di perdita di massa, imputabile alla presenza del 20 wt% di PA6 S24, caratterizzata da una stabilità termica inferiore rispetto alla matrice poliolefinica.

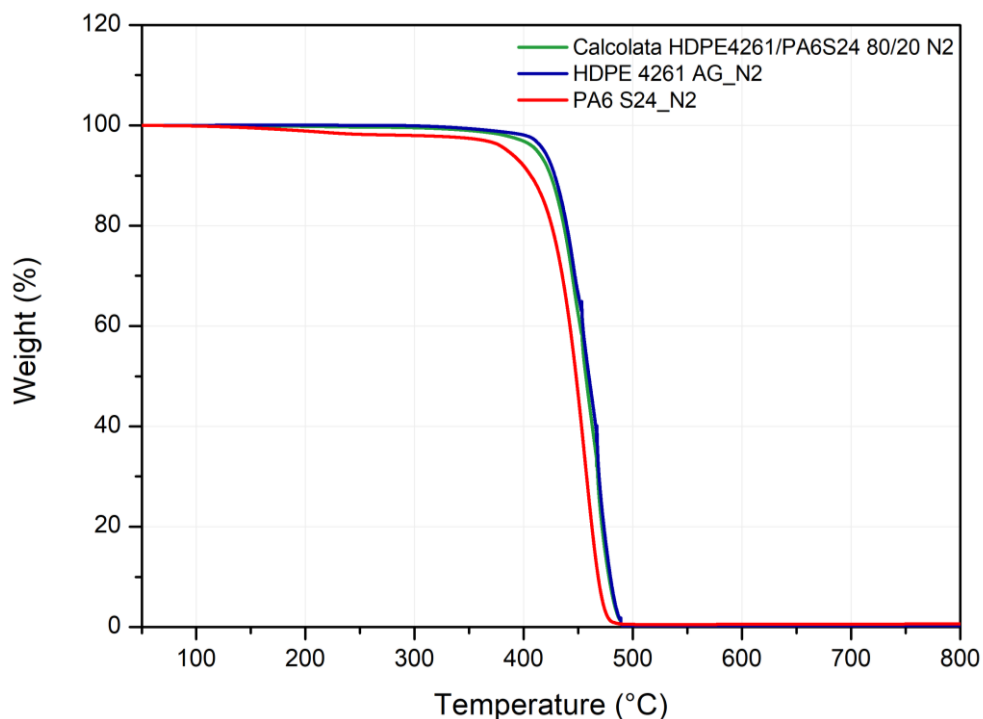


Figura 68. Curva termogravimetrica in azoto di HDPE e PA6S24 puri e della curva calcolata per il blend HDPE/PA6S24 80/20

In condizione di atmosfera ossidante si osserva un andamento analogo, con la curva teorica che mantiene un comportamento intermedio tra quelli dei due polimeri vergini (*Figura 69*):

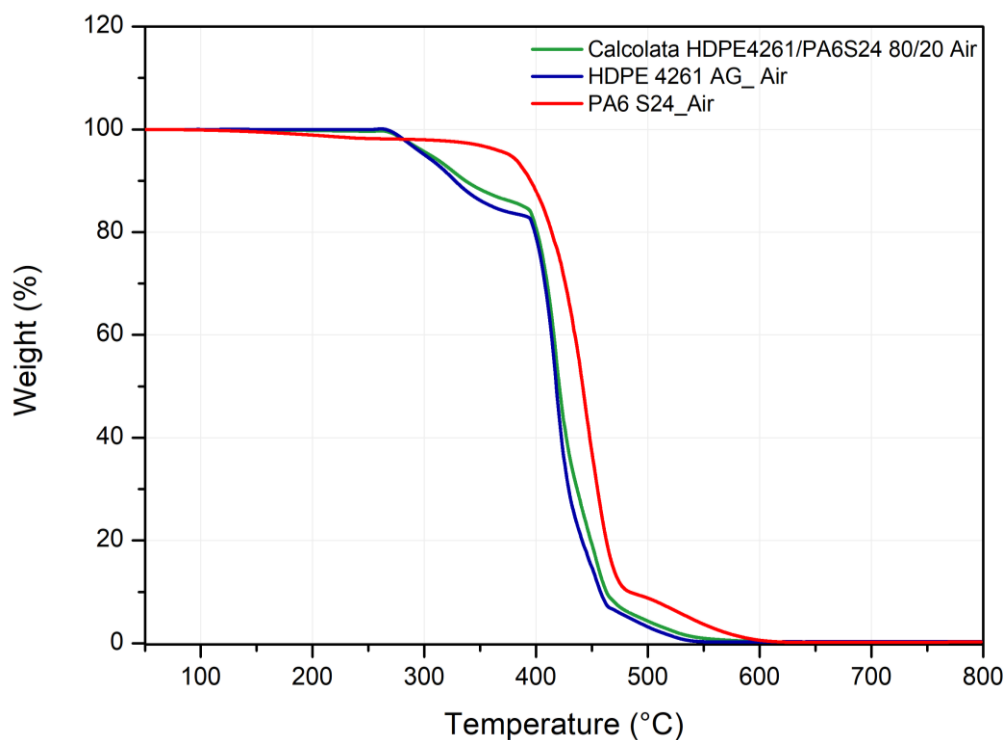


Figura 69 . Curva termogravimetrica in aria di HDPE e PA6 S24 puri e della curva calcolata per il blend HDPE/PA6S24 80/20

Il confronto più significativo emerge dal confronto in *Figura 70* tra la curva teorica e quella sperimentale relativa al blend HDPE4261/PA6 S24. In atmosfera ossidante, la degradazione osservata sperimentalmente risulta spostata verso temperature più elevate rispetto alla previsione calcolata. In questo caso, il campione realmente ottenuto dall'estrusione del blend conserva una quantità di massa superiore rispetto al valore stimato dalla somma ponderata. Lo scostamento dal comportamento ideale indica l'esistenza di fenomeni di interazione tra le due fasi durante la degradazione termo-ossidativa, con un effetto complessivamente stabilizzante rispetto al comportamento atteso.

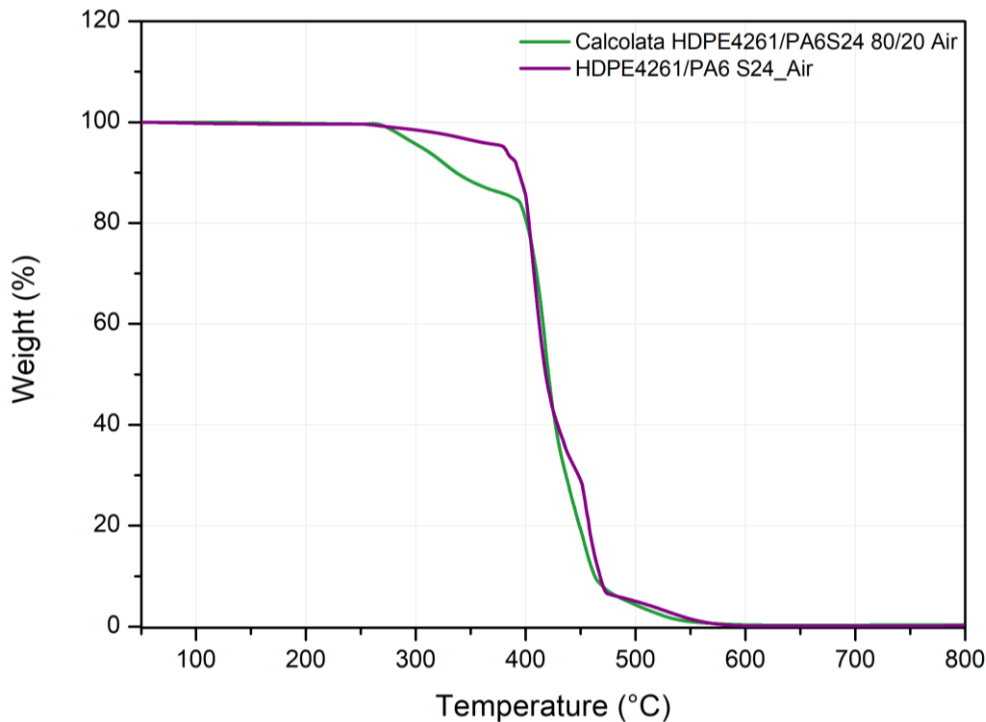


Figura 70. Curva termogravimetrica blend HDPE4261/PA6 S24 calcolata e sperimentale a confronto

Lo stesso approccio è stato adottato per i sistemi contenenti il 5 wt% di Cloisite 20A. In questo caso la curva ideale è stata calcolata considerando la combinazione lineare dei tre componenti puri, secondo la relazione:

$$W_{\text{calc}}(T) = 0.76 W_{\text{HDPE}}(T) + 0.19 W_{\text{PA6}}(T) + 0.05 W_{\text{C20}}(T)$$

La curva così calcolata rappresenta il comportamento teorico del sistema in assenza di interazioni tra polimeri e nanocarica. Il confronto tra le curve TGA sperimentali ottenute per i tre sistemi caricati, miscelazione diretta in estrusione, MBPA e MBPE, in aria (Figura 71) evidenzia uno scostamento significativo rispetto alla previsione teorica. In tutti i casi, la degradazione risulta posticipata rispetto alla curva calcolata in maniera additiva, con valori di massa residua superiori nelle fasi iniziali della perdita di peso. Questo comportamento indica un effetto non puramente additivo, compatibile con un'interazione tra la nanocarica e i polimeri presenti.

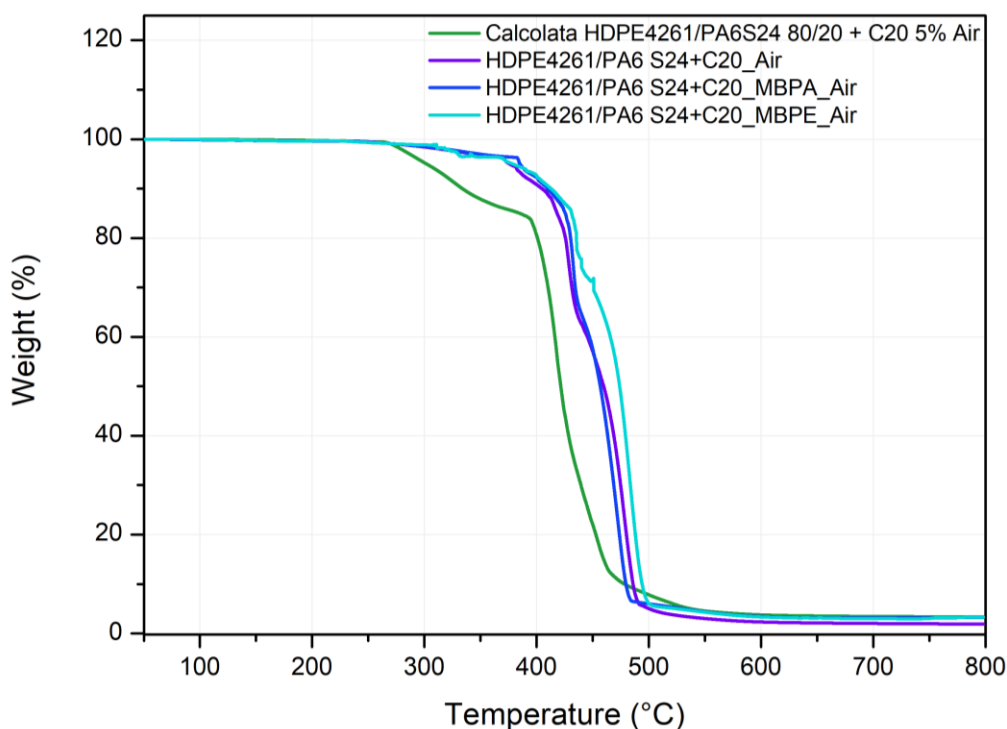


Figura 71 . Curve termogravimetriche dei sistemi HDPE4261/PA6 S24 + C20 (in linea, MBPA, MBPE) calcolate e sperimentali a confronto

Analizzando più nel dettaglio le tre modalità di dispersione della nanocarica, le curve TGA in atmosfera ossidante evidenziano un comportamento termossidativo complessivamente simile, caratterizzato da una principale fase di perdita di massa compresa tra circa 350 e 500°C. L'ingrandimento in questa regione di degradazione (Figura 72), permette di apprezzare al meglio le differenze nella cinetica del processo.

