

# Politecnico di Torino

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Effetto del flusso elongazionale su morfologia e proprietà di nanocompositi contenenti idrotalciti

Relatori

Prof.ssa Arrigo Rossella Prof. Frache Alberto Candidato

**Gnoffo Chiara** 

Sessione di Laurea Marzo 2022

## Sommario

1. Introduzione	4
2. Stato dell'arte	6
2.1 Idrotalciti	6
2.2 Nanocompositi a matrice polimerica contenenti idrotalciti	8
2.2.1 Nanocompositi a matrice PP	8
2.2.2 Nanocompositi a matrice LLDPE	14
2.2.3 Nanocompositi a matrice LDPE	16
2.3 Effetto del flusso elongazionale sull'orientazione delle cariche	21
3. Parte sperimentale	31
3.1 Materiali	31
3.1.1 Polipropilene	31
3.1.2 Idrotalciti di alluminio e magnesio modificate con stearato	32
3.1.3 Idrotalciti di alluminio e magnesio modificate con oleato	33
3.2 Preparazione	35
3.2.1 Estrusore bivite Thermo Fisher	35
3.2.2 RheoSpin	36
3.2.3 Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione Collin P200T	37
3.3 Metodi	38
3.3.1 Caratterizzazione reologica: reometro ARES TA Instruments	38
3.3.2 Caratterizzazione termica: DSC e TGA	39
3.3.3 Caratterizzazione morfologica: SEM	41
3.3.4 Diffrattometria a raggi X	42
3.3.5 Caratterizzazione meccanica: dinamometro Instron 5966	42
4. Risultati e discussione	44
4.1 Risultati XRD	44
4.2 Risultati TGA	47
4.3 Risultati DSC	49
4.4 Risultati Rheospin	51
4.5 Risultati SEM compositi ottenuti per melt-compounding	52
4.6 Risultati reologici	56
17 Risultati proprietà meccaniche	71

	4.8 Risultati SEM fibre	76
5.	Conclusioni	80
6.	Bibliografia e sitografia	82

### 1. Introduzione

Negli ultimi anni la diffusione dei compositi è cresciuta notevolmente grazie alle loro ottime proprietà e caratteristiche. L'Unione Internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC) definisce un composito come "un materiale multicomponente che comprende domini di diverse fasi (non gassose) tra le quale almeno una è una fase continua". Questi tipi di materiali risultano infatti peculiari: l'introduzione di una carica all'interno di una matrice comporta l'ottenimento di un materiale nuovo in termini di caratteristiche, che dipendono dalle proprietà dei costituenti iniziali. In letteratura sono stati studiati e caratterizzati sistemi a matrice ceramica, metallica e polimerica per valutarne i miglioramenti: in particolare, gli studi riguardanti i compositi a matrice polimerica analizzano le caratteristiche conferite da silicati con strutture a layer, fibre e nanotubi di carbonio [1]. Questi sistemi sono caratterizzati da leggerezza, basso costo, buona resistenza chimica e termica e facilità di lavorazione, peculiarità della matrice, mentre l'introduzione di una seconda fase consente di migliorarne le proprietà meccaniche quali modulo elastico, sforzo e deformazione a rottura. Infatti, l'introduzione di filler, in particolare di dimensioni nanometriche, all'interno di una matrice polimerica comporta interazione all'interfaccia e conseguente miglioramento delle proprietà. Il rapporto area superficiale/volume delle cariche, detto anche aspect ratio AR, risulta elevato ed influisce notevolmente sulla relazione tra struttura e proprietà [2].

In caso di nanocompositi contenenti strutture a layer, come nel caso di idrotalciti e argille, si possono ottenere strutture a fasi separate, intercalate o esfoliate sulla base delle interazioni interfacciali prevalenti (Fig. 1.1): il polimero può non essere in grado di intercalarsi tra i platelets e si ottiene così un composito a fasi separate con proprietà simili a quelle dei microcompositi tradizionali. Nanocompositi intercalati, invece, prevedono l'introduzione delle catene della matrice polimerica tra gli strati delle cariche e conseguente miglioramento delle caratteristiche. Quando le macromolecole della matrice riescono ad allontanare gli strati di cui è costituita la carica ad una distanza tale da annullare le interazioni elettrostatiche esistenti fra gli strati stessi, questi ultimi si disperdono uniformemente nella matrice, comportando la formazione di una struttura esfoliata [1].

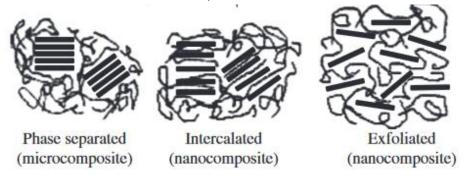


Figura 1.1: Microcompositi e nanocompositi [1]

Questi miglioramenti sono legati alle interazioni carica-matrice e ai quanto effetti dovuti alle nanostrutture disperse, chiamati anche "nano effetti" con cambiamenti locali della matrice dovuti all'elevato aspect ratio delle cariche e alle ridotte distanze tra esse. È noto come la velocità di cristallizzazione e il grado di cristallinità possano essere influenzati dalla cristallizzazione in spazi confinati. In questi casi le dimensioni disponibili per la crescita delle sferuliti sono limitate e ciò

comporta assenza di nuclei primari e quindi cristallizzazione omogenea. Incorporare nanoparticelle in una matrice polimerica è simile alla cristallizzazione in nanopori, con effetto di nucleazione: le nanoparticelle sopperiscono all'assenza di nuclei primari agendo da centri di nucleazione e comportando formazione di sferuliti [2].

Nel presente lavoro, si sono ottenuti nanocompositi a base polipropilene contenenti idrotalciti organo-modificate caratterizzate dall'avere una delle tre dimensioni compresa nel range nanometrico. Nei seguenti capitoli si descriverà il lavoro di tesi che è stato condotto presso i laboratori di Alessandria del Politecnico di Torino. L'obiettivo risulta essere l'ottenimento di nanocompositi a matrice polipropilene contenti idrotalciti magnesio e alluminio organo-modificate con stearato e oleato tramite estrusione e successivo stiro non isotermo. Si valuta l'effetto del flusso elongazionale, in particolare su proprietà meccaniche e reologiche. Inoltre, tramite analisi morfologiche e termiche, si studia l'eventuale dispersione e orientazione delle cariche all'interno della matrice e l'influenza sulle proprietà dei sistemi.

### 2. Stato dell'arte

#### 2.1 Idrotalciti

Le idrotalciti a doppio strato (o layered double hydroxides, LDHs) appartengono al gruppo degli idrossidi a doppio layer e la loro struttura è descritta dalla formula  $[M_n^{2+}M_m^{3+}(OH)_{2(n+m)}]_m^+[A_x^{-1}]_{m/x}^*$ , in cui  $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  sono i cationi metallici bivalenti e trivalenti e  $A_x$  è un anione. La struttura si basa sulla rotazione dei layer ottaedrici caricati positivamente, ovvero  $M^{2+}$  e  $M^{3+}(OH)_6$ , analogamente alla brucite  $Mg(OH)_2$ , e degli interlayer caricati negativamente, caratterizzati da anioni e molecole di acqua (Fig. 2.1).

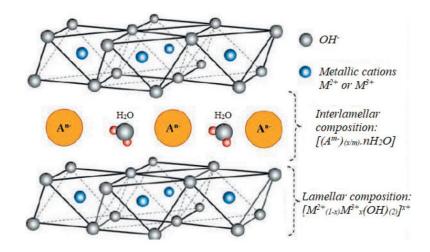


Figura 2.1: Struttura generale delle idrotalciti [3]

Il tipo di cationi metallici che possono essere incorporati dipende dalla dimensione, che deve essere simile a quella di Mg<sup>2+</sup> per i cationi bivalenti e di Al<sup>3+</sup> per i trivalenti. La struttura della brucite è caratterizzata da ossidrili ottaedrici condivisi ai bordi con cationi Mg<sup>2+</sup> in vacanze ottaedriche (Fig. 2.2). Inoltre, sono presenti anioni interlayer in interazione con il layer principale tramite legami deboli e le molecole d'acqua intercalate favoriscono la formazione di legami idrogeno tra i layer simil-brucite e gli anioni. In questo caso, i cationi nel layer principale sono Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> in rapporto molare 3:1, con anioni di carbonio interlayer. La formula che descrive questa struttura risulta essere Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>OH<sub>16</sub>\*4(H<sub>2</sub>O), che può essere riscritta come (Mg<sub>0.75</sub>Al<sub>0.25</sub>OH<sub>2</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>0.13</sub>\*0.5(H<sub>2</sub>O) per sottolineare la sua relazione con la struttura della brucite. I deboli legami chimici tra la struttura a strati e gli anioni interlayer permettono lo scambio ionico [3].

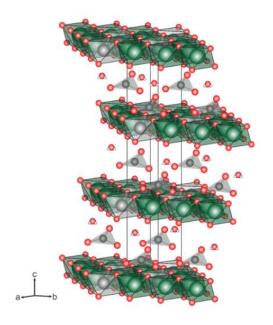


Figura 2.2: Struttura dell'idrotalcite con magnesio in verde, alluminio in grigio, carbone in nero e ossigeno in rosso [4]

Per sintetizzare le idrotalciti sulla base delle caratteristiche e proprietà desiderate si possono usare diversi metodi, tra cui la co-precipitazione, idrolisi e la radiazione a microonde idrotermica. La co-precipitazione è il sistema più diffuso: si ha precipitazione dei componenti in soluzione e formazione di cristalli. Si può avere precipitazione a pH variabile, dove la soluzione contenente i diversi cationi è aggiunta alla soluzione alcalina contenente gli anioni, o a pH costante, quando le soluzioni contenenti i cationi sono miscelate insieme agli anioni interlayer e alla soluzione alcalina. A pH crescente Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> reagiscono con gli anioni OH<sup>-</sup> e (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>. Si ha forte mescolamento, che richiede ulteriore purificazione per eliminare gli ioni rimasti in soluzione. I parametri che devono essere controllati sono pH, grado di agitazione e temperatura, solitamente non oltre 35°C per evitare la formazione di idrossidi [4].

Una delle principali proprietà delle LDHs è l'effetto memoria che si nota nella calcinazione di idrotalciti durante l'eliminazione di anioni interlayer e di gruppi ossidrilici. Le idrotalciti calcinate infatti sono in grado di recuperare la struttura originaria quando esposte ad anioni in soluzione acquosa, fenomeno che dipende dalla scelta del materiale di riferimento, caratterizzato da anioni labili e dalla temperatura di calcinazione, che deve essere controllata per evitare il surriscaldamento, fenomeno che comporta formazione di struttura a spinello resistente alla reidratazione. Queste argille sono l'opposto dei silicati: gli strati caricati positivamente sono impilati uno sopra l'altro e si hanno anioni scambiabili e molecole di acqua intercalati. La carica positiva deriva dalla sostituzione isomorfa di cationi bivalenti con trivalenti: gli anioni bilanciano la carica residua. La capacità di scambio anionico è elevata e deriva dalla struttura lamellare che permette lo scambio degli anioni originali con quelli presenti in soluzione acquosa. Solitamente la capacità di scambio anionico varia in un range da 200-470 mequiv/100 g [5].

### 2.2 Nanocompositi a matrice polimerica contenenti idrotalciti

I nanocompositi contenenti strutture a strati presentano solitamente proprietà migliori rispetto al polimero di partenza, grazie alla distribuzione ottimale delle strutture nella matrice polimerica. Questi materiali possono essere preparati tramite polimerizzazione in situ, intercalazione in soluzione o dispersione tramite melt-processing. Tra i nanocompositi le strutture esfoliate solitamente presentano dispersione molecolare di layer inorganici ad alto AR. I silicati come la montmorillonite, ettorite e magadiite sono i filler comunemente più utilizzati, con strutture caratterizzate da spessore pari a 1 nm ed elevatissimi AR; le LDHs sono sempre più utilizzate grazie ai vantaggi che comportano rispetto alla montmorillonite dovute alla versatilità di composizione chimica, all'elevata densità di carica e alle maggiori interazioni con la matrice.

L'introduzione di questi filler è stata ampiamente studiata per ottenere materiali con migliori proprietà meccaniche, termiche e di resistenza alla fiamma. Diversi studi riportano come scelta della matrice una poliolefina, caratterizzata da bassa polarità e che comporta difficoltà nell'intercalazione e dispersione omogenea delle idrotalciti. Questa problematica può essere risolta sfruttando l'effetto memoria delle idrotalciti, dopo aver modificato la loro superficie per renderla idrofoba come quella polimerica: la capacità di recuperare la struttura lamellare originaria dopo calcinazione comporta completa perdita dell'organizzazione iniziale e ciò permette di incorporare diverse specie anioniche tra le lamelle. Ciò comporta migliore distribuzione, dispersione ed esfoliazione, ma rimangono comunque delle problematiche. Una buona dispersione si ottiene solo quando la matrice risulta essere polimetilmetacrilato (PMMA) e quando si introduce una percentuale della poliolefina di interesse graffata con anidride maleica [2]. Si riportano diversi studi condotti su nanocompositi a matrice polimerica caricati con idrotalciti.

#### 2.2.1 Nanocompositi a matrice PP

Diversi studi sono stati condotti su nanocompositi a matrice polipropilene PP contenenti idrotalciti, oggetto anche di questa tesi.

Ardanuy e al. [6] hanno riportato le proprietà di nanocompositi contenenti due tipi di idrotalciti, in un caso [Mg<sub>0.7</sub>Al<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0.15</sub>\*nH<sub>2</sub>O (LDH<sub>1</sub>) caratterizzate da una modifica superficiale che comporta aumento di disperdibilità nella matrice poco polare, e in un secondo caso [Mg<sub>0.67</sub>Al<sub>0.33</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0.165</sub>\*nH<sub>2</sub>O (LDH<sub>2</sub>) a minor rapporto molare Mg/Al e maggiore densità di carica. È stato utilizzato un polipropilene funzionalizzato con anidride maleica PP-g-MA, contenente il 2%wt di MA. I sistemi sono preparati tramite estrusione bivite co-rotante con concentrazione della carica pari al 10%wt, profilo di temperatura dell'estrusore da 150°C fino a 190°C e velocità delle viti pari a 60 rpm. Tramite stampaggio a compressione a 160°C per 3 minuti a 95 bar e dopo raffreddamento per 10 minuti a 50 bar si ottengono provini per le successive prove termiche e reologiche.

L'analisi termogravimetrica TGA è riportata in Fig. 2.3: si osserva degradazione termica dei due tipi di idrotalciti in momenti diversi. Tra 150 e 253°C si ha perdita di acqua per LDH<sub>1</sub> e tra 60 e 220°C per LDH<sub>2</sub>, con una perdita di peso pari rispettivamente a 12.5% e 15.2%, minore nel caso di LDH<sub>1</sub> per la modifica superficiale idrofoba. Il secondo step inizia a 253°C e 220°C per LDH<sub>1</sub> e

LDH<sub>2</sub> fino a 500°C, causando perdita del 29.3% e 26.7% del peso iniziale: l'analisi termica differenziale DTA mostra come in realtà questo step sia legato alla sovrapposizione di due segnali caratterizzati da massimi a 320°C e 420°C per LDH<sub>1</sub> e 320°C e 380°C per LDH<sub>2</sub>, dovuti alla rimozione rispettivamente degli ossidrili dai layer e degli anioni carbonati. Le differenze rilevate tra i due tipi di LDHs potrebbero essere legate alle differenze del rapporto molare Mg/Al e si può concludere che LDH<sub>1</sub> sia più stabile di LDH<sub>2</sub>.

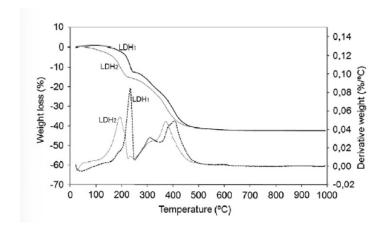


Figura 2.3: Analisi TGA e DTA [6]

Si riportano le TGA del PP puro e del PP caricato in Fig. 2.4: la degradazione della matrice pura avviene a 370°C, mentre la  $T_{10\%}$  di inizio degradazione risulta più alta rispetto a quella dei nanocompositi; viceversa,  $T_{50\%}$  cresce in presenza di LDHs: la struttura a layer delle idrotalciti ostacola la diffusione dell'ossigeno e la degradazione endotermica dei layer di idrossido di metallo comporta raffreddamento e influenza la combustione delle specie organiche.

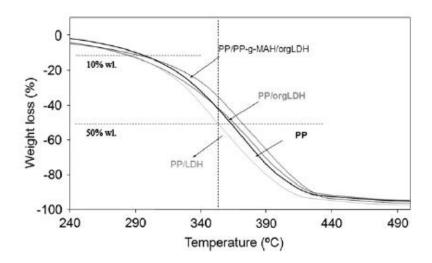


Figura 2.4: TGA PP puro e PP/LDH [6]

Si possono eseguire inoltre studi sulla cinetica di cristallizzazione, necessari per ottimizzare le condizioni di processo e per stabilire correlazioni tra struttura e proprietà. Lonkar et al. [7] hanno valutato la cristallizzazione isoterma e il comportamento a fusione di nanocompositi a matrice PP contenenti l'19wt, il 39wt e il 59wt di LDHs, preparati tramite melt mixing in un estrusore

bivite co-rotante. Si analizza inizialmente la struttura a strati e la dispersione della carica nella matrice tramite diffrattometria a raggi X WAXD, che prevede l'utilizzo di una radiazione Cu Kα ad un anodo rotatore che opera a 40 kV e ad una corrente di 100 mA, con velocità di scanning pari a 2°/min con un intervallo di 0.02°. Si riportano i grafici in Fig. 2.5: la scomparsa dei picchi della matrice rivela un alto grado di esfoliazione o presenza di un piccolo volume di diffrazione quando il caricamento con filler è basso. Il picco cristallino in posizione basale, tipico delle LDHs, scompare nel caso di nanocompositi, mentre il picco a ordini più elevati risulta spostato verso angoli minori e diventa più ampio all'aumentare del caricamento. Si può concludere che la struttura sia intercalata ed esfoliata, con i layer delle LDHs completamente o parzialmente separati.

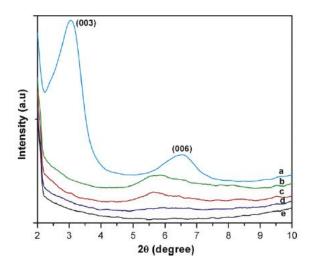


Figura 2.5: Diffrattometria a raggi X di (a) LDH, (b) PP+5%wt LDH, (c) PP+3%wt LDH, (d) PP+1%wt LDH, (e) PP [7]

La valutazione della cinetica di cristallizzazione isoterma è invece condotta tramite calorimetria differenziale a scansione DSC su campioni di spessore circa pari a 200  $\mu$ m ottenuti in seguito a stampaggio a compressione. Si procede con un riscaldamento fino a 200°C ad una velocità pari a 10°C/min in azoto, mantenimento della temperatura per 5 minuti così da eliminare nuclei residui e raffreddamento alla temperatura di cristallizzazione isoterma  $T_C$  fino a cristallizzazione completa. Si ha poi un secondo riscaldamento fino a 200°C ad una velocità pari a 10°C/min per valutare la fusione dei campioni. Nel caso di nanocompositi, il sovraraffreddamento, ovvero la differenza tra la temperatura di fusione e quella di cristallizzazione, diminuisce, come mostrato in Fig. 2.6a) e b), mentre il picco esotermo risulta più ampio: la velocità di cristallizzazione risulta quindi inversamente proporzionale a  $T_C$  e le LDHs agiscono da agenti di nucleazione durante la cristallizzazione isoterma del PP, comportando shift del picco verso temperature più alte.

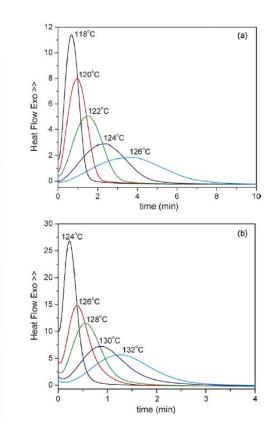


Figura 2.6: a) Isoterme di cristallizzazione per PP puro, b) per PP/LDH [7]

La cristallizzazione non isoterma è studiata anche da Lonkar e al. [8], a partire dagli studi di Xu e al. che hanno analizzato la cinetica di cristallizzazione non isoterma dei nanocompositi PP/montmorillonite e hanno rilevato come la carica acceleri il processo e comporti crescita tridimensionale con nucleazione eterogenea. Maiti e al. hanno rilevato come i platelets fungano da agenti di nucleazione e comportino diminuzione della taglia delle sferuliti di PP. Per ottenere nanocompositi PP/LDH, Lonkar e al. hanno utilizzato PP graffato con anidride maleica PP-g-MA come compatibilizzante in proporzione in peso pari a 95:5 rispetto alla carica, con i gruppi di anidride maleica che reagiscono con i gruppi anionici interlayer delle idrotalciti. I nanocompositi contengono l'1%wt, 3%wt e 5%wt di LDHs e sono stati preparati tramite estrusore bivite corotante.

