



**Politecnico  
di Torino**

**Politecnico di Torino**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Melt compounding di miscele a base di  
polietileni a diverso peso molecolare:  
influenza delle variabili di processo**

**Relatori**

Prof.ssa Rossella Arrigo

Dott.ssa Fulvia Cravero

**Candidato**

Alma Garofalo

Luglio 2023



*Alla mia premurosa famiglia,  
grazie per il vostro supporto  
e per il vostro profondo Amore*

*“Il futuro appartiene a coloro che credono nella bellezza dei propri sogni”*

*Eleanor Roosevelt*



# Indice

1	Introduzione.....	1
2	Stato dell'arte.....	3
2.1	Materiali polimerici a struttura gerarchica.....	3
2.1.1	La struttura gerarchica .....	3
2.1.2	Limiti dei materiali compositi.....	4
2.2	Materiali polimerici a struttura gerarchica ottenuti tramite processing da fuso .....	6
2.2.1	Parametri di processing.....	6
2.2.2	Estrusione.....	7
2.2.3	Stampaggio ad iniezione .....	7
2.2.4	Compounding assistiti da campi esterni .....	9
2.3	Materiali a struttura gerarchica a base polietilene .....	12
2.3.1	Microstruttura HDPE .....	12
2.3.2	Melt compounding di miscela.....	14
3	Materiali e metodi .....	15
3.1	Materiali .....	15
3.1.1	HDPE.....	15
3.1.2	HDPE: Lupolen.....	16
3.1.3	HDPE: Eraclene.....	17
3.2	Melt compounding – Estrusione bivate .....	18
3.2.1	Estrusore bivate Thermo Fisher .....	18
3.2.2	Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione.....	21
3.2.3	Fustellatrice.....	23
3.3	Caratterizzazioni .....	24
3.3.1	Caratterizzazione reologia: Reometro a piatti piani paralleli .....	24
3.3.2	Caratterizzazione termica: DSC .....	26
3.3.3	Diffrazione a Raggi X.....	28
4	Risultati e Discussione .....	29
4.1	Risultati Melt compounding e parametri di processo .....	29
4.1.1	Estrusione e parametri di processo .....	29
4.1.2	Discussione Melt compounding e parametri di processo.....	34
4.2	Analisi reologiche .....	35
4.2.1	Confronto prove reologiche dei polimeri puri e delle miscele .....	36

4.2.2	Confronto prove reologiche .....	42
4.3	Risultati DSC.....	46
4.3.1	Confronto prove DSC dei polimeri puri e delle miscele .....	46
4.3.2	Confronto prove DSC dei tre blend polimerici .....	49
4.3.3	DSC: analisi dati .....	55
4.4	Risultati XRD .....	62
4.4.1	Confronto analisi XRD dei polimeri puri e delle miscele.....	63
4.4.2	Confronto analisi XRD .....	65
5	Conclusioni.....	71
	Bibliografia e Sitografia .....	73

# 1 Introduzione

Lo studio delle relazioni esistenti fra processing, struttura e proprietà in sistemi complessi a base polimerica è un ambito particolarmente rilevante dell'ingegneria dei polimeri, in quanto la conoscenza dell'influenza dei campi di flusso che il materiale subisce durante la lavorazione permette di poter manipolare in maniera efficace la sua microstruttura e, di conseguenza, anche le sue proprietà finali.

In quest'ottica, negli ultimi anni stanno attirando un crescente interesse i materiali a base polimerica detti "a struttura gerarchica". In particolare, i materiali a struttura gerarchica presentano una organizzazione interna in strutture multiscala. Tale strutturazione si riflette nell'ottenimento di proprietà finali superiori rispetto ai tradizionali materiali polimerici omogenei. A seconda della tipologia di materiale gerarchico, si possono trovare strutture con scale molto diverse che vanno dalla dimensione molecolare, nanometrica, submicron e infine a livello mesoscopico.

Si è dimostrato che la generazione di una struttura gerarchica può essere controllata con precisione e le piccole variazioni portano ad ottenere risultati differenti. La personalizzazione della struttura finale è solitamente il risultato di una specifica operazione di lavorazione, influenzata da diversi aspetti e diversi parametri di processo quali temperatura, sforzi di taglio o elongazionali, ma anche diversi campi esterni quali ultrasuoni, campi elettrici e/o magnetici o l'applicazione di fluidi supercritici. Si parla dunque di una struttura gerarchica determinata dal campo applicato dall'esterno e questo rappresenta un argomento di grande interesse al giorno d'oggi.

Nel presente lavoro di tesi si è voluta valutare l'influenza dei parametri di processo sulla microstruttura di miscele omopolimero a base di polietilene ad elevata densità. Sono state considerate due diverse tipologie di HDPE commerciali, che differiscono fra loro per il peso molecolare (e, quindi, per la viscosità), per la formulazione di miscele per melt compounding usando un estrusore bivite. Sono state ottenute diverse miscele caratterizzate da: diversa composizione in peso, diverso profilo di temperatura durante il processing e diversa velocità di rotazione delle viti.

I materiali così ottenuti sono poi stati caratterizzati al fine di valutare l'influenza della scelta dei parametri processing sulla struttura cristallina ottenuta.

Inoltre, per studiare il comportamento del materiale e la struttura ottenuta sono state svolte differenti analisi, in particolare:

- Analisi reologica: con lo scopo di studiare la microstruttura del materiale allo stato fuso;
- Analisi DSC e XRD: con lo scopo di ottenere informazioni sulla struttura cristallina delle miscele.

Lo scopo del presente elaborato, quindi, è quello di valutare l'influenza della composizione del materiale (interazione tra i due polimeri puri) e della scelta dei parametri di processing sulla struttura cristallina finale.

Nello specifico, questo lavoro di tesi è strutturato come segue:

- Il secondo capitolo riporta lo stato dell'arte, nel quale viene presentata la definizione e l'origine della struttura gerarchica, i metodi di sintesi convenzionali, che presentano importanti limiti, e i nuovi spunti di ricerca che hanno mostrato interesse verso nuove tecniche. Inoltre, è descritto l'effetto che ha l'applicazione di campi esterni sulla formazione di questo tipo di struttura. Successivamente, viene approfondita la possibilità di ottenere una struttura gerarchica a base di HDPE mediante melt compounding. Infine, viene analizzata l'influenza dei parametri di processing sulla formazione della struttura gerarchica a base di HDPE.
- Nel terzo capitolo è riportata la descrizione dei materiali adoperati in questo elaborato e degli strumenti che sono stati utilizzati per la rilevazione dei dati dei diversi campioni. Viene presentata la fase di melt compounding, avvenuta tramite estrusore bivate, con la quale è stato possibile realizzare i tre blend polimerici. In seguito, sono descritti gli strumenti che hanno permesso la realizzazione dei campioni, di cui è stata fatta la caratterizzazione.
- Il quarto capitolo riporta i risultati ottenuti dalle diverse analisi e la discussione di quest'ultimi. In particolare, verranno discussi i risultati riguardanti l'analisi reologica, DSC e XRD dei diversi campioni.

## 2 Stato dell'arte

### 2.1 Materiali polimerici a struttura gerarchica

#### 2.1.1 La struttura gerarchica

I materiali a struttura gerarchica sono quei sistemi che presentano un'organizzazione interna gerarchica multiscala. In particolare, si tratta di strutture con scale molto diverse che vanno dalla dimensione molecolare, nanometrica, submicrometrica e infine a livello mesoscopico. Tale organizzazione strutturale risulta essere correlata a proprietà fisiche e chimiche migliorate rispetto a quelle dei classici materiali a struttura omogenea [1].

Nello specifico, i materiali a struttura gerarchica sono caratterizzati dalla presenza di strutture a diversi livelli di scala che sono complementari ma svolgono ruoli diversi garantendo funzionalità diverse, adatte per applicazioni multifunzionali. Viene definita una struttura gerarchica dalla possibilità di identificare delle caratteristiche strutturali che si verificano su scale dimensionali diverse. Può essere la base per la sintesi di nuove microstrutture che danno origine a proprietà fisiche migliorate o funzionali. Tali tipologie di strutture possono includere una maggiore resistenza meccanica, maggiore tenacità o altre proprietà fisiche specifiche [2].

La formazione di strutture gerarchiche è convenzionalmente ottenuta attraverso processi di modifica chimica di polimeri e/o particelle. Tuttavia, tale metodo ha presentato diversi limiti; tra cui la difficile industrializzazione, in quanto è un processo complicato da controllare, e il difficile smaltimento dei solventi, in quanto hanno un elevato impatto sull'ambiente. Per ovviare a queste problematiche, negli ultimi anni si è studiato come guidare l'ottenimento di tali strutture agendo sulla fase di melt processing.

In particolare, si è dimostrato che la generazione di una struttura gerarchica può essere controllata con precisione e le piccole variazioni portano ad ottenere risultati differenti. La personalizzazione della struttura finale è il risultato di una fase di melt processing che viene influenzata da parametri esterni, come gli aspetti termici, di taglio, di estensione, ultrasonici, elettronici, magnetici e di campi fluidi supercritici [1].

Il controllo di questi parametri ha suscitato grande interesse in quanto i materiali gerarchici sono particolari strutture che devono adempiere a nuove esigenze come: prestazioni molto elevate, versatilità delle proprietà, funzionalizzazione e ambiti di applicazione differenti.

Purtroppo, non è stato possibile soddisfare le nuove esigenze attraverso i metodi di lavorazione più tradizionali, in quanto questi presentavano limitazioni tecnologiche che impedivano l'ottenimento di una struttura controllata [2].

## 2.1.2 Limiti dei materiali compositi

Lo sviluppo della nanotecnologia ha permesso di raggiungere i requisiti tecnologici necessari a produrre i materiali gerarchici aprendo le porte a nuove sfide ed opportunità.

Nascono dal tentativo di migliorare le proprietà dei materiali cambiando le loro strutture interne. Prima di loro, sono stati studiati e adoperati i materiali compositi. I compositi sono materiali costituiti da due o più costituenti dissimili ossia con proprietà diverse che emergono durante la loro applicazione. Inizialmente, si pensava che questa tipologia di materiali permettesse possibilità infinite, con il tempo si è osservato che i costituenti hanno delle proprie strutture (a volte anche molto complesse) e che il potenziale che hanno per migliorare le proprietà del materiale composito risultano spesso limitate. Si è dimostrato come l'aggiunta o la riorganizzazione dei rinforzi possa migliorare alcune proprietà, ma allo stesso modo andare a danneggiarne delle altre. Questa problematica ha portato a cercare di modificare la struttura interna dei materiali ottenendo un miglioramento delle proprietà.

Allo stesso tempo ci sono materiali in natura che hanno mostrato proprietà straordinarie e hanno attirato l'interesse della comunità scientifica. Le proprietà straordinarie che sono state osservate sono associate a materiali costituiti da una complessa struttura gerarchica.

Esistono diversi sistemi biologici naturali, come il tendine, l'osso trabecolare, la madreperla, il legno e il bambù che mostrano architetture gerarchiche con un ruolo centrale della nanostrutturazione che permette di ottenere delle proprietà sorprendenti come, ad esempio, un'elevata resistenza e tenacità [2]. Tra questi materiali solo il tendine viene considerato denso, mentre gli altri sono cellulari [3].

Il tendine è costituito da collagene che a livello di scala molecolare risulta essere simile alla struttura dell'osso. Il collagene forma delle fibre che sono organizzate in fasci di fibre disposte parallele tra loro e con dimensioni progressivamente maggiori, come mostrato in Figura 2.1.2. A riposo le fibre non risultano perfettamente allineate, ma si orientano una volta sottoposte all'azione di un carico [3].

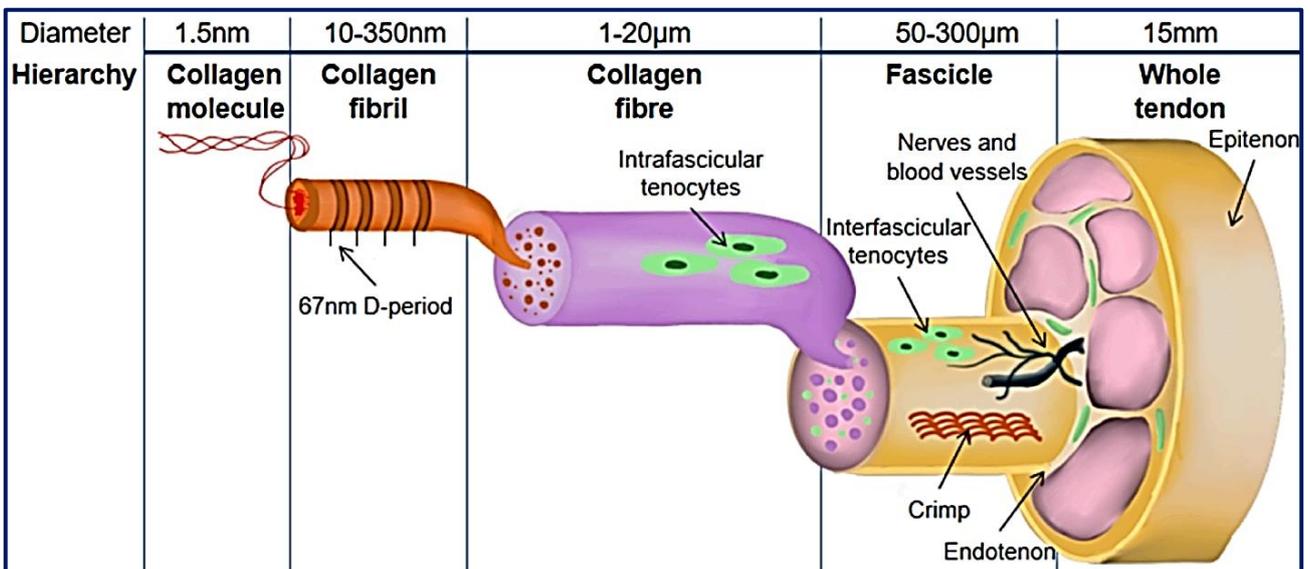


Figura 2.1.2: Struttura gerarchica del tendine [4]

Riuscire a sviluppare questo tipo di architetture in materiali artificiali risulta essere molto impegnativo. Negli ultimi anni la ricerca si sta focalizzando sullo studio di strutture gerarchiche per poter progettare materiali ad elevate prestazioni.

Grazie ai continui progressi tecnologici sono emerse nuove possibilità per permettere la produzione di materiali gerarchici con componenti modificati su scala nanometrica [2].

## 2.2 Materiali polimerici a struttura gerarchica ottenuti tramite processing da fuso

Per quanto riguarda i materiali polimerici termoplastici, le strategie di processing maggiormente diffuse (soprattutto a livello industriale) sono quelle che avvengono allo stato fuso. Le tecnologie di trasformazione più comuni sono, fra le altre, il compounding, l'estrusione, la compressione a caldo, lo stampaggio ad iniezione e la filatura di fibre [1]. All'interno di questo paragrafo sarà illustrata l'influenza dei parametri di processo sull'ottenimento e le caratteristiche di materiali a struttura gerarchica, e le prove sperimentali che possono essere utilizzate per la caratterizzazione di tali strutture.

### 2.2.1 Parametri di processing

Queste tecniche permettono di impostare parametri (la temperatura, lo shear rate, lo stress applicato e la velocità di deformazione) che sono in grado di influenzare le strutture microscopiche e le proprietà macroscopiche dei prodotti ottenuti. In particolare, consentono di controllare la configurazione della catena, il polimorfismo cristallino, l'orientamento e il comportamento di separazione di fase durante la fase di processing.

L'impatto che i parametri sopra citati hanno sulla morfologia e sulla struttura interna del polimero è stato verificato mediante l'ausilio di tecniche che effettuano dei test in situ, come ad esempio la diffrazione a raggi X e la spettroscopia ad infrarossi.

Tali tecniche hanno permesso di valutare l'evoluzione della cristallizzazione del polimero che si è ottenuta in funzione della scelta dei parametri di processing, dimostrando che è possibile ottenere una struttura gerarchica.

Inoltre, è stato possibile monitorare in tempo reale il processo di estrusione prelevando la massa fusa da diversi siti dell'estrusore e sottoponendola all'analisi spettroscopica.

Oltre al monitoraggio in situ, è stato adoperato anche un secondo metodo definito come "off-line". In questo caso, è possibile rivelare i cambiamenti delle strutture gerarchiche che sono il risultato dall'alterazione delle condizioni di processing; come ad esempio la temperatura, la pressione, lo stress e lo shear rate. A differenza dei metodi di monitoraggio in situ, questi studi di sondaggio off-line forniscono una conoscenza più profonda e diretta.

Entrambi i metodi hanno lo scopo di determinare quali sono le regole che stanno alla base della relazione che lega la fase di processing alla struttura e alle proprietà dei prodotti ottenuti.

Regolare le variabili di processing permette di poter fare una previsione sulla struttura gerarchica che si vuole ottenere e al contempo di ottimizzarne le varie fasi di preparazione; questo ha permesso di ottenere prestazioni macroscopiche migliori [1].

## 2.2.2 Estrusione

La maggior parte di queste variabili esterne sono state valutate su due tipi di apparecchi differenti; l'estrusore a vite e il *batch mixer*. L'estrusione è l'esempio più caratteristico tra i diversi metodi di miscelazione e compounding. Si è dimostrato che la miscelazione è strettamente correlata a due parametri chiave; il primo è la temperatura, mentre il secondo è la velocità di rotazione delle viti dell'estrusore, sapendo che quest'ultima è correlata allo sforzo di taglio che viene applicato al polimero.

La temperatura di estrusione è stata scelta con un valore superiore ai valori delle grandezze caratteristiche del polimero (il punto di rammollimento e la temperatura di fusione). A queste temperature, il materiale polimerico si comporta come un fluido viscoso che può sia scorrere che deformarsi quando è soggetto all'azione di uno sforzo applicato. La temperatura e la deformazione a cui è soggetto il polimero rappresentano perciò due fattori intrinseci del processo di fusione [1].

## 2.2.3 Stampaggio ad iniezione

Lo stampaggio ad iniezione è uno dei metodi di processing più utilizzati per la produzione di materiale polimerico. In particolare, è possibile ottenere delle barre per stampaggio ad iniezione che sono caratterizzate da struttura macroscopica costituita da un doppio strato pelle-nucleo; quest'ultimi sono il risultato di una differente storia termica tra lo strato esterno e lo strato più interno.

Durante la fase di processing, il fuso riempie l'intera cavità entrando direttamente in contatto con la parete fredda. In questo modo si viene a formare uno strato cutaneo che presenta un elevato grado di orientamento molecolare. Viceversa, nella regione più interna, il fuso non è in contatto con la parete dello stampo e questo permette un raffreddamento più lento garantendo il rilassamento delle molecole orientate. Di conseguenza, si viene a generare un core che ha un basso orientamento molecolare. Poiché lo strato cutaneo è solitamente molto sottile, il grado di orientamento medio di tutte le barre stampate ad iniezione è spesso molto basso.

Al fine di ottimizzare le proprietà meccaniche, ottenendo ad esempio un'elevata resistenza, modulo, rigidità e stabilità termica, è necessario migliorare il grado di orientamento nelle barre stampate ad iniezione.

Sono state sviluppate diverse strategie per ottenere tale miglioramento che prevedono però di includere l'uso di speciali additivi o l'introduzione di campi di taglio intensivi per poter sopprimere il rilassamento delle molecole orientate durante la fase di impaccamento. Perciò entra in gioco il controllo della morfologia in-process durante lo stampaggio ad iniezione.

Tra le numerose tecnologie di "controllo della morfologia in-process", il processo SCORIM ha attratto il maggior interesse. La macchina è costituita da due pistoni che si muovono in modo reversibile per produrre diverse modalità di campo di forza esterna, come ad esempio compressione costante (pressione costante), una transizione da compressione a decompressione (oscillazione in fase) e campo di flusso di taglio (oscillazione fuori fase). L'operazione SCORIM ha indotto la formazione di

una struttura 'shish kebab' altamente orientate nella barra stampata di HDPE, che è responsabile di un aumento del 59% del modulo di flessione. La bassa temperatura e il tempo di taglio più lungo hanno favorito la formazione di una struttura orientata.

Inoltre, si è osservato che per un polimero semicristallino come l'HDPE, l'aumento della frequenza di vibrazione provoca la formazione di struttura 'shish kebab', accompagnato rispettivamente da incrementi del 17% e del 44% della resistenza alla trazione e del modulo di Young. Per porre l'HDPE sotto l'azione di un campo di vibrazione è stata adoperata la tecnologia VAIM (vibration-assisted injection molding) che utilizza il movimento di una vite di iniezione sul polimero fuso.

Tra gli studi condotti con l'obiettivo di sviluppare tecniche per migliorare le proprietà meccaniche, numerosi sono quelli che hanno dimostrato che l'applicazione di uno sforzo di taglio intensivo rappresenta un modo semplice per ottenere un elevato orientamento molecolare, una morfologia anisotropa, una struttura ordinata e, infine, anche un notevole rinforzo meccanico [1].

In aggiunta, è stata studiata la relazione che lega lo shear rate e il peso molecolare all'orientamento della struttura della barra ottenuta mediante lo stampaggio ad iniezione. La valutazione della microstruttura e della morfologia cristallina di una barra stampata ad iniezione diventa molto complicata a causa dell'esistenza di un gradiente di taglio e di un gradiente di temperatura che varia dalla pelle al nucleo dei campioni.

La morfologia e l'effetto del peso molecolare sulla formazione della struttura 'shish kebab' è stata studiata in dettaglio esaminando la struttura lamellare dei campioni stampati ad iniezione di polietilene ad alta densità (HDPE) con differenti melt flow index (MFI).

Le barre ottenute tramite DPIM (dynamic packing injection molding) hanno presentato un orientamento complessivo che aumenta con la diminuzione del MFI. Si è formata la tipica struttura 'shish kebab', che si è sviluppata gradualmente dallo strato sottocutaneo fino al nucleo, in cui, invece, è presente una struttura costituita da sferuliti con lamelle distribuite in modo casuale.

Si è dimostrato che a MFI maggiore corrisponde un peso molecolare medio inferiore. Inoltre, per una data velocità di taglio, si è ottenuto un orientamento più alto per HDPE ad alto peso molecolare e basso MFI.

Tale comportamento è stato osservato anche per miscele a base di HDPE costituite da due tipologie di polietilene, simili per composizione chimica ma differenti per peso molecolare.

La formazione della struttura 'shish kebab' viene, quindi, garantita da un elevato peso molecolare e da elevati shear rate che migliorano l'orientamento molecolare [5].

Possiamo concludere che l'elaborazione di struttura gerarchica si è limitata a tre strategie più importanti: è stato possibile controllare la morfologia in-process tramite lo stampaggio ad iniezione, la coestrusione multistrato e la microfibrillazione in situ. La manipolazione della morfologia durante la fase di processing è un metodo potente per indurre la formazione di una microstruttura altamente orientata, che alla fine si traducono in un importante miglioramento delle proprietà meccaniche del materiale [1].