Il sistema ottenuto mediante MBPE mostra un leggero posticipo dell'inizio della degradazione rispetto agli altri campioni e una perdita di massa distribuita su un intervallo di temperature più ampio, suggerendo una degradazione termossidativa più graduale. Il sistema ottenuto mediante MBPA, invece, riporta un anticipo dell'inizio della perdita di massa rispetto al MBPE e una maggiore velocità di degradazione dei prodotti intermedi, presentando una curva che raggiunge il plateau del residuo a temperature inferiori rispetto alle altre formulazioni. Il campione ottenuto per miscelazione diretta, infine, presenta un comportamento intermedio: l'inizio della degradazione è leggermente anticipata rispetto al MBPA, ma la velocità di perdita di massa risulta meno accentuata rispetto a quest'ultimo, pur rimanendo più rapida rispetto al sistema MBPE.

Complessivamente le differenze osservate indicano che la modalità di dispersione della nanocarica influenza la cinetica della degradazione termo-ossidativa, con il sistema MBPE che mostra le migliori prestazioni.

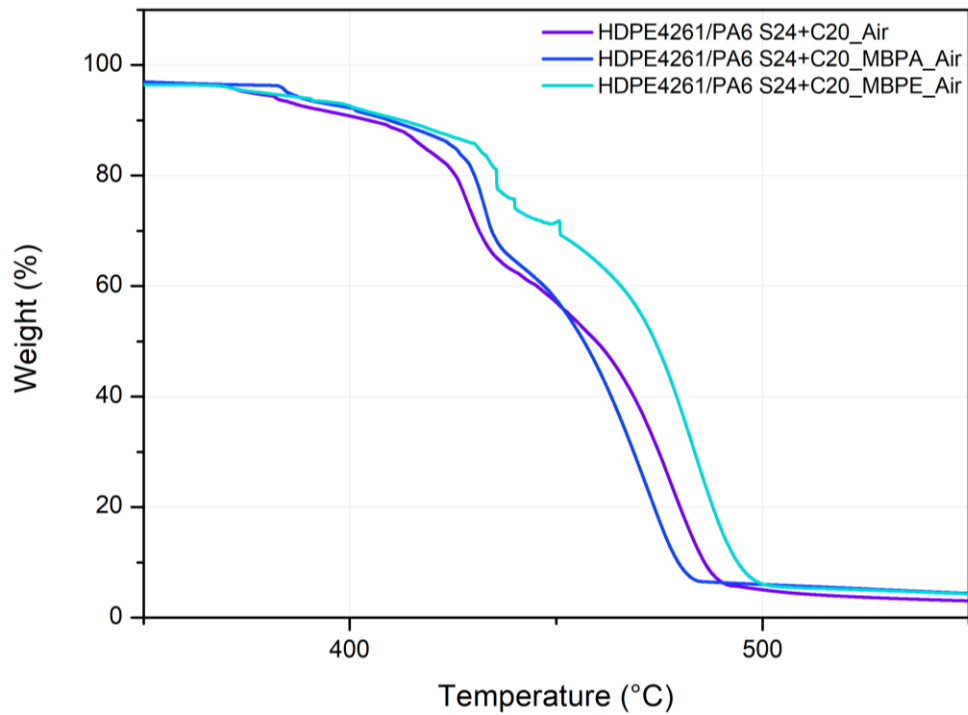


Figura 72. Ingrandimento tra 350 e 550°C dei tre compositi a bassa viscosità.

Al termine della prova, tutti i sistemi presentano un valore di residuo comparabile, intorno al 3 wt%, indicando che la presenza e la modalità di dispersione della nanocarica influenzano principalmente la cinetica del processo di degradazione piuttosto che la quantità di residuo finale.

2.2.3. Analisi Calorimetria Differenziale a Scansione

Le analisi DSC sono state eseguite effettuando tre cicli di temperatura da 0 a 250°C con una rampa di 10°C/min, operando in atmosfera d'aria. Anche in questo caso, così come riportato nel *Paragrafo 2.1.3.* le curve sono riportate in modalità *exothermic up* e ai fini della discussione dei risultati sono stati considerati unicamente i dati relativi al secondo ciclo di riscaldamento.

Dai termogrammi in *Figura 73* è possibile osservare nei blend la presenza di due eventi endotermici distinti: il primo, più marcato, attribuibile alla fusione della fase HDPE (intorno a 130°C) e il secondo relativo alla fase PA6 S24 (posizionato a circa 210-220°C), a conferma della natura bifasica dei sistemi studiati.

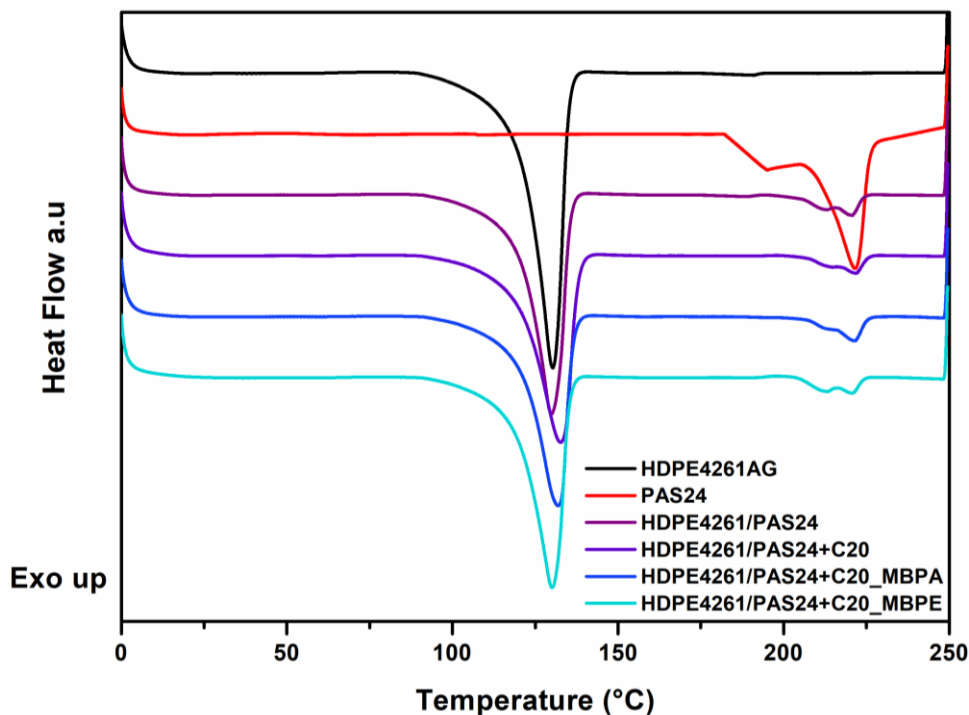


Figura 73. Curve DSC relative al secondo riscaldamento dei materiali a bassa viscosità a confronto

Il grado di cristallinità (χ_c) è stato calcolato andando a distinguere la cristallinità delle due fasi polimeriche, andando quindi dapprima a considerare la cristallinità della fase polietilenica all'interno dei sistemi, e in un secondo momento andando a valutare la cristallinità della fase poliammidica. Come si evince dai dati raccolti in *Tabella 22* la temperatura di fusione dell'HDPE rimane sostanzialmente stabile in tutte le formulazioni, oscillando tra 130°C e 133°C, il che indica che la stabilità termica dei cristalli polietilenici non viene stravolta dalla presenza della poliammide o della nanocarica.

Tabella 22. Dati ricavati dalle curve DSC per il polietilene

Campione	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	(1-x)	ΔH _m ⁰ (J/g)	χ _c (%)
HDPE 4261AG	130	172	1	293	58.5
HDPE4261/PA6 S24	130	134	0.8	293	57.4
HDPE4261/PA6 S24 + C20	133	130	0.76	293	58.7
HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPA)	132	121	0.76	293	54.6
HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPE)	130	130	0.76	293	58.2

Rispetto a quanto osservato per le formulazioni ad elevata viscosità riportate in *Tabella 15*, nei sistemi a bassa viscosità il grado di cristallinità della fase polietilenica si mantiene pressoché invariato tra le diverse formulazioni. L'unica variazione apprezzabile riguarda il campione ottenuto mediante MBPA, che mostra una lieve riduzione del grado di cristallinità dell'HDPE rispetto agli altri sistemi. Nel complesso, essendo le differenze contenute, appare chiaro che l'effetto della modalità di dispersione della nanocarica non esercita un'influenza significativa sulla capacità della fase polietilenica di organizzarsi in strutture cristalline.

Per analizzare la zona di fusione relativa alla PA6, anche in questo caso è stato eseguito un ingrandimento delle curve DSC tra i 180°C e i 250°C, come viene riportato in *Figura 74*.

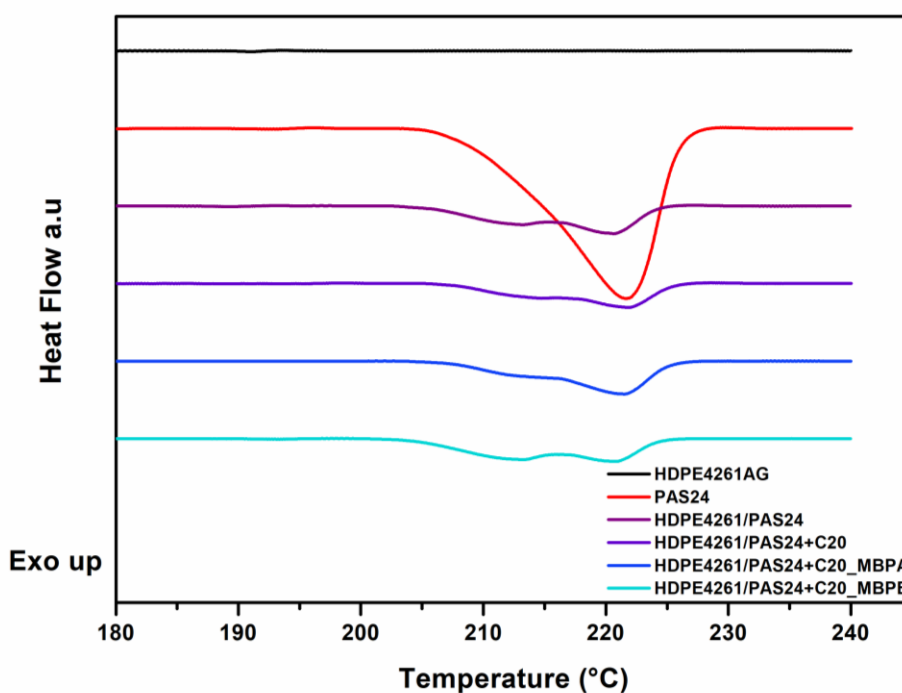


Figura 74. Ingrandimento delle curve DSC nella zona caratteristica della fusione della poliammide

In *Tabella 23* sono riportati i risultati di cristallinità ottenuti nel caso della PA6.

Tabella 23. Dati ricavati dalle curve DSC relativi alla fase PA6.

Campione	T _m (°C)		ΔH _m (J/g)	(1-x)	ΔH _m ⁰ (J/g)	χ _c (%)
PA6 S24	222		59	1	230	25.6
HDPE4261/PA6 S24	212	221	11	0,2	230	24.8
HDPE4261/PA6 S24 + C20	222		10	0.19	230	22.9
HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPA)	222		12	0.19	230	27.4
HDPE4261/PA6 S24 + C20 (MBPE)	212	221	11	0.19	230	24.7

Anche per la fase poliammidica, il confronto con i risultati ottenuti per i sistemi ad elevata viscosità evidenzia una sostanziale stabilità del grado di cristallinità. I valori misurati per le diverse formulazioni si mantengono complessivamente prossimi a quello della PA6 pura. Le variazioni più evidenti si riscontrano nel campione ottenuto per miscelazione diretta, che presenta una cristallinità leggermente inferiore, e nel sistema MBPA, in cui si osserva invece un lieve incremento. Tali differenze risultano comunque contenute e suggeriscono che, nei sistemi a bassa viscosità, la cristallinità della fase poliammidica non sia significativamente influenzata dalla modalità di preparazione.