Si studia poi la cinetica di cristallizzazione non isoterma tramite velocità di crescita sferulitica e barriera di energia per la cristallizzazione non isoterma con prove DSC su campioni di spessore pari a 200 µm ottenuti tramite stampaggio a compressione. Si inizia con un riscaldamento a 200°C a velocità pari a 10°C/min in azoto per 5 minuti così da rimuovere eventuali nuclei residui prima del raffreddamento a velocità compresa tra 2.5 e 20°C/min. Dalle curve si ricavano la temperatura di inizio cristallizzazione  $T_0$ , quella di massimo picco esotermo  $T_P$  e quella di fine cristallizzazione. Si calcola inoltre la percentuale di cristallinità del PP puro e dei nanocompositi tramite la formula  $X_C = \frac{\Delta H_C}{\Delta H_C^0} * 100$ , con  $\Delta H_C$  entalpia di cristallizzazione, calcolata dall'entalpia di cristallizzazione normalizzata rispetto al contenuto di PP e  $\Delta H_C^0$  entalpia di cristallizzazione del PP cristallino puro. Le Fig. 2.7a) e b) mostrano come la temperatura del picco di cristallizzazione per i nanocompositi sia più alta rispetto a quella del PP puro e aumenti quando

la velocità di raffreddamento aumenta, insieme all'attivazione dei nuclei: più il raffreddamento è veloce, minore sarà il range di temperatura in cui si realizza la cristallizzazione. Inoltre, la temperatura di picco aumenta quando cresce il contenuto di LDHs e ciò dipende dalla nucleazione eterogenea delle particelle di idrotalciti su porzioni di macromolecole di PP che possono legarsi facilmente alla superficie del filler e portare a cristallizzazione del PP a temperature più alte (Fig. 2.8).

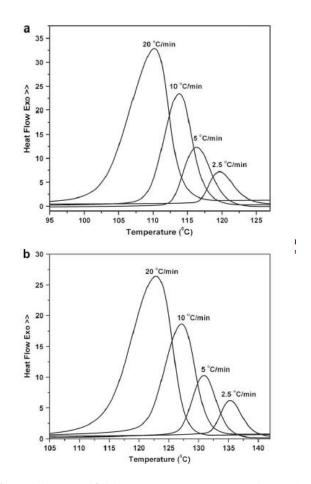


Figura 2.7: a) DSC del PP puro, b) del nanocomposito contenente il 5%wt di LDH  $^{[8]}$ 

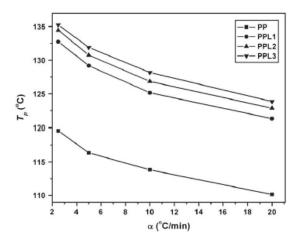


Figura 2.8: Temperatura del picco di cristallizzazione in funzione della velocità di raffreddamento [8]

Per analizzare in maniera approfondita la cristallizzazione non isoterma si studiano le isoterme di cristallizzazione in funzione della temperatura, con il flusso termico d $H_C/dT$  ricavato per ogni velocità di raffreddamento. Il grado relativo di cristallinità  $X_T$  si calcola tramite  $X_T = \frac{\int_T^T o \left(\frac{dH_C}{dT}\right) dT}{\int_T^{T_0} o \left(\frac{dH_C}{dT}\right) dT}$ , dove  $T_0$  è la temperatura di inizio cristallizzazione e  $T_\infty$  quella di fine. Le curve in Fig. 2.9a) e b) mostrano una forma sigmoidale e ciò deriva dall'effetto ritardato della velocità di raffreddamento sulla cristallizzazione. Inoltre, la temperatura può essere legata alla velocità di cristallizzazione tramite  $t = \frac{(T_0 - T_P)}{\alpha}$ , dove  $T_0$  è la temperatura al tempo di cristallizzazione t=0,  $T_P$  al tempo t e  $\alpha$  velocità di raffreddamento: quando la velocità di cristallizzazione aumenta, il tempo richiesto per completare la cristallizzazione diminuisce.

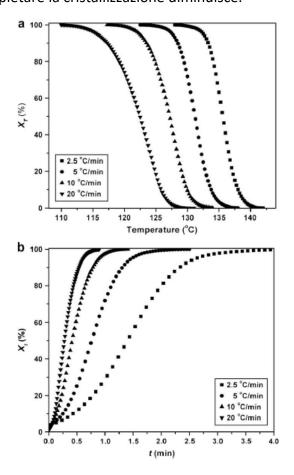


Figura 2.9: a) Grado di cristallinità relativo in funzione della temperatura, b) del tempo di cristallizzazione [8]

Infine, si può definire  $t_{1/2}$  come il periodo dopo il quale si è raggiunta la metà della cristallizzazione. Questo parametro diminuisce quando la velocità di raffreddamento diminuisce e risulta minore nel caso di nanocompositi, e ancora di più quando il contenuto di LDHs aumenta (Tab. 2.1): i platelets, infatti, fungono da agenti di nucleazione eterogenea per facilitare il processo di cristallizzazione.

Sample	α (°C/min)	$T_p$ (°C)	t (min)	T <sub>o</sub> (°C)	t <sub>1/2</sub> (min)
PP	2.5	119.60	1.59	123.58	2.10
	5	116.33	0.818	120.42	1.03
	10	113.81	0.359	117.40	0.57
	20	110.15	0.1875	113.92	0.41
PPL1	2.5	132.74	1.7	136.99	1.82
	5	129.18	1.018	134.27	0.89
	10	125.16	0.538	130.54	0.54
	20	121.32	0.237	126.06	0.34
PPL3	2.5	134.44	1.572	138.37	1.55
	5	130.75	0.806	134.78	0.81
	10	126.85	0.424	131.09	0.50
	20	122.85	0.225	127.30	0.33
PPL5	2.5	135.24	1.54	139.09	1.37
	5	131.89	0.602	134.90	0.78
	10	128.17	0.308	131.35	0.48
	20	123.85	0.167	127.59	0.30

Tabella 2.1: Parametri di cristallizzazione non isoterma [8]

### 2.2.2 Nanocompositi a matrice LLDPE

Moyo e al. [9] hanno studiato nanocompositi contenenti idrotalciti intercalate con anioni carbonato LDHs-CO<sub>3</sub> e LDHs modificate con stearato in una matrice di polietilene lineare a bassa densità LLDPE, in una di etilene vinil acetato EVA e una di poli(alcol etilenico-vinilico) EVAL. Questi sistemi sono stati ottenuti tramite melt-compounding in un estrusore bivite co-rotante con velocità delle viti pari a 170 rpm e range di temperatura che varia da 100°C fino a 220°C in testa. Studiando questi materiali al microscopio elettronico a scansione SEM, si nota scarsa adesione nei compositi a base LLDPE e per il sistema EVA-LDH-stearato, mentre negli altri casi si nota assenza di cavità (Fig. 2.10a), b) e c)).

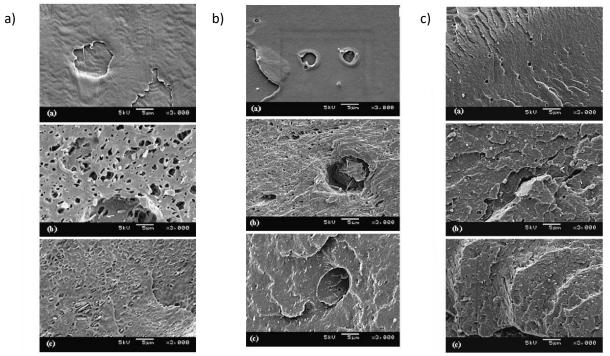


Figura 2.10: SEM dei nanocompositi a base a) LLDPE, b) EVA e c) EVAL puri, con LDH-stearato e con LDH- $CO_3$  [9]

Sono state inoltre effettuate prove reologiche a 190°C: tutti i campioni mostrano comportamento shear-thinning tale per cui il valore di viscosità dipende dallo sforzo di taglio applicato. Le curve relative a nanocompositi contenenti LLDPE, EVA e EVAL sono riportate in Fig. 2.11a), b) e c) e si nota come i compositi a base EVA e EVAL contenenti LDHs-CO<sub>3</sub> mostrino

viscosità apparente maggiore rispetto alla matrice pura grazie alla deboli interazioni tra le superficie polare dell'idrotalcite e quella non polare del polimero; in presenza di LDHs-stearato si hanno invece valori di viscosità apparente minori rispetto a quelli della matrice pura a causa di un effetto di lubrificazione dato dall'acido stearico presente nel compound. A bassi shear rate la viscosità più alta è rilevata per il sistema EVAL/LDHs-stearato, dove le interazioni tra la seconda fase e la matrice superano l'effetto di lubrificazione dell'acido stearico libero e la superficie della carica è coperta in parte da catene di anioni in interazione elettrostatica, comportando interazione più debole rispetto a quanto si verifica con le particelle di LDHs-CO<sub>3</sub>.

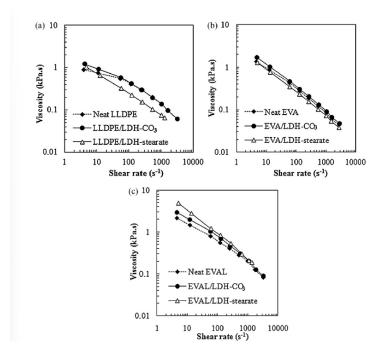


Figura 2.11: a) Curve reologiche di nanocompositi a base LLDPE, b) a base EVA e c) a base EVAL [9]

L'analisi delle proprietà meccaniche rileva valori maggiori di modulo di Young nel caso di composito EVAL/LDHs-stearato e in generale la presenza di idrotalciti migliora il comportamento del materiale.

Si evidenziano inoltre le differenze di comportamento di idrotalciti modificate con gruppi carbonato LDHs-CO<sub>3</sub> e LDHs modificate con stearato: le prime presentano gruppi idrossili esposti che permettono la formazione di legami idrogeno con i gruppi alcolici presenti in una matrice, ad esempio di EVAL, ma che comportano incompatibilità in una matrice a base di LLDPE. Inoltre, la presenza di gruppi carbonati impedisce la delaminazione o esfoliazione dei layer a causa dell'elevata densità di carica e idrofilicità dei layer. Lo stearato invece comporta parziale copertura della superficie con anioni stearato, che garantisce migliore compatibilità con la matrice polietilenica e si ha formazione di forze di van der Waals, che comportano facilità di delaminazione e migliore dispersione nella matrice. L'analisi termogravimetrica TGA di questi due tipi di LDHs evidenzia tre diversi step di degradazione: il primo si realizza in un range compreso tra 50°C e 150°C ed è legato alla perdita di acqua fisisorbita e interlayer; in un secondo momento, a 280°C, si realizza la deidrossilazione e infine il processo di degradazione

ossidativa degli anioni organici interlayer a 450°C. Si ha perdita di massa completa a 700°C. Le curve TGA e DTA sono riportate rispettivamente in Fig. 2.12a) e b).

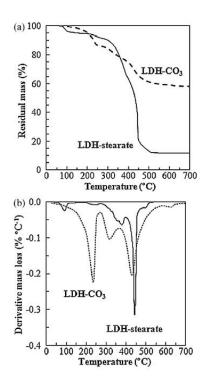


Figura 2.12: a) Curva TGA, b) curva DTA [9]

### 2.2.3 Nanocompositi a matrice LDPE

Costa e al. [10] hanno descritto la sintesi e la caratterizzazione di nanocompositi a base polietilene a bassa densità LDPE contenenti idrotalciti Mg-Al preparati tramite melt-mixing in presenza di un compatibilizzante, in questo caso polietilene graffato con anidride maleica PE-g-MA. Su questi sistemi sono eseguite prove reologiche, termiche, morfologiche e test di infiammabilità per valutare la resistenza alla fiamma.

Tramite reometro a piatti piani paralleli, con gap impostato a 2 mm e strain fissato al 2% durante l'intero range di frequenza in atmosfera di azoto, si valutano il modulo G' e la viscosità complessa, impostando il range di temperatura tra 160 e 240°C e quello della frequenza tra 100 e 0.056 rad/s. Il modulo dei compositi risulta maggiore rispetto a quello della matrice pura e a bassa frequenza la differenza risulta più significativa, con valori crescenti all'aumentare della presenza della carica, come mostrato in Fig. 2.13, mentre la pendenza del logG' in funzione di logG' diminuisce: ciò è legato alla formazione di una struttura a network che deriva dall'interazione tra i layer di idrotalciti e le catene di polimero. Si studia inoltre la viscosità complessa e il fattore di perdita  $\tan \delta = G''/G'$  a bassa frequenza: oltre il 2%wt di LDHs, la viscosità complessa aumenta sensibilmente, mentre il fattore di perdita diventa quasi indipendente dalla percentuale di idrotalciti.

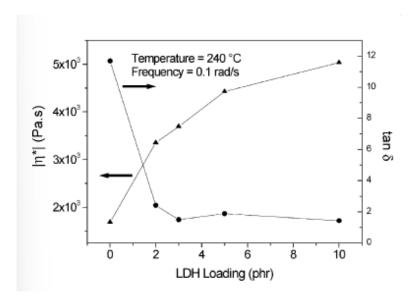


Figura 2.13: Variazione della viscosità complessa e del fattore di perdita in nanocompositi LDPE-LDH [10]

Queste idrotalciti mostrano inoltre ottime proprietà termiche e di resistenza alla fiamma. Costa e al. [11] hanno studiato queste caratteristiche, già rilevate da Costantino e al. nel caso di nanocompositi a matrice polietilenica contenenti LDHs a base Zn-Al. Le idrotalciti analizzate in questo caso sono a base Mg-Al modificate con dodecilbenzensolfonato di sodio C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na LDH-DBS e la preparazione del sistema prevede due step: inizialmente si ha aggiunta di polietilene graffato con anidride maleica PE-g-MA alle idrotalciti in rapporto in peso 1:1 per assicurare una corretta compatibilità e successivamente si aggiunge LDPE tramite meltcompounding. Durante l'estrusione il profilo di temperatura varia da 160 a 210°C e le viti raggiungono 200 rpm con portata pari a 6 kg/h. Si procede con una prima analisi al microscopio elettronico a scansione SEM delle particelle di idrotalciti, che risultano caratterizzate da una forma a piattino con dimensione laterale pari a pochi µm e spessore pari a qualche centinaio di nm. I nanocompositi sono invece studiati tramite microscopio elettronico a trasmissione TEM (Fig. 2.14a), b), c), d) ed e)): si notato particelle primarie o cluster di carica, la cui dimensione non cresce anche quando le idrotalciti sono presenti sopra il 10%wt. Lo shear applicato durante l'estrusione comporta rottura di queste particelle e ad ingrandimenti maggiori si nota esfoliazione/delaminazione dei layer: il processing comporta ingresso delle catene di polimero nella regione interlayer della seconda fase e rottura degli strati di idrossido di metallo, mentre le viti favoriscono la delaminazione dei layer superficiali. I parametri scelti per il melt mixing influenzano l'entità dell'esfoliazione, la taglia delle particelle e la dispersione delle cariche. La rottura dei layer comporta riduzione delle dimensioni delle idrotalciti, forse dovuta alla bassa rigidità dei layer.

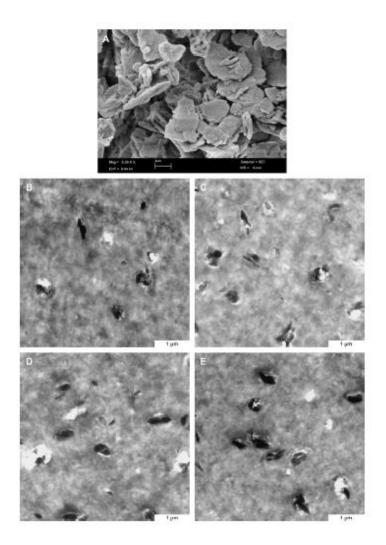


Figura 2.14: a) SEM di LDH-DBS, b), c), d) ed e) TEM dei nanocompositi con percentuale di seconda fase crescente [11]

Si procede con l'analisi termica TGA, che evidenzia una prima degradazione della matrice non caricata in un range compreso tra 335 e 410°C con conseguente perdita del 70% del peso, e una seconda tra 410 e 475°C, dove si ha perdita di più del 25% del peso iniziale. L'analisi termica differenziale DTA, che riporta la derivata della massa del campione in funzione della temperatura, mostra come le due regioni di degradazione figurino come un unico picco brusco a 375°C e uno più ampio a 400°C. In presenza del 2.43%wt di LDHs il primo stage di degradazione si sposta verso temperature più alte, fino a 395°C e la perdita di peso passa dal 70 al 25%. Quando la presenza di carica aumenta, il picco a bassa temperatura sparisce e la maggior parte del materiale decompone oltre 400°C, con due picchi a 430 e 460°C. Si può rilevare T<sub>10%</sub>, alla quale si realizza la perdita del 10% del peso iniziale del campione, che aumenta quando la presenza di carica è maggiore e successivamente si stabilizza. Lo stesso comportamento si nota per T<sub>50%</sub>, alla quale si realizza la perdita del 50% del peso del campione. Il residuo è quasi pari a zero in quanto quasi tutto il contenuto organico è stato convertito in prodotti gassosi. Le curve sono riportate in Fig. 2.15a), b), c) e d).

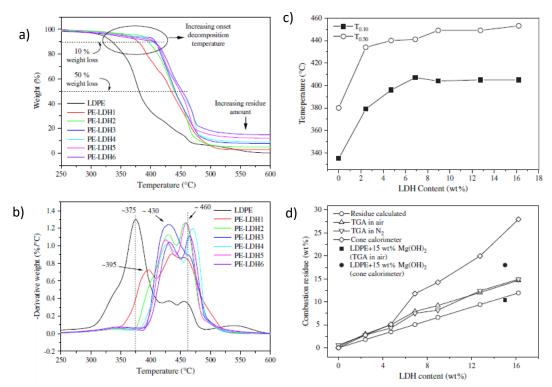


Figura 2.15: a) Curve TGA, b) DTA, c)  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$ , d) residuo dopo le prove TGA [11]

I due step di degradazione che si rilevano in atmosfera di ossigeno diventano uno solo in atmosfera di azoto, con assenza del picco a 430°C (Fig. 2.16a) e b)). Si ottiene una percentuale di residuo maggiore in atmosfera di azoto, anche se una simile quantità è ottenuta quando si lavora in ossigeno. Questo potrebbe essere spiegato dalla degradazione termica non ossidativa delle specie organiche nella regione interlayer, dovuta alla mancanza di accesso all'ossigeno o dalla degradazione endotermica dei layer di idrossili metallici che comporta un raffreddamento e conseguente combustione incompleta delle specie organiche presenti tra i layer delle LDHs, con formazione di una componente carboniosa anche in presenza di ossigeno.

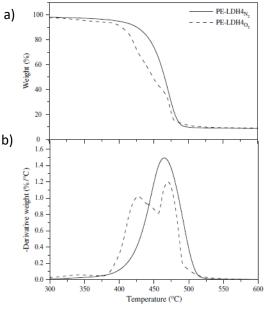


Figura 2.16: a) TGA, b) DTA in ossigeno e azoto [11]

Infine, si procede con l'analisi delle proprietà di infiammabilità tramite utilizzo di un calorimetro a cono, che fornisce un flusso di calore costante durante il processo di combustione del campione. Il parametro più importante rilevato è la velocità di rilascio del calore HRR, che controlla quanto velocemente il fuoco raggiunge uno stadio incontrollato e fornisce informazioni sulla dimensione del fuoco e sulla velocità di crescita. L'efficacia della carica nel ritardare la fiamma è valutata rispetto a HRR: a concentrazioni maggiori di idrotalciti il picco di HRR risulta ridotto e la curva appiattita, con conseguente combustione più lenta. La matrice pura, durante la combustione, mostra formazione di un layer superficiale fuso sopra il quale la fiamma galleggia, mentre nel caso di nanocompositi si ha galleggiamento di un layer di carbone. Il tempo di innesco T<sub>ig</sub> fornisce informazioni sul tempo impiegato dal campione a prendere fuoco e aumenta significativamente con l'aumento di contenuto di seconda fase, mentre il rilascio totale di carbone THR determina la dimensione del fuoco e risulta inversamente proporzionale al contenuto di idrotalciti, che conferma l'efficacia di ritardo alla fiamma del filler. Nel caso di silicati a strati invece THR risulta invariato e il calore di combustione risulta pari a quello rilasciato dalla matrice non caricata, in quanto questi filler risultano inattivi durante la combustione e agiscono solo da barriera fisica tra il fronte della fiamma e quello della superficie che brucia. Le idrotalciti presentano invece degradazione endotermica che riduce il calore totale generato dalla combustione. Si riportano le curve in Fig. 2.17a), b) e c).

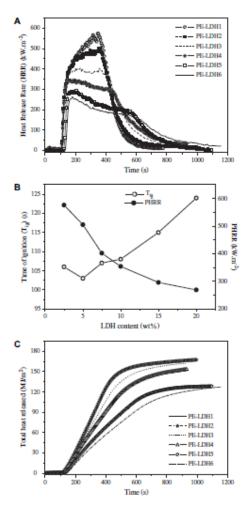


Figura 2.17: a) Variazione di HRR, b) T<sub>ia</sub>, c) THR [11]

### 2.3 Effetto del flusso elongazionale sull'orientazione delle cariche

La dispersione delle cariche risulta centrale per ottenere le proprietà desiderate. Quando i nanocompositi sono soggetti a flusso elongazionale, la morfologia, il grado di esfoliazione e l'orientazione dei platelets risulta diversa. Studi presenti in letteratura mostrano come in generale, si ottengano valori più elevati di rigidità e di sforzo a rottura in sistemi nanocompositi soggetti all'azione del flusso elongazionale, in quanto quest'ultimo riesce a migliorare la dispersione delle cariche, inducendo un aumento delle strutture intercalate/esfoliate in sistemi contenenti cariche lamellari, oltre a orientare preferenzialmente le nanocariche lungo la direzione di stiro, anche quando risultano poco compatibili con la matrice.

