

# ***UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II***

FACOLTÀ DI INGEGNERIA



DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE

DOTTORATO DI RICERCA IN  
INGEGNERIA DEI MATERIALI E DELLE  
STRUTTURE

XXII CICLO

**NANOCOMPOSITI A MATRICE PVC**

COORDINATORE

*CH.MO PROF.*

*DOMENICO ACIERNO*

TUTOR

*CH.MO PROF*

COSIMO CARFAGNA

*DOTT.SSA*

MARIA ERRICO

CANDIDATA

*ING. IRENE BONADIES*

TRIENNIO 2006/2009



Il presente lavoro di ricerca è stato svolto in collaborazione con l'Istituto di Chimica e Tecnologia dei Polimeri del CNR di Pozzuoli, in particolare con il gruppo di ricerca del Dott. Maurizio Avella e con la supervisione della Dott.ssa Maria Emanuela Errico.



<b>CAPITOLO 1</b>	<b>1</b>
1.1 Introduzione	1
1.2 I materiali compositi	2
1.3 Le Nanotecnologie: Sviluppo di nuovi materiali	9
1.4 I nanofiller	20
1.5 Problematiche interfacciali in sistemi multicomponenti micro e nano-strutturati	32
1.6 Meccanismi di rinforzo nei materiali compositi	37
<b>CAPITOLO 2</b>	<b>47</b>
2.1 Introduzione	49
2.2 Il Polivinilcloruro	50
2.2.1 Polimerizzazione del PVC	53
2.2.2 Morfologia del PVC	55
2.2.3 Processo di gelificazione del PVC	57
2.3 Il Carbonato di Calcio	63
<b>CAPITOLO 3</b>	<b>67</b>
3.1 Procedure sperimentali	67
3.1.1 Materiali	67
3.1.2 Modifica superficiale dei filler	67
3.1.3 Formulazione e preparazione delle miscele	69
3.1.4 Processing	70
3.1.5 Preparazione dei provini	71
3.2 Tecniche di caratterizzazione	73
3.2.1 Analisi termiche	63
3.2.2 Analisi microscopica a scansione (SEM)	80
3.2.3 Prove meccaniche a flessione	82
3.2.4 Prove ad impatto Charpy	83
<b>CAPITOLO 4 - Risultati e Discussione</b>	<b>87</b>
4.1 Preparazione delle miscele	87

<b>4.1.1</b> Miscelazione nel fuso	88
<b>4.2</b> Stabilità termica del PVC	95
<b>4.2.1</b> Influenza del carbonato di calcio sulla stabilità termica del PVC	97
<b>4.3</b> Interazione PVC/nanofiller: analisi morfologica	105
<b>4.4</b> Analisi delle proprietà meccaniche	113
<b>CAPITOLO 5</b>	
Conclusioni	121
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	125
<b>APPENDICE- Meccanochimica</b>	129
<b>1</b> Introduzione	131
<b>1.1</b> Il mulino Planetario a sfere	138
<b>2</b> Procedura sperimentale	145
<b>2.1</b> Materiali e preparazione delle dry blends	145
<b>2.2</b> Trattamento nel mulino planetario a sfere	145
<b>2.3</b> Analisi morfologica (SEM)	145
<b>2.4</b> Diffrazione dei raggi X ad alto angolo (WAXS)	146
<b>2.5</b> Calorimetria differenziale a scansione (DSC)	146
<b>2.6</b> Prove ad Impatto Charpy	146
<b>3</b> Risultati e Discussione	147
<b>3.1</b> Caratterizzazione delle dry blends	147
<b>3.2</b> Caratterizzazione dei sistemi processati	153
<b>4</b> Riferimenti bibliografici	157

*Ho sentito che non volete imparare*

Ho sentito che non volete imparare niente.

Deduco: siete milionari.

Il vostro futuro è assicurato

esso è davanti a voi in piena luce.

I vostri genitori hanno fatto sì che

i vostri piedi non urtino nessuna pietra.

Allora non devi imparare niente.

Così come sei puoi rimanere.

E se, nonostante ciò, ci sono delle difficoltà, dato che i tempi,

come ho sentito, sono insicuri

hai i tuoi capi che ti dicono esattamente

ciò che devi fare affinché stiate bene.

Essi hanno letto i libri di quelli che sanno le verità

che hanno validità in tutti i tempi

e le ricette che aiutano sempre.

Dato che ci sono tante persone che pensano per te,

non devi muovere un dito.

Però, se non fosse così

allora dovresti studiare.

*Bertolt Brecht*



## **CAPITOLO 1**

### **1.1 Introduzione**

I materiali ed i processi di trasformazione presenti ed utilizzati nel mondo della ricerca ed in quello industriale sono in continua evoluzione ed espansione; la loro combinazione dà luogo a quella che si può definire iperscelta: per un dato prodotto non c'è più un solo materiale che si impone come scelta quasi obbligata, esistono invece diversi materiali in concorrenza tra di loro. Solo un'analisi approfondita ed allargata all'intero processo produttivo, ed eventualmente anche alla vita successiva del prodotto, può portare ad individuare la soluzione più soddisfacente. La moltiplicazione dei materiali disponibili è, dunque, causa ed effetto di ulteriori moltiplicazioni più dettagliate per cui diviene sempre più necessaria la specializzazione dell'ingegnere in campi settoriali e specifici al fine di garantire che la produzione soddisfi il complesso di prestazioni richieste. Il punto di arrivo di questa ricerca è la filosofia del "materiale su misura" e, quindi, della "progettazione ad hoc". Alla luce di queste considerazioni si può asserire che i materiali compositi rappresentano l'archetipo di questa nuova filosofia di progettazione.

## **1.2 I materiali compositi**

Un materiale composito è la combinazione, su scala macroscopica, di due o più materiali distinti ed insolubili, aventi caratteristiche fisico-meccaniche significativamente diverse e tra i quali è possibile individuare una superficie di interfaccia. I materiali compositi sono generalmente progettati per raggiungere un particolare bilanciamento di diverse proprietà, in un dato *range* di applicazioni. Non è agevole dare una definizione semplice ed univoca di materiale composito, dato il gran numero di materiali che possono essere considerati tali e l'ampio spettro di campi di applicazione entro i quali essi possono venir sviluppati. Tuttavia, come definizione pratica comunemente accettata, la parola "composito" indica quei materiali contenenti una fase continua (matrice), che lega insieme un *array* di rinforzi più rigidi e resistenti (fase discontinua), garantendone la forma<sup>1</sup>. Il composito ottenuto presenta caratteristiche che sono strettamente legate alle proprietà delle singole fasi costituenti, nonché alla loro forma, dimensione, concentrazione, distribuzione, orientamento oltre che alla eventuale interazione. In particolare, per quanto concerne la relazione della proprietà risultante con le proprietà dei singoli costituenti, molte proprietà del composito in linea di principio si ottengono dalla media pesata (in volume o in peso), sebbene in presenza di fenomeni di interazione o sinergismo le proprietà del composito possono risultare diverse (interazione) o anche superiori (sinergismo) a quelle di ciascun componente.

Materiali compositi complessi sono largamente presenti in natura: nel legno delle piante un polimero di natura fibrosa, la cellulosa, è tenuta assieme da sostanze cementanti, come la lignina; nelle ossa degli animali il tessuto connettivo contiene particelle di idrossiapatite.

Nell'ambito dei materiali compositi, particolare interesse applicativo rivestono i materiali compositi a matrice polimerica.

I materiali polimerici, infatti, siano essi termoplastici o termoindurenti, vengono comunemente additivati con diverse tipologie di rinforzi, per i più svariati scopi: tutti sono in ogni modo riconducibili al proposito generale di ottenere incrementi

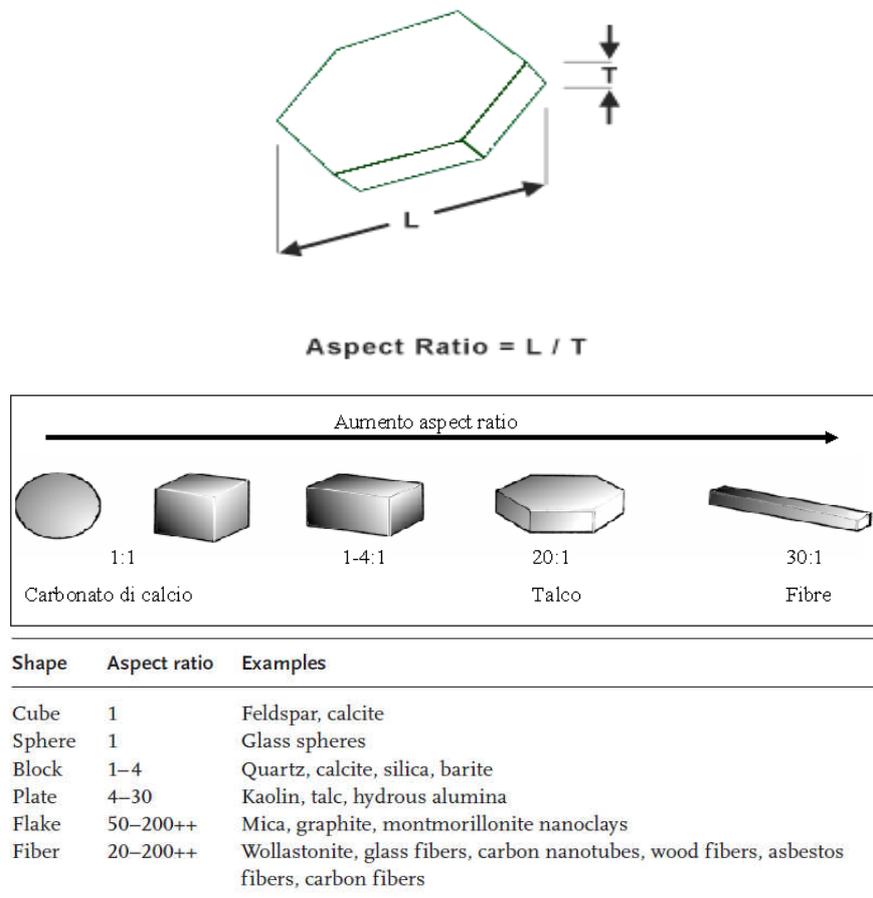
di alcune particolari proprietà pur conservando le caratteristiche di leggerezza e duttilità tipiche dei polimeri<sup>2,3,4</sup>

Le principali prestazioni che si cerca di migliorare attraverso la realizzazione di materiali compositi sono:

- la rigidità, che se sufficientemente elevata consente di sostituire parti metalliche con compositi polimerici, molto più leggeri, facili da produrre industrialmente ed economici;
- la resistenza agli agenti chimici come acidi, basi, oli lubrificanti e agenti atmosferici, che spesso è abbastanza limitata per i polimeri a causa dell'elevata permeabilità che questi materiali mostrano verso le piccole molecole;
- la barriera ai gas e vapori, che consentirebbe di usare "commodities" al posto di prodotti costosi e difficili da lavorare e riciclare;
- la resistenza all'abrasione;
- la resistenza alla combustione, che rappresenta un grosso limite dei polimeri;
- la resistenza all'impatto.

Molti tipi di rinforzo mostrano inoltre una buona conducibilità elettrica e termica, un coefficiente di espansione termica inferiore a quello della matrice ed una buona resistenza all'usura. Quindi, la progettazione di un materiale composito non è semplicemente finalizzata alla realizzazione di un sistema in cui risultino migliorate le proprietà sopraelencate ma consente di ottenere anche materiali con proprietà funzionali specifiche quali ad esempio elettriche, ottiche, termiche e tribologiche.

Esistono diversi metodi per classificare i materiali compositi. Uno dei metodi fa riferimento al tipo ed alla forma del filler utilizzato. Le cariche sono generalmente distinte in virtù della loro forma o più precisamente del "rapporto di forma" ("aspect ratio"), definito come il rapporto tra la dimensione maggiore e quella minore<sup>5</sup>. Il rapporto di forma varia da 1, per cariche sferiche, a valori anche > 100 come per alcuni tipi di fibre sintetiche (Figura 1).



**Figura 1.1:** Esempi di differenti tipologie di filler con diversi aspect ratio.

In base a questa classificazione, si identificano due famiglie di compositi:

- particellari;
  - fibro-rinforzati (a fibre corte e a fibre lunghe, lamellari).
- *I compositi particellari:* in questi compositi le particelle disperse hanno in genere lo scopo di migliorare la resistenza all'usura, la durezza superficiale, la lavorabilità, la resistenza alle elevate temperature, la dilatazione termica, ecc. I compositi con particelle sono caratterizzati da resistenza meccanica e/o rigidità ben inferiore a quella dei compositi fibrosi. La presenza di particelle anche molto resistenti, infatti, non produce di solito significativi miglioramenti delle caratteristiche meccaniche del composito come avviene invece per i compositi fibrosi, in cui la quasi totalità del carico esterno è sopportato dalle fibre. Analogamente, nel caso del comportamento a rottura, particelle rigide non

contribuiscono in genere ad arrestare la propagazione di eventuali cricche e difetti come avviene invece nei compositi fibrosi<sup>6</sup>. Un effetto positivo è osservato solo nel caso particolare di compositi con particelle in gomma che sono responsabili di un significativo miglioramento della tenacità del materiale<sup>7,8</sup>. La presenza di particelle dure in una matrice fragile produce inevitabili fenomeni di concentrazione degli sforzi che possono dar luogo ad una riduzione della resistenza meccanica del composito rispetto alla semplice matrice<sup>9,10</sup>. Quindi con una matrice fragile, si utilizzano particelle duttili per ottenere sia una resistenza elevata che preservare e/o migliorare la deformabilità, mentre con una matrice duttile, si preferiscono rinforzi rigidi e fragili, per accrescere la resistenza, pur mantenendo la tenacità. Le proprietà risultanti, come sempre per i compositi, variano al variare delle percentuali di matrice e rinforzo, nonché delle interazioni tra le fasi.

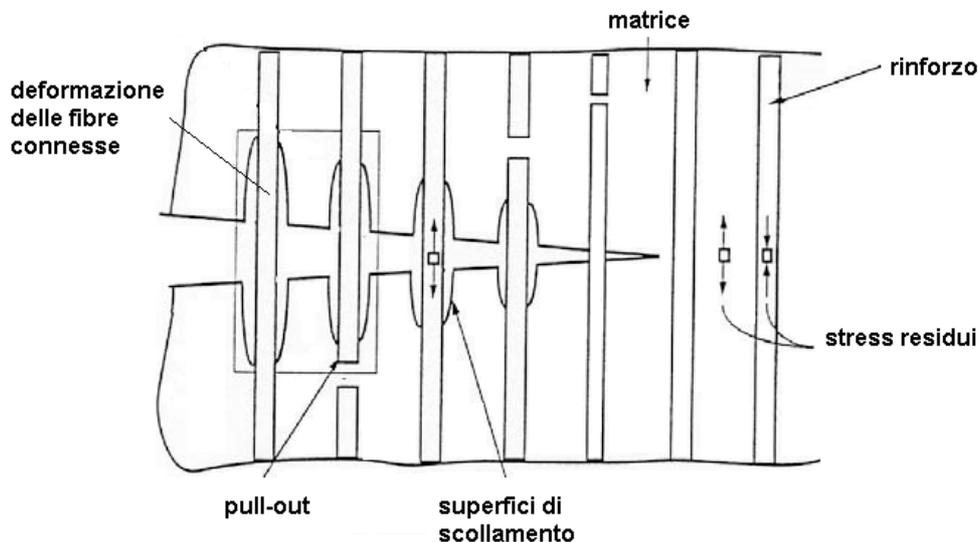
- *I compositi fibro-rinforzati*: sono di gran lunga quelli più utilizzati. Il successo di tali compositi è strettamente legato all'elevato rapporto resistenza/peso (resistenza specifica) ed all'elevato rapporto rigidezza/peso (modulo specifico) delle fibre oltre che alla possibilità di variare il grado di anisotropia intervenendo, per esempio, sulla concentrazione e sull'orientamento del rinforzo.

L'elevata resistenza specifica dei compositi fibrosi è essenzialmente legata alla elevata resistenza delle fibre ed al basso peso di fibre e matrice.

Nei compositi fibrosi, particolarmente interessante risulta l'incremento della resistenza alla frattura. Durante la propagazione della frattura nel composito l'energia può essere assorbita secondo 4 meccanismi:

- 1) la deviazione del crack dalla sua direzione;
- 2) la riduzione della deformazione in corrispondenza del crack per azione di rinforzo della fibra;
- 3) il pull out e/o rottura delle fibre a seguito della crescita del crack;
- 4) lo stretching delle fibre che sono ancora connesse alla matrice dopo la crescita del crack.

Se il legame fibra-matrice è debole, il crack può propagarsi attraverso l'interfaccia fibra-matrice aggirando così la fibra. Tale deviazione comporta un aumento dell'energia assorbita rispetto all'energia coinvolta nella propagazione della frattura in un materiale senza rinforzo. Inoltre, se le fibre sono debolmente legate alla matrice, possono innescarsi fenomeni di pull-out. Se, invece, le fibre sono fortemente legate alla matrice, il crack si propagherà giusto attraverso la fibra senza deviare il suo percorso, ma in tal caso l'aliquota di energia assorbita dalla deviazione del percorso viene persa. Così come si perde l'aliquota di energia legata al pull out delle fibre; ma, in compenso, si ha un maggior assorbimento di energia per la deformazione e rottura delle fibre che sono connesse alla matrice<sup>11</sup>.



**Figura 1.2:** Meccanismo di avanzamento di una cricca in compositi fibro-rinforzati

I compositi fibrosi possono presentarsi nella configurazione a singola lamina (single-layer) oppure a più lamine sovrapposte variamente orientate, definendo, in questo caso, i laminati (multi-layer, angle-ply).

Per quanto concerne la geometria della fibre, si distinguono due categorie di compositi fibrosi: a fibre lunghe (o continue) ed a fibre corte (o discontinue).

*Nei compositi a fibre lunghe*, la componente del carico in direzione delle fibre è quasi interamente sopportata dalle fibre e si può assumere, in pratica, che il carico sia direttamente applicato alle fibre stesse. La funzione principale della matrice è quindi quella di tenere insieme le fibre e distribuire il carico. La

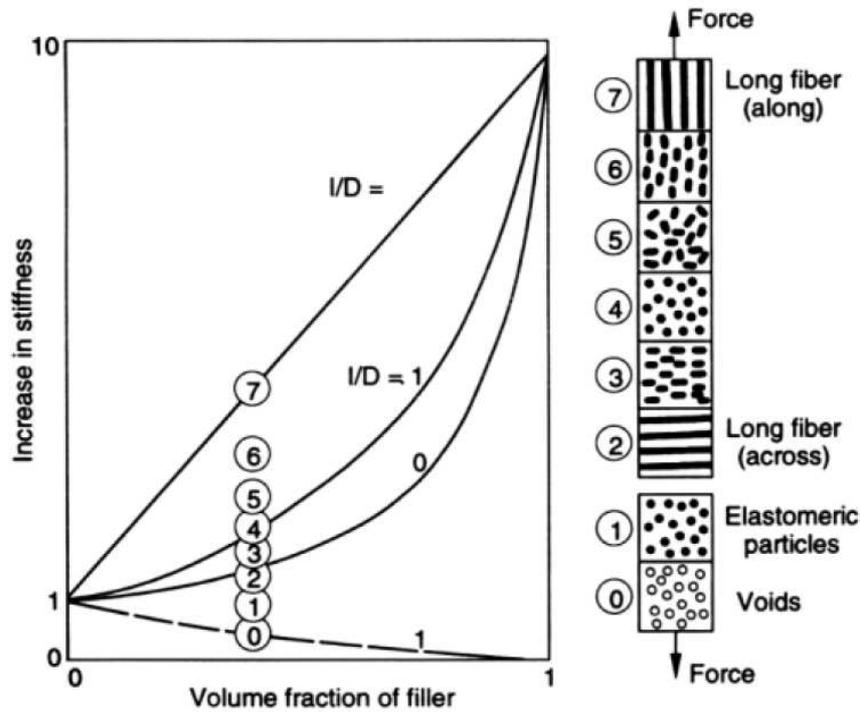
resistenza e soprattutto le modalità di rottura di questi compositi sono pertanto fortemente legate alle caratteristiche ed all'orientamento delle fibre.

*Nei compositi a fibre corte* ( $\varnothing = 1\div 10\mu\text{m}$ ,  $L = 10\div 100 \varnothing$ ), le fibre possono essere disposte casualmente (disperse) o orientate secondo direzioni preferenziali. I compositi a fibre corte disperse sono, come i compositi particellari, isotropi. Quelli a fibre allineate invece sono anisotropi, in particolare spesso sono ortotropi, ossia presentano due direzioni di orientazione preferenziali, ortogonali tra di loro<sup>12</sup>.

La tipologia e la dispersione delle cariche influenza in vario modo le proprietà del composito. Come già illustrato, l'orientamento della fase discontinua (rinforzo), ad esempio, influenza l'isotropia del composito. Se la fase discontinua è distribuita in modo *random* il composito ha in pratica un comportamento isotropo, cioè esibisce su scala macroscopica proprietà fisico-meccaniche indipendenti dalla direzione. E' questo, per esempio, il caso di compositi con rinforzo costituito da particelle sferiche più o meno regolari o da fibre corte distribuite in modo casuale.

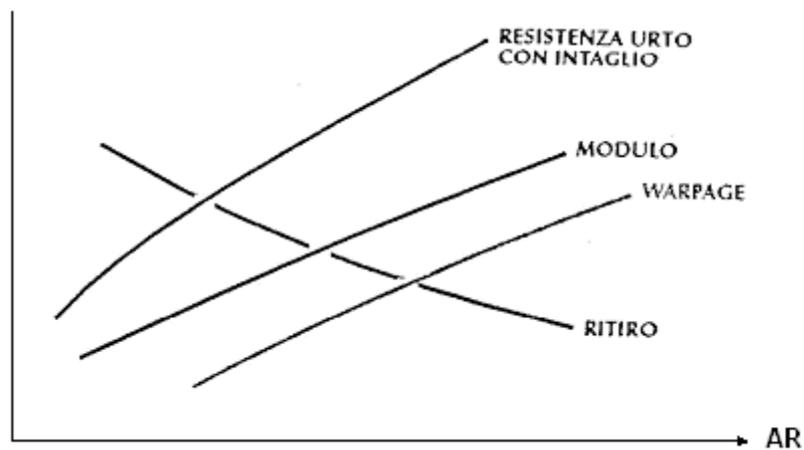
Se invece la fase discontinua ha un orientamento fisso, allora il composito esibisce un comportamento anisotropo essendo le proprietà fisico-meccaniche dipendenti dalla direzione considerata.

In Figura 1.3 è riportato, come esempio, l'influenza della tipologia e dell'orientazione del filler sulla rigidità di un materiale composito.



**Figura 1.3:** Relazione tra la rigidità di un materiale composito e la tipologia ed orientazione del filler.

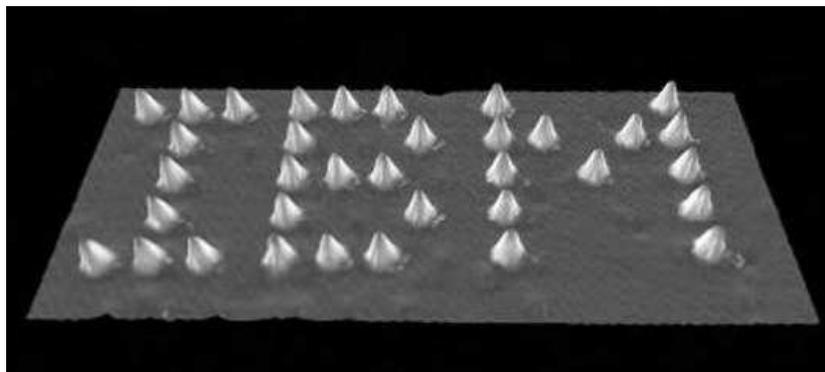
In Figura 1.4, invece, vengono riassunti gli andamenti di alcune proprietà al variare del rapporto di forma. Come illustrato, particelle con aspect ratio (AR) crescente sono responsabili di maggiori incrementi della resistenza all'urto, del modulo, riduzione del ritiro nello stampo ma al contempo comportano anche il maggior rischio di *warpage* a causa della maggiore probabilità di ottenere materiali anisotropi<sup>13</sup>.



**Figura 1.4:** Dipendenza di alcune proprietà dal rapporto di forma (AR).

### 1.3 Le Nanotecnologie: Sviluppo di nuovi materiali

Le nanotecnologie rappresentano un nuovo approccio scientifico e tecnologico finalizzato a controllare la struttura ed il comportamento fondamentale della materia a livello atomico e molecolare. Esse definiscono un cambiamento radicale nel campo dei materiali. Il termine “nanotecnologie” fu coniato nel 1986 dal futurologo Eric Drexler (nel libro divenuto celebre “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology”), il quale definisce così questa scienza: “[...] una tecnologia a livello molecolare che ci potrà permettere di porre ogni atomo dove vogliamo che esso stia”. L’intuizione che si potesse giungere a manipolare e posizionare addirittura i singoli atomi e le molecole risale storicamente al fisico Richard Feynman, premio Nobel per la fisica, quando, nel 1959, espose una famosa relazione dal titolo “There’s Plenty of Room at the Bottom” al congresso annuale dell’American Physical Society. In quell’occasione affermò che “i principi della fisica non sono contro la possibilità di manipolare le cose, un atomo alla volta [...]”, aggiungendo che “nessuna legge ci vieta di controllare la materia a livello atomico”. Nel 1989 si concretizzò quanto prefigurato da Feynman quando alcuni ricercatori dell’IBM diedero una dimostrazione che è possibile manipolare i singoli atomi “scrivendo” il logo aziendale con 35 atomi di xenon posizionati sulla superficie di un cristallo di nichel, usando un microscopio a forza atomica (AFM), Figura 1.5.

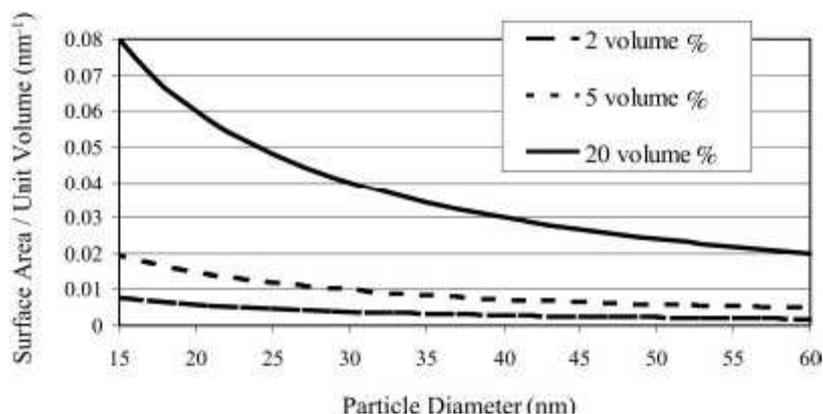


**Figura 1.5:** 35 atomi di xenon depositati nel 1989 dagli scienziati della IBM su un substrato di nickel.

L'espressione nanotecnologia è quindi un termine generale con cui ci si riferisce alle tecniche ed agli strumenti che consentono di visualizzare e manipolare gli atomi e le molecole al fine di controllare la struttura fondamentale ed il comportamento della materia. In questo modo, si ottengono prodotti con caratteristiche notevolmente migliorate o del tutto nuove in quanto, a livello nanometrico, le proprietà ed il comportamento non tradizionali della materia offrono l'opportunità per l'ottenimento di strutture e dispositivi che operano e si utilizzano in maniera radicalmente diversa rispetto a quelli con dimensioni "macro". L'interesse del mondo scientifico e di quello industriale sta nel fatto che i materiali "costruiti" con le nanotecnologie (nanostrutturati) presentano proprietà del tutto diverse dallo stesso materiale "convenzionale". Così, le nanotecnologie rappresentano un salto di qualità senza precedenti nella lunga storia dello sviluppo dei materiali. Il valore aggiunto delle nanotecnologie è rappresentato dalla possibilità che esse offrono di modificare le proprietà dei materiali "tagliandole su misura" per le esigenze tecnologiche dei più svariati settori applicativi<sup>14</sup>.

Nel panorama dei nuovi materiali, i nanocompositi polimerici destano notevole interesse in virtù delle proprietà eccezionali ed uniche che si riescono ad ottenere sia rispetto ai convenzionali metodi di sintesi (messa a punto di nuovi polimeri) che alle tecnologie delle leghe e dei rinforzati (compositi convenzionali o microcompositi). Essi rappresentano una nuova classe di materiali compositi, costituiti da una matrice polimerica (fase continua) all'interno della quale è disperso un rinforzo che presenti almeno una delle sue dimensioni caratteristiche nell'ordine dei nanometri ( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ). Quindi, ciò che differenzia un nanocomposito da un composito "convenzionale" risiede nella dimensione della carica; ed è proprio questa caratteristica che rende interessante questo genere di materiali. Infatti, le dimensioni nanometriche del filler sono responsabili di un elevato rapporto tra area superficiale e volume, con conseguente prevalenza delle caratteristiche degli atomi di superficie su quelle degli atomi interni; è per questo che alcune proprietà dei nanomateriali sono influenzate dalle leggi della fisica atomica piuttosto che dal comportamento del materiale nel suo insieme<sup>15</sup>.

In Figura 1.6 viene mostrata la variazione dell'area superficiale per unità di volume in funzione della dimensione delle particelle, nel caso in cui queste ultime siano sferiche e con l'ipotesi di dispersione ideale. E' evidente l'enorme aumento dell'area superficiale sotto i 100nm<sup>16</sup>.



**Figura 1.6:** Andamento del rapporto dell'area superficiale/volume unitario, in funzione della dimensione delle particelle sferiche, nel caso di dispersione ideale.