Dall'analisi dei termogrammi si osserva inoltre che, ad eccezione del sistema MBPE, tutte le formulazioni mostrano un picco di fusione attribuibile alla fase α della poliammide nettamente più pronunciato rispetto a quello associato alla fase γ, indicando una predominanza della forma cristallina α nella maggior parte dei campioni analizzati.

2.1.4. Caratterizzazione morfologica dei compositi - Analisi SEM

L'indagine morfologica condotta mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) consente di definire l'assetto strutturale del blend HDPE4261/PA6S24 80/20, mettendo in evidenza le criticità associate alla marcata incompatibilità chimica tra fase apolare e fase polare. Dalla micrografia riportata in *Figura 75* si osserva chiaramente la morfologia a matrice continua di HDPE con una fase poliammidica dispersa sotto forma di domini isolati. Questi domini presentano prevalentemente morfologia sferoidale, con dimensioni dell'ordine del micron, sebbene siano evidenti anche particelle deformate e allungate, probabilmente originate dalla deformazione sotto flusso elongazionale durante la miscelazione in estrusione. La presenza di interfacce così nette indica una scarsa adesione interfacciale tra le due fasi, tipica dei blend non compatibilizzati.

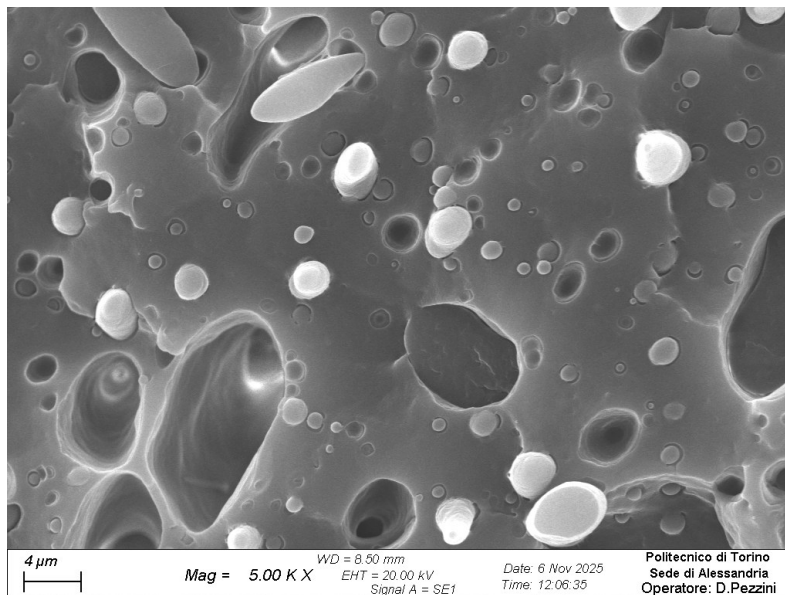


Figura 75. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S24

L'analisi dimensionale basata sulla distribuzione del diametro medio di Feret illustrata in *Figura 76* conferma una distribuzione ampia dei domini dispersi che può rappresentare un fattore limitante sia per le prestazioni meccaniche del materiale.

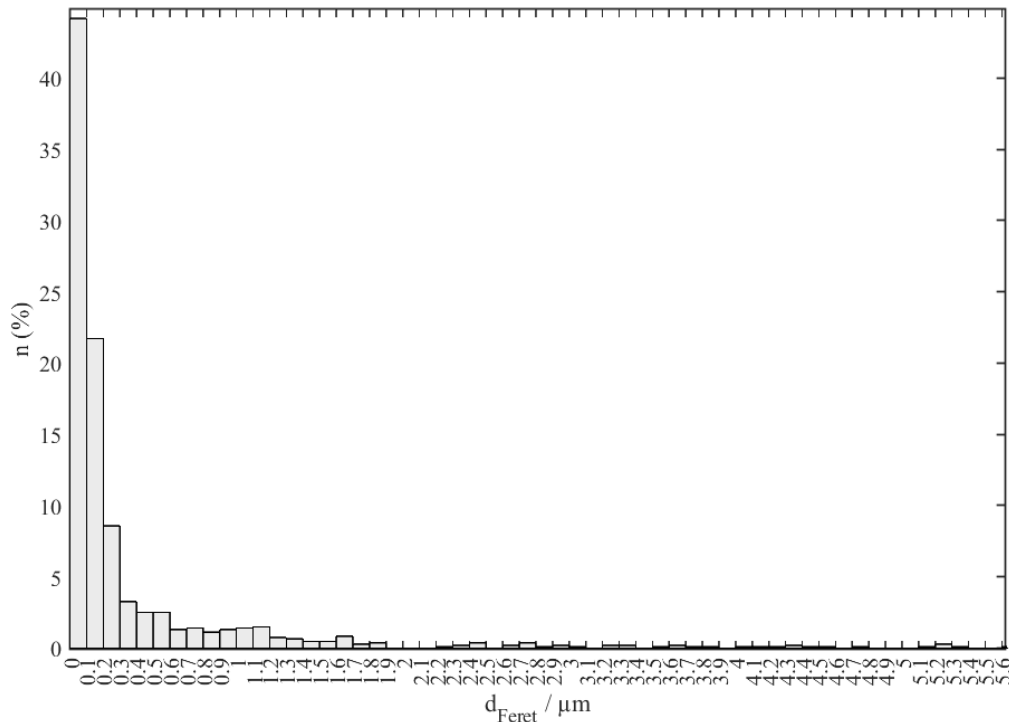


Figura 76. Distribuzione dimensionale del diametro medio di Feret dei domini nel blend HDPE4261/PA6S24

Un confronto con il blend analogo contenente la poliammide ad alta viscosità, rappresentato in *Figura 43*, evidenzia alcune differenze significative. In quel caso, infatti, i domini di fase poliammidica risultano mediamente più grandi e caratterizzati da una distribuzione dimensionale più ampia, rispetto a quanto osservato nel caso della PA6 S24. Questo comportamento è coerente con la minore viscosità della PA6 S24, che comporta un valore inferiore del rapporto di viscosità tra fase dispersa e matrice polimerica comportando una maggiore facilità di frammentazione durante il processo di miscelazione in estrusione e favorendo la formazione di domini di dimensioni inferiori ^[18].

Per quanto riguarda il sistema HDPE4261/PA6S24 + C20 ottenuto per miscelazione diretta, l'integrazione del 5% di Cloisite 20A all'interno del sistema binario, determina un'evidente evoluzione della morfologia rispetto al blend binario (*Figura 77*). Pur mantenendosi una configurazione a fasi separate, i domini di PA6 risultano sensibilmente ridotti in dimensioni e maggiormente distribuiti nella matrice.

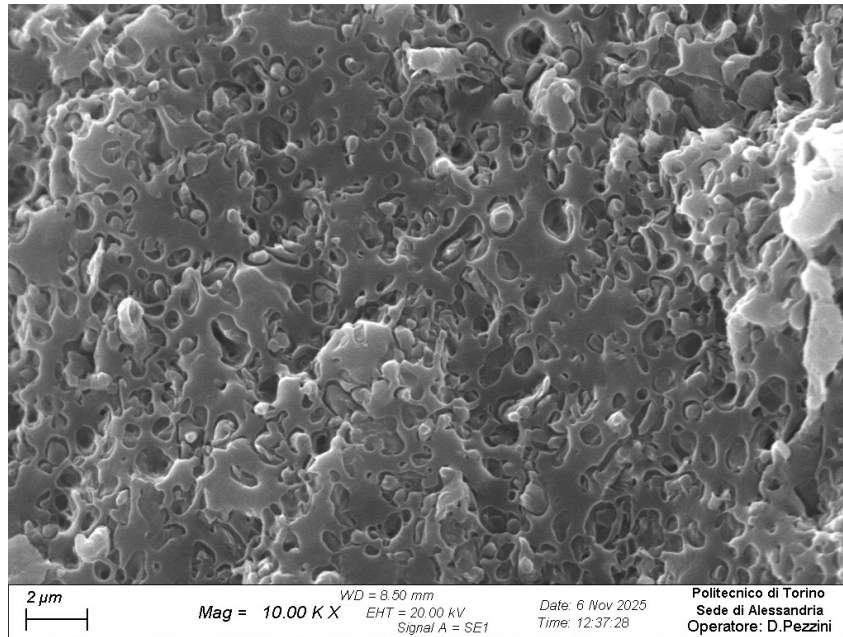


Figura 2. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S24 + C20

A causa dello scarso contrasto tra le fasi non è stato possibile effettuare un'analisi automatizzata tramite ImageJ delle dimensioni delle particelle; si è quindi proceduto ad una stima manuale delle dimensioni, considerando circa trenta particelle di dimensioni ridotte e trenta particelle di dimensioni maggiori. Il range dimensionale stimato è compreso tra 0.15 e 1.8 μm , evidenziando una significativa riduzione rispetto al sistema non caricato.

L'analisi morfologica del sistema HDPE4261/PA6S24 + C20, preparato mediante la strategia del MBPA, rivela una morfologia che resta in fasi separate, come visibile in *Figura 78*:

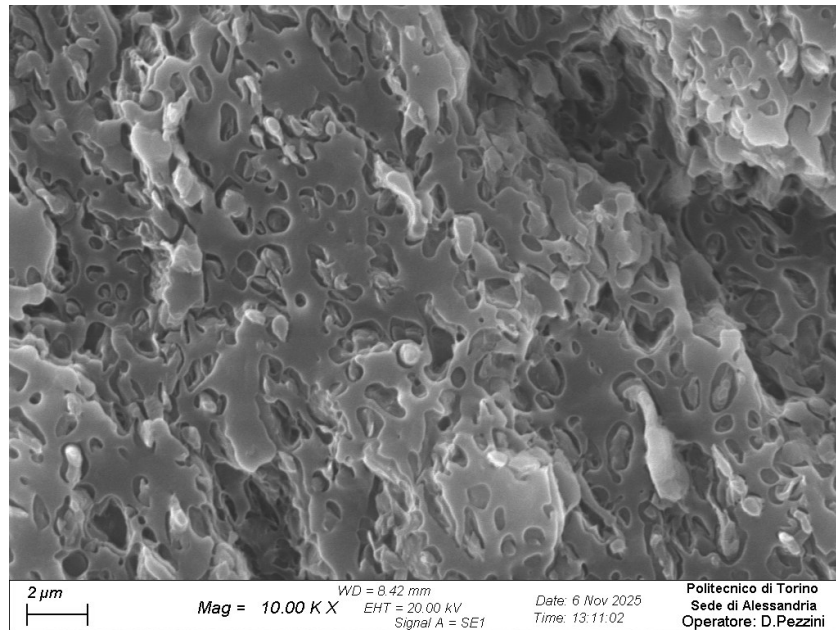


Figura 78. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S24 + C20 (MBPA)

Non si osserva evoluzione verso una configurazione co-continua, e i domini appaiono mediamente più grandi rispetto al sistema ottenuto per miscelazione diretta. Il range

dimensionale stimato (0.2 - 2.5 μ m) suggerisce una minore efficacia della nanocarica nel controllo della dimensione della fase dispersa quando localizzata prevalentemente nella fase minoritaria.

L'analisi dell'ultimo sistema, HDPE4261/PA6S24 + C20 MBPE, completa il quadro relativo all'influenza della strategia di dispersione (*Figura 79*). In questa configurazione emerge una morfologia significativamente piú interconnessa, con la comparsa di una struttura che si avvicina a una morfologia co-continua.

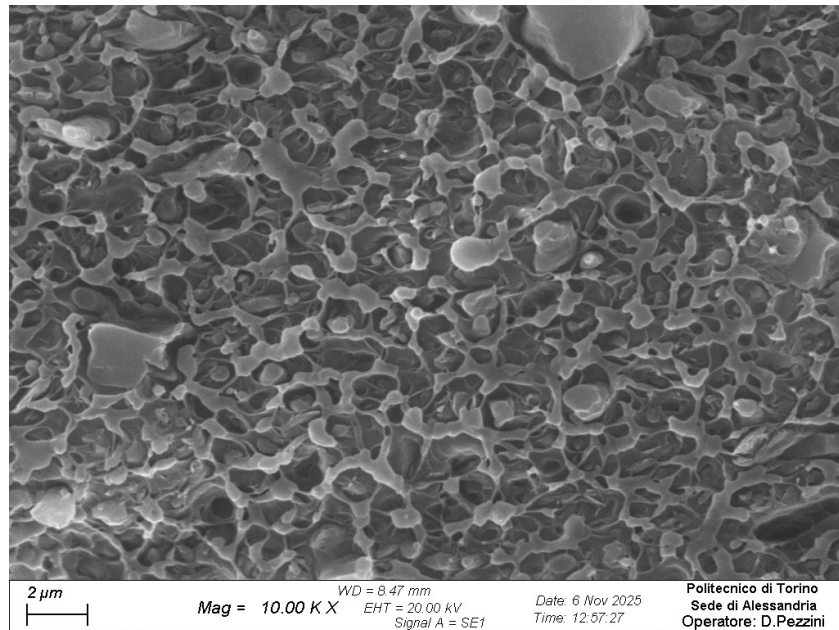


Figura 79. Immagine SEM del blend HDPE4261/PA6S24 + C20 (MBPE)

La localizzazione della nanocarica nella fase continua (HDPE) sembra quindi favorire una maggiore stabilizzazione della morfologia durante il flusso, limitando la coalescenza dei domini dispersi e promuovendo una microstruttura piú strutturata.