Lavori presenti in letteratura [12] hanno mostrato che il flusso elongazionale modifica la morfologia del polimero tramite fenomeni di orientazione delle catene lungo la direzione di flusso, che si verificano anche nel caso di micro- e nanocompositi. Questo tipo di flusso comporta modifica dell'orientazione della fase dispersa, con conseguente influenza sulle proprietà finali meccaniche, termiche e ottiche. Il flusso elongazionale è caratterizzato da un gradiente di velocità che si sviluppa nella stessa direzione del flusso stesso e non in direzione ortogonale, come avviene per il flusso di taglio, tipico delle operazioni di estrusione e stampaggio a iniezione. Si distinguono due tipi di flusso elongazionale, uniassiale e biassiale, in base al numero di direzioni di stiraggio applicate al materiale. L'estensione uniassiale stira il materiale in una sola direzione, con riduzione di dimensione nelle altre due direzioni, e viene utilizzata nelle operazioni di melt-spinning, mentre nel caso di flusso elongazionale biassiale, il materiale viene stirato in due direzioni diverse, con conseguente diminuzione di dimensione nella terza, come avviene nelle operazioni di soffiaggio. In Fig. 2.18 si riportano le curve di viscosità di shear e viscosità elongazionale in funzione del tempo per un campione di polietilene a bassa densità (LDPE). In particolare, la parte inferiore della figura mostra curve di shear viscosity ottenute tramite diverse misure a diversi shear rate costanti in un reometro rotazionale, mentre la parte superiore riporta le curve di viscosità elongazionale in funzione del tempo, sottolineando il diverso comportamento rispetto a quello di taglio. Le curve ottenute a basse velocità elongazionali mostrano un trend crescente in funzione del tempo fino ad un plateau: in queste condizioni il materiale si trova in un regime lineare di deformazione e la viscosità elongazionale tempo-dipendente risulta tre volte superiore alla viscosità di shear newtoniana tempo-dipendente. Quando la velocità elongazionale cresce, si nota un incremento notevole di valori di viscosità elongazionale dopo un certo intervallo di tempo. Questo fenomeno è chiamato strain hardening e comporta maggiore resistenza del fuso polimerico alla deformazione.

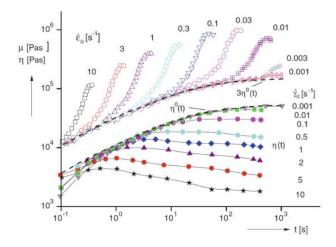


Figura 2.18: Viscosità di taglio isotermo ed elongazionale in funzione del tempo per un campione di LDPE [12]

Come osservato in Fig. 2.18, al crescere dello sforzo in funzione della deformazione si evidenzia il comportamento di strain-hardening dei materiali e ciò consente di ampliare il plateau di stress elongazionale per alti valori di deformazione di Hencky, che non è evidente nelle curve riportate in Fig. 2.19.

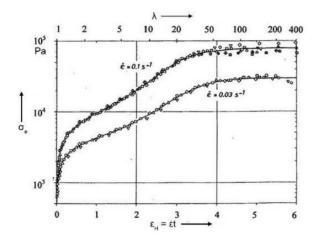


Figura 2.19: Stress in funzione della deformazione di Hencky per due velocità elongazionali [12]

La presenza di un plateau, un massimo o un overshoot della viscosità elongazionale in funzione del tempo comporta incertezze sull'esistenza e la possibile determinazione di un regime stazionario in flusso elongazionale. Il comportamento elongazionale risulta difficile da valutare a causa dell'elevata deformazione dei polimeri allo stato fuso e inoltre risulta complicato mantenere il campione in estensione per un tempo sufficiente da permettere allo sforzo di raggiungere un regime stazionario, che permetterebbe di determinare la viscosità elongazionale stazionaria. Sono stati proposti quindi diversi metodi basati su approssimazioni.

Inoltre, come già accennato, il gradiente di velocità è parallelo alla direzione del flusso del materiale. Ciò comporta orientazione preferenziale delle macromolecole di polimero lungo la direzione di flusso: quando il materiale è fuso e soggetto a flusso di taglio, l'isotropia è preservata. Quando invece si applica un flusso elongazionale, si ha orientazione stabile delle particelle nella

direzione di flusso, con conseguente anisotropia del materiale. In condizioni isoterme, l'azione di orientazione si oppone ai fenomeni di rilassamento del fuso a causa dei moti browniani, perciò lo stiro dipende dal bilanciamento di questi due fenomeni. Inoltre, se le condizioni sono non-isoterme, si possono verificare fenomeni di cristallizzazione durante lo stiro e l'orientazione aumenta la velocità di cristallizzazione. Nella realizzazione di fibre, il materiale è soggetto ad allungamento mentre la temperatura diminuisce: il polimero subisce un flusso elongazionale non isotermo e il comportamento dipende dalla risposta reologica e la sua variazione con la temperatura e la velocità di solidificazione.

Molti studi riportati in letteratura sulla valutazione delle proprietà reologiche in flusso elongazionale sono stati condotti in condizioni isoterme, mentre le condizioni non isoterme sono state meno analizzate, nonostante la loro grande rilevanza tecnologica. Denn et al. hanno cercato di stabilire l'influenza dell'elasticità del fuso sulla stabilità del processo di melt-spinning. I risultati principali riguardavano l'effetto del raffreddamento sull'aumento della velocità iniziale di attenuazione del diametro del filamento e sull'inizio dell'instabilità. Per i materiali viscoelastici, la diminuzione di temperatura durante il processo di spinning comportava ritardo dell'inizio dell'instabilità, specialmente per fibre lunghe, mentre il fuso risultava stabilizzato dall'elasticità del fuso per quelle corte. Solitamente LDPE mostra maggiori valori di melt strength MS e minore deformabilità, mentre HDPE esibisce comportamento opposto: le differenze sono dovute all'architettura macromolecolare diversa, evidenziando l'effetto del peso molecolare e delle ramificazioni delle catene lunghe sulla risposta reologica del polimero. La Mantia et al. hanno confrontato il comportamento reologico in flusso elongazionale non isotermo di campioni di HDPE, LDPE e LLDPE con diversa struttura molecolare. MS mostra un forte aumento a bassi shear rate, avvicinandosi ad un plateau nel range a maggiori shear rate. Al contrario il breaking stretching ratio BSR mostra un comportamento opposto, con trend decrescente in funzione del shear rate. Ciò può essere spiegato considerando l'elevata orientazione macromolecolare in funzione del shear rate, che comporta ottenimento di un filamento progressivamente più rigido e meno elastico. Una crescita di peso molecolare comporta aumento di MS e diminuzione della deformabilità del fuso.

Negli ultimi anni molte ricerche si sono concentrate sull'effetto del flusso elongazionale non isotermo su morfologia e proprietà di nanocompositi a base polimerica. Questi materiali contenenti silicati lamellari mostrano un aumento di MS all'aumentare del contenuto di carica, per la maggiore viscosità del fuso fornita dall'introduzione di una crescente quantità di filler. Su et al. hanno studiato il comportamento elongazionale non isotermo di PP contenente ramificazioni a catena lunga con diversi contenuti di argille organo-modificate, evidenziando come il contenuto di filler incida su MS. In particolare, si ha diminuzione dei valori di MS a contenuto di carica crescente fino al 6% e successiva leggera diminuzione per concentrazioni maggiori, mentre il BSR mostra una diminuzione monotona in funzione del contenuto di filler. Il trend di MS è associato a due eventi: la possibile degradazione della matrice polimerica che si verifica durante il processing, che comporta diminuzione del PM della matrice e quindi di viscosità e di MS, e l'immobilizzazione delle ramificazioni delle catene lunghe tra gli spazi interlayer, con ottenimento di ibridi intercalati, che diminuiscono gli effetti delle ramificazioni.

Inoltre, il flusso elongazionale comporta orientazione preferenziale delle macromolecole polimeriche lungo la direzione di flusso e ciò influisce sulla morfologia del materiale, oltre che sulla cinetica di cristallizzazione e la morfologia e orientazione delle strutture cristalline formate. L'allineamento delle catene comporta riduzione della barriera energetica per la cristallizzazione, dal momento che la struttura orientata delle catene risulta più simile a quella del cristallo finale. Nel caso di materiali a base PP, si nota un'evoluzione da una morfologia sferulitica ad una cilindrica e ciò migliora le proprietà meccaniche, come modulo elastico e sforzo a rottura. La duttilità invece diminuisce, mentre la rigidità e la deformazione a rottura di un polimero cristallino sottoposto a stiraggio risultano più elevate in funzione del draw ratio DR.

Nadella et al. hanno valutato l'influenza dei processi di stiraggio a freddo (25°C), a caldo (140°C) e di annealing su microstruttura e proprietà meccaniche di campioni di PP, documentando una correlazione tra comportamento meccanico e birifrangenza delle fibre. Come già accennato, lo stiraggio comporta orientazione e distruzione della struttura cristallina iniziale, con conseguente fibrillazione: a maggiore orientazione segue maggiore modulo elastico e sforzo a rottura, mentre l'allungamento a rottura diminuisce e il punto di snervamento viene eliminato.

Recentemente, a causa del crescente interesse verso blend, molti studi si sono focalizzati sull'effetto del flusso elongazionale su sistemi di questo tipo. La maggior parte dei polimeri risulta termodinamicamente immiscibile allo stato fuso per le interazioni tra i componenti e il piccolo aumento di entropia che si ottiene dal mixing di specie ad alto PM. Ciò risulta spesso in una morfologia eterogenea caratterizzata da domini che costituiscono la fase dispersa nella matrice. La tipica morfologia ottenuta è del tipo droplet-like, con gocce di fase dispersa nella matrice, anche se risulta possibile ottenere anche strutture a fibre o lamellari. La morfologia impatta notevolmente sulle proprietà e quindi sulle applicazioni di questi materiali. Le gocce che costituiscono la fase dispersa possono infatti essere deformate e orientate, e la loro taglia e forma finale dipendono dai parametri di deformazione, oltre che dalla stabilità delle particelle deformate. Ogni goccia può recuperare la forma iniziale o essere deformata dal flusso e in questo secondo caso, la particella deformata può risultare instabile e successivamente rompersi in gocce satellite. L'evoluzione della morfologia del blend indotta dall'azione del flusso è governata da due numeri adimensionali: il rapporto di viscosità del blend, ovvero il rapporto tra la viscosità della fase dispersa e quella della matrice, e il numero capillare, che rappresenta il rapporto tra due tensioni, quella idrodinamica, responsabile dell'allungamento della goccia, e quella interfacciale. Le forze idrodinamiche tendono a deformare e orientare le gocce: la portata di questo fenomeno dipende dal rapporto di viscosità e dall'effetto delle forze interfacciali, che tentano di recuperare la forma iniziale. La rottura delle gocce può anche avvenire quando il numero capillare supera un certo valore critico. Grace ha proposto un'analisi sulla variazione del numero critico capillare in funzione del rapporto di viscosità in flusso di taglio ed elongazionale, dimostrando che il secondo tipo di flusso risulta più efficace per la deformazione e rottura delle gocce. Come mostrato in Fig. 2.20, un minore valore di numero critico capillare si ottiene in flusso elongazionale, che comporta rottura delle gocce a rapporti di viscosità maggiori di 4.

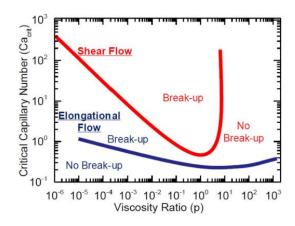


Figura 2.20: Numero critico capillare in funzione del rapporto di viscosità secondo l'analisi di Grace [12]

Si riporta inoltre un meccanismo di transizione da goccia a fibrilla in blend immiscibili soggetti a flusso elongazionale: le macromolecole della matrice si orientano e allineano lungo la direzione di flusso e al tempo stesso le particelle della fase dispersa si deformano, dando origine a strutture allungate orientate nella direzione di stiro. Raggiunto il numero capillare critico, si verifica la rottura delle strutture allungate, comportando formazione di gocce di piccole dimensioni ulteriormente deformate dal flusso elongazionale, fino a formazione di microfibrille anch'esse orientate (Fig. 2.21a) e b)).

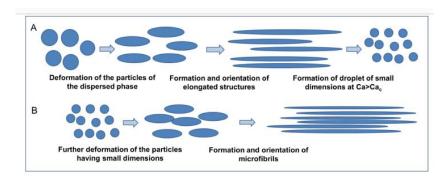


Figura 2.21: Possibili meccanismi di rottura in blend immiscibili: a) deformazione delle particelle, b) formazione di microfibrille [12]

È stato anche osservato come il flusso elongazionale sia capace di modificare la morfologia e la microstruttura di micro e nanocompositi a matrice polimerica. Si possono citare alcuni lavori che hanno analizzato nanocompositi contenenti nanotubi di carbonio CNTs: si verifica separazione dei cluster di CNTs che si formano durante il melt mixing a causa delle interazioni di attrazione tra i tubi, che comporta miglioramento della dispersione e ottenimento di una morfologia uniforme e omogenea. Come riportato in Fig. 2.22, in una matrice di PET si osserva una regione di transizione in funzione del DR, come osservato da Vad et al. Il fattore di orientazione del filler mostra un trend ad S: a bassi DR, i CNTs rimangono orientati in direzione ortogonale rispetto all'asse delle fibre; a DR>2 l'allineamento passa da perpendicolare a parallelo e l'orientazione lungo la direzione della fibra si mantiene a DR maggiori. Il diverso allineamento comporta maggiore cristallinità e quindi maggiori valori di sforzo a rottura e minore duttilità.

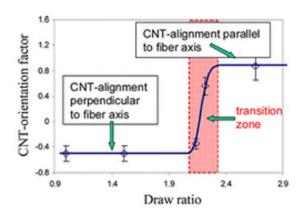


Figura 2.22: Fattore di orientazione di CNTs in funzione del DR [12]

Le proprietà meccaniche migliorate sono dovute alla maggiore area interfacciale tra polimero e CNTs, che comporta maggiore dispersione dei filler nella matrice e migliore trasferimento dello sforzo. I nanotubi di carbonio orientati fungono da agenti di nucleazione per la cristallizzazione del polimero, che comporta formazione di strutture shish-kebab, che migliorano ulteriormente le proprietà del materiale.

La maggior parte dei lavori presenti in letteratura riguarda nanocompositi caricati con silicati lamellari, a causa del particolare comportamento che mostra questa seconda fase quando soggetta a flusso elongazionale. In particolare, generalmente si verifica una parziale distruzione degli agglomerati di filler e un allineamento preferenziale dei filler anisotropi o dei cluster di particelle lungo la direzione di flusso. La variazione della morfologia comporta modifica delle proprietà dei materiali e si osserva un aumento di rigidità, resistenza e proprietà ottiche e di barriera.

Nel caso di nanocompositi contenenti silicati lamellari, la presenza di una piccola quantità di argille disperse può facilitare l'allineamento delle macromolecole della matrice, in quanto la presenza di platelets ben dispersi ostacola il rilassamento delle catene polimeriche e promuove l'orientazione. Okamoto et al. hanno studiato questi fenomeni in nanocompositi a base PP contenenti argille organo-modificate che mostrano una struttura esfoliata. Si verifica riaggregazione dei nanolayer, con formazione di strutture "house of cards": durante l'applicazione del flusso elongazionale, in particolare, i layer dispersi si riarrangiano, dando origine a fenomeni di microflocculazione che comportano interazione elettrostatica tra gli spigoli caricati positivamente e le facce caricate negativamente dei platelets. Ciò è dovuto allo stiraggio del campione, che comporta allungamento del materiale in una direzione e contrazione nelle altre due, con conseguente diminuzione dell'area trasversale e della distanza tra i platelets: quando i layer si avvicinano tra di loro, le interazioni elettrostatiche diventano più forti e si ha formazione di struttura flocculate.

La Mantia et al. hanno osservato questo fenomeno anche per nanocompositi a matrice PE contenenti montmorillonite modificate con cationi di ammonio quaternari: il flusso elongazionale provoca un aumento della distanza interlamellare all'interno dei tattoidi e delle strutture intercalate presenti nei nanocompositi, portando alla formazione di morfologie esfoliate o intercalate, caratterizzate da distanza tra i layer maggiore rispetto ai materiali isotropi. I platelets

di argilla dispersa, inoltre, sono orientati lungo la direzione di flusso: quando si sottopone il materiale a flusso elongazionale, si ha un comportamento intermedio tra un composito tradizionale, contenente particelle non deformabili, e quello di un blend polimerico, nel quale la fase dispersa può essere deformata, rotta e orientata. Diversi meccanismi sono stati proposti per spiegare la deformazione indotta dei tattoidi: a causa del gradiente di velocità lungo la direzione di flusso, i layer sono soggetti a diverse velocità e si possono verificare delle rotture. Inoltre, lo sforzo elongazionale risultante da questo gradiente può separare i nanolayers, comportando aumento della distanza interlayer. Viceversa, si verifica un meccanismo di sliding quando i platelets risultano paralleli al flusso. In entrambi i casi, se lo sforzo applicato supera le forze elettrostatiche che tengono insieme i platelets si ottengono singoli layer dispersi, con formazione di strutture esfoliate, come mostrato in Fig. 2.23a) e b).

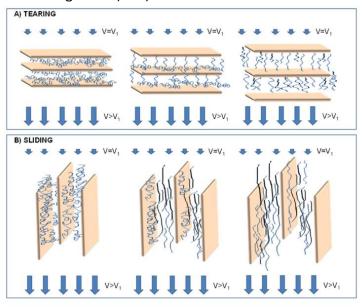


Figura 2.23: a) Meccanismo di rottura, b) di sliding di tattoidi in nanocompositi contenenti argille [12]

La formazione di strutture "house of cards" risulta favorita quando il flusso elongazionale viene applicato allo stato fuso a nanocompositi che mostrano già una morfologia esfoliata: nel fuso, layer di argilla dispersi hanno mobilità sufficiente per riarrangiarsi, dando origine a formazione di fiocchi o clusters. Una buona adesione tra polimero e argilla promuove il riarrangiamento e la flocculazione, mentre la quantità di argilla è un parametro cruciale nella determinazione del meccanismo principale, dal momento che l'esfoliazione prevale a bassi contenuti di particelle, mentre l'aggregazione ad alti caricamenti di argilla.

Pochi lavori sono disponibili in letteratura sull'effetto del flusso elongazionale su nanocompositi contenenti LDHs.

Kutlu e al. [13] hanno studiato l'effetto dello stiro a caldo (melt-spinning) di nanocompositi ottenuti tramite melt-mixing a base di polietilene ad alta densità HDPE e contenenti idrotalciti LDHs in quantità pari al 3%wt. Le idrotalciti sono state modificate con acido esadienoico, tetradecanoico e ottodecanoico per migliorare la compatibilità con la matrice e inoltre si introduce un compatibilizzante, polietilene graffato con anidride maleica PE-g-MA, in rapporto pari a 1:2

rispetto alle cariche. Dopo l'utilizzo di un micro-compounder a temperatura pari a 190°C e velocità delle viti pari a 100 rpm, si procede con la realizzazione delle fibre.

Si procede con l'analisi DSC, che mostra una temperatura di fusione del PE minore dopo meltmixing con il compatibilizzante per il minor peso molecolare del sistema, mentre la temperatura di cristallizzazione aumenta: ciò potrebbe essere legato alla nucleazione eterogenea in presenza di anidride maleica graffata. Inoltre, a causa delle interazioni instaurate fra le particelle e la matrice, si osserva una minore mobilità delle catene di polimero, con conseguente aumento della temperatura di fusione. Inoltre, la modifica idrofoba delle cariche porta all'ottenimento di strutture delaminate, causando un aumento dell'area interfacciale e quindi della fase cristallina, che varia in base alla percentuale di LDHs presenti. Le curve in Fig. 2.24 mostrano una spalla durante la prima fase di riscaldamento indipendentemente dal contenuto di carica, forse a causa della differenza nel grado di cristallinità tra l'esterno delle fibre e il centro, che non si rileva più durante il secondo riscaldamento, forse perché il raffreddamento veloce comporta riorientazione strutturale più uniforme. Inoltre, le curve di fusione e cristallizzazione delle fibre sono decisamente più ripide e strette rispetto a quelle dei materiali non stirati: l'orientazione delle macromolecole porta a transizione di fase più veloce e taglia dei cristalliti minore. Lo stiro comporta temperatura di fusione più bassa in quanto durante lo spinning la cristallizzazione delle catene ripiegate risulta più spiccata di quella delle catene lineari.

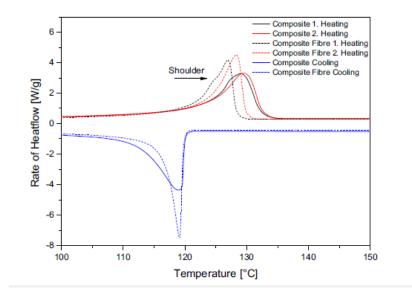


Figura 2.24: Analisi DSC [13]

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche dei sistemi studiati, si è visto come la presenza del compatibilizzante comporta riduzione della resistenza delle fibre per il minore peso molecolare del sistema e per la presenza di catene più corte. La carica migliora la tenacità quando presente all'1%wt, mentre percentuali maggiori liberano parzialmente particelle che fungono da lubrificante e comportano formazione di aggregati che riducono la resistenza, fenomeno che si osserva anche nel caso di aggiunta di montmorillonite. Con stiro a 400 m/min i valori di resistenza sono maggiori, mentre risulta difficile superare gli 800 m/min, in quanto si incontra frattura coesiva e la taglia delle particelle, maggiore rispetto al diametro delle fibre, aumenta proporzionalmente alla possibilità di incontrare difetti.

Si procede con l'analisi reologica, che evidenzia come il modulo G' sia sensibile al rilassamento delle catene di polimero a basse frequenze (Fig. 2.25). La risposta viscoelastica del PE diventa solid-like al crescere del contenuto di carica, forse per la formazione di microstrutture di percolazione dopo l'aggiunta del compatibilizzante.