## 2.2.4 Compounding assistiti da campi esterni

Sono diversi i metodi che tramite compounding hanno permesso la realizzazione di una struttura gerarchica di materiale polimerico. L'estrusione è risultata la tecnica più importante. Come già descritto in precedenza, la velocità di rotazione delle viti è uno dei parametri chiave che permette di ottenere un melt compounding efficace. Si è dimostrato che la scelta di uno *shear rate* elevato ha permesso di applicare un elevato sforzo di taglio sul materiale da estrarre. Questa scelta è risultata efficace per l'ottenimento di una migliore miscibilità tra due polimeri immiscibili tra loro. È stato dimostrato di poter disperdere finemente delle lamelle di cristalli di poliammide 11 (PA 11) in una matrice di PVDF ottenendo un '*crystalline/crystalline blend*'. L'utilizzo di un'elevatissima velocità di taglio ha permesso di fabbricare anche dei compositi di CNT a base di matrici polimeriche, come ad esempio un polimero semicristallino, un '*crystalline/crystalline blend*' ed un elastomero termoplastico (copolimero a blocchi). Grazie alla variazione di questo parametro di processing, è stato ottenuto un importante miglioramento nell'ottenimento di una dispersione più omogenea dei CNT. Infatti, grazie all'applicazione di elevati *shear*, è stato possibile disperdere una quantità in peso pari al 15% di CNT in maniera omogenea in un copolimero triblocco (SEBS). L'incorporazione di CNT ha influenzato il comportamento di SEBS, causando la separazione di microfasi. Inoltre, la formazione di queste morfologie uniche in fase disperse, ottenute dall'applicazione di un campo di *shear* ad elevata velocità, ha influito sulle proprietà del materiale, migliorando la conducibilità elettrica e aumentando le prestazioni meccaniche del materiale. Tramite questo esempio, si è dimostrato che la diffusione di materia e l'elevato *flow mobility* sono ottenibili grazie al processo di estrusione applicato su materiale polimerico allo stato fuso. Tuttavia, l'applicazione di uno stress dovuto ad un elevatissimo shear è difficile da mantenere in un processo di estrusione allo stato fuso.

Per tale motivo, è stato proposto di effettuare un compounding per estrusione allo stato solido. Infatti, si è dimostrato che l'applicazione di un elevato shear sul materiale allo stato solido permette di generare un campo di sollecitazione che migliora il *thermodynamic blending* di due polimeri immiscibili, come ad esempio la miscibilità tra il polimetilmetacrilato (PMMA) e il poliisoprene. Tale tecnica di compounding, ha permesso l'ottenimento sia di una morfologia *dispersed-phase* nanometrica che di un *reactive chain coupling* tra PMMA e il poliisoprene. Inoltre, è stata sviluppata una nuova tecnica nominata '*solid-state shear pulverization*' (SSSP). Tramite questa tecnica è stato possibile estrarre materiale polimerico allo stato solido o allo stato quasi-solido, infatti, è stata in grado di fornire la combinazione di un elevato sforzo di taglio e di una forza di compressione che insieme hanno garantito l'ottenimento di una dispersione omogenea e di un'efficace compatibilità nel blend polimerico. In questo modo, è stato possibile ottenere morfologie di fase dispersa micrometrica e sub-micrometrica di polimeri immiscibili, come ad esempio di PS/PE, PS/PMMA e PP/PS.

Tramite questa tecnica è avvenuta una parziale miscibilità termodinamica tra i componenti del blend polimerico, dovuta alla formazione di un copolimero a blocchi in situ. Viceversa, nella tecnica di melt compounding allo stato fuso la compatibilità è di tipo termomeccanica.

La tecnica SSSP è stata adoperata anche per disperdere nanoparticelle di organoclay e di CNT in una matrice polimerica con lo scopo di ottenere un nanocomposito.

Dagli studi si è dimostrato un miglioramento dell'omogeneità di dispersione dei CNT e/o delle particelle di grafite in una resina di polipropilene. La nuova struttura ottenuta ha mostrato un incremento delle proprietà meccaniche, come ad esempio una maggiore *'strength'*, un modulo più alto e una maggiore duttilità. Inoltre, è stato possibile ottenere anche un'interessante struttura cellulare, ossia quella che costituisce il nanocomposito PS/CNT. In questa struttura cellulare, i domini di PS sono stati rivestiti con uno strato di CNT e questo ha permesso di ricavare una migliore conduttività elettrica rispetto a quella ottenuta da un nanocomposito preparato attraverso melt compounding.

Oltre ai campi di taglio di tipo meccanico, applicati attraverso un'elevata velocità di taglio e attraverso la tecnica SSSP, altri due campi esterni sono stati frequentemente utilizzati nel processo di estrusione, come ad esempio il flusso di anidride carbonica ultrasonica e supercritica (SC-CO<sub>2</sub>). Ovviamente, la natura fisica degli ultrasuoni e del campo di SC-CO<sub>2</sub> differisce molto dal campo di taglio meccanico. In particolare, il campo ultrasonico è dovuto alla generazione di un'onda di oscillazione energetica; adoperata per la lavorazione del polimero, in quanto le sue funzionalità includono la dispersione, la polverizzazione, l'attivazione e l'inizio della polimerizzazione. Tramite l'applicazione di un'oscillazione ultrasonica, è stato possibile indurre una migliore compatibilità in situ durante il processo di estrusione, necessario alla preparazione di un blend polimerico. Tale tecnica è stata adoperata per ottenere una dispersione omogenea di una fase dispersa di EPDM in una matrice polimerica PS. Gli studi hanno dimostrato che è possibile realizzare delle *'grafting reactions'* in situ tra i monomeri di anidride maleica (MAH) e le catene di poliolefine, adoperando la tecnica ultrasonica durante il processo di estrusione effettuato allo stato fuso.

Tramite tale tecnica è stato possibile anche facilitare l'esfoliazione e la dispersione di una nanoargilla organicamente modificata in una matrice di polipropilene; si è dimostrato che la nanostruttura dell'organoargilla ha causato un notevole miglioramento delle proprietà meccaniche del nanocomposito PP/organoargilla. Per i nanocompositi, l'aggiunta del 3% in peso di organoargilla ha comportato una strength che è 2,5 volte superiore a quella ottenuta dal campione convenzionale, mentre il modulo di trazione è aumentato del 24%.

Il flusso di anidride carbonica ultrasonica e supercritica descrive delle particolari condizioni di pressione e di temperatura. L'SC-CO<sub>2</sub> possiede una diffusività simile a quella di un gas e una densità simile a quella di un liquido. Inoltre, è solubile in molti polimeri fusi e può essere usata come plastificante per ridurre significativamente la viscosità del polimero fuso.

Per la preparazione di un blend polimerico in ambiente SC-CO<sub>2</sub> esistono due percorsi differenti, ossia uno non-reattivo e uno reattivo. Nel percorso non-reattivo, SC-CO<sub>2</sub> è in grado di ridurre la viscosità dei polimeri fusi e ha permesso l'alterazione del rapporto di viscosità tra i componenti del blend, portando all'ottenimento di una *'homogeneous dispersed-phase morphology'*. Viceversa, nel percorso reattivo, la SC-CO<sub>2</sub> ha facilitato la diffusione dei reagenti nel polimero reattivo. Nella preparazione di compositi polimerici che contengono cariche inorganiche, il ruolo principale della SC-CO<sub>2</sub> risulta essere quello di promuovere la dispersione delle cariche nelle matrici polimeriche.

Il flusso di anidride carbonica ultrasonica e supercritica ha permesso un miglioramento importante nella dispersione di organoargille in un polimero. Inoltre, ha potuto garantire la produzione su larga scala di nanocompositi polimero/organoargilla, in quanto è in grado di essere adoperato negli apparecchi utilizzati nel processo di estrusione.

Di conseguenza, si può affermare che, grazie all'introduzione di speciali campi esterni applicati, è possibile modulare e controllare la struttura gerarchica nei materiali polimerici. Per tale motivo si è pensato di studiare delle tecniche che attraverso la scelta dei parametri di processing possano permettere il controllo della struttura e della morfologia del materiale polimerico [1].

## 2.3 Materiali a struttura gerarchica a base polietilene

### 2.3.1 Microstruttura HDPE

Il polietilene (PE) è un polimero semicristallino le cui proprietà sono dipendenti dalla percentuale di contenuto di fase cristallina rispetto al contenuto di fase amorfa. Il polietilene è un polimero ottenuto dalla polimerizzazione dell'etilene monomero. È caratterizzato da una struttura molecolare simmetrica e dall'assenza di gruppi polari. La classificazione dipende dai diversi metodi di polimerizzazione che vengono adoperati per la sintesi del polimero:

- LLDPE: polietilene lineare a bassa densità;
- LDPE: polietilene a bassa densità;
- MDPE: polietilene a media densità;
- HDPE: polietilene ad alta densità [6].

In particolare, il polietilene ad alta densità (HDPE) è costituito da macromolecole lineari con basso grado di ramificazione e con una struttura regolare.

Sperimentalmente, è stato dimostrato che tra le quattro tipologie di polietilene l'HDPE è quella che presenta la più alta temperatura di fusione e la maggiore cristallinità, riportate in Figura 2.3.2. Inoltre, si è osservato come la cristallinità sia strettamente correlata alla densità, in quanto si riscontra un suo aumento all'aumentare della densità [6].

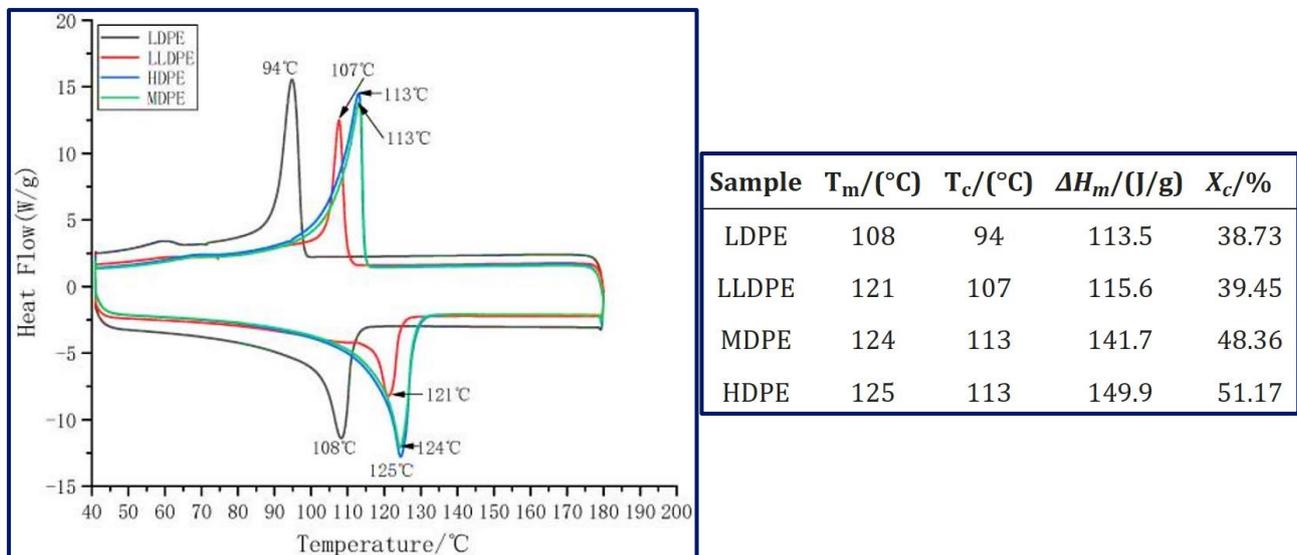


Figura 2.3.2: A sinistra curve DSC e a destra parametri di processo di cristallizzazione e fusione di quattro tipi di polietilene [6]

Il polietilene (PE) è un polimero semicristallino che può presentare due diverse tipologie di microstrutture (mostrate in Figura 2.3.1.), che si differenziano per il modo in cui si allineano le macromolecole durante il processo di cristallizzazione:

- Microstruttura a sferuliti, che è il risultato di un processo di cristallizzazione che avviene in condizioni di quiete;
- Microstruttura 'shish kebab', definita anche come 'microstruttura con nucleazione lineare', che è il risultato di una cristallizzazione che avviene in condizioni di flusso.

Entrambi i tipi di microstruttura presentano un'unità di base costituita da un cristallite lamellare che li differenzia per la sua disposizione nello spazio. In particolare:

- Sferuliti: i cristalli si allineano radialmente;
- Nucleazione lineare o 'shish kebab': i cristalli si dispongono perpendicolarmente alla direzione del flusso. Inoltre, i cristalli fungono da siti di nucleazione per la cristallizzazione della parte restante di materiale. L'orientamento dei 'nuclei lineari' definisce anche l'orientamento delle lamelle che si formeranno in seguito, in quanto si svilupperanno in direzione di crescita perpendicolare alla direzione del flusso.

La tipologia di struttura cristallina che si può ottenere varia tra la struttura a sferuliti e la struttura 'shish kebab' e l'ottenimento dell'una o dell'altra dipende strettamente dal metodo di lavorazione scelto.

Sia i polimeri sferulitici che quelli nucleati linearmente sono materiali complessi, la cui microstruttura dipende fortemente dalla natura chimica e dalla storia del processo di produzione. La microstruttura, a sua volta, è in grado di variare le proprietà dei polimeri.

Nello specifico, lo 'shish kebab' è una struttura particolare dove le 'shishes' corrispondono ai cristalli allungati della struttura a nuclei lineari e i 'kebabs' corrispondono alle lamelle [7].

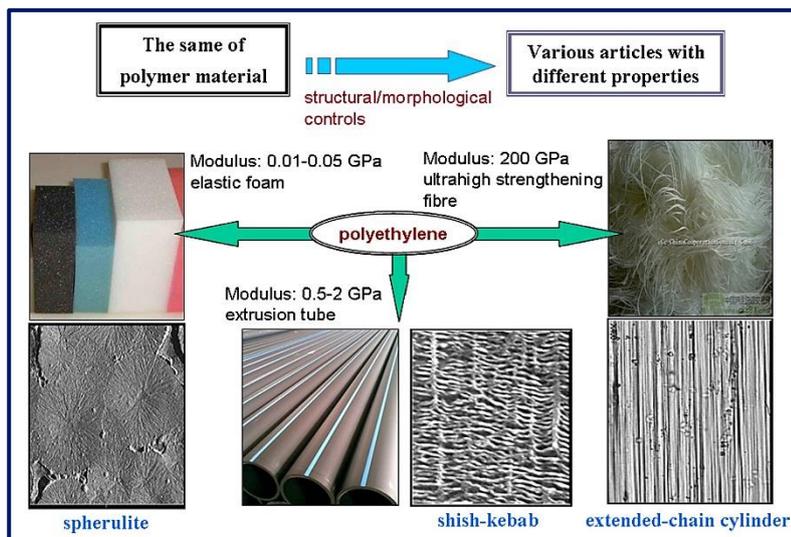


Figura 2.3.3: Differenti tipologia di microstruttura del polietilene [1]

### 2.3.2 Melt compounding di miscele

I sistemi di materiali polimerici multifase e multicomponente, come ad esempio le miscele, richiedono uno stadio iniziale di miscelazione prima di eseguire la procedura di stampaggio. Questa fase è cruciale per poter effettuare il controllo strutturale e morfologico dei materiali polimerici lavorati.

Per garantire il controllo della struttura gerarchica che si sta formando, è possibile impostare l'applicazione di uno speciale campo esterno.

Esistono diversi tipi di campi esterni applicabili, come ad esempio:

- Campo meccanico nella quale si applica un campo di forza; come uno sforzo di taglio ad altissima velocità o uno sforzo di taglio allo stato solido;
- Campo energetico per mezzo di oscillazione ultrasonica;
- Campo di flusso per mezzo di CO<sub>2</sub> supercritica.

La maggior parte di queste i processi di compounding sono stati implementati su due tipi di apparecchi di lavorazione, un estrusore a vite e un mescolatore a lotti.

Tra i vari metodi di melt compounding, l'estrusione sembra essere il più importante. La velocità di rotazione della vite e la temperatura di estrusione risultano essere i due parametri chiave per l'ottenimento di miscele polimeriche a base di polietilene.

È stato dimostrato che realizzando delle miscele a base di polietilene è possibile ottenere materiali con elevate prestazioni e/o materiali funzionalizzati, ovvero che presentano specifici comportamenti fisici, come particolari proprietà ottiche, conduttive, termiche e di barriera [1].

## 3 Materiali e metodi

### 3.1 Materiali

#### 3.1.1 HDPE

Il Polietilene (PE) è il polimero sintetico maggiormente prodotto al mondo. Esistono diversi tipi di PE che presentano proprietà fisiche diverse, strutture chimiche diverse e applicazioni diverse. Nel caso del PE si è osservato che all'aumentare della densità, e quindi della cristallinità, aumenta anche la rigidità. In funzione della densità è possibile distinguere tipologie di PE diverse: Polietilene ad alta densità (HDPE) è caratterizzato da macromolecole lineari con poche ramificazioni corte. Tramite il MFI (Melt Flow Index) è possibile distinguere i vari tipi di PE e al contempo si stabilisce la processabilità. Nel caso dell'HDPE, il MFI indica che sia adatto ad essere processato tramite estrusione.

Il Polietilene ad alta densità, detto HDPE, è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia delle Poliolefine. Questo composto chimico è il risultato della polimerizzazione dell'etilene con catalizzatore di Ziegler-Natta che riduce al minimo il tipo e la posizione delle ramificazioni del polimero. La sua formula chimica è la seguente, riportata in Figura 1.1:



Figura 1.1: Formula chimica di HDPE

L'HDPE ha delle ottime proprietà meccaniche; è un materiale tendenzialmente opaco, rigido e resistente alle alte temperature e alla maggior parte dei solventi.

In questo lavoro sperimentale sono stati analizzati due tipi diversi di HDPE che si differenziano in particolare per il valore di MFI:

- 1) Lupolen 5021 DX che presenta un valore di MFI pari a 0.25 g/ 10 min;
- 2) Eraclene MP90U che presenta un valore di MFI pari a 7 g/ 10 min.

Questi primi due tipi di HDPE rappresentano due materiali allo stato vergine. In questo lavoro di Tesi non sono state valutate solo le proprietà dei polimeri vergini, ma sono stati realizzati anche tre blend. Questi blend sono il risultato della miscela di percentuali diverse dei due polimeri vergini.

### 3.1.2 HDPE: Lupolen

Il Lupolen 5021DX [8] (Figura 3.1.1) è una delle due tipologie di Polietilene ad alta densità, che viene prodotto dalla Lyondellbasell. Il Lupolen 5021DX è caratterizzato da un'ottima resistenza chimica e da una buona fluidità, risultando adatto alla produzione di parti ingegneristiche.



Figura 3.1.1: Lupolen 5021DX

Le principali caratteristiche di questo materiale (presenti sulla scheda tecnica pubblicata dal produttore) sono riportate in Tabella 3.1.

<b>MFI (190 °C/2.16 Kg)</b>	<b>0.25 g/10 min</b>
<b>Density</b>	<b>0.950 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Tensile Modulus</b>	<b>1000 MPa</b>
<b>Tensile Stress at Yield</b>	<b>25 MPa</b>
<b>Tensile Strain at Yield</b>	<b>9 %</b>
<b>Peak Melting Point</b>	<b>131 °C</b>
<b>Melt Temperature</b>	<b>170 – 200 °C</b>

Tabella 3.1: Proprietà del Lupolen 5021DX

### 3.1.3 HDPE: Eraclene

L' Eraclene MP90U [9] (Figura 3.1.2) è la seconda tipologia di Polietilene ad alta densità. Viene prodotto dalla Versalis. È un polietilene omopolimero ad alta densità (HDPE) con antiossidanti. Risulta essere un materiale ideale per applicazioni dove viene richiesta elevata rigidità, resistenza alla distorsione ed all'impatto.



Figura 3.1.2: Eraclene MP90U

Le principali caratteristiche di questo materiale (presenti sulla scheda tecnica pubblicata dal produttore) sono riportate in Tabella 3.2.

<b>MFI (190 °C/2.16 Kg)</b>	<b>7 g/10 min</b>
<b>Densità</b>	<b>0.960 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Carico di snervamento</b>	<b>30 MPa</b>
<b>Carico a rottura</b>	<b>17 MPa</b>
<b>Allungamento a rottura</b>	<b>400 %</b>
<b>Modulo a flessione</b>	<b>1450 MPa</b>
<b>Punto di fusione</b>	<b>137 °C</b>
<b>Melt Temperature</b>	<b>190 – 260 °C</b>

Tabella 3.2: Proprietà del Eraclene MP90U

## 3.2 Melt compounding – Estrusione bivate

### 3.2.1 Estrusore bivate Thermo Fisher

L'estrusore bivate Thermo Fisher (Figura 3.2.1.1) è il primo strumento che viene adoperato per la preparazione dei blend. È costituito da un corpo cilindrico che è termoregolato; presenta 8 zone (Figura 3.2.1.3), di cui 7 interne e 1 per la testa dell'estrusore, la cui temperatura può essere regolata da un pannello di controllo. All'interno del corpo cilindrico ruotano due viti gemelle co-rotanti caratterizzate da un diametro costante. Tramite lo stesso pannello di controllo è possibile regolare la velocità delle viti. Le viti hanno diverse funzioni: si occupano del trasporto del materiale all'interno dell'estrusore, la fusione del polimero solido, il mescolamento, il degasaggio e il pompaggio attraverso il corpo cilindrico dell'estrusore.

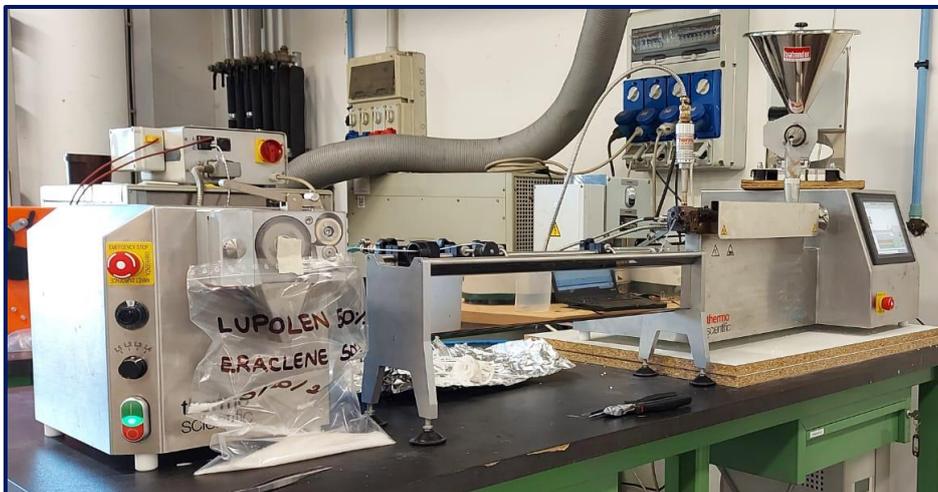


Figura 3.2.1.1: Estrusore bivate Thermo Fisher

La portata del materiale viene controllata tramite il dosatore volumetrico, mostrato in Figura 3.2.1.2.

Nella fase di dosaggio è infatti possibile scegliere la velocità con il quale alimentare l'estrusore.

La portata che è stata scelta per immettere l'HDPE è pari a circa 300 g/h.

Questo tipo di estrusore lavora a bocca affamata con cilindri riscaldati lunghi 40 L/D che contengono viti di diametro pari a 11 mm.

Per estrudere i cinque materiali a base di HDPE è stato adoperato un ugello con diametro pari a 1.5 mm.



Figura 3.2.1.2: Dosaggio

A valle dell'estrusore, a seguito della fuoriuscita del polimero fuso dalla testa dell'estrusore, vi è un sistema di raffreddamento che funziona ad acqua. Per ottenere il materiale a granuli, il filo di polimero ottenuto viene asciugato e fatto passare all'interno della taglierina in cui è possibile regolare la velocità e la dimensione dei granuli, che viene riportata in Figura 3.2.1.4.



Figura 3.2.1.3: Estrusore\_8 zone

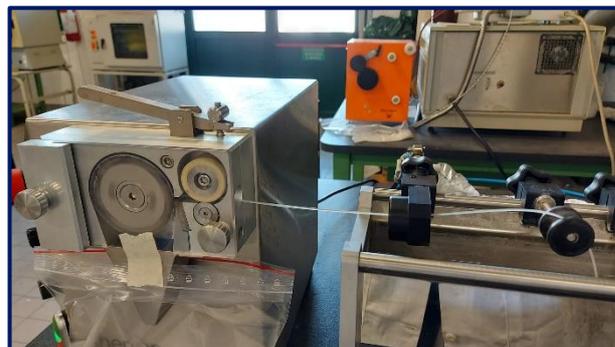


Figura 3.2.1.4: Taglierina

### 3.2.1.1 Parametri di processo Estrusore bivate Thermo Fisher

La portata totale che viene inserita nell'estrusore è pari a circa 300 g/h.