2.2. Test di combustione forzata con fiamma

In questa sezione vengono analizzati e discussi i risultati ottenuti dalle prove al cono calorimetro, che hanno permesso di valutare, in prima istanza, il comportamento alla combustione delle famiglie di materiali ad elevata e bassa viscosità.

L'obiettivo principale è comprendere come la presenza della nanocarica e le differenti strategie di miscelazione adottate influenzino le caratteristiche fondamentali della combustione di questi materiali, quali il tempo di innesco, il tempo di spegnimento, la velocità di rilascio del calore e la formazione del residuo carbonioso. Vengono, inoltre, valutate le prestazioni di sicurezza al fuoco dei materiali attraverso tre indici: il Fire Performance Index (FPI), il Fire Growth Rate Index (FIGRA) e il Flame Retardancy Index (FRI).

Prima di discutere nel dettaglio i risultati ottenuti al cono calorimetro, è opportuno richiamare brevemente il meccanismo con cui le nanoargille possono influenzare il comportamento al fuoco dei sistemi polimerici, riportato in *Figura 80*. Nei nanocompositi a base di argille lamellari, l'azione ritardante è generalmente attribuita a una combinazione di effetti fisici e, in misura minore, chimici. Dal punto di vista fisico, durante la degradazione termica del polimero le lamelle di argilla tendono a migrare e accumularsi in superficie, formando uno strato ricco di fase inorganica termicamente stabile^{[19][20]}. Tale strato agisce da barriera, riducendo il trasferimento di calore e ossigeno dalla fiamma verso il materiale e limitando la diffusione dei prodotti volatili combustibili verso l'esterno. L'efficacia di questo meccanismo dipende fortemente dal grado di dispersione e dalla localizzazione della nanocarica all'interno del sistema.

Parallelamente, è stato proposto che la presenza delle nanoargille possa favorire la formazione di residui carboniosi più stabili, contribuendo alla riduzione del rilascio di combustibile gassoso. Tuttavia, nei sistemi oggetto del presente studio, l'effetto predominante risulta di natura fisica, come suggerito dall'assenza di significativi incrementi del residuo finale in TGA e dal principale impatto osservato sulla cinetica di rilascio di calore.

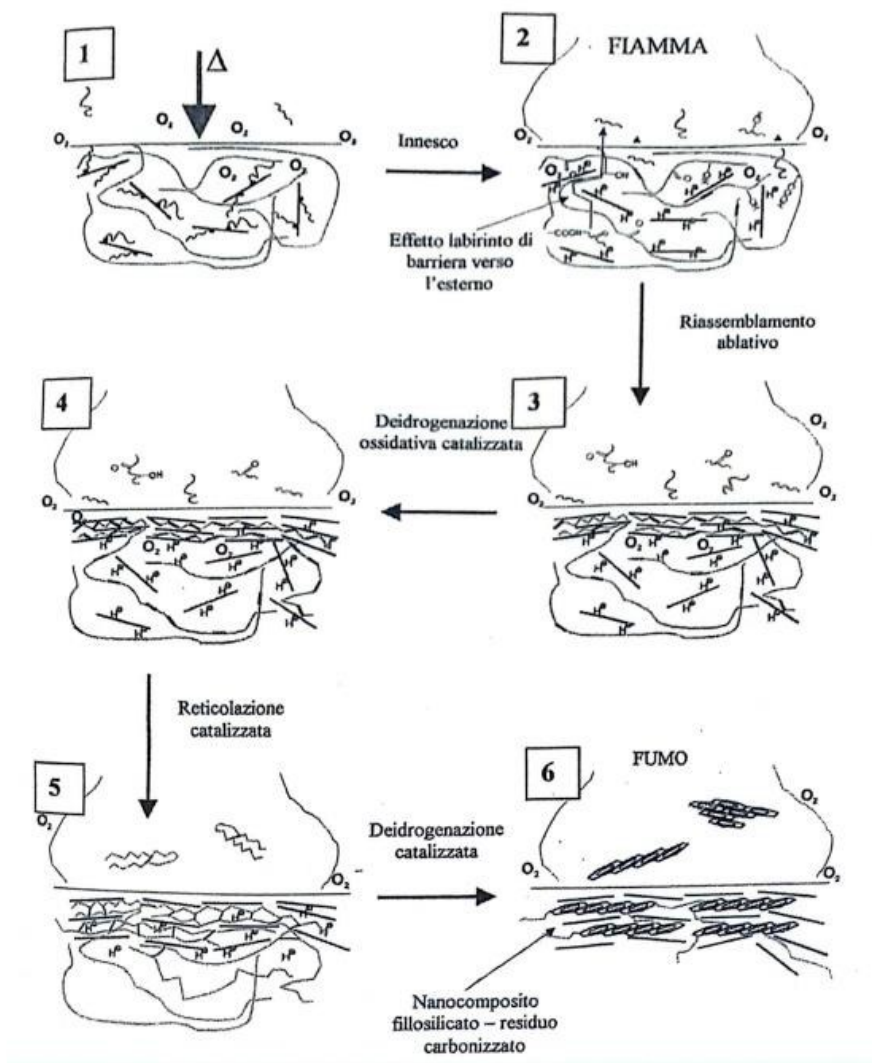


Figura 80. Meccanismo di formazione di residui carboniosi durante la combustione di un materiale polimerico caricato con nanocariche fillosilicatiche [19].

2.2.4. Risultati dei test sui blend ad alta viscosità

In Figura 81 sono state riportate le curve di velocità di rilascio di calore (HRR) dei blend ad alta viscosità. Da una prima osservazione risalta il modo in cui la formulazione priva di nanocarica presenti un tempo di innesco (TTI) pari a circa 85 s, seguito da un rapido incremento della velocità di rilascio di calore. Questo materiale raggiunge il picco di HRR (pkHRR) più alto tra tutti, che si aggira attorno a 1322 kW/m^2 , risultando quindi il materiale che rilascia più velocemente il calore durante la combustione rispetto alle altre formulazioni. La combustione si esaurisce in tempi relativamente contenuti presentando un tempo di flame-out (TTF) di 213s, indicando che il rilascio di calore sia intenso e concentrato in un intervallo temporale ristretto.

L'introduzione della Cloisite 20A modifica in maniera significativa il comportamento al fuoco dei campioni in esame, portando ad un'evidente riduzione del picco di HRR tra il 25-30% in meno in tutte le formulazioni, in linea con quanto generalmente riscontrato nel caso di nanoargille lamellari introdotte in percentuali tra il 3-5 wt% all'interno dei polimeri [21]. Nel

campione con aggiunta diretta della nanocarica il TTI aumenta a 119s circa, evidenziando un ritardo dell'innesco rispetto al blend vergine. Contestualmente il picco di HRR si riduce a 875 kW/m², con un time to peak di 191s, indicando una diminuzione dell'intensità massima di combustione e un rilascio di calore più graduale. Il TTF si estende fino a 321 s, portando ad una combustione più lunga ma graduale.

Nel sistema ottenuto tramite masterbatch in poliammide (MBPA) il TTI è pari a 94s, cioè solo leggermente superiore rispetto a quello del blend privo di nanocarica. Il pkHRR raggiunge valori intorno a 1042 kW/m², valore intermedio tra quello del blend vergine e del compound ottenuto per aggiunta diretta, che viene raggiunto a 159s, quindi in un tempo minore rispetto a quello delle altre formulazioni. Il TTF risulta inferiore rispetto a quello degli altri sistemi contenenti C20, indicando una combustione meno prolungata.

Il campione preparato mediante masterbatch in HDPE (MBPE), infine, mostra il TTI più elevato tra tutte le formulazioni analizzate, pari a circa 134 s, evidenziando un maggior ritardo nell'innesco. Il picco di HRR si verifica intorno a 947 kW/m², con un time to peak di 206 s, il più lungo tra quelli visti finora, e un TTF paragonabile a quello del sistema caricato senza l'impiego di masterbatch, confermando una combustione distribuita nel tempo.

Dai risultati ottenuti, si può sicuramente affermare che la formulazione meno performante è quella realizzata con il masterbatch in poliammide, in quanto presenta il tempo di innesco solo leggermente posticipato rispetto a quello visto per il blend non additivato, un picco di HRR che supera i 1000 kW/m² e un tempo di raggiungimento al picco più breve rispetto al blend HDPE/PA6.

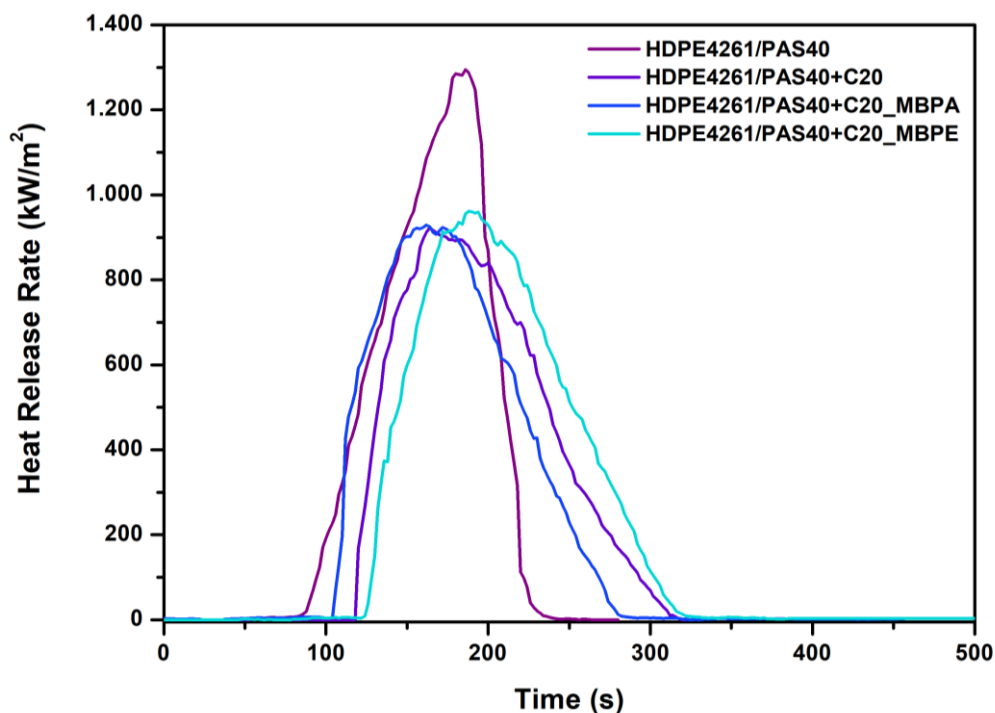


Figura 81. Heat Release Rate dei blend ad alta viscosità

Il Total Heat Released (THR), ovvero il calore totale rilasciato durante l'intera durata della combustione, è un parametro che permette di valutare se l'introduzione della nanocarica

modifichi la quantità complessiva di combustibile consumato o se agisca prevalentemente sulla cinetica del processo. Dall'osservazione delle curve riportate in *Figura 82*, è possibile notare come l'andamento del THR rifletta fedelmente quanto già evidenziato dalle curve di HRR. Il blend HDPE4261/PAS40 mostra una pendenza estremamente pronunciata, raggiungendo il plateau in tempi molto brevi, a conferma di una combustione rapida e completa della matrice polimerica. Al contrario, tutte le formulazioni contenenti la nanocarica presentano curve traslate verso tempi maggiori, specialmente le due formulazioni realizzate tramite masterbatch, le quali presentano anche una pendenza meno ripida, indicativa di un rilascio di calore rallentato e dilazionato nel tempo grazie all'effetto barriera generato. Nonostante il rallentamento della combustione, i valori finali di THR riportati in *Tabella 24* mostrano un incremento rispetto al valore del blend non caricato, segno che la nanocarica non impedisce la combustione totale del materiale ma ne modifica la velocità.