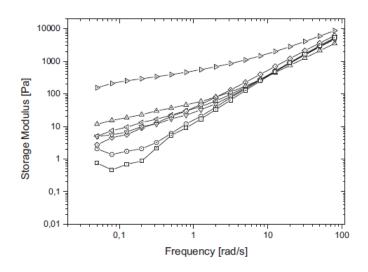


Figura 2.25: G' all'aumento del contenuto di carica [13]

Sono stati usati due modelli reologici: Wagener e Reisinger correlano la viscosità apparente alla frequenza tramite legge di potenza  $|\eta^*|=\omega^{n_1}$ , con esponente  $n_1$  che descrive il fenomeno di shear thinning dovuto alla riorientazione e allineamento dei layer nella direzione di flusso a bassi shear rate. L'1%wt di LDHs non comporta crescita della viscosità, in quanto lo shear non è sufficiente per esfoliare i layer, mentre il 3%wt di carica comporta uno spostamento dal comportamento liquid-like a quello solid-like nella zona finale grazie alla crescita di interazioni tra particelle e polimero e tra particelle stesse, con viscosità che crolla ad alte frequenze, forse per la degradazione del polimero o per l'effetto di lubrificazione dell'acido sorbico libero o per reazioni chimiche nel sistema. Si riportano le curve di flusso ottenute tramite fitting lineare nel range di bassa frequenza in Fig. 2.26.

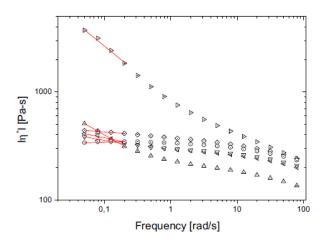


Figura 2.26: Curve di flusso in presenza di carica crescente secondo la legge di potenza [13]

Il secondo metodo prevede l'utilizzo della legge di Carreau-Yasuda, che lega la resistenza allo snervamento all'esfoliazione. La viscosità è legata alla frequenza tramite la formula  $|\eta^*(\omega)| = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0 [1+(\lambda\omega)^a]^{\frac{n_2-1}{a}}$ , dove  $\sigma_0$  è lo *yield stress*,  $\omega$  la frequenza,  $\eta_0$  la viscosità di zero-shear,  $n_2$  l'esponente della legge di potenza e a il parametro di Yasuda. Lo *yield stress* viene considerato nullo nel caso di PE/PE-g-MA, mentre l'esponente della legge di potenza è costante. Tramite questo modello si procede al fitting, le cui curve sono riportate in Fig. 2.27.

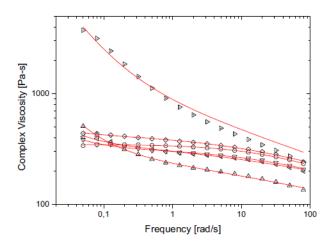


Figura 2.27: Curve di flusso in presenza di carica crescente secondo il modello di Carreau-Yasuda [13]

### 3. Parte sperimentale

Nei capitoli successivi verranno analizzati e descritti i materiali e gli strumenti utilizzati per il loro ottenimento e la loro caratterizzazione.

#### 3.1 Materiali

### 3.1.1 Polipropilene

La matrice che è stata scelta per ottenere i nanocompositi è il polipropilene PP Moplen HP500N della LyondellBasell, una poliolefina che presenta un ottimo compromesso tra proprietà meccaniche e chimiche a basso costo, bassa densità ed elevata stabilità termica e chimica. La sua temperatura di fusione è circa pari a 157°C ed è un polimero ampiamente usato per estrusione e stampaggio ad iniezione [14].

Questo polimero mostra buona fluidità e rigidezza e le sue proprietà sono riportate in Tab. 3.1, mentre la sua struttura è riportata in Fig. 3.1.

Melt Flow Rate (230°C/2.16 kg)	12 g/10 min
Density	0.9 g/cm <sup>3</sup>
Flexural Modulus	1480 MPa
Tensile Strength at Yield	34 MPa
Tensile Elongation at Yield	10%
Notched Izod Impact Strength (23°C)	25 J/m
Deflection Temperature Under Load (0.46 N/mm²)	97 °C
Entalpia di fusione [15]	207 J/g

Tabella 3.1: Proprietà PP [14]

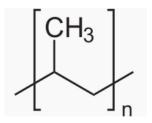


Figura 3.1: Struttura PP [16]

Il PP risulta idrofobo, a differenza delle idrotalciti utilizzate che risultano polari e idrofile, perciò si è scelto di introdurre nei nanocompositi un PP graffato con anidride maleica PP-g-MA, che ha funzione di compatibilizzante con l'obiettivo di aumentare l'affinità con le cariche, ottenere un'interfaccia compatibile e migliorare la distribuzione e dispersione della carica, stabilizzando la morfologia. Il PP-g-MA usato nell'ambito del presente lavoro è fornito da Sigma-Aldrich e contiene una percentuale in peso di anidride maleica pari a 0.6%; le proprietà sono riportate in Tab 3.2.

Punto di fusione	152°C
Softening point	147°CC (Vicat, ASTM D 1525)
Densità	0.95 g/mL at 25°C
Indice di fluidità	115 g/10 min (190°C/2.16kg)
Impurezze	<6% calcium oxide

Tabella 3.2: Proprietà PP-g-MA [17]

Il peso molecolare del compatibilizzante è minore di quello della matrice di PP puro a causa della reazione di innesto e della presenza di molecole di MA libere. La struttura della MA è riportata in Fig. 3.2.

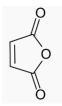


Figura 3.2: Struttura MA [17]

L'introduzione del compatibilizzante avviene sul polimero allo stato fluido, dopo aver miscelato il PP con PP-g-MA nel dosatore dell'estrusore allo stato solido. PP-g-MA è ottenuto secondo una reazione che prevede l'innesto grazie ad una reazione ad alta temperatura in presenza di radicali liberi, ottenuti dopo degradazione dei perossidi. Il materiale ottenuto risulta cristallino e isotattico e la sua struttura è riportata in Fig. 3.3.

Figura 3.3: PP-g-MA [17]

### 3.1.2 Idrotalciti di alluminio e magnesio modificate con stearato

Il primo tipo di carica utilizzata è un'idrotalcite di alluminio e magnesio modificata con stearato, fornita dall'azienda Prolabin&Tefarm, avente formula chimica  $[Mg_{0.66}Al_{0.37}(OH)_2](C_{18}H_{35}O_2)_{0.34}$  x  $H_2O$ . La formula dell'acido stearico risulta essere  $C_{18}H_{36}O_2$  e la struttura è riportata in Fig. 3.4. L'assenza di insaturazioni nella catena rende la struttura più mobile.

Figura 3.4: Stearato [18]

Secondo i dati forniti da Prolabin&Tefarm le polveri presentano valori di  $D_{50}$  e  $D_{90}$  pari rispettivamente a 1.78  $\mu$ m e 7.60  $\mu$ m (le curve ottenute tramite analisi granulometriche sono riportate in Fig. 3.5).

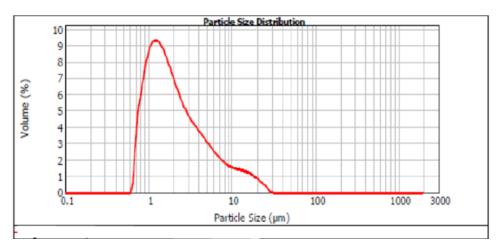


Figura 3.5: Analisi granulometrica MgAlste

### 3.1.3 Idrotalciti di alluminio e magnesio modificate con oleato

Il secondo tipo di carica utilizzata è un'idrotalcite di alluminio e magnesio modificata con oleato, fornita dall'azienda Prolabin&Tefarm, introdotta tramite dosatore delle cariche nel PP allo stato fuso. La formula chimica di questa polvere è  $[Mg_{0.66}Al_{0.34}(OH)_2](C_{18}H_{33}O_2)_{0.34} \times H_2O$ . Questa carica è ottenuta sfruttando l'effetto memoria, forzando il confinamento degli anioni di oleato nella struttura idrotalcitica, che grazie alla struttura caratterizzata da una catena a 18 anioni di carbonio permette una corretta compatibilizzazione e incorporazione nella matrice tramite aumento dello spazio presente tra le catene. La formula dell'acido oleico risulta essere  $C_{18}H_{34}O_2$  e la struttura è riportata in Fig. 3.6. Il doppio legame rappresenta un'insaturazione che rende la struttura più rigida.

Figura 3.6: Oleato [19]

Secondo i dati del fornitore, le polveri presentano valori di  $D_{50}$  e  $D_{90}$  pari rispettivamente a 3.78  $\mu$ m e 10.83  $\mu$ m (le curve ottenute tramite analisi granulometriche sono riportate in Fig. 3.7).

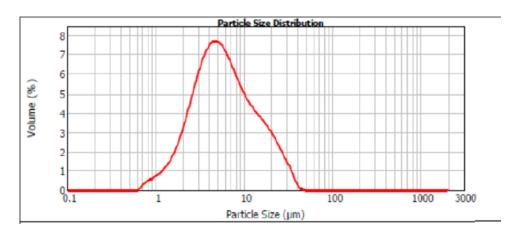


Figura 3.7: Analisi granulometrica MgAlole

### Le polveri sono caratterizzate mediante diffrattometria, il cui grafico è riportato in Fig. 3.8.

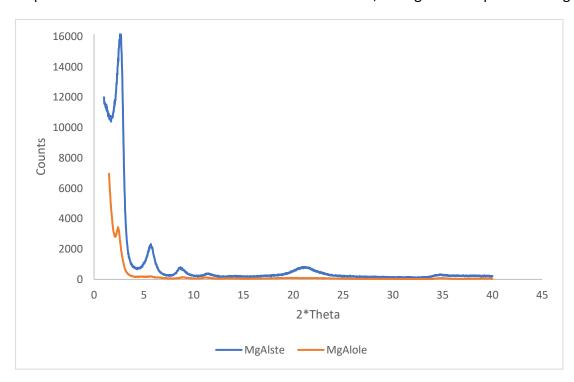


Figura 3.8: XRD MgAlste e MgAlole

### 3.2 Preparazione

#### 3.2.1 Estrusore bivite Thermo Fisher

Lo strumento utilizzato per la preparazione dei nanocompositi è l'estrusore bivite co-rotante Termo Fisher (Fig. 3.9). È caratterizzato da 7 zone riscaldate ad una temperatura che può essere regolata dal pannello di controllo e da due dosatori con velocità di dosaggio diverse per permettere l'introduzione del PP e delle idrotalciti. È inoltre possibile regolare la velocità delle viti, che può raggiungere un valore massimo di 1000 rpm. L'estruso è poi stirato grazie al Rheospin a diverse velocità.





Figura 3.9: Estrusore bivite co-rotante Thermo Fisher<sup>[20]</sup>

In Fig. 3.10 si riporta il profilo di un estrusore bivite co-rotante e la distribuzione dei diversi elementi che lo caratterizzano, quali elementi di alimentazione, trasporto, masticazione e di scarico. I cilindri che contengono le viti hanno una lunghezza pari a 40 L/D, mentre le viti sono caratterizzate da un diametro pari a 11 mm. Questo macchinario lavora a bocca affamata e il dosatore è di tipo volumetrico [20].



Figura 3.10: Elementi estrusore bivite co-rotante

Per il PP la dimensione dell'ugello utilizzato per realizzare l'estruso è pari a 1.5 mm. La temperatura della prima zona è stata impostata pari a 160°C, mentre le successive a 180°C con velocità delle viti pari a 50 rpm. La portata del dosatore è pari a 100 g/h.

Per ottenere i nanocompositi si procede all'introduzione di PP-g-MA in percentuale pari a quella delle cariche che saranno disperse. Inoltre, per ottimizzare il processo risulta necessario ridurre la dimensione dell'ugello a 1 mm e abbassare gli rpm delle viti a 30. Il dosatore delle cariche è stato impostato così da ottenere una portata pari a 5.8 g/h, pari al 6% in peso del sistema, con successivo aumento della portata del dosatore delle cariche così da aumentare il contenuto in

peso fino a 12%. Nel caso della formulazione dei nanocompositi, il profilo di temperatura impostato prevede la prima zona a 175°C e le successive a 190°C.

#### 3.2.2 RheoSpin

Dopo l'estrusione si procede alla produzione di fibre con vari rapporti di stiro. Tramite l'utilizzo del macchinario riportato in Fig. 3.11 si realizza lo stiraggio del filamento in uscita dall'estrusore, attraverso l'applicazione del flusso elongazionale sul filamento fuso. La ruota di trazione (4) presenta un diametro di 75 mm, mentre quella di pressione (5) di 60 mm. L'intervallo di misura della cella di carico varia da 0 a 100 cN, mentre la sensibilità risulta pari a 0.1 cN [22]. L'estruso polimerico è guidato dalla puleggia 1 alle due carrucole successive fino alla ruota di trazione, attorno alla quale è avvolto e fissato tramite l'utilizzo di nastro adesivo. Chiudendo la puleggia di pressione, si raggiunge la velocità angolare desiderata e si raccoglie il filato attorno alla puleggia 4. Una volta raccolta una quantità sufficiente di fibre a diametro costante per le caratterizzazioni successive, si interrompe la prova e si preleva il raccolto.

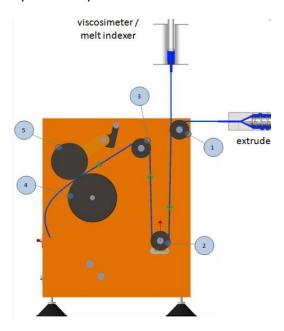


Figura 3.11: Rheospin [21]

Si eseguono prove in accelerazione fino a rottura della fibra (modalità GO-AUTO) o a velocità costante (modalità GO-MANUAL). Questo macchinario consente di valutare le proprietà reologiche in flusso elongazionale non isotermo e la filatura dei compositi, in particolare la resistenza allo stiro (Melt Strength, MS) e il rapporto di stiro a rottura (Breaking Stretching Ratio, BSR). MS è la forza esercitata sulla fibra tesa quando mostra rottura, ovvero il valore di forza a rottura della cella di carico (puleggia 2), mentre BSR è il rapporto tra la velocità di raccolta della fibra e la velocità di uscita dalla testa di estrusione. In formule

$$BSR = \frac{V_{rott}}{V_{extr}} = \frac{\pi DN}{V}$$

con V<sub>rott</sub> velocità di rottura, N velocità angolare, D diametro della ruota di trazione e V<sub>extr</sub> velocità di estrusione, ovvero quella di uscita dall'estrusore.

## 3.2.3 Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione Collin P200T

Dopo pellettizzazione dell'estruso, si procede con lo stampaggio a compressione tramite pressa a piani caldi paralleli, uno fisso e uno mobile (Fig. 3.12).



Figura 3.12: Pressa a piani caldi

Lo stampo utilizzato con all'interno il materiale da stampare è inserito tra due piastre metalliche coperte da teflon e due fogli di alluminio; la temperatura del piano caldo superiore e inferiore della pressa è pari a 190°C. Questo strumento consente di ottenere provini per le prove reologiche grazie a stampi costituiti da fori di diametro pari a 25 mm e spessore pari a 1 mm e provini per le prove a trazione grazie a stampi costituiti da ossi di cane dello spessore di 2 mm. Di seguito sono riportati i diversi step:

- si inserisce una quantità adeguata di pellet negli stampi e si chiudono le piastre metalliche;
- si procede con un preriscaldamento così da ottenere un'iniziale fusione dei pellet;
- si eseguono 10 degasaggi per eliminare bolle e vuoti che inficerebbero le successive prove reologiche;
- si procede con una compressione e dopo raffreddamento tramite sistema ad acqua a 70°C, si estraggono manualmente i campioni ottenuti.

I parametri sono riportati in Tab. 3.3.

	Campioni per prove reologiche	Ossi di cane
Quantità di pellet	0.7/0.8 g	1.3 g
Tempo di preriscaldamento	3 min	5 min

Pressione	100 bar	100 bar
Tempo di pressata	2 min	3 min

Tabella 3.3: Parametri pressa a compressione

Per ottenere i provini a partire dalle fibre si procede all'eliminazione del riscaldamento e ad una pressata di 1 minuto così da evitare la fusione delle fibre ma ottenere solo una loro compattazione, per agevolare le successive prove reologiche senza alterare la forma delle fibre stesse. Nel caso di provino a partire da fibre contenenti idrotalciti modificate con oleato, si ottengono campioni meno compatti; si è perciò ricorso ad una seconda pressata a 190 bar, che però non ha modificato il risultato.

#### 3.3 Metodi

Si procede con la caratterizzazione reologica, termica, morfologica e meccanica dei nanocompositi ottenuti.

### 3.3.1 Caratterizzazione reologica: reometro ARES TA Instruments

I provini stampati a compressione sono sottoposti alle prove reologiche di strain sweep e frequency sweep tramite utilizzo del reometro ARES a piatti piani paralleli, con piano inferiore messo in rotazione da un motore e piano superiore che misura la deformazione e trasmette la forza torcente al trasduttore di forza, che permette di valutare lo sforzo causato dalla deformazione (Fig. 3.13). Lo strumento lavora in controllo di deformazione ed è caratterizzato da una camera di materiale refrattario che permette di controllare temperatura e atmosfera. Sono presenti due flussi di aria compressa, uno che risulta sempre acceso per proteggere il trasduttore e un altro che permette di raggiungere la temperatura di prova. Questo secondo flusso può essere di azoto quando il rischio termossidativo del materiale è elevato, scelta che è stata fatta per questo lavoro di tesi. Si procede quindi con la calibrazione del gap tra i due piatti, impostazione della temperatura di lavorazione dei campioni, della torque a zero e force a zero, impostazione a 15 mm dello zero gap e del tipo di prova, a precisa temperatura, range di deformazione e/o frequenza.

Il provino risulta cilindrico con spessore pari a 1 mm circa e diametro pari a 25 mm, ovvero quello dei piatti. La temperatura di lavoro è pari a 190°C, ovvero quella di estrusione.





Figura 3.13 Reometro ARES

Su ogni campione si eseguono prove preliminari di dynamic strain sweep a frequenza e temperatura fissate per valutare la variazione dei moduli G' e G'' e della viscosità in funzione della deformazione percentuale e per individuare il campo di viscoelasticità lineare, all'interno del quale i valori di modulo complesso  $G^*$  e viscosità  $\eta^*$  in funzione della frequenza risultano costanti.  $G^*$  risulta pari a G'+iG'', con G' componente reale in fase detta storage modulus, pari alla parte di energia elastica immagazzinata nel materiale polimerico durante la prova, e G'' componente immaginaria detta loss modulus, pari all'energia dissipata durante lo scorrimento viscoso. La frequenza scelta è pari a 10 rad/s, valore medio che non crea danni al campione, mentre la deformazione è compresa in un range tra 0.1 e 300%.

Si eseguono successivamente prove di dynamic frequency sweep a deformazione e temperatura costanti per registrare la variazione di G', G'' e  $\eta^*$  in funzione della frequenza, con il valore di strain scelto in base al campo di viscoelasticità lineare: il valore di riferimento è pari a quello dell'ultimo punto registrato prima del crollo dei valori di modulo e viscosità. La frequenza finale risulta sempre pari a 100 rad/s (limite costruttivo dello strumento), mentre quella finale è pari a  $0.01 \, \text{rad/s}$ .

### 3.3.2 Caratterizzazione termica: DSC e TGA

### 3.3.2.1 DSC

Si procede alla DSC, ovvero calorimetria a scansione differenziale, tramite il DSC Q20 prodotto da TA Instruments, riportato in Fig. 3.14: si caratterizza per la presenza di due crogioli, uno in cui viene inserito il campione e un secondo di riferimento, collocati in maniera simmetrica in un blocco di metallo a temperatura costante in due sistemi calorimetrici separati. Si procede al controllo della temperatura media tra il campione e il riferimento e si fornisce una tensione ai riscaldatori del riferimento o del campione in modo da mantenere l'equilibrio termico durante la scansione termica. La velocità del flusso di calore (dQ/dt) fornita dai riscaldatori è registrata

in funzione della temperatura e fornisce informazioni quantitative sulle energie legate ad eventuali transizioni esotermiche o endotermiche, evidenziati da picchi o da minimi.



Figura 3.14: DSC

Si preparano campioni di estruso e di fibre stirate a 300 rpm del peso di circa 7/8 mg. Le prove consistono in tre cicli in aria: un primo riscaldamento da -50°C a 200°C con un gradiente di temperatura di 10°C/min, un'isoterma a 200°C per ottenere il rilassamento delle macromolecole, un successivo raffreddamento che fornisca informazioni sull'entalpia di cristallizzazione e un ultimo riscaldamento per valutare le temperature caratteristiche del campione.

È possibile valutare la percentuale di cristallinità dei compositi tramite la formula

$$X_C = 100 * \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100\%} (1 - x)}$$

dove  $\Delta H_m$  rappresenta l'entalpia di fusione calcolata durante la prova,  $\Delta H_{m100\%}$  quella del polimero cristallino al 100% e x la percentuale di carica.

### 3.3.2.2 TGA

L'analisi termogravimetrica (TGA) consiste nella valutazione della variazione della massa di un campione durante un processo di riscaldamento con variazione controllata e programmata della temperatura. Per valutare il comportamento del campione al crescere della temperatura si utilizza la derivata della curva (DTA), che rappresenta la velocità di degradazione fino a produzione di elementi volatili. Si procede ad una prima scansione termica della camera a vuoto, così da registrare la curva del gas riscaldato che potrebbe modificare il peso del polimero e tramite una microbilancia si registra la variazione della densità del gas, che diminuisce all'aumentare della temperatura. Si ottiene una linea di base con un campione inerte, che viene sottratta dalla curva del materiale analizzato. Il campione, in quantità pari a circa 10 mg, è inserito su un crogiolo di allumina e si procede ad una rampa di temperatura da 50 fino a 800°C a 10°C/min in aria. Lo strumento utilizzato è il TGA Discovery della TA Instruments, riportato in Fig. 3.15.