L'incremento delle proprietà nei sistemi nano strutturati dipende non tanto dall'effetto sinergico di interazione rinforzo-matrice, considerato nei compositi di tipo tradizionale, quanto piuttosto in quello che viene tipicamente definito "nano-effect" e cioè l'enorme area di contatto matrice/filler che si viene a generare quando le cariche raggiungono dimensioni nanometriche<sup>17</sup>. Ciò fa sì che si formi una zona di interfaccia tra fase organica e inorganica molto estesa, detta interfase, il cui spessore varia tra i 2 e i 50nm circa; il materiale all'interfaccia, quindi, può rappresentare fino al 50% del volume dell'intero materiale. L'interfaccia controlla l'entità dell'interazione tra il filler ed il polimero, determinando le proprietà finali del composito. Ne consegue immediatamente che la maggiore sfida nello sviluppo dei nanocompositi potrebbe essere imparare a controllare e modulare la regione interfacciale. In essa la mobilità delle catene polimeriche, la rigidità, la cristallinità ed altre proprietà risultano alterate con importanti conseguenze sul comportamento globale del materiale. Per migliorare, dunque, le proprietà dei nanocompositi, risulta fondamentale definire un processo di conoscenza e controllo della distribuzione della carica,

della sua dispersione e dell'interfaccia matrice/carica. Questi processi possono essere diversi a seconda del tipo di matrice polimerica o di filler che si considera, ma, in ogni caso, per la preparazione dei nanocompositi il requisito fondamentale risiede nel cosiddetto "principio di eterogeneità" o "nanoeterogeneità": ovvero, le nanoparticelle devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo tale che la natura eterogenea del materiale si evidenzi solo per campionamenti su scala nanometrica. In teoria, ciascuna particella nanometrica dovrebbe contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito.

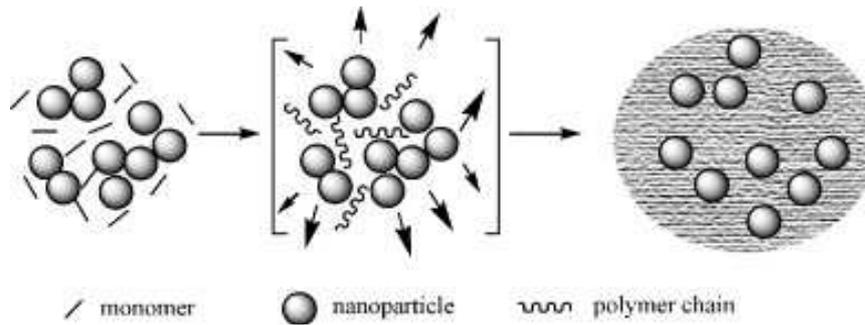
L'elevata energia di superficie e la natura normalmente polare delle nanocariche richiedono lo sviluppo di appropriati approcci sintetici che tengano conto dell'importanza del sopra citato principio di nanoeterogeneità. Tali approcci, oltre ad individuare la più opportuna tecnologia di preparazione devono necessariamente considerare la messa a punto di strategie di compatibilizzazione tra la fase continua, organica, ed il nanorinforzo al fine di ridurre la tensione interfacciale e prevenire i fenomeni di agglomerazione delle nanocariche. Chiaramente, la scelta della più opportuna strategia è fortemente condizionata dalla natura del filler, ovvero dalla sua chimica di superficie, così come dalla tipologia e dalle funzionalità della matrice polimerica. In linea generale, le metodiche di compatibilizzazione possono riassumersi nella modifica di superficie delle nanocariche, nella modifica del polimero (inserzione di gruppi polari in catena o come terminali) ed infine nell'aggiunta di una terza fase, coupling agent, nel corso della miscelazione.

Per quanto riguarda invece l'approccio sintetico, a causa della molteplicità delle matrici polimeriche e delle cariche nonché, delle differenze chimiche e fisiche dei sistemi non si può giungere ad una tecnica universale di preparazione dei nanocompositi. Infatti ogni matrice polimerica ha delle peculiari caratteristiche che richiedono diverse condizioni di lavorazione e in generale diverse strategie di preparazione portano a risultati diversi.

Di seguito, vengono brevemente riassunte le principali metodologie preparative<sup>16</sup>:

*miscelazione nel fuso*: tecnica tradizionale per la realizzazione di compositi. Le fasi vengono mescolate mediante un processo meccanico alla temperatura di fusione o di rammollimento del polimero. E' il metodo di preparazione, dal punto di vista applicativo, più interessante sia perché presenta il vantaggio di non utilizzare solventi, sia perché permette l'impiego delle tecnologie tradizionali di lavorazione dei polimeri – estrusione, stampaggio ad iniezione. Cruciale risulta l'ottimizzazione delle condizioni di lavorazione, caratteristiche geometriche della vite dell'estrusore o dei rotori del miscelatore discontinuo, temperature di lavorazione (in particolare il gradiente di temperatura lungo la vite dell'estrusore), velocità di rotazione ed tempi di residenza del materiale nello strumento considerato. Occorre sottolineare, inoltre, che una particolare attenzione deve essere posta al potere abrasivo della carica per l'eventuale danneggiamento delle apparecchiature di miscelazione, di lavorazione e di formatura. Infine, va considerato che per alcuni polimeri l'aumento di viscosità a seguito dell'introduzione del nanofiller può favorire la degradazione del polimero stesso;

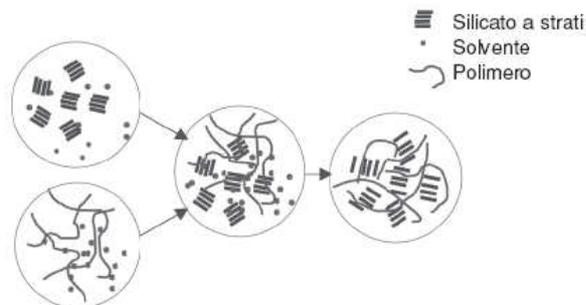
*polimerizzazione in situ*: questo tipo di metodica consiste nel disperdere le nanocariche nel precursore della matrice polimerica, monomero, e nel far avvenire successivamente la reazione di polimerizzazione. In Figura 6 viene illustrato in maniera schematica il processo di polimerizzazione in situ, considerando il caso di materiali con nanocariche sferiche. La viscosità dei monomeri risulta notevolmente inferiore a quella dei corrispondenti polimeri, questa condizione facilita sicuramente la dispersione delle cariche. Tuttavia il limite di questa tecnica dipende dalle condizioni di sintesi del polimero, non sempre agevoli.



**Figura 1.7:** Rappresentazione schematica del processo di polimerizzazione in situ.

*intercalazione del polimero in soluzione:* è un processo a due stadi dove nel primo stadio la miscelazione della fase inorganica e del polimero avviene in presenza di un solvente; nel secondo il solvente viene rimosso. In Figura 1.8 viene rappresentata, ad esempio, la preparazione di un nanocomposito lamellare mediante l'intercalazione del polimero in soluzione.

Il limite di questa metodica dipende dalla presenza del solvente, e dunque dalla necessità di doverlo allontanare.

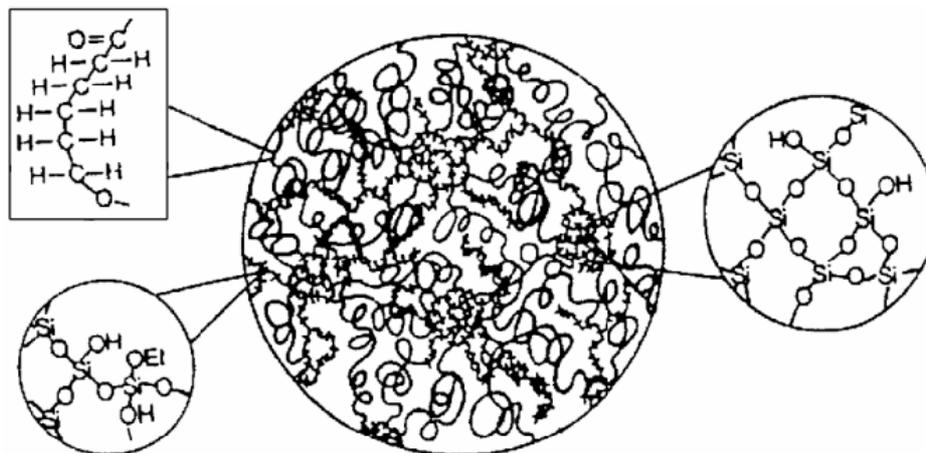


**Figura 1.8:** Illustrazione schematica della tecnica di intercalazione in soluzione.

Queste tecnologie di produzione sono applicabili con tutte le tipologie di nanofiller disponibili.

Va, inoltre, citato un approccio alternativo, bottom-up, per la realizzazione di ibridi organici/inorganici a diversa composizione. In tale approccio, vengono simultaneamente prodotte sia le nanocariche che i materiali. La sintesi dei materiali nanostrutturati può essere attuata mediante processi simili a quelli utilizzati da molto tempo nella produzione di alcuni materiali tradizionali

(ceramici, vetri, ecc)<sup>18</sup>. Con opportune modifiche questi processi di sintesi da fase liquida (tra cui abbiamo il processo di sol-gel e l'elettrodeposizione), vapore (ad esempio il processo di aerosol) o solida, danno luogo a materiali con composizioni e strutture modulabili. La metodologia "sol-gel" ad esempio è molto versatile, consente di ottenere materiali ceramici (xerogeli a porosità controllata, vetri o materiali ceramici), nanoparticelle funzionalizzate e compositi nanostrutturati. Nella sua formulazione originaria il metodo sol-gel consente di realizzare, a temperature relativamente basse, materiali ceramici molto puri. L'idrolisi e poli-condensazione di alcossidi metallici a temperatura ambiente produce, geli che, per successivo trattamento termico possono dar luogo a xerogeli o a monoliti densi sia amorfi che cristallini. Gli xerogeli possiedono una porosità interconnessa elevata (anche il 50%), con pori di dimensione controllata (micro o nanometrica) e distribuzione delle dimensioni molto stretta. La distribuzione dei pori e la loro dimensione dipende dalla composizione ma anche dalla temperatura del trattamento termico e dalle condizioni di sintesi. Disperdendo i precursori di particelle in un monomero o in una soluzione di polimero e generando le condizioni affinché tali precursori possano spontaneamente organizzarsi in aggregati di varia forma e/o geometria, polimerizzando poi il monomero o evaporando il solvente, si ottiene come risultato un network organico-inorganico altamente interpenetrato (Figura 8). Esempi di questo tipo riguardano nanocompositi che includono sia lamelle di tipo ossido a doppio strato, sia particelle di forma sferica. Va sottolineato che con un approccio di questo tipo la percentuale di materiale inorganico può essere variata a piacere consentendo di ottenere elevate proprietà barriera anche se la forma delle particelle è sferica (quindi con basso aspect ratio); un'applicazione particolarmente interessante di questo tipo si riferisce all'impiego come coating per vari tipi di substrati (in particolare polimerici).



**Figura 1.9:** Rappresentazione schematica di un nanocomposito ottenuto mediante la tecnica *bottom-up*

Il vantaggio di sviluppare e disporre di materiali polimerici nanostrutturati è molteplice: l'utilizzo di nanofiller consente di ridurre drasticamente la quantità di carica da aggiungere alla matrice per poterne migliorare in maniera significativa le proprietà. Infatti, mentre nei compositi convenzionali sono necessarie generalmente grosse quantità di filler, comprese tra il 10 ed il 50% in peso, nei nanocompositi si riescono ad ottenere proprietà superiori con l'aggiunta di piccole percentuali di nanofiller (2-6% in peso). In tal modo è possibile preparare materiali caratterizzati da una più bassa densità e da una migliore processabilità rispetto all'utilizzo di rinforzi tradizionali e senza aumentare in maniera considerevole i costi. Inoltre, con la tecnologia dei nanorinforzati è possibile migliorare le prestazioni di polimeri di uso comune al fine di aumentarne i settori applicativi, specialmente nei settori tecnologicamente avanzati come l'elettronica e l'industria dei trasporti. D'altra parte, aumentando e modulando a piacere le performances di polimeri di uso comune si possono drasticamente ridurre le tipologie di polimeri necessari per le varie applicazioni; in questo modo, diffondendosi una serie di materiali con base polimerica comune, più facile sarà il riciclo di tali prodotti ed il loro recupero al ciclo produttivo.

Attualmente, i nanocompositi polimerici suscitano un notevole interesse in alcuni particolari campi di applicazione, ed iniziano ad occupare aree commerciali non trascurabili: le potenzialità di sviluppo del settore per il futuro

sono enormi. Numerosi lavori sono stati condotti per caratterizzare questi nuovi materiali, rispetto alle proprietà meccaniche, alle proprietà fisiche e di processabilità, in vista del loro sempre maggiore ruolo sul mercato<sup>19</sup>. La maggior parte delle ricerche è stata finora orientata a nanocompositi a matrice termoplastica. Questo è giustificabile sulla base della larga diffusione industriale dei polimeri termoplastici, ad esempio nel settore dei beni di consumo ed *automotive*, ma anche per i notevoli incrementi delle prestazioni a costo relativamente basso ottenibili dalla nanomodificazione. Recentemente la comunità scientifica ha comunque dedicato attenzione anche ai polimeri termoindurenti, in vista di un loro possibile utilizzo come matrici per laminati trifasici rinforzati con fibre<sup>6</sup>.

I nanocompositi consentono dunque, in generale, di ottenere il desiderato incremento di proprietà eliminando o ridimensionando notevolmente gli effetti collaterali determinati dall'aggiunta delle cariche tradizionali come un aumento di densità, una peggiore finitura superficiale, una minore resistenza all'impatto.

Tra le proprietà che nei nanocompositi mostrano sostanziali miglioramenti si ricordano:

- ✓ proprietà meccaniche quali resistenza e rigidità;
- ✓ proprietà barriera, ossia diminuzione della permeabilità ai gas, all'acqua, al vapore acqueo e agli idrocarburi;
- ✓ stabilità dimensionale;
- ✓ riciclabilità;
- ✓ ritardo di fiamma ed emissioni ridotte di fumo;
- ✓ aspetto estetico superficiale e resistenza all'abrasione<sup>20</sup>.

Questi miglioramenti sono stati ottenuti con diverse matrici polimeriche ed utilizzando diverse tecniche di sintesi, per cui è assolutamente lecito pensare che l'incremento di tutte queste proprietà sia una caratteristica tipica dei nanocompositi.

Il settore dei nanocompositi è un campo in cui il grado di innovazione e le potenzialità di sviluppo sono straordinariamente elevati. La varietà di nanomateriali che è possibile realizzare è enorme così come lo spettro di proprietà, da quelle strutturali a quelli funzionali, per cui le potenziali

applicazioni dei nanocompositi riguardano diversi settori di attività, dall'agroalimentare all'energia e ambiente, dai mezzi di trasporto alla farmaceutica e biomedicale, dalla meccanica ed elettromeccanica al tessile e abbigliamento, dalla chimica e petrolchimica all'elettronica e alle tecnologie dell'informazione.

Le prime applicazioni industriali già in commercio o molto prossime ad esserlo sono basate sull'utilizzo di due matrici polimeriche: nylon e polipropilene.

Nel settore automobilistico, i nanocompositi a base di nylon ed argille hanno trovato spazio nella sostituzione di quelli tradizionali a base nylon/fibra di vetro o polipropilene/fibra di vetro<sup>21</sup>. Le principali proprietà migliorate sono: elevato modulo elastico ed a flessione, buona resistenza all'urto, temperatura di deformazione aumentata da 65°C per la matrice a più di 150°C per il nanocomposito. I nanocompositi a base di polipropilene e argilla sono utilizzati per la costruzione di alcuni componenti della carrozzeria (per esempio predellino, tappi carburante), sostituendo il composito tradizionale che utilizza talco come filler. Il nanocomposito permette un risparmio di peso maggiore del 10%, è più rigido, più duttile a basse temperature e di miglior aspetto. Queste prime applicazioni dei nanocompositi nell'industria automobilistica costituiscono un primo ed incoraggiante passo verso un loro utilizzo sempre più esteso, favorito anche dalla loro maggiore riciclabilità<sup>22</sup>.

Un secondo settore di potenziale sviluppo è quello dal packaging alimentare (per esempio contenitori di liquidi e buste in cui completare la cottura di cibi precotti), sfruttando le migliorate proprietà di barriera dei nanocompositi verso l'ossigeno e l'acqua. I primi nanocompositi esfoliati a base di nylon-6 sono stati commercializzati da Bayer; sotto forma di film per l'imballaggio alimentare e presentano un'elevata barriera all'ossigeno, trasparenza, lucentezza e modulo elastico superiore rispetto ai film tradizionali<sup>23</sup>.

I due settori che al momento rappresentano il mercato dei nanocompositi, nei prossimi dieci anni continueranno ad essere gli sbocchi primari ma saranno affiancati da altri mercati, compreso l'imballaggio secondario e una gamma di altri beni durevoli. L'interesse è trasversale e vede impegnati sia il mondo scientifico (università, centri di ricerca pubblici e privati), nella comprensione dei

fenomeni che regolano le relazioni proprietà/struttura nonché nell'ottimizzazione delle condizioni di processo, che quello industriale (fornitori di polimeri e compositi, produttori di nano cariche).

I risultati della ricerca sembrano mostrare che non tutti i polimeri sono ugualmente adatti per la realizzazione di nanocompositi. Chiaramente gli sviluppi industriali e la commercializzazione di tali materiali sarà il risultato di nuove conoscenze che sono un importante oggetto di studio dell'ultimo ventennio della comunità scientifica.

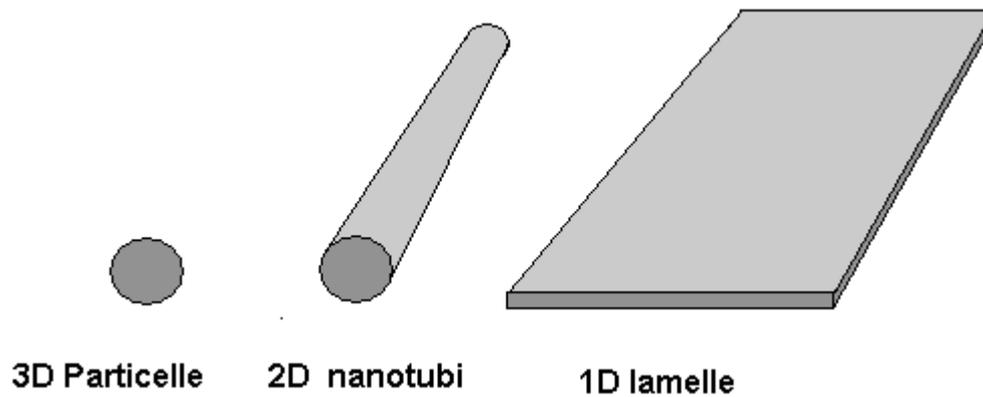
## 1.4 I nanofiller

Le tipologie di nanofiller che si possono utilizzare per la realizzazione di nanocompositi a matrice polimerica sono molteplici: si va dagli ossidi metallici e ceramici, alle nanopolveri di argento, ai nanotubi di carbonio, ai fullereni e i silicati stratificati, ecc. La Tabella 1.1 contiene una classificazione funzionale delle cariche.

Utilizzo	Tipo di carica
<b>Usi generali</b>	Carbonato di calcio, silice, allumina, talco, mica, ossido di zinco, solfato di bario.
<b>Ritardanti di fiamma</b>	Allumina triidrata, triossido di arsenico, ossido di antimonio, bicarbonato di ammonio.
<b>Conducibilità elettrica</b>	Argento, rame, alluminio, grafite.
<b>Rigidità elettrica</b>	Allumina, silice, mica.
<b>Resistenza all'abrasione</b>	Allumina, silice, carburo di silicio, metalli.
<b>Resistenza all'impatto</b>	Gomme.

**Tabella 1.1:** Classificazione funzionale delle cariche

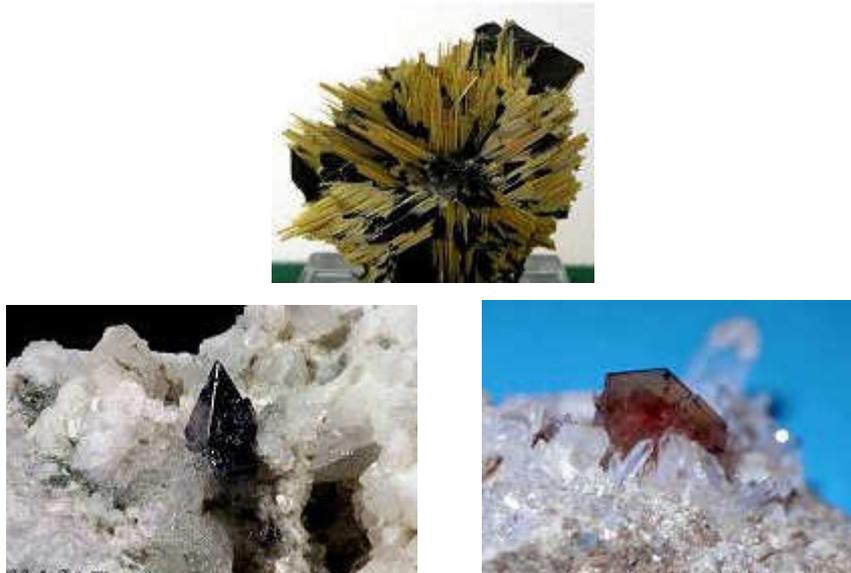
Una delle classificazioni dei nanofiller, basata sulla forma e dimensione delle particelle, li distingue in nanoparticelle isodimensionali, con 3 dimensioni nanometriche (nanosfere o similari), nanotubi o nanofibre, con una dimensione micrometrica e le altre due nanometriche, nanoparticelle lamellari quando una sola dimensione è nanometrica, identificando così 3 principali classi di nanoparticelle, illustrate in Figura 1.10.



**Figura 1.10:** *Principali classi di nanocariche*

Tra le particelle isodimensionali quelle maggiormente utilizzate sono le nanoparticelle di biossido di titanio, di silice e carbonato di calcio.

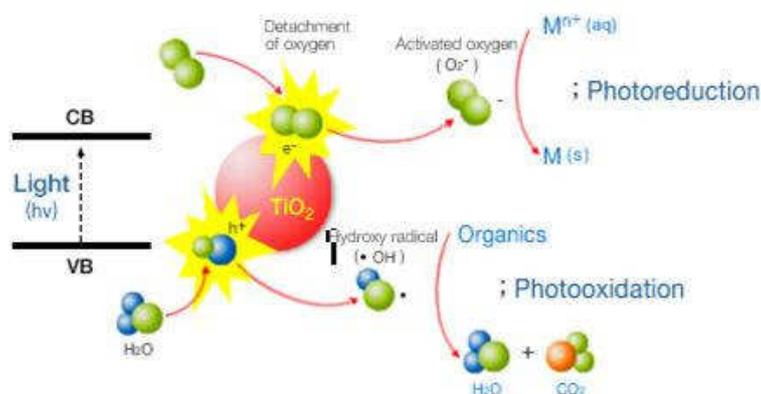
Il *biossido di titanio* ( $\text{TiO}_2$ ) si presenta come una polvere cristallina di colore bianco che in natura può trovarsi in tre differenti forme cristalline, riportate in Figura 10: Rutilo, Anatasio e Brokite. Il Rutilo è la forma cristallina più comune, al suo interno ogni atomo di titanio è coordinato ottaedricamente a sei atomi di ossigeno, l'anatasio e la brokite sono arrangiamenti ottaedrici distorti.



**Figura 1.11:** *A sinistra cristalli aghiformi di rutilo, al centro monocristallo di anatasio su quarzo ialino, a destra monocristallo di brokite su quarzo ialino.*

Il  $\text{TiO}_2$  è stato largamente utilizzato come pigmento bianco nella preparazione di vernici, cementi e cosmetici e nell'industria aerospaziale per la preparazione di superfici altamente riflettenti la radiazione infrarossa.

Il biossido di titanio presenta peculiari proprietà quali forte potere ossidante, iperidrofilicità e proprietà antibatteriche che lo rendono particolarmente interessante per la preparazione di materiali nanocompositi con caratteristiche autopulenti antismog ed antibatteriche<sup>24</sup>. In particolare il  $\text{TiO}_2$  è un semiconduttore ed è quindi altamente reattivo quando colpito da radiazioni UV. In generale, i semiconduttori sono caratterizzati da un salto ristretto (*gap*) tra le bande di valenza e di conduzione per cui quando il materiale assorbe una quantità di energia maggiore o uguale a quella corrispondente al *gap* un elettrone passa in uno stato eccitato generando al contempo una lacuna nella banda di valenza. L'elettrone eccitato può reagire con l'ossigeno atmosferico generando un anione radicale ossido, che agisce come forte ossidante e che può interagire con le molecole organiche presenti sulla superficie del semiconduttore degradandole in molecole più leggere. Ed è proprio tale meccanismo detto di fotocatalisi, schematicamente rappresentato in Figura 1.12 che ha fatto sì che il biossido di titanio venisse studiato come ottimo candidato per la produzione di superfici autopulenti e antibatteriche<sup>25</sup>.

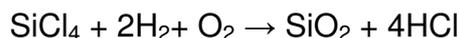


**Figura 1.12:** Rappresentazione schematica del meccanismo di fotocatalisi del biossido di titanio.

Le nanoparticelle di silice,  $\text{SiO}_2$ , sono utilizzate come cariche di rinforzo, tenacizzanti, agenti tixotropici, addensanti, regolatori delle proprietà reologiche,

per aumentare la stabilità termica, la resistenza all'abrasione ed al graffio, le prestazioni meccaniche delle matrici in cui vengono disperse senza inficiarne la trasparenza. Inoltre, la biocompatibilità e le proprietà di osteointegrazione le rendono particolarmente interessanti per la preparazione di materiali per applicazioni in vivo.

Nanoparticelle di ossido di silice sono in commercio sin dagli anni '50. Risale infatti agli anni '40 il brevetto messo a punto dalla Degussa sul processo di idrolisi ad alta temperatura di alogenuri metallici per produrre particelle estremamente fini di ossido. Il processo utilizzato prevede che cloruri metallici vengano idrolizzati ad elevate temperature in una fiamma di ossigeno ed idrogeno:

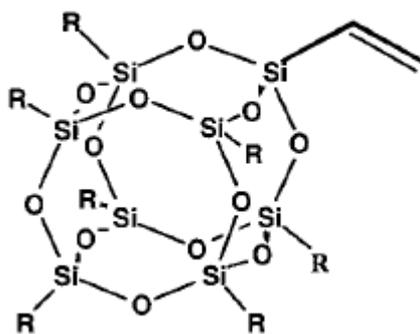


Le nanoparticelle di silice possono essere preparate anche con tecnica sol-gel attraverso reazioni di idrolisi e condensazione di un precursore della silice come ad esempio il tetraetossisilano (TEOS) secondo il metodo di Stober.

I gruppi silanici di superficie sono responsabili del carattere fortemente idrofilico delle nanoparticelle di silice e della loro tendenza a formare agglomerati. Per evitare l'agglomerazione e favorire la dispersione in una matrice polimerica, tali nanoparticelle possono essere modificate utilizzando agenti silani. I silani sono molecole bifunzionali in cui un atomo di silicio è legato a 3 gruppi alcossilici facilmente idrolizzabili ed ad una funzionalità alchilica. I gruppi silanici formati a seguito dell'idrolisi degli alcossili reagiscono con gli ossidrili di superficie della silice consentendo, così l'idrofobizzazione delle nanocariche. Il vantaggio dell'uso degli agenti silani è che possono presentare numerosi gruppi funzionali, ad esempio gruppi amminici, gruppi acidi, ciano, vinili, gruppi epossido e quindi scegliendo opportunamente il tipo di agente silano è possibile massimizzare le interazioni della silice modificata con una matrice polimerica<sup>26</sup>.

Le nanoparticelle di *carbonato di calcio*,  $\text{CaCO}_3$  sono largamente diffuse nella preparazione di nanocompositi polimerici in quanto presentano bassi costi di produzione, sono disponibili su scala industriale, possiedono attività antibatterica, grossa resistenza all'abrasione e sono disponibili in un ampio range di dimensioni e forme. Esistono particelle sferiche (diametro medio 50 nm), e particelle con aspect ratio  $> 1$ . L'utilizzo di nanoparticelle a differente morfologia consente di variare le proprietà chimico - fisiche, la reattività, e il comportamento dei materiali in cui vengono disperse. L'impiego di nanoparticelle allungate può incrementare le proprietà barriera delle matrici secondo un meccanismo simile a quello del così detto cammino tortuoso tipico dei silicati lamellari. In genere, per garantire una migliore compatibilità con la matrice, vengono modificate con carbossilati (acidi grassi), o con polimeri aggraffati (già preformati o polimerizzati sulla superficie). L'interazione avviene tra gli atomi di ossigeno carichi negativamente del carbossile e gli ioni calcio sulla superficie della nanocarica.

I *POSS* (Polyhedral oligomeric silsesquioxane) sono molecole ibride organiche/inorganiche in cui la parte inorganica è costituita essenzialmente da atomi di silicio (Figura 1.13).