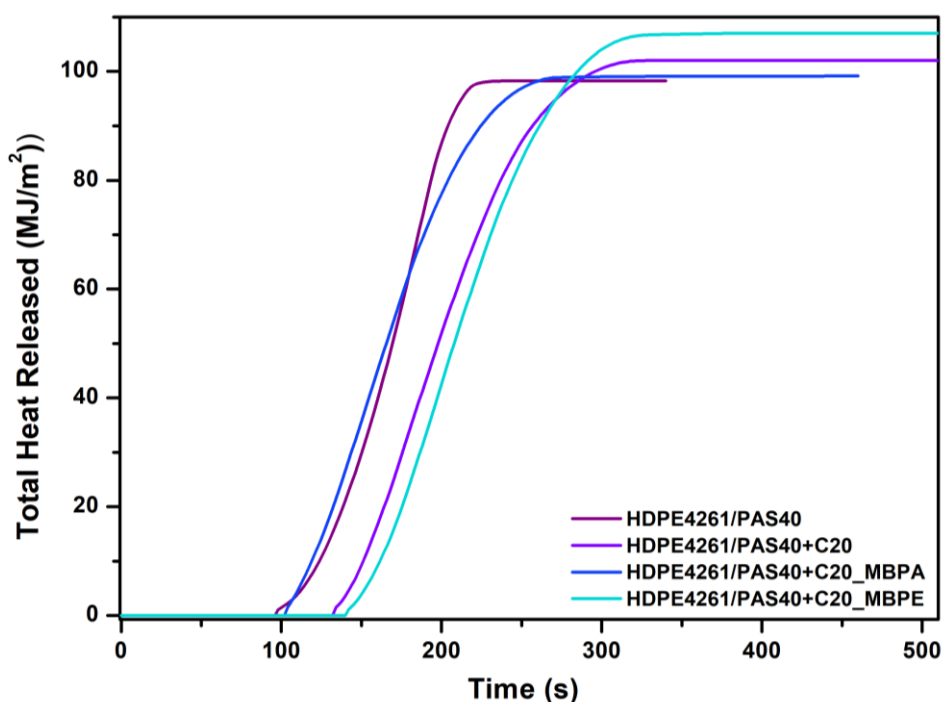


Figura 82. Total Heat Release sistemi ad elevate viscosità

Un ulteriore parametro rilevante nell'analisi della combustione è il TSR (Total Smoke Release), che fornisce una misura quantitativa dell'emissione complessiva di fumi. La valutazione di questo dato risulta essenziale in termini di sicurezza antincendio, poiché un'elevata opacità dell'aria riduce drasticamente la visibilità all'interno degli ambienti, rappresentando un serio ostacolo all'individuazione delle vie di fuga e rallentando sensibilmente le operazioni di evacuazione. Osservando i valori di TSR riportati in *Tabella 24*, risalta il fatto che il blend privo di nanocarica risulta il materiale che produce meno fumi rispetto a tutto il set di materiali appartenente a questa famiglia. L'incremento nella produzione di fumi visto nei blend contenenti la cloisite potrebbe essere intrinsecamente legato al meccanismo di ritardo alla fiamma di questo tipo di nanocarica: infatti, il motivo potrebbe basarsi sulla formazione di uno strato protettivo superficiale, o char, che agisce come una barriera fisica rallentando la fuoriuscita dei gas volatili prodotti dalla degradazione del polimero. Se da un lato questa barriera è estremamente efficace nel ridurre il picco di rilascio del calore (pkHRR), dall'altro

essa finisce per "soffocare" la zona di combustione, limitando l'apporto di ossigeno verso il materiale sottostante e favorendo così processi di pirolisi incompleta, che portano alla produzione di particolato e quindi di fumi.

Tabella 24. Risultati delle prove al cono calorimetro dei blend ad alta viscosità

Campione	TTI [s]	TTF [s]	pkHRR [kW/m ²]	Time to peak [s]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]
HDPE 4261/PAS40	85 ± 4	213 ± 6	1322 ± 57	184 ± 4	96 ± 2	1507 ± 27
HDPE 4261/PAS40 + C20A	119 ± 13	321 ± 9	875 ± 81	191 ± 15	101 ± 2	2088 ± 230
HDPE 4261/PAS40 + C20A (MBPA)	94 ± 13	225 ± 15	1042 ± 33	159 ± 6	99 ± 1	1923 ± 195
HDPE 4261/PAS40 + C20A (MBPE)	134 ± 6	322 ± 5	947 ± 21	206 ± 5	107 ± 2	2019 ± 76

Infine, in *Figura 83* sono stati riportati i residui a fine prova dei materiali testati al cono calorimetro.

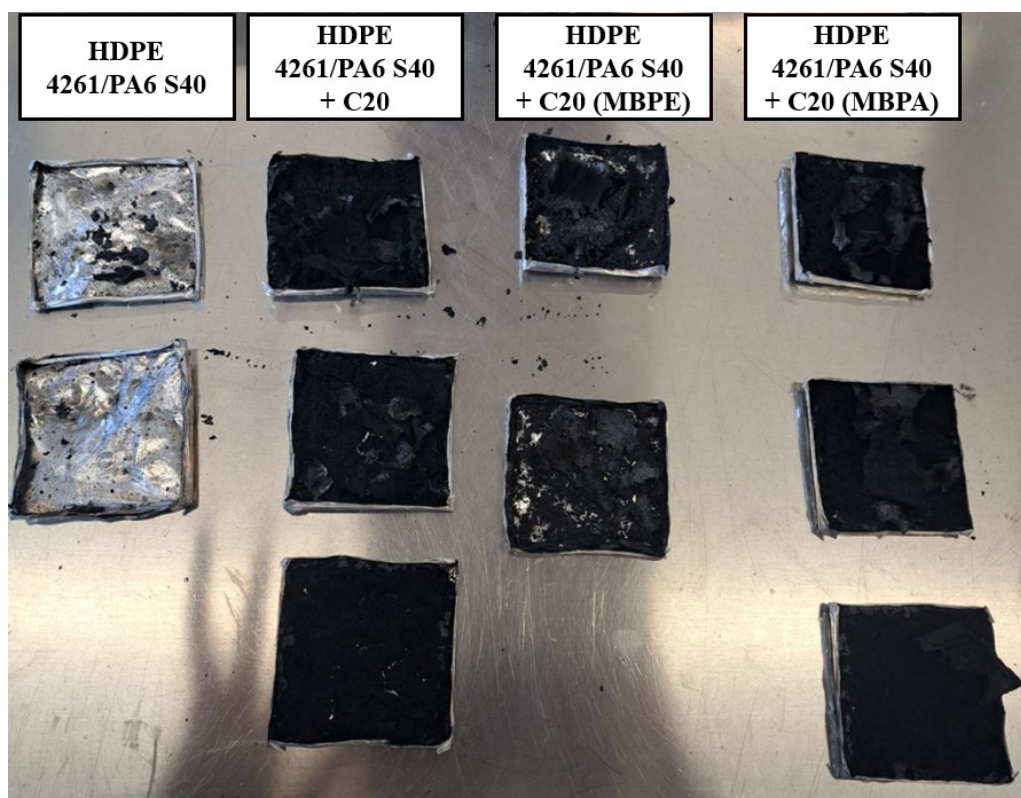


Figura 83. Residui dei blend ad alta viscosità dopo il test al cono calorimetro

2.2.5. Indici di fire safety alta viscosità

A completamento dell'analisi, sono stati considerati anche i parametri FPI (Fire Performance Index), FIGRA (Fire Growth Rate) e FRI (Fire retardant Index) riportati in *Tabella 25*, i quali

permettono di valutare rispettivamente la propensione del materiale a causare un incendio e la rapidità con cui quest'ultimo si propaga una volta innescato. In riferimento alle prestazioni del blend binario HDPE 4261/PAS40 80/20, si osserva un valore di FPI estremamente basso e un valore di FIGRA molto elevato, risultati che confermano l'elevata infiammabilità intrinseca del materiale e la sua rapidità nel rilasciare calore dopo l'accensione.

Come già visto, con l'aggiunta della Cloisite la dinamica d'incendio cambia in modo significativo a seconda della strategia di dispersione adottata. Nei sistemi ottenuti per aggiunta diretta e tramite masterbatch in polietilene (MBPE), il valore di FIGRA crolla drasticamente, dimostrazione che la propagazione del fuoco è fortemente rallentata grazie alla barriera fisica delle nanocariche che isola la matrice sottostante. Parallelamente, in questi due sistemi l'FPI aumenta, indicando un netto miglioramento della sicurezza grazie alla combinazione di tempi di innesco più lunghi e picchi di HRR ridotti. Al contrario, il sistema preparato tramite masterbatch in poliammide (MBPA) mostra prestazioni decisamente inferiori: l'FPI si attesta su un valore più modesto, mentre il FIGRA rimane elevato, risultando solo marginalmente migliore rispetto al blend binario. Questo conferma che la localizzazione della carica nella fase dispersa non permette la formazione di uno strato protettivo sufficientemente efficace nel limitare il rilascio di calore.

Analizzando anche il valore di FRI possiamo notare che in tutti i casi i valori si mantengono al di sopra di 1, fattore che permette di classificarli tutti con “prestazione buona”. Nello specifico però osserviamo che ancora una volta i valori del compound realizzato in linea e quello realizzato con MBPE si mantengono su valori molto simili e possono essere classificati come i materiali dal miglior comportamento tra quelli analizzati.

Da un punto di vista progettuale, se l'obiettivo è massimizzare sia il ritardo all'innesco (FPI) che il controllo sulla rapidità di crescita del fuoco (FIGRA), la strategia MBPE e l'aggiunta diretta risultano le soluzioni più efficaci.

Tabella 25. Indici FPI, FIGRA e FRI dei blend ad alta viscosità

Campione	FPI [$s \cdot m^2/kW$]	FIGRA [$kW/ s \cdot m^2$]	FRI
HDPE 4261/PAS40 80/20	$0.064 \pm 0,002$	7.2 ± 0.2	-
HDPE 4261/PAS40 + C20A	$0.14 \pm 0,02$	4.6 ± 0.7	2.00
HDPE 4261/PAS40 + C20A (MBPA)	$0.09 \pm 0,01$	6.5 ± 0.5	1.35
HDPE 4261/PAS40 + C20A (MBPE)	$0.14 \pm 0,007$	4.6 ± 0.2	1.97

2.2.6. Risultati dei test sui blend a bassa viscosità

In *Figura 84* sono riportate le curve di velocità di rilascio di calore dei blend appartenenti alla famiglia a bassa viscosità. Una prima osservazione riguarda il comportamento del blend binario HDPE4261/PAS24, che presenta un TTI pari a circa 107 s, superiore rispetto a quanto osservato

nel caso del blend ad alta viscosità. Dopo l'innesco, il materiale mostra un rapido incremento della velocità di rilascio di calore, raggiungendo un picco massimo pari a circa 1336 kW/m^2 , il più elevato tra le formulazioni analizzate. La combustione si sviluppa in maniera intensa e concentrata in un intervallo contenuto, presentando un TTF di 253s e indicando un rilascio di energia rapido e poco dilazionato nel tempo.

L'introduzione della Cloisite 20A modifica ancora una volta in maniera significativa la risposta al fuoco dei campioni in esame. In tutte le formulazioni contenenti nanocarica si osserva infatti una riduzione del pkHRR dell'ordine di circa il 30% rispetto al blend non additivato, con valori tra loro confrontabili in tutti e tre i casi.

Nel campione ottenuto mediante miscelazione diretta della nanocarica, il TTI aumenta fino a 125s circa, evidenziando un ritardo dell'innesco rispetto al blend vergine. Il picco di HRR si riduce a 899 kW/m^2 , con un time to peak di 197 s, indicando una diminuzione dell'intensità massima di combustione e un rilascio di calore più graduale nel tempo. Il TTF si estende fino a 333s, portando ad una combustione più prolungata e meno intensa.