Figura 3.15: TGA

Si ottengono informazioni sul processo di degradazione quali la temperatura alla quale si ha perdita del 10% del peso del campione ( $T_{10\%}$ ), quella di perdita di metà del peso del campione ( $T_{50\%}$ ) e quella di massima velocità di degradazione  $T_{MAX}$ , oltre al residuo solido rimanente alla fine della prova.

### 3.3.3 Caratterizzazione morfologica: SEM

Si procede alla caratterizzazione morfologica e composizionale degli estrusi e delle fibre stirate a 300 rpm tramite microscopio LEO-1450VP della Zeiss (Fig. 3.16a) e b)).

Questa tecnica permette di analizzare materiali organici e inorganici dalla scala micrometrica a quella nanometrica, raggiungendo ingrandimenti fino a 300.000x. Lo strumento è formato da:

- una fonte che genera per effetto termoionico un fascio elettronico ad alta energia (20 kV), chiamata electron gun, grazie ad un filamento di tungsteno (W) o un monocristallo di esaboruro di lantanio (LaB<sub>6</sub>);
- una colonna attraverso la quale viaggia il fascio, che viene collimato e focalizzato grazie a due o più lenti elettromagnetiche;
- un sistema di deflessione a spirale per ottenere la scansione puntuale della superficie;
- un detector per rilevare gli elettroni backscatterati e secondari;
- la camera dove viene inserito il campione;
- un computer per visualizzare le immagini [22].

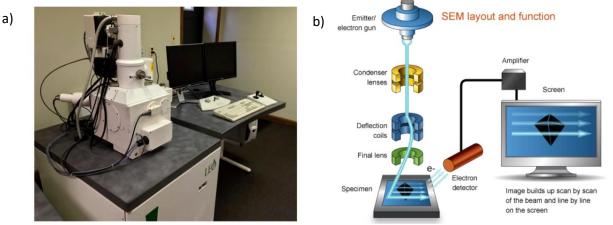


Figura 3.16: a) SEM, b) schema di funzionamento [22]

L'impatto del fascio elettronico sulla superficie del campione può generare:

- elettroni secondari (SE): sono prodotti in seguito ad un urto anelastico tra gli elettroni
  del fascio e quelli del campione che comporta trasferimento di energia ed emissione del
  secondo elettrone come secondario e forniscono informazioni sulla topografia
  superficiale fino ad una profondità di 10 nm;
- elettroni retro-diffusi (BSE): sono generati in seguito ad urto elastico tra l'elettrone che ha generato i secondari con gli elettroni di strati profondi fino a 100 nm e forniscono informazioni composizionali a risoluzione minore;
- elettroni Auger (AE) e raggi X: in seguito ad emissione di SE e BSE, gli elettroni delle shell superiori riempiono i livelli ad energia inferiore e la differenza di energia tra le shell genera emissione di un raggio X, che viaggia nel materiale, o di un AE quando l'energia passa ad un elettrone del guscio più esterno che è successivamente emesso. Forniscono informazioni sulla composizione.

Per realizzare la rottura si inseriscono i campioni in azoto liquido per diversi minuti e si esegue una frattura fragile che permetta l'analisi al microscopio. Gli estrusi e le fibre fratturate sono fissati su un supporto grazie ad uno scotch di alluminio e successivamente metallizzati con uno strato di oro (Au) per ottenere la superficie conduttiva ed evitare l'accumulo di cariche.

### 3.3.4 Diffrattometria a raggi X

Tramite analisi di diffrazione a raggi X su campioni stampati a compressione è possibile valutare la struttura cristallina e la disposizione degli atomi nello spazio. I raggi X presentano lunghezza d'onda paragonabile alle distanze in Angstrom presenti tra gli atomi e i cristalli risultano reticoli di diffrazione ideali dei raggi X: quando l'angolo di diffrazione è pari a quello di incidenza, i raggi X escono in concordanza di fase secondo la legge di Bragg  $n\lambda=2d\sin\theta$ , con n ordine di riflessione, d distanza interplanare,  $\theta$  angolo di diffrazione e  $\lambda$  lunghezza d'onda del fascio. Si ottengono spettri di diffrazione, che riportano l'intensità dei raggi X in funzione di  $2\theta$  e sono caratterizzati da picchi, dai quali si risale alla distanza interplanare e quindi alle fasi presenti. Risulta possibile ottenere informazioni sulle fasi amorfe e cristalline presenti, il grado di cristallinità e la presenza di cariche e seconde fasi.

#### 3.3.5 Caratterizzazione meccanica: dinamometro Instron 5966

Le prove meccaniche sono state condotte con il dinamometro Instron 5966 riportato in Fig. 3.17, caratterizzato da una traversa superiore mobile e un sistema di afferraggi la cui chiusura avviene grazie ad un sistema a pressione. Il tratto utile della tramoggia risulta pari a 30 mm, pari alla distanza tra i morsetti. Lo strumento è collegato al software Bluehill Universal, che fornisce la curva sforzo-deformazione tipica delle prove a trazione. Vengono restituiti diversi parametri quali modulo elastico, proprietà a rottura in riferimento al punto di rottura del provino e proprietà di snervamento. Si procede con l'impostazione del metodo di prova, il bilanciamento della forza e lo spostamento zero rispetto alla distanza tra le morse. La cella di carico scelta è da 2 kN e i morsetti da 250 N.

Si tagliano 10 provini di lunghezza pari a circa 10 cm per ogni campione di estruso e di fibre tirate a diversi rpm, escludendo la parte iniziale della matassa in quanto interessata dall'aumento graduale degli rpm fino al valore di stiraggio finale e perciò caratterizzata da diametro maggiore. Le fibre tirate a velocità crescente fino a rottura non sono testate in quanto la variazione di diametro non consentirebbe di ottenere risultati utili. Dopo misura del diametro dei 10 provini e valutazione del diametro medio, si testano i campioni fino a rottura, ottenendo i valori medi di modulo elastico (MPa), sforzo a rottura (MPa) e deformazione a rottura (%) mediati sulle diverse prove condotte.



Figura 3.17: Dinamometro Instron 5966

Si studia il metodo ottimale per condurre la prova a trazione, che risulta caratterizzato da una sola rampa a velocità pari a 100 mm/min, con modulo di Young ottenuto tramite metodo della secante calcolato a valore di deformazione a trazione pari al 2%.

Si procede con i test sui provini ad osso di cane ottenuti tramite pressa a compressione. Il provino è caratterizzato da una lunghezza pari a 30 mm, spessore pari a 2 mm e larghezza pari a 4 mm. Si eseguono due rampe di velocità: la prima risulta pari a 1 mm/min fino ad un valore di deformazione a trazione pari a 0.05% e successivamente si aumenta la velocità fino a 10 mm/min fino a rottura. I provini ad osso di cane presentano DR=0 (campione isotropo), mentre l'estruso DR=1.

## 4. Risultati e discussione

Si procede quindi all'analisi dei risultati ottenuti dalle prove sperimentali.

## 4.1 Risultati XRD

Si riportano nelle figure successive i diffrattogrammi ottenuti dall'analisi ai raggi X. I grafici riportano la posizione angolare dei picchi, dipendente dai parametri di cella e dalla struttura, l'intensità dei picchi, che dipende dal contenuto di carica e dalla sua distribuzione, e il profilo dei picchi, legato alla geometria e alle dimensioni dei cristalliti. La Fig. 4.1 riporta il confronto tra il PP puro e il PP+6%PP-g-MA.

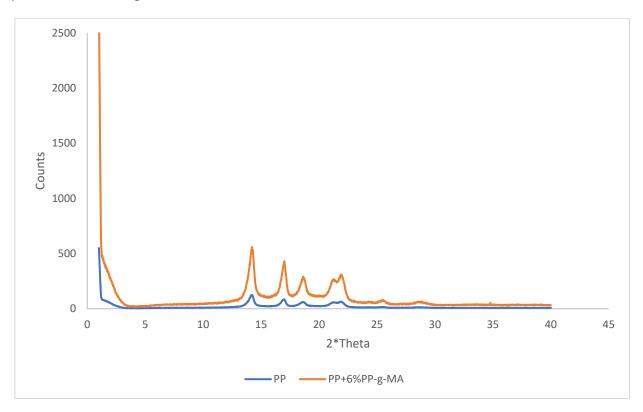


Figura 4.1: Diffrattogramma del PP e PP+6%PP-g-MA

L'aggiunta del compatibilizzante PP-g-MA non comporta modifiche sostanziali al profilo di diffrazione.

La Fig. 4.2 riporta il confronto tra il PP puro e il PP contenente il 6%wt e il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato.

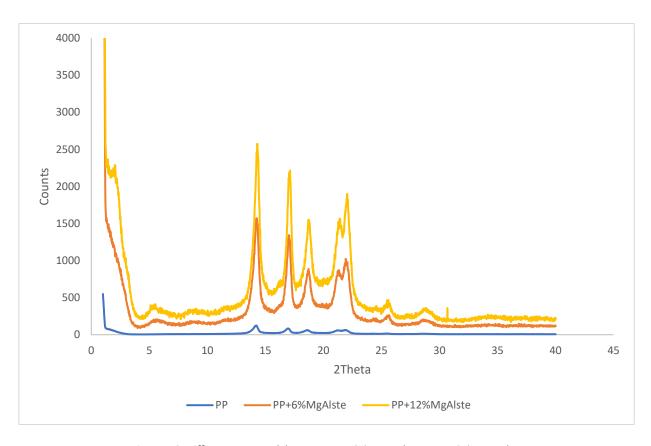


Figura 4.2: Diffrattogramma del PP puro, PP+6%wtMgAlste e PP+12%wtMgAlste

Dal confronto degli spettri XRD, si nota nei profili di diffrazione dei nanocompositi la presenza di deboli e larghi segnali associati alla carica modificata con stearato, più evidenti nel caso del composito con il 12%wt di carica. Questi segnali sono riconducibili ai riflessi dei piani cristallografici 003 (circa 2°) e 006 (circa 5,5°) del composto di intercalazione. I segnali dei compositi appaiono leggermente shiftati verso bassi angoli rispetto a quelli del filler tal quale, indicando una struttura parzialmente intercalata.

La Fig. 4.3 riporta il confronto tra il PP puro e il PP contenente il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato.

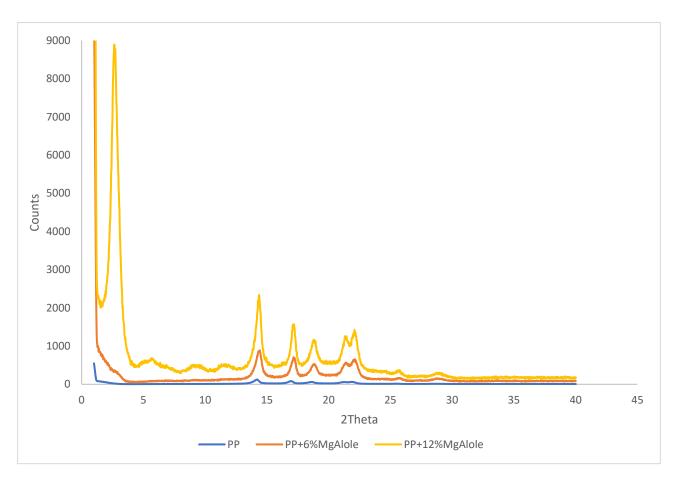


Figura 4.3: Diffrattogramma del PP puro, PP+6%wtMgAlole e PP+12%wtMgAlole

Nel caso di spettri XRD contenenti il 6 e il 12%wt di filler modificato con oleato, si nota nei profili di diffrazione dei compositi la presenza dei segnali associati alla carica. Tali segnali, molto evidenti nel caso del composito al 12%wt di seconda fase, sono riconducibili ai riflessi dei piani cristallografici 003 (circa 3°) e 006 (circa 5,5°) del composto di intercalazione.

### 4.2 Risultati TGA

Si riportano i risultati della prova termogravimetrica TGA condotta in azoto e in aria. Le curve sono riportate in Fig. 4.4a) e b). Si riportano inoltre in Tab. 4.1 e in Tab 4.2 il residuo, valutato dopo degradazione termica, le  $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ , ovvero le temperature alle quali si ha perdita rispettivamente del 10% e del 50% del peso iniziale e la  $T_{MAX}$ , alla quale si ha la massima velocità di degradazione del campione, ricavata dal massimo della curva in derivata DTA e corrispondente al punto di flesso della curva TGA, rispettivamente per le prove condotte in azoto e in aria.

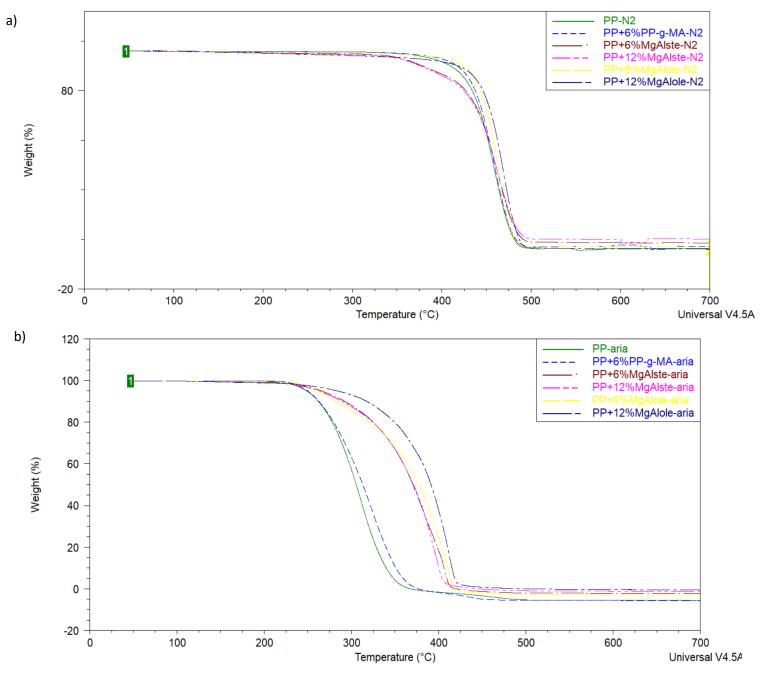


Figura 4.4: a) TGA in azoto, b) TGA in aria

	Residuo [%]	T <sub>10%</sub> [°C]	T <sub>50%</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]
PP N2	0.3	418	454	460
PP+6%PP-g-MA N2	1.5	424	455	463
PP+6%MgAlste N2	3.2	392	456	465
PP+12%MgAlste N2	5.3	389	456	465
PP+6%MgAlole N2	1.3	430	460	463
PP+12%MgAlole N2	0.1	429	465	470

Tabella 4.1: Residuo, T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> e T<sub>MAX</sub> delle prove TGA in azoto

	T <sub>10%</sub> [°C]	T <sub>50%</sub> [°C]	T <sub>MAX</sub> [°C]
PP aria	262	306	312
PP+6%PP-g-MA aria	263	313	325
PP+6%MgAlste aria	292	371	400
PP+12%MgAlste aria	289	371	397
PP+6%MgAlole aria	282	377	411
PP+12%MgAlole aria	318	391	411

Tabella 4.2: Residuo, T<sub>10%</sub>, T<sub>50%</sub> e T<sub>MAX</sub> delle prove TGA in aria

L'analisi TGA condotta in azoto sottolinea come la degradazione termica con conseguente perdita di peso inizi a temperature più alte per i nanocompositi contenenti idrotalciti modificate con stearato, così come in presenza di PP-g-MA nel PP puro, mentre l'aggiunta di LDHs modificate con oleato comporta diminuzione del peso a temperature minori. Le differenze tra le curve risultano comunque poco marcate, a differenza invece di quanto si rileva durante l'analisi in aria. In questo secondo caso, infatti, la presenza di seconde fasi permette l'inizio di degradazione termica a temperature più alte, specialmente se le cariche sono state modificate con stearato in percentuale maggiore, coerentemente con i risultati ottenuti in aria. L'aumento della presenza di idrotalciti modificate con oleato non influenza in maniera rilevante la perdita di peso.

Si procede con l'analisi dei parametri riportati in Tab. 4.1 e Tab. 4.2:

- T<sub>10%</sub>: le temperature risultano sempre minori nel caso di analisi in aria. La modifica con stearato comporta leggera modifica di questa temperatura durante l'analisi in azoto, mentre la presenza di oleato comporta la crescita di questo parametro rispetto al PP puro proporzionalmente alla percentuale presente. L'analisi in aria riporta una crescita del parametro nel caso di modifica con oleato e soprattutto con stearato;
- T<sub>50%</sub>: l'analisi in azoto non rileva variazioni significative di questo parametro, mentre lo studio in aria permette di registrare l'aumento di questo parametro in presenza di seconde fasi;
- T<sub>MAX</sub>: analogamente a quanto descritto per T<sub>50%</sub>, l'analisi in azoto non permette di registrare modifiche rilevanti, mentre tramite analisi in aria si registra aumento di questa temperatura per nanocompositi contenenti idrotalciti modificate con oleato, ancora più significativo nel caso di presenza di stearato.

Analogamente a quanto registrato dalle curve, si può dedurre quindi che la presenza di seconde fasi, soprattutto quando modificate con stearato, comporti inizio di degradazione termica e massima velocità di perdita di peso a temperature maggiori.

### 4.3 Risultati DSC

Si riportano le curve di calorimetria differenziale a scansione DSC in Fig. 4.5a) e b). Si riportano inoltre in Tab. 4.3 e Tab. 4.4 i valori ottenuti dal secondo e terzo ciclo di temperatura a fusione  $T_{M}$ , temperatura di cristallizzazione  $T_{CR}$ , entalpia di fusione  $\Delta H_{M}$ , quella di cristallizzazione  $\Delta H_{CR}$  e la percentuale di cristallinità, rispettivamente per gli estrusi e per le fibre.

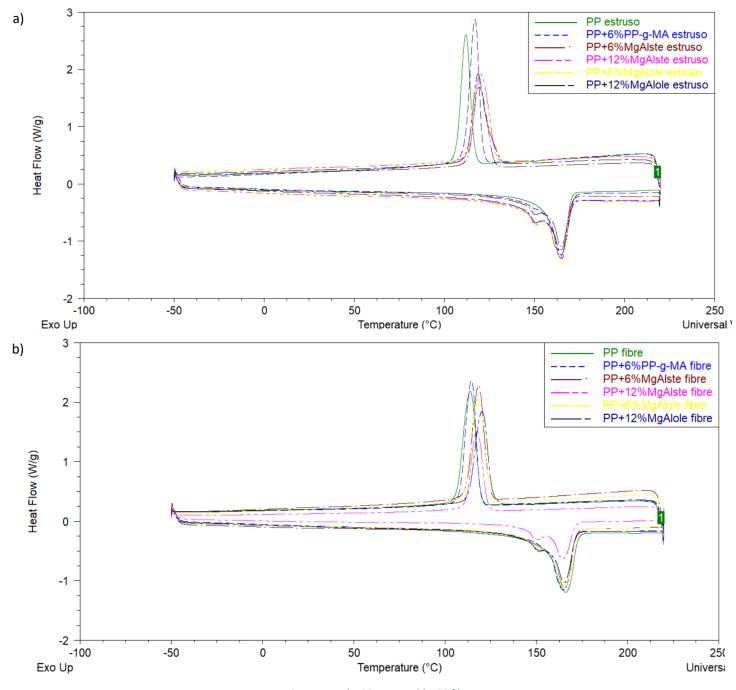


Figura 4.5: a) DSC estruso, b) DSC fibre

	T <sub>M</sub> (°C)	T <sub>CR</sub> (°C)	DH <sub>CR</sub> (J/g)	DH <sub>M</sub> (J/g)	χ cristallinità (%)
PP estruso	165	112	83.7	64.1	31
PP+6%PP-g-MA estruso	165	117	92.1	69.5	36
PP+6%MgAlste estruso	165	119	70.4	56.1	29
PP+12%MgAlste estruso	165	120	81.8	68.6	38
PP+6%MgAlole estruso	165	118	87.5	74.8	38
PP+12%MgAlole estruso	165	119	82.7	68.5	38

Tabella 4.3: Valori di  $T_M$ ,  $T_{CR}$ ,  $\Delta H_M$ ,  $\Delta H_{CR}$  e  $\chi$  per gli estrusi

	T <sub>M</sub> (°C)	T <sub>CR</sub> (°C)	DH <sub>CR</sub> (J/g)	DH <sub>M</sub> (J/g)	χ cristallinità (%)
PP fibre	166	114	87.3	63.7	31
PP+6%PP-g-MA fibre	165	114	83.0	62.7	32
PP+6%MgAlste fibre	166	118	86.5	68.8	35
PP+12%MgAlste fibre	165	117	57.3	45.4	25
PP+6%MgAlole fibre	165	118	85.4	67.5	35
PP+12%MgAlole fibre	165	120	73.7	59.3	33

Tabella 4.4: Valori di  $T_M$ ,  $T_{CR}$ ,  $\Delta H_M$ ,  $\Delta H_{CR}$  e  $\chi$  per le fibre

La temperatura di fusione risulta circa costante e pari a 165°C, mentre quella di cristallizzazione varia in un range compreso tra 112°C e 120°C. In particolare, T<sub>CR</sub> aumenta quando è presente una seconda fase.

 $\Delta H_{CR}$  dell'estruso aumenta in presenza di anidride maleica e di idrotalciti modificate con oleato, mentre diminuisce quando la modifica prevede l'introduzione di stearato. Nel caso di fibre la presenza di MA riduce il valore di questo parametro, come si verifica anche all'aumentare della percentuale di idrotalciti.  $\Delta H_{M}$  risulta anch'esso maggiore in presenza di PP-g-MA e MgAlole.