Tramite melt compounding, effettuato con l'ausilio dell'estrusore bivate, sono stati ottenuti cinque materiali; due corrispondono ai polimeri vergini e tre ai blend polimerici.

I blend polimerici si ottengono con percentuali diverse dei due polimeri vergini, così come viene riportato nella Tabella 3.2.1.1.

MATERIALI	LUPOLEN %	ERACLENE %
<b>LUPOLEN</b>	<b>100 %</b>	<b>0 %</b>
<b>L70</b>	<b>70 %</b>	<b>30 %</b>
<b>L50</b>	<b>50 %</b>	<b>50 %</b>
<b>L30</b>	<b>30 %</b>	<b>70 %</b>
<b>ERACLENE</b>	<b>0 %</b>	<b>100 %</b>

Tabella 3.2.1.1: I 5 materiali

Sono stati adoperati due diversi profili di temperatura e due velocità diverse delle viti. In questo modo è stato possibile ottenere quattro combinazioni diverse di temperature e rpm con le quali sono stati estrusi i cinque materiali. Di seguito, vengono riportate in Tabella 3.2.1.2 le combinazioni di estrusione.

<b>ESTRUSIONI (Temperatura e rpm)</b>		
<b>1°</b>	<b>175 °C</b>	<b>150 rpm</b>
<b>2°</b>	<b>175 °C</b>	<b>400 rpm</b>
<b>3°</b>	<b>190 °C</b>	<b>150 rpm</b>
<b>4°</b>	<b>190 °C</b>	<b>400 rpm</b>

Tabella 3.2.1.2: Le 4 combinazioni di parametri di processo impostati durante il processing

### 3.2.2 Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione

La pressa a piani caldi per stampaggio a compressione è il secondo strumento che viene adoperato per la realizzazione dei provini; viene mostrata in Figura 3.2.2.1.

Si tratta della Pressa Collin P200T che è costituita da due piatti che vengono portati a temperatura; uno fisso e uno mobile come mostrato in Figura.

Al contempo vi è un sistema idraulico che ha diverse funzioni: permette l'apertura e la chiusura delle piastre e l'applicazione di una pressione che risulta essere uniforme su tutta l'area delle piastre stesse.

Infine, vi è un sistema di raffreddamento delle piastre che avviene tramite acqua e permette di consolidare la forma dei provini ed estrarre lo stampo dalla piastra.



Figura 3.2.2.1: Pressa a piani caldi per stampaggio a compressione

I provini sono stati ottenuti tramite stampo in metallo a forma quadrata con area pari a 10 cm x 10cm e spessore pari a 1 mm, mostrato in Figura 3.2.2.2.



Figura 3.2.2.2: Stampo quadrato

### 3.2.2.1 Parametri Pressa per stampaggio a compressione

Il riempimento dello stampo quadrato è stato realizzato tramite il calcolo della massa di materiale pari a 10.1 g.

I pellet estrusi sono stati posti all'interno dello stampo quadrato, che viene a sua volta posizionato tra due piastre metalliche ricoperte da due fogli di alluminio. L'assemblaggio viene inserito tra i due piani, superiore e inferiore, della pressa che sono stati portati a temperatura.

La procedura dello stampaggio per compressione prevede diversi step:

- 1) vengono inseriti 10.1 g di pellet estruso nello stampo;
- 2) si crea una struttura nel quale lo stampo viene inserito tra due lastre metalliche, rivestite con un foglio di alluminio;
- 3) i due piani della pressa, uno fisso e uno mobile, vengono riscaldati;
- 4) si ha un'iniziale fusione dei pellet;
- 5) seguono, 10 degassaggi necessari per l'eliminazione di bolle che rappresentano un possibile difetto del campione;
- 6) si procede con la fase di compressione, che avviene applicando una pressione pari a 100 bar;
- 7) tramite il sistema di raffreddamento ad acqua si raggiunge una temperatura di circa 70 °C;
- 8) raggiunta tale temperatura si può estrarre manualmente lo stampo ottenuto.

In Tabella 3.2.2.1 vengono riportati i parametri con la quale è stata effettuata questa procedura.

<b>CAMPIONI</b>	
<b>Massa di pellet</b>	<b>10.1 g</b>
<b>Tempo di preriscaldamento</b>	<b>3 min</b>
<b>Pressione</b>	<b>100 bar</b>
<b>Tempo di Pressata</b>	<b>2 min</b>

Tabella 3.2.2.1: Parametri Pressa per stampaggio a compressione

### 3.2.3 Fustellatrice

La pressa a piani caldi è stata adoperata per ottenere uno stampo quadrato. Successivamente, viene utilizzato il terzo e ultimo strumento per la preparazione dei campioni, riportato in Figura 3.2.3.1, necessario per ottenere i provini che verranno analizzati.

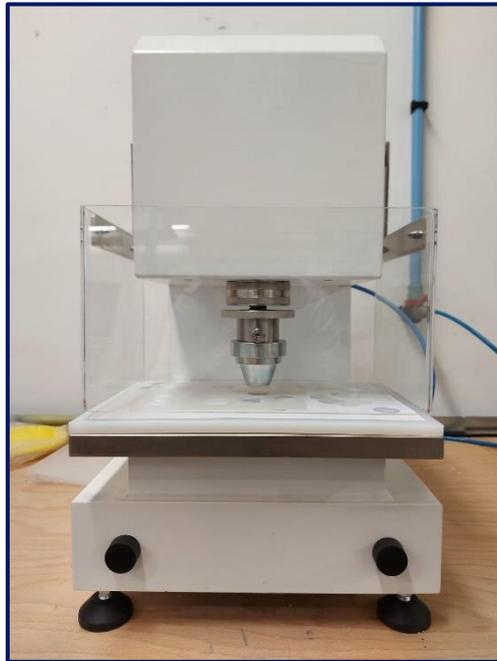


Figura 3.2.3.1: Fustellatrice

La fustellatrice è uno strumento che permette di ottenere dei provini a forma di cerchio, con diametro pari a 25 mm, partendo da uno stampo quadrato. In seguito, tali provini saranno soggetti alle prove reologiche, mostrati in Figura 3.2.3.2.

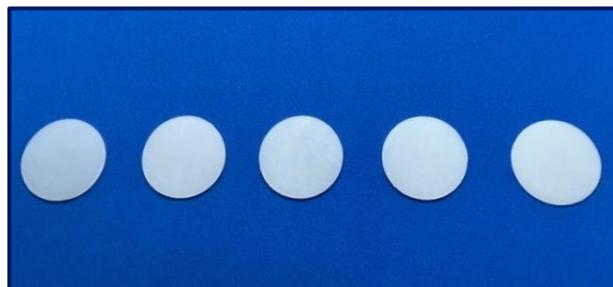


Figura 3.2.3.2: Provini

## 3.3 Caratterizzazioni

### 3.3.1 Caratterizzazione reologia: Reometro a piatti piani paralleli

La caratterizzazione reologica è fondamentale per descrivere la microstruttura delle macromolecole polimeriche.

I provini che sono stati ottenuti tramite la pressa a stampaggio a compressione possono essere analizzati tramite delle prove reologiche.

Per effettuare l'analisi è stato adoperato un reometro a piatti piani paralleli Ares della TA Instruments, riportato in Figura 3.3.1. Lo strumento è costituito da un forno ricoperto da materiale refrattario che permette di controllare la temperatura e l'atmosfera all'interno della camera stessa. Il forno viene riscaldato e il raggiungimento della temperatura viene garantito dalla presenza delle resistenze e dell'atmosfera controllata.

Sono presenti due flussi di aria compressa; il primo che ha lo scopo di proteggere il trasduttore, mentre il secondo è utile a garantire il raggiungimento della temperatura di prova.

Il secondo flusso può essere di azoto e questo è indispensabile nel caso di materiali che rischiano di andare incontro a termossidazione.

All'interno della camera, vi sono i due piatti piani paralleli. Il piatto inferiore è posto in rotazione da un motore, mentre il piatto superiore è collegato al trasduttore di forza ed è in grado di misurare lo sforzo derivante dalla deformazione subita dal polimero analizzato.



Figura 3.3.1: Reometro a piatti piani paralleli

Una volta azionato il reometro e il software TA Orchestrator, viene aperto il circuito del gas di azoto per poter effettuare la prova in azoto.

Si procede con l'impostazione dei parametri utili all'analisi:

- 1) calibrazione del gap tra i due piatti piani paralleli;
- 2) viene impostata la temperatura di lavorazione dei campioni;
- 3) viene impostata la *torque* a zero e la *force* a zero;
- 4) viene impostato lo *zero gap* a 15 mm;
- 5) viene impostato il tipo di prova;
- 6) viene inserita la temperatura e il range di deformazione e/o di frequenza;
- 7) viene inserito tra i due piatti il provino da analizzare, che presenta un diametro pari a 25 mm e uno spessore di 1 mm.

Le prove vengono effettuate in Dynamic Frequency Sweep.

Questo tipo di analisi viene effettuata a temperatura e deformazione costante ed è in grado di restituire delle curve di viscosità ( $\eta^*$ ) e dei moduli ( $G'$  e  $G''$ ), che vengono riportate in funzione di un range di frequenze, come mostrato nella Tabella 3.3.1. La frequenza finale è pari a 100 rad/s, mentre quella iniziale è pari a 0.01 rad/s.

La procedura di prova prevede diverse fasi:

- 1) viene inserito il provino tra i due piatti piani della camera;
- 2) i piatti vengono portati ad una prima distanza pari a 2 mm;
- 3) a tale distanza viene mantenuta per 4 minuti, in modo da uniformare la temperatura del provino;
- 4) viene ridotto il gap fin quando risulta una *force* sufficientemente elevata, questo indica che il campione è a contatto con il piatto superiore;
- 5) si può dare inizio alla prova;
- 6) la procedura viene ripetuta per tutti i provini;
- 7) conclusa la prova si può procedere alzando il gap a 15 mm;
- 8) si apre il forno e si rimuovono i residui di polimero presenti sui due piatti;
- 9) una volta puliti i due piatti è possibile proseguire con una nuova prova.

Dynamic Frequency Sweep	Temperatura (°C)	Deformazione (%)	Intervallo di frequenza (rad/s)
	175°C e 190°C	10	100-0.01

Tabella 3.3.1: Parametri della Dynamic Frequency Sweep

### 3.3.2 Caratterizzazione termica: DSC

Il DSC, o calorimetria differenziale a scansione, è un'analisi termica nella quale si ottengono informazioni sulle temperature caratteristiche dei materiali analizzati.

Lo strumento che viene adoperato è il DSC Q20, prodotta da TA Instruments, con la quale si confrontano le differenze dei flussi di calore tra la sostanza che si sta analizzando e un riferimento, ossia un crogiolo vuoto, quando entrambi sono sottoposti alla stessa rampa di temperatura controllata.

Un campione di peso compreso tra 6 e 8 mg viene inserito all'interno di un crogiolo di alluminio, mentre il riferimento è costituito da un crogiolo uguale ma vuoto. Entrambi vengono posizionati all'interno della camera chiusa della DSC e vengono riscaldati.

Si potranno osservare sia fenomeni endotermici sia esotermici, ossia fenomeni nei quali avviene uno scambio di calore tra il campione e l'ambiente, che viene registrato dallo strumento. Le differenze dei flussi vengono riportate sottoforma di picchi, massimi o minimi, che rappresentano i fenomeni endo ed eso-termici.

Si ottengono curve che mettono in relazione la temperatura con la velocità del flusso di calore ( $dQ/dt$ ).

Dalle curve della DSC si possono ottenere informazioni sulla *temperatura di fusione* e sull'*entalpia di fusione*, ricavabile come l'area sottesa al picco, e anche informazioni sulla *temperatura di cristallizzazione* e sull'*entalpia di cristallizzazione*.

La prova è caratterizzata da tre cicli in aria:

- il primo ciclo di riscaldamento è in grado di fornire informazioni sulla microstruttura del materiale, indotta dalla lavorazione;
- dal ciclo di raffreddamento è possibile ottenere la *temperatura* e l'*entalpia di cristallizzazione*;
- il secondo ciclo di riscaldamento permette di valutare le temperature intrinseche (non influenzate dalla specifica storia termica del provino) che caratterizzano il materiale.

Tramite l'Analisi DSC è possibile calcolare la *percentuale di cristallinità* ( $\chi_c$ ) dei materiali, come risultato della seguente formula:

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

Dove  $\Delta H_m$  (J/g) rappresenta l'*entalpia di fusione* ottenuta dalle curve della prova DSC e  $\Delta H^0$  (J/g) rappresenta l'*entalpia del polimero cristallino al 100%* [10].



Figura 3.3.2: DSC

### 3.3.2.1 Parametri prova DSC

Tutti i campioni sono costituiti da una matrice di HDPE. La prova di DSC è stata effettuata in aria, con due cicli di riscaldamento e uno di raffreddamento. I campioni realizzati presentano massa pari a circa 7 mg.

La prova di DSC viene effettuata con una scala di temperatura che parte da 0 °C e arriva a 200 °C con un aumento di temperatura pari a 10 °C/min.

Per il calcolo della *percentuale di cristallinità* viene considerato come valore di *entalpia di fusione* dell'HDPE puro al 100% cristallino  $\Delta H^0$  pari a 292.6 J/g [11].

### 3.3.3 Diffrazione a Raggi X

La diffrazione a Raggi X è un'analisi che permette di studiare la struttura cristallina del materiale polimerico e la disposizione degli atomi nello spazio.

Il PANalytical X'PERT PRO con sorgente Cu-KX-ray ( $\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$ ) e una velocità di scansione pari a  $0.026^\circ/\text{min}$  è lo strumento che è stato adoperato.

I raggi X presentano lunghezza d'onda che è paragonabile con le distanze 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 vengono descritti dalla legge di Bragg [12]:

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

dove  $n$  è l'indice di riflessione,  $d$  è la distanza interplanare,  $\theta$  è l'angolo di diffrazione e  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio.

Nel caso dell'HDPE, questo fenomeno permette di distinguere le fasi amorfe dalle fasi cristalline e di quantificare il *grado di cristallinità*. La prova è stata effettuata su campioni circolari ottenuti dall'estrusione dei cinque diversi materiali.

Dall'analisi XRD si ottengono degli spettri di diffrazione, in cui l'intensità dei raggi X viene riportata in funzione di  $2\theta$ ; le curve sono caratterizzate da picchi, dai quali è possibile risalire alla distanza interplanare e quindi alle fasi presenti.

## 4 Risultati e Discussione

Nel seguente capitolo verranno descritti e discussi i risultati delle lavorazioni e delle analisi che sono state svolte ai fini di questo lavoro di tesi.

La prima parte sarà dedicata alla discussione dei risultati ottenuti durante la fase di melt compounding, avvenuta tramite estrusione, ai fini dell'ottenimento delle miscele.

In seguito, verranno riportati e descritti i risultati relativi all'analisi reologica e termica, utili a valutare la microstruttura dei materiali prodotti allo stato fuso e solido, rispettivamente.

### 4.1 Risultati Melt compounding e parametri di processo

#### 4.1.1 Estrusione e parametri di processo

Il melt compounding dei materiali è stato effettuato con l'ausilio dell'estrusore bivate, che è stato precedentemente descritto nel capitolo 3 al paragrafo 3.2.1.

Sono stati preparati tre blend, ottenuti dalla miscelazione di percentuali differenti dei due polimeri vergini. Così come definito in precedenza nella Tabella 3.2.1.1 si sono ottenuti cinque materiali differenti; due polimeri vergini e tre blend polimerici a base di HDPE:

- Lupolen vergine
- 70% Lupolen + 30% Eraclene
- 50% Lupolen + 50% Eraclene
- 30% Lupolen + 70% Eraclene
- Eraclene vergine

I materiali sono stati introdotti all'interno dell'estrusore bivate sotto forma di pellets. Il materiale estruso è stato immediatamente raffreddato tramite un passaggio in acqua ed è stato successivamente pellettizzato tramite l'ausilio di una taglierina. La portata durante l'operazione di melt compounding è stata fissata ad un valore di 300 g/h.

Uno degli scopi di questo lavoro di tesi è quello di valutare quali siano gli effetti dei parametri di processo sulla struttura finale delle miscele prodotte combinando Lupolen ed Eraclene in percentuali in peso differenti.

I due polimeri puri, ossia il Lupolen e l'Eraclene, si differenziano tra di loro per valori diversi di MFI (melt flow index). Il Lupolen è caratterizzato da un MFI pari a 0,25 g/10 min, mentre l'Eraclene è caratterizzato da un MFI pari a 7 g/10 min.

È possibile correlare tale valore alla viscosità in quanto il MFI è inversamente proporzionale alla viscosità; tanto maggiore è il MFI tanto minore sarà la viscosità del polimero.

In particolare, si può affermare che il Lupolen, che presenta un minor indice di MFI, sia un polimero ad elevata viscosità, mentre l'Eraclene sia un polimero meno viscoso e presenti un maggior MFI. Tali differenze sono ascrivibili al diverso peso molecolare dei due polimeri.

Per quanto riguarda i parametri di processo presi in considerazione, nell'ambito di questo lavoro si è scelto di effettuare estrusioni variando il profilo di temperatura e il valore della velocità di rotazione delle viti. In particolare, sono state selezionate quattro combinazioni di temperature e velocità delle vite per poterne studiare gli effetti sulle miscele formulate.

Per ogni lavorazione effettuata scegliendo una specifica combinazione dei parametri di processo prima menzionati, è stata registrata la curva di variazione del Torque delle viti in funzione del tempo di estrusione. Nelle tabelle riportate di seguito sono riportati i valori medi di Torque valutati durante le diverse estrusioni. Per ogni materiale estruso con una certa combinazione di parametri di processo, sono stati inoltre calcolati i valori di Torque "teorico", ottenuti considerando una legge di combinazione lineare fra i Torque relativi ai polimeri puri lavorati alle stesse condizioni di processo.

Nella Tabella 4.1.1.1 sono riportati i valori di Torque, ossia della coppia motrice, per tutti e cinque i materiali che sono stati estrusi a temperatura di 175 °C ed uno shear rate pari a 150 rpm.

<b>T 175 °C e rpm 150</b>	<b>TORQUE (%)</b>	<b>DEV. STANDARD (%)</b>	<b>TORQUE TEORICO (%)</b>
<b>LUPOLEN</b>	55,2	2,5	-
<b>L70%</b>	36,7	2,8	49,7
<b>L50%</b>	37,8	2,7	46,0
<b>L30%</b>	39,5	2,5	42,3
<b>ERACLENE</b>	36,7	2,3	-

Tabella 4.1.1.1: Valori di Torque e deviazione standard (T= 175°C; 150 rpm)

Come aspettato, il Torque registrato durante la lavorazione del Lupolen è più elevato rispetto a quello registrato per l'Eraclene, data la differenza di viscosità fra i due polimeri. I valori di Torque misurati sperimentalmente si discostano dai valori calcolati. In particolare, nel caso dell'L70%, si ottiene un valore sperimentale ridotto del 13% rispetto a quello teorico, mentre per L50% il valore ottenuto è minore di circa l'8% rispetto a quello teorico. Al contrario, il valore di Torque ottenuto per l'L30% risulta ridotto solo del 3% rispetto a quello teorico. Si può dunque affermare che sono l'L70% e l'L50% a discostarsi di più da quanto aspettato, considerando effetti meramente additivi, seppure tutte e tre le formulazioni presentino valori di torque sperimentale inferiori rispetto a quelli calcolati.

Di seguito, nella Tabella 4.1.1.2, sono riportati i valori in percentuale di Torque dei cinque materiali estrusi a temperatura di 175 °C ed una velocità delle viti pari a 400 rpm.

<b>T 175 °C e rpm 400</b>	<b>TORQUE (%)</b>	<b>DEV. STANDARD (%)</b>	<b>TORQUE TEORICO (%)</b>
<b>LUPOLEN</b>	26,5	1,9	-
<b>L70%</b>	26,1	1,8	26,1
<b>L50%</b>	25,0	1,8	25,9
<b>L30%</b>	23,0	1,6	25,6
<b>ERACLENE</b>	25,2	1,5	-

Tabella 4.1.1.2: Valori di Torque e deviazione standard (T= 175°C; 400 rpm)

Così come si può osservare dai valori riportati in Tabella 4.1.1.2., i valori di Torque ottenuti sperimentalmente sono molto simili a quelli calcolati. Nel caso dell'L70%, si ottiene lo stesso valore di quello teorico, pari al 26,1%. Confrontando tra loro i valori sperimentali dei tre blend, si può osservare che seguono la linearità che dipende dalla composizione. Inoltre, nel caso dell'L50% e

dell’L30% si possono osservare valori sperimentali leggermente ridotti rispetto ai corrispondenti valori teorici, con una differenza massima pari al 2,6%. Dunque, rispetto agli stessi materiali lavorati usando lo stesso profilo di temperatura e velocità di rotazione delle viti più bassa (150 rpm) le differenze fra i valori misurati sperimentalmente e quelli calcolati tendono a minimizzarsi.

Nella Tabella 4.1.1.3, sono riportati i valori in percentuale di Torque dei cinque materiali estrusi a temperatura di 190 °C ed una velocità delle viti pari a 150 rpm.

<b>T 190 °C e rpm 150</b>	<b>TORQUE (%)</b>	<b>DEV. STANDARD (%)</b>	<b>TORQUE TEORICO (%)</b>
<b>LUPOLEN</b>	50,4	2,7	-
<b>L70%</b>	54,5	3,2	46,4
<b>L50%</b>	57,0	2,6	43,7
<b>L30%</b>	49,3	2,7	41,0
<b>ERACLENE</b>	37,0	2,1	-

Tabella 4.1.1.3: Valori di Torque e deviazione standard (T= 190°C; 150 rpm)

In questo caso, per i tre blend, il valore di Torque più elevato corrisponde al ‘50% Lupolen + 50% Eraclene’.

Gli altri due blend presentano valori inferiori rispetto a quello centrale, ma nel caso di aumento della percentuale di Eraclene si ottiene nuovamente una riduzione più marcata del valore di Torque.

È possibile confrontare tra loro i valori dei tre blend ottenuti sperimentalmente con i valori calcolati. Si può affermare che i tre valori sperimentalmente ottenuti si discostano significativamente dai valori calcolati; come si può osservare, il valore più alto non corrisponde all’L70% ma all’L50%. Infatti, nel caso dell’L50% si è ottenuto un valore superiore di quello teorico, ma in questo caso la differenza è pari a circa il 13%, mentre nel caso dell’L70% e dell’L30% si sono ottenuti due valore di Torque che sono maggiori dell’8% rispetto ai corrispondenti valori teorici.

Infine, nella Tabella 4.1.1.4, sono riportati i valori in percentuale di Torque dei cinque materiali estrusi a temperatura di 190 °C ed una velocità delle viti pari a 400 rpm.

<b>T 190 °C e rpm 400</b>	<b>TORQUE (%)</b>	<b>DEV. STANDARD (%)</b>	<b>TORQUE TEORICO (%)</b>
<b>LUPOLEN</b>	24,8	1,5	-
<b>L70%</b>	27,3	1,9	25,4
<b>L50%</b>	24,8	1,8	25,8
<b>L30%</b>	23,2	1,7	26,2
<b>ERACLENE</b>	26,8	1,5	-

Tabella 4.1.1.4: Valori di Torque e deviazione standard (T= 190°C; 400 rpm)

In quest'ultimo caso, si osserva che i tre blend riportano valori di Torque decrescenti all'aumentare del contenuto di Eraclene. Inaspettatamente, l'Eraclene presenta un valore di Torque più elevato rispetto a Lupolen.