Il sistema preparato tramite MBPA presenta un TTI pari a 117 s, leggermente superiore rispetto a quello del blend privo di nanocarica, ma inferiore rispetto alle altre formulazioni contenenti Cloisite. Il pkHRR raggiunge valori intorno a 939 kW/m^2 , risultando il valore più elevato tra i sistemi caricati, e viene raggiunto dopo circa 187 s, anticipando di circa 10 s il picco osservato nel sistema preparato per via diretta. Il TTF risulta confrontabile con quello visto in precedenza per il blend nanocaricato privo di masterbatch, indicando una combustione meno concentrata rispetto al blend vergine ma senza apportare benefici particolarmente significativi in termini di ritardo dell'innesco o riduzione dell'intensità massima.

Il campione preparato mediante MBPE, infine, mostra il TTI più elevato tra tutte le formulazioni a bassa viscosità, pari a circa 134 s, evidenziando una migliore resistenza all'innesco. Il pkHRR risulta pari a circa 871 kW/m^2 , il valore più basso tra i sistemi caricati, con un time to peak di 196 s, confrontabile con quello osservato nel caso del sistema caricato in maniera diretta. Il TTF in questo caso è superiore rispetto a tutte le formulazioni a bassa viscosità osservate, confermando un rilascio di calore maggiormente distribuito nel tempo.

Dai risultati ottenuti, si può sicuramente affermare che nel complesso la formulazione meno performante è quella realizzata con il MBPA, in quanto combina un ritardo all'innesco limitato con un pkHRR ancora troppo elevato e un time to peak più anticipato rispetto al blend non caricato.

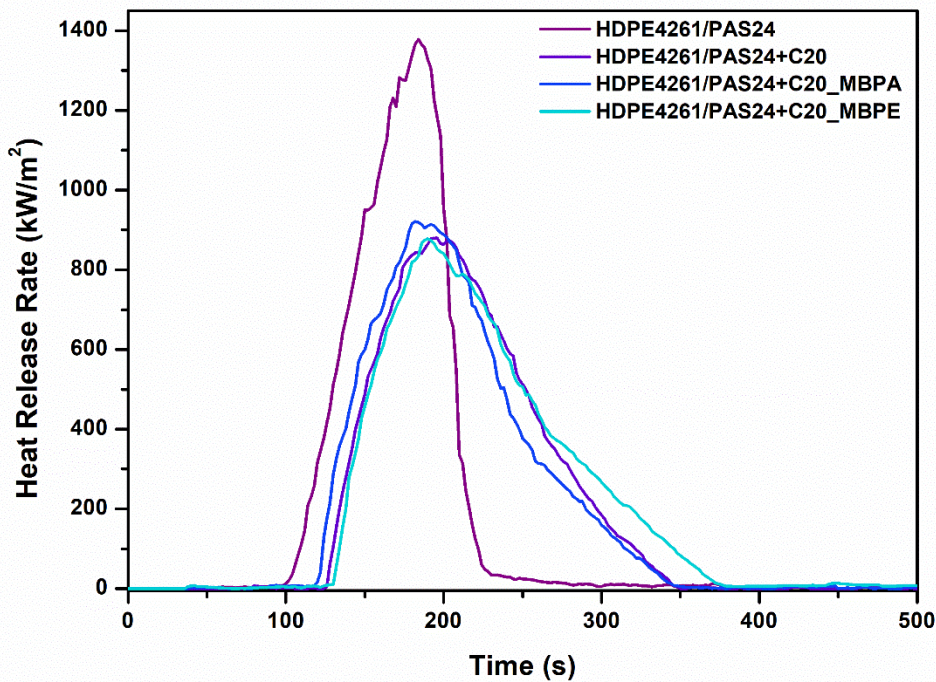


Figura 84. Heat Release Rate dei blend a bassa viscosità

L'analisi del Total Heat Released (THR), riportato in *Figura 85*, permette di valutare l'energia complessivamente rilasciata durante la combustione. Il blend HDPE4261/PAS24 mostra una curva che raggiunge rapidamente il plateau, coerente con una combustione intensa e concentrata in un intervallo temporale ridotto. Al contrario, tutte le formulazioni contenenti la Cloisite 20A presentano curve traslate verso tempi maggiori, specialmente la formulazione realizzata con MBPE, che presenta la curva con il valore di THR maggiore. Nonostante il rallentamento della combustione, i valori finali di THR riportati in *Tabella 26* mostrano un incremento rispetto al valore del blend non caricato, segno che la nanocarica non riduce l'energia totale rilasciata ma ne modifica principalmente la cinetica di combustione, rallentando il processo.

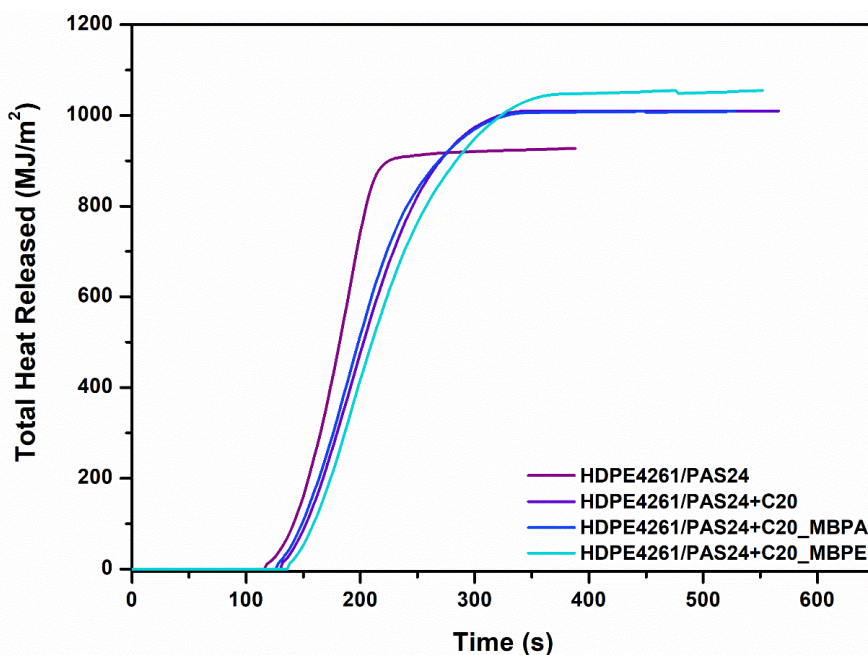


Figura 85. Total Heat Release dei sistemi a bassa viscosità

Un ulteriore parametro rilevante nell'analisi della combustione è il TSR (Total Smoke Release), che quantifica la produzione complessiva dei fumi e rappresenta un indicatore in termini di sicurezza antincendio.

Osservando i valori di TSR riportati in *Tabella 26*, emerge che il blend privo di nanocarica è il materiale che genera la minore quantità di fumi all'interno della famiglia a bassa viscosità. L'incremento del TSR osservato per i sistemi contenenti la Cloisite potrebbe essere intrinsecamente legato al meccanismo d'azione della nanocarica che porta alla formazione di una barriera superficiale che limita l'apporto di ossigeno ma favorisce fenomeni di pirolisi incompleta.

Tabella 26. Risultati delle prove al cono calorimetro dei blend a bassa viscosità

Campione	TTI [s]	TTF [s]	pkHRR [kW/m ²]	Time to peak [s]	THR [MJ/m ²]	TSR [m ² /m ²]
HDPE 4261/PAS24 80/20	107 ± 4	253 ± 30	1336 ± 74	193 ± 5	94 ± 1	1495 ± 81
HDPE 4261/PAS24 + C20A	125 ± 2	333 ± 11	899 ± 20	197 ± 1	102 ± 2	2158 ± 59
HDPE 4261/PAS24 + C20A (MBPA)	117 ± 1	340 ± 7	939 ± 19	187 ± 8	100 ± 2	2044 ± 18
HDPE 4261/PAS24 + C20A (MBPE)	130 ± 2	369 ± 10	871 ± 16	196 ± 6	104 ± 3	2219 ± 62

Infine, in *Figura 86* sono stati riportati i residui a fine prova dei materiali testati al cono calorimetro.

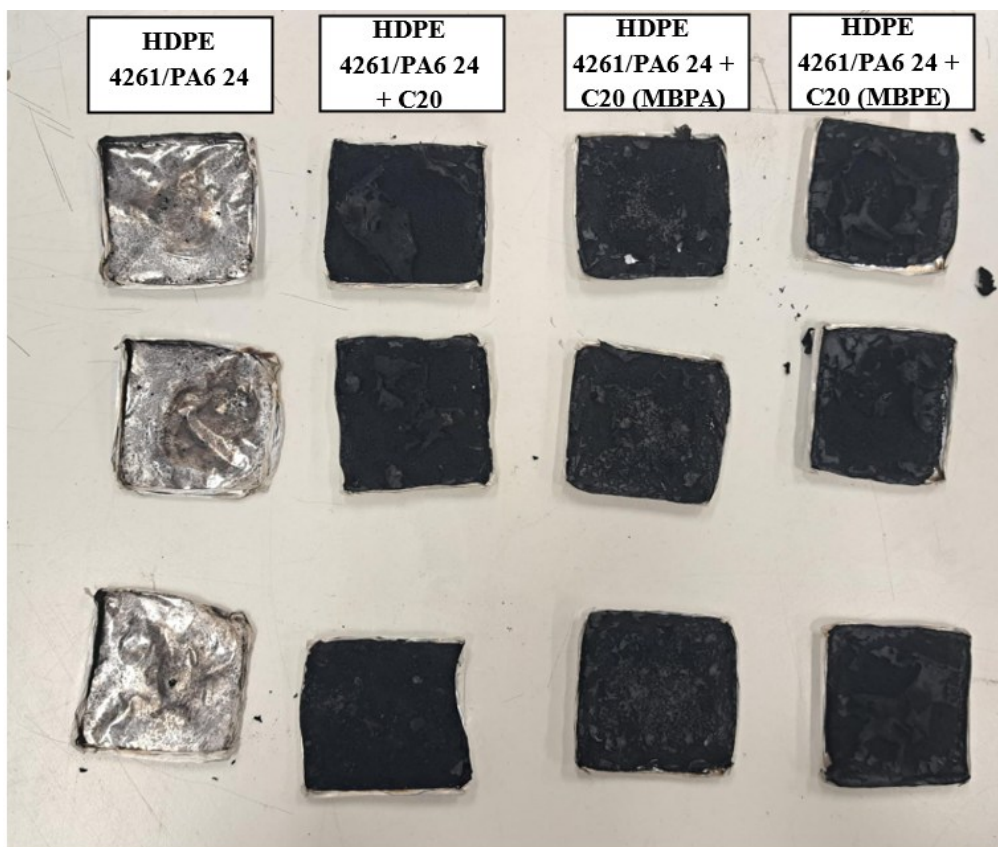


Figura 86. Residui dei blend a bassa viscosità dopo il test al cono calorimetro

2.2.7. Indici di fire safety sui blend a bassa viscosità

A completamento dell'analisi, sono stati considerati anche i parametri FPI, FIGRA e FRI, riportati in *Tabella 27*. Tali parametri consentono di integrare le informazioni fornite dalle curve HRR, permettendo di quantificare rispettivamente la resistenza all'innesco (FPI), la rapidità di crescita dell'incendio (FIGRA) e l'efficacia complessiva del sistema additivato rispetto al blend di riferimento (FRI).

Il blend binario HDPE 4261/PAS24 80/20, presenta un valore di FPI pari a $0.08 \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{kW}$, il più basso tra i materiali analizzati, e un valore di FIGRA pari a $6.9 \text{ kW}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, il più elevato del set. Questa combinazione conferma l'elevata predisposizione del materiale all'innesco e la rapidità con cui il fuoco si sviluppa una volta avviata la combustione, coerentemente con l'elevato pkHRR osservato in precedenza.

L'introduzione della Cloisite 20A determina un miglioramento significativo di entrambi gli indici. Nel sistema ottenuto per miscelazione diretta, il valore di FPI aumenta fino a $0.14 \text{ s} \cdot \text{m}^2/\text{kW}$, mentre il FIGRA si riduce a $4.6 \text{ kW}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, indicando un ritardo nell'innesco e una crescita dell'incendio più controllata rispetto al blend non caricato. Un comportamento analogo si osserva nel sistema MBPE, che mostra il valore di FPI più elevato e il FIGRA più basso, risultando quindi il sistema più performante in termini combinati di ritardo all'innesco e riduzione della velocità di propagazione del fuoco.