La percentuale di cristallinità dell'estruso aumenta in presenza di cariche modificate con oleato, particolarmente al crescere della percentuale di polvere presente. Si evidenzia una crescita di questo parametro anche nel caso di fibre, con l'eccezione di PP+12%MgAlste: le LDHs modificate con oleato presentano migliore dispersione, come confermato dalle analisi al microscopio elettronico a scansione SEM, e perciò fungono da agenti nucleanti, con conseguente formazione di una maggiore frazione cristallina. La presenza di stearato, che comporta formazione di aggregati, come evidenziato dalle prove SEM e XRD, comporta ottenimento di una percentuale di cristallinità inferiore.

## 4.4 Risultati Rheospin

L'estruso in uscita è tirato mediante Rheospin a velocità costante e a velocità crescente: in questo secondo caso, si ricava il valore massimo di rpm e quello di forza a rottura, ovvero il valore di Melt Strength (MS). Nella Tab. 4.5 sono riportati i risultati per i diversi campioni.

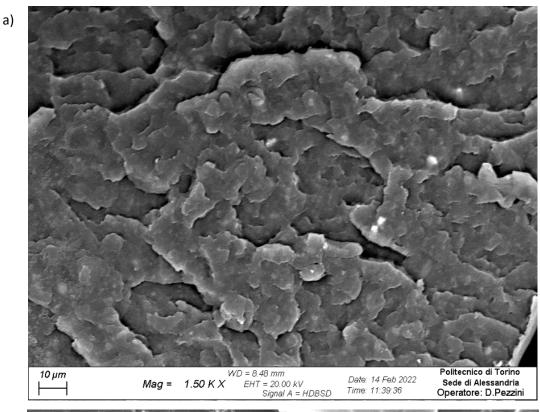
	Velocità a rottura (rpm)	MS (cN)
PP puro	700	2
PP+6%wtPP-g-MA	950	3
PP+6%wt idrotalcite modificata con stearato	600	1.5
PP+12%wt idrotalcite modificata con stearato	650	1.9
PP+6%wt idrotalcite modificata con oleato	750	1.3
PP+12%wt idrotalcite modificata con oleato	450	1.2

Tabella 4.5: Risultati Rheospin rpm e forza della puleggia

I risultati mostrati in Tab. 4.5 rivelano come la presenza di PP-g-MA nel PP puro in assenza di carica comporta ottenimento del valore maggiore di rpm, a causa dell'effetto lubrificante del PP-g-MA, avente minor peso molecolare rispetto al PP e della conseguente maggior capacità di stiro del materiale. In presenza di carica la rottura è registrata per velocità minori: in particolare, l'aumento del contenuto di idrotalciti modificate provoca una diminuzione della capacità di stiro di sistemi. Tale comportamento porta all'ottenimento di valori di MS inferiori nei compositi rispetto alla matrice pura, poiché i sistemi caricati non riescono a raggiungere i livelli di sforzo della matrice a causa della limitata deformabilità. Come riportato in letteratura [23], questo comportamento è noto nei compositi a matrice polimerica: i valori registrati di MS risultano inferiori in quanto questi sistemi non sostengono la stessa forza sostenuta dal PP puro a causa della minore deformabilità. Poiché la rottura si verifica a rpm inferiori, non si raggiungono i valori di sforzo registrati invece durante lo stiro della matrice.

# 4.5 Risultati SEM compositi ottenuti per melt-compounding

Nelle Fig. 4.6a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sugli estrusi di PP contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato. Si riscontra la presenza di carica, che però non mostra particolare orientazione. È inoltre visibile la presenza di alcuni aggregati di carica aventi dimensioni micrometriche.



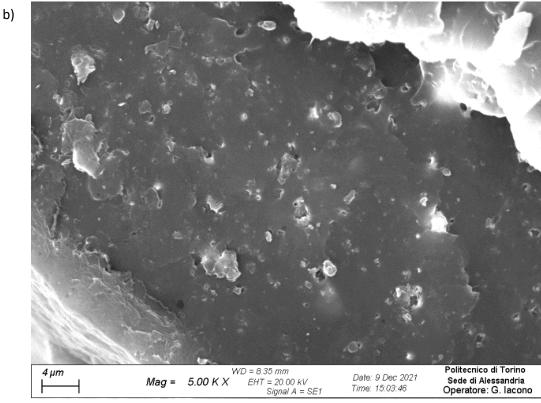
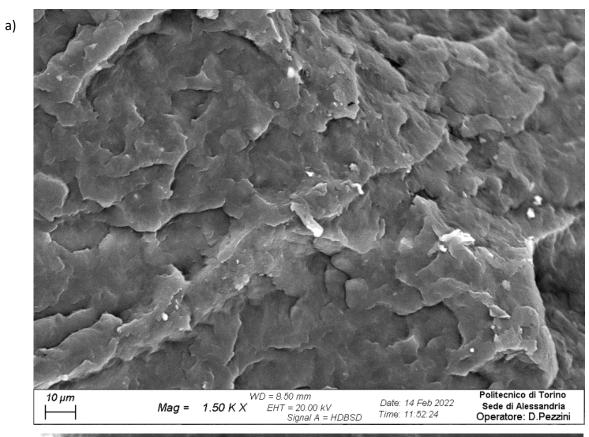
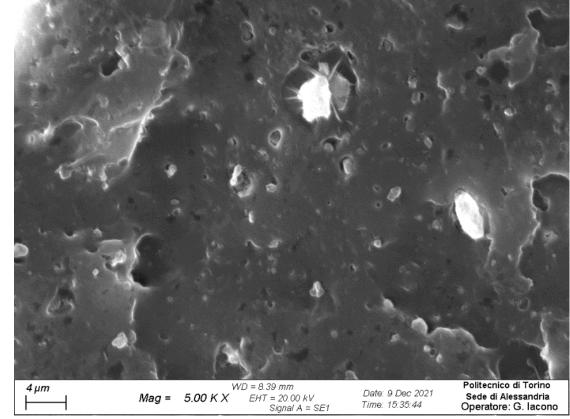


Figura 4.6: SEM PP+6%MgAlste estruso ad ingrandimenti pari a 1.5KX (a) e 5KX (b)

Nelle Fig. 4.7a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sugli estrusi di PP contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato. Anche in questo caso, si osserva la presenza di aggregati indice di una dispersione non ottimale della carica.





b)

Figura 4.7: SEM PP+12%MgAlste estruso ad ingrandimenti pari ad 1.5KX (a) e 5KX (b)

Nelle Fig. 4.8a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sugli estrusi di PP contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con oleato. Diversamente da quanto riscontrato prima, le cariche risultano ben disperse e non si ravvisa la formazione di agglomerati.

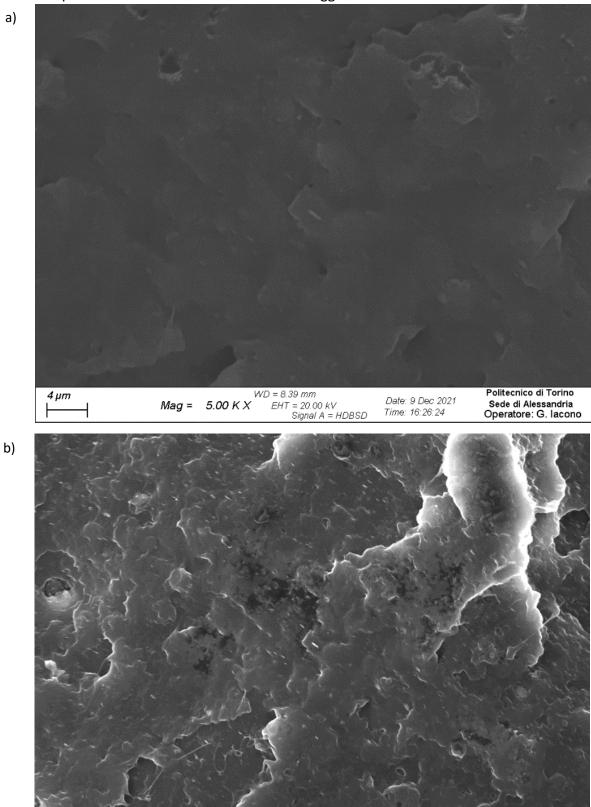


Figura 4.8: SEM PP+6%MgAlole estruso ad ingrandimenti pari 5KX (a) e 2.5KX (b)

EHT = 20.00 kV Signal A = SE1

WD = 8.40 mm

2.50 K X

Mag =

10 µm

Date: 9 Dec 2021

Time: 16:29:47

Politecnico di Torino

Sede di Alessandria

Operatore: G. Iacono

Nella Fig. 4.9 si riportano le immagini SEM ottenute sugli estrusi di PP contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato. Anche in questo caso, la dispersione osservata è migliore rispetto a quella riscontrata nei sistemi con LDHs modificate con gruppi stearato, indice di una migliore compatibilità di tali particelle con la matrice.

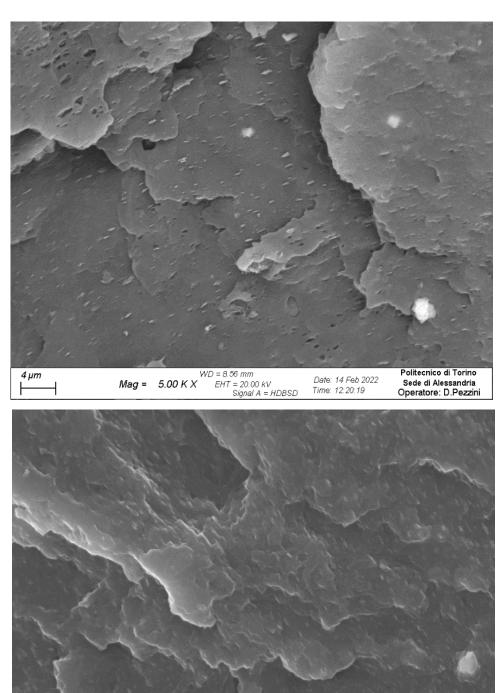


Figura 4.9: SEM PP+12%MgAlole estruso ad ingrandimenti pari a 5KX

WD = 8.41 mm EHT = 20.00 kV Signal A = SE1

Mag = 5.00 KX

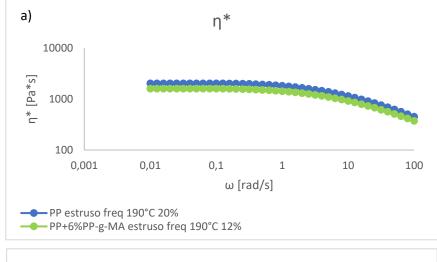
4 µm

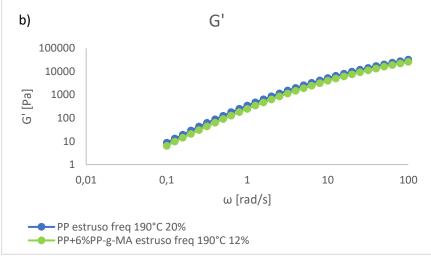
Date: 9 Dec 2021 Time: 16:57:26 Politecnico di Torino

Sede di Alessandria Operatore: G. Iacono

## 4.6 Risultati reologici

Si procede con l'analisi dei grafici ottenuti dalle prove reologiche. Nelle Fig. 4.10a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli G' e G'' nel caso di estruso di PP e di PP contenente il 6%wt di PP-g-MA durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari al 12%.





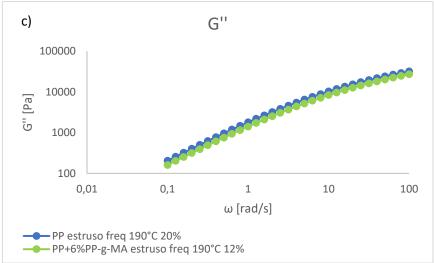


Figura 4.10: a) Viscosità, b) G', c) G'' dell'estruso di PP puro e PP+PP-g-MA

L'aggiunta di PP-g-MA porta a diminuzione delle proprietà reologiche, in quanto il peso molecolare globale del sistema diminuisce per la presenza di PP-g-MA che svolge il ruolo di plasticizzante.

Nelle Fig. 4.11a), b) e c) si riporta rispettivamente la variazione di viscosità e dei moduli G' e G'' nel caso di estruso contenente il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con stearato durante le prove di strain sweep condotte a 190°C con una frequenza pari a 10 rad/s.

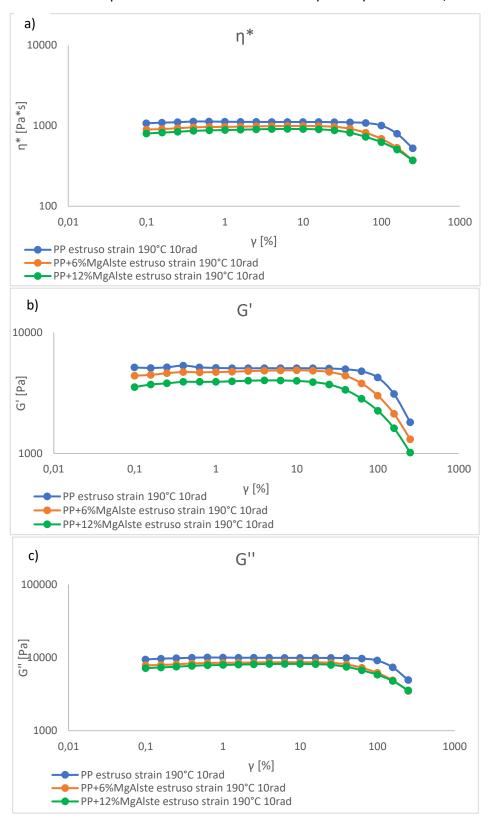


Figura 4.11: a) Viscosità, b) G', c) G'' di nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con stearato durante strain sweep test

Nelle Fig. 4.12a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso contenente il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con stearato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari rispettivamente al 10% e al 7%.

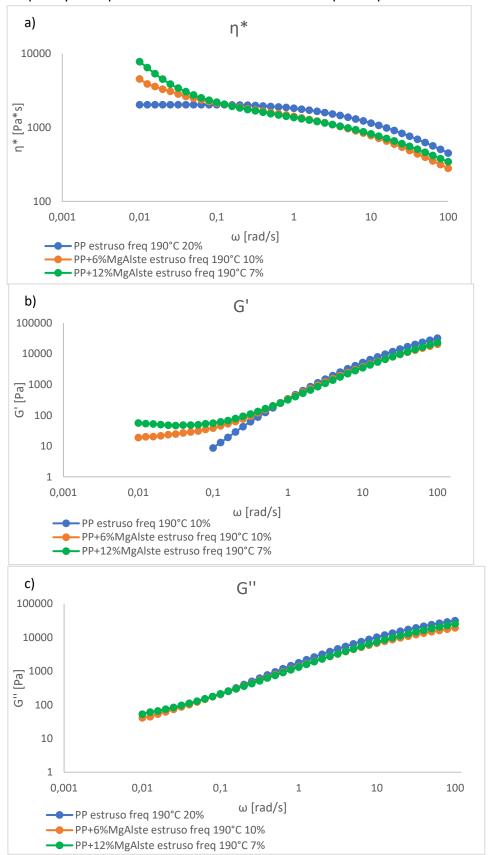


Figura 4.12: a) Viscosità, b) G', c) G'' di nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con stearato durante frequency sweep test

Nelle Fig. 4.13a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso contenente il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato durante le prove di strain sweep condotte a 190°C con una frequenza pari a 10 rad/s.

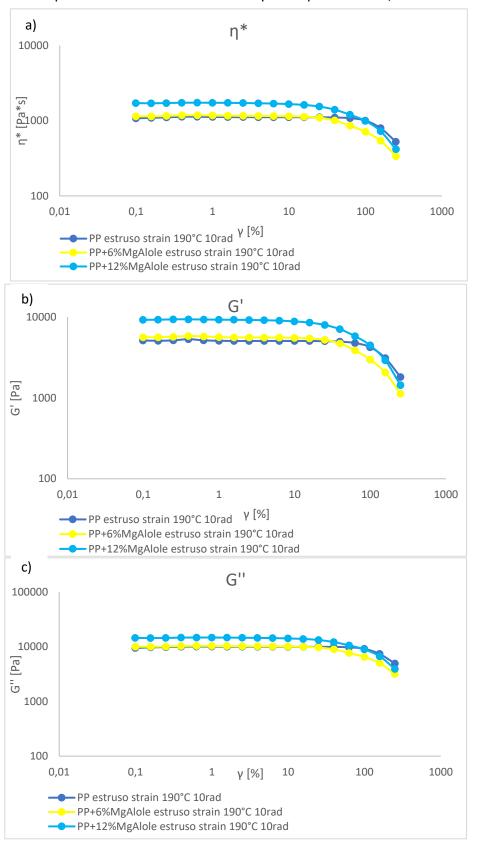


Figura 4.13: a) Viscosità, b) G', c) G'' di nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato durante strain sweep test

Nelle Fig. 4.14a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso contenente il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari rispettivamente al 7% e al 6%.

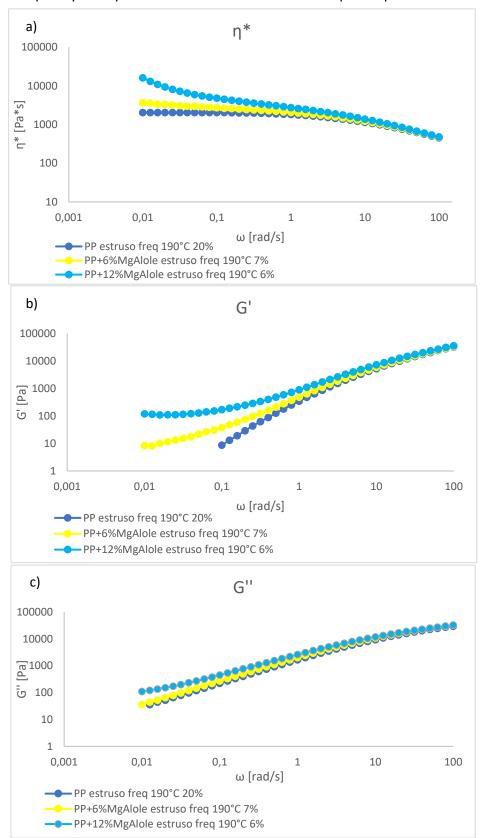


Figura 4.14: a) Viscosità, b) G', c) G'' di nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato durante frequency sweep test

Le prove di strain sweep test riportate nelle figure precedenti mostrano come i nanocompositi contenenti stearato mostrino diminuzione di viscosità, G' e G" al crescere della carica, mentre la modifica con oleato si traduce in un aumento dei parametri all'aumentare della presenza di seconda fase.

Le prove di frequency sweep mostrano un comportamento del PP puro tipicamente newtoniano a bassa frequenza, tale per cui le macromolecole riescono a rilassare completamente nel campo di frequenze investigativo, portando ad una invarianza del numero di entanglements. La presenza delle particelle di LDHs modificate comporta aumento delle proprietà reologiche in maniera proporzionale alla quantità di carica presente, specialmente a bassa frequenza nel caso di modifica con stearato, mentre la modifica con oleato comporta aumento del valore dei parametri da 0.01 rad/s fino a 10 rad/s.

In generale si nota come in presenza di nanocariche, pur in percentuale in peso bassa, l'andamento della viscosità durante il frequency sweep test cambi in maniera sostanziale. Queste idrotalciti sono caratterizzate da un aspect ratio AR elevato e quindi sarà notevole l'interfaccia polimero/nanofiller attraverso la quale si stabiliscono forti interazioni: se ben dispersi, i nanoplatelets impediscono il rilassamento delle macromolecole. Si evidenzia quindi la risposta delle interazioni tra il network delle macromolecole e quello delle nanoparticelle connesso alla matrice, che comporta aumento della viscosità. Si raggiunge la soglia di percolazione reologica delle cariche (Fig. 4.15): oltre questo valore di concentrazione critica, l'interazione tra particelle e matrice è forte e influenza il comportamento reologico a basse frequenze, impedendo il rilassamento delle macromolecole. Ciò si evidenzia con le prove XRD riportate in precedenza: l'analisi diffrattometrica conferma la presenza di strutture intercalate o parzialmente esfoliate e il raggiungimento di una corretta dispersione della seconda fase. Le prove SEM, inoltre, confermano la distribuzione delle cariche: LDHs modificate con stearato mostrano aggregati, al contrario la modifica con oleato comporta orientazione e migliore intercalazione della carica nella matrice.

L'aggiunta delle particelle a concentrazioni superiori della soglia di percolazione provoca una variazione del comportamento reologico da liquid-like a solid-like. Infatti, mentre la curva di G' in funzione della frequenza per il PP puro mostra la dipendenza tipica del comportamento terminale, osservato per polimeri omogenei completamente rilassati, i sistemi compositi mostrano comportamento diverso. In particolare, si nota un graduale appiattimento delle curve di G' nella zona a bassa frequenza, con perdita del comportamento terminale. Ciò è attribuibile ancora una volta, alle interazioni polimero/LDH che rallentano le dinamiche macromolecolari, impedendo il rilassamento delle catene di PP.