Così come nella Tabella 4.1.1.2, anche in questo caso si sono ottenuti dei valori sperimentali che sono molto simili ai valori teorici corrispondenti. Osservando i valori sperimentali dei tre blend, si può affermare che essi stiano seguendo la linearità che dipende direttamente dalla composizione. Il valore di Torque più alto dei tre è relativo all'L70%, ossia al polimero che presenta la più elevata percentuale di Lupolen (polimero più viscoso). Inoltre, i tre valori decrescono, seguendo la linearità, con l'aumento della percentuale di Eraclene (polimero meno viscoso).

A differenza dei risultati riportati nella Tabella 4.1.1.2., in questo caso l'L70% presenta un valore di Torque sperimentalmente ottenuto che è superiore rispetto a quello teorico, con una differenza pari a circa il 2%. Viceversa, l'L50% e l'L30% presentano due valori inferiori rispetto a quelli teorici, nel primo caso con una differenza pari all' 1%, mentre nel secondo caso è pari al 3%.

## 4.1.2 Discussione Melt compounding e parametri di processo

Confrontando tra di loro le due prove che sono state effettuate a 150 rpm ma a temperature differenti (175 °C e 190°C), ci si aspetterebbe che l'aumento della temperatura comporti una riduzione della viscosità e di conseguenza una riduzione anche dei valori di Torque ottenuti [13]. Invece, come si può osservare dai dati riportati nella Tabella 4.1.1.1 e nella Tabella 4.1.1.3, a temperatura minore (175 °C) corrispondono valori di Torque minori.

Dal confronto dei dati delle due prove eseguite a 400 rpm, è emerso che la temperatura non ha comportato variazioni significative nei valori ottenuti di Torque. In entrambe le prove, si sono ottenuti risultati compresi nel range tra 23% fino a circa il 27%, con una variazione dei valori ottenuti nelle due prove inferiore al 7%.

Mantenendo la temperatura fissa a 175 °C, si è potuto osservare che un aumento dello shear rate comporta una riduzione dei valori di Torque. A 150 rpm si è ottenuto un valore medio di Torque pari a 37,9 %, mentre a 400 rpm la media è pari a 25,2 %. La riduzione dei valori di Torque all'aumentare degli rpm può essere dovuta a due fattori:

- Un aumento locale della temperatura che comporta una riduzione della viscosità e quindi della coppia motrice applicata;
- Una miscelazione migliore, perché avvenuta sottoponendo i polimeri ad un'energia più elevata, che permette di ottenere una morfologia più regolare e omogenea che si riflette sulla viscosità ottenuta.

Confrontando tra loro le due prove svolte a 190 °C, si osserva come anche in questo caso l'aumento degli rpm comporti una riduzione nei valori di Torque ottenuti. In particolare, a 150 rpm si è ottenuto un valore medio di Torque pari a 49,6 %, mentre a 400 rpm la media è pari a 25,4 %. Si può affermare che in questo caso, la riduzione dei valori di Torque a rpm maggiori è più marcata rispetto alle prove svolte a 175 °C.

Infine, grazie al confronto dei valori ottenuti sperimentalmente con quelli teorici è stato possibile definire l'influenza dei parametri di processing sulla microstruttura ottenuta. In particolare, si è osservato che i valori che più si sono discostati da quelli teorici sono relativi alla prova di estrusione avvenuta a 175°C e 150 rpm e alla prova di estrusione avvenuta a 190°C e 150 rpm. Dai risultati ottenuti da queste due prove, riportati nella Tabella 4.1.1.1 e nella Tabella 4.1.1.3, si è dimostrato che:

- La microstruttura ottenuta dipende dalla composizione, ma non viene influenzata solo da quest'ultima;
- I parametri di processing, ossia la temperatura e la velocità di rotazione delle viti (direttamente correlata allo shear rate), hanno effetto sulla microstruttura ottenuta. Infatti, permettono di discostarsi da una legge lineare che dipende soltanto dalla composizione.

## 4.2 Analisi reologiche

In questo paragrafo verranno riportati e analizzati i risultati ottenuti dalle prove reologiche.

Tutte le prove sono state effettuate tramite il reometro che è stato descritto precedentemente nel capitolo 3.3.1. e per tutti e cinque i materiali è stata svolta la prova di *frequency sweep*. Tramite questo tipo di prova è stato possibile ottenere delle curve che mettano in relazione la viscosità complessa ( $\eta^*$ ) alla frequenza.

Così come riportato in precedenza, nel capitolo 3.3.1, è stata effettuata una prima fase necessaria alla preparazione dei parametri della prova reologica;

- Innanzitutto, è stata eseguita la calibrazione dello *zero gap*, nella quale i due piatti del reometro sono stati posti a distanza di 15 mm;
- La *torque* e la *force* sono state entrambe impostate a zero;
- Infine, è stata impostata la temperatura della prova, ossia le due temperature a cui è stata effettuata anche la fase di melt compounding ( $T_1 = 175\text{ °C}$  e  $T_2 = 190\text{ °C}$ ).

Le prove reologiche sono state eseguite in flusso di azoto ( $N_2$ ) per evitare che il materiale rischi di subire termo-ossidazione.

Tutti e cinque i materiali sono stati sottoposti alla prova di *dynamic frequency sweep* (a deformazione e temperatura costante), utili a determinare il campo di viscoelasticità lineare dei materiali. In tutti i casi, si è deciso di scegliere un valore di deformazione del 10% per effettuare le successive caratterizzazioni in *frequency sweep*.

Come è già risaputo, per i polimeri l'aumento del PM, ossia del peso molecolare, comporta un aumento del fenomeno di *shear thinning*. Il materiale a più basso PM ha un plateau newtoniano che si estende a tutto il campo di frequenza analizzato. L'aumento del peso molecolare comporta una riduzione del plateau newtoniano con una viscosità che decresce all'aumentare dei valori di frequenza. Man mano che aumenta il carattere non newtoniano del comportamento reologico del polimero, il plateau newtoniano diventa meno evidente. Lo *shear thinning* è un fenomeno correlato agli entanglements presenti nella struttura del polimero. L'aumento del numero del peso molecolare e, quindi, della lunghezza delle macromolecole comporta un aumento della densità degli entanglements, che a sua volta causa un'accentuazione del fenomeno di *shear thinning*.

Non è solo il peso molecolare ad avere effetto sul comportamento reologico del polimero, ma anche la sua distribuzione. Una distribuzione dei PM più stretta comporta l'ottenimento di una curva che presenta uno *shear thinning* meno elevato e di un plateau newtoniano più esteso [14].

## 4.2.1 Confronto prove reologiche dei polimeri puri e delle miscele

In Figura 4.2.1.1 sono stati riportati due grafici in cui si confrontano le curve di viscosità ottenute a 175 °C, per i polimeri puri e le miscele ottenute a 150 rpm e ai due diversi profili di temperatura.

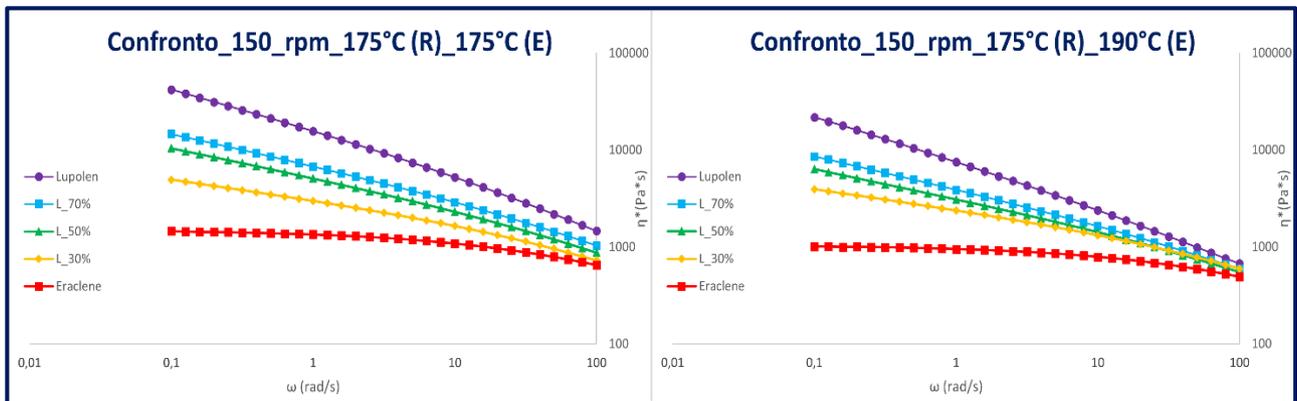


Figura 4.2.1.1.: Confronto prove reologiche: a sinistra viene riportata la prova reologica effettuata a 175 °C dei cinque campioni che erano stati estrusi a 175 °C e 150 rpm. Il grafico a destra rappresenta la prova reologica eseguita a 175 °C dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 150 rpm.

Dalla valutazione delle curve ottenute, si può affermare che le curve di viscosità delle miscele assumono valori di viscosità e andamenti in funzione della frequenza intermedi fra quelli dei polimeri puri, con delle variazioni che tengono in conto il diverso rapporto in peso delle due matrici. Confrontando i risultati ottenuti per i materiali estrusi a 175 e a 190 °C si possono notare delle differenze, soprattutto nella regione ad alte frequenze. Infatti, nel caso dei materiali ottenuti con una temperatura di estrusione pari a 190 °C si osserva che le cinque curve, ad elevate frequenza, tendano ad un intervallo ristretto di valori di viscosità. Questo non accade nel caso dei materiali ottenuti a 175 °C, dove i valori di viscosità ottenuti ad elevate frequenze sono distribuiti in un più ampio intervallo.

Di seguito sono stati riportati anche i risultati ottenuti per gli stessi gruppi di materiali mostrati prima, ma effettuando la prova reologica ad una temperatura di 190 °C (Figura 4.2.1.2).

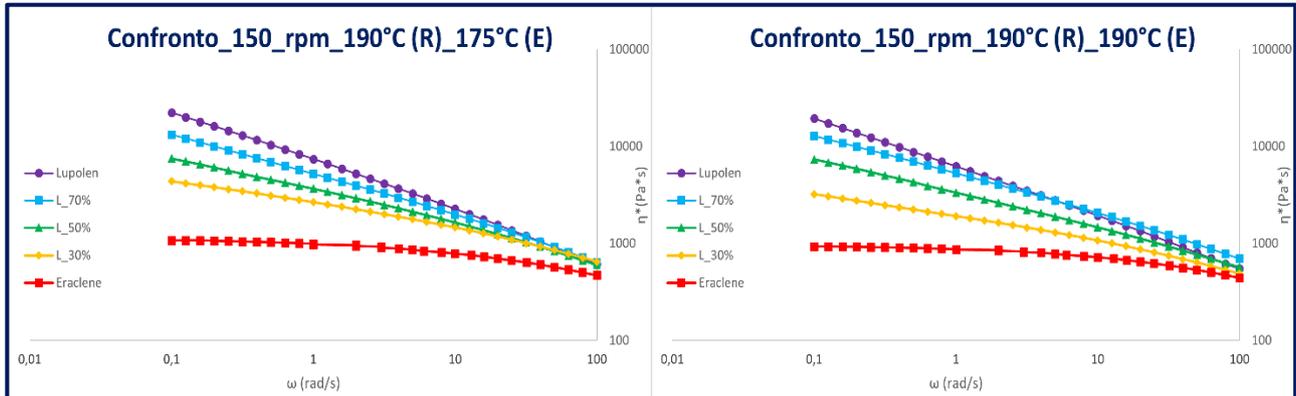


Figura 4.2.1.2.: Confronto prove reologiche: il grafico a sinistra rappresenta la prova reologica effettuata a 190 °C dei cinque campioni che erano stati estrusi a 175 °C e 150 rpm. A destra viene riportata la prova reologica eseguita a 190 °C dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 150 rpm.

I due grafici differiscono tra loro per la temperatura a cui è stato eseguito il melt compounding: nel primo caso corrisponde a 175 °C, mentre nel secondo a 190 °C.

Analizzando i risultati della prova reologica eseguita sui cinque provini estrusi a 175 °C, si può affermare che ad elevate frequenze ci siano quattro materiali, ossia il Lupolen puro, L70%, L50% e L30%, che convergono ad un valore di viscosità molto simile (così come si può osservare dal grafico riportato a sinistra). L’Eraclene è l’unico materiale che si differenzia, in quanto ad elevate frequenze tende a un valore diverso di viscosità, pari a 469 Pa\*s.

Per quanto riguarda il grafico della prova effettuata sui cinque provini estrusi a 190 °C, si può osservare una particolarità nell’andamento delle curve che si è verificata soltanto in questa configurazione di parametri. Infatti, le due curve del Lupolen puro e del L70% si incontrano in corrispondenza di un valore di frequenza pari a 5 rad/s. A frequenze più basse, rispetto a questo valore critico, si possono osservare valori di viscosità più elevati per il Lupolen puro, mentre a valori maggiori di frequenza è L70% a presentare valori più elevati di viscosità.

Inoltre, è possibile confrontare tra loro le due prove reologiche andando ad analizzare come varino i valori di viscosità al crescere della frequenza. Nella prova eseguita a temperatura di estrusione pari a 175 °C si osserva la tendenza delle curve, ad eccezione dell’Eraclene, a convergere ad un intorno di viscosità molto ristretto, compreso tra 598 e 648 Pa\*s. Al contrario, nel caso della prova eseguita a temperatura di estrusione pari a 190 °C, le curve convergono ad un più ampio intervallo di viscosità, compreso tra 441 e 695 Pa\*s.

Nella Figura 4.2.1.3. sono stati riportati i risultati delle prove reologiche effettuate a 175 °C sui materiali estrusi a 400 rpm.

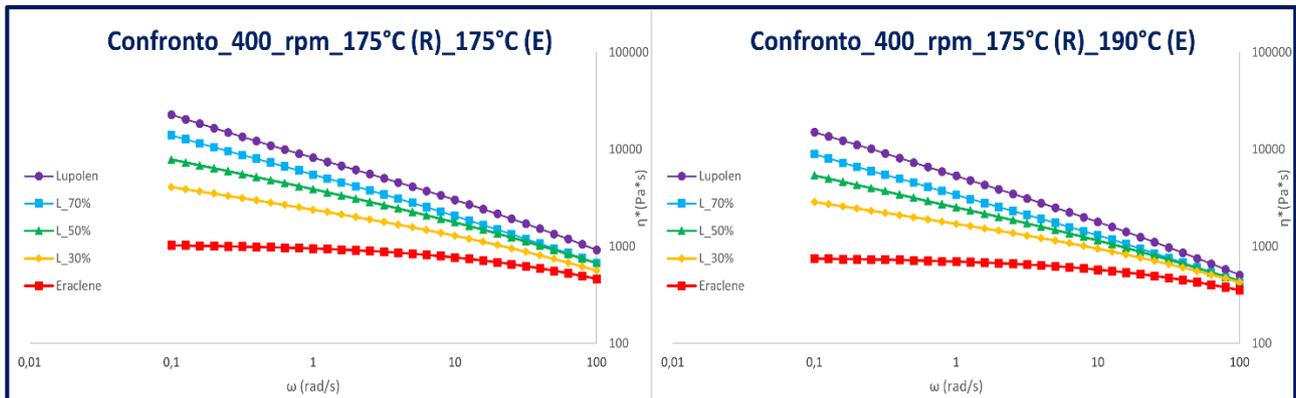


Figura 4.2.1.3.: Confronto prove reologiche: a sinistra viene riportata la prova reologica effettuata a 175 °C dei cinque campioni che erano stati estrusi a 175 °C e 400 rpm. Il grafico a destra rappresenta la prova reologica eseguita a 175 °C dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 400 rpm.

I grafici differiscono tra loro per la temperatura a cui è stato eseguito il melt compounding; nel primo caso corrisponde a 175 °C, mentre nel secondo a 190 °C.

Analizzando il grafico della prova reologica eseguita sui cinque provini estrusi a 175 °C, si può osservare che ad elevate frequenze la curva del L70% e quella del L50% convergono allo stesso valore di viscosità, pari a circa 674 Pa\*s. In generale, sempre analizzando i valori di viscosità ottenuti ad alte frequenze, si può affermare che i valori di viscosità varino in un range compreso tra 463 e 921 Pa\*s.

Nel caso del grafico della prova reologica eseguita sui cinque provini estrusi a 190 °C, si può riscontrare che per valori di frequenza compresi nell'intervallo tra 10 rad/s e 100 rad/s le curve del L70%, del L50% e del L30% risultano molto vicine tra loro, tanto da convergere infine ad un valore di viscosità pari a circa 430 Pa\*s. Inoltre, il range in cui varia la viscosità ad elevata frequenza è più ridotto rispetto al grafico precedentemente descritto; infatti, è compreso tra 355 e 508 Pa\*s.

Dalle prove reologiche svolte a 190 °C sono stati ottenuti i risultati di viscosità riportati nei due grafici della Figura 4.2.1.4.

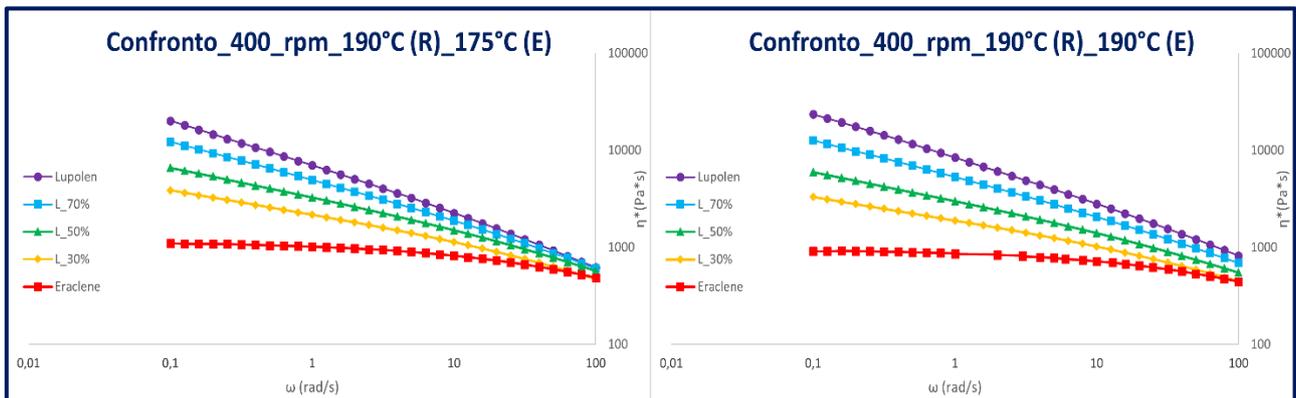


Figura 4.2.1.4.: Confronto prove reologiche: a sinistra viene riportata la prova reologica effettuata a 190 °C dei cinque campioni che erano stati estrusi a 175 °C e 400 rpm. Il grafico a destra rappresenta la prova reologica eseguita a 190 °C dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 400 rpm.

Le due prove reologiche sono state effettuate ad una temperatura pari a 190 °C. Esse differiscono tra loro per la temperatura a cui è stato eseguito il melt compounding; nel primo caso corrisponde a 175 °C, mentre nel secondo a 190 °C.

Analizzando le curve ottenute nel grafico della prova reologica eseguita sui cinque provini estrusi a 175 °C, si può osservare che le quattro curve, del Lupolen puro, del L70%, del L50% e del L30% assumono un andamento reologico molto simile tra loro. Per valori di frequenza crescente, si può osservare come il Lupolen puro, L70% e L50% tendano ad assumere valori di viscosità ravvicinati tra loro, fino a convergere ad un valore di viscosità pari a circa 600 Pa\*s. Al contrario, L30% e l'Eraclene puro convergono ad un valore di circa 480 Pa\*s.

Le curve riportate nel grafico a destra, che rappresentano i risultati ottenuti dalla prova svolta sui cinque campioni estrusi a 190 °C, mostrano un andamento che segue il comportamento atteso dai due polimeri puri. Inoltre, ad elevate frequenze si ricavano dei valori di viscosità che si distribuiscono in un intervallo compreso tra 444 e 821 Pa\*s. In particolare, l'Eraclene puro e L30% tendono a convergere ad un valore di viscosità pari a 446 Pa\*s.

#### 4.2.1.1 Discussione analisi reologiche

In tutte le prove reologiche effettuate, l'Eraclene è caratterizzato da una curva che a bassi valori di frequenza presenta un andamento prevalentemente Newtoniano, mentre man mano che i valori di frequenza crescono si osserva una riduzione dei valori di viscosità, a causa del fenomeno di *shear thinning*.

Per quanto riguarda il Lupolen, l'andamento della curva di viscosità decresce già a partire da valori di frequenza più bassi. In questo caso, la curva presenta quindi una pendenza più ripida all'aumentare dei valori di frequenza. Questo tipo di andamento, appena descritto, identifica il fenomeno dello *shear thinning*. Il Lupolen presenta, infatti, un peso molecolare più elevato che porta ad un aumento del numero di entanglements presenti che si scioglieranno all'aumento della frequenza. L'effetto della loro rottura si riflette su una riduzione più accentuata dei valori di viscosità all'aumento della frequenza. Inoltre, il più elevato peso molecolare del Lupolen causa la scomparsa del plateau Newtoniano a basse frequenze, prima evidenziato per l'Eraclene.

La differenza dei due comportamenti reologici, del Lupolen e dell'Eraclene, può essere spiegata valutando il peso molecolare dei due polimeri. È risaputo che un polimero a più basso peso molecolare possa presentare un andamento simile a quello di un fluido Newtoniano, mentre l'aumento del peso molecolare comporti un andamento simile al comportamento non Newtoniano.

Il Lupolen è caratterizzato da un'ampia distribuzione dei pesi molecolari, mentre l'Eraclene presenta una più stretta distribuzione dei pesi molecolari. Così come già descritto in precedenza, nel caso dell'Eraclene la distribuzione più ristretta dei PM si riflette sul comportamento reologico del polimero; si ottiene infatti una curva caratterizzata da uno *shear thinning* meno accentuato e da un plateau newtoniano più esteso.

Per quanto riguarda il comportamento reologico dei tre blend, le curve ottenute presentano un andamento che si avvicina a quello della percentuale di polimero predominante. In particolare, il blend L70%, costituito dal 70% di Lupolen e dal 30% di Eraclene, segue un andamento molto simile al Lupolen puro, presentando però per l'intero campo di variazione della frequenza valori di viscosità inferiori. Nel caso invece, del blend L30%, costituito dal 30% di Lupolen e dal 70% di Eraclene, la curva reologica ottenuta presenta un andamento simile all'Eraclene puro. Si differenzia, però, da quest'ultimo solo per i valori di viscosità ottenuti lungo l'intero campo di variazione di frequenza, in quanto sono superiori rispetto ai valori di viscosità dell'Eraclene. In questo caso, l'andamento della curva è meno lineare e costante a basse frequenze, in quanto la viscosità decresce già a valori più bassi di frequenza. Infine, per quanto riguarda L50%, ossia il blend costituito dal 50% di Lupolen e dal 50% di Eraclene, la curva reologica ottenuta è compresa tra la curva del L70% e quella del L30%.

Dall'analisi delle curve di viscosità ottenute per i diversi sistemi, è possibile spiegare la minimizzazione delle differenze in termini di Torque (descritte nei paragrafi precedenti) per i materiali lavorati a 400 rpm rispetto a quelli ottenuti a 150 rpm. Infatti, a causa del significativo comportamento di *shear thinning* di tutte le formulazioni analizzate, è evidente che le differenze di viscosità fra i vari sistemi tendono a minimizzarsi a frequenze elevate (e quindi a shear rate più elevati). È quindi plausibile ammettere che, durante le lavorazioni effettuate a 400 rpm (quindi, a shear rate più elevati) le viscosità del Lupolen e dell'Eraclene assumano valori molto vicini fra loro.

Al contrario, durante il melt compounding effettuato a 150 rpm (a più bassi shear rate) la differenza di viscosità dei due polimeri di base risulta essere più elevata, portando quindi a dipendenze più significative in termini del Torque fra i vari sistemi.