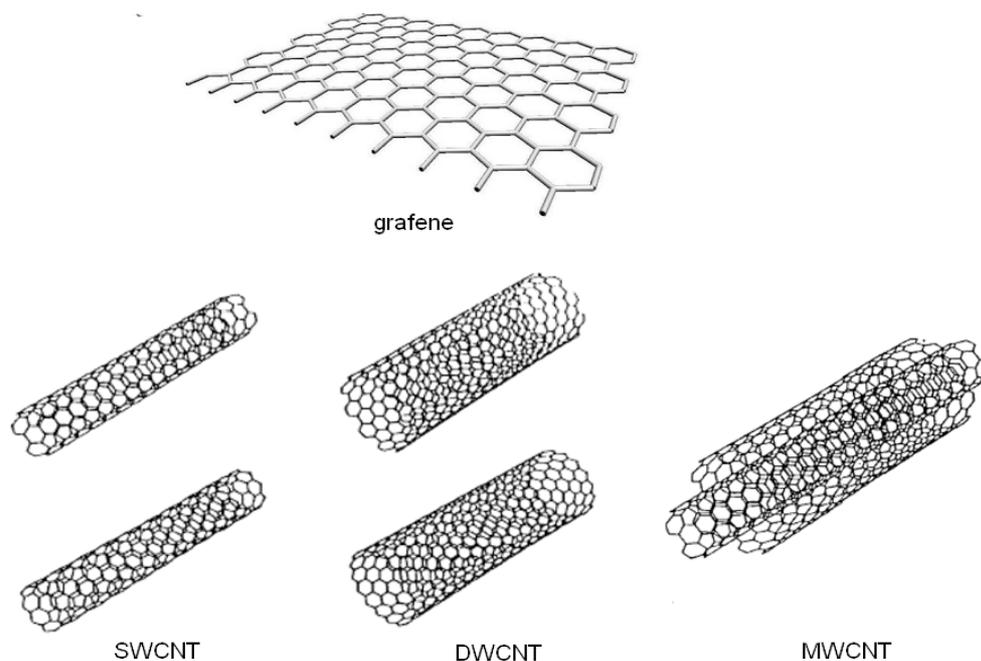
**Figura 1.13:** Rappresentazione schematica di una molecola di POSS.

La particolarità di questa tipologia di nanoparticelle sta nella possibilità di poterla funzionalizzare sfruttando i diversi siti reattivi presenti. In questo modo si può ottenere una compatibilità con diverse matrici polimeriche al fine di

realizzare materiali nanocompositi con diverse caratteristiche. Un'importante caratteristica dei POSS è che secondo la tipologia di gruppi legati alla molecola base, si possono utilizzare come filler in una matrice polimerica oppure come elementi che fanno parte della catena che costituisce il polimero stesso, consentendo così di realizzare dei veri e propri copolimeri. I POSS danno importanti risultati nel miglioramento della resistenza alla fiamma, della stabilità termica e delle proprietà meccaniche<sup>27,28,29</sup>.

Grosso interesse scientifico è attualmente rivolto all'applicazione dei *nanotubi di carbonio*, CNT, in virtù delle loro straordinarie proprietà. Tali materiali sono caratterizzati da elevata resistenza a trazione, bassa densità ed enorme flessibilità. Presentano un'unica combinazione di proprietà meccaniche, elettriche e termiche che li rendono candidati ideali per sostituire le convenzionali nanoparticelle per la preparazione di nanocompositi a matrice polimerica ad elevate prestazioni<sup>30,31,32</sup>.

I nanotubi di carbonio possono essere classificati in base alle caratteristiche morfologiche in nanotubi a parete singola SWCNT (Single-Wall Carbon NanoTube), costituiti da un singolo foglio grafite avvolto su sé stesso; nanotubi a parete doppia DWCNT (Double Wall Carbon NanoTube), costituiti da due fogli di grafite avvolti coassialmente uno sull'altro; nanotubi a parete multipla MWCNT (Multi-Wall Carbon NanoTube), formati invece da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro. I diversi tipi di nanotubi di carbonio sono riportati in Figura 1.14.



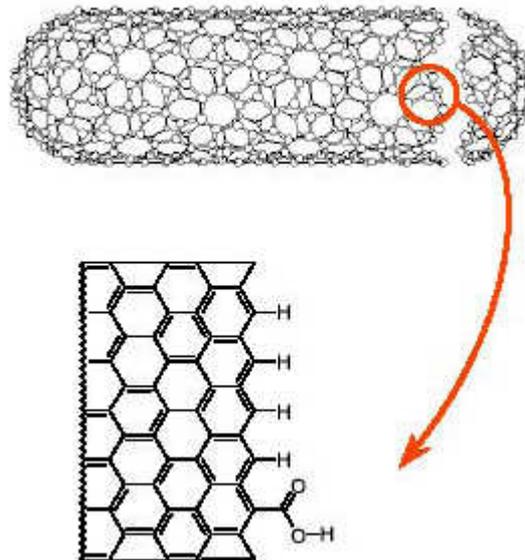
**Figura 1.14:** Nanotubi di carbonio.

La struttura ordinata e l'elevatissimo rapporto di forma conferiscono a queste particelle proprietà elettroniche e meccaniche veramente peculiari, inoltre è possibile effettuare modifiche chimiche e funzionalizzare in vario modo la superficie dei tubi. Tuttavia l'elevata forza coesiva e le interazioni di Van der Waals, inducono fenomeni di agglomerazione che portano alla formazione di aggregati cristallini (ropes) e/o non cristallini (bundle) ed ostacolano l'utilizzo. La preparazioni di nanocompositi polimero/nanotubi per miscelazione in soluzione e per miscelazione nel fuso non sempre ha portato a risultati di successo proprio a causa della scarsa disperdibilità dei nanotubi in solvente e dell'elevato incremento di viscosità della matrice a seguito della loro additivazione.

Il miglioramento della disperdibilità dei nanotubi in una matrice polimerica può essere ottenuto sia utilizzando surfattanti, che interagiscono mediante interazioni di Van der Waals con il carbonio del CNT e mediante le code idrofobiche con le matrici polimeriche, sia attraverso reazioni di funzionalizzazione<sup>33</sup>.

La funzionalizzazione con il metodo chiamato "open-end" utilizza una via ossidativa (generalmente riflusso in acido nitrico, acido solforico etc) che taglia i

nanotubi e crea gruppi ossidrilici o carbossilici acidi sulla superficie del nanotubo stesso, Figura 1.15.



**Figura 1.15:** Esempio di funzionalizzazione del CNT mediante il metodo "open-end"

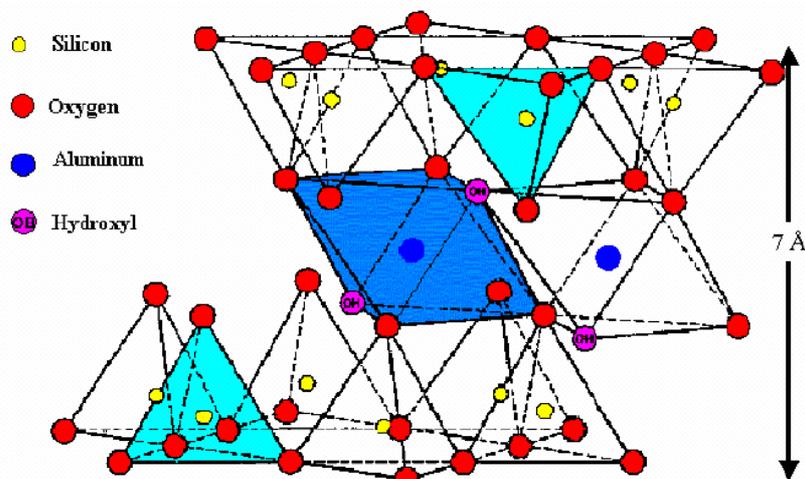
Tali gruppi poi possono essere convertiti in altri gruppi funzionali per mezzo di reazioni di condensazione. Ad esempio l'utilizzo di un iniziatore in presenza di un monomero vinilico può indurre reazioni di aggraffaggio sui nanotubi convertendo i gruppi ossidrilici e carbossilici acidi in gruppi vinilici.

I metodi di funzionalizzazione diretta si basano su fluorinazione, reazione con nitreni, carbeni, radicali o reazioni 1,3 dipolari di addizione.

*I silicati lamellari* sono, tra le nanoparticelle, quelle maggiormente utilizzate nella preparazione di nanocompositi polimerici per applicazioni in svariati settori quali automobilistico, alimentare, elettronico, farmaceutico etc. Tra i silicati lamellari le argille naturali, sintetiche ed organicamente modificate sono quelle che hanno destato un grosso interesse nel mondo scientifico ed industriale.

Le argille con struttura lamellare appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati, che comprende i silicati lamellari di alluminio e/o magnesio contenenti il macroione  $\text{Si}_2\text{O}_5^{-2}$ . La struttura dei fillosilicati è costituita dalla

fusione di strati di unità tetraedriche di  $\text{SiO}_4$  e di strati di unità ottaedriche di allumina e/o magnesia. La montmorillonite, l'ectorite e la saponite sono le nanoparticelle appartenenti al gruppo delle argille più comunemente utilizzate. La struttura della montmorillonite, riportata in Figura 1.16, è caratterizzata da lamelle bidimensionali composte da uno strato centrale ottaedrico d'allumina o magnesia fuso a due tetraedri esterni di silice con atomi di alluminio tramite il vertice in modo che gli ossigeni dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico<sup>34</sup>.



**Figura 1.16:** Struttura della montmorillonite.

Lo spessore della singola lamella è di circa un nanometro, mentre le dimensioni laterali possono variare da  $300\text{Å}$  a svariati micron, a seconda del particolare silicato; tali particelle sono dunque caratterizzate da un elevato rapporto di forma. Come mostrato in Figura 1.17, le lamelle si organizzano e formano una struttura a pile tenuta insieme da legami ionici e di Van der Waals con un gap regolare denominato interstrato o galleria.



**Figura 1.17:** Struttura delle lamelle di silicato.

All'interno dell'interstrato sono presenti cationi alcalini e alcalino-terrosi e molecole d'acqua che bilanciano le cariche superficiali delle lamelle formatesi a seguito delle sostituzioni isomorfe degli atomi costituenti il reticolo. Nel caso della MMT la sostituzione dell' $\text{Al}^{3+}$  con  $\text{Mg}^{2+}$  genera una carica di superficie negativa che viene controbilanciata da ioni calcio e sodio.

Un'interessante proprietà di tali particelle è quella di dar luogo a dispersioni colloidali. La MMT, infatti, rigonfia in acqua a causa dell'aumento dell'idratazione dei controioni monovalenti che determina l'espansione della regione dell'interstrato. Questo fenomeno può procedere fino alla completa esfoliazione. Il processo di esfoliazione è strettamente legato alla capacità di scambio ionico dell'argilla. Rigonfiamento ed esfoliazione risultano, da un punto di vista termodinamico, dalla variazione di energia libera (negativa) che si genera dall'idratazione dei controioni e quella (positiva) associata all'allontanamento degli strati. Se la prima è in valore assoluto maggiore della seconda il rigonfiamento procede fino all'esfoliazione, altrimenti il rigonfiamento si arresta quando entrambe i contributi energetici si eguagliano. Il carattere idrofilico della montmorillonite la rende di facile impiego nella realizzazione di nanocompositi con polimeri solubili in acqua come ad esempio il polivinilalcol (PVA) e il polietilenoossido (PEO).

Tuttavia la realizzazione di nanocompositi polimerici richiede spesso che l'argilla presenti caratteristiche idrofobe che la rendano compatibile con il polimero apolari di modo che esso possa diffondere nell'interstrato e determinare l'esfoliazione. La compatibilizzazione è effettuata mediante reazioni di scambio ionico, sostituendo i cationi idratati con surfattanti cationici, quali

alchilammonio o alchilfosfonio primari, secondari, terziari e quaternari e/o con amminoacidi. Un esempio di preparazione di un silicato organo-modificato è riportato in Figura 1.18.

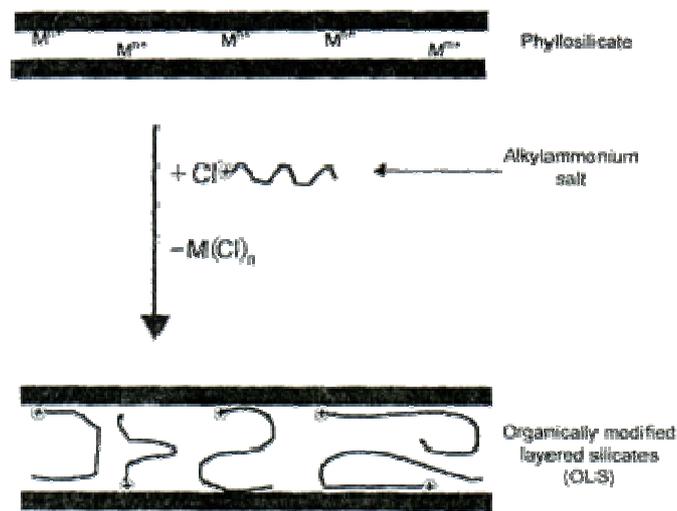


Figura 1.18: Ottenimento di un silicato organo-modificato.

Con tali nanoparticelle è possibile ottenere nanocompositi intercalati e/o esfoliati, vedi Figura 1.19, e sistemi ibridi aventi morfologie miste<sup>35</sup>.

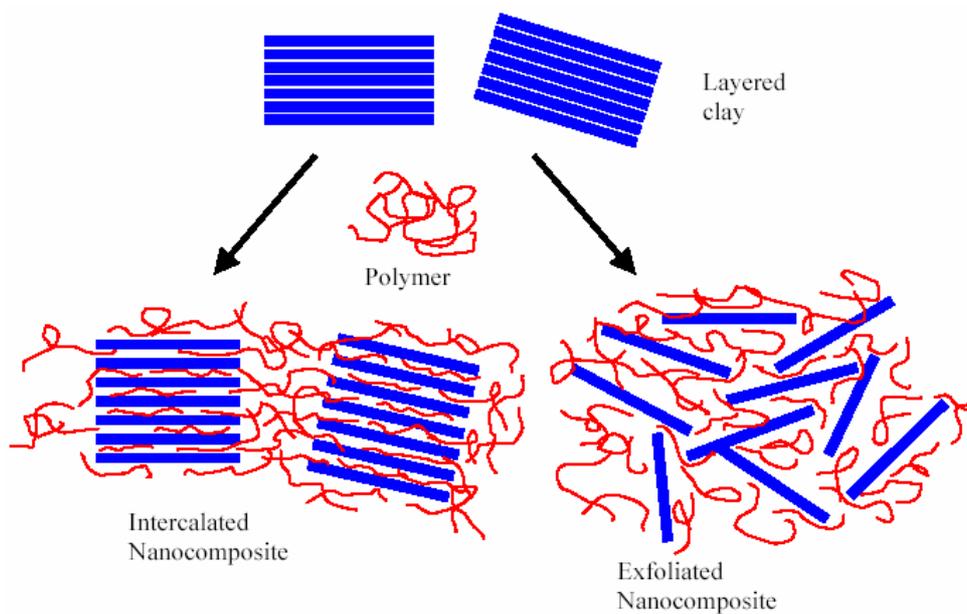


Figura 1.19: Schema dei differenti tipi di compositi risultanti dall'interazione dei silicati e dei polimeri: nanocomposito intercalato e nanocomposito esfoliato.

In generale i nanocompositi polimero silicato lamellare presentano dei miglioramenti molto interessanti rispetto ai compositi tradizionali sia dal punto di vista strutturale, sia dal punto di vista funzionale, come la barriera ai gas, in presenza di percentuali estremamente basse di nanofiller<sup>13,16</sup>.

### 1.5 Problematiche interfacciali in sistemi multicomponenti micro e nano-strutturati

In un sistema polimerico composito in cui c'è una buona adesione tra i costituenti, il valore di una certa proprietà  $P$  è determinata in prima approssimazione dalle proprietà dei singoli costituenti e dalle rispettive frazioni volumetriche. Il valore di  $P$  può essere rappresentato da due equazioni, in cui si assume un'adesione perfetta ed uno spessore nullo dell'interfaccia, che corrispondono al valore limite minimo e massimo:

$$P = P_a V_a + P_b V_b \quad \text{limite superiore}$$

$$P = \frac{P_a P_b}{P_a V_a + P_b V_b} \quad \text{limite inferiore}$$

dove i pedici  $a$  e  $b$  indicano i due costituenti.

Questi modelli, in linea di principio, possono essere applicati a tutti i tipi di sistemi multicomponenti, sia particellari che fibrosi, ma anche ai laminati, alle miscele polimeriche e persino ai polimeri semicristallini. Inoltre questi modelli possono descrivere diverse proprietà, da quelle meccaniche ai fenomeni di trasporto.

Tuttavia, tali modelli risultano troppo semplici ed inadeguati a descrivere il reale comportamento dei sistemi perché bisogna tener conto anche delle reali differenze presenti all'interfaccia. Bisogna, infatti, considerare che la superficie di un'inclusione può contenere asperità, che la composizione della matrice all'interfaccia può essere diversa da quella nel bulk e che possono esserci nella regione interfacciale dei gradienti degli sforzi o delle irregolarità. Nasce così la necessità di introdurre il concetto di interfase, cioè di una regione interfacciale con un proprio set di proprietà e con una propria composizione. Anche il concetto di interfase così formulato è però semplicistico in quanto, tale regione potrebbe mostrare essa stessa un gradiente di composizione o morfologia. Tuttavia, considerare le proprietà di un composito binario in termini dei due

costituenti più un interfase costituisce un passo verso la descrizione reale del comportamento del composito.

L'interfase può essere sviluppata sia deliberatamente sia in modo casuale. Nel primo caso i filler vengono modificati superficialmente per favorire l'adesione con la matrice; in alcuni casi si utilizza una fase polimerica con proprietà più elastiche della matrice ed ad essa affine in modo da trovare un maggior equilibrio tra tenacità e rigidità; oppure viene controllata la morfologia dell'interfase, ad esempio la cristallinità perché da essa dipendono alcune proprietà quali, ad esempio, quelle meccaniche e di trasporto. I fenomeni casuali invece includono l'adsorbimento, le reazioni chimiche (come la polimerizzazione della matrice con il coupling agent o la formazione di una nuova fase polimerica) e l'interdiffusione tra due fasi polimeriche o tra la matrice ed il coupling agent<sup>36</sup>.

Per avere una misura del ruolo dell'interfaccia, si consideri ad esempio un fascio di fibre in assenza della matrice sottoposto a sollecitazione meccanica; la rottura di una di esse comporta che lo sforzo venga trasferito alle fibre rimanenti, con conseguente diminuzione della resistenza globale del fascio. Se, invece, le fibre sono immerse in una matrice, la rottura di una fibra non compromette la sua resistenza meccanica in virtù della presenza dell'interfaccia e della deformabilità della matrice che assicurano il fenomeno del trasferimento di carico. Quando, infatti, le estremità della fibra nel punto di frattura si allontanano, la deformazione elastica o lo scorrimento plastico della matrice esercitano, tramite l'interfaccia, delle forze di taglio che ripartiscono gradualmente la sollecitazione anche sulla fibra fratturata<sup>37</sup>.

Alcune volte, quando si ha a che fare con polimeri non polari (per esempio polietilene, o altri polimeri caratterizzati da scarse proprietà di adesione nei confronti delle cariche), l'interazione matrice/carica è praticamente nulla e le particelle di filler si comportano come semplici inclusioni nella matrice. In questi casi la carica indebolisce la matrice e agisce da semplice diluente. In altri casi, grazie alla natura polare del polimero, (per esempio PVC) e alle caratteristiche superficiali delle cariche, si possono stabilire forze anche molto intense, e legami chimici veri e propri tra i due costituenti<sup>38</sup>.

In generale, il grado di interazione fra carica e matrice, risulta essenziale per la trasmissione reciproca degli sforzi: se non si stabiliscono tali interazioni, la fase dispersa tende ad assumere comportamenti indipendenti dalla matrice precludendo così l'ottenimento di un effetto sinergico delle proprietà dei due costituenti.

A tale scopo, lo sviluppo di materiali multicomponenti spesso prevede l'utilizzo di un opportuno compatibilizzante. A seconda della struttura del compatibilizzante e dei componenti della miscela, il meccanismo di interazione, o meglio definito di compatibilizzazione, è diverso. In tutti i casi l'obiettivo è quello di ridurre la tensione superficiale dei costituenti, stabilizzare la morfologia durante i processi di trasformazione e favorire l'adesione tra le due fasi allo stato solido.

A causa di un'elevata energia superficiale e spesso di differenti proprietà di superficie del filler rispetto alla matrice polimerica si generano spesso fenomeni di separazione di fase; il filler, infatti, tende ad agglomerarsi intrappolando aria e portando così alla formazione di vuoti all'interno del composito. La presenza di un efficace compatibilizzante consente di abbassare l'energia superficiale, di rendere più affini le fasi e di ridurre la tensione interfacciale permettendo, così, la de-agglomerazione del filler ed una più fine dispersione nella matrice<sup>39</sup>.

In generale vengono considerati compatibilizzanti sia i modificanti di superficie della carica, micro e nano-strutturata, che una terza fase generalmente costituita da un backbone polimerico principale miscibile, compatibile o identico alla matrice polimerica e da funzionalità che danno luogo ad interazioni fisiche (ad esempio legami ad idrogeno) e/o chimiche (legami covalenti) con i gruppi di superficie della carica. Nell'ambito della modifica di superficie del filler, esistono due approcci:

- aggiunta del compatibilizzante al filler prima del miscelamento,
- aggiunta del compatibilizzante durante la miscelazione

La prima alternativa è quella maggiormente usata dai fornitori di filler, ed è particolarmente interessante nel caso in cui il coupling agent sia pericoloso (infiammabile o reattivo). La reazione di funzionalizzazione del filler viene studiata ad hoc e richiede precise condizioni affinché si ottengano buone rese

di aggraffaggio. La seconda strategia offre un maggior vantaggio economico ma può essere meno precisa ed efficace rispetto al pretrattamento. A seconda del tipo, il coupling agent può essere aggiunto durante la miscelazione in forma di dispersione, se la percentuale di coupling agent è molto bassa, o incapsulato in una cera inerte. Il momento dell'inserimento nella miscela è di solito in contemporanea con il filler<sup>40</sup>.

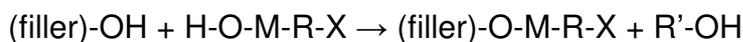
Tra i più comuni coupling agent ricordiamo i silani, i titanati e gli organozirconati, questi ultimi meno utilizzati a causa degli alti costi di produzione. Questi sono molecole bifunzionali, possono essere utilizzati sia previo trattamento del filler che durante la miscelazione e vengono descritti dalla generica formula:



dove M è la base metallica di solito tetravalente (Ti, Zr o Si), RX è la catena organica con X il gruppo organofunzionale che può interagire o legarsi chimicamente al polimero, R'-O- invece è il gruppo che può essere facilmente idrolizzato, sicché i gruppi -OH che si formano danno luogo ad interazioni, legami ad idrogeno e/o reazioni di condensazione, con i gruppi polari di superficie del filler:



(idrolisi dei gruppi alcossilici)



In ogni caso, a prescindere dalla strategia utilizzata, una buona compatibilizzazione si ha quando il filler risulta ben bagnato dalla matrice polimerica e si riesce ad abbassare la dimensione media delle particelle disperse<sup>41</sup>. Infatti, in letteratura è riportato che a parità di frazione volumetrica, l'effetto rinforzante migliora con il diminuire delle dimensioni delle particelle, da qui, come già discusso nei paragrafi precedenti, lo sviluppo dei compositi dal micro al nano.

Sulla base dei diversi fenomeni coinvolti (interazioni fisiche e/o legami chimici, ecc) è chiaro che gli effetti dell'adesione interfacciale sono alquanto complessi. Spesso, tuttavia, si commette l'errore di considerare solo le buone adesioni come quelle desiderate, ma ciò è vero soprattutto per proprietà come la resistenza a trazione ed il modulo per i compositi fibro-rinforzati, oltre che per la permeabilità. In molti compositi, invece, alcune proprietà come la massima energia di frattura, la resistenza all'impatto o alla fatica, potrebbero richiedere un'adesione debole o intermedia<sup>42</sup>.

## 1.6 Meccanismi di rinforzo nei materiali compositi

I filler rigidi vengono generalmente aggiunti per impartire ai materiali termoplastici ed alle gomme rigidità e resistenza. Sebbene sia noto che l'inserimento di filler normalmente *infragilisce* il materiale, diversi studi hanno mostrato che, in certe condizioni, i filler rigidi possono incrementare la tenacità di un polimero incrementandone simultaneamente la rigidità.

Il maggior successo nell'utilizzo di filler come rinforzo si ha con i polimeri semicristallini: per esempio, aggiungendo carbonato di calcio ad un polietilene ad alta densità (HDPE) è stato registrato sia un aumento della resistenza ad impatto di circa 15 volte che un aumento del modulo del 50%<sup>43</sup>.

Sono stati proposti diversi modelli che permettono di calcolare il modulo di elasticità a partire dai parametri meccanici di ciascun componente e dalla frazione volumetrica del filler. Il modello proposto da Kerner e modificato da Halpin- Tsai è uno tra i modelli più comunemente impiegati a tal proposito (Equazione 1):

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{1 + AB\phi_2}{1 + B\Psi\phi_2} \quad \text{Eq. 1}$$

con:

$$A = K_E - 1$$

$$B = \frac{\frac{E_f}{E_p} - 1}{\frac{E_f}{E_p} + A}$$

$$\Psi = 1 + \left( \frac{1 - \Phi_m}{\Phi_m^2} \right) \phi_2$$

Nell'equazione di Kerner modificata,  $E_c$  rappresenta il modulo del materiale caricato,  $E_p$  ed  $E_f$  i moduli della matrice e della carica,  $\phi_2$  la frazione volumetrica di carica. Inoltre sono contenuti 2 parametri, il fattore di forma  $K_E$  ed il fattore di massimo impaccamento  $\Phi_m$  (quest'ultimo = 0,64 per particelle sferiche). Va

sottolineato che nessuno di questi parametri tiene conto della dimensione delle particelle. Kerner ipotizza che le particelle siano circondate da uno strato di matrice (guscio) e che questo strato sia in contatto, attraverso una zona intermedia, con un mezzo avente proprietà elastiche. La struttura sferica che si forma è soggetta ad una pressione idrostatica uniforme. La deformazione media del materiale (bulk) e lo sforzo medio sono uguali ai corrispondenti valori per un corpo omogeneo con le stesse costanti elastiche. Usando l'equazione di Kerner è necessario considerare che l'interazione all'interfaccia tra le fasi fa sì che una parte del polimero sia connessa alle particelle di filler; di conseguenza la frazione volumetrica effettiva di filler aumenta, come descritto nella seguente equazione (Equazione 2):

$$\varphi_e > \varphi_2 \quad \varphi_e = \left(1 + \frac{\delta}{r}\right) \quad \text{Eq. 2}$$

dove  $\frac{\delta}{r}$  è l'aumento relativo del diametro della particella come risultato dell'interazione ovvero della formazione dell'interfase; il valore di tale aumento può essere ottenuto da misure reologiche o dal confronto del modulo dissipativo  $E''$  per il composito ed il polimero non caricato (Equazione 3):

$$\frac{E_c''}{E_p''} = 1 - \varphi_2 \left(1 + \frac{\delta}{r}\right)^3 \quad \text{Eq. 3}$$

Sulla base di ciò, l'equazione di Kerner può essere modificata introducendo il valore  $\varphi_e = \varphi_2 B$  dove il parametro B descrive l'interazione all'interfaccia. Se il coefficiente di Poisson della matrice polimerica è pari a  $\mu=0,5$ , e  $E_c \gg E_p$ , l'equazione diventa:

$$\frac{E_c}{E_p} = (1 + 1,5\varphi_2 B)(1 - \varphi_2 B) \quad \text{Eq. 4}$$

e il fattore di perdita  $\tan \delta$  è:

$$\tan \delta = \frac{\tan \delta_c}{(1 + 1,5\varphi_2 B)}$$

Il fattore di perdita diminuisce quindi con l'inserimento del filler nella matrice.

L'equazione di Kerner corretta considera la reale struttura di un sistema caricato includendo l'esistenza di uno strato intermedio tra la particella e la matrice, anche se non viene considerato il suo contributo alla variazione delle proprietà della matrice polimerica. L'introduzione del parametro B ha un carattere puramente formale, tale parametro assume valori compresi tra 1, caso limite in cui non c'è l'interfase, e circa 6 e può essere stimato dalla dipendenza di  $\frac{E_c}{E_p}$  da  $\varphi$ . Dati sperimentali mostrano che B diminuisce all'aumentare di  $\varphi$ , cioè, lo spessore dello strato connesso diminuisce con il diminuire della distanza intermedia tra due particelle. L'equazione di Kerner pur non contemplando la dipendenza di B da  $\varphi$ , può fornire risultati qualitativi e risulta comunque interessante in quanto tra i primi modelli a considerare l'esistenza di un'interfase<sup>44</sup>.

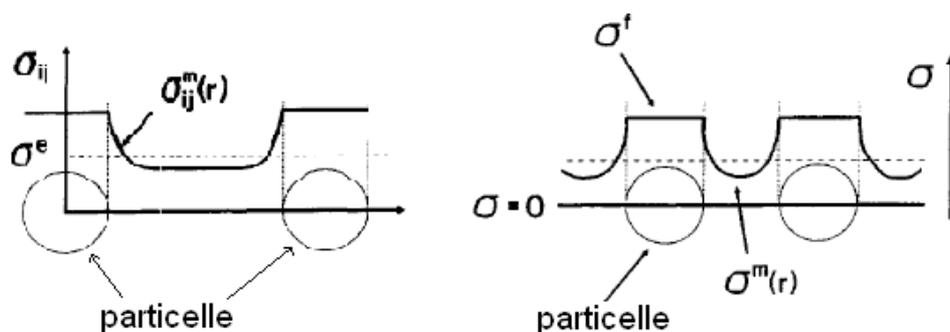
Per spiegare in maniera più precisa l'influenza dei filler particellari sulle proprietà meccaniche di una matrice polimerica sono stati analizzati diversi fattori correlati tra loro, come la dimensione del filler, la dispersione del filler nella matrice ovvero la distanza interparticellare, l'interazione polimero-filler.