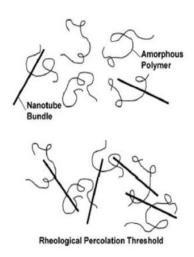


Figura 4.15: Soglia di percolazione reologica

Si ha inoltre una forte interazione filler-filler e la risposta meccanica del network tridimensionale comporta un aumento notevole del valore di viscosità a basse frequenze. Si evidenzia il fenomeno di yield stress, con superamento di uno sforzo minimo necessario per porre in movimentazione e far fluire il materiale. Ad alte frequenze il valore di viscosità risulta invece minore in presenza di cariche poiché la dispersione è ottimale e la deformazione è notevole: con l'allineamento dei filler e delle macromolecole della matrice, i platelets hanno funzione lubrificante e contribuiscono alla diminuzione di viscosità del sistema. Inoltre, durante l'estrusione le particelle potrebbero aver catalizzato una degradazione del PP, con risultante diminuzione di viscosità. La pendenza della curva di G' a basse frequenze risulta pari a 0, contrariamente a quanto si osservava con il PP puro, con pendenza della curva di G' pari a 2: i platelets impediscono il rilassamento e si perde il comportamento terminale del PP puro, ottenendo curve piatte indipendentemente dalla frequenza. Questo fenomeno si nota meno per G'', che risulta meno sensibile al fenomeno.

Nelle Fig. 4.16a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso contenente il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari rispettivamente al 10% e al 7%.

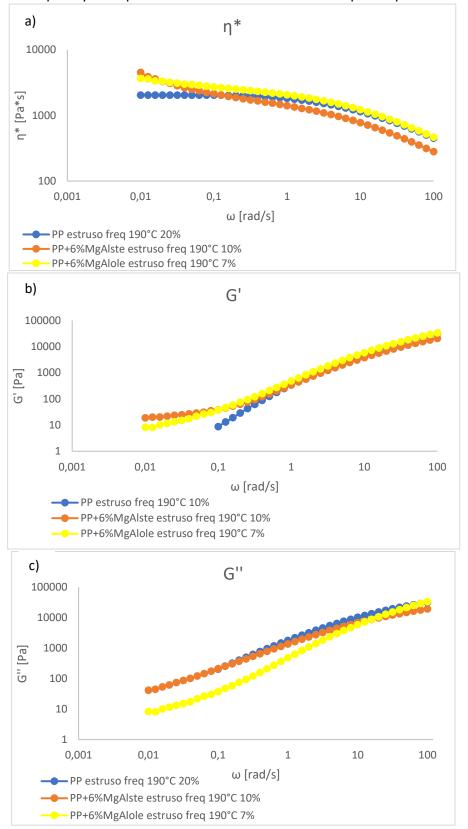


Figura 4.16: a) Viscosità, b) G' e c) G'' di nanocompositi contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato durante frequency sweep test

Nelle Fig. 4.17a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso contenente il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari rispettivamente al 7% e al 6%.

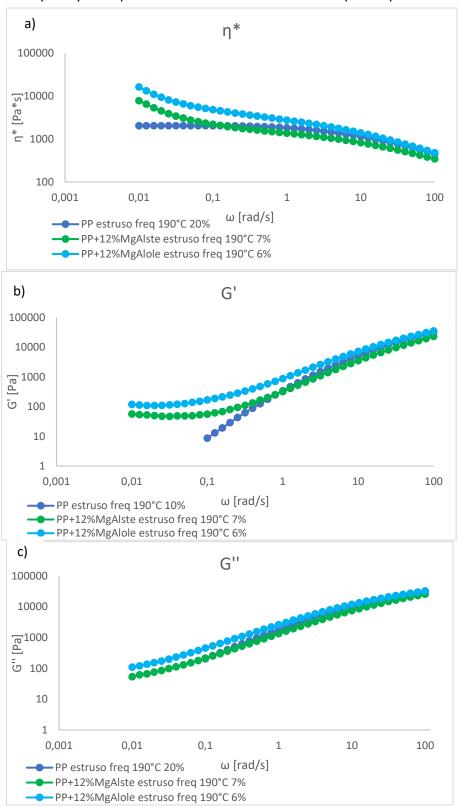
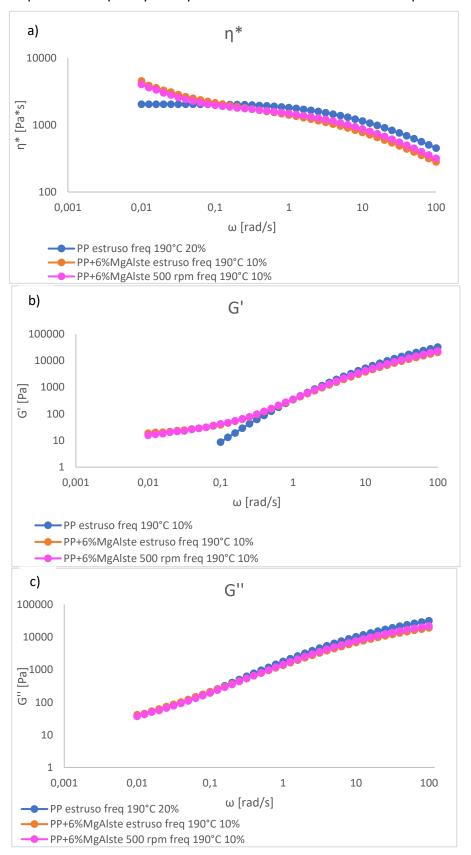


Figura 4.17: a) Viscosità, b) G', c) G'' di nanocompositi contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato durante frequency sweep test

Le prove di frequency sweep mostrano come l'introduzione delle cariche modificate con gruppi oleato, permettono l'ottenimento di viscosità e modulo più elevati: ciò potrebbe essere correlato ad una migliore dispersione delle cariche ottenuta nei compositi contenenti LDHs modificate con gruppi oleato, rispetto a quella ottenuta nei sistemi a base di LDHs modificate con stearato.

Nelle Fig. 4.18a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso e fibre stirate a 500 rpm contenente il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari al 10%.



 $\textit{Figura 4.18: a) Viscosit\`{a}, b) $G'$, c) $G''$ dell'estruso e delle fibre contenenti il 6\% wt di idrotalciti modificate con stearato$ 

Nelle Fig. 4.19a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso e fibre stirate a 500 rpm contenente il 6%wt di idrotalciti modificate con oleato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari al 7%.

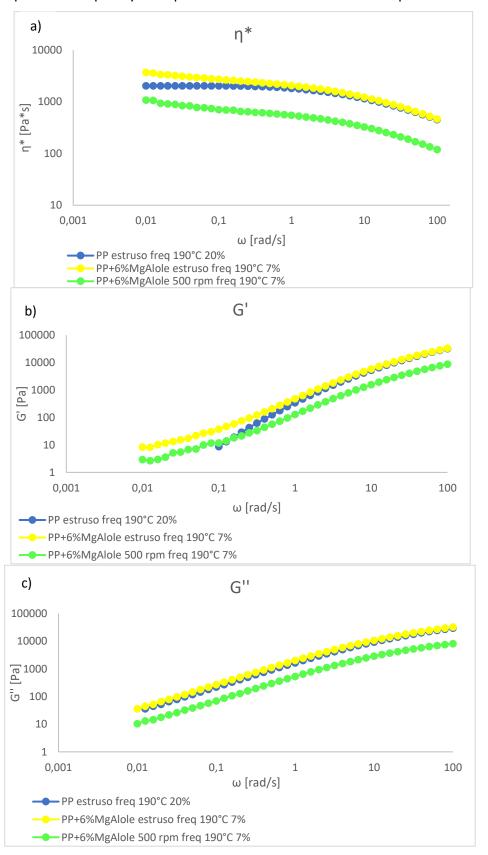


Figura 4.19: a) Viscosità, b) G', c) G'' dell'estruso e delle fibre contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con oleato

Nelle Fig. 4.20a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso e fibre stirate a 500 rpm contenente il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari al 7%.

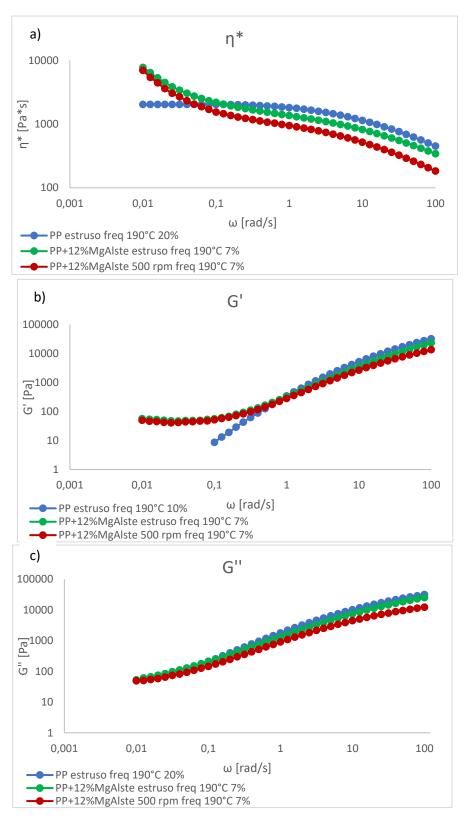
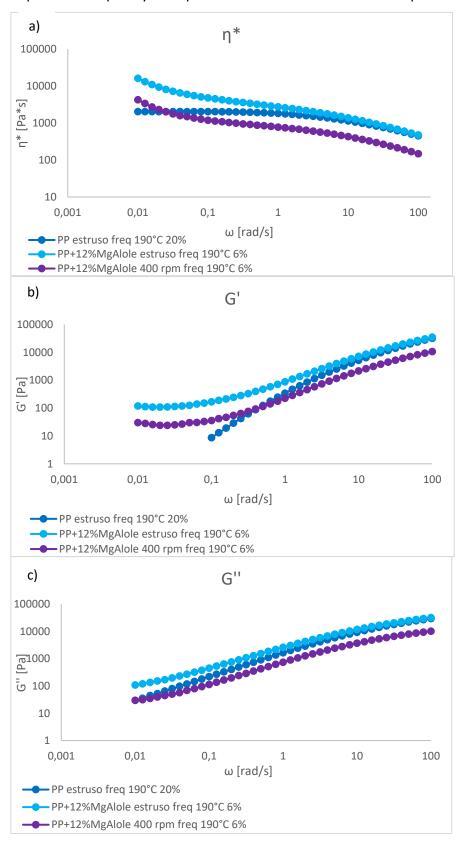


Figura 4.20: Viscosità, G' e G'' dell'estruso e delle fibre contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato

Nelle Fig. 4.21a), b) e c) si riporta la variazione di viscosità e di moduli elastici G' e G'' nel caso di estruso e fibre stirate a 400 rpm contenente il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato durante le prove di frequency sweep condotte a 190°C con uno strain pari al 6%.



 $\textit{Figura 4.21: a) Viscosit\`{a}, b) \textit{ $G'$, c) $G''$ dell'estruso e delle fibre contenenti il 12\%wt \textit{ $d$ i idrotalciti modificate con oleato} \\$ 

Il confronto tra l'estruso e le fibre stirate a rpm elevati mostra come in presenza di idrotalciti modificate con stearato lo stiraggio non comporti modifica dei parametri, mentre con il 6%wt di carica contenente oleato i moduli e la viscosità diminuiscono, così come rilevato anche per percentuali maggiori di seconda fase. Questo comportamento potrebbe essere causato dalla natura delle cariche: le idrotalciti sono tattoidi che possono essere spezzati e orientati durante lo stiraggio e quindi l'ottenimento della fibra, analogamente a quanto succede con le argille. I platelets vengono allontanati fino ad una distanza tale per cui le attrazioni elettrostatiche risultano trascurabili e, essendo flessibili, causano slipping tra le macromolecole, deformandole durante le prove reologiche, comportando diminuzione degli entanglements e conseguente diminuzione della viscosità. Ciò si verifica con la modifica con idrotalciti contenenti oleato che risultano disperse in maniera ottimale, mentre nel caso dello stearato si hanno agglomerati con platelets di dimensioni maggiori che impediscono questo fenomeno.

## 4.7 Risultati proprietà meccaniche

Per valutare l'effetto delle diverse percentuali e tipologie di carica sulle proprietà meccaniche si riportano le variazioni di sforzo a rottura e deformazione a rottura in funzione del rapporto di stiro DR (Drawing Ratio), pari al rapporto tra d<sup>2</sup>FILIERA/d<sup>2</sup>FIBRA, con dFIBRA valore medio di diametro della fibra e dFILIERA pari a 1 mm per i nanocompositi e 1.5 mm per il PP puro. L'andamento è evidenziato grazie ad un fitting lineare dei punti. Per visualizzare in maniera più chiara l'effetto del flusso elongazionale sulla distribuzione delle cariche, i dati sono stati normalizzati rispetto al valore di sforzo e deformazione a rottura della fibra a DR=1.

Nella Fig. 4.22 si riporta la variazione del valore di deformazione a rottura normalizzato ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 6%wt e il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato.

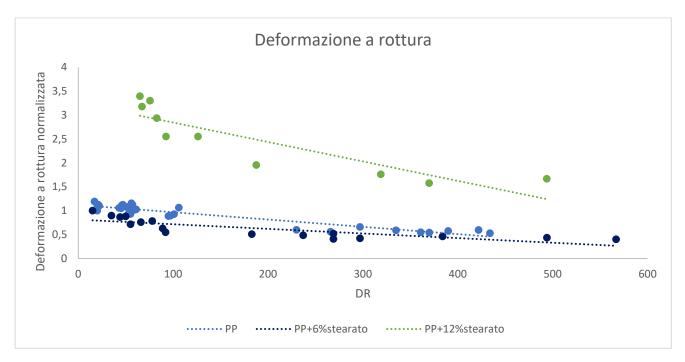


Figura 4.22: Deformazione a rottura per nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con stearato

Nella Fig. 4.23 si riporta la variazione del valore di deformazione a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 6%wt e il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato.

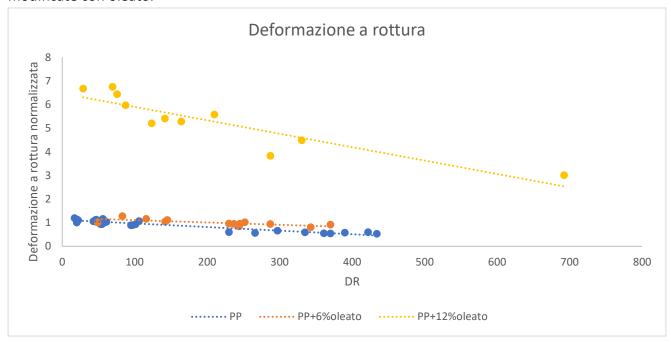


Figura 4.23: Deformazione a rottura per nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato

Nella Fig. 4.24 si riporta la variazione di deformazione a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con oleato e con stearato.

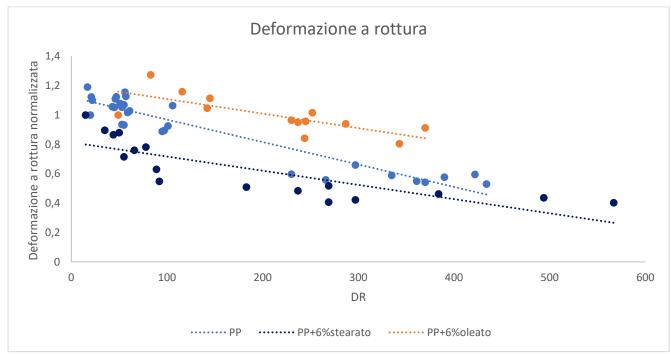


Figura 4.24: Deformazione a rottura per nanocompositi contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato

Nella Fig. 4.25 si riporta la variazione di deformazione a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato e con stearato.

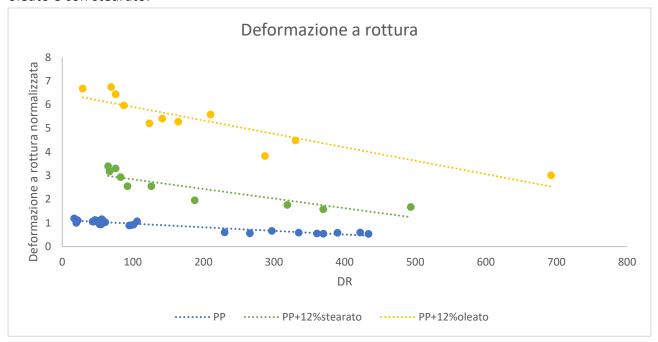


Figura 4.25: Deformazione a rottura per nanocompositi contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato

Si riporta inoltre la variazione dello sforzo a rottura. Nella Fig. 4.26 si riporta la variazione del valore di sforzo a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 6%wt e il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato.

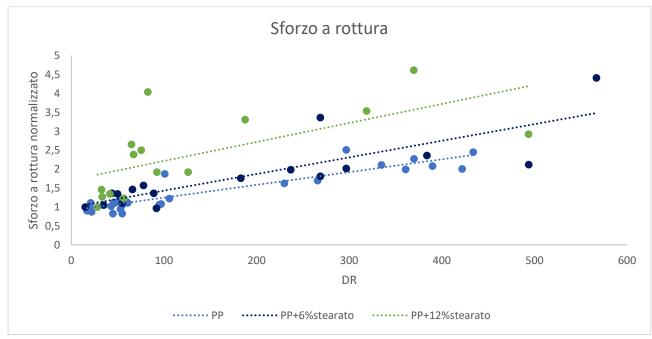


Figura 4.26: Sforzo a rottura per nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con stearato

Nella Fig. 4.27 si riporta la variazione del valore di deformazione a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 6%wt e il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato.

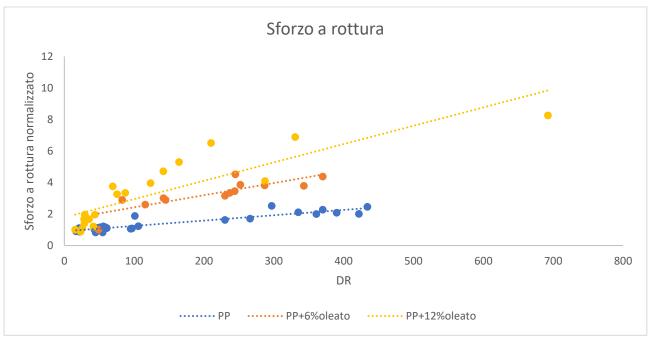


Figura 4.27: Sforzo a rottura per nanocompositi contenenti il 6%wt e 12%wt di idrotalciti modificate con oleato

Nella Fig. 4.28 si riporta la variazione di deformazione a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con oleato e con stearato.

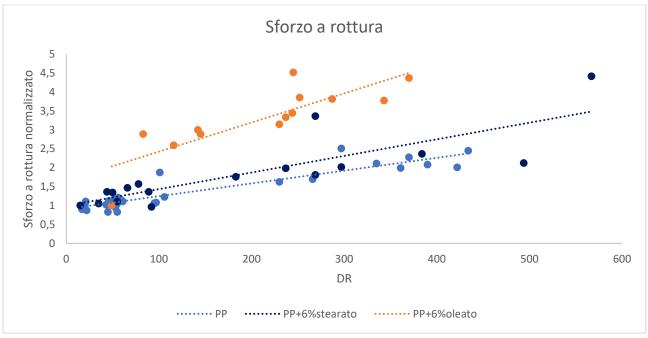


Figura 4.28: Sforzo a rottura per nanocompositi contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato

Nella Fig. 4.29 si riporta la variazione di deformazione a rottura normalizzato rispetto al valore minimo ricavato dalle prove nel caso di fibre contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato e con stearato.

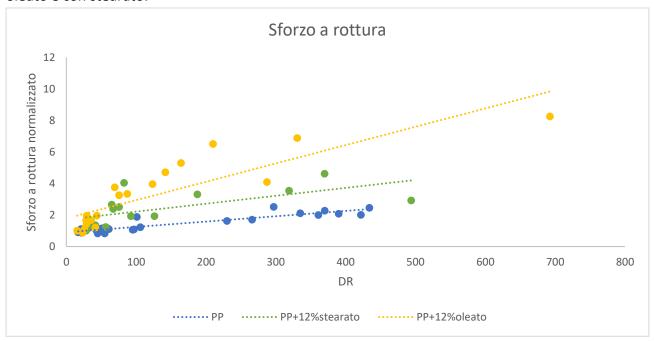


Figura 4.29: Sforzo a rottura per nanocompositi contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato e oleato

I risultati del dinamometro mostrano come la presenza di cariche in generale migliori i valori di deformazione e sforzo a rottura, specialmente quando la percentuale di seconde fasi aumenta. Per la deformazione a rottura le idrotalciti modificate con oleato risultano decisamente più efficaci, specialmente quando si ha presenza di 12%wt di carica.

Lo sforzo a rottura mostra un deciso aumento all'aumentare del DR. Questo comportamento è ampiamente rilevato in letteratura: l'aumento dell'intensità di stiro, e quindi del flusso elongazionale, comporta orientazione delle macromolecole e aumento della tensione a rottura, in quanto si sollecita un sistema non più isotropo, ma caratterizzato da catene orientate e da maggiore rigidità [12]. In presenza di cariche, questo parametro mostra comportamento simile a quello che descrive la matrice pura, ma l'effetto del flusso risalta ancora di più: in presenza del 12%wt di seconda fase, lo sforzo a rottura in funzione del DR aumenta più velocemente di quanto non si verifichi per il PP puro e la retta di interpolazione mostra pendenza più elevata. Si parla di effetto clay, che prevede, oltre all'orientamento delle macromolecole già descritto per la matrice, un secondo meccanismo silicato-lamellare che comporta aumento delle proprietà meccaniche del sistema all'aumentare del flusso elongazionale: si rileva orientazione dei platelets lungo la direzione di stiro e loro migliore dispersione, in quanto si ottiene aumento della percentuale di strutture intercalate o esfoliate finali. Oltre all'orientazione delle macromolecole, delle cariche e alla loro migliore dispersione, anche l'allontanamento dei platelets e quindi la maggiore intercalazione ed esfoliazione delle strutture migliora la tensione a rottura. Questo meccanismo risulta più evidente nel caso di LDHs modificate con oleato, in accordo con la loro migliore dispersione confermata dalla prova SEM.