## 4.2.2 Confronto prove reologiche

### 4.2.2.1 Confronto prove reologiche (T (R)= costante; rpm= costante)

Di seguito sono stati riportati i confronti fra i comportamenti reologici dei vari sistemi ottenuti mantenendo costanti la temperatura a cui è stata effettuata la prova reologica e gli rpm costanti, così come mostrato in Figura 4.2.2.1. In tal modo, si è potuta valutare l'influenza della temperatura di estrusione sul comportamento reologico dei tre blend polimerici.

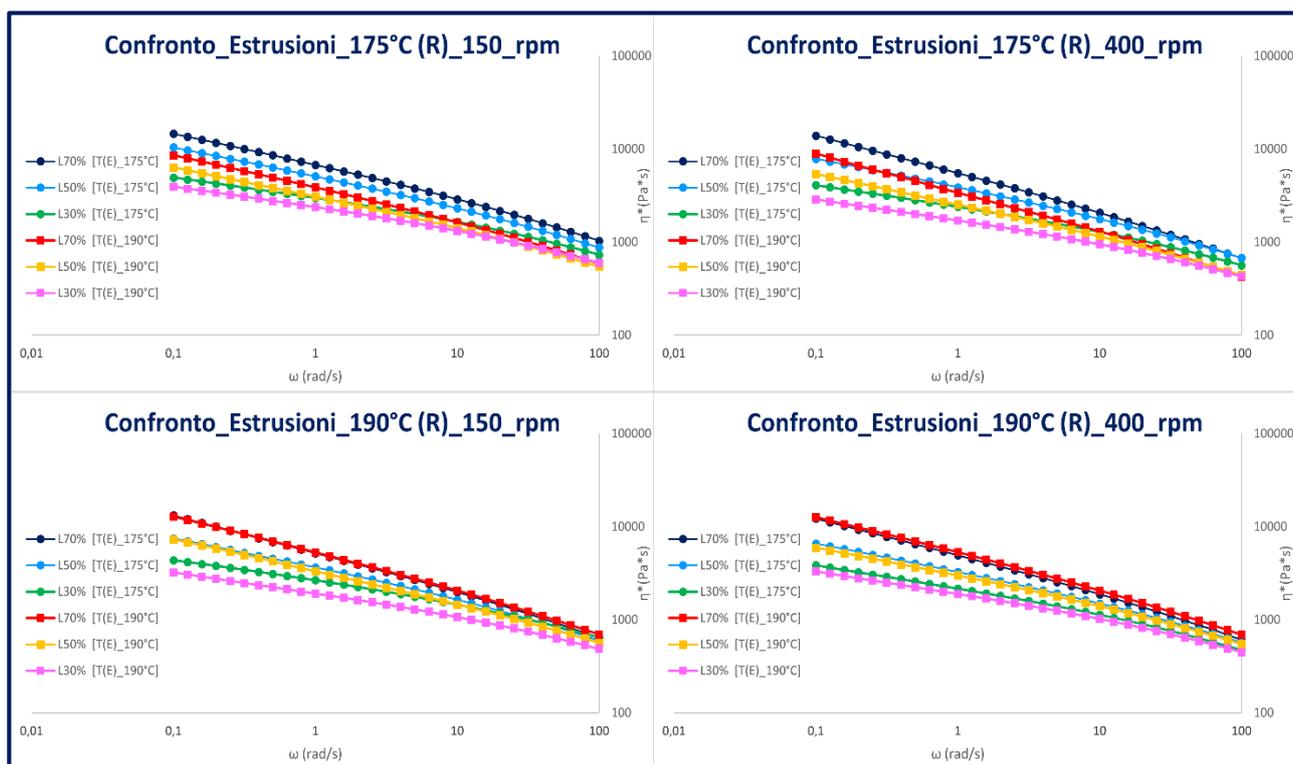


Figura 4.2.2.1.: Confronto prove reologiche: in alto a sinistra viene riportata la prova reologica effettuata a 175 °C dei tre blend che erano stati estrusi a 150 rpm, mentre in alto a destra la prova reologica eseguita a 175 °C dei tre blend che erano stati estrusi a 400 rpm. Il grafico in basso a sinistra rappresenta la prova reologica eseguita a 190 °C dei tre blend estrusi a 150 rpm, mentre in basso a destra è rappresentata la prova reologica effettuata a 190 °C dei tre blend estrusi a 400 rpm.

In particolare, analizzando i risultati delle due prove reologiche effettuate a 175 °C (R) sui tre blend polimerici estrusi a 150 rpm, si può osservare che i valori di viscosità per i tre blend polimerici estrusi a 175 °C (E) sono molto diversi dai tre estrusi a 190 °C (E). Infatti, i tre blend estrusi a 175 °C (E) presentano valori più elevati di viscosità rispetto ai corrispondenti blend estrusi a 190 °C (E). Viceversa, confrontando i tre blend polimerici nella prova reologica effettuata a 190 °C (R) si può osservare che i valori di viscosità ottenuti per l'L70% e l'L50% estrusi a 175 °C (E) sono molto simili a quelli ottenuti per i corrispondenti blend estrusi a 190 °C (E). L'unica eccezione si ha per l'L30% in cui le due curve ottenute non si sovrappongono a causa di valori di viscosità differenti.

Lo stesso confronto è stato eseguito anche per le due prove reologiche effettuate sui tre blend polimerici estrusi a 400 rpm, e così come nel caso precedente, anche in questo caso nella prova reologica svolta a 175 °C (R) i valori di viscosità ottenuti per i tre blend estrusi a 175 °C (E) sono molto diversi da quelli ottenuti per i blend estrusi a 190 °C (E). Infatti, a 175 °C (E) si sono ottenuti nuovamente dei valori di viscosità superiori rispetto a quelli corrispondenti dei blend estrusi a 190 °C (E). Per quanto riguarda la prova reologica svolta a 190 °C (R), a differenza del caso precedente, i valori di viscosità ottenuti per i tre blend polimerici estrusi a 175 °C (E) sono molto simili ai valori dei corrispondenti tre blend estrusi a 190 °C (E), infatti le curve tendono a sovrapporsi.

Infine, si può concludere che nel caso delle due prove reologiche svolte a 175 °C (R) la morfologia dei materiali risulti molto diversa, mentre nel caso delle due prove reologiche svolte a temperatura più elevata, pari a 190 °C (R), si può affermare che la temperatura ha permesso un'evoluzione nella morfologia ottenuta dei tre blend. Infatti, i tre blend che erano stati estrusi a due temperature differenti si ritrovano a presentare viscosità molto simili grazie proprio all'effetto che la temperatura ha mostrato sulla morfologia.

Grazie a queste prove, è stato possibile dimostrare che l'adeguata impostazione della temperatura permette di modulare la morfologia, in quanto essa è in grado di agire sulla microstruttura dei materiali polimerici.

#### 4.2.2.2 Confronto prove reologiche (T (R)= costante; T (E)= costante)

Di seguito sono riportati quattro grafici in cui sono state confrontate le curve di viscosità ottenute per i vari sistemi mantenendo la temperatura reologica costante e la temperatura di estrusione costante, così come mostrato in Figura 4.2.3.1. In questo modo, si è potuta valutare l'influenza della velocità di rotazione delle viti e, quindi, dello shear rate imposto durante l'operazione di lavorazione sul comportamento reologico dei tre blend polimerici.

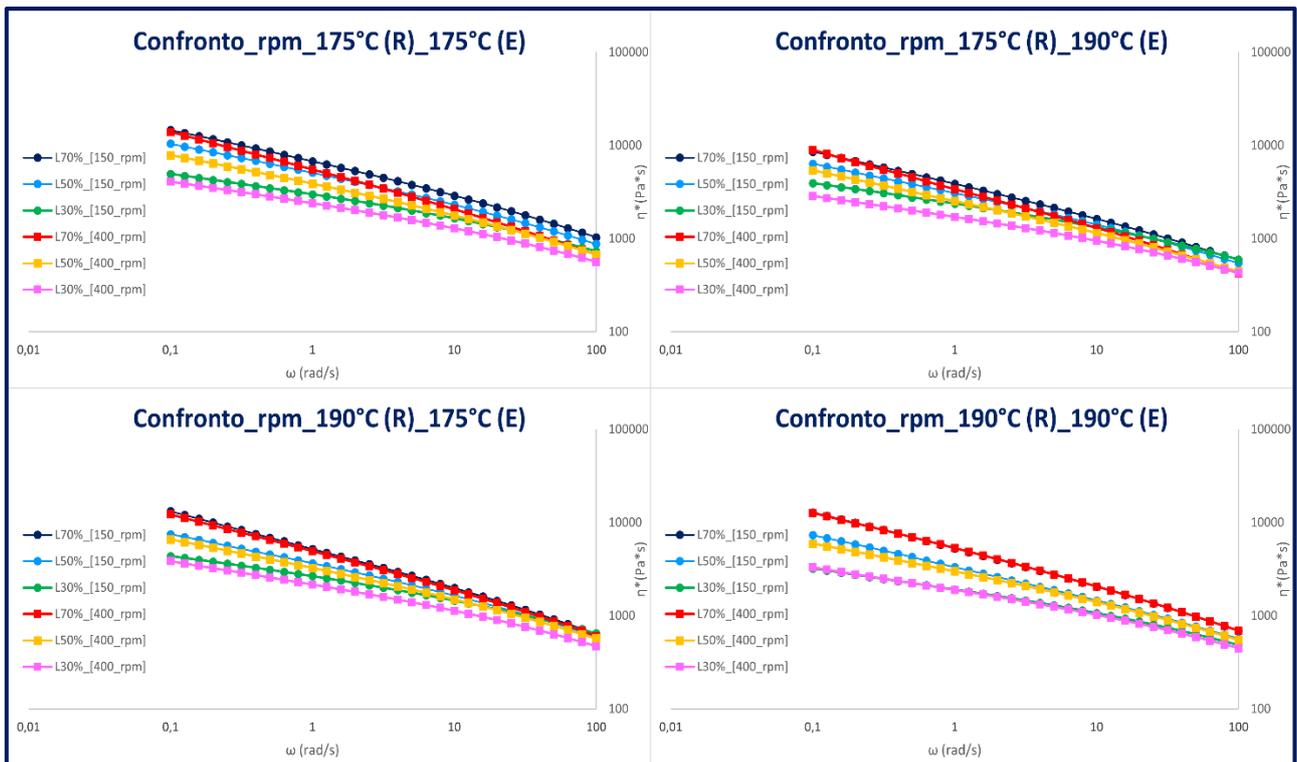


Figura 4.2.3.1.: Confronto prove reologiche: in alto a sinistra viene riportata la prova reologica effettuata a 175 °C dei tre blend che erano stati estrusi a 175 °C, mentre in alto a destra la prova reologica eseguita a 175 °C dei tre blend che erano stati estrusi a 190 °C. Il grafico in basso a sinistra rappresenta la prova reologica eseguita a 190 °C dei tre blend estrusi a 175 °C, mentre in basso a destra è rappresentata la prova reologica effettuata a 190 °C dei tre blend estrusi a 190 °C.

Confrontando le prove reologiche a due a due, si può valutare l'influenza che hanno gli shear rate sui valori di viscosità ottenuti.

In particolare, analizzando i risultati delle due prove reologiche eseguite sui tre blend polimerici estrusi a 175 °C (E), si può osservare che a 175 °C (R) i valori di viscosità per i tre blend polimerici estrusi a 150 rpm sono leggermente diversi dai tre estrusi a 400 rpm. Infatti, i tre blend estrusi a 150 rpm presentano valori di viscosità lievemente più elevati rispetto ai corrispondenti blend estrusi a 400 rpm. Viceversa, confrontando i tre blend polimerici nella prova reologica effettuata a 190 °C (R) si può osservare che i valori di viscosità ottenuti per i tre blend estrusi a 150 rpm sono molto simili a quelli ottenuti per gli analoghi blend estrusi a 400 rpm.

Lo stesso confronto è stato eseguito anche per le due prove reologiche effettuate sui tre blend polimerici estrusi a 190 °C (E); nella prova reologica svolta a 175 °C (R) la differenza tra i valori di viscosità ottenuti per i tre blend estrusi a 150 rpm e quelli ottenuti per i blend estrusi a 400 rpm è davvero minimizzata. Inoltre, per quanto riguarda la prova reologica svolta a 190 °C (R) i valori di viscosità ottenuti per i tre blend polimerici estrusi a 150 rpm sono quasi uguali ai valori dei corrispondenti tre blend estrusi a 400 rpm; infatti, le curve tendono a sovrapporsi quasi totalmente.

Infine, anche in questo caso, si può concludere che nelle due prove reologiche svolte a 175 °C (R) la morfologia risulti lievemente diversa, mentre nel caso delle due prove reologiche svolte a temperatura più elevata, pari a 190 °C (R), si può affermare che la temperatura ha permesso un'evoluzione nella morfologia ottenuta dei tre blend. Infatti, i tre blend che erano stati estrusi a due valori di shear rate differenti si ritrovano a presentare viscosità molto simili grazie proprio all'effetto che ha lo shear rate sulla morfologia ottenuta.

Grazie a queste prove, è stato possibile dimostrare che l'adeguata impostazione dello shear rate permette di modulare la morfologia, in quanto essa è in grado di agire sulla microstruttura dei materiali polimerici.

#### 4.2.2.3 Discussione prove reologiche

In conclusione, confrontando tra loro le prove che sono state descritte nel paragrafo 4.2.2.1 e nel paragrafo 4.2.2.2., si è potuto dimostrare che i parametri di processo hanno un'elevata influenza sull'evoluzione della morfologia dei tre blend polimerici.

In particolare, nel paragrafo 4.2.2.1. si è dimostrato che la temperatura di processo, se adeguatamente impostata, è in grado di modulare la morfologia. Grazie alla scelta della temperatura è possibile, infatti, agire sulla microstruttura dei materiali polimerici.

Al contempo, nel paragrafo 4.2.2.2. si è mostrato come anche la scelta degli shear rate sia in grado di influenzare la morfologia del materiale.

Valutando gli effetti dei due parametri di processing, ossia la temperatura e lo shear rate, sui valori di viscosità ottenuti, è stato possibile provare che gli shear rate mostrano una minor influenza sull'evoluzione della morfologia rispetto alla temperatura di processing e di prova. Questo risultato è probabilmente dovuto ad una scelta di valori di rpm molto vicini tra loro. Si pensa, infatti, che scegliendo due valori più distanti tra loro si sarebbe ottenuta un'influenza maggiore sulla morfologia.

Di conseguenza, è stata la temperatura di processing e di prova ad avere maggior rilevanza, in quanto ha mostrato di avere un'elevata influenza sull'evoluzione della morfologia e della microstruttura del materiale.

## 4.3 Risultati DSC

Le proprietà termiche dei due polimeri puri e dei tre blend polimerici sono state studiate tramite l'analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC).

Sono stati effettuati tre cicli termici in aria; due cicli sono di riscaldamento e uno di raffreddamento. Successivamente sono stati eseguiti un ciclo di raffreddamento e uno di riscaldamento.

Tutte le prove termiche sono state svolte in un intervallo di temperature compreso tra 0 °C e 200 °C, con un aumento di temperatura pari a 10 °C/min.

In questo paragrafo saranno riportati i dati riguardanti il primo ciclo di riscaldamento, il quale fornisce informazioni sulla microstruttura del materiale indotta dal processing, e sul ciclo di raffreddamento, dal quale è stato possibile ricavare la temperatura e l'entalpia di cristallizzazione.

### 4.3.1 Confronto prove DSC dei polimeri puri e delle miscele

Di seguito sono stati riportati i quattro grafici che mostrano le cinque curve che si riferiscono ai due polimeri puri e ai tre blend polimerici ottenuti alle diverse condizioni di processo, così come mostrato in Figura 4.3.1.1.

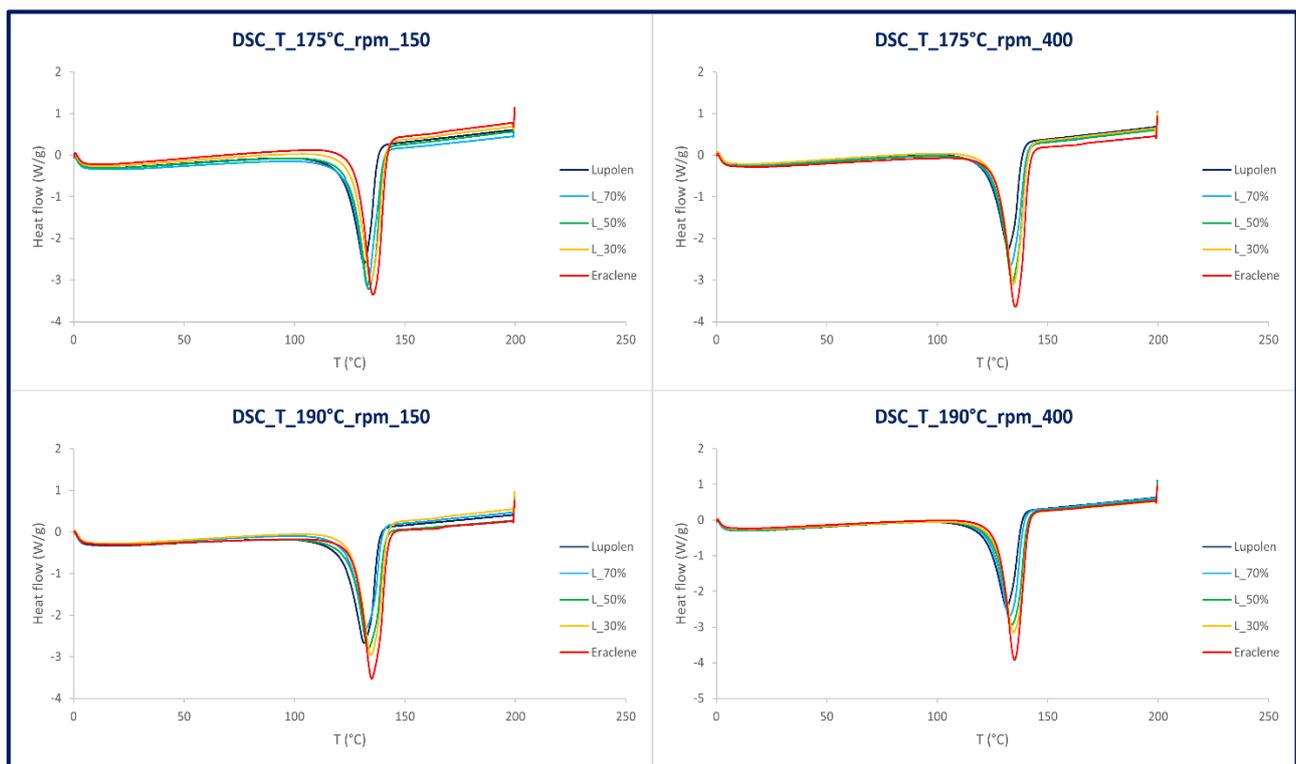


Figura 4.3.1.1.: Confronto prove DSC: in alto a sinistra viene riportata la DSC dei cinque campioni estrusi a 175 °C e 150 rpm, mentre in alto a destra viene mostrato il grafico dei cinque campioni estrusi a 175 °C e 400 rpm. Il grafico in basso a sinistra rappresenta la DSC dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 150 rpm, mentre in basso a destra viene mostrato il grafico dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 400 rpm.

I flussi termici vengono rappresentati in modalità *exothermic up*. Di conseguenza, i picchi rivolti verso l'alto descrivono i fenomeni esotermici, come ad esempio il ciclo di raffreddamento con il quale è possibile studiare la ricristallizzazione del materiale, mentre i picchi verso il basso descrivono i fenomeni endotermici, come il ciclo di riscaldamento con il quale è possibile analizzare il comportamento a fusione del materiale.

Nella Figura 4.3.1.1, sono riportati i grafici della DSC. Le curve sono relative al primo riscaldamento, grazie alle quali è stato possibile analizzare e confrontare la temperatura di fusione relativa ai cinque diversi materiali.

In particolare, analizzando le curve della DSC effettuata sui cinque campioni estrusi a 175 °C e 150 rpm, si è potuto osservare che Lupolen mostra una temperatura di fusione pari a 131 °C, mentre l'Eraclene presenta un minimo a 136 °C. Per quanto riguarda i tre blend polimerici, si può dimostrare che l'aumento della percentuale di Eraclene comporti un aumento della temperatura di fusione. Infatti, nel caso dell'L70% e dell'L50% si osserva una temperatura di fusione pari a 133 °C, mentre l'L30% presenta una temperatura di 134 °C.

Nella prova eseguita sui cinque campioni estrusi a 175 °C e a 400 rpm, il Lupolen presenta una temperatura di fusione pari a 132 °C, mentre nell'Eraclene il valore è pari a 135 °C. Per quanto riguarda i tre blend polimerici, la temperatura aumenta linearmente all'aumentare del contenuto di Eraclene. In particolare, l'L70% presenta una temperatura pari a 133 °C, nell'L50% tale temperatura è pari a 134 °C e infine nell'L30% tale valore è pari a 135 °C.

Nella prova effettuata sui cinque campioni estrusi a 190 °C e a 150 rpm, si può osservare che il Lupolen presenta una temperatura di fusione pari a 132 °C, mentre nell'Eraclene tale temperatura è pari a 135 °C. In questo caso, l'L70% presenta la stessa temperatura di fusione del Lupolen puro, mentre l'L30% ha una temperatura di fusione pari a quella dell'Eraclene puro. Invece, l'L50% presenta una temperatura intermedia pari a 133 °C.

È stata valutata anche la quarta ed ultima prova, in cui i campioni di materiale sono stati estrusi a 190 °C e a 400 rpm. In questa prova, il Lupolen ha mostrato una temperatura di fusione pari a 131 °C, mentre l'Eraclene presenta una temperatura pari a 135 °C. Così come precedentemente descritto nella prova dei campioni estrusi a 175 °C e a 400 rpm, i tre blend presentano un valore che cresce linearmente. In particolare, nel caso dell'L70% la temperatura di fusione è pari a 133 °C, nell'L50% la temperatura è pari a 134 °C e infine nell'L30% il minimo della curva è in corrispondenza di 135 °C.

#### 4.3.1.1 Discussione DSC dei polimeri puri e delle miscele

In conclusione, si possono effettuare alcune considerazioni valutando tutti e quattro i grafici ottenuti:

- Il Lupolen presenta la più bassa temperatura di fusione, se confrontata alle temperature degli altri quattro campioni;
- L'Eraclene presenta la temperatura di fusione più elevata;
- I tre blend polimerici, ossia l'L70%, l'L50% e l'L30%, presentano una temperatura di fusione progressivamente crescente all'aumentare del contenuto di Eraclene;
- Nelle due prove effettuate sui campioni estrusi a 400 rpm, i tre blend polimerici mostrano una temperatura di fusione che aumenta linearmente all'aumentare del contenuto di Eraclene.

Oltre alla temperatura di fusione, è stata valutata anche l'entalpia di fusione dei diversi campioni. L'entalpia di fusione è una grandezza calcolabile come l'area sottesa alla curva. L'influenza che possono avere la composizione e i parametri di processing sull'entalpia di fusione sarà discussa nei paragrafi successivi.

## 4.3.2 Confronto prove DSC dei tre blend polimerici

### 4.3.2.1 Confronto prove DSC: L70%

Di seguito sono riportati i due grafici che mostrano le curve dell'L70% estruso a 150 rpm e a 400 rpm, così come mostrato in Figura 4.3.2.1.1.