Il sistema preparato tramite MBPA presenta valori intermedi, mostrando comunque un miglioramento rispetto al blend binario ma prestazioni inferiori rispetto agli altri due sistemi caricati, suggerendo che la localizzazione della nanocarica nella fase poliammidica non consenta di massimizzare l'effetto barriera nella stessa misura osservata nel caso del MBPE o della miscelazione diretta.

L'analisi del FRI conferma tali evidenze: tutti i sistemi contenenti Cloisite presentano valori superiori a 1 (1.63 per il sistema diretto, 1.46 per MBPA e 1.68 per MBPE), classificabili come indicativi di una "buona" prestazione ritardante di fiamma. Tuttavia, rispetto ai sistemi ad elevata viscosità, nessuna formulazione raggiunge valori prossimi a 2, evidenziando un'efficacia complessivamente inferiore della nanocarica nei sistemi a bassa viscosità. Anche in questo caso, i valori più elevati si osservano per i sistemi ottenuti per miscelazione diretta e tramite MBPE, con quest'ultimo che mostra il comportamento complessivamente più favorevole.

Da un punto di vista applicativo, qualora l'obiettivo sia massimizzare sia il ritardo all'innesco sia il controllo della crescita dell'incendio, la strategia basata su MBPE risulta la soluzione più efficace tra quelle analizzate per la famiglia a bassa viscosità.

Tabella 27. Indici FPI, FIGRA e FRI dei blend a bassa viscosità

Campione	FPI [$s \cdot m^2/kW$]	FIGRA [$kW/s \cdot m^2$]	FRI
HDPE 4261/PAS24 80/20	0.08 ± 0,008	6.9 ± 0.5	-
HDPE 4261/PAS24 80/20 + 5% C20A	0.14 ± 0,003	4.6 ± 0.1	1.63
HDPE 4261/PAS24 80/20 + 5% C20A (MBPA)	0.13 ± 0,004	5.0 ± 0.2	1.46
HDPE 4261/PAS24 80/20 + 5% C20A (MBPE)	0.15 ± 0,005	4.5 ± 0.2	1.68

2.2.8. Confronto tra i blend ad alta e bassa viscosità

Il confronto diretto tra i sistemi contenenti PA6 S40 e PA6 S24 consente di valutare l'influenza della viscosità della fase poliammidica sul comportamento al fuoco dei blend HDPE/PA6.

Analizzando innanzitutto i blend binari non caricati (*Figura 87*), si osserva che il sistema contenente PA6 S24 presenta un tempo di innesco superiore (107 s) rispetto al sistema con PA6 S40 (85 s), indicando una maggiore resistenza iniziale all'accensione. Tuttavia, il picco di rilascio di calore di 1336 kW/m² per PAS24 risulta comparabile con quello di 1322 kW/m² ottenuto nel caso della PAS40, suggerendo che, in assenza di nanocarica, la viscosità della poliammide non influenzi in maniera significativa l'intensità massima della combustione, ma incida principalmente sulla fase di innesco e sulla durata complessiva.

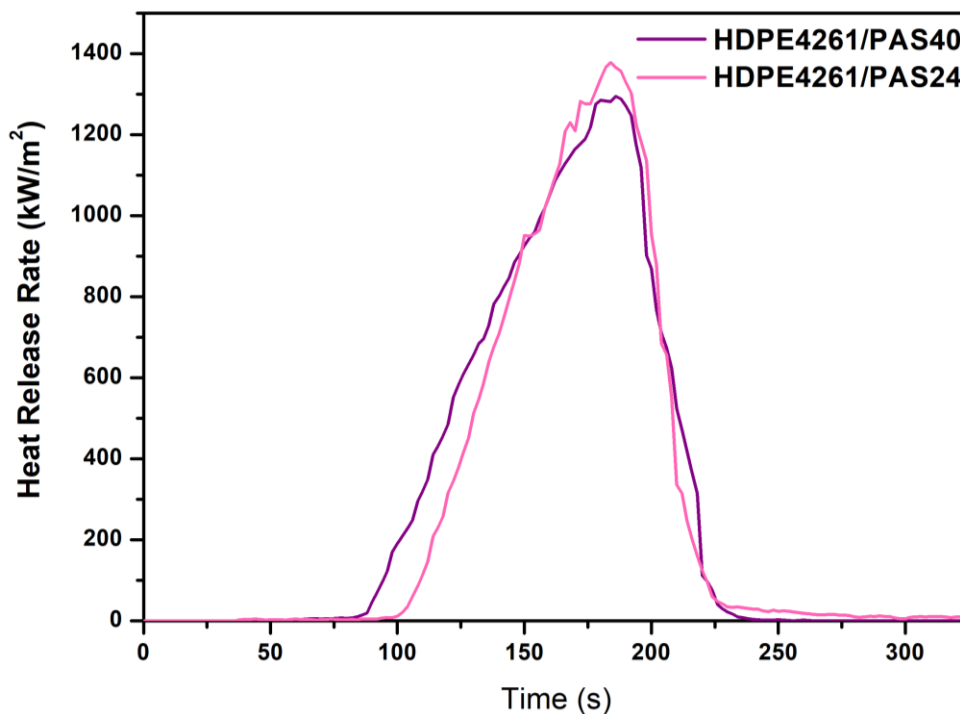


Figura 87. Heat Release Rate dei blend HDPE4261/PA6 ad alta e bassa viscosità a confronto

L'introduzione della Cloisite 20A modifica in modo evidente il comportamento di entrambe le famiglie, ma con alcune differenze legate alla viscosità della fase dispersa.

Nel caso della miscelazione diretta riportata in *Figura 88*, entrambi i sistemi mostrano una riduzione significativa del pkHRR (875 kW/m² per PAS40 e 899 kW/m² per PAS24). Tuttavia, il sistema a bassa viscosità presenta un TTI leggermente superiore, pari a 125 s contro i 119 s trovati nel caso del sistema ad alta viscosità, e un TTF più esteso, suggerendo una combustione più dilazionata nel tempo. I valori di THR risultano simili, mentre il TSR è leggermente più elevato per PAS24 (2158 m²/m² contro 2088 m²/m²), indicando una maggiore produzione di fumo.

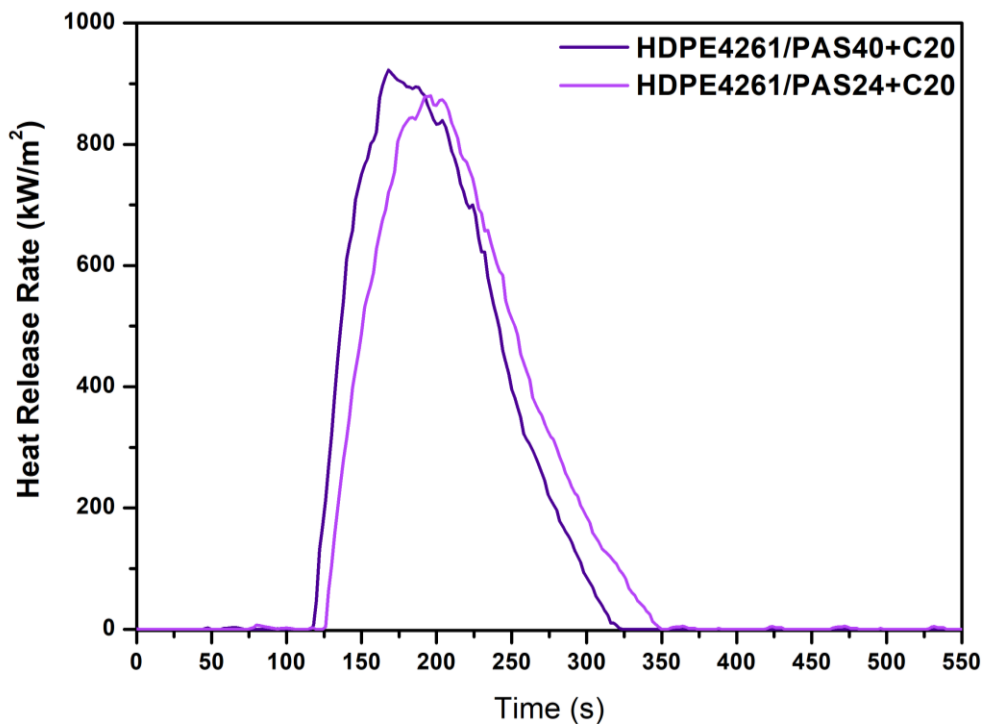


Figura 88. Heat Release Rate dei blend HDPE4261/PA6 + C20 ad alta e bassa viscosità a confronto

Nel sistema realizzato tramite MBPA emergono differenze più marcate, come visibile in *Figura 89*. Per la famiglia ad alta viscosità, il TTI si attesta a 94 s, evidenziando un miglioramento limitato rispetto al blend non caricato, mentre per PA6 S24 il valore aumenta a 117 s. Anche il pkHRR risulta leggermente più elevato nel sistema S40 (1042 kW/m²) rispetto all' S24 (939 kW/m²). Complessivamente, il sistema MBPA si conferma il meno performante in entrambe le famiglie.

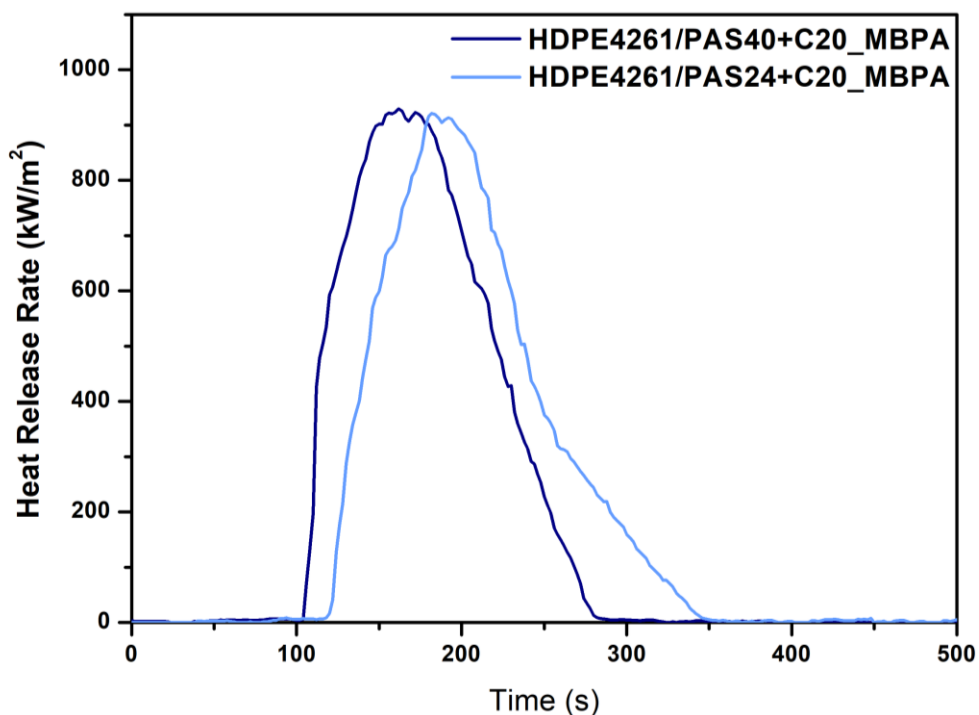


Figura 89. Heat Release Rate dei blend HDPE4261/PA6 + C20 (MBPA) ad alta e bassa viscosità a confronto

Il confronto tra i sistemi MBPE in *Figura 90* evidenzia invece un comportamento più simile. Nella famiglia ad alta viscosità si osserva il valore di TTI più elevato in assoluto (134 s), mentre per PA6 S24 il TTI si attesta a 130 s, risultando comunque superiore rispetto agli altri sistemi caricati della stessa famiglia. Il pkHRR è pari a 947 kW/m² per S40 e 871 kW/m² per S24, suggerendo una maggiore efficacia nella riduzione dell'intensità massima di combustione nel sistema a bassa viscosità. Tuttavia, i valori di TSR risultano più elevati per PAS24 (2219 m²/m² contro 2019 m²/m²), evidenziando ancora una volta una maggiore produzione di fumi nei sistemi a minore viscosità.