In generale gli effetti dell'interfaccia sulle proprietà del composito dipendono dalla distanza interparticellare e dalla dimensione delle particelle. A parità di frazione volumetrica infatti, alla riduzione delle dimensioni corrisponde un aumento del numero di particelle di filler con conseguente diminuzione della distanza interparticellare. In tal modo si può avere una sovrapposizione degli strati d'interfaccia di particelle adiacenti ed un'alterazione delle proprietà di una parte significativa del volume del polimero. In letteratura<sup>45</sup> è riportato che se c'è una forte interazione tra il polimero e la particella, lo strato di polimero in prossimità della particella avrà una densità maggiore: per la maggior parte dei

sistemi la densità è proporzionale al modulo elastico, così che la regione interfacciale sarà una regione ad alto modulo. Se le particelle sono densamente impaccate e puntualmente disperse come idealmente avviene nei nanocompositi, la regione interfacciale risulta massimizzata ed estesa all'intero composito portando ad un aumento nel modulo elastico ben superiore a quello ottenibile con particelle micrometriche.

Nei polimeri semicristallini inoltre le cariche possono influenzare la cristallizzazione. Le particelle possono ad esempio agire come siti di nucleazione e, di conseguenza, portare ad un aumento del numero di sferuliti ed una diminuzione della dimensione degli stessi, oppure possono avere un effetto opposto sul contenuto di cristallinità, ostacolando cineticamente la crescita dei cristalli. In generale, la presenza delle particelle riduce la mobilità delle catene polimeriche e ciò porta allo sviluppo di cristalliti piccoli ed imperfetti che formano una fase cristallina con un basso calore di fusione<sup>46</sup>. Come ampiamente riportato<sup>47</sup>, alcune proprietà quali modulo elastico, resistenza alla trazione e allo scorrimento sono fortemente dipendenti dalla cristallinità del polimero.

Per quanto riguarda lo stato tensionale indotto dalle particelle, è noto dalla teoria della frattura<sup>48</sup> che un'imperfezione morfologica o un'inclusione di una seconda fase in sistemi polimerici eterogenei agisce come concentratore degli sforzi (Figura 1.20)<sup>49</sup>.



**Figura 1.20:** Distribuzione degli sforzi in un composito particellare. A sinistra è illustrato il caso in cui il campo degli sforzi è indipendente, a destra interagente

La distribuzione degli sforzi è triassiale in prossimità di tali punti e presenta una zona di massima intensità in corrispondenza dell'equatore<sup>50</sup>. Di conseguenza gli sforzi intorno alle particelle superano di due o tre volte il carico esterno, generando processi di deformazione locale. Nei materiali termoplastici caricati con filler particellari, possono aver luogo diversi processi di deformazione micromeccanica; i più importanti sono lo shear yielding della matrice ed il crazing. Il processo dominante determina le proprietà meccaniche complessive del composito.

### Shear Yielding

Quando un sistema composito particellare è sottoposto ad un carico esterno si può assumere che la matrice ed il filler sopportano il carico applicato in maniera proporzionale alla loro frazione volumetrica. Tale considerazione può essere espressa con la seguente equazione (Equazione 5):

$$\sigma^e = \sigma^m (1 - \varphi) + \sigma^e K \varphi \quad \text{Eq. 5}$$

dove  $\sigma^e$  è il carico esterno applicato,  $\varphi$  è la frazione volumetrica di filler,  $K$  è la costante di proporzionalità per il carico applicato, il secondo addendo è il carico sopportato dal filler. Se si ipotizza che lo scorrimento avviene quando lo sforzo raggiunge lo sforzo di snervamento della matrice,  $\sigma^m = \sigma_{y0}$ , allora il carico esterno necessario per indurre lo yielding del composito è:

$$\sigma^e = \sigma_{y0} \frac{1 - \varphi}{1 - K \varphi} \quad \text{Eq. 6}$$

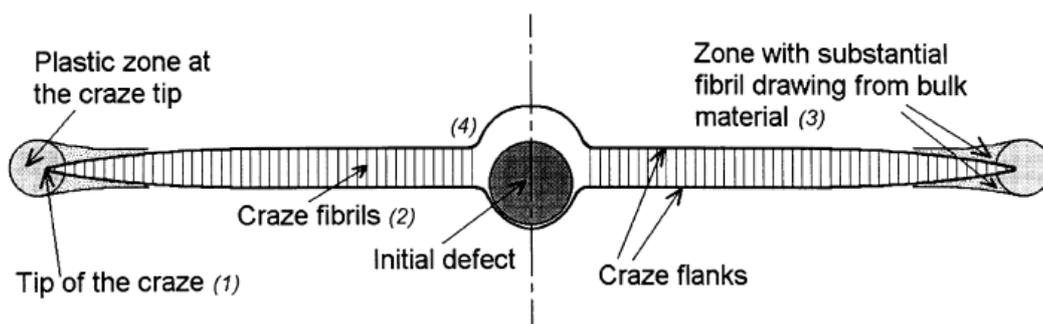
L'equazione suddetta porta a due soluzioni limite. Nel caso di composito contenente particelle rigide aderenti perfettamente alla matrice, una parte significativa del carico è sopportata dalle particelle, lo sforzo a snervamento aumenta con la percentuale di filler e si ha  $K > 0$ . Se le inclusioni sono non rigide o sono presenti dei vuoti, tutto il carico è sopportato dalla matrice e lo sforzo a

snervamento diminuisce con la percentuale di filler. In tal caso  $0 \leq K < 1$ , ma quando si ha un'interfase rigida allora  $K$  può assumere anche valori negativi. Nel modello descritto, viene utilizzato un criterio piuttosto semplice per la trattazione dello snervamento; lo *yielding* avviene quando lo sforzo medio nella matrice supera lo sforzo di snervamento della matrice stessa. Inoltre è ipotizzata una perfetta adesione filler-matrice.

### Crazing

Il crazing è un fenomeno indotto da una sollecitazione meccanica che comporta la formazione di microcracks o vuoti in direzione perpendicolare a quella del carico applicato. I crazes rappresentano spesso il primo stadio del processo di frattura dei polimeri in quanto possono trasformarsi in cracks e portare ad una frattura fragile del polimero. Un craze si sviluppa a partire da un difetto presente nel polimero sottoforma ad esempio di impurità. Si presenta come un crack parzialmente legato da fibrille dal diametro di  $\sim 20\text{nm}$ , Figura 1.21.

La crescita del craze e la conseguente deformazione delle fibrille (stiro) costituisce un meccanismo di assorbimento di energia che consente al polimero di continuare a sostenere il carico applicato. Se il carico è sufficientemente grande, il craze continua a crescere fino ad arrivare alla formazione di un crack la cui propagazione comporta la rottura del polimero.

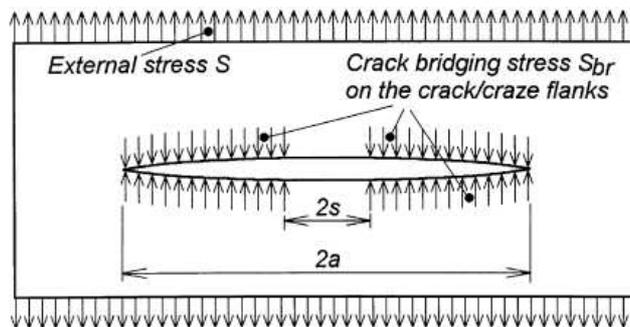


**Figura 1.21:** Rappresentazione schematica di un craze a partire da un difetto. Il craze è visto come un crack, tenuto assieme da fibrille, tranne che in corrispondenza del difetto.

Lungo il craze si possono distinguere 4 zone e 4 processi di danneggiamento:

1. *La punta del craze*: in questa zona si ha la crescita longitudinale del craze; è una zona a comportamento plastico.
2. *Le fibrille*: sono costituite da polimero altamente orientato, soggette ad un alto sforzo reale che può promuovere l'elongazione delle fibrille stesse a causa di un fenomeno di creep.
3. La zona di origine delle fibrille.
4. *La punta del crack*, cioè il sito dove le fibrille iniziano a rompersi. Tale zona corrisponde alla zona in cui si trova il difetto/impurità.

Un craze può essere rappresentato come un crack caricato con uno sforzo agente sui fianchi (con direzione opposta allo sforzo esterno) che simula l'effetto delle fibrille allungate, Figura 1.22.



**Figura 1.22:** Sistema di carico per un craze modellato come un crack parzialmente connesso.

Questo approccio permette di descrivere il complesso stato tensionale alla punta del crack con un unico parametro: il fattore di intensificazione degli sforzi,  $K$ ; questo modello non necessita di assunzioni riguardanti le proprietà meccaniche del materiale "smagliato" (fibrille). La definizione del fattore di intensificazione degli sforzi, considerando l'effetto dello sforzo medio sui fianchi del crack (la forza totale delle fibrille divisa per l'area del crack) è data dalla seguente equazione (Equazione 7):

$$K = S\sqrt{\pi a} - 2S_{br}\sqrt{\frac{a}{\pi}} \arccos\left(\frac{S}{a}\right) \quad \text{Eq. 7}$$

K = fattore di intensificazione degli sforzi

a =  $\frac{1}{2}$  della lunghezza del crack

s =  $\frac{1}{2}$  dell'area non connessa dalle fibrille

S = sforzo esterno applicato

S<sub>br</sub> = sforzo medio applicato ai fianchi del crack

La presenza di un'area non connessa è dovuta alla rottura delle fibrille durante la crescita del crack, oltre che alla presenza del difetto iniziale. Il fattore K è un parametro di carico caratteristico per la punta del crack e può essere applicato anche alla punta del craze considerando gli sforzi delle fibrille purché sia applicabile la teoria della frattura elastica lineare.

Le condizioni di applicabilità della teoria della frattura elastica lineare richiedono che le dimensioni della zona a comportamento plastico alla punta del crack siano molto più piccole della lunghezza del crack e della lunghezza delle fibrille<sup>51</sup>.

Il crazing è il meccanismo di frattura caratteristico dei polimeri vetrosi amorfi come il PS. I crack microscopici che si formano durante il crazing si riflettono in un aumento del volume del materiale misurabile macroscopicamente. Questa caratteristica, che viene definita come un processo di frattura dilatazionale, permette di distinguere la tipologia di frattura da quella per scorrimento plastico. È importante sottolineare che i polimeri a basso peso molecolare e, di conseguenza, a bassa densità di entanglement, tendono ad essere più fragili perché la crescita delle fibrille risulta sfavorita.

La dimensione dei filler influenza diversamente i fenomeni di *shear yielding* e *crazing*. Lo *shear yielding* è più facilmente indotto da particelle di dimensioni minori di 1µm. Questo comportamento può essere spiegato considerando che in prossimità della particella l'intensificazione degli stress è tale da superare lo sforzo a snervamento locale del polimero e permettere che questo vada incontro a scorrimento plastico<sup>52</sup>.

Invece particelle sufficientemente grandi giocano un ruolo duale nell'indurre la formazione di craze e bloccarne la crescita prima che questa diventi incontrollata dando luogo alla propagazione di cracks, come mostrato da Bucknall et al.



## **CAPITOLO 2**

### **Scopo del lavoro di tesi**

L'oggetto del presente lavoro di ricerca è la preparazione e la caratterizzazione di nanocompositi a matrice polivinilcloruro (PVC). In particolare, sono state utilizzate particelle di carbonato di calcio di diverse granulometrie e morfologia al fine di migliorare la stabilità termica e le proprietà meccaniche del PVC. Nel corso dell'attività di ricerca, particolare attenzione è stata incentrata sullo studio delle problematiche interfacciali matrice/rinforzo nonché sulla comprensione delle relazioni processo – struttura – proprietà

Nota l'importanza dell'interazione tra le fasi sulle proprietà ultime dei materiali multicomponenti micro e nano-strutturati, sono stati testati diversi modificanti di superficie delle particelle al fine di ottimizzare sia la dispersione della carica che l'adesione PVC/filler.

Le relazioni proprietà struttura dei materiali sono state valutate in funzione della concentrazione, della dimensione nonché del trattamento di superficie del filler.

Gli obiettivi principali di questo progetto possono essere così riassunti:

1. analisi e comprensione delle problematiche interfacciali PVC/carica;
2. promozione delle interazioni particelle/polimero mediante l'utilizzo di diversi coating agent;
3. analisi delle relazioni proprietà/struttura dei sistemi in funzione della natura del coating utilizzato e della tipologia delle interazioni matrice/carica nonché della dimensione della carica;
4. realizzazione di sistemi multicomponenti a matrice PVC con migliorate proprietà finali.

I punti salienti dell'attività di ricerca sono:

1. analisi delle condizioni di miscelazione come la fusion torque ed il tempo di gelificazione registrate mediante il miscelatore Brabender plasticorder per l'ottimizzazione delle condizioni di processo del PVC in compositi;
2. preparazione dei sistemi multicomponenti a matrice PVC contenenti fino al 3% in peso di filler, modificati e non, secondo la seguente procedura:

- ✓ dry blending
  - ✓ miscelazione a caldo
  - ✓ compression moulding
3. caratterizzazione morfologica mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) eseguita sulle superfici di frattura dei campioni in analisi.
  4. caratterizzazione calorimetrica mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC), al fine di valutare le principali transizioni di fase del PVC, temperatura di transizione vetrosa, contenuto di cristalli primari residui e di cristalli secondari ed eventuali influenze su tali parametri dovute alla presenza delle cariche;
  5. analisi della stabilità termica mediante termogravimetria (TGA);
  6. caratterizzazione meccanica mediante prove a bassa ed alta velocità di deformazione (test a flessione e ad impatto).

Infine, è stata esplorata la possibilità di migliorare le proprietà meccaniche del PVC ed in particolare la tenacità mediante trattamento in un mulino planetario a sfere. Nell'appendice del presente elaborato viene brevemente descritta una trattazione teorica della tecnica ed illustrati i risultati ottenuti.

## **2.1 Introduzione**

Il PVC è tra i materiali polimerici più studiati da oltre 50 anni ed è tra quelli con maggiore spettro di applicazione grazie alla sua versatilità tecnologica. In termini di consumi, il PVC è la seconda materia plastica più utilizzata nel mondo, dopo il polietilene, detenendo così un ruolo di rilievo nel comparto delle materie plastiche. La sua larga diffusione dipende dal costo contenuto del monomero e dall'eccellente rapporto costo/proprietà; è impermeabile ai gas e ai liquidi, ha una buona resistenza chimica e durabilità. Inoltre, è facilmente miscelabile con un gran numero di additivi che permettono di realizzare formulati dalle proprietà fisico-meccaniche notevolmente diversificate, tanto da poter essere utilizzato sia per manufatti rigidi che flessibili.

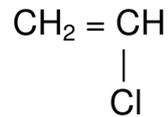
In letteratura, sono riportati diversi studi inerenti alla realizzazione di materiali a matrice PVC caricati con particelle micro e nanometriche; la natura del filler così come le dimensioni e gli eventuali trattamenti di superficie hanno una grossa influenza sulle condizioni di processo del PVC e da qui sulle proprietà finali dei sistemi. Ad esempio, è riportato che l'inclusione di alcuni filler organici consente di ridurre la viscosità del sistema, fungendo da plasticizzante, e di aumentare la sua stabilità termica durante il processo<sup>1,2,3</sup>.

Il lavoro di ricerca si è perciò concentrato sullo studio dell'influenza delle cariche inorganiche, in particolare del carbonato di calcio, sulle proprietà finali del PVC.

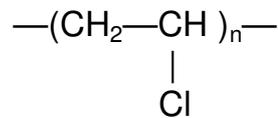
Di seguito sono descritte le proprietà peculiari della resina, del carbonato di calcio e del meccanismo di rinforzo delle nanocariche in matrici polimeriche.

## 2.2 Poli(vinilcloruro)

Il PVC è un polimero termoplastico, il monomero e l'unità ripetitiva sono qui di seguito rappresentati ('n' denota il numero di unità ripetitive).



*monomero di partenza*



*unità ripetitiva*

La presenza dell'atomo di cloro impartisce una forte natura polare alla catena polimerica.

Il peso molecolare e la tatticità del polimero sono fortemente influenzati sia dalla cinetica che dalle condizioni di polimerizzazione utilizzate.

Dai processi industriali di polimerizzazione, effettuati in sospensione ed a temperature tra 50 e 70°C, si ottengono catene di PVC costituite da circa il 90% di sequenze di unità strutturali atattiche, cioè con una mancanza di regolarità configurazionale. In queste condizioni, la cristallinità del PVC normalmente non supera il 10%; questa cristallinità deriva dalla piccola frazione di sequenze sindiotattiche ed isotattiche presenti in catena. Il tasso di sindiotatticità è sicuramente tra fattori che più influenzano le proprietà fisiche del PVC. Un altro fattore che ha un importante contributo sulle proprietà è il branching; il grado di branching è indipendente dal peso molecolare, normalmente si trovano ramificazioni laterali ogni circa 400 atomi di carbonio<sup>4</sup>.

Il PVC viene considerato essenzialmente amorfo, quindi non presenta una temperatura di fusione vera e propria anche se tra i 170 e i 180°C va incontro a trasformazioni significative.

In quanto polimero amorfo è caratterizzato da una buona stabilità dimensionale fino alla temperatura di transizione vetrosa che risulta essere pari a 80°C, una

buona resistenza al creep, basso shrinkage, resistenza all'impatto ma sensibilità agli intagli, buona trasparenza.

Il PVC è incombustibile a causa dell'elevato contenuto di cloro, possiede un alto punto di rammollimento, se plastificato resiste senza decomporsi fino alla temperatura di 360° per lungo tempo, è insolubile in acqua e resiste molto bene all'azione degli acidi. Inoltre, non contenendo doppi legami ossidabili, non è soggetto ad invecchiamento ed essendo un buon isolante può essere adoperato, senza vulcanizzazione, per il rivestimento dei conduttori nel campo delle basse frequenze sostituendo la gomma. Il cloruro di polivinile ha una elevata rigidità elettrica, una alta costante dielettrica, una buona resistenza di isolamento e le sue proprietà elettriche rimangono inalterate anche dopo una lunga immersione in acqua<sup>5</sup>.

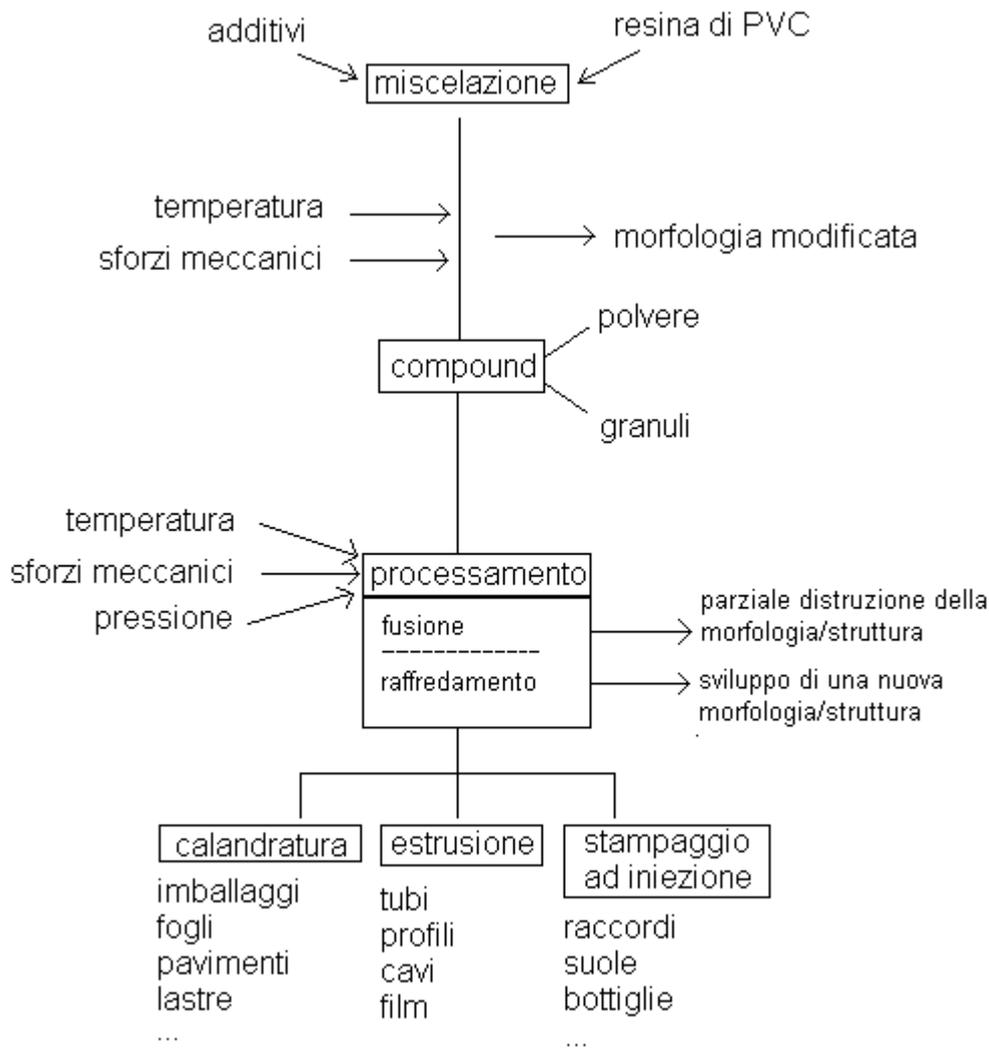
L'unicità tecnologica del PVC dipende essenzialmente dalla sua versatilità. Infatti, normalmente al PVC vengono aggiunti diversi additivi, quali stabilizzanti, plastificanti, o modificatori di impatto, processing aid, pigmenti e filler che conferiscono al materiale proprietà specifiche. Gli additivi vengono preventivamente miscelati alla resina (PVC) ottenendo, così, un prodotto intermedio definito dry blend. Tale prodotto, viene successivamente processato utilizzando le convenzionali tecniche di trasformazione dei polimeri termoplastici. In fase di lavorazione, il rammollimento comporta la distruzione della morfologia/struttura esistente, formatasi in fase di polimerizzazione, mentre durante il raffreddamento si ha la formazione di una nuova morfologia/struttura.

L'aggiunta di stabilizzanti è sempre necessaria in fase di lavorazione del PVC. Infatti, durante il processing è necessario controllare le reazioni di deidroclorinazione (DHC), ovvero l'eliminazione di acido cloridrico, di auto-ossidazione e cross-linking. L'eliminazione di acido cloridrico comporta la formazione di doppi legami coniugati con conseguente ingiallimento del materiale e variazione delle proprietà chimico-fisiche. Questo fenomeno risulta essere ancora più significativo quando il PVC è processato ad alte temperature ed in presenza di ossigeno che accelera la reazione di DHC. Gli stabilizzanti di

solito vengono addizionati al PVC in quantità intorno all'1% e restano poi saldamente inglobati nella matrice polimerica.

In generale per quanto riguarda le principali metodologie di trasformazione del PVC, la calandratura viene utilizzata per ottenere prodotti quali fogli o lastre, l'estrusione è impiegata per ottenere tubi e profili, lo stampaggio ad iniezione per fabbricare manufatti come raccordi e bottiglie<sup>6</sup>.

In Figura 2.1, viene schematicamente illustrato il processo di additivazione e di lavorazione di compound a matrice PVC.



**Figura 2.1:** Processo di trasformazione del PVC

### **2.2.1 Polimerizzazione del PVC**

Il PVC è un prodotto basato su due risorse naturali, il sale ed il petrolio. L'elettrolisi dell'acqua salata produce cloro (oltre a soda caustica ed idrogeno), l'etilene può essere ottenuto dalla nafta quando si raffina il petrolio. Il cloro e l'etilene possono essere combinati per formare il monomero, cloruro di vinile (CVM), dalla cui polimerizzazione si ottiene il PVC.

La reazione di polimerizzazione del cloruro di vinile avviene esclusivamente mediante un meccanismo radicalico e, in quanto tale, presenta diversi stadi: la formazione di un radicale sulla molecola di CVM, stadio di iniziazione; l'addizione successiva di  $n$  unità di CVM al radicale, stadio di propagazione; la reazione del radicale in crescita con un altro radicale o il suo trasferimento ad un'altra unità monomerica, con interruzione della crescita, stadio di terminazione. A causa del meccanismo radicalico di reazione, il PVC risulta avere una distribuzione probabilistica della lunghezza delle catene molecolari.

Le principali tecnologie di polimerizzazione del CVM sono la polimerizzazione in sospensione acquosa, in emulsione acquosa ed in massa. Circa l'80% del PVC attualmente in commercio è ottenuto da polimerizzazione in sospensione, circa l'8% in massa ed il 12% da polimerizzazione in emulsione<sup>7</sup>. La polimerizzazione del CVM in sospensione viene normalmente utilizzata a livello industriale in quanto consente di avere un migliore controllo termico sulla reazione evitando così il rischio esplosivo associato a quella condotta in massa<sup>8</sup>. La polimerizzazione in massa è attualmente presente con volumi di PVC di qualche per cento sul totale del PVC prodotto ed i corrispettivi prodotti hanno sostanzialmente le stesse destinazioni applicative del PVC da sospensione; la polimerizzazione del CVM in soluzione, invece, non ha praticamente nessun peso industriale<sup>4</sup>.

Ciascuna tecnologia di polimerizzazione del CVM, utilizza processi specifici e diversi per ottenere il controllo sull'esotermicità della reazione, per influenzare la morfologia e la distribuzione dimensionale delle particelle-granuli di polimero e per impartire ai granuli di PVC proprietà che li rendano adatti alle successive lavorazioni ed applicazioni.

Il PVC da sospensione è piuttosto singolare rispetto ad altri polimeri; le sue

proprietà fisiche ed in particolare le dimensioni e la morfologia dei granuli che si formano durante la polimerizzazione condizionano fortemente la successiva fase di lavorazione e trasformazione.

Nella pratica industriale corrente, i processi di produzione del PVC in sospensione acquosa permettono di ottenere direttamente, mediante un rigoroso controllo del processo<sup>9</sup>:

- diametri delle particelle-granuli di polimero compresi per il 95% tra 100 e 200  $\mu\text{m}$  ;
- particelle-granuli di morfologia interna uniforme e porosità variabili tra il 20 ed il 40%;
- pesi molecolari e distribuzioni dei pesi molecolari diversi in funzione della temperatura del processo di polimerizzazione.

I diversi prodotti in PVC da sospensione vengono definiti ed individuati dall'indice K di Fikentsher. Il numero K è un indice convenzionale del peso molecolare derivato da misure di viscosità eseguite su soluzioni del polimero<sup>10</sup>. In tabella 2, vengono relazionate le viscosità ed i corrispondenti indici K di soluzioni di PVC in cicloesano.

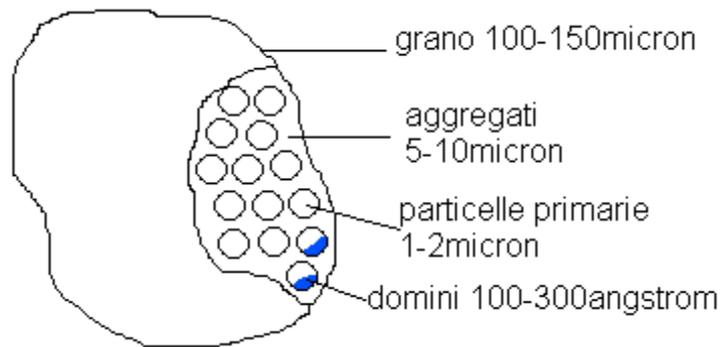
Viscosity number ml/g	K-value	Viscosity number ml/g	K-value	Viscosity number ml/g	K-value
60	49,6	100	63,5	140	73,8
62	50,5	102	64,1	142	74,3
64	51,3	104	64,7	144	74,7
66	52,1	106	65,2	146	75,1
68	52,8	108	65,8	148	75,6
70	53,6	110	66,3	150	76,0
72	54,3	112	66,9	152	76,5
74	55,1	114	67,4	154	76,9
76	55,8	116	67,9	156	77,3
78	56,5	118	68,5	158	77,7
80	57,2	120	69,0	160	78,1
82	57,9	122	69,5	162	78,5
84	58,5	124	70,0	164	78,9
86	59,2	126	70,5	166	79,3
88	59,8	128	71,0	168	79,7
90	60,5	130	71,5	170	80,1
92	61,1	132	71,9	172	80,5
94	61,7	134	72,4	174	80,9
96	62,3	136	72,9	176	81,3
98	62,9	138	73,3	178	81,7

**Tabella 2.1:** Viscosità e corrispondenti valori di K per 5g di resina per litro di soluzione in cicloesanone

Un basso valore di K indica una bassa viscosità del fuso, una gelificazione più facile ma proprietà meccaniche inferiori, al contrario, un alto valore di K indica un'alta viscosità del fuso, la necessità di temperature maggiori per il processo di gelificazione e delle migliori proprietà meccaniche. Solitamente per applicazioni rigide si usa il PVC con un K compreso tra 50 e 68, mentre per applicazioni flessibili il K è compreso tra 65 ed 80.

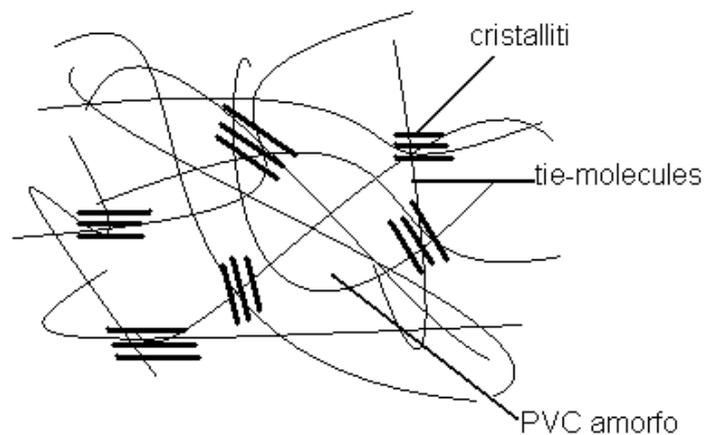
### 2.2.2 Morfologia del PVC

I grani di PVC sono costituiti da una struttura particellare gerarchica molto complessa che influenza le caratteristiche di processo e le proprietà finali del polimero. In Figura 2.2 è illustrata una schematizzazione della morfologia della polvere di PVC.