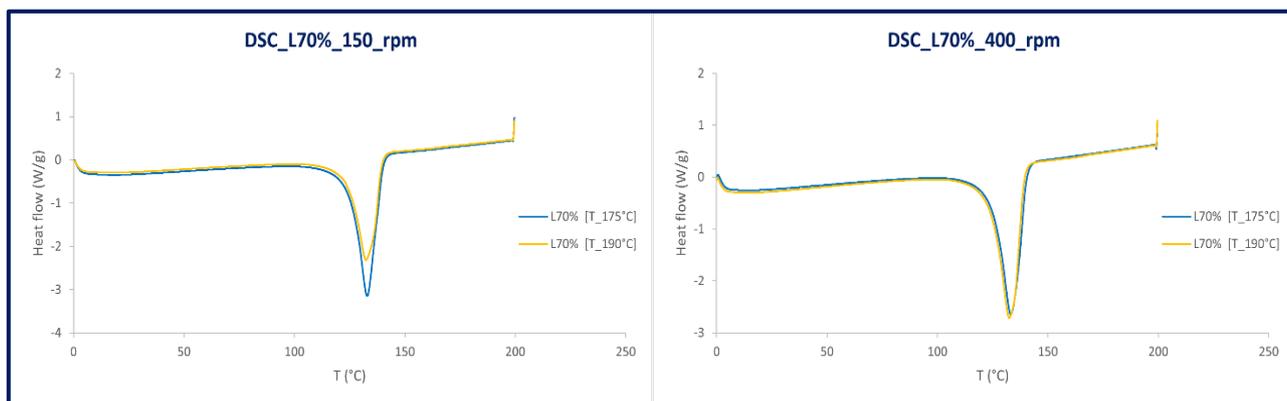


Figura 4.3.2.1.1.: Confronto prove DSC L70%: a sinistra viene riportata la DSC dell'L70% estruso a 150 rpm, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L70% estruso a 400 rpm.

Nel grafico che riporta le due curve dell'L70% estruso a 150 rpm, si possono notare notevoli differenze nei valori di entalpia di fusione. In particolare, nel caso dell'L70% estruso a 175 °C (curva blu) l'entalpia di fusione è pari a 205 J/g, mentre nel caso di quello estruso a 190 °C (curva gialla) tale valore è pari a 166 J/g.

Viceversa, nella prova DSC che riporta le due curve dell'L70% estruso a 400 rpm, le differenze sono minimizzate. In particolare, la curva blu corrisponde ad un'entalpia di fusione pari a 202 J/g e la curva gialla corrisponde ad un valore pari a 201 J/g.

Nella Figura 4.3.2.1.2., sono stati riportati i due grafici riguardanti l'L70% estruso a 175 °C e a 190 °C.

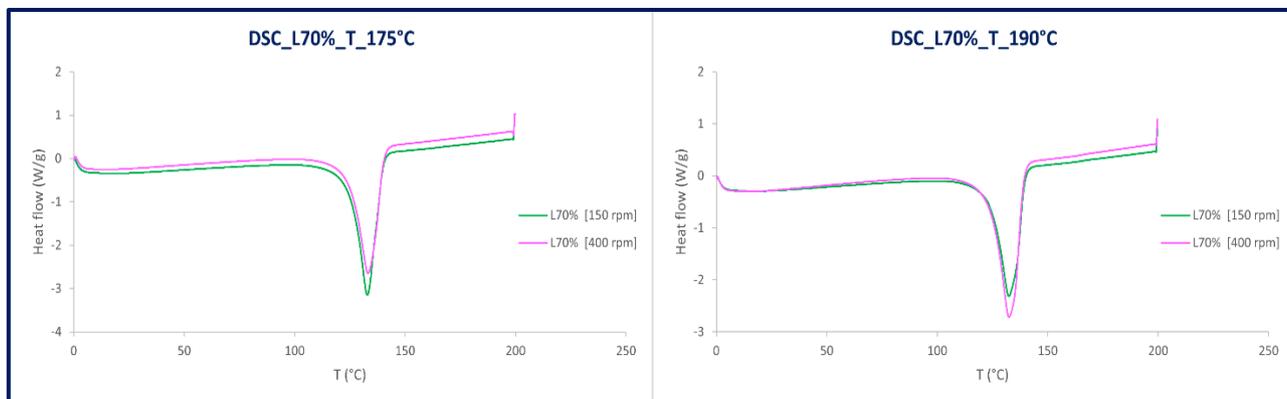


Figura 4.3.2.1.2.: Confronto prove DSC L70%: a sinistra viene riportata la DSC dell'L70% estruso a 175 °C, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L70% estruso a 190 °C.

In entrambi i grafici si possono notare alcune differenze tra le due curve. In particolare, nella prova relativa all'L70% estruso a 175 °C, nonostante le due curve sembrino diverse tra loro, si può osservare che al blend estruso a 150 rpm corrisponde un'entalpia di fusione pari a 205 J/g e al blend estruso a 400 rpm tale valore è pari a 202 J/g. Viceversa, nella prova relativa all'L70% estruso a 190 °C, la differenza tra le due curve ottenute è marcata; in particolare, alla curva verde (150 rpm) corrisponde un valore di entalpia pari a 166 J/g e alla curva rosa (400 rpm) corrisponde un valore pari a 201 J/g.

#### 4.3.2.2 Confronto prove DSC: L50%

Di seguito sono riportati i due grafici che mostrano le curve dell'L50% estruso a 150 rpm e a 400 rpm, così come mostrato in Figura 4.3.2.2.1.

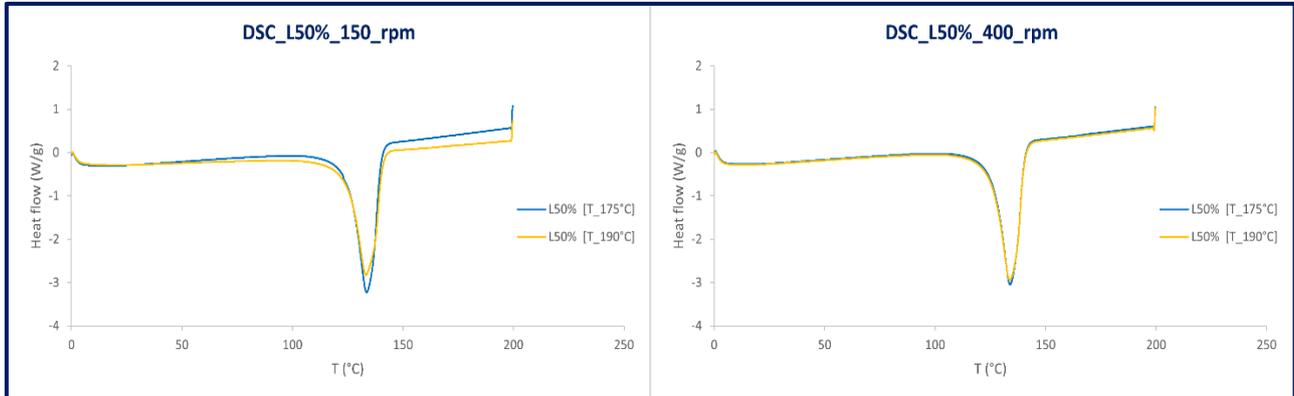


Figura 4.3.2.2.1.: Confronto prove DSC L50%: a sinistra viene riportata la DSC dell'L50% estruso a 150 rpm, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L50% estruso a 400 rpm.

Le due prove DSC, riportate qui sopra, presentano risultati molto diversi tra loro. Nella prima prova svolta sull'L50% estruso a 150 rpm, le due curve descrivono aree sottese molto diverse. In particolare, all'L50% estruso a 175 °C corrisponde un'entalpia di fusione pari a 224 J/g, mentre nel caso dell'L50% estruso a 190 °C tale valore è molto minore, pari a 203 J/g.

Viceversa, nel caso dell'L50% estruso a 400 rpm, si ottengono due curve che tendono a sovrapporsi. In particolare, alla curva blu (175 °C) corrisponde un valore di entalpia di fusione pari a 215 J/g e alla curva gialla (190 °C) corrisponde un valore pari a 212 J/g.

Nella Figura 4.3.2.2.2., sono stati riportati i due grafici riguardanti l'L50% estruso a 175 °C e a 190 °C.

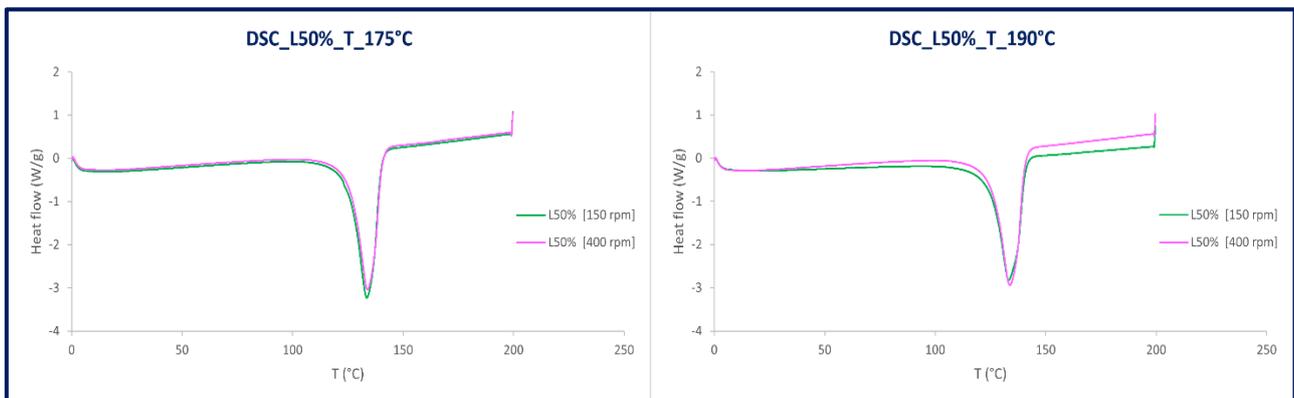


Figura 4.3.2.2.2.: Confronto prove DSC L50%: a sinistra viene riportata la DSC dell'L50% estruso a 175 °C, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L50% estruso a 190 °C.

In entrambi i grafici le differenze di entalpia di fusione, ottenute dal calcolo dell'area sottesa, sono minime. In particolare, nel caso della prova svolta sui campioni di L50% estrusi a 175 °C, si può osservare che l'entalpia di fusione relativa al campione estruso a 150 rpm è pari a 224 J/g e, al contempo, è pari a 215 J/g per il campione estruso a 400 rpm.

Nel caso della prova effettuata sui due campioni di L50% estrusi a 190 °C, si sono ottenuti due valori di entalpia di fusione molto vicini tra loro. In particolare, nel caso del campione estruso a 150 rpm l'entalpia di fusione è pari a 203 J/g, mentre nel caso del campione estruso a 400 rpm è pari a 212 J/g.

### 4.3.2.3 Confronto prove DSC: L30%

Di seguito sono riportati i due grafici che mostrano le curve dell'L30% estruso a 150 rpm e a 400 rpm, così come mostrato in Figura 4.3.2.3.1.

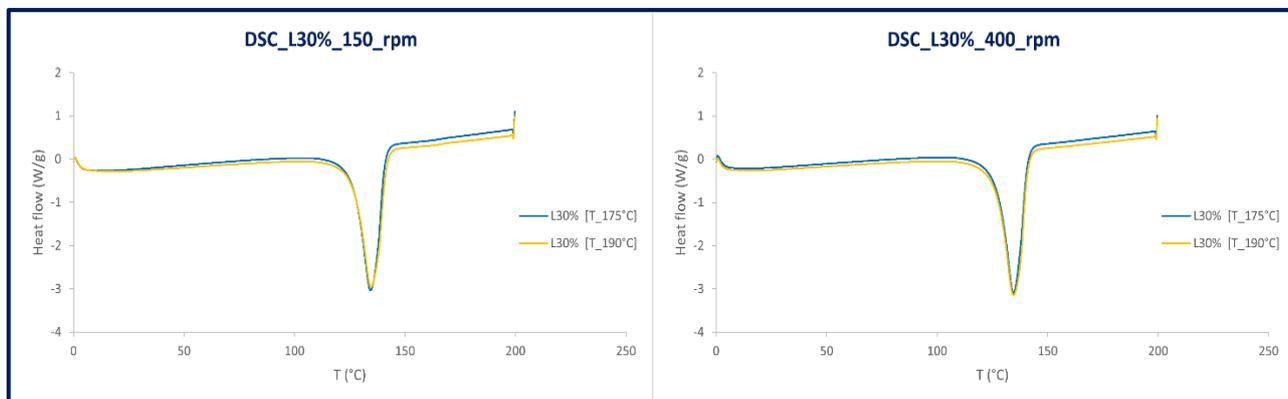


Figura 4.3.2.3.1.: Confronto prove DSC L30%: a sinistra viene riportata la DSC dell'L30% estruso a 150 rpm, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L30% estruso a 400 rpm.

In entrambe le prove, si può osservare che la curva relativa all'L30% estruso a 175 °C tende a sovrapporsi alla curva dell'L30% estruso a 190 °C. Di conseguenza, si può affermare che non si presentano evidenti differenze. In particolare, nella prova DSC effettuata sull'L30% estruso a 150 rpm, la curva blu (175 °C) corrisponde ad un valore di entalpia di fusione pari a 210 J/g e la curva gialla (190 °C) corrisponde ad un valore pari a 203 J/g. Anche nella prova svolta sull'L30% estruso a 400 rpm, le differenze delle due curve sono minime; infatti, la curva blu (175 °C) presenta un'area sottesa pari a 212 J/g e per la curva gialla (190 °C) tale valore è pari a 219 J/g.

Nella Figura 4.3.2.3.2., sono stati riportati i due grafici riguardanti l'L30% estruso a 175 °C e a 190 °C.

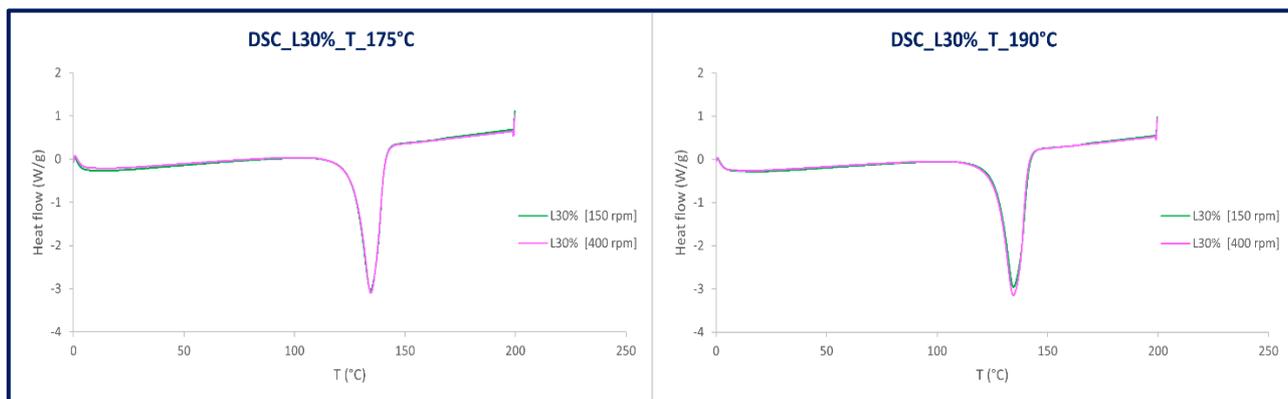


Figura 4.3.2.3.2.: Confronto prove DSC L30%: a sinistra viene riportata la DSC dell'L30% estruso a 175 °C, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L30% estruso a 190 °C.

Così come nel caso precedentemente descritto, anche in queste due prove le curve ottenute mostrano differenze minime. In particolare, nella prova effettuata sull'L30% estruso a 175 °C, la curva verde (150 rpm) mostra un valore di entalpia di fusione pari a 210 J/g e la curva rosa (400 rpm) è caratterizzata da un'area sottesa alla curva pari a 212 J/g. Nella prova svolta sull'L30% estruso a 190 °C, la curva verde descrive un'entalpia di fusione pari a 203 J/g, mentre per la curva rosa tale valore è pari a 219 J/g.

### 4.3.3 DSC: analisi dati

Di seguito saranno riportate quattro tabelle riguardanti i due polimeri puri e i tre blend polimerici. Per ognuno di loro sarà presentato un confronto dei dati ricavati dall'analisi DSC.

Nelle tabelle sono state riportate differenti grandezze, ottenute dai grafici come quello riportato in Figura 4.3.3.1.; in particolare, la temperatura di fusione ( $T_f$ ), che corrisponde al valore minimo della curva, l'entalpia di fusione ( $\Delta H_f$ ), l'entalpia calcolata ( $\Delta H_{\text{calcolato}}$ ), la cristallinità ( $X_{\text{cristallinità}}$ ), la temperatura di cristallizzazione ( $T_c$ ), che corrisponde al valore massimo della curva, e l'entalpia di cristallizzazione ( $\Delta H_c$ ).

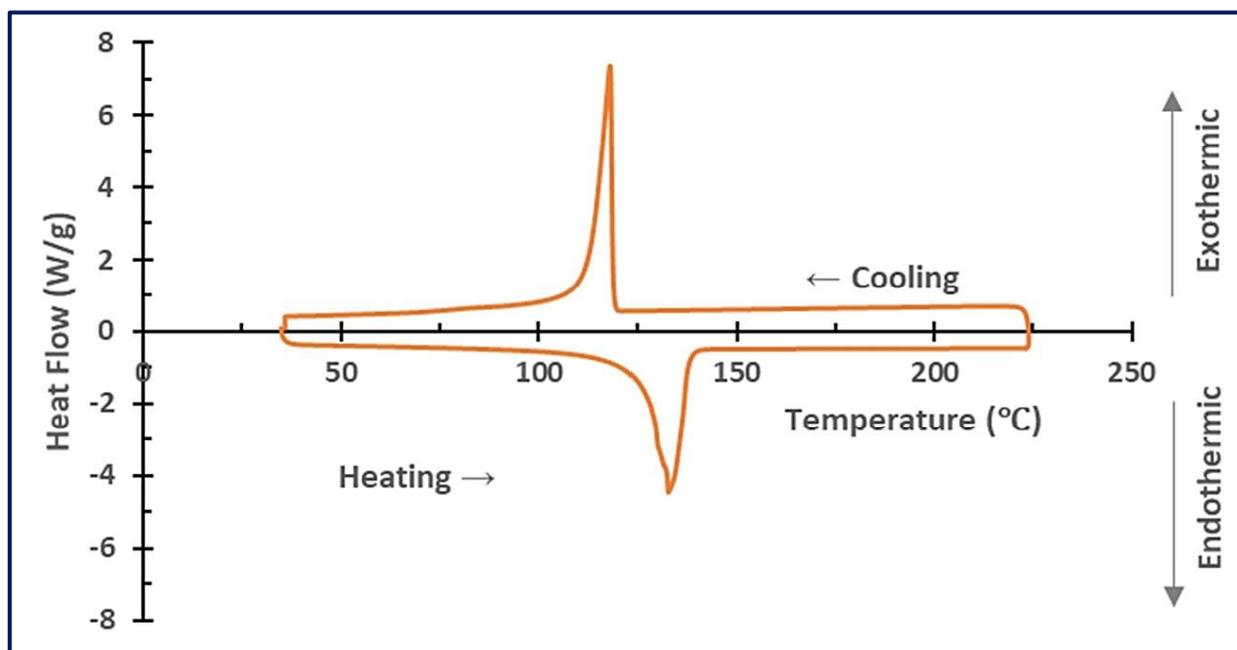


Figura 4.3.3.1.: Esempio di grafico ottenuto dalla DSC dell'HDPE

L'entalpia di fusione calcolata è stata ottenuta applicando la seguente formula:

$$\Delta H_{\text{calcolato}} = (\%_{\text{(Lupolen puro)}} * \Delta H_f \text{ (Lupolen puro)} + \%_{\text{(Eraclene puro)}} * \Delta H_f \text{ (Eraclene puro)})$$

Al contempo, la cristallinità è stata calcolata applicando la formula precedentemente descritta nel Paragrafo 3.3.2:

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

Tramite l'applicazione di queste due formule è stato possibile calcolare i dati riportati nelle seguenti tabelle.

I valori di temperatura di fusione e di entalpia di fusione sono stati già discussi nei paragrafi precedenti; in questo paragrafo verranno riportati i confronti tra i valori di entalpia di fusione e i valori di entalpia calcolata ed inoltre verrà effettuata anche una valutazione sui valori di cristallinità ottenuti.

Di seguito viene riportata la Tabella 4.3.3.1. con i dati dell'analisi termica dei due polimeri puri e dei tre blend polimerici estrusi a 175 °C e a 150 rpm.

<b>T 175°C e 150 rpm</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH calcolato</b>	<b>X<sub>cristallinità</sub> (%)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>LUPOLEN</b>	131	189	-	65	115	203
<b>L70%</b>	133	205	198	70	117	225
<b>L50%</b>	133	224	205	77	116	237
<b>L30%</b>	134	210	211	72	116	225
<b>ERACLENE</b>	136	220	-	75	117	233

Tabella 4.3.3.1.: Dati analisi DSC dei campioni, due polimeri puri e tre blend polimerici, estrusi a 175°C e 150 rpm

Sono stati confrontati i valori ottenuti di  $\Delta H_f$  con i valori di  $\Delta H_{\text{calcolato}}$  riportati per i tre blend polimerici. Da tale confronto, è emerso che nel caso dell'L70% i due valori ottenuti sono molto vicini tra loro; in particolare, il  $\Delta H_f$  è pari a 205 J/g e  $\Delta H_{\text{calcolato}}$  è pari a 198 J/g. La differenza tra i due valori viene ancora minimizzata nel caso dell'L30%; infatti, l'entalpia di fusione è pari a 210 J/g, mentre quella calcolata è pari a 211 J/g. Viceversa, la differenza maggiore viene riscontrata nell'L50% dove è pari a 19 J/g; infatti, si ottiene un  $\Delta H_f$  pari a 224 J/g, mentre il  $\Delta H_{\text{calcolato}}$  è pari a 205 J/g.

Infine, si può affermare che l'L70% e l'L30% presentino dei valori di entalpia di fusione che sono molto vicini ai valori calcolati, che dipendono unicamente dalla composizione. Nel caso dell'L50%, il valore di entalpia di fusione non risente solo dal contenuto in percentuale dei due polimeri puri, ma vi è un'interazione tra i due polimeri che comporta la formazione di struttura a maggiore cristallinità. Inoltre, i dati mostrano che il più elevato valore di entalpia di fusione sia associato all'L50%.

Analizzando le percentuali di cristallinità ottenute, si può osservare che al Lupolen puro corrisponde un valore di cristallinità pari al 65%, mentre all'Eraclene puro corrisponde una percentuale di cristallinità pari al 75%. Confrontando tra loro le percentuali di cristallinità dei tre blend polimerici, si può affermare che l'L70% e l'L30% presentino una cristallinità molto simile; in particolare, all'L70% corrisponde un valore pari a 70% e all'L30% corrisponde una cristallinità pari al 72%. Viceversa, a differenziarsi è la percentuale di cristallinità ottenuta per l'L50%, infatti si ottiene un valore che è anche superiore a quello ottenuto per l'Eraclene puro, pari al 77%.

Di seguito viene riportata la Tabella 4.3.3.2. con i dati dell'analisi termica dei due polimeri puri e dei tre blend polimerici estrusi a 175 °C e a 400 rpm.

<b>T 175°C e 400 rpm</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH calcolato</b>	<b>X<sub>cr</sub> cristallinità (%)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>LUPOLEN</b>	132	176	-	60	114	195
<b>L70%</b>	133	202	193	69	115	213
<b>L50%</b>	134	215	204	73	116	230
<b>L30%</b>	135	212	215	73	116	223
<b>ERACLENE</b>	135	232	-	79	117	241

Tabella 4.3.3.2.: Dati analisi DSC dei campioni, due polimeri puri e tre blend polimerici, estrusi a 175°C e 400 rpm

Confrontando tra loro i dati ottenuti di  $\Delta H_f$  con i valori calcolati di  $\Delta H_{\text{calcolato}}$ , si può osservare una similitudine nei risultati rispetto al caso precedentemente descritto. Infatti, anche in questo caso, la differenza tra questi due valori è massima per l'L50%, pari a 11 J/g. Tale valore è sufficientemente elevato anche nel caso dell'L70%, infatti si ottiene una differenza pari a 9 J/g. Viceversa, si ottiene una differenza minima nel caso dell'L30%, dove essa è pari a 3 J/g. Inoltre, in quest'ultimo caso, si ottiene un valore di  $\Delta H_{\text{calcolato}}$  che è superiore rispetto al  $\Delta H_f$ , ciò non accade nell'L70% e nell'L50%.