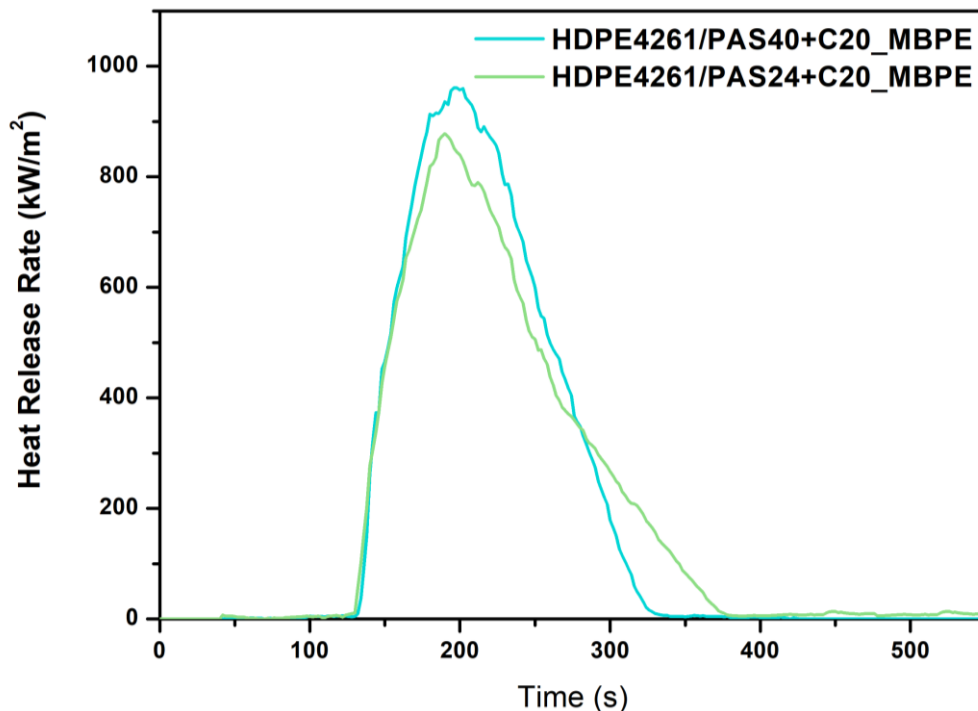


Figura 90. Heat Release Rate dei blend HDPE4261/PA6 + C20 (MBPE) ad alta e bassa viscosità a confronto

Dall'analisi complessiva dei risultati emerge che il sistema realizzato mediante MBPA non risulta particolarmente vantaggioso dal punto di vista della risposta al fuoco, in nessuno dei due casi analizzati, non mostrando un miglioramento significativo dei parametri.

Per quanto riguarda le formulazioni ad alta viscosità, la scelta del sistema più idoneo dipende dal parametro considerato prioritario. Se l'obiettivo è massimizzare il tempo di innesco, il sistema HDPE4261/PA6 S40 + C20 MBPE risulta il più performante, mostrando un ritardo più marcato nell'accensione e quindi una maggiore resistenza iniziale all'innesco della combustione. Tuttavia, qualora l'attenzione sia rivolta principalmente alla riduzione del picco di rilascio di calore, il sistema preparato per miscelazione diretta in linea può risultare più vantaggioso, in quanto presenta un picco inferiore rispetto agli altri sistemi caricati.

Per quanto riguarda invece le formulazioni a bassa viscosità, la più performante sia in termini di TTI che di pkHRR è sicuramente la formulazione HDPE4261/PA6 S24 + C20 MBPE, che risulta avere un TTI leggermente inferiore rispetto al suo corrispettivo realizzato con PA6 S40, ma un pkHRR inferiore, che raggiunge valori pari a 871 kW/m², rispetto ai 947 kW/m² raggiunti dal MBPE ad alta viscosità.

È però necessario considerare anche il parametro relativo alla produzione di fumi (TSR). I compositi a bassa viscosità tendono a presentare i valori maggiori di TSR, rendendoli meno indicati in applicazioni in cui la presenza di persone e la sicurezza in termini di visibilità e tossicità dei fumi rappresentano un aspetto critico.

Nel complesso, la valutazione della formulazione più idonea deve quindi essere condotta considerando in modo integrato i diversi parametri di comportamento al fuoco, in funzione dello scenario applicativo di riferimento.

3. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo lo studio dell'influenza della viscosità della fase poliammidica e della modalità di dispersione della nanocarica sulle proprietà reologiche, termiche, morfologiche e di comportamento al fuoco di blend HDPE/PA6 80/20 contenenti il 5 wt% di Cloisite 20A.

Sono state realizzate due distinte famiglie di materiali, differenziate per il grado di viscosità della poliammide (PA6 S40 ad alta viscosità e PA6 S24 a bassa viscosità), e per ciascuna famiglia sono state adottate tre strategie di introduzione della nanocarica: miscelazione diretta in estrusione, masterbatch in poliammide (MBPA) e masterbatch in polietilene (MBPE).

L'analisi reologica ha evidenziato come la presenza della Cloisite 20A induca un incremento significativo della viscosità complessa e del modulo elastico, in particolare nel regime delle basse frequenze, suggerendo la formazione di una microstruttura interna associabile a un comportamento di "yield stress apparente". Tale effetto risulta più marcato nei sistemi in cui la nanocarica è dispersa nel polietilene, indicando una maggiore capacità strutturante della carica quando localizzata nella fase continua. La viscosità della poliammide influenza la risposta viscoelastica complessiva: nei sistemi ad alta viscosità si osserva una maggiore tendenza alla strutturazione rispetto ai sistemi a bassa viscosità.

Le analisi DSC hanno mostrato che la cristallinità della fase polietilenica e della fase poliammidica rimangono sostanzialmente stabili nelle diverse formulazioni a bassa viscosità, senza variazioni marcate legate alla modalità di dispersione. Al contrario invece, nel caso della famiglia ad alta viscosità la modalità di dispersione della nanocarica ha influenzato leggermente la variazione della cristallinità: nei sistemi in cui la nanocarica era dispersa nel polietilene si osservava una cristallinità della fase polietilenica superiore rispetto a quella osservata per il solo polietilene e nel sistema in cui la nanocarica era dispersa all'interno della poliammide si è osservato un incremento della cristallinità della poliammide. Tutto ciò può essere riconducibile ad un effetto nucleante della nanocarica nei sistemi con simile viscosità.

L'analisi termogravimetrica ha evidenziato un comportamento non puramente additivo nei blend rispetto alle curve teoriche calcolate, suggerendo interazioni tra le fasi durante la degradazione, in particolare in atmosfera ossidante. Nei sistemi contenenti Cloisite si osserva un ritardo della degradazione rispetto al comportamento teorico, attribuibile a un effetto barriera della nanocarica, mentre la modalità di dispersione influisce principalmente sulla cinetica del processo piuttosto che sulla quantità di residuo finale.

Le prove al cono calorimetro hanno confermato l'efficacia della Cloisite 20A nel ridurre il picco di rilascio di calore (pkHRR) e nel modificare il comportamento alla combustione dei materiali. In entrambe le famiglie, l'introduzione della nanocarica comporta una riduzione significativa del pkHRR e un incremento del tempo di innesco (TTI), con differenze legate alla strategia di dispersione. Il sistema MBPE risulta generalmente associato ai valori più elevati di TTI e ai più bassi valori di FIGRA, indicando una crescita dell'incendio più controllata. Tuttavia, l'aumento del Total Smoke Release (TSR) nei sistemi nanocaricati evidenzia come il miglioramento del comportamento al fuoco in termini di rilascio di calore sia accompagnato da una maggiore

produzione di fumi, aspetto rilevante in termini di sicurezza. Nel complesso, i risultati evidenziano che la strategia di dispersione della nanocarica e il rapporto di viscosità tra le fasi rappresentano parametri chiave nella progettazione di blend polimerici multifase con migliorato comportamento al fuoco. In particolare, la localizzazione della nanocarica nella fase continua (MBPE) risulta associata alle prestazioni più equilibrate in termini di ritardo all'innesco e controllo della crescita dell'incendio.

Bibliografia

- [1] Salzano de Luna M., Filippone G., 2016, Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends , *European Polymer Journal: Challenges and Opportunities*, 198-218.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.02.023>
- [2] Flippone G., Dintcheva N.Tz., La Mantia F.P., Acierno D., 2010, Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends – Effect of filler content and polymer matrix composition, *Polymer*, 3956-3965.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.044>
- [3] Filippone G., Dintcheva N.Tz, Acierno D., La Mantia F.P, 2008, The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly(amide) 6 blends, *Polymer*, Volume 49, Issue 5, 1312-1322.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.045>.
- [4] Sito web LyondellBasell:
https://plastore.it/cgi2018/file818/717_pe%20hd%20lupolen%204261ag.pdf, *Febbraio 2026*.
- [5] Sito web Versalis (Eni):
https://plastore.it/cgi2018/file818/6143_pe%20hd%20eraclene%20mp90u.pdf, *Febbraio 2026*.
- [6] Sito web RadiciGroup: <https://www.radicigroup.com/it/prodotti/chemicals/poliammide-6-poliammide-66-radipol/radipol-1313>, *Febbraio 2026*.
- [7] Sito web RadiciGroup: <https://www.radicigroup.com/it/prodotti/chemicals/poliammide-6-poliammide-66-radipol/radipol-1316>, *Febbraio 2026*.
- [8] Sito Byk: <https://www.byk.com/en/products/additive-guide/cloisite-20-a>, *Febbraio 2026*.
- [9] Blaine R.L., Polymer Heats of Fusion, *Thermal Applications Note*, *Febbraio 2026*.
- [10] Sito web Efectis: https://efectis.com/app/uploads/2017/08/Leaflet_ConeCalori.pdf, *Marzo 2026*
- [11] Tewarson A., 1994, Flammability parameters of materials - ignition, combustion, and fire propagation, *Journal of Fire Sciences*, Volume 12, Issue 4, 329-356.
<https://doi.org/10.1177/073490419401200401>.
- [12] Hakkarainen T., 2001, Rate of Heat Release and Ignitability Indices in Predicting SBI Test Results, *Journal of Fire Science*, Volume 19, Issue 4, 284-305.
<https://doi.org/10.1106/WHG1-3GY5-4D4R-2C4X>.
- [13] Vahabi H., Kandola B. K., Saeb M. R., 2019, Flame Retardancy Index for Thermoplastic Composites, *Polymers*, 11, 407.
<https://doi.org/10.3390/polym11030407>

- [14] Cravero F, Arrigo R, Frache A., 2025, Processing/microstructure relationships in melt compounded polyamide 6 with different molecular weights: Effect of screw speed and viscosity ratio, *Polymer Engineering & Science*, Volume 65, Issue 5, 2525-2538. <https://doi.org/10.1002/pen.27165>.
- [15] Huitric J., Ville J., Médéric P., Moan M., Aubry T., Rheological, morphological and structural properties of PE/PA/nanoclay ternary blends: Effect of clay weight fraction. *Journal of Rheology*. Volume 53, Issue 5, 1101–1119. <https://doi.org/10.1122/1.3153551>.
- [16] Sahoo R., Mohanty S., Nayak S., 2015, Effect of nanoclay on the nucleation, crystallization and melting behaviour of polypropylene: A study on non-isothermal crystallization kinetics, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Volume 29, Issue 11. <https://doi.org/10.1177/0892705715569825>
- [17] Filippone G., Dintcheva N.Tz., Acierno D., La Mantia F.P., 2008, The role of organoclay in promoting co-continuous morphology in high-density poly(ethylene)/poly(amide) 6 blends, *Polymer*, Volume 49, Issue 5, 1312-1322. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.045>.
- [18] Wu S., 1987, *Polymer Engineering & Science*, Volume 27, Issue 5, 335-343. <https://doi.org/10.1002/pen.760270506>
- [19] Frache A., Camino G., 2012, *Degradazione stabilizzazione e ritardo alla fiamma di polimeri*. Edizioni nuova cultura, Roma. (Libro)
- [20] Teles F., Martins G., Antunes F., 2022, Fire retardancy in nanocomposites by using nanomaterial additives, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 163. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105466>.
- [21] Qin H, Zhang S., Zhao C., Hu G., Yang M., 2005, Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene, *Polymer*, Volume 46, Issue 19, 8386-8395. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.019>