**Figura 2.2:** Morfologia del PVC ottenuto da sospensione

Il livello più piccolo della struttura include zone ordinate composte da segmenti di catene sindiotattiche (circa 5-12 unità monomeriche), in cui gli atomi di cloro sono situati ai lati opposti della catena polimerica. Di solito queste aree sono identificate come strutture lamellari larghe 5-10nm, che sono interconnesse attraverso lunghe porzioni di catena disordinata, come schematizzato in Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Rappresentazione di un dominio all'interno di una particella primaria di PVC.

Queste aree rappresentano la fase cristallina del PVC e fungono anche da crosslinks tra diversi domini il cui diametro varia tra 100 e 300Å. I domini sono molto instabili e flocculano molto velocemente formando particelle più grandi di dimensioni 1-2um, dette particelle primarie. La possibilità di identificare i domini all'interno delle particelle primarie dipende soprattutto dalle condizioni di polimerizzazione. A loro volta, le particelle primarie costituiscono degli aggregati di dimensione variabile da i 5 ai 10um. L'insieme di aggregati costituisce il

grano (diametro di circa 100-150 $\mu\text{m}$ ) che ha forma irregolare e struttura porosa in quanto l'impacchettamento delle particelle primarie è casuale<sup>8,11,12</sup>.

In Tabella 2.2 è riassunta la struttura gerarchica del PVC.

Term	Approximate size in typical PVC	Origin or description
Grain	100 $\mu\text{m}$	Free flowing at room temperature
Agglomerates	10 $\mu\text{m}$	Formed during polymerization by merging of primary particles
Primary Particle	1 $\mu\text{m}$	Formed from single polymerization site at conversions of 10-50%
Domain	100 $\mu\text{m}$	Presence not clearly proven, possibly formed by mechanical working within or from primary particles
Microdomain	10 $\mu\text{m}$	Crystallite or nodule

**Tabella 2.2:** Struttura gerarchica del PVC

### 2.2.3 Processo di gelificazione del PVC

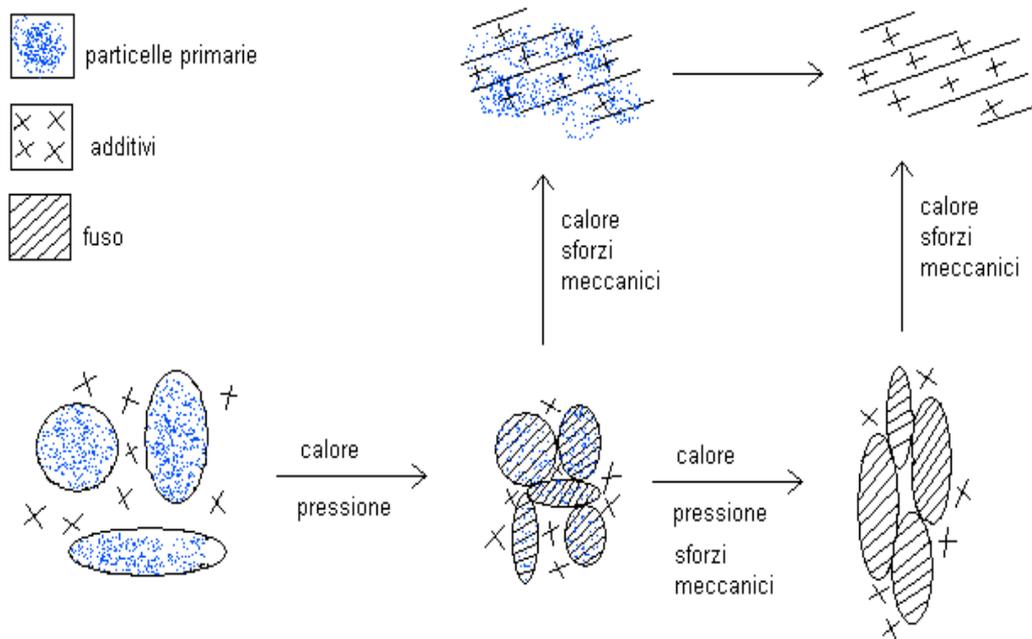
La gelificazione è un processo complesso che si sviluppa progressivamente a seguito dell'azione combinata di temperatura, sforzi meccanici e pressione e comporta la distruzione della struttura gerarchica iniziale delle particelle e la formazione di un fuso più o meno omogeneo. L'identità dei grani, delle particelle primarie e dei domini viene persa e le aree ordinate sono distrutte. Durante il raffreddamento si creano nuove strutture cristalline, chiamate cristalliti secondari, che risultano però meno perfette di quelle originali, cristalliti primari. La scomparsa della struttura gerarchica originaria o, in ugual misura, la formazione delle nuove aree cristalline, rappresenta il cosiddetto livello di gelificazione.

Esistono diverse teorie riguardanti il processo di gelificazione del PVC. Una prima teoria lega il comportamento della resina durante il processing ai parametri della sua struttura molecolare come il peso molecolare, la distribuzione delle catene ed il livello di branching. Diversi studi sperimentali

hanno mostrato che la struttura particellare del PVC si conserva durante la maggior parte del processo di lavorazione. Si parla quindi di "unità di flusso" che sono identificate come le particelle primarie e/o domini, in tal modo si considera che la gelificazione del PVC, ovvero la formazione di una nuova struttura cristallina, non dipende solo dalle condizioni di processo ma anche dalla sua morfologia iniziale. Il processo di gelificazione consiste nella rottura dei grani in strutture sempre più piccole. In una prima fase, i grani si scompongono nelle particelle primarie, che sono immediatamente soggette ad un processo di compattazione. Con l'aumentare della temperatura, le particelle primarie si separano le une dalle altre e si ha la fusione dei domini. I confini tra queste particelle gradatamente scompaiono e le catene polimeriche, contenute in ciascuna particella primaria, iniziano un processo di interdiffusione con le catene polimeriche delle particelle vicine. Solo a questo punto, si ha l'omogeneizzazione ed il miscelamento degli eventuali additivi presenti all'interno della matrice. I domini perdono così la loro identità dando origine ad un network tridimensionale di catene polimeriche.

Successivamente, è stata sviluppata un'altra teoria secondo la quale la rottura dei grani di PVC può avvenire solo a livello degli aggregati o delle particelle primarie quando il materiale è soggetto ad elevati sforzi meccanici come all'interno di un reometro rotazionale. Nelle macchine di trasformazione industriale, il meccanismo di gelificazione consiste nella compattazione, densificazione, "fusione" ed elongazione dei grani; la macinazione dei grani in tal caso è quasi nulla. Secondo questo modello "l'unità di flusso" è il grano di PVC. In un primo momento i grani di PVC sono compattati e densificati e la loro porosità scompare progressivamente con l'aumento della temperatura e della pressione, iniziando così un processo di fusione intra-granulare. La compattazione dei grani permette un trasferimento del calore più efficace aumentando così la velocità di fusione intra-granulare. Gli additivi possono essere considerati come racchiusi in "sacchetti" alle estremità dei grani. I grani più vicini alle pareti interne del miscelatore, soggetti quindi a sforzi meccanici più alti e perciò ad una più pronunciata elongazione, si rompono e formano un fuso in cui gli additivi possono essere miscelati più facilmente.

Quale delle due teorie sia la predominante è ancora in fase di dibattito, molto probabilmente il meccanismo di gelificazione è il risultato sia dell'ambiente termo-meccanico locale che della morfologia iniziale della resina<sup>11</sup>. In Figura 2.4 viene illustrato il meccanismo di gelificazione del PVC.

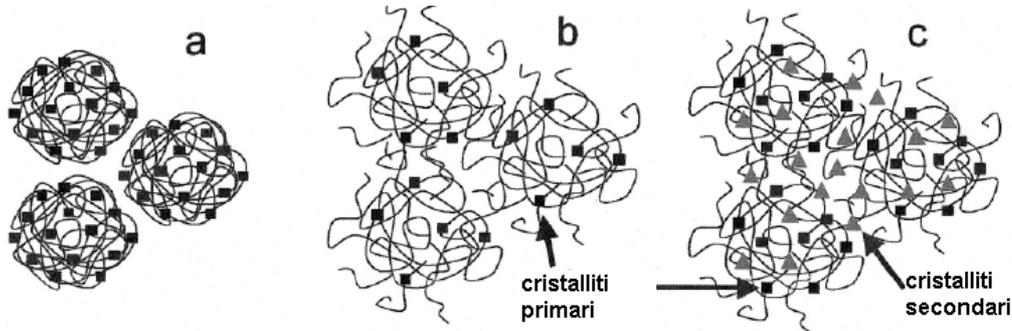


**Figura 2.4:** Meccanismo di gelificazione del PVC risultante dalla rottura dei grani, e/o progressivo compattamento, seguito dalla formazione di un fuso

Il grado di gelificazione raggiunto influenza le proprietà fisiche e meccaniche del materiale estruso. Proprietà come la resistenza e l'elongazione a rottura aumentano con il grado di gelificazione fino a raggiungere un plateau, passando attraverso un massimo<sup>11</sup>. Per quanto riguarda la resistenza all'impatto, si ha una diretta dipendenza con il grado di gelificazione<sup>13</sup> ma nessun dato sperimentale identifica la possibilità che esista un valore massimo. In generale, si possono avere buone proprietà con un grado di gelificazione compreso tra il 60 e il 70%. A questi valori di gelificazione, le particelle primarie sono distrutte e durante il raffreddamento si forma una nuova struttura cristallina.

Le due strutture cristalline hanno diversa morfologia. I cristallini primari, formati durante la polimerizzazione, hanno una temperatura di fusione più alta

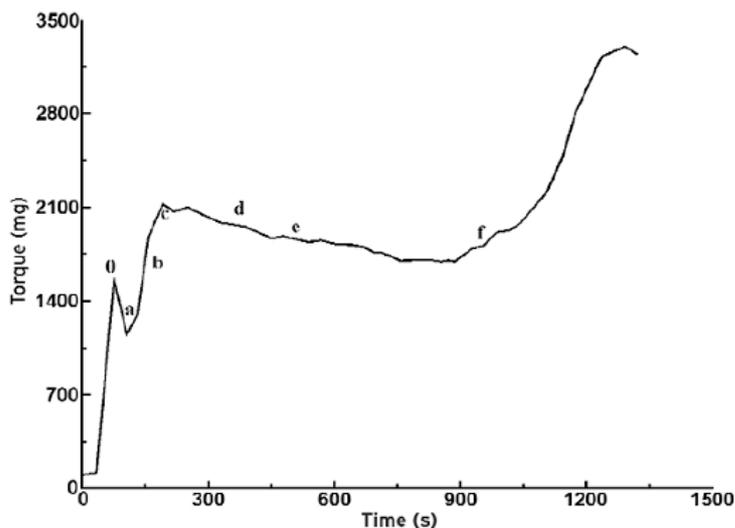
e presentano una struttura lamellare. I cristallini secondari, formati in fase di processing, hanno una più bassa temperatura di fusione ed una struttura a micelle frangiata<sup>14,15</sup>. In Figura 2.5 è illustrata la morfologia delle due strutture cristalline.



**Figura 2.5:** Morfologia dei cristallini primari e secondari: a) dopo la polimerizzazione le macromolecole e i cristalliti primari sono racchiusi in una particella primaria, b) durante il processamento si ha la diffusione delle macromolecole attraverso i confini delle particelle primarie, c) durante il raffreddamento si ha la formazione di cristalliti secondari all'interno e all'interfaccia delle particelle primarie.

La permanenza di alcune particelle primarie può avere effetti positivi sulle proprietà ad impatto in quanto agiscono come distributori degli sforzi e interrompono la crescita dei micro-cracks<sup>8,17,18</sup>.

Il processo di gelificazione può essere analizzato mediante un reometro rotazionale<sup>11,19,20,21</sup> in cui si ha l'effetto sia del calore che degli sforzi meccanici legati al movimento di due rotori che ruotano in direzione opposta ad una velocità impostata, Figura 2.6.



**Figura 2.6:** Evoluzione del momento torcente con il tempo in un reometro rotazionale durante la lavorazione della resina di PVC.

Il punto "0" corrisponde alla compressione iniziale dei grani ed alla densificazione che produce un alto momento torcente. La temperatura del campione aumenta gradualmente sia a causa della conduzione dalle pareti della camera di miscelamento che del calore dissipato dalla frizione tra i grani all'interno della camera. Si ha quindi una riduzione del momento torcente dovuto alla deformazione dei grani: a questo punto la struttura iniziale è stata parzialmente distrutta liberando le particelle primarie e i loro aggregati che offrono minore resistenza al movimento dei rotori – punto "a". Inizia quindi la fusione del materiale che porta ad un aumento del momento torcente fino al punto "c", dove il polimero è fuso; quindi la viscosità diminuisce a causa di un aumento di temperatura e ad un più alto livello di omogenizzazione del materiale. Ai punti "d" ed "e" la viscosità e la temperatura raggiungono valori costanti essendo così possibile, nella maggior parte dei casi, raggiungere un equilibrio del momento torcente. Al punto "f" il materiale inizia a degradare, l'aumento di viscosità è dovuto ad un inizio di reticolazione.

La lubrificazione è il fattore più importante che influenza il processo di gelificazione del PVC durante la lavorazione, da cui dipendono le proprietà fisiche del prodotto finale<sup>22</sup>. Un lubrificante può essere definito come un composto chimico necessario per la minimizzazione degli sforzi di *shear* durante il processing<sup>23</sup>.

I lubrificanti e gli agenti distaccanti controllano le proprietà frizionali ed adesive dei polimeri durante la lavorazione. Inoltre, il loro utilizzo migliora la dispersione dei pigmenti e dei filler nel polimero. Sono suddivisi in due categorie a seconda delle loro funzioni:

- i lubrificanti *interni* possono agire come plasticizzanti e così ridurre la temperatura di distorsione termica (HDT). Infatti, riducono la frizione tra le molecole durante la fusione. Riducono, quindi, la viscosità del fuso, migliorano le proprietà di scorrimento, aumentano l'output delle lavorazioni meccaniche e permettono la lavorazione in condizioni meno stringenti. Uno dei più comuni lubrificanti è l'acido stearico.

- i lubrificanti *esterni* riducono la frizione e l'adesione dei fusi polimerici sulle superfici calde delle macchine di lavorazione come gli estrusori. Si riduce, quindi, l'abrasione tra il fuso polimerico ed il metallo con conseguente miglioramento del melt flow. Inoltre migliorano la lucidità, la brillantezza e la regolarità superficiale dei polimeri. Questi possono anche alterare la trasparenza e diminuire la stampabilità, la cementabilità e la saldabilità delle plastiche. I più utilizzati sono a base di stearati di zinco, magnesio e calcio<sup>24</sup>.

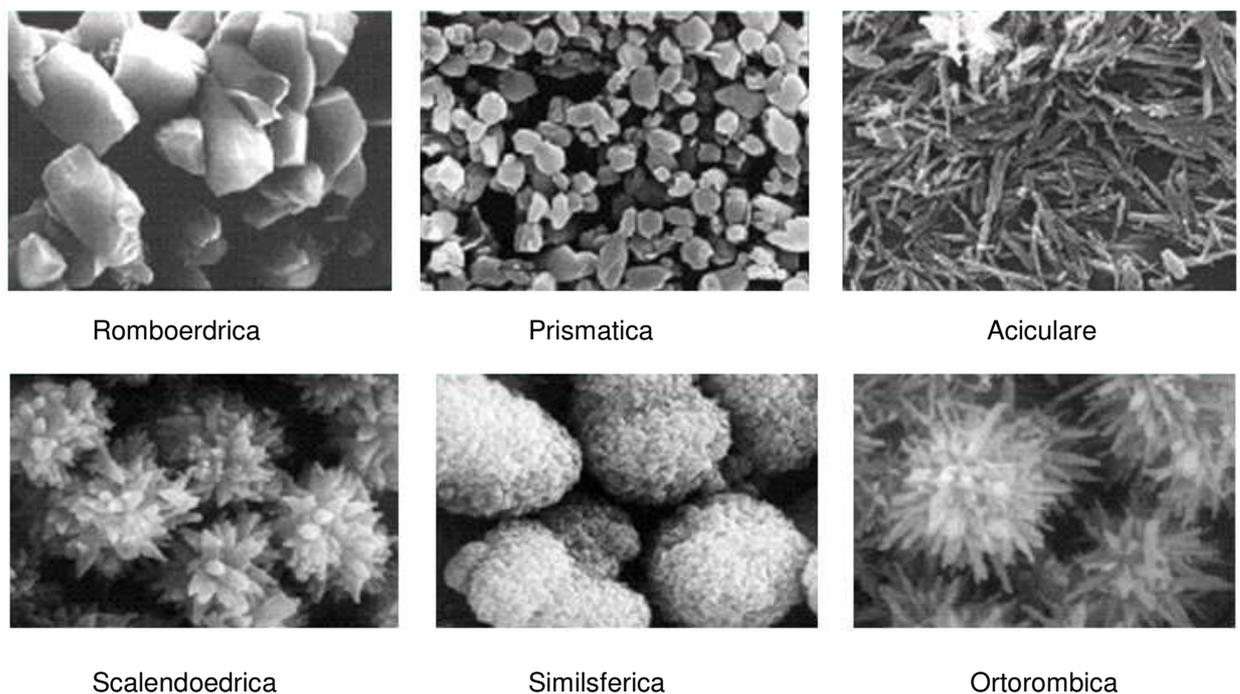
In generale, i lubrificanti esterni ritardano il tempo di fusione del PVC e quelli interni aumentano la velocità di fusione o hanno un effetto davvero minimo su di esso<sup>22</sup>. La combinazione di lubrificanti a base di calcio stearato ed acido stearico è molto comune per questo polimero. L'utilizzo di calcio stearato e di cere paraffiniche facilita il processo di gelificazione mentre aumentando il contenuto di calcio stearato in assenza di cere paraffiniche il processo di gelificazione risulta rallentato a basse temperature ed accelerato a temperature più alte. La cera paraffinica, invece, ritarda la rottura delle particelle e, quindi, il processo di gelificazione<sup>17</sup>.

I lubrificanti vengono aggiunti al PVC in quantità dello 0,1% circa. La loro azione, spesso sinergica con quella degli stabilizzanti, è essenzialmente legata alla parte idrocarburica della molecola dei lubrificanti (specificatamente alla lunghezza, ramificazioni e gruppi presenti nella catena idrocarburica) e si basa da una parte sulla solubilità e compatibilità con il polimero PVC e dall'altra sull'interazione con le parti metalliche della macchina trasformatrice<sup>9</sup>.

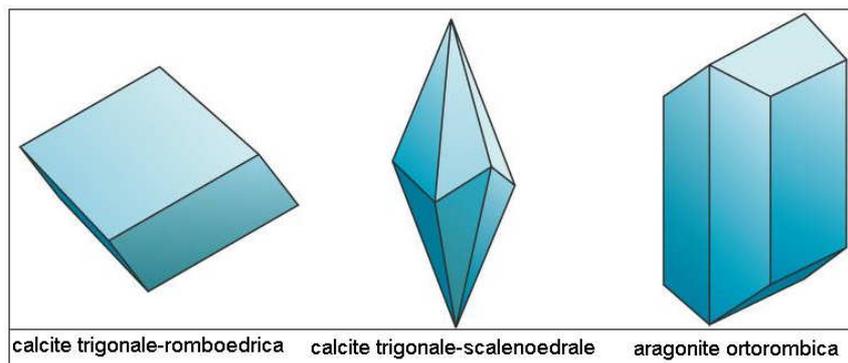
### 2.3 Il Carbonato di Calcio

In natura il carbonato di calcio,  $\text{CaCO}_3$ , è il materiale che costituisce, in parte o del tutto, una grande varietà di rocce come il marmo, le rocce calcaree ed il travertino. Si presenta come un solido biancastro, appena traslucido, e talora debolmente colorato per la presenza di impurezze. E' un materiale molto abbondante in natura, praticamente inerte, atossico, di basso costo con grani di forma cubica o irregolare e morfologia variabile a seconda della tecniche di produzione. Sono note 6 diverse morfologie; romboedrica, prismatica, aciculare, scalenoedrica, similsferica ed ortorombica e differenti forma cristallografiche, calcite, aragonite e vaterite.

In Figura 2.7 sono illustrate le morfologie mentre in Figura 2.8 vengono rappresentate le diverse forme cristallografiche del carbonato di calcio.



**Figura 2.7:** Morfologie del carbonato di calcio



**Figura 2.8:** Configurazioni cristalline del carbonato di calcio

La calcite è la forma più diffusa, presente sia con il reticolo trigonale-romboedrico che trigonale-scalenoedrale. L'aragonite è la modificazione rombica del  $\text{CaCO}_3$  e costituisce la fase stabile a pressione più alta ed a temperatura più bassa in quanto è più compatta ed in essa lo ione calcio ha numero di coordinazione maggiore. Tuttavia, può essere convertita in calcite mediante riscaldamento. È caratterizzata da valori di densità ( $2.8\text{-}2.9\text{ g cm}^{-3}$ ), indice di rifrazione (1.7) e durezza Mohs (3.5-4) più alti di quelli della calcite (densità  $2.7\text{ g cm}^{-3}$ , indice di rifrazione 1.48-1.65 e durezza Mohs 3).

I rapporti di stabilità tra calcite ed aragonite sono stati dettagliatamente studiati in condizione di alta pressione e temperatura. La curva di equilibrio è influenzata anche da numerosi altri fattori: la presenza di costituenti minori quali, ad esempio, il magnesio sembra estendere il campo di stabilità della calcite. Inoltre, se la calcite di partenza è ricca di difetti ed imperfezioni, la sua trasformazione in aragonite appare alquanto facilitata.

Una terza forma cristallografica è la vaterite che essendo molto instabile si trasforma nel tempo in una delle altre.

Il  $\text{CaCO}_3$  usato come filler nei materiali polimerici può avere origine naturale (GCC, ground calcium carbonate) o essere prodotto chimicamente (PCC, precipitated calcium carbonate). Il GCC ha morfologia romboedrica, è ottenuto dal gesso, dal calcare o dal marmo; le rocce sedimentarie, costituite soprattutto da cristalli di calcite, sono trasformate con le convenzionali tecniche di estrazione e macinazione. A seconda della tecnica di macinazione, che può essere a secco o in umido, si ottiene un prodotto costituito da una polvere più o meno grezza con un diametro medio di  $\sim 1\mu\text{m}$  ed un ampio range di

distribuzione delle dimensioni. I costi di macinazione aumentano al diminuire delle dimensioni e della distribuzione delle dimensioni. Il PCC, noto anche come carbonato di calcio sintetico, ha una struttura scalenoedrale o rombica. Il processo consiste nella calcinazione del  $\text{CaCO}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  per ottenere ossido di calcio ( $\text{CaO}$ ) che viene poi convertito in idrossido,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a seguito della reazione con e con  $\text{CO}_2$  recuperata dal processo di calcinazione. In seguito alla carbonatazione, la sospensione è filtrata, il solido recuperato è seccato e de-agglomerato mediante miscelatori. I prodotti ottenuti per precipitazione sono caratterizzati da un'alta purezza, dimensione regolare e fine delle particelle, stretta distribuzione delle dimensioni ed alta area superficiale. Un altro vantaggio di questa tecnica è che non essendoci sottoprodotti da separare, non richiede ulteriori step di purificazione. E' comunque un processo più costoso, che richiede più energia rispetto a quello utilizzato per la produzione del GCC. La dimensione media delle particelle è  $\sim 0,7\text{-}2\mu\text{m}$  ma si possono ottenere anche particelle di dimensioni nanometriche. L'alta area superficiale può influenzare negativamente la reologia dei sistemi polimerici in cui è aggiunto in alte percentuali, ad esempio nel PVC ciò è dovuto all'assorbimento di stabilizzanti/plasticizzanti, e può portare ad un eccessivo aumento della viscosità nei poliesteri insaturi.

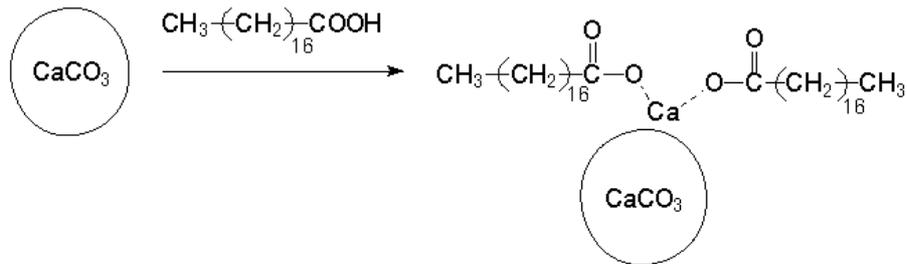
L'uso di carbonato di calcio in molti materiali termoplastici o termoindurenti è legato principalmente alla possibilità di abbattere i costi dei manufatti. Inoltre, avendo una durezza Mohs non elevata (max 3), non provoca usura alle macchine di lavorazione dei materiali polimerici.

Si può parlare anche di una funzione primaria svolta dal carbonato di calcio in polimeri che consiste nel miglioramento delle proprietà meccaniche, accompagnata da una riduzione dello *shrinkage* e da un miglioramento della finitura superficiale. Inoltre si può individuare una funzione secondaria che riguarda, invece, la modifica delle proprietà di superficie (maggiore resistenza all'abrasione superficiale) e la funzione di *processing aid*<sup>25,26,27,28,29</sup>.

Spesso, il miglioramento e/o la modifica di alcune proprietà dei polimeri in cui il  $\text{CaCO}_3$  è incluso dipende dalle opportune modifiche di superficie del filler<sup>30</sup>. In particolare, la presenza di gruppi  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  sulla superficie rende il

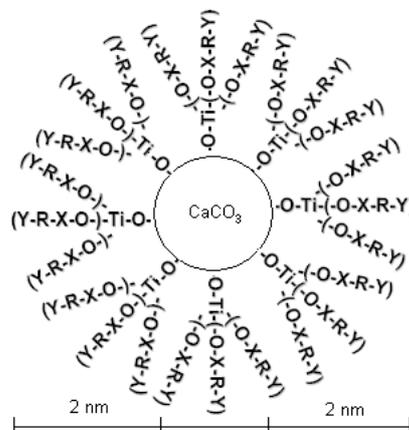
carbonato di calcio sensibile alla formazione di legami ionici essenzialmente con sostanze contenenti gruppi carbossilati come, ad esempio, gli acidi grassi<sup>31,32</sup>, Figura 2.9.

In questo caso la catena alchilica dell'acido idrofobizza la superficie inorganica rendendola più affine alla natura della matrice polimerica.



**Figura 2.9:** Esempio di interazione del carbonato di calcio con l'acido stearico.

In Figura 2.30 viene illustrato a carattere esemplificativo l'interazione del carbonato di calcio con i titanati<sup>33,33</sup> con formazione di un monostrato di 2nm.



**Figura 2.30:** Esempio di interazione del Carbonato di Calcio con i titanati con formazione di un monostrato di circa 2nm.

La maggior parte del  $\text{CaCO}_3$  prodotto per essere utilizzato come filler, infatti, è trattato superficialmente per produrre un filler idrofobico con migliorate proprietà reologiche e, in alcuni casi, meccaniche. Di solito il  $\text{CaCO}_3$  commerciale viene ricoperto con 0,5-1,5% di acido stearico mediante metodi di miscelazione a secco a temperature superiori alla temperatura di fusione dell'acido stearico.

## CAPITOLO 3

### 3.1 Procedura sperimentale

#### 3.1.1 Materiali

Il PVC usato in questa ricerca è stato fornito dalla Solvin, è una polvere con grado K67 realizzato mediante polimerizzazione in sospensione. Il suo peso molecolare lo rende adatto per applicazioni come tubi per acque di scarico, tubi in pressione, profilati rigidi.

Le proprietà fisiche di tale resina sono riportate in Tabella 3.1.

Caratteristiche	Unità	Valori
Indice K	-	67
Peso Specifico Apparente	g/l	570
Composizione granulometrica:		
- passante a 0.063mm	%	≤5
- passante a 0.250mm		≥95
Materiale volatile	g/kg	≤3

**Tabella 3.1:** Proprietà fisiche del PVC impiegato

I filler utilizzati sono nanoparticelle di carbonato di calcio precipitato con diverse dimensioni medie e morfologie, elencati in Tabella 3.2. Le particelle ricoperte con acido stearico sono prodotti commerciali mentre i coating di acido poliacrilico e polibutadiene–acrilonitrile–acido acrilico sono stati realizzati in laboratorio.

#### 3.1.2 Modifica superficiale dei filler

La modifica di superficie del filler è stata effettuata in dispersione. 2g di acido poliacrilico (PAA) sono stati sciolti in 25ml di cloroformio e 7g di carbonato di calcio di 40nm dispersi in 50ml dello stesso solvente. La sospensione di carbonato di calcio è stata sonicata utilizzando un omogeneizzatore ad

ultrasuoni MSE per 5min con un'ampiezza di oscillazione di 12 $\mu$ m. E' stata, quindi, aggiunta la soluzione di PAA alla dispersione di carbonato di calcio; la miscela complessiva è stata meccanicamente agitata alla temperatura di 80°C, per 2h.

Il carbonato di calcio è stato poi recuperato centrifugando la dispersione a 9000rpm per 10min utilizzando un'ultracentrifuga Hermle Z 323. Le nanoparticelle così ottenute sono state lavate ripetutamente con cloroformio allo scopo di allontanare il PAA non reagito e recuperate nuovamente mediante centrifuga. La stessa procedura è stata utilizzata anche per la modifica superficiale con polibutadiene-co-acrilonitrile-acido acrilico (PBAA).