Infine, si può affermare che in quest'analisi termica, è solo l'L30% a dipendere strettamente dal contenuto della composizione. Nel caso dell'L70% e dell'L50%, la differenza tra l'entalpia di fusione e il valore calcolato è molto più marcata. Questo indica che non si ha solo un'influenza da parte del contenuto, ma anche i parametri di processing influiscono sulla formazione della struttura.

Inoltre, dal confronto dei  $\Delta H_f$  dei cinque campioni è emerso che il valore maggiore è associato all'Eraclene puro. Al contempo, valutando esclusivamente i dati dei tre blend polimerici, il maggiore corrisponde all'L50%, il cui valore (215 J/g) non è molto distante da quello ottenuto per l'L30% (212 J/g).

Dal confronto svolto sulle percentuali di cristallinità, è emerso che il Lupolen puro presenta una cristallinità pari al 60%, mentre l'Eraclene puro presenta una cristallinità molto più elevata, pari al 79%. Valutando le percentuali di cristallinità ottenute per i tre blend polimerici, si può osservare che l'L50% e l'L30% presentano lo stesso valore pari al 73%, mentre nell'L70% tale valore è pari al 69%.

Di seguito viene riportata la Tabella 4.3.3.3. con i dati dell'analisi termica dei due polimeri puri e dei tre blend polimerici estrusi a 190 °C e a 150 rpm.

<b>T 190°C e 150 rpm</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH calcolato</b>	<b>X<sub>cr</sub> cristallinità (%)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>LUPOLEN</b>	132	195	-	67	114	211
<b>L70%</b>	132	166	203	57	116	180
<b>L50%</b>	133	203	208	69	116	215
<b>L30%</b>	135	203	213	69	116	219
<b>ERACLENE</b>	135	220	-	75	116	235

Tabella 4.3.3.3.: Dati analisi DSC dei campioni, due polimeri puri e tre blend polimerici, estrusi a 190°C e 150 rpm

A differenza delle due analisi termiche svolte sui campioni estrusi a 175 °C e a 150/400 rpm, in questa prova si sono ottenuti dei valori di  $\Delta H_f$  che sono molto più bassi rispetto a quelli di  $\Delta H_{\text{calcolato}}$ . Valutando le differenze tra i due valori, è emerso che le differenze sono minimizzate per l'L50% e per l'L30%. In particolare, nel caso dell'L50% la differenza tra l'entalpia di fusione e quella calcolata è molto bassa ed è pari a 5 J/g, mentre nel caso dell'L30% tale valore è lievemente superiore ed è pari a 10 J/g. Il campione che ha portato ad un'elevata differenza è l'L70%, che in questo caso è pari a 37 J/g. Infatti, il  $\Delta H_f$  è pari a 166 J/g, mentre il valore di  $\Delta H_{\text{calcolato}}$  è pari a 203 J/g.

Di conseguenza, è stato dimostrato che il campione L70%, ha permesso di ottenere risultati che vengono influenzati sia dalla composizione che dai parametri di processing. Viceversa, nel caso dell'L50% e dell'L30% si sono ottenuti dei risultati che sono molto simili a quelli calcolati dalla legge di linearità.

Inoltre, confrontando i risultati dell'entalpia di fusione, si può osservare che all'Eraclene puro corrisponde il valore maggiore (220 J/g). Limitando il confronto solo ai tre blend, emerge che l'L50% e l'L30% presentano un valore più elevato rispetto all'L70%, pari a 203 J/g.

Così come nelle due analisi termiche precedentemente descritte, è stata trattata anche la cristallinità dei campioni. Da tale analisi, si è osservato che il Lupolen puro presenta una percentuale di cristallinità pari al 67%, mentre nel caso dell'Eraclene puro tale valore è pari al 75%. Dal confronto dei tre blend, si sono ottenuti due valori uguali di cristallinità per l'L50% e l'L30%, pari al 69%, mentre nel caso dell'L70% si è ottenuta una cristallinità minore, pari al 57%.

Di seguito viene riportata la Tabella 4.3.3.4. con i dati dell'analisi termica dei due polimeri puri e dei tre blend polimerici estrusi a 190 °C e a 400 rpm.

<b>T 190°C e 400 rpm</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b>	<b>ΔH calcolato</b>	<b>X<sub>cr</sub> cristallinità (%)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>c</sub> (J/g)</b>
<b>LUPOLEN</b>	131	189	-	65	115	206
<b>L70%</b>	133	201	203	69	116	219
<b>L50%</b>	134	212	212	73	116	228
<b>L30%</b>	135	219	221	75	116	231
<b>ERACLENE</b>	135	235	-	80	117	245

Tabella 4.3.3.4.: Dati analisi DSC dei campioni, due polimeri puri e tre blend polimerici, estrusi a 190°C e 400 rpm

A differenza delle analisi termiche precedenti, nella prova eseguita sui campioni estrusi a 190 °C e 400 rpm, le differenze osservate tra i valori di  $\Delta H_f$  e i valori di  $\Delta H_{\text{calcolato}}$  sono minime. In particolare, nell'L70% e nell'L30% tale differenza è pari a 2 J/g, ossia è molto bassa. Inoltre, nel caso del campione di L50%, il valore ottenuto di entalpia di fusione è pari al valore calcolato.

Confrontando tra loro i risultati ottenuti dell'entalpia di fusione è possibile analizzare l'influenza che ha la composizione della miscela sui dati ottenuti. In particolare, è emerso che il valore di  $\Delta H_f$  tende ad aumentare all'aumentare del contenuto di Eraclene.

Inoltre, analizzando i dati relativi all'  $\Delta H_f$  dei cinque campioni emerge che il valore più elevato corrisponde all'Eraclene puro. Nel caso dei tre blend polimerici, a mostrare il valore maggiore è stato l'L30% (219 J/g).

Il fenomeno appena descritto si manifesta anche nelle percentuali di cristallinità ottenute. Infatti, al Lupolen puro è associata una cristallinità pari al 65%, mentre all'Eraclene puro corrisponde un valore pari all'80%. In accordo con ciò che accade nei valori di entalpia di fusione, anche in questo caso i tre blend polimerici presentano una cristallinità che aumenta in funzione del contenuto di Eraclene.

#### 4.3.3.1 Correlazione tra i dati dell'analisi termica e i valori di Torque

Nel seguente paragrafo verrà analizzata l'influenza del valore di Torque sui valori di entalpia di fusione e sulla percentuale di cristallinità, ottenuti dall'analisi termica (DSC).

Dall'analisi dei dati ottenuti dalla prova termica effettuata sui campioni estrusi a 175 °C e 150 rpm, è emerso che i valori più elevati di entalpia di fusione e di percentuale di cristallinità corrispondono all'L50%, rispettivamente 224 J/g e 77% (Tabella 4.3.3.1.). Così come precedentemente descritto nel Paragrafo 4.3.3., la differenza tra l'entalpia di fusione ottenuta sperimentalmente e il valore calcolato (teorico), è maggiore nell'L50%, dove tale valore è pari a 19 J/g. Valutando sempre i tre blend polimerici, si può dimostrare che, anche nella prova termica svolta sui campioni estrusi a 190 °C e 150 rpm, l'L50% presenta il più alto valore di entalpia di fusione. Al contrario dell'analisi svolta a 175 °C, l'aumento della temperatura comporta una riduzione della differenza tra il valore sperimentale e il valore teorico (5 J/g). Questa riduzione può essere spiegata andando a valutare i valori di Torque delle due prove. In particolare, a temperatura minore è stata rilevata una Torque pari a 37,8% (Tabella 4.1.1.1). L'aumento della temperatura (190 °C) ha portato ad un aumento importante di tale valore, raggiungendo il 57% (Tabella 4.1.1.3). Di conseguenza, un aumento così elevato di Torque può essere associato ad una miscelazione più energica, che comporta la formazione di una struttura più omogenea. Questo si riflette in una riduzione della differenza tra il valore di entalpia di fusione sperimentale e il corrispondente valore teorico.

A temperatura minore si è osservata una variazione di entalpia significativa, ma l'aumento della temperatura ha comportato l'ottenimento di una Torque più elevata che causa la formazione di una struttura omogenea. Dunque, si può affermare che i valori di entalpia di fusione e di cristallinità non siano tanto influenzati dalla composizione, ma siano per lo più influenzati dai parametri di processo, come la temperatura in questo caso.

Prendendo in considerazione i dati ottenuti per l'L70%, si è osservato che sia nell'analisi termica svolta sui campioni estrusi a 175 °C che a 190 °C, entrambe a 150 rpm, i valori di entalpia di fusione e di percentuale di cristallinità sono i più bassi dei tre blend polimerici. In particolare, nella prova effettuata sui campioni estrusi a temperatura minore (175 °C), il  $\Delta H_f$  è pari a 205 J/g e la cristallinità è pari al 70%. All'aumentare della temperatura si ottengono due valori corrispondenti pari a 166 J/g e 57%. Come si può osservare, il passaggio ad una temperatura superiore ha comportato una radicale riduzione nei valori sia di entalpia di fusione che di percentuale di cristallinità. Inoltre, si può osservare che all'L70% estruso a 175°C è associato un valore più basso di Torque (36,7%) e che l'aumento della temperatura si riflette sull'aumento di Torque (54,5%). Rispetto al caso dell'L50%, in questo caso l'aumento dei valori della temperatura e di Torque non comporta la formazione di una struttura più omogenea, ma si riflette su una riduzione importante di cristallinità, pari al 13%. Questo effetto probabilmente è dovuto ad una degradazione delle catene del blend polimerico.

Per quanto concerne le due analisi termiche eseguite sui campioni estrusi a 400 rpm, così come già osservato nel Paragrafo 4.1.1., non si osservano grandi differenze nei valori rilevati di Torque. Inoltre, se ci si concentra sulla prova svolta sui campioni estrusi a 190 °C, si può osservare che entrambi i dati, ossia l'entalpia di fusione e la percentuale di cristallinità, aumentano all'aumentare del contenuto di Eraclene. Questo significa che queste due grandezze dipendono direttamente dalla composizione della miscela. Infatti, la cristallinità passa da un valore del 65% per il Lupolen puro ad

un valore dell'80% per l'Eraclene puro, con una cristallinità dei blend che aumenta all'aumentare del contenuto di Eraclene. Come si può osservare, al polimero a più alto peso molecolare è associata la minore cristallinità; questo è dovuto alla tipologia di catene del Lupolen puro. Infatti, il Lupolen è costituito da catene più lunghe che tendono ad impacchettarsi meno. Viceversa, l'Eraclene puro è costituito da macromolecole più corte che sono in grado di impacchettarsi meglio, raggiungendo così valori di cristallinità maggiori.

Infine, si può osservare che tali valori non si discostano tanto dai valori teorici; questo indica che sarà possibile ottenere una struttura omogenea.

## 4.4 Risultati XRD

Nel seguente paragrafo verranno trattati i risultati ottenuti dall'analisi di diffrazione a raggi X. Tale analisi è stata eseguita sui cinque campioni, i due polimeri puri e i tre blend polimerici. Gli spettri mostrati di seguito riportano l'intensità dei picchi, la quale è riferita alle diverse direzioni cristallografiche dei polimeri analizzati, in funzione della posizione angolare ( $2\theta$ ), che invece dipende dai parametri di cella.

La realizzazione dei campioni è stata effettuata cercando di mantenere la microstruttura che era stata indotta dai parametri di processing. Per tale motivo si è cercato di ricavare il campione dal materiale appena fuoriuscito dalla testa dell'estrusore. Inoltre, al fine di ottenere una superficie più regolare possibile, il polimero estruso è stato pressato tra due piastre metalliche più fredde. In questo modo si è cercato di congelare la microstruttura ottenuta dal processing e di ottenere una superficie più piana possibile.

Dalle due tipologie di analisi, ossia dall'analisi termica DSC e dall'analisi XRD, è stato possibile ottenere la valutazione quantitativa della cristallinità dei diversi campioni. È necessario però sottolineare che i campioni sottoposti all'analisi DSC, una volta estrusi, hanno subito un raffreddamento in acqua, mentre i campioni sottoposti all'analisi XRD sono stati ottenuti, come precedentemente descritto, dal raffreddamento indotto dal contatto con le due piastre metalliche più fredde. Di conseguenza, si può affermare che i campioni analizzati dall'XRD hanno una storia termica che è diversa da quella dei campioni analizzati dalla DSC. Inoltre, possono presentare una microstruttura diversa in quanto questa dipende sia dal contenuto di cristallinità che dalla dimensione dei cristalliti.

#### 4.4.1 Confronto analisi XRD dei polimeri puri e delle miscele

Di seguito sono riportati i quattro grafici ottenuti dall'analisi XRD con le cinque curve relative ai materiali estrusi (Figura 4.4.1.1).

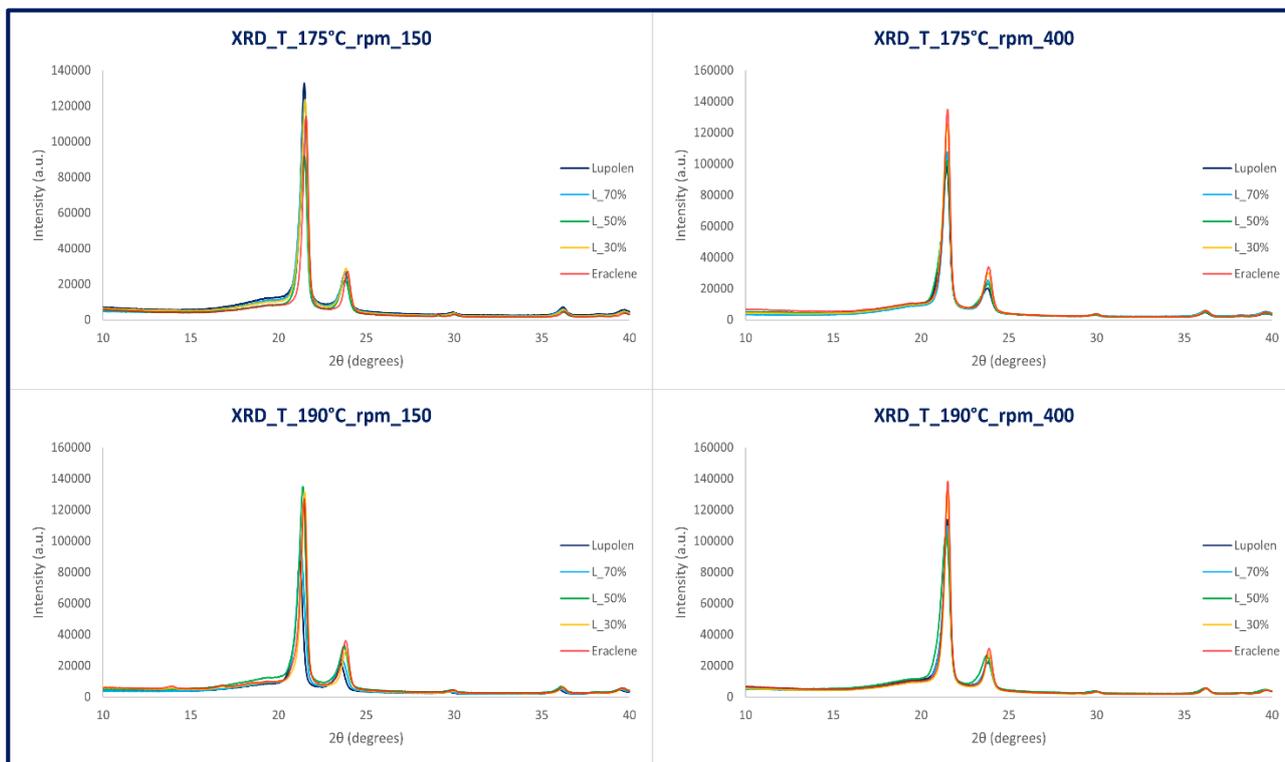


Figura 4.4.1.1.: Confronto analisi XRD: in alto a sinistra viene riportato il grafico dei cinque campioni estrusi a 175 °C e 150 rpm, mentre in alto a destra viene mostrato il grafico dei cinque campioni estrusi a 175 °C e 400 rpm. In basso a sinistra rappresenta l'XRD dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 150 rpm, mentre in basso a destra viene mostrata quella dei cinque campioni estrusi a 190 °C e 400 rpm.

È stata valutata l'influenza della composizione del materiale, della temperatura di estrusione e della velocità delle viti sulla posizione dei picchi nello spettro, ossia dei valori ottenuti di  $2\theta$ .

Analizzando i quattro grafici riportati in Figura 4.4.1.1. sono emersi tre picchi caratteristici [15]:

- $2\theta=21,5^\circ$  è riferito al piano cristallografico (110);
- $2\theta=23,9^\circ$  è riferito al piano cristallografico (200);
- $2\theta=30^\circ$  è riferito al piano cristallografico (020).

L'insieme di questi tre picchi descrive una struttura ortorombica. Inoltre, dai grafici è possibile osservare una *shoulder* in corrispondenza di un valore di  $2\theta$  pari a  $19,3^\circ$ . Tale *shoulder* potrebbe essere riferita al piano cristallografico (001) appartenente ad un cristallo monoclinico [16] [17] oppure potrebbe essere dovuta dalla presenza di un residuo alone di fase amorfa [18].

Così come si può osservare dai quattro grafici riportati in Figura 4.4.1.1., indipendentemente dalla composizione del materiale e dalle condizioni di processing la struttura ottenuta rimane invariata. Infatti, tutte le curve riportano i picchi precedentemente descritti, che sono caratteristici della struttura ortorombica.

Di seguito è stato riportato lo spettro tipico di un polimero HDPE puro. Così come si può osservare dalla Figura 4.4.1.2., il grafico presenta gli stessi picchi precedentemente descritti. Si può dunque affermare che sperimentalmente si sono ottenuti i picchi caratteristici di un HDPE [15].

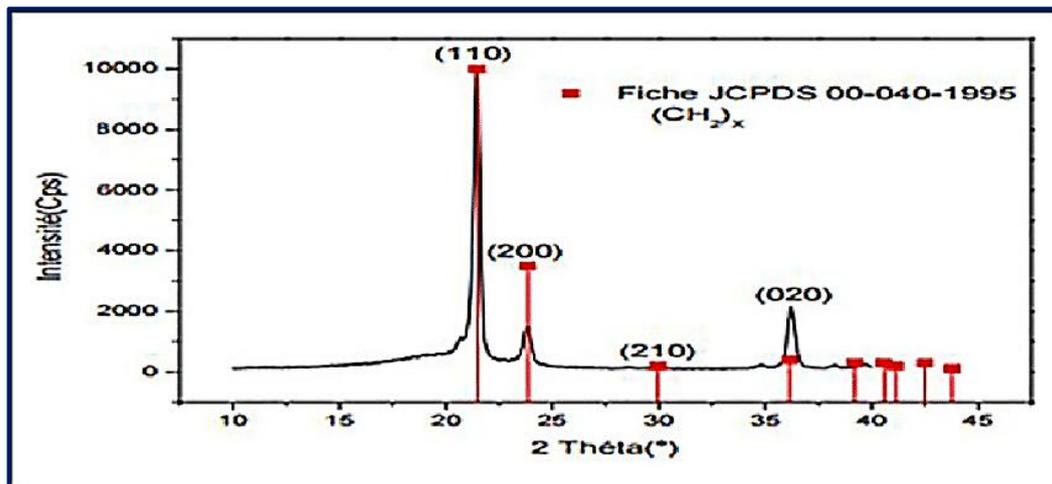


Figura 4.4.1.2.: Spettro XRD caratteristico dell'HDPE puro

## 4.4.2 Confronto analisi XRD

Di seguito verranno riportati i confronti delle analisi XRD, con lo scopo di valutare l'intensità dei picchi e gli shift dei due picchi caratteristici relativi ai piani cristallografici (110) e (200).

### 4.4.2.1 Confronto analisi XRD: L70%

Di seguito sono riportati i due grafici che mostrano le curve dell'L70% estruso a 150 rpm e a 400 rpm, così come mostrato in Figura 4.4.2.1.1.

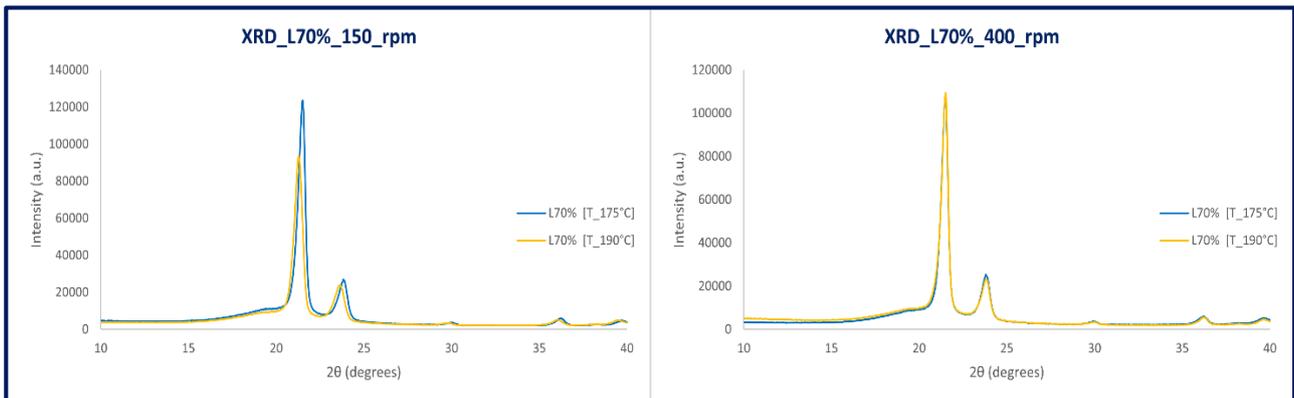


Figura 4.4.2.1.1.: Confronto prove XRD L70%: a sinistra viene riportata XRD dell'L70% estruso a 150 rpm, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L70% estruso a 400 rpm.

Dall'analisi XRD svolta sul campione L70% estruso a 400 rpm si può osservare che le due curve, ossia la curva blu e la curva gialla, tendono a sovrapporsi. Viceversa, dall'osservazione della prova svolta sul campione estruso a 150 rpm è emerso che la curva gialla, ossia quella corrispondente a 190 °C, è spostata verso angoli più bassi rispetto alla curva blu. Di conseguenza, l'aumento della temperatura (190 °C) comporta uno shift dei picchi a valori di  $2\theta$  minori.

Infine, secondo la legge di Bragg,  $2\theta$  è correlato alla distanza interplanare, in quanto sono inversamente proporzionali. Di conseguenza, nel caso precedentemente descritto, il diminuire di  $2\theta$  comporta un aumento della distanza interplanare tra i cristalliti. Questo causa la modifica della microstruttura a causa dell'aumento dello spazio intercristallino.

Nella Figura 4.4.2.1.2., sono stati riportati i due grafici riguardanti l'L70% estruso a 175 °C e a 190 °C.