## 4.8 Risultati SEM fibre

Nelle Fig. 4.30a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sulle fibre di PP contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con stearato. Si riscontra la presenza di carica, che però non mostra particolare orientazione.

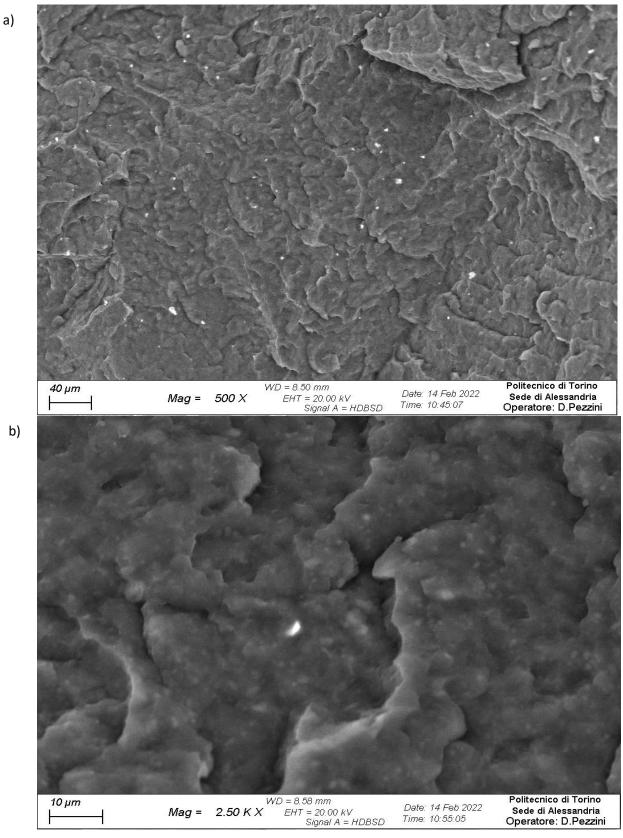
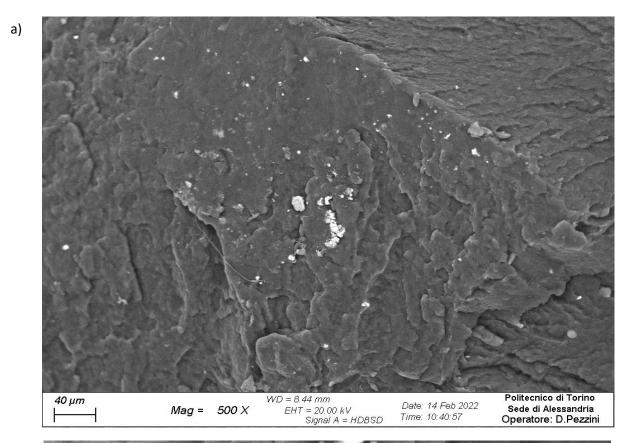
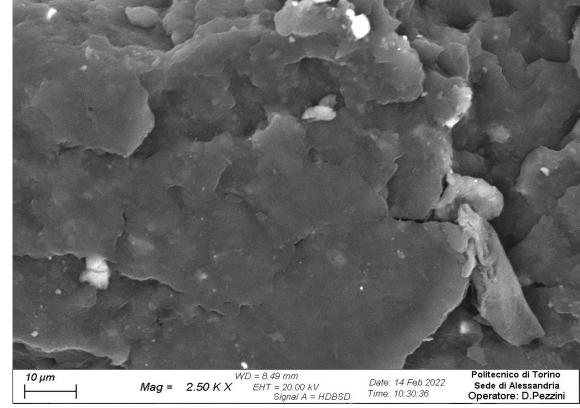


Figura 4.30: SEM PP+6%MgAlste fibre ad ingrandimenti pari a 500X (a) e 2.5KX (b)

Nelle Fig. 4.31a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sulle fibre di PP contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con stearato. Si riscontra la presenza di carica, che però non mostra particolare orientazione.

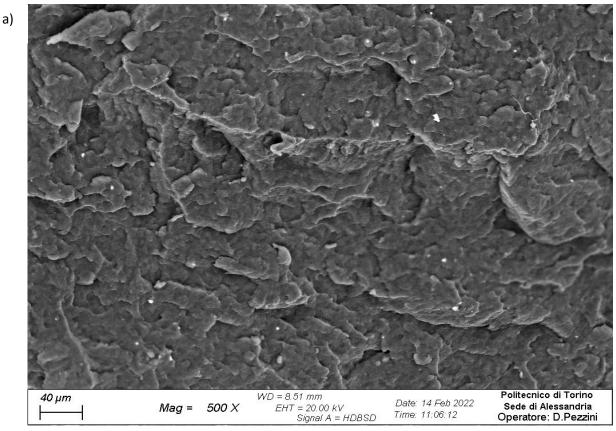




b)

Figura 4.31: SEM PP+12%MgAlste fibre ad ingrandimenti pari a 500X (a) e 2.5KX (b)

Nelle Fig. 4.32a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sulle fibre di PP contenenti il 6%wt di idrotalciti modificate con oleato. Si riscontra la presenza di carica, che risulta orientata lungo la direzione di flusso.



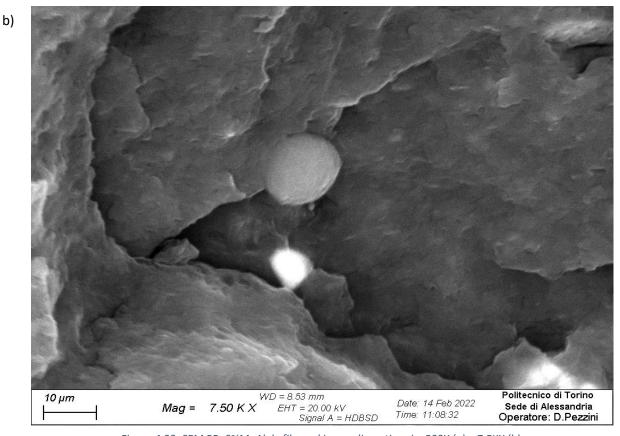
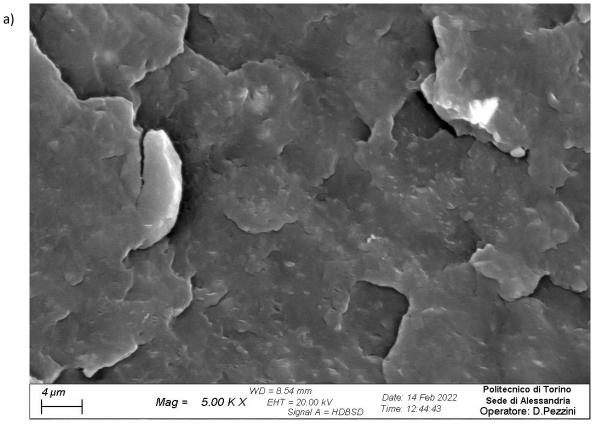


Figura 4.32: SEM PP+6%MgAlole fibre ad ingrandimenti pari a 500X (a) e 7.5KX (b)

Nelle Fig. 4.33a) e b) si riportano le immagini SEM ottenute sulle fibre di PP contenenti il 12%wt di idrotalciti modificate con oleato. Si riscontra la presenza di carica, che risulta orientata lungo la direzione di flusso.



b)

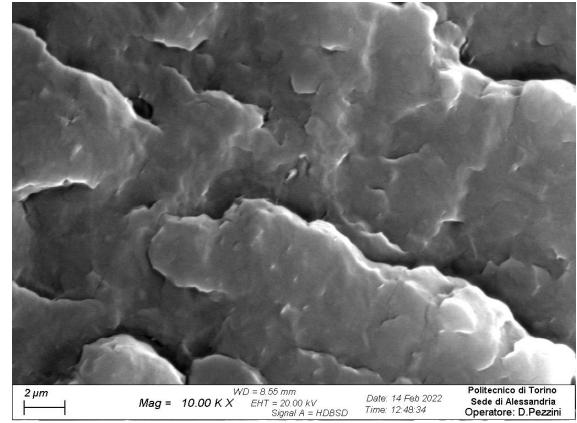


Figura 4.33: SEM PP+12%MgAlole fibre ad ingrandimenti pari a 5KX (a) e 10KX (b)

## 5. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati ottenuti ed analizzati nanocompositi a matrice polimerica, in particolare PP, contenenti idrotalciti MgAl modificate con gruppi stearati o oleati, con attenzione principalmente alle proprietà meccaniche. In particolare, si è analizzato l'effetto del flusso elongazionale sui sistemi ottenuti e sull'eventuale dispersione e orientazione della seconda fase.

La prima fase del lavoro di ricerca ha previsto l'ottenimento di compositi tramite melt compounding usando un estrusore bivite co-rotante. Alla matrice polimerica sono state aggiunte idrotalciti preventivamente modificate con gruppi oleato o stearato in percentuale in peso pari a 6 e 12%. In uscita si è eseguito uno stiro a caldo tramite reometro Rheospin per valutare l'effetto del flusso elongazionale non isotermo sui sistemi. In seguito, è stata eseguita una caratterizzazione del comportamento reologico e meccanico, delle proprietà termiche e della morfologia dei materiali estrusi e delle fibre così ottenute a diversi valori del rapporto di stiro.

L'aggiunta della seconda fase ha comportato miglioramento dei valori di sforzo e deformazione a rottura e aumento del contenuto di cristallinità, in quanto, come noto dalla letteratura, le nanocariche possono fungere da centri di nucleazione per i cristalliti. In particolare, le idrotalciti modificate con oleato hanno favorito l'incremento delle proprietà meccaniche a causa dell'ottenimento di strutture intercalate e/o parzialmente esfoliate. Questo meccanismo è confermato dall'analisi diffrattometrica a raggi X: i segnali nel caso di nanocompositi contenenti LDHs modificate con stearato risultano spostati verso angoli minori, indicando una struttura parzialmente intercalata, nel caso di oleato i segnali risultano molto più evidenti e anche l'intercalazione risulta favorita.

Per quanto riguarda il comportamento reologico dei materiali studiati, la presenza di tutte le tipologie di LDHs ha provocato un aumento dei valori di viscosità complessa a causa delle forti interazioni polimero/nanofiller stabilite nella regione interfacciale e di interazioni filler/filler. In particolare, le particelle, organizzate in networks semi 3D (a seguito del raggiungimento della soglia di percolazione reologica) impediscono il rilassamento macromolecolare e ciò induce e comporta aumento della viscosità e raggiungimento della soglia di percolazione reologica, oltre la quale l'interazione è forte e il rilassamento delle catene è impedito, con variazione del comportamento reologico da liquid-like a solid-like. Inoltre, le interazioni stabilite fra catene polimeriche e nanofillers ha provocato un rallentamento delle dinamiche macromolecolari, come indicato dall'appiattimento delle curve di G' a bassa frequenza. L'analisi del comportamento reologico delle fibre ha evidenziato una diminuzione della viscosità complessa in tutto il range di frequenze analizzato: questo fenomeno potrebbe essere imputato all'effetto plasticizzante delle cariche, disperse sottoforma di singoli platelets e non di tattoidi come negli estrusi. Tale modifica della morfologia delle cariche è imputabile all'azione del flusso elongazionale il quale, in maniera simile a quanto riscontrato per nanocompositi contenenti silicati lamellari, potrebbe aver favorito una migliore intercalazione o indotto un aumento della parziale esfoliazione delle cariche.

Si è inoltre analizzata la morfologia dei sistemi ottenuti tramite microscopia SEM. Nel caso di compositi contenenti idrotalciti modificate con stearato, si rileva la presenza di carica ma non si

evidenza una particolare orientazione; al contrario, la modifica con oleato comporta l'ottenimento di una preferenziale orientazione delle cariche nella direzione dello stiro, a conferma dell'azione benefica del flusso elongazionale.

Per quanto riguarda il comportamento meccanico dei sistemi sottoposti all'azione del flusso elongazionale, indipendentemente dal valore del DR, si sono ottenuti valori di sforzo a rottura crescenti al crescere del contenuto in peso di LDHs, in particolare nel caso di idrotalciti modificate con oleato. Inoltre, l'analisi dei dati in funzione del DR ha permesso di osservare un aumento progressivo dello sforzo a rottura all'aumentare del rapporto di stiro, sia per la matrice pura sia per i compositi. Nel caso del PP, tale comportamento è stato attribuito alla progressiva orientazione delle macromolecole lunga la direzione dello stiro, con conseguente aumento della resistenza meccanica del materiale. Per quanto riguarda i compositi, i valori della tensione a rottura tendono ad aumentare in funzione del DR in maniera più significativa rispetto a quanto osservato per la matrice, indice che il flusso elongazionale (oltre ad orientare le macromolecole) è stato efficace nel migliorare la dispersione della carica e ad orientarla preferenzialmente lungo la direzione di stiro, secondo un meccanismo di tearing/slipping già noto in letteratura nel caso di nanocompositi contenenti silicati lamellari.

In generale, i risultati raggiunti nell'ambito del presente lavoro di tesi hanno permesso di evidenziare un'azione benefica del flusso elongazionale su sistemi nanocompositi contenenti LDHs organomodificate, con un miglioramento della dispersione delle cariche in funzione dello stiro applicato e un conseguente aumento della resistenza meccanica dei sistemi investigati in funzione dell'intensità del flusso elongazionale. Possibili sviluppi futuri potrebbero riguardare una piena comprensione dei meccanismi alla base delle modifiche microstrutturali osservate, con particolare attenzione all'influenza della diversa natura chimica (struttura di base delle LDHs, diverso gruppo organomodificatore, diverso compatibilizzante, ecc.) dei materiali base sulle proprietà finali dei sistemi compositi.

## 6. Bibliografia e sitografia

- [1] Pedro HC Camargo, K. G. Satyanarayana, Fernando Wypych, *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities*, Marzo 2009
- [2] D. R. Paul, L. M. Robeson, Polymer nanotechnology: Nanocomposites, 2008
- [3] Miroslava Malisova, Michael Hornacek, Jozef Mikulec, Pavol Hudec, Vladimir Jorik, *FTIR study of hydrotalcite*, Ottobre 2018
- [4] Karen Maria Dietmann, Vicente Rives, Tobias Linke, Effect of Chain Length and Functional Group of Organic Anions on the Retention Ability of MgAl- Layered Double Hydroxides for Chlorinated Organic Solvents, Novembre 2019
- [5] Keun-Byoung Yoon, Seok Kyun Noh, Dong-ho Lee, *Polymer Nanocomposite of Mg-Al Hydrotalcite-Type Anionic Clay Modified with Organosulfate*, Gennaio 2008
- [6] M. Ardanuy, J. I. Velasco, Mg-Al Layered double hydroxide nanoparticles: Evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix, Dicembre 2010
- [7] Sunil P. Lonkar, Raj Pal Singh, Isothermal crystallization and melting behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, Marzo 2009
- [8] Sunil P. Lonkar, S. Morlat-Therias, N. Caperaa, F. Leroux, J. L. Gardette, Raj Pal Singh, Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites, Gennaio 2009
- [9] L. Moyo, Walter Focke, D. Heidenreich, Johan Labuschagne, H. -J. Radusch, *Properties of layered double hydroxide micro- and nanocomposites*, Aprile 2012
- [10] Francis Reny Costa, Mahmoud Abdel-Goad, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich, *Nanocomposites* based of polyethylene and Mg-Al layered double hydroxide. I. Synthesis and characterization, Marzo 2005
- [11] Francis Reny Costa, Udo Wagenknecht, Gert Heinrich, LDPE/Mg-Al layered double hydroxide nanocomposite: Thermal and flammability properties, Agosto 2007
- [12] Arrigo, Malucelli, La Mantia, Effect of the Elongational Flow on the Morphology and Properties of Polymer Systems: A Brief Review, Ottobre 2021
- [13] Burak Kutlu, Juliane Meinl, Andreas Leuteritz, Harald Bruenig, Gert Heinrich, *Melt-spinning of LDH/HDPE nanocomposites*, Agosto 2013
- [14] <a href="https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Moplen-HP500N/e8c2d3bb-d271-459f-a439-629a5d85a7da">https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Moplen-HP500N/e8c2d3bb-d271-459f-a439-629a5d85a7da</a>
- [15] <a href="https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/commercial-testing/translate-to-italian-glossary/cristallinita-grado-di-cristallinita/">https://www.netzsch-thermal-analysis.com/it/commercial-testing/translate-to-italian-glossary/cristallinita-grado-di-cristallinita/</a>

- [16] <a href="https://www.alamy.it/polipropilene-polipropilene-pp-plastica-struttura-chimica-formula-di-scheletro-image216973711.html">https://www.alamy.it/polipropilene-polipropilene-pp-plastica-struttura-chimica-formula-di-scheletro-image216973711.html</a>
- [17] <a href="https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/426512">https://www.sigmaaldrich.com/IT/it/product/aldrich/426512</a>
- [18] <a href="https://www.chimica-online.it/composti-organici/acido-stearico.htm">https://www.chimica-online.it/composti-organici/acido-stearico.htm</a>
- [19] <a href="https://www.chimica-online.it/composti-organici/acido-oleico.htm">https://www.chimica-online.it/composti-organici/acido-oleico.htm</a>
- [20] https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/567-7600?SID=srch-hj-567-7600
- [21] https://www.mpstrumenti.eu/portfolio/rheospin-mp-strumenti/
- [22] Avin Abdullah, Azad Mohammed, Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review, Gennaio 2019
- [23] Luigi Botta, Francesco Paolo La Mantia, Maria Chiara Mistretta, Antonino Olivero, Rossella Arrigo, Giulio Malucelli, *Structure-Property Relationships in Bionanocomposites for Pipe Extrusion Applications*, Marzo 2021

## Ringraziamenti

Voglio ringraziare innanzitutto la Prof.ssa Rossella Arrigo e il Prof. Alberto Frache per avermi dato la possibilità di appassionarmi ancora di più all'Ingegneria dei Materiali tramite questo lavoro di tesi e avermi seguita passo passo in questi mesi. Ringrazio tutto il personale della sede di Alessandria per avermi fatta sentire subito a mio agio, e in particolare Giulia e Brunella per aver risposto alle mie domande e avermi insegnato pazientemente ad utilizzare tutti gli strumenti. Questa esperienza incredibile mi ha permesso di capire non solo l'organizzazione di un laboratorio, ma anche quanto mi entusiasmi farne parte.

Sono poche le occasioni in cui si ha la possibilità di ringraziare chi ci circonda e dopo gli ultimi anni, voglio ringraziare tutti voi, che avete contribuito enormemente a questo traguardo.

Alla mia *famiglia*, per avermi sempre supportato in questo percorso, nonostante le difficoltà e le avversità esterne che abbiamo dovuto affrontare.

A Silvio (AAAALT), Marco, Silvia e Giuliano, per aver condiviso con me lezioni, sessioni ed esami.

Ad *Alma*, una delle scoperte più belle degli ultimi anni, per le lunghe chiamate Skype e per esserci capite fin da subito, dimostrando come il tempo sia relativo quando si incontra qualcuno di speciale.

A *Riccardo, Luca, Elisa e Ludovica*, per aver trascorso con me ogni estate tra serate, aperitivi, risate, gite in barca e pranzi nelle Langhe: "che fai, te ne privi?".

A Carola e Matteo, per continuare ad esserci nonostante la distanza.

Ad *Alessandro, Carlo* e *Edoardo*, per le risate, le bourguignonne, le birre al Clancy's, per aver sempre trovato il consiglio giusto al momento giusto e per avermi accolta a braccia aperte fin da subito.

Ad *Alice*, per far parte della mia vita da quasi 10 anni, assecondare il mio karaoke su Irama in macchina e per le frasi motivazionali.

A *Elisa*, per essere la persona più forte che io conosca e per avermi mostrato e insegnato l'arte del ricucire, del cambiare forma e del mutare. Continueremo a viaggiare su binari paralleli, sempre.

A *Beatrice*, la mia Sagittario preferita e *soulmate friend*, per aver condiviso con me sticker, viaggi, videochiamate, cene sul terrazzo e serate di Sanremo. È raro riuscire a sentirsi così vicini a qualcuno, che riesca a capirci quando noi non ne siamo in grado, sapendo di poter contare sempre sull'altro. GLS.

A *Federico*, per le cene a casa Barletta, il karaoke scatenato su Tiziano Ferro, le confidenze a notte fonda a Vienna e in Spagna e per non lasciarmi mai indietro. Sei tu la mia persona, sei tu la mia chiave.

A *Chiara*, per essere la mia gemella siamese, la mia forza, avermi fatta sentire vicina a chi non c'è più, colmando un vuoto che sembrava incolmabile e avermi impedito di perdere tutto solo perché avevo perso una parte. Sei riuscita a riaccendere la luce in momenti bui, a tenermi la mano quando mi svegliavo e avevo ancora paura e non vedo l'ora di festeggiare insieme questo traguardo.

E infine a *Davide*: dicono che chi trovi un amico trovi un tesoro, ma penso che questo modo di dire sia riduttivo nel nostro caso. Grazie per le innumerevoli ore di chiamate, di terapia gratuita, le lezioni sulle criptovalute, le serate Torino da bere, le metafore e per la tua energia contagiosa. Grazie per aver sempre trovato parole gentili ma oneste, avermi confortata, fatta ridere anche quando non c'era molto da ridere e per essere stato paziente e presente dal giorno zero. Grazie per aver remato insieme a me quando ero stanca: "va tutto bene".

"Riparare e ripararsi significa staccare il filo, lavorare alla possibilità di nascere di nuovo, di portare con dignità il passato e di rivolgersi al futuro con fiducia nelle proprie strumentazioni"