La percentuale di PAA e/o PBAA aggraffata sulla superficie del carbonato di calcio è stata determinata mediante analisi termogravimetrica. Il carbonato di calcio trattato e non trattato è stato sottoposto al seguente ciclo termico:

da 100°C a 850°C a 10°C/min in azoto

Mediante confronto dei due termogrammi si è determinata la percentuale di coating realmente aggraffato sulla superficie delle nanoparticelle di carbonato di calcio, che risulta essere pari al 2% per entrambe le tipologie di modificante di superficie (PAA, PBAA).

<b>Codice</b>	<b>Morfologia</b>	<b>Dimensioni</b>	<b>Coating agent</b>	<b>wt % rispetto al CaCO<sub>3</sub></b>
<b>A</b>	sferica	60 nm	-	-
<b>B</b>	sferica	60 nm	acido stearico	2,9
<b>C</b>	sferica	40 nm	acido stearico	2,9
<b>D</b>	allungata	250x50 nm	acido stearico	2
<b>E</b>	sferica	40 nm	acido poliacrilico (PAA)	2
<b>F</b>	sferica	40 nm	polibutadiene-co- acrilonitrile - acido acrilico (PBAA)	2

**Tabella 3.2:** Caratteristiche dei filler

Per tutti i tipi di particelle ricoperte si è proceduto alla determinazione della percentuale di coating organico presente sulla superficie tramite analisi

termogravimetriche. La quantità di coating è stata ricavata confrontando le curve di perdita di peso del carbonato di calcio puro e dei diversi tipi di carbonato di calcio ricoperto utilizzate nel lavoro di ricerca. Le analisi sono state eseguite con il seguente programma di temperatura:

- I) isoterma a 100 °C per 30min in aria
- II) da 100 °C a 850 °C a 10 °C/min in aria

### 3.1.3 Formulazione e Preparazione delle miscele

La formulazione del PVC impiegato per la realizzazione dei nanocompositi è stata fatta sulla base delle composizioni tipiche per manufatti in PVC rigido. Nello specifico, è stato aggiunto il 3% in peso di stabilizzante rispetto al totale resina-stabilizzante ed un contenuto di filler variabile tra 1 e 3% in peso. Lo stabilizzante utilizzato è un prodotto commerciale per il PVC a base di stearati di calcio e zinco.

Le miscele preparate sono schematizzate in Tabella 3.3:

<b>Materiale</b>	<b>Formulazioni (%)</b>		
PVC	97	96.12	94.18
Stabilizzante	3	2.88	2.82
Filler	0	1	3

**Tabella 3.3:** *Composizione delle dry blend*

Le miscele senza alcun filler e con l'aggiunta del solo stabilizzante costituisce il materiale di partenza di tutte le successive lavorazioni e nel seguito verrà indicata semplicemente come PVC.

I diversi materiali, resina stabilizzante e filler se presente, sono stati miscelati in un mixer ad alta velocità fino a raggiungere la temperatura di 100 °C. La dry blend così ottenuta è stata poi fatta raffreddare per 30 minuti prima di proseguire la lavorazione nel miscelatore a caldo tipo Brabender. Durante la miscelazione a secco gli ingredienti (PVC e additivi) in polvere sono soggetti ad alte forze di shear che separano gli aggregati di particelle e le disperdono

uniformemente nella miscela; ed è a causa di tali shear che si ha un surriscaldamento della miscela.

### **3.1.4 Processing**

I compositi sono stati preparati mediante miscelazione nel fuso in un miscelatore Brabender Plastograph con camera da 55cm<sup>3</sup>. Il plastografo utilizzato in questo lavoro dispone di un motore da 3kW, un misuratore di coppia, fino a 150Nm, e un modulatore di velocità per variare i giri del rotore fra 1 e 150rpm. La temperatura del fuso è controllabile e monitorata da una termocoppia situata all'interno della camera di mescolamento. I materiali di partenza vengono immessi attraverso una tramoggia nella camera, dove vengono riscaldati e subiscono l'applicazione di sforzi di taglio tra due viti controrotanti. Il miscelatore consente di miscelare energicamente piccole quantità di materiale senza ricorrere a macchinari di dimensioni maggiori come gli estrusori. Durante la lavorazione viene misurata la coppia applicata sulle viti in rotazione, che consente di ottenere informazioni sulla viscosità del fuso e quindi su eventuali modifiche prodotte dalla lavorazione sul sistema (gelation, branching, degradazioni). Tramite l'interfaccia collegabile ad un personal computer è possibile ottenere grafici in cui l'asse delle ascisse rappresenta il tempo di lavorazione e l'asse delle ordinate la coppia misurata dal rotore del plastografo e la temperatura del lavorato. I principali parametri da impostare sono la temperatura, il tempo e la velocità di miscelazione e il livello di riempimento della camera.

Questi parametri vanno impostati in modo da ottenere una buona omogeneizzazione e una dispersione puntuale dei filler evitando però di innescare fenomeni degradativi nel polimero, che la temperatura e/o gli sforzi di taglio imposti potrebbero causare.

Per determinare le condizioni migliori di miscelazione sono state allora eseguite diverse prove sul solo PVC variando sistematicamente i parametri dello strumento fino a trovare i limiti di stabilità del polimero. Le condizioni trovate sono 10 minuti di miscelazione a 60rpm e 170°C per la temperatura di parete.

### **3.1.5 Preparazione provini**

Dopo la miscelazione il materiale uscito dal Brabender è stato tagliato in noccioli di circa 10g ed è stato stampato in una pressa riscaldata e dotata di un sistema di raffreddamento rapido dei campioni. Il ciclo termico utilizzato è riportato di seguito:

*preriscaldamento*: 190 °C per 3 min

*compressione graduale*: da 0 a 200bar in 20s

*compressione*: 200 bar e 190 °C per 2min

*raffreddamento*: ad acqua, 200 bar per ~ 2min

Sono state ottenute così delle piastrine di 3mm di spessore da cui sono stati ricavati i provini per le successive caratterizzazioni.

Tutti i campioni stampati sono stati condizionati a temperatura ambiente prima di essere testati.



### **3.2 Tecniche di caratterizzazione**

Per determinare le proprietà chimico-fisiche nonché la morfologia e le proprietà ultime di un materiale, è possibile ricorrere a vari metodi d'analisi. Le tecniche utilizzate nel presente studio sono le seguenti:

- analisi calorimetrica differenziale a scansione (DSC),
- analisi termogravimetrica (TGA),
- microscopia elettronica a scansione (SEM),
- prove a flessione
- prove di impatto Charpy

#### **3.2.1 Analisi termiche**

Con il termine termoanalisi si intende quel gruppo di tecniche analitiche aventi in comune il seguente principio operativo: registrare una o più proprietà chimico-fisiche in funzione della temperatura o del tempo se il campione viene mantenuto a temperatura costante.

Le tecniche più comunemente impiegate devono soddisfare tre principi base:

- a) la proprietà in esame e la temperatura del campione devono essere misurate in maniera continua;
- b) detti parametri devono essere registrati in maniera automatica;
- c) la temperatura del campione deve aumentare o diminuire con velocità nota e uniforme entro certi intervalli di temperatura.

L'interpretazione di una curva termoanalitica consiste nel mettere in relazione un certo andamento della proprietà chimico-fisica in esame con possibili trasformazioni che hanno luogo nel campione, quali reazioni chimiche o processi fisici come passaggi di stato.

Le tecniche termoanalitiche possono essere classificate in tre gruppi a seconda della modalità di registrazione del parametro di interesse:

- a) registrazione del valore assoluto della proprietà misurata (TGA);
- b) registrazione della differenza di una qualche proprietà tra il campione e una sostanza di riferimento, in tal modo si effettua una misura differenziale (DSC, DTA);

- c) registrazione della velocità con cui un dato parametro sta cambiando in funzione della temperatura o del tempo, in tal modo si effettua una misurazione derivativa (DTG)<sup>1</sup>.

Le analisi termiche (TGA e DSC) sono state condotte sia prima del processing per determinare le migliori condizioni di processo, sia sui materiali processati al fine di indagare l'effetto delle nanocariche sulla stabilità termica e sulle transizioni come cristallizzazione, fusione, transizione vetrosa.

### *Analisi termogravimetrica*

La tecnica dell'analisi termogravimetrica (TGA) consente di determinare le variazioni di peso in un materiale:

- in funzione del tempo per una data temperatura (test isoterma)
- in funzione della temperatura, ad una velocità di riscaldamento fissata (test dinamico)

entrambe in determinate condizioni di atmosfera controllata. La sua applicazione principale include lo studio della stabilità termica, della composizione e delle cinetiche di ossidazione dei materiali.

La degradazione comporta infatti una brusca variazione in peso del polimero che spesso risulta legata all'allontanamento di gruppi laterali dalle catene polimeriche e dunque alla rottura di legami primari ma anche alla produzione di radicali liberi e ad altri fenomeni fisici come l'evaporazione di solventi.

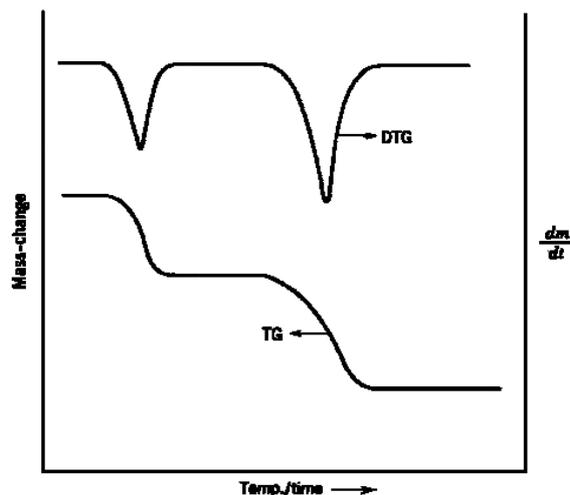
Lo strumento termoanalitico è costituito da una fornace riscaldata secondo un programma di temperatura, che causa una variazione di massa sul campione; la bilancia che è il cuore dello strumento permette la continua misura della massa del campione mentre temperatura e/o tempo variano. Il campione può essere raffreddato o riscaldato a velocità impostata (convenzionali scansioni termiche sono comprese tra 5 e 20 °C/min) o può essere mantenuto a temperatura fissa in condizioni isoterme. La bilancia, inserita in un analizzatore termico viene chiamata "termobilancia" per indicare che il sistema deve essere in grado di seguire la massa del campione in un definito intervallo di temperatura, senza che la "testa di misura" della bilancia subisca una variazione termica. Un approccio alla misura del peso in una termobilancia è la

rivelazione dello spostamento del braccio della bilancia mediante trasduttori induttivi di grande sensibilità. I trasduttori regolano la corrente sulle bobine magnetiche, che compensano il cambio di peso e mantengono il braccio in posizione costante di zero. La corrente di compensazione è proporzionale alla variazione di peso. Questa corrente è amplificata e produce il segnale TGA.

Negli strumenti moderni il forno è alimentato elettricamente attraverso un riscaldamento resistivo, le resistenze sono posizionate attorno ad un supporto tubolare, isolato elettricamente, che è un buon conduttore termico all'interno del quale viene posto il campione.

L'esterno della fornace deve essere isolato, inoltre di norma sono presenti specifici sistemi di raffreddamento ad aria (ventole) e/o termostatazione a circolazione di un opportuno fluido refrigerato (termostato).

Una curva termogravimetrica di norma mostra, in un grafico in cui si riporta la perdita di peso percentuale in funzione della temperatura come quello in Figura 3.1, uno o più scalini più o meno accentuati che possono essere separati da tratti ad andamento costante del peso; alcuni processi però possono avvenire in un intervallo di temperatura ampio e sovrapporsi ad altri così da rendere non risolti i vari stadi di perdita di peso. In questi casi risulta utile ricorrere alla termogravimetria derivativa (DTG) grazie alla quale è possibile individuare una serie di picchi che corrispondono ai diversi processi della perdita di peso; i massimi corrispondono ai punti di flesso della curva TG mentre l'area è proporzionale alla perdita di peso di ogni singolo stadio. Inoltre effettuando la DTG si può individuare la massima velocità di perdita di peso e si possono confrontare meglio le TGA di materiali simili.



**Figura 3.1:** Esempio di andamento di una curva TG e una DTG

Il punto in cui la curva TG devia da un andamento orizzontale è definito come punto di inizio di una reazione, quello in cui la curva ritorna ad avere un andamento orizzontale è il punto di fine reazione. Tali punti sono di norma difficili da determinare e quindi si ricorre ad elaborazioni via software estrapolando gli andamenti rettilinei prima e dopo tale punto e tenendo conto della loro intersezione.

Il termogramma fornisce informazioni preziose riguardanti la stabilità termica e ossidativa del polimero, la velocità di decomposizione e la composizione delle blends.

L'aspetto della curva termogravimetrica dipende da alcuni parametri operativi quali velocità di riscaldamento, tipo di crogioli impiegati, caratteristiche del campione, tipo di atmosfera ecc.

Le analisi termogravimetriche sono state effettuate utilizzando uno strumento TG - DTA Pyris Diamond della Perkin Elmer; i campioni, contenuti in un crogiuolo di allumina, sono stati riscaldati da 30 a 800 °C con una velocità di riscaldamento di 10 °C/min in atmosfera inerte (flusso di azoto di circa 50 ml/min).

Lo strumento consente di registrare la variazione del peso del campione in funzione della temperatura, in tal modo si sono ricavate le curve termogravimetriche (TG); per derivazione via software di queste ultime si sono ottenute le curve DTG, dette profili di perdita di peso.

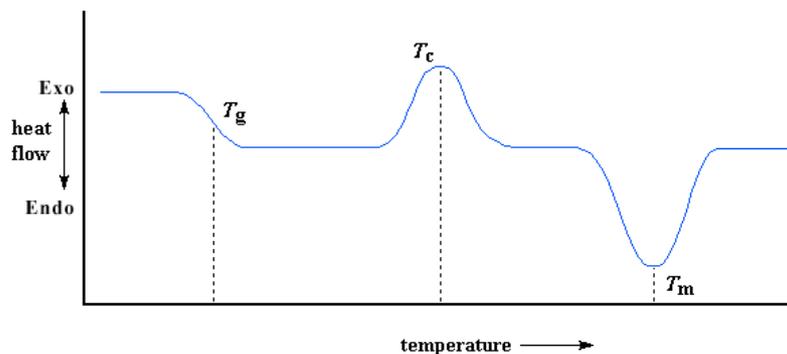
### *Calorimetria Differenziale a Scansione*

Il calorimetro differenziale a scansione (DSC) è uno degli strumenti più utilizzati per l'analisi termica dei materiali. Il DSC è uno strumento che permette di misurare la quantità di energia assorbita o emessa da un campione in seguito ad un trattamento termico. Fornendo energia al campione aumenta la sua entalpia e di conseguenza anche la sua temperatura in modo dipendente dal suo calore specifico. Il calore specifico di un materiale cambia lentamente con la temperatura in un particolare stato fisico ma varia discontinuamente in un passaggio di stato. All'aumentare della temperatura l'energia termica fornita può indurre processi chimici o fisici nel campione accompagnati da variazioni di entalpia (calore latente di fusione, ecc.), tale variazione di entalpia può essere rilevata attraverso un'analisi termica e messa in relazione con il processo che sta avvenendo nel campione. In tal modo è possibile ottenere informazioni sia sulla transizione vetrosa, associata alla componente amorfa presente nel materiale, che su tutte le transizioni di fase che interessano la componente cristallina.

Si possono quindi eseguire misure di routine, quali le determinazioni dei punti di fusione e delle transizioni vetrose, le cinetiche e le modalità di cristallizzazione di materiali a matrice polimerica, le percentuali di cristallinità, la purezza, la stabilità termica ed ossidativa, i punti di ebollizione e le cinetiche di cura. La calorimetria è anche utilizzata a livello industriale per il controllo di qualità.

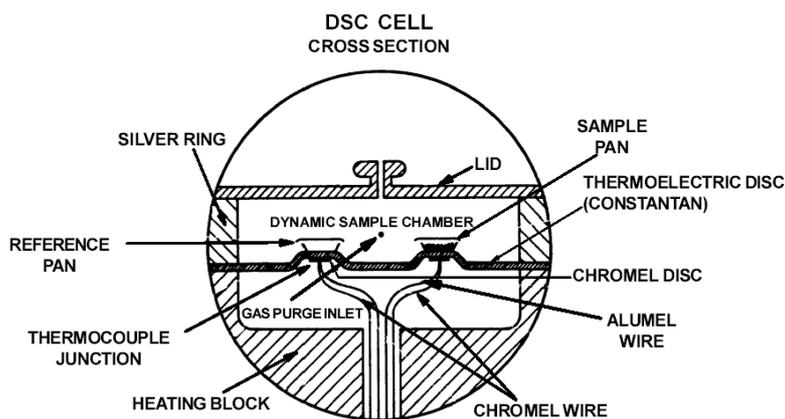
La tecnica DSC è una tecnica differenziale perché, attraverso il confronto di misure effettuate contemporaneamente sul campione e su un materiale inerte di riferimento, fornisce la quantità di calore scambiato in reazioni o in transizioni di stato; misura, in particolare, la differenza di calore assorbito o ceduto dal campione rispetto a quella del materiale inerte di riferimento sottoposto allo stesso trattamento termico, mediante due tecniche diverse, a compensazione di energia o misurandone il flusso di calore. Ciò significa che in corrispondenza di determinati eventi termici il sistema reagisce fornendo più o meno energia al campione rispetto al riferimento in modo da compensare istantaneamente l'effetto endotermico o esotermico verificatosi. In questo caso si registra la

differenza di energia elettrica fornita tra campione e riferimento e tale parametro sperimentale figura come ordinata della curva DSC; l'area dei picchi che rappresentano le transizioni è proporzionale alla variazione di entalpia (Figura 3.2).



**Figura 3.2:** Esempio di curva DSC per un generico materiale

Il sistema è costituito da un forno riscaldante, due portacroglioli (uno per il campione e uno per il materiale di riferimento) posizionati simmetricamente intorno all'asse della fornace cilindrica e una serie di termocoppie per la registrazione della temperatura del campione e del materiale di riferimento come si può osservare in Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Schematizzazione di un calorimetro differenziale a scansione (DSC)

Effettuando una misura con i crogioli vuoti è possibile ottenere la linea di base; tale linea teoricamente dovrebbe risultare orizzontale ma nella pratica non lo è poiché riflette le lievi differenze costruttive esistenti tra la parte dello strumento in cui si trova il campione e quella in cui si trova il riferimento. La presenza di un campione provoca uno spostamento della linea di base proporzionale al suo calore specifico inoltre un cambiamento del calore specifico con la temperatura dà una linea di base inclinata.

La forma e la posizione dei picchi eso- ed endotermici è influenzata da vari fattori, tra questi figurano la massa, la granulometria, l'impaccamento del campione e la velocità di riscaldamento; è opportuno usare piccole quantità e strati sottili di materiale per minimizzare i gradienti di temperatura ed avere un buon contatto termico. Inoltre poiché l'energia fornita o sottratta è proporzionale alla quantità di materia coinvolta nella transizione, il valore del calore di fusione/cristallizzazione registrato cresce al crescere della percentuale di cristallinità del campione.

L'atmosfera circostante al campione viene mantenuta sotto controllo mediante un gas preriscaldato (azoto), mentre il campione viene posto su un disco costituito per il 90% da nichel e per il 10% da cromo. La temperatura del campione e del riferimento viene letta da termocoppie ad alta sensibilità.

L'elaborazione dei dati consiste nell'analisi di un grafico caratteristico, detto *termogramma*, che riporta il flusso termico espresso in milliwatt (mW) in funzione della temperatura espressa in gradi centigradi (°C).

Per lo studio delle proprietà termiche è stato usato un calorimetro differenziale a scansione Mettler DSC 822. I campioni, posizionati in celle di alluminio chiuse, sono stati sottoposti al seguente ciclo termico in atmosfera inerte:

30-235 °C 10 °C/min

L'analisi dei termogrammi ha consentito di valutare le temperature di transizione vetrosa, di fusione, ed il grado di cristallinità della fase polimerica.

Il grado di cristallinità dei campioni è stato calcolato mediante la relazione  $X_c = \Delta H^* / \Delta H$  dove  $\Delta H^*$  è l'entalpia apparente di fusione per grammo di materiale

(quantità misurata sperimentalmente) mentre  $\Delta H$  è la quantità di calore necessaria affinché 1g di PVC 100% cristallino venga fuso ( $\Delta H = 167\text{J/g}$ )<sup>2</sup>.

### **3.2.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)**

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento operante in condizioni di vuoto spinto nel quale il campione, in genere metallizzato con un sottile strato di lega a base di metalli nobili, viene fatto interagire con un fascio di elettroni ad elevata energia (elettroni primari). Dalle modificazioni provocate dagli elettroni nella struttura atomica del campione vengono originati (e raccolti) numerosi segnali, utilizzabili per la formazione d'immagini della struttura morfologica del campione e della sua composizione chimico-fisica.

A seguito dell'interazione con il fascio di elettroni, i principali segnali emessi dal campione sono:

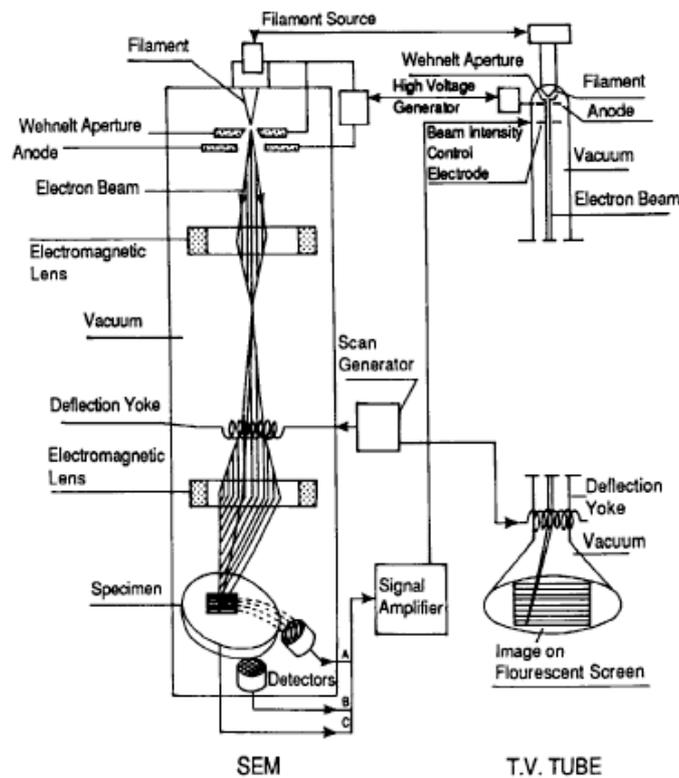
- gli elettroni secondari emessi dal campione,
- gli elettroni "backscattered", cioè retrodiffusi (riflessi dal campione),
- i raggi X, fondamentali per l'analisi chimica.

Volendo indagare la morfologia di superficie di un campione, il segnale più frequentemente utilizzato è quello prodotto dagli elettroni secondari (SE). Il segnale elettronico generato dagli elettroni retrodiffusi secondari genera un'immagine con profondità di campo fino a circa 300 volte quella del microscopio ottico (circa  $10\mu\text{m}$  ad un ingrandimento 10000x).

Un microscopio SEM è composto da diversi sistemi:

- un sistema di illuminazione del campione;
- un sistema di rilevazione e trasferimento del segnale;
- un sistema di produzione e registrazione dell'immagine;
- un sistema per la generazione del vuoto.

Si riporta in Figura 3.4 uno schema a blocchi di un microscopio a scansione elettronica.



**Figura 3.4:** Rappresentazione schematica di un SEM

Il modello di SEM utilizzato è un Philips XL20 che utilizza come sorgente elettronica quella ottenuta dal riscaldamento di un filamento di tungsteno. La temperatura a cui viene portato il filamento al fine di ottenere un'emissione costante è dell'ordine di 2500-2600K, mentre il campo imposto per accelerare gli elettroni è fino a 30 kV.

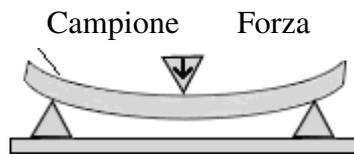
Sono state analizzate le superfici di frattura ottenute dalle prove ad impatto di campioni preparati secondo la seguente procedura:

- montaggio sull'apposito portacampione
- metallizzazione con una lega oro/palladio in camera sottovuoto allo scopo di garantire una migliore conduttività e prevenire la formazione di cariche elettrostatiche.

Per ogni campione sono state registrate diverse immagini a diversi ingrandimenti, da 10000 a 25000X.

### 3.2.3 Caratterizzazione meccanica: Prove a flessione

Le prove a flessione misurano il comportamento di un materiale soggetto a un carico puntuale. Per effettuare le prove a flessione un campione a forma di parallelepipedo viene posizionato orizzontalmente su due supporti. Un carico viene applicato con una specifica velocità perpendicolarmente all'asse longitudinale o al centro del campione (flessione a tre punti) o in due punti simmetrici rispetto agli appoggi (flessione su quattro punti).



**Figura 3.5:** Schematizzazione prove a flessione a tre punti.

In tal modo si ha uno sforzo a trazione nella parte convessa del provino e uno sforzo a compressione nella parte concava. Ciò produce uno sforzo di shear nella parte centrale del campione. Per fare in modo che la rottura avvenga nella zona in cui si ha lo sforzo a compressione o a trazione è opportuno minimizzare la zona in cui si ha lo sforzo di shear e a tal motivo occorre distanziare opportunamente i supporti. Il parametro che si considera è il rapporto tra la distanza dei supporti (span) e lo spessore del provino che per la maggior parte dei materiali deve essere pari a  $16^3$ .

Nel nostro caso sono state condotte prove a flessione a tre punti secondo la norma ASTM D790 utilizzando un'apparecchiatura di prova modello Instron 4505, con una velocità di deformazione pari a 1 mm/min e a temperatura ambiente, testando 8 campioni per ogni tipo di materiale. I provini hanno una sezione di circa 3x6mm mentre la distanza tra gli appoggi è stata fissata a 48mm.

Elaborando i dati ottenuti dalle prove sono stati calcolati il modulo e lo sforzo a flessione secondo le rispettive equazioni:

$$E_f = \frac{mL^3}{4bh^3} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad \text{Eq. 9}$$

dove

m - pendenza del tratto lineare della curva sforzo deformazione

L - distanza tra gli appoggi (span)

b - larghezza campione

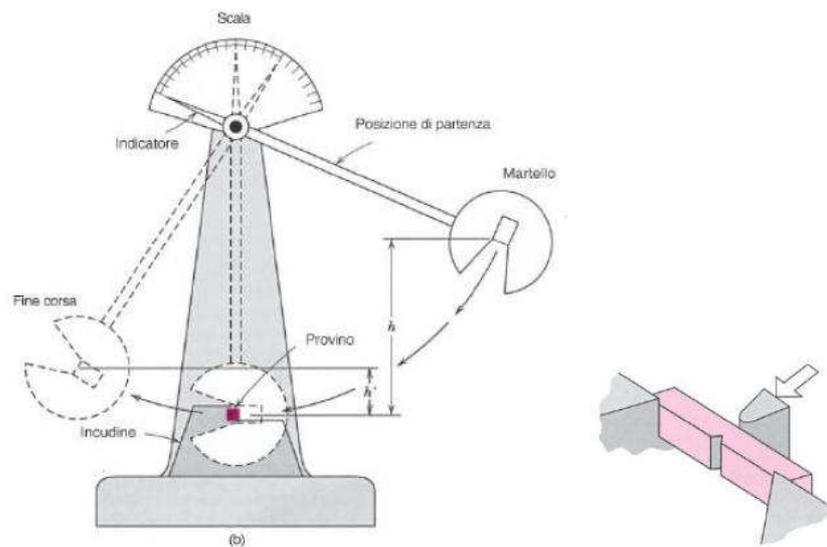
h - altezza campione

### 3.2.4 Impact Test – Charpy

La tenacità dei materiali, cioè l'energia necessaria per portarli a frattura, è stata valutata mediante prove di impatto Charpy.

Le prove ad impatto vengono eseguite per due motivi: per comparare la risposta dinamica di diversi materiali o batches, di prodotti ottenuti con diverse tecnologie produttive o come controllo qualità per un determinato processo; per simulare le condizioni di uso finale di un materiale o prodotto così che possa poi essere formulato per sopravvivere agli impatti associati alle sue condizioni d'uso.

Nella prova Charpy, sul campione del materiale da testare viene praticato un intaglio centrale, con dimensioni opportune<sup>3</sup> dipendenti dalle dimensioni della sezione. Il campione viene poi posizionato su un supporto che ne sostiene le estremità e viene colpito sulla faccia opposta all'intaglio da un coltello a spigolo arrotondato montato su un maglio che compie la sua oscillazione nel piano dell'intaglio stesso (Figura 3.6).



**Figura 3.6 :** Schema del pendolo Charpy e posizionamento del campione

La deformazione e la rottura del provino assorbono parte dell'energia cinetica del pendolo il quale pertanto risale dopo l'impatto ad un'altezza minore di quella di partenza: l'energia assorbita può quindi essere misurata come la differenza di energia potenziale posseduta dal pendolo ai due estremi della sua corsa.

La Meccanica della Frattura si basa sul concetto che la resistenza alla frattura della maggior parte dei materiali è governata dalla presenza di difetti che sono di solito modellati come cricche. Sulla base di ciò la teoria descrive le condizioni per le quali si ha la crescita di tale cricca. Esistono diverse teorie riguardanti la Meccanica della frattura, ma tutte si basano sull'esistenza di un parametro che deve raggiungere un valore critico per far avvenire la crescita della cricca. I parametri in questione possono essere il fattore di intensificazione degli sforzi  $K$ , la velocità critica di rilascio dell'energia  $G$ , etc... La resistenza alla frattura è quindi espressa mediante un valore critico di tali parametri che, se misurati correttamente, sono delle proprietà del materiale e quindi indipendenti dal tipo di misura eseguita, dalla geometria e dalla dimensione del provino. In particolare i parametri  $K_c$  e  $G_c$  sono usati per descrivere le condizioni di inizio della propagazione della cricca per fratture che sono di natura elastica (Linear Elastic Fracture Mechanics). I parametri  $K_c$  e  $G_c$  possono essere applicati comunque anche a fratture che mostrano deformazioni plastiche, se tali

deformazioni sono molto piccole e confinate alla punta della cricca. Al contrario, quando la zona deformata plasticamente è così grande che non c'è instabilità della cricca, bisogna applicare i metodi della frattura elasto-plastica.

Il valore di  $G_c$  indica il lavoro richiesto per produrre un aumento unitario nell'area superficiale di una cricca. Se la velocità di rilascio dell'energia è inferiore al valore critico allora la cricca è stabile, in caso contrario la cricca può propagarsi. Tale valore può essere ricavato dalla misura dell'energia  $U$  durante una convenzionale prova ad impatto mediante l'equazione 10:

$$U = G_c BW\Phi \quad \text{Eq. 10}$$

dove  $B$  e  $W$  sono lo spessore e la larghezza del provino, rispettivamente, e  $\Phi$  è un fattore di correzione geometrica che può essere valutato per ogni geometria del campione sia sperimentalmente che teoricamente.

Utilizzando il criterio di intensificazione degli sforzi, invece, si può definire il campo degli sforzi intorno ad una cricca, in un materiale elastico lineare, unicamente mediante il parametro chiamato fattore di intensificazione dello sforzo,  $K$  [ $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ]. Tale parametro relaziona l'intensità locale dello sforzo necessario alla frattura in termini di carichi applicati e geometria della struttura nella quale è localizzata la cricca. La frattura avviene quando il valore di  $K$  nelle condizioni di carico supera un valore critico  $K_c$  (proprietà del materiale). Il parametro  $K$  è legato alla dimensione della cricca,  $a$ , e allo sforzo,  $\sigma$ , mediante un fattore di correzione geometrico,  $y$ , secondo la seguente relazione:

$$K = y\sigma\sqrt{a} \quad \text{Eq. 11}$$

Il fattore  $y$  tiene conto del modo di carico, della lunghezza del crack e della dimensione del campione. Quindi una cricca di lunghezza  $a$  si propagerà ad un valore dello sforzo critico  $\sigma_c$  portando ad un valore costante del fattore di intensificazione degli sforzi  $K_c$ <sup>5</sup>.

Le prove di impatto sono state condotte su provini di dimensioni 3 x 10 x 70mm, per ogni sistema sono stati testati 5 campioni. Sui provini è stato effettuato un doppio intaglio, uno macroscopico mediante una sega ed uno a lametta per una profondità di circa 4mm. La presenza dell'intaglio produce una concentrazione degli sforzi che induce una rottura fragile piuttosto che duttile. La macchina di prova è un pendolo Charpy strumentato della Ceast con massima energia di impatto di 5J. Per i nostri compositi è stata scelta un'energia di 3.6J ed una velocità di impatto di 1m/s.

## CAPITOLO 4: RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 Preparazione delle miscele

La preparazione di sistemi a base PVC viene normalmente effettuata in due steps:

in un primo gli additivi, quali ad esempio gli stabilizzanti, i lubrificanti ed eventuali cariche, vengono premiscelati alla polvere di PVC;

in un secondo la polvere additivata, definita anche *dry blend*, viene processata utilizzando le comuni macchine di trasformazione, quali estrusore, miscelatore meccanico.

In questa attività di ricerca sono stati utilizzati come stabilizzanti miscele di stearati inorganici, non a base piombo, e di cere paraffiniche altofondenti in grado di svolgere al contempo azione lubrificante. Per quanto riguarda le cariche, invece, sono state utilizzate particelle di carbonato di calcio di diverse dimensioni e morfologia e modificate con differenti coupling agent. Le cariche sono state aggiunte in percentuale in peso dell'1 e del 3% rispetto alla quantità di compound a base PVC (resina più stabilizzante).

La preparazione delle dry blends è stata effettuata in un mixer ad alta velocità; il processing, invece, delle dry blends è stato effettuato in un miscelatore meccanico Brabender utilizzando viti controrotanti a geometria complessa.

In Tabella 4.1 vengono riassunte le diverse tipologie di carbonato di calcio addizionate con le principali caratteristiche. In Tabella 4.2 vengono riassunte le formulazioni dei materiali preparati.

Codice	Morfologia	Dimensioni	Coating agent	wt % vs CaCO <sub>3</sub>
<b>A</b>	sferica	60 nm	-	-
<b>B</b>	sferica	60 nm	acido stearico	2,9
<b>C</b>	sferica	40 nm	acido stearico	2,9
<b>D</b>	allungata	250x50 nm	acido stearico	2
<b>E</b>	sferica	40 nm	acido poliacrilico (PAA)	2
<b>F</b>	sferica	40 nm	polibutadiene-co-acrilonitrile-acido acrilico (PBAA)	2

**Tabella 4.1:** Tipologia e caratteristiche del carbonato di calcio utilizzato

Materiale	Formulazioni (wt%)		
	PVC	97.09	96.12
Stabilizzante	2.91	2.88	2.83
Additivo	0	1	3

**Tabella 4.2:** Formulazione dei materiali preparati

#### 4.1.1 Miscelazione nel fuso

I parametri caratteristici in un processo di miscelazione nel fuso sono la temperatura, il tempo, la velocità di miscelazione, il livello di riempimento della camera nonché la geometria delle viti. L'ottimizzazione di tali parametri risulta fondamentale, soprattutto laddove vengono addizionate le cariche, per ottenere dei materiali caratterizzati da una buona dispersione dell'eterofase nella matrice polimerica.

A tale scopo, nel caso specifico del PVC, va tenuto conto di un altro processo fondamentale, ovvero la gelificazione. All'aumentare del livello di gelificazione, la struttura tridimensionale legata ai cristalliti primari scompare progressivamente, portando ad un "fuso" caratterizzato da una maggiore mobilità delle catene macromolecolari; solo a questo punto è possibile un'intima miscelazione delle cariche nel fuso polimerico.

Sono state selezionate due viti controrotanti a geometria complessa per massimizzare gli sforzi di shear; si generano così notevoli forze di attrito tra i grani, tra i grani e le pareti della camera, tra i grani e le superfici delle viti. Tali forze causano un auto-riscaldamento della resina che può portare ad un completamento del livello di gelificazione del PVC.

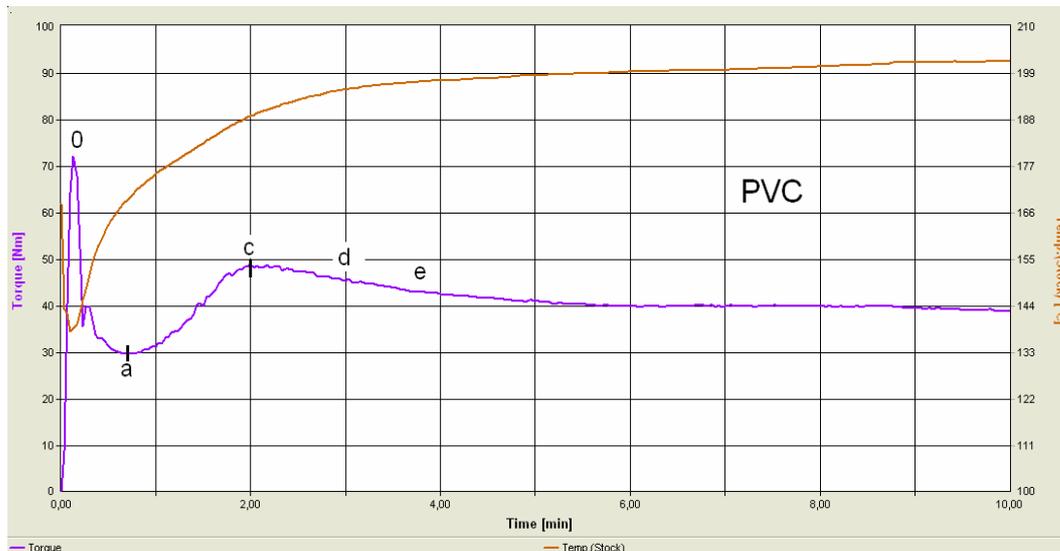
Successivamente sono stati ottimizzati tutti i parametri di processo considerando non solo la possibilità di ottenere la migliore dispersione della carica ma anche di salvaguardare la stabilità termica del PVC. Per quanto riguarda la velocità di miscelazione, è ben noto che all'aumentare di questo parametro aumenta il riscaldamento per frizionamento. In tal modo, come riportato anche in letteratura<sup>1</sup>, si riduce il tempo necessario per far avvenire la gelificazione, e, a parità di tempo totale di processing, aumenta il tempo di effettiva miscelazione del filler all'interno della matrice; si ottiene così una

migliore dispersione. Ovviamente per evitare che a causa del surriscaldamento per attrito il materiale si degradi, occorre, di contro, ridurre la temperatura impostata per la miscelazione. Quindi i parametri temperatura, velocità, nonché tempo di miscelazione risultano interdipendenti e necessariamente vanno ottimizzati l'uno in relazione all'altro tenendo conto che l'eventuale colorazione del materiale a fine processo è indice di un' avvenuta degradazione.

Il risultato delle ottimizzazioni dei suddetti parametri ha consentito di selezionare le seguenti condizioni di miscelazione:  $T = 170^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10\text{min}$  e velocità = 60rpm.

La preparazione dei materiali mediante un miscelatore a caldo, Brabender, ha permesso di analizzare anche il comportamento reologico ed i parametri caratteristici del processo di gelificazione dei diversi sistemi preparati.

Un plastogramma tipo del PVC nelle condizioni di *processing* selezionate è illustrato in Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Plastogramma del PVC

Il punto "0" corrisponde alla compressione iniziale dei grani ed alla loro densificazione che produce un alto momento torcente. La temperatura del campione aumenta gradatamente a causa del trasferimento di calore dalle pareti della camera al polimero e del calore generato dalla frizione tra i grani.

A questo punto, a causa dello sforzo di shear, una parte dei grani viene disgregata e inizia a fondere generando un effetto lubrificante per gli altri grani ancora esistenti nel polimero. Tutto ciò porta ad una diminuzione del momento torcente, punto "a". In questo punto ha inizio il processo di gelificazione che porta ad un aumento del momento torcente e che può considerarsi completato al raggiungimento del punto di massimo, punto "c". In seguito la viscosità diminuisce a causa di un aumento di temperatura e ad un più alto livello di omogenizzazione del materiale, punti "d" ed "e" fino al raggiungimento di uno stato stazionario.

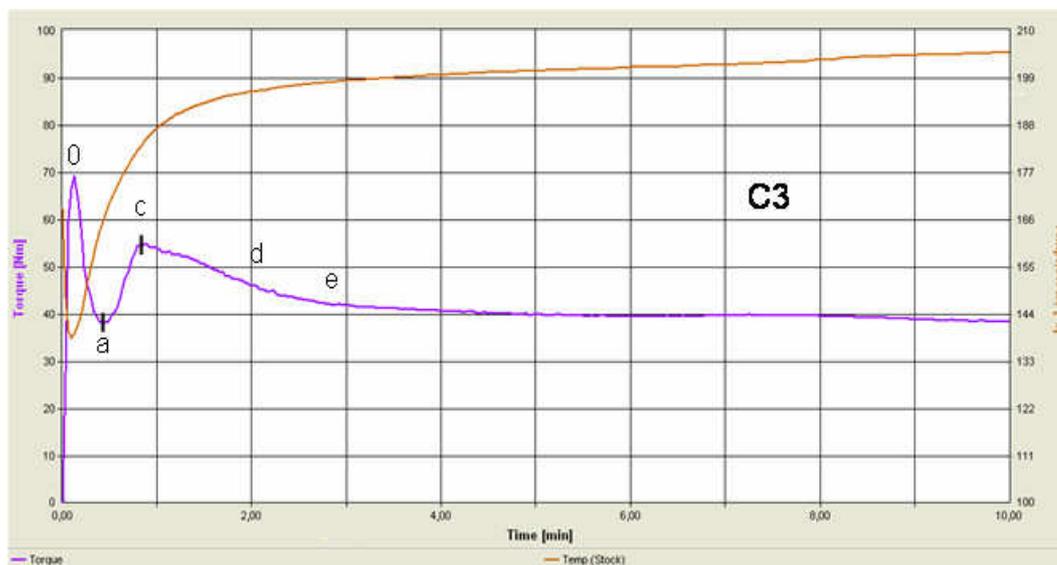
Analizzando i plastogrammi relativi alle diverse miscele preparate è possibile osservare che il comportamento reologico durante la miscelazione dei sistemi caricati è analogo a quello del PVC tal quale. Tuttavia, sono state registrate differenze sui tempi di gelificazione del PVC in funzione della tipologia, quantità e trattamento superficiale del filler. In Tabella 4.3 sono riportati i tempi di gelificazione dei sistemi preparati.

<b>Materiali</b>	<b>tempo di gelificazione (min)</b>
PVC	1,87
A1	1,28
A3	0,93
B1	1,27
B3	1,06
C1	1,11
C3	0,78
D1	3,88
D3	3,62
E1	1,61
E3	1,39
F1	1,69
F3	1,53

**Tabella 4.3:** Tempi di gelificazione per i sistemi preparati

Dall'analisi dei dati sperimentali si osserva che il tempo di gelificazione massimo si ha per i sistemi contenenti aragonite, mentre i minori tempi di gelificazione si registrano per i sistemi contenenti il carbonato di calcio di 60nm (sistemi B) e 40nm (sistemi C). L'andamento dei tempi di gelificazione è relazionabile alla dimensione delle cariche. Infatti, la riduzione dei tempi di gelificazione è spiegabile considerando che quando le dimensioni medie del filler sono paragonabili a quelle delle particelle primarie del PVC, si ha un miglior contatto tra i grani della resina e le particelle della carica ed il processo di frizionamento è più efficace. Visto il gran numero di particelle presenti, questo fenomeno comporta un surriscaldamento che consente di anticipare la gelificazione<sup>2</sup>. L'inusuale comportamento dell'aragonite, che causa un tempo di gelificazione triplo rispetto a quello del PVC, dipende dalle maggiori dimensioni delle cariche ed è responsabile di una riduzione del tempo di miscelazione effettiva carica/polimero.

In Figura 4.2 viene riportato, a titolo di esempio, il plastogramma relativo al sistema C3, caratterizzato dal più basso tempo di gelificazione.



**Figura 4.2:** Plastogramma relativo al sistema C3

Il livello di gelificazione ottenuto è stato determinato mediante analisi DSC nell'intervallo di temperatura 25-240°C in termini di contenuto di cristalliti primari che permangono all'interno della struttura.

In Tabella 4.4 sono riassunti i contenuti espressi in percentuale dei cristalliti secondari e dei cristalliti primari, valutati dall'integrale dei picchi relativi alla transizione di fase (fusione) delle corrispondenti strutture cristalline.

<b>Materiale</b>	<b>% cristalliti secondari</b>	<b>% cristalliti primari</b>
PVC	3.6	0.48
A1	3.9	0.40
A3	5.2	0.45
B1	4.5	0.50
B3	4.2	0.47
C1	3.4	1.00
C3	3.2	1.10
D1	5.0	0.60
D3	5.0	0.80
E1	4.8	1.80
E3	3.6	1.10
F1	4.2	1.30
F3	4	1.20

**Tabella 4.4:** Percentuale di cristalliti primari e secondari nel PVC e nei sistemi A-F valutata mediante analisi DSC

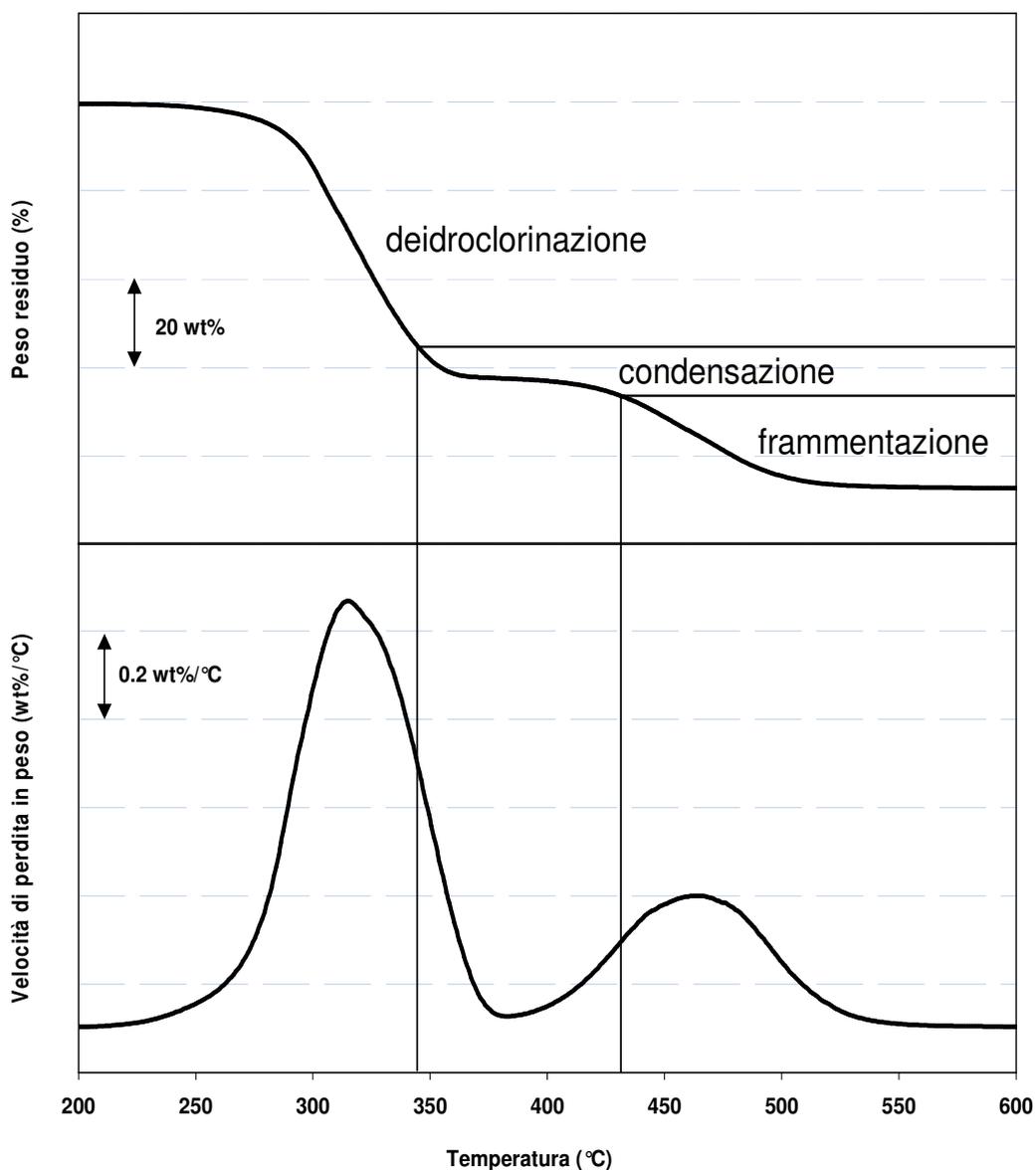
Il dato interessante che emerge dall'analisi calorimetrica riguarda il contenuto di cristalliti primari che permane nei materiali C, E ed F rispetto al PVC. Infatti mentre nei sistemi A, B e D tale contenuto è pressoché paragonabile al residuo rilevato nella matrice polimerica, nei sistemi C, E ed F è stata determinata una percentuale almeno doppia di strutture primarie. Non è stata registrata invece alcuna variazione nelle temperature caratteristiche dei due

processi di fusione, ( $\Delta T$  di fusione per i cristalliti secondari  $112\div 195^\circ\text{C}$ , per i cristalliti primari  $195\div 232^\circ\text{C}$ ). La permanenza di un contenuto più elevato di cristalliti primari risulta interessante in quanto queste strutture possono avere un effetto determinante sulla risposta meccanica dei sistemi a base PVC. Infatti, come riportato in letteratura<sup>3</sup>, le strutture primarie influenzano il meccanismo di propagazione della frattura comportando un incremento della tenacità del materiale: esse possono indurre processi di cavitazione analoghi a quelli riscontrati in presenza di inclusioni gommose.



## 4.2 Stabilità termica del PVC

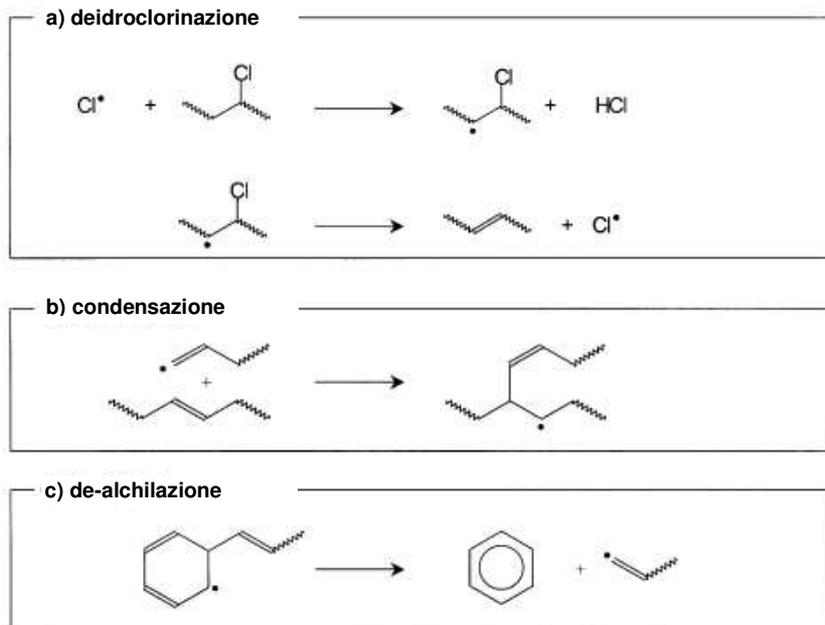
La stabilità termica del PVC è stata valutata mediante analisi termogravimetrica (TGA) effettuata in un intervallo di temperatura 25÷800°C, in flusso di azoto ed alla velocità di scansione di 10°C/min. In Figura 4.3 è riportata la curva termogravimetrica (TG) e la relativa derivata (DTG) nell'intervallo 200÷800°C.



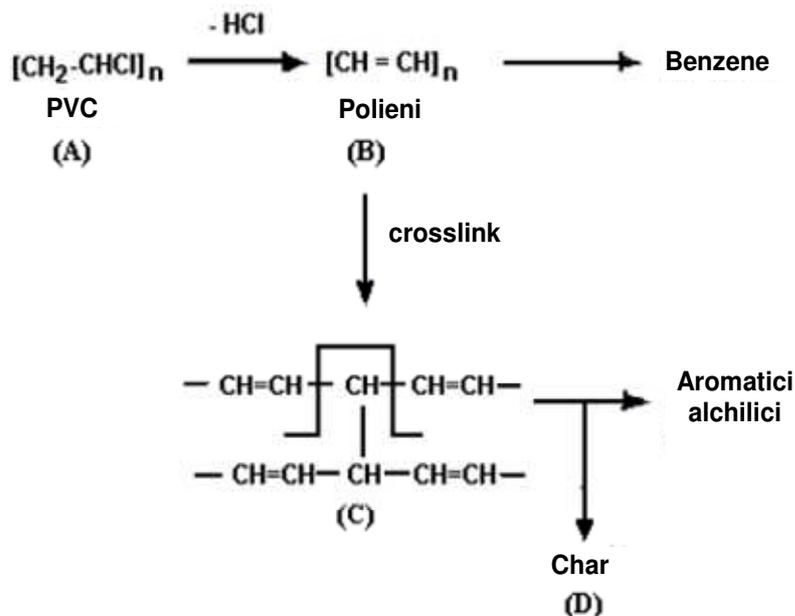
**Figura 4.3:** Termogramma caratteristico del PVC

La degradazione termica del PVC è un processo che avviene in due stadi in un ampio *range* di temperatura (200÷600°C) e coinvolge diversi processi sequenziali e competitivi. Durante il primo stadio, al di sotto dei 400°C, si ha la deidroclorinazione, ovvero la rottura del legame carbonio-cloro con conseguente sviluppo di acido cloridrico, e la formazione di sequenze polieniche. La formazione di sequenze polieniche causa la comparsa di colorazione gialla, bruna e anche nera per stadi degradativi avanzati. Queste sequenze sono precursori dei benzeni alchilici che si formano nello stesso tempo mediante una reazione Diels-Alder (B), schematizzata in Figura 4.4. Successivamente, a più alte temperature, le sequenze polieniche danno luogo, attraverso due processi competitivi, alla ciclizzazione intra-molecolare ed al processo di crosslinking inter-molecolare (C). La decomposizione degli intermedi reticolati, a temperature più alte, porta infine sia alla formazione di un residuo carbonioso stabile (char) che alla formazione di sostanze aromatiche, quali toluene e xylene, attraverso un processo di ciclizzazione intra-molecolare (D).

Il meccanismo complessivo della degradazione del PVC viene illustrato in Figura 4.5.



**Figura 4.4:** Meccanismo di formazione del benzene a partire dal processo di deidroclorinazione



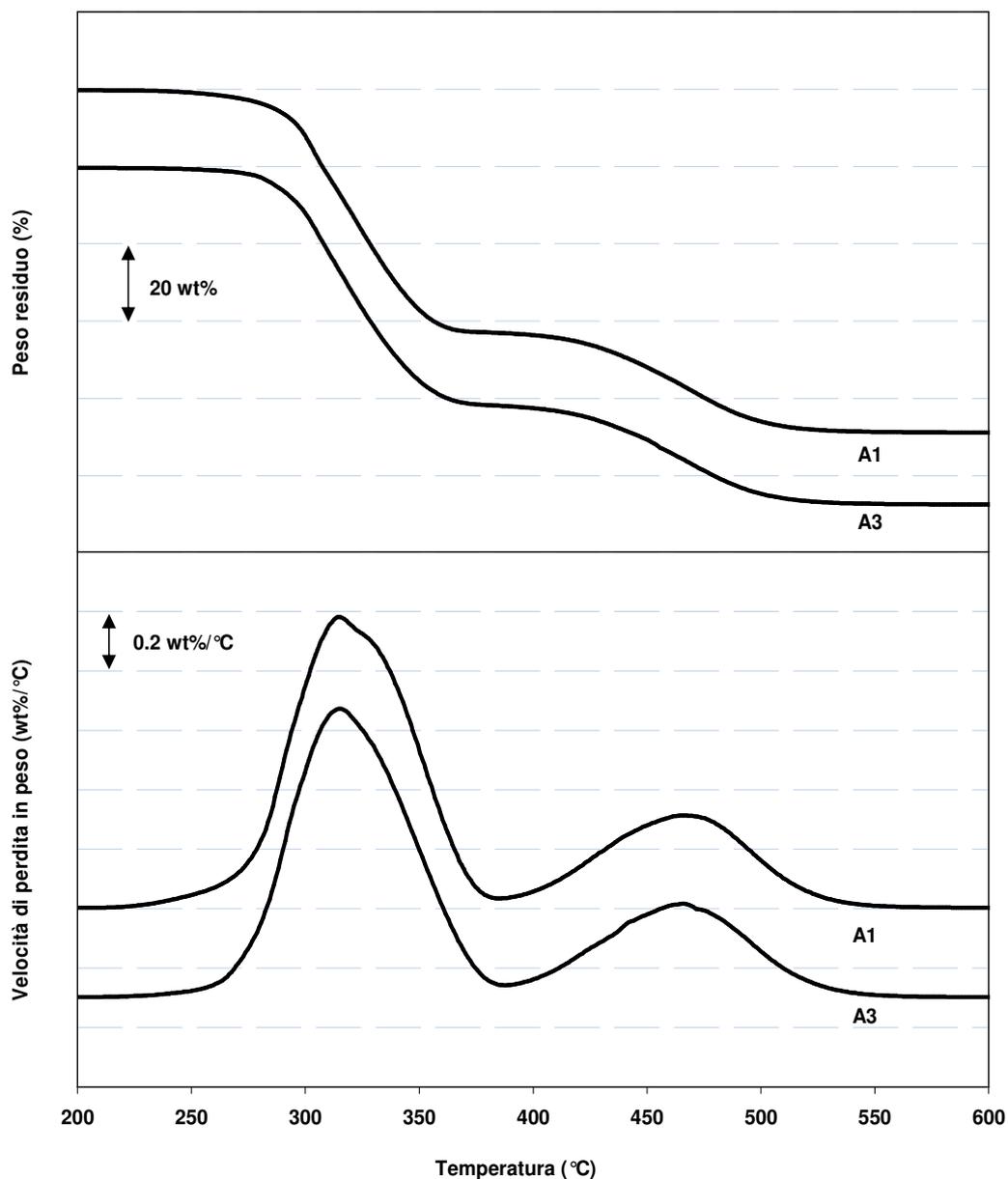
**Figura 4.5:** Meccanismo complessivo di degradazione del PVC

#### 4.2.1 Influenza del carbonato di calcio sulla stabilità termica del PVC

L'influenza del carbonato di calcio sulla stabilità termica del PVC è stata valutata mediante TGA effettuata nelle stesse condizioni sperimentali utilizzate per il PVC.

Allo scopo di semplificare la discussione in merito, viene dapprima analizzata l'influenza del carbonato di calcio e successivamente valutata l'influenza dei trattamenti di superficie del carbonato di calcio, ovvero della natura del coating agent, sulla stabilità termica dei nanocompositi a matrice PVC.

In Figura 4.6 sono rappresentate le curve TG e le relative derivate (DTG) dei sistemi a matrice PVC contenenti l'1 ed il 3% in peso di carbonato di calcio non ricoperto (identificati rispettivamente con le sigle A1 ed A3).

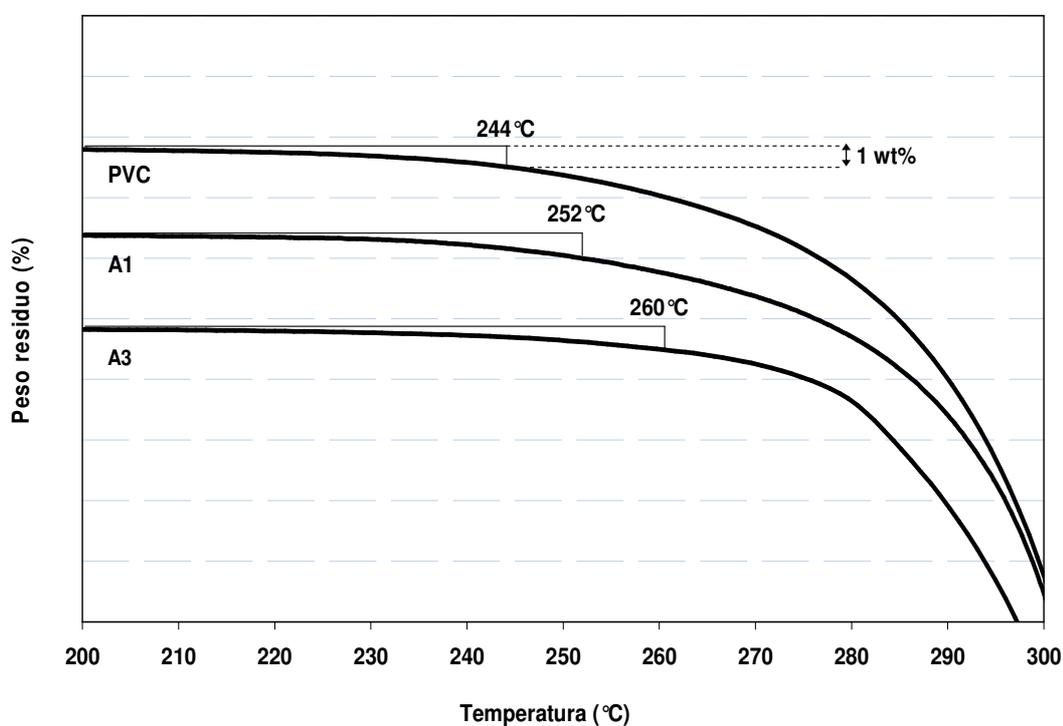


**Figura 4.6:** Curve TG e DTG: PVC; A1; A3.

In Tabella 4.5 sono riportate le temperature di inizio degradazione, calcolate all'1wt% di perdita in peso, e le temperature corrispondenti alla massima velocità di degradazione ( $T_{1\%}$  e  $T_{max}$  rispettivamente). In Figura 4.7 sono riportate le curve TG del PVC e dei sistemi A1 ed A3 nell'intervallo di temperatura 200÷300°C per evidenziare lo spostamento dell'inizio del processo di degradazione dei materiali a seguito dell'aggiunta del carbonato di calcio.

Campioni	T <sub>1%</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
PVC	244	322
A1	252	323
A3	260	319

**Tabella 4.5:** Temperature di inizio degradazione e temperature alla massima velocità di degradazione relative al PVC, ed ai sistemi A1 ed A3



**Figura 4.7:** TG del PVC e dei sistemi A1 ed A3 nell'intervallo di temperatura 200÷300 °C

Come riassunto in Tabella 4.5 ed illustrato in Figura 4.7, il carbonato di calcio ha un effetto significativo sulla stabilità termica del PVC. Infatti, il processo di inizio degradazione risulta ritardato di 8 °C a seguito dell'aggiunta dell'1wt% di CaCO<sub>3</sub> (sistema A1) e di 16 °C nel sistema A3 (CaCO<sub>3</sub> 3 wt%).

Questo interessante risultato può essere spiegato sulla base delle proprietà nucleofile del carbonato di calcio in grado di assorbire, in parte, l'HCl

sviluppato durante il primo step del processo degradativo del PVC, fase di deidroclorinazione.

Il carbonato di calcio, o meglio gli ioni calcio presenti sulla superficie delle particelle, reagiscono con l'acido cloridrico formando cloruro di calcio secondo la seguente reazione:



Come precedentemente discusso, la deidroclorinazione è un processo autocatalitico: l'acido cloridrico che si sviluppa agisce da catalizzatore per le successive fasi di deidroclorinazione. Dunque, in presenza di carbonato di calcio parte dell'HCl viene neutralizzato ritardando così il processo di inizio degradazione.

Tale influenza si limita, tuttavia, alla prima fase del processo degradativo. Infatti, il carbonato di calcio non mostra alcun effetto sugli steps successivi di degradazione, come si evince dai valori della temperatura alla massima velocità di degradazione.

E' opportuno sottolineare che la capacità di "catturare" l'acido cloridrico dipende dalla quantità di ioni calcio disponibili, per cui l'area di superficie specifica delle particelle e la presenza di coating agent hanno un ruolo determinante sulla stabilità termica dei compositi.

In Tabella 4.6 vengono riassunte le temperature di inizio degradazione, calcolate all'1wt% di perdita in peso ( $T_{1\%}$ ) dei sistemi contenenti l'1 ed il 3wt% di:

- carbonato di calcio sferico, diametro 60nm (B1 e B3, rispettivamente);
- carbonato di calcio sferico, diametro 40nm (C1 e C3, rispettivamente);
- aragonite (D1 e D3, rispettivamente).

Tutte le particelle sopra elencate sono ricoperte con acido stearico.

<b>Campioni</b>	<b>T<sub>1%</sub> (°C)</b>
<i>PVC</i>	244
<i>B1</i>	250
<i>B3</i>	258
<i>C1</i>	250
<i>C3</i>	256
<i>D1</i>	246
<i>D3</i>	248

**Tabella 4.6:** Temperature di inizio degradazione del PVC, e dei sistemi B, C e D.

Nel caso delle particelle sferiche, campioni B e C, risulta confermato l'effetto stabilizzante del carbonato di calcio sul processo di inizio degradazione del PVC. Nel caso, invece, dell'aggiunta dell'aragonite non è stata registrata nessuna variazione significativa nella temperatura di inizio degradazione.

In linea di principio, la presenza di un coating agent sulla superficie delle particelle dovrebbe fortemente ridurre la capacità del carbonato di calcio di rallentare la deidroclorinazione del PVC.

Tuttavia, in letteratura è riportato che l'acido stearico ha una temperatura di inizio degradazione poco superiore ai 200 °C. Quindi, il processo di degradazione del coating anticipa quello del PVC rendendo accessibile la superficie del carbonato di calcio e consentendo così la parziale reazione di neutralizzazione dell'acido cloridrico sviluppatosi nella prima fase del processo degradativo del polimero.

L'inusuale comportamento dell'aragonite, invece, è da attribuire alla ridotta area di superficie specifica e ad importanti fenomeni di agglomerazione, discussi nell'analisi morfologica.

Infine in Tabella 4.7 vengono riassunti i dati dell'analisi TGA per i sistemi contenenti l'1 ed il 3wt% di carbonato di calcio la cui superficie è stata modificata con acido poliacrilico (sistema E1 ed E3 rispettivamente) e con il copolimero PBAA (sistema F1 e F3 rispettivamente).

Campioni	T <sub>1%</sub> [°C]	T <sub>max</sub> [°C]
PVC	244	322
E1	240	303
E3	253	311
F1	243	301
F3	247	300

**Tabella 4.7:** Temperature di inizio degradazione e temperature alla massima velocità di degradazione relative al PVC ed ai sistemi E, F

Come si evince dalla tabella, queste particelle di carbonato di calcio non migliorano la stabilità termica del PVC. Infatti, le temperature di inizio degradazione dei nanocompositi e del PVC tal quale sono pressoché le stesse.

In Figura 4.8 sono riportate le curve TG e DTG del carbonato di calcio ricoperto con acido poliacrilico e con PBAA. In questo caso i modificanti di superficie risultano più stabili del PVC. Infatti, il processo di degradazione dell'acido poliacrilico e del PBAA inizia a temperature paragonabili o superiori rispetto al processo di deidroclorinazione del PVC. Quindi, in queste condizioni, la superficie del carbonato di calcio non è accessibile all'acido cloridrico e l'azione stabilizzante delle nanocariche descritta in precedenza risulta fortemente limitata.

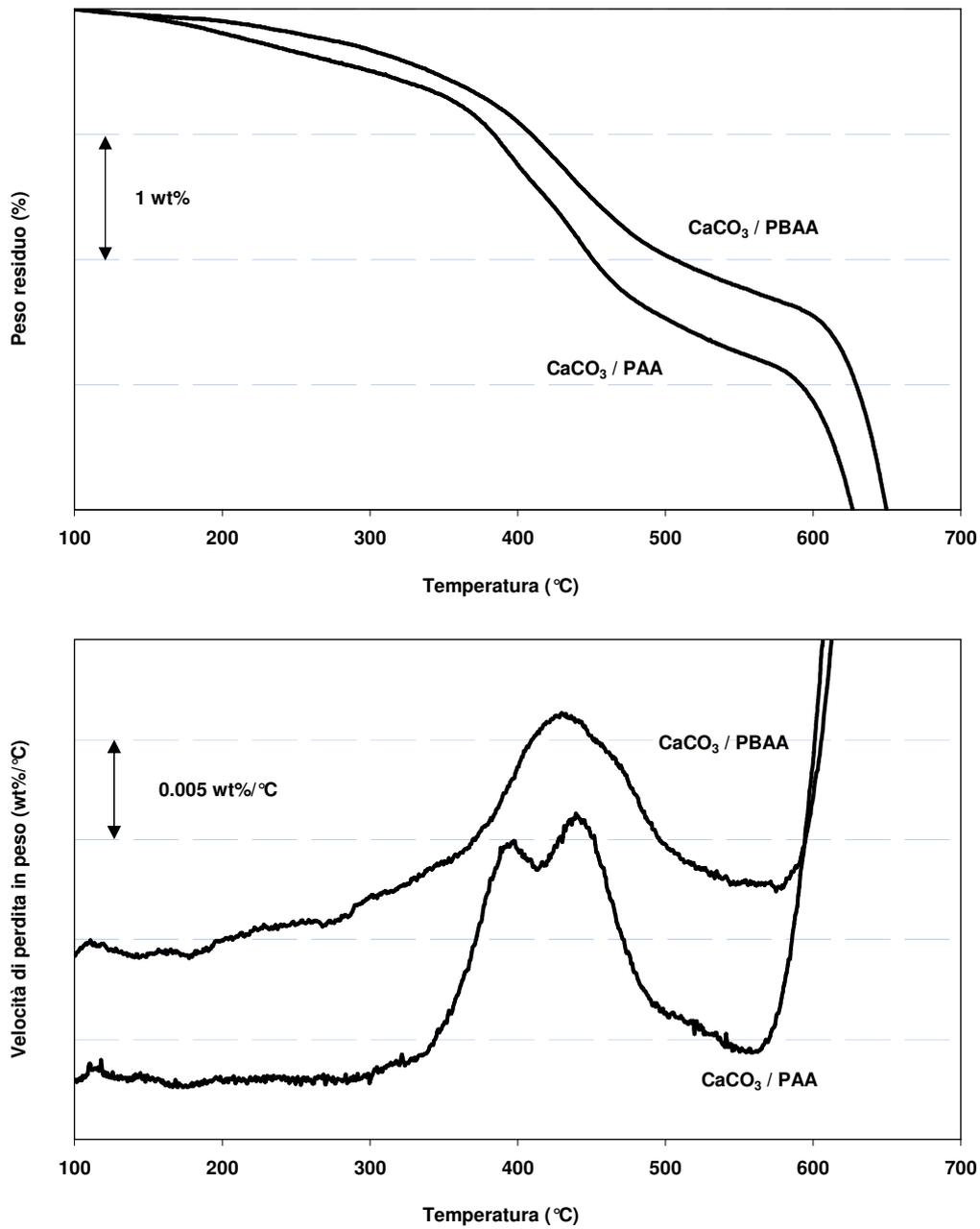


Figura 4.8: TG e DTG del carbonato di calcio ricoperto con acido poliacrilico e con PBAA



### **4.3 Interazione PVC/nanofiller: analisi morfologica**

I materiali nanocompositi sono 'potenzialmente' molto interessanti in quanto l'elevata superficie specifica delle inclusioni nanometriche è responsabile di una estesissima regione interfacciale tra polimero e particelle e quindi delle rilevanti variazioni nelle proprietà fisico-meccaniche. Chiaramente, la massimizzazione di tale regione è strettamente legata alla dispersione puntuale delle nanocariche nel polimero.

Di contro, va sottolineato che la diversa natura chimica della fase nanometrica, generalmente inorganica, rispetto a quella organica della matrice e l'elevata energia di superficie delle particelle causano fenomeni di agglomerazione. Quindi, l'ottenimento di una morfologia nanostrutturata rappresenta l'aspetto più critico; la messa a punto di opportune metodiche di compatibilizzazione tra le fasi risulta cruciale ai fini della preparazione di un materiale ad elevate prestazioni.

A tale scopo, la modifica di superficie delle particelle è sicuramente tra le strategie più utilizzate. Tale approccio è funzione della chimica di superficie delle nanocariche, da qui, ovviamente, anche la scelta del modificante di superficie.

In linea di principio, il trattamento di superficie dei filler inorganici consente di:

- ridurre la viscosità nel fuso che risulta essere spesso anche la causa di fenomeni di degradazione generati dallo shear;
- migliorare, in molti casi, la dispersione della carica.

Tuttavia l'influenza ed il beneficio dei trattamenti superficiali dei filler sulla struttura e sulle proprietà dei nanocompositi dipendono dalle interazioni che si stabiliscono tra le fasi all'interfaccia. Ovvero, vanno considerate essenzialmente tre tipologie di interazioni:

- 1) Interazioni tra il modificante di superficie e la superficie del filler;
- 2) Interazioni tra il modificante di superficie adsorbito e la matrice polimerica;
- 3) Interazioni mutuali tra le molecole del modificante di superficie.

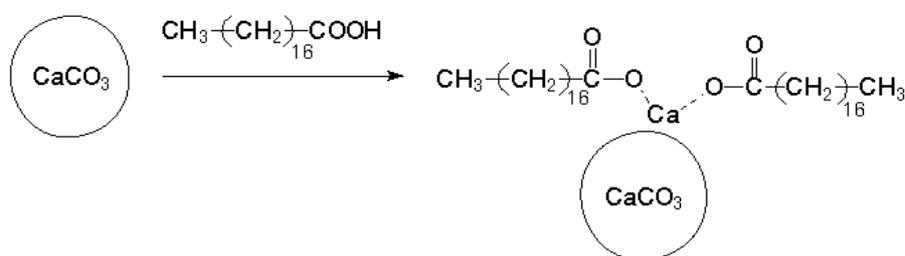
E' chiaramente fondamentale, affinché il trattamento di superficie risulti stabile, che le interazioni di tipo 1 debbano essere forti. Generalmente tali interazioni si riferiscono a legami covalenti o forti interazioni fisiche, quali legami ad idrogeno. Per quanto riguarda, invece, il contributo delle altre interazioni, se le interazioni di tipo 2 risultano deboli ma la polarità della superficie del filler è stata sufficientemente modificata tanto da risultare affine a quella del polimero, il modificante di superficie viene definito non-interagente ed espleta la funzione di disperdente o di coating agent. Nel caso contrario, ovvero in presenza di forti interazioni di tipo 2, il modificante di superficie viene definito coupling agent. Il modificante di superficie e la matrice polimerica possono interagire mediante legami covalenti, interazioni fisiche e/o via *entanglements*. Chiaramente, interazioni attraverso legami covalenti si stabiliscono laddove il modificante di superficie e la matrice polimerica presentino funzionalità reattive tra loro. Anche per quanto riguarda le interazioni via *entanglements* esistono condizioni determinanti, ovvero le catene del modificante di superficie devono essere sufficientemente lunghe ed il modificante di superficie e la matrice polimerica devono essere compatibili tra loro. Infine, nei sistemi in cui sia le interazioni di tipo 2 che di tipo 3 sono forti, il trattamento di superficie effettuato viene definito un coupling reattivo o interagente. I sistemi corrispondenti si assemblano simultaneamente alla reazione/interazione con la superficie del filler. In funzione della chimica del modificante di superficie e della matrice polimerica, è possibile che si formino, anche in questo caso, legami covalenti tra le fasi.

Il trattamento di superficie di un filler può essere effettuato o contestualmente alla miscelazione con la matrice polimerica, in situ, o in uno step separato, pre-coating.

In questa attività di ricerca vengono utilizzate nanoparticelle di carbonato di calcio pre-ricoperte con differenti coating agent, quali acidi grassi, acido poliacrilico (PAA) ed il copolimero butadiene-acrilonitrile-acido acrilico (PBAA). Nel caso del ricoprimento con acidi grassi, le nanocarche utilizzate sono un prodotto industriale mentre il trattamento di superficie con PAA e PBAA è stato oggetto dell'attività sperimentale svolta.

Il carbonato di calcio, come descritto nel Capitolo 2, è caratterizzato dalla presenza in superficie di ioni  $\text{Ca}^{2+}$  e ioni  $\text{CO}_3^{2-}$ ; risultano, quindi, efficaci per la modifica di superficie tutti i trattamenti con sostanze contenenti gruppi carbossilati come, ad esempio, gli acidi grassi (Figura 4.9), comportando, essenzialmente, interazioni ioniche.

In questo caso la catena alchilica dell'acido idrofobizza la superficie inorganica rendendola più affine alla natura della matrice polimerica.



**Figura 4.9:** Meccanismo di interazione del carbonato di calcio con l'acido stearico.

Il trattamento con acidi grassi del carbonato di calcio è quello più diffuso su scala industriale. Tale trattamento viene effettuato in fase di precipitazione per evitare l'agglomerazione delle cariche.

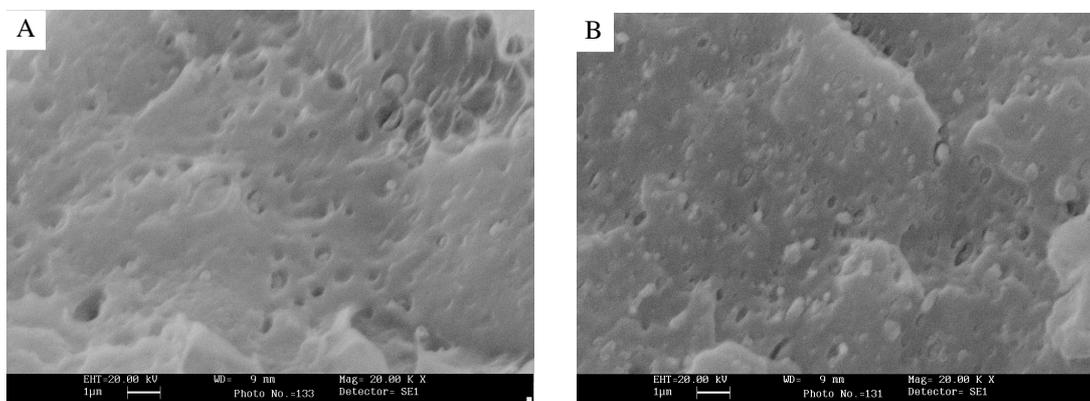
L'acido poliacrilico (PAA) e il copolimero butadiene-acrilonitrile-acido acrilico (PBAA) sono entrambi caratterizzati da funzionalità carbossiliche in grado di interagire, quindi, con i gruppi di superficie del carbonato di calcio. La scelta del PAA si è basata sulla nota miscibilità del PVC con l'acido poliacrilico<sup>4</sup> consentendo così, in linea di principio, di massimizzare l'interazione tra le fasi. Nel caso del PBAA, note le proprietà elastiche del copolimero, è stata esplorata sia la possibilità che il modificante di superficie svolgesse il ruolo interfacciale, migliorando attraverso l'idrofobizzazione delle cariche la loro dispersione nella matrice, sia che trasferisse le sue intrinseche proprietà attraverso l'interfaccia al materiale generando così un effetto tenacizzante.

Il trattamento di superficie del carbonato di calcio con il PAA ed il PBAA, descritto in dettaglio nella sessione sperimentale, ha consentito un adsorbimento del 2 wt% di entrambi i polimeri. La percentuale di coating è stata

determinata mediante TGA effettuata sui campioni purificati e valutando la perdita in peso nell'intervallo di temperatura ( $250 \div 500^\circ\text{C}$ ), tipico del processo di degradazione dei suddetti polimeri.

La morfologia dei sistemi nanostrutturati a matrice PVC in termini di distribuzione e dispersione delle nanocariche nonché di interazione tra le fasi è stata valutata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) effettuata sulle superfici di frattura.

In Figura 4.10 vengono riportate le micrografie relative ai sistemi contenenti l'1 ed il 3 wt% di carbonato di calcio non modificato, sistemi A1 ed A3 (Figura 4.10a e Figura 4.10b).



**Figura 4.10:** Micrografie SEM: a) A1; b) A3

Come è possibile notare, le cariche non risultano omogeneamente disperse e distribuite nella matrice polimerica dando luogo a fenomeni di agglomerazione. Infatti, l'analisi dell'immagine ha consentito di valutarne il diametro medio che è di gran lunga superiore,  $\sim 300\text{nm}$ , rispetto alla dimensione media delle particelle di partenza ( $40\text{nm}$ ). Inoltre, la presenza di vuoti sulla superficie di frattura a seguito di fenomeni di pull out indotti dallo stress meccanico è un indice della scarsa interazione tra le fasi.

In Figura 4.11, 4.12 e 4.13 vengono illustrate le micrografie relative ai nanocompositi contenenti nanoparticelle di carbonato di calcio di diversa dimensione e morfologia ricoperte con acidi grassi, sistemi B-D.

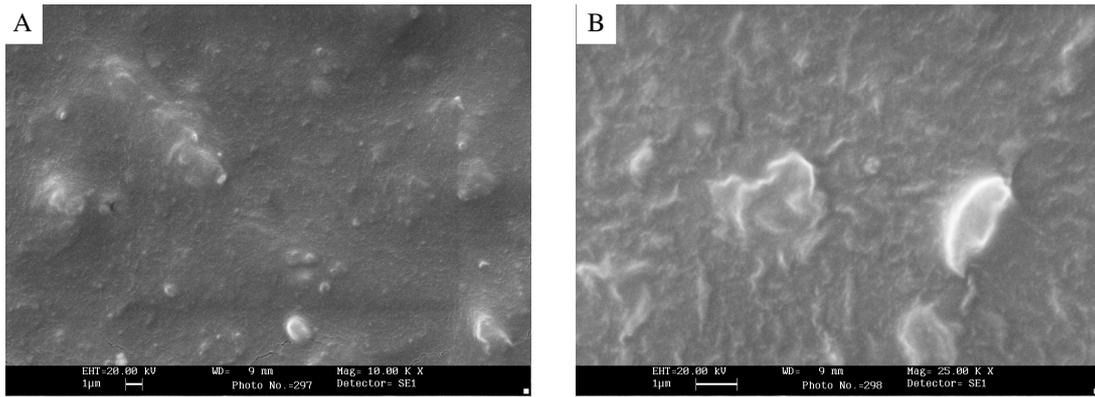


Figura 4.11: Micrografie SEM: a) B1; b) B3

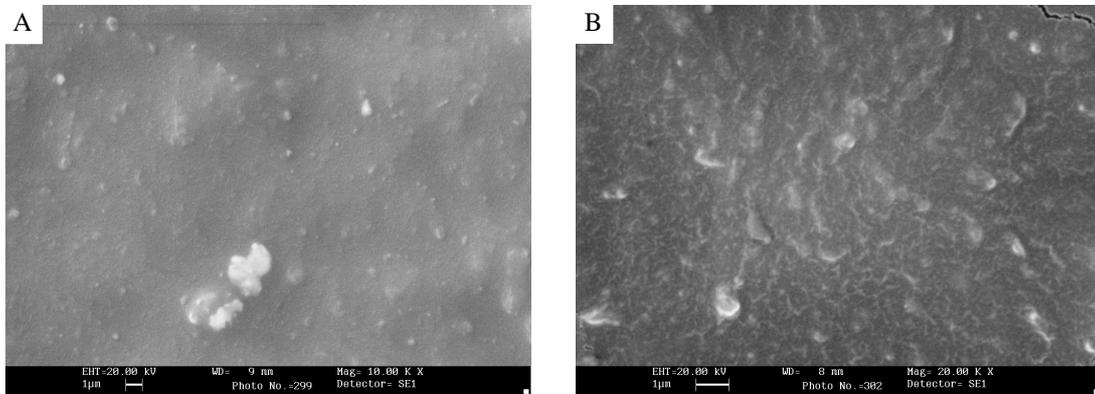


Figura 4.12: Micrografie SEM: a) C1; b) C3

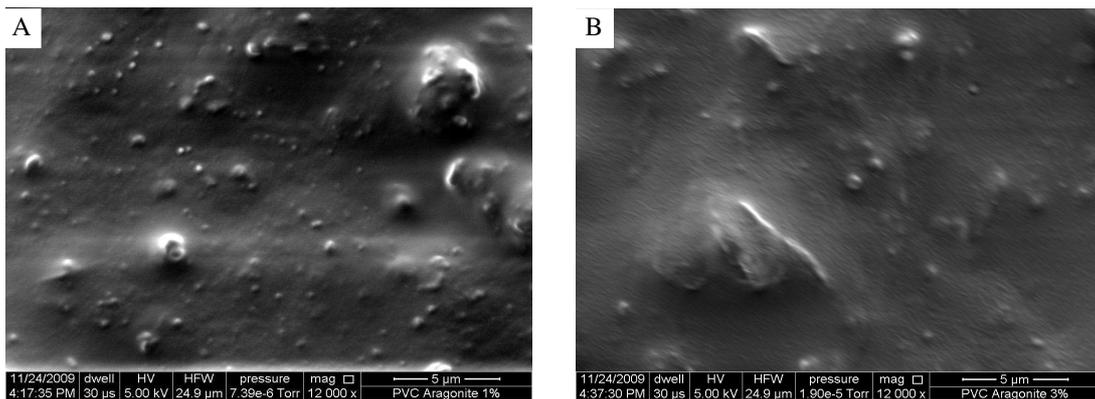


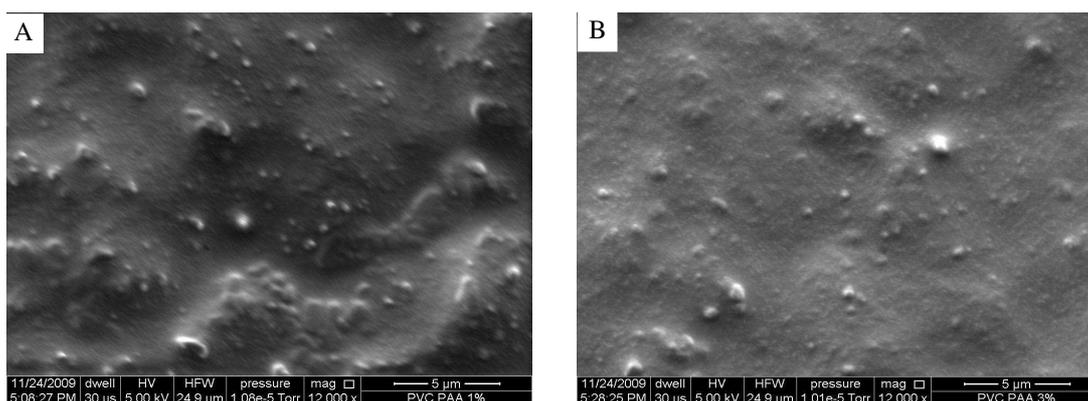
Figura 4.13: Micrografie SEM: a) D1; b) D3

Sebbene l'analisi morfologica dei sistemi B-D non abbia evidenziato fenomeni di pull out delle nanocariche rispetto a quanto osservato nel caso dei sistemi

contenenti particelle non modificate, lasciando presupporre una migliore interazione tra le fasi ovvero tra il modificante di superficie ed il PVC, va altresì notato che la presenza degli acidi grassi non migliora la dispersione delle cariche. Infatti, le particelle sono essenzialmente agglomerate dando luogo a vaste aree di *clustering* distribuite lungo tutta la superficie.

L'analisi dell'immagine condotta sulle micrografie ha tuttavia evidenziato che, nel caso dei nanocompositi con particelle di 40nm (sistemi C) la dimensione media delle aree di *clustering* è inferiore rispetto alle altre composizioni (sistemi B e D).

In Figura 4.14 e 4.15 vengono illustrate le micrografie delle superfici di frattura dei sistemi contenenti particelle di carbonato di calcio funzionalizzate con acido poliacrilico (E) e con il copolimero butadiene-acrilonitrile-acido acrilico (F). In questi sistemi è chiaramente ottenuta una morfologia nanostrutturata, infatti le nanoparticelle appaiono per la maggior parte puntualmente disperse e ben adese alla matrice polimerica. Tuttavia per il sistema E, soprattutto alla maggiore concentrazione di nanocariche, sono evidenziabili piccole zone di agglomerazione. L'analisi d'immagine ha consentito inoltre di verificare che la dimensione media delle particelle rimane pressoché inalterata.



**Figura 4.14:** Micrografie SEM: a) E1; b) E3