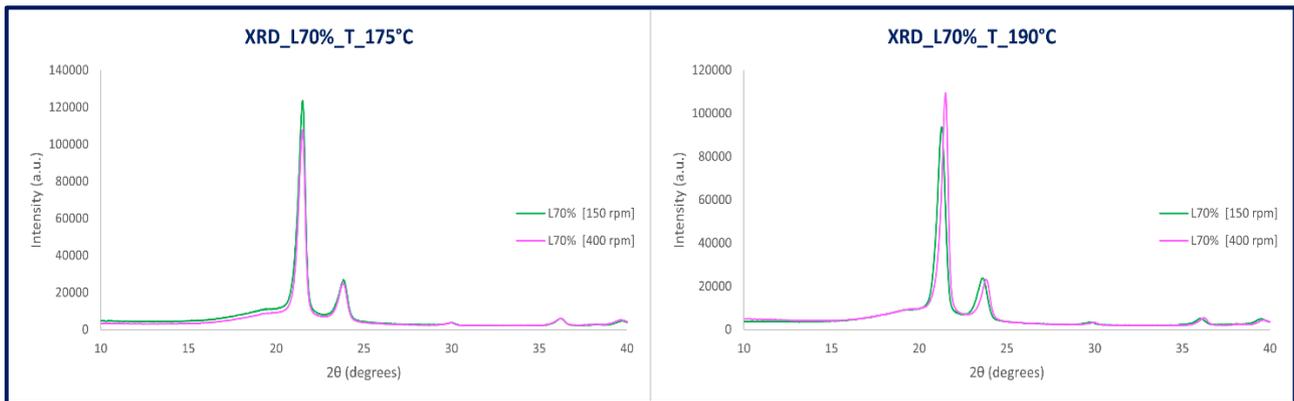


Figura 4.4.2.1.2.: Confronto prove XRD L70%: a sinistra viene riportata XRD dell'L70% estruso a 175 °C, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L70% estruso a 190 °C.

Dall'analisi XRD svolta sul campione L70% estruso a 175 °C si può osservare che le due curve, ossia la curva relativa a 150 rpm e la curva relativa a 400 rpm, tendono a sovrapporsi. Viceversa, nel caso dell'analisi svolta sul campione estruso a 190 °C si osserva uno shift tra i picchi delle due curve. In particolare, la curva verde (relativa a 150 rpm) risulta spostata verso valori di  $2\theta$  minori rispetto alla curva rosa (relativa a 400 rpm).

Si può dunque affermare che ad rpm più bassi si ottengono valori di  $2\theta$  minori. Secondo la legge di Bragg, per il campione dell'L70% estruso a 190 °C e a 150 rpm si ottiene un aumento della distanza interplanare tra i cristalliti.

#### 4.4.2.2 Confronto analisi XRD: L50%

Di seguito sono riportati i due grafici che mostrano le curve dell'L50% estruso a 150 rpm e a 400 rpm, così come mostrato in Figura 4.4.2.2.1.

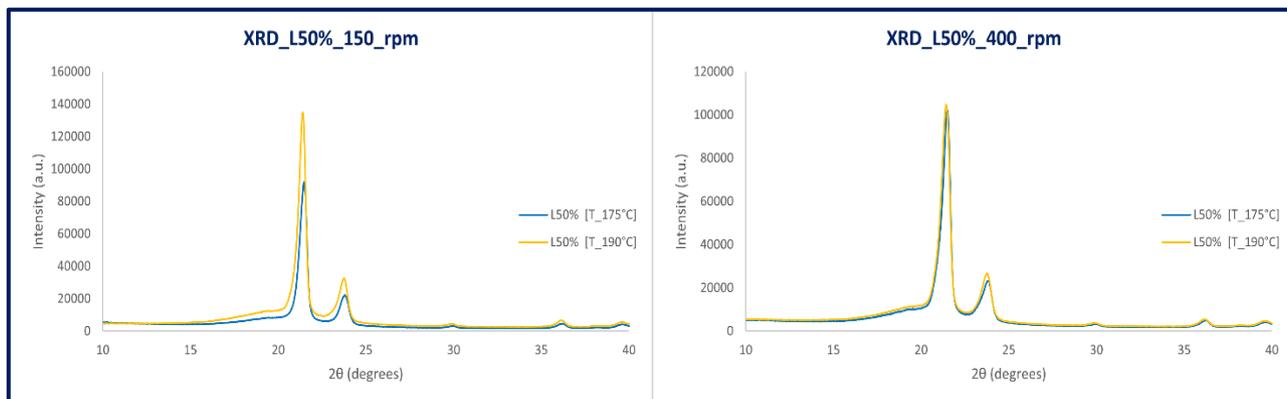


Figura 4.4.2.2.1.: Confronto prove XRD L50%: a sinistra viene riportata XRD dell'L50% estruso a 150 rpm, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L50% estruso a 400 rpm.

Dall'analisi XRD svolta sul campione L50% estruso a 150 rpm è emerso che le due curve ottenute non si sovrappongono. Infatti, la curva relativa alla miscela estrusa a 190 °C è traslata verso valori di 2θ minori. Di conseguenza, così come già descritto in precedenza, applicando la legge di Bragg si osserva che a valori di angoli minori corrisponde un aumento della distanza interplanare tra i cristalliti.

Inoltre, confrontando le due curve ottenute si può osservare che l'intensità dei picchi relativi al campione estruso a 190 °C è molto maggiore rispetto a quella relativa ai picchi del campione estruso a 175 °C. Tale intensità descrive una cristallinità che risulta essere opposta a quella ottenuta dall'analisi termica DSC.

Dalle analisi termiche DSC; trattate nel Paragrafo 4.3.3., è emerso che l'L50% presentava due valori di cristallinità molto differenti tra loro; in particolare per il campione estruso a 175 °C e a 150 rpm si ottiene una cristallinità pari al 77%. L'aumento della temperatura a 190 °C ha comportato una riduzione radicale della percentuale di cristallinità, portandola ad un valore pari al 69%. Nell'analisi XRD, sopra descritta, si è osservato un fenomeno contrario ed opposto. Infatti, i picchi a maggiore intensità corrispondono al provino estruso a temperatura maggiore. Di conseguenza, la cristallinità ottenuta per l'L50% estruso a 190 °C è maggiore rispetto a quella ottenuta per il campione estruso a 175 °C. Da tale confronto è emerso che l'incongruenza dei valori ottenuti dalle due tipologie di analisi può essere dovuta ad una diversa storia termica dei provini. Infatti, nella prova DSC i campioni sono ottenuti in seguito ad un raffreddamento in acqua, mentre nel caso dell'analisi XRD i campioni sono stati ottenuti con un raffreddamento diverso, precedentemente descritto. Da questa constatazione si deduce che la velocità di raffreddamento può rappresentare un parametro di processing che, in quanto tale, è in grado di influire sulle proprietà del materiale polimerico.

Nella Figura 4.4.2.2., sono stati riportati i due grafici riguardanti l'L50% estruso a 175 °C e a 190 °C.

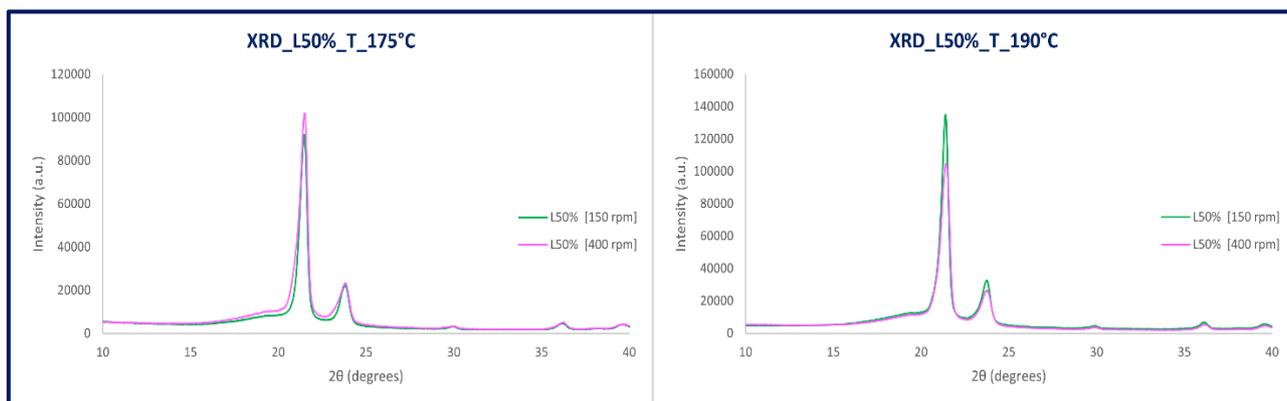


Figura 4.4.2.2.: Confronto prove XRD L50%: a sinistra viene riportata XRD dell'L50% estruso a 175 °C, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L50% estruso a 190 °C.

Valutando soltanto la posizione dei picchi lungo l'asse x, ossia in corrispondenza di  $2\theta$ , in entrambe le analisi XRD non si osservano degli shift tra le due curve. Nel caso della prova svolta sui campioni di L50% estrusi a 175 °C, le due curve tendono a sovrapporsi. Viceversa, nella prova svolta sui campioni L50% estrusi a 190 °C, si osservano valori di intensità dei picchi differenti. In particolare, l'intensità maggiore è osservabile nella curva relativa al campione estruso a 150 rpm, ciò indica una cristallinità maggiore.

Così come nel caso precedente, è stato possibile confrontare i valori di cristallinità ottenuti dall'analisi XRD, svolta sui campioni di L50% estrusi a 190 °C, con i valori che erano stati ottenuti nell'analisi termica DSC. Da quest'ultima analisi era emerso che a 150 rpm corrispondeva un valore di cristallinità pari al 69% e che un aumento degli rpm comportava un aumento della cristallinità, portandola ad un valore pari al 73%. Dall'analisi XRD si può osservare l'effetto opposto, infatti in questo caso l'aumento degli rpm comporta una riduzione dell'intensità dei picchi, ossia una minor cristallinità.

### 4.4.2.3 Confronto analisi XRD: L30%

Di seguito sono riportati i due grafici che mostrano le curve dell'L30% estruso a 150 rpm e a 400 rpm, così come mostrato in Figura 4.4.2.3.1.

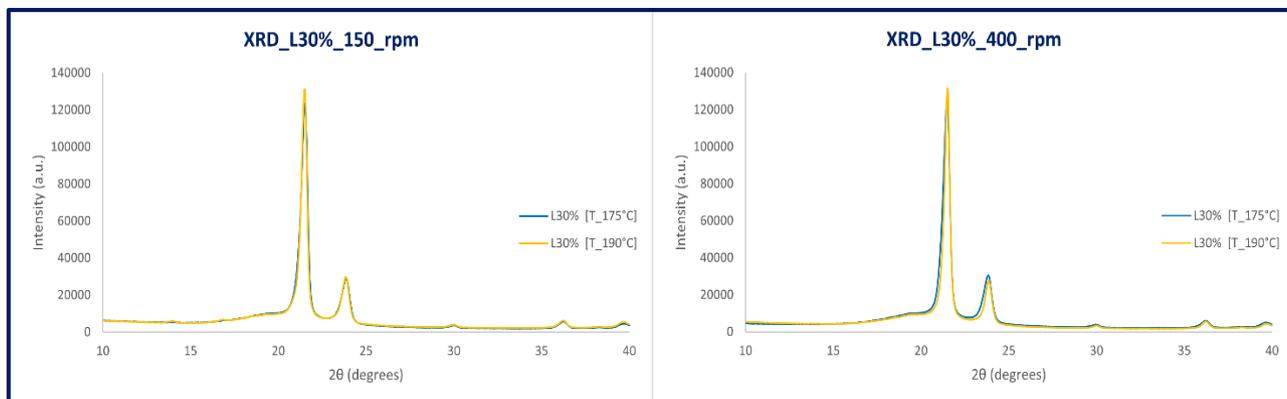


Figura 4.4.2.3.1.: Confronto prove XRD L30%: a sinistra viene riportata XRD dell'L30% estruso a 150 rpm, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L30% estruso a 400 rpm.

In entrambe le analisi XRD svolte sui campioni di L30% estrusi a 150 rpm e a 400 rpm si può osservare una sovrapposizione delle due curve. Le due curve presentano, infatti, gli stessi picchi con posizioni ed intensità molto simili tra loro. Un leggero shift si può osservare solo nel caso dei campioni L30% estrusi a 400 rpm; infatti, la curva che riporta il campione estruso a temperatura minore (la curva blu) è leggermente traslata verso valori minori di  $2\theta$ . Ciò comporta un aumento, anche se minimo, della distanza interplanare tra i cristalliti. Dato che tale variazione è minima, si può affermare che i picchi siano relativi sempre ad una cella ortorombica.

Nella Figura 4.4.2.3.2., sono stati riportati i due grafici riguardanti l'L30% estruso a 175 °C e a 190 °C.

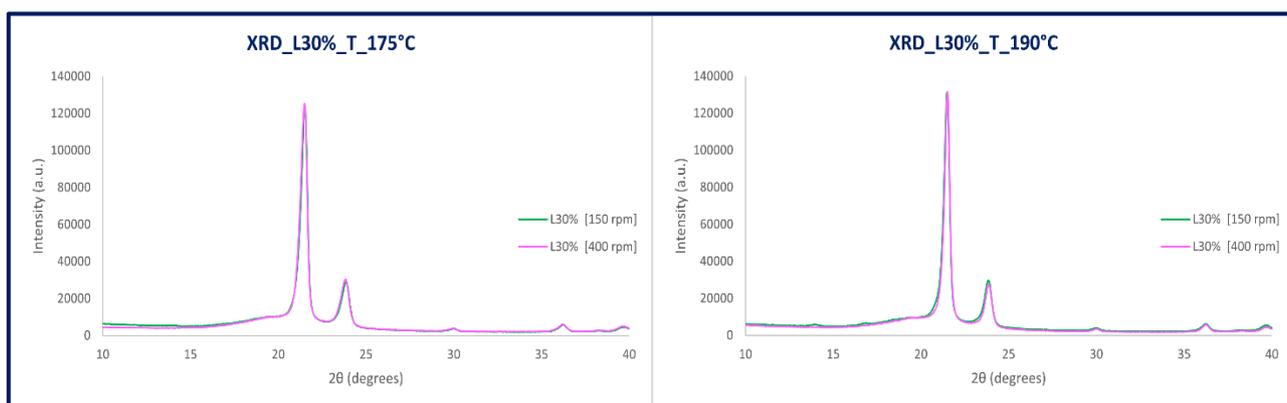


Figura 4.4.2.3.2.: Confronto prove XRD L30%: a sinistra viene riportata XRD dell'L30% estruso a 175 °C, mentre a destra viene mostrato il grafico dell'L30% estruso a 190 °C.

Nelle due analisi XRD svolte sui campioni di L30% estrusi a 175 °C e 190 °C, si può osservare una sovrapposizione delle due curve. Infatti, in entrambi i grafici la curva del campione estruso a 150 rpm si sovrappone alla curva del campione estruso a 400 rpm. Di conseguenza, non si osservano particolari differenze né nella posizione dei picchi né nell'intensità di quest'ultimi.

In conclusione, dal confronto delle analisi XRD svolte sui diversi campioni è emerso che i picchi caratteristici degli spettri rimangono sempre quelli relativi ad una cella ortorombica. Le uniche differenze osservate riguardano gli shift lungo l'asse x, in quanto la riduzione di  $2\theta$  causa un aumento dello spazio intercristallino.

## 5 Conclusioni

Il lavoro svolto nel presente elaborato ha avuto come oggetto di studio la valutazione dell'influenza della composizione del materiale, intesa come l'interazione di due matrici polietileniche (a diverso peso molecolare), e della scelta dei parametri di processing sulla struttura cristallina finale.

In letteratura è stato dimostrato che grazie all'introduzione di speciali campi esterni applicati, è stato possibile modulare e controllare la struttura gerarchica nei materiali polimerici. Per tale motivo, in questa trattazione si è voluta studiare una tecnica di processo che attraverso i parametri di processing potesse mostrare un'influenza sulla struttura e sulla morfologia del materiale polimerico.

I campioni sono stati preparati tramite melt compounding effettuato con l'ausilio di un estrusore bivate, con lo scopo di superare i limiti (difficile industrializzazione ed elevato impatto ambientale) che erano stati osservati nell'utilizzo di tecniche convenzionali, come ad esempio il processo di modifica chimica dei polimeri con la quale era stato dimostrato di poter ottenere materiali polimerici a struttura gerarchica.

Si sono voluti valutare tre differenti parametri: la composizione, la temperatura di processo e la velocità di rotazione delle viti. In particolare, l'influenza della composizione sulla struttura del materiale è stata valutata realizzando tre blend polimerici, ottenuti dal melt compounding di percentuali in peso differenti dei due polimeri puri. Viceversa, l'influenza della temperatura e della velocità di rotazione delle viti sulle proprietà del materiale è stata valutata impostando valori estremi. In particolare, sono state selezionate due temperature di processo (175 °C e 190 °C) e due velocità di rotazione delle viti (150 rpm e 400 rpm).

In seguito alla preparazione dei campioni, è stata effettuata la caratterizzazione. Nel presente elaborato, sono stati discussi i risultati ottenuti dalle analisi reologiche, dalle analisi DSC e XRD.

I principali risultati ottenuti possono essere riassunti come segue:

- Le analisi reologiche hanno mostrato che la microstruttura del fuso è influenzata sia dallo shear subito dai materiali durante la lavorazione, sia dalla temperatura impostata durante la fase di melt compounding. In particolare, si è osservato che le differenze in termini di microstruttura sono maggiormente rilevanti quando le miscele sono lavorate a basse velocità di rotazione delle viti, mentre alte velocità di rotazioni tendono a minimizzare le differenze a causa della simile viscosità delle due matrici ad alte shear rate.
- La microstruttura ottenuta durante il processing è in grado di evolvere se al sistema viene fornita ulteriore energia. Infatti, si è notato che il comportamento reologico ottenuto a temperature superiori rispetto a quelle a cui è stato effettuato il processing è diverso rispetto a quello registrato a pari temperatura. Tale aspetto è da tenere in considerazione per lo sviluppo di strutture gerarchiche in materiali a base delle miscele studiate, in quanto permette di affermare che successivi trattamenti termici a temperature più elevate di quelle del processing consentono di poter manipolare la microstruttura dei blend.

- L'analisi DSC ha dimostrato che la composizione del materiale è il parametro fondamentale che governa l'ottenimento di strutture maggiormente cristalline. Inoltre, i risultati ottenuti mostrano che le maggiori differenze siano rilevabili per i materiali ottenuti a temperatura di processing più bassa.
- I risultati delle analisi XRD hanno dimostrato che la formulazione delle miscele non varia la struttura cristallina monoclinica tipica dell'HDPE.

Dagli spettri ottenuti sono emersi tre picchi caratteristici, tipici di una struttura ortorombica:

- $2\theta=21,5^\circ$  è riferito al piano cristallografico (110);
- $2\theta=23,9^\circ$  è riferito al piano cristallografico (200);
- $2\theta=30^\circ$  è riferito al piano cristallografico (020).

In questo caso è stato osservato come la composizione del materiale sia il parametro più importante nel determinare modifiche della struttura cristallina.

In conclusione, i risultati raggiunti nell'ambito del presente lavoro di tesi hanno permesso di evidenziare un'azione benefica sull'ottenimento di una struttura cristallina. In particolare, ciò che emerso in questo studio è che la composizione e la temperatura di processo sono i due parametri che hanno maggiormente influito sulla microstruttura del materiale polimerico. Possibili sviluppi futuri potrebbero riguardare la variazione dei parametri di processing. In dettaglio, si potrebbero utilizzare nella fase di melt compounding valori differenti di shear rate e introdurre un'analisi degli effetti di differenti velocità di raffreddamento sulla struttura cristallina.

## Bibliografia e Sitografia

- [1] K. Wang, F. Chen, Z. Li e Q. Fu, «Control of the hierarchical structure of polymer articles via “structuring” processing,» *Progress in Polymer Science*, vol. 39, n. 5, pp. 891-920, 2014.
- [2] L. Mishnaevsky e M. Tsapatsis, «Hierarchical materials: Background and perspectives,» *MRS Bulletin*, vol. 41, n. 9, pp. 661-664, 2016.
- [3] R. Lakes, «Materials with structural hierarchy,» *Nature*, vol. 361, n. 6412, pp. 511-515, 1993.
- [4] S. Zhang, W. Ju, X. Chen, Y. Zhao, L. Feng, Z. Yin e X. Chen, «Hierarchical ultrastructure: An overview of what is known about tendons and future perspective for tendon engineering,» *Bioactive Materials*, vol. 8, pp. 124-139, 2022.
- [5] W. Cao, K. Wang, Q. Zhang, R. Du e Q. Fu, «The hierarchy structure and orientation of high density polyethylene obtained via dynamic packing injection molding,» *Polymer*, vol. 47, n. 19, pp. 6857-6867, 2006.
- [6] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He e X. Yang, «Effect of Crystallinity of Polyethylene with Different Densities on Breakdown Strength and Conductance Property,» *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 12, 2019.
- [7] T. Kanaya, M. Murakami, T. Maede, H. Ogawa, R. Inoue, K. Nishida, G. Matsuba, N. Ohta, S.-i. Takata, T. Tominaga, J.-i. Suzuki, Y.-S. Han e T.-H. Kim, «Role of molecular weight in shish-kebab formation during drawing by small-angle neutron and X-ray scattering,» *Polymer Journal*, vol. 49, n. 12, pp. 831-837, 2017.
- [8] «Sito web: <https://www.bpfonline.co.uk/downloads/pe-data-sheet-ref005.pdf>, Giugno 2023».
- [9] «Sito web: [https://www.cleverchem.it/wp-content/uploads/2017/02/Eraclene\\_MP-90\\_it.pdf](https://www.cleverchem.it/wp-content/uploads/2017/02/Eraclene_MP-90_it.pdf), Giugno 2023».
- [10] A. Awad, A. Aly Abd El-Wahab, R. El-Gamsy e M. H. Abdel-latif, «A study of some thermal and mechanical properties of HDPE blend with marble and granite dust,» *Ain Shams Engineering Journal*, vol. 10, n. 2, pp. 353-358, 2019.
- [11] A. Awad, R. Elgamsy, A. Wahab e M. Hazem Abdellatif, «Mechanical and Physical Properties of PP and HDPE,» vol. 4, pp. 34-42, 2019.
- [12] E. Tarani, I. Arvanitidis, D. Christofilos, D. Bikiaris, K. Chrissafis e G. Vourlias, «Calculation of the degree of crystallinity of HDPE/GNPs nanocomposites by using various experimental techniques: a comparative study,» *Journal of Materials Science*, vol. 58, pp. 1-19, 2023.
- [13] J. Vera-Sorroche, A. Kelly, E. Brown, P. Coates, N. Karnachi, E. Harkin-Jones, K. Li e J. Deng, «Thermal optimisation of polymer extrusion using in-process monitoring techniques,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 53, n. 2, pp. 405-413, 2013.

- [14] G. L. Wilkes, «An overview of the basic rheological behavior of polymer fluids with an emphasis on polymer melts,» *Journal of Chemical Education*, vol. 58, n. 11, pp. 880-892, 1981.
- [15] F. Benabid, N. Kharchi, F. Zouai, A.-H. I. Mourad e D. Benachour, «Impact of co-mixing technique and surface modification of ZnO nanoparticles using stearic acid on their dispersion into HDPE to produce HDPE/ZnO nanocomposites,» *Polymers and Polymer Composites*, vol. 27, n. 7, pp. 389-399, 2019.
- [16] X. Wu, L. Pu, Y. Xu, J. Shi, X. Liu, Z. Zhong e S.-N. Luo, «Deformation of high density polyethylene by dynamic equal-channel-angular pressing,» *RSC advances*, vol. 8, n. 40, pp. 22583-22591, 2018.
- [17] M. Mekarizadeh Haghghi Shirazi, M. Khajouei-Nezhad, S. M. Zebarjad e R. Ebrahimi, «Evolution of the crystalline and amorphous phases of high-density polyethylene subjected to equal-channel angular pressing,» *Polymer Bulletin*, vol. 77, n. 4, pp. 1681-1694, 2020.
- [18] J. Minick, A. Moet e E. Baer, «Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories,» *Polymer*, vol. 36, n. 10, pp. 1923-1932, 1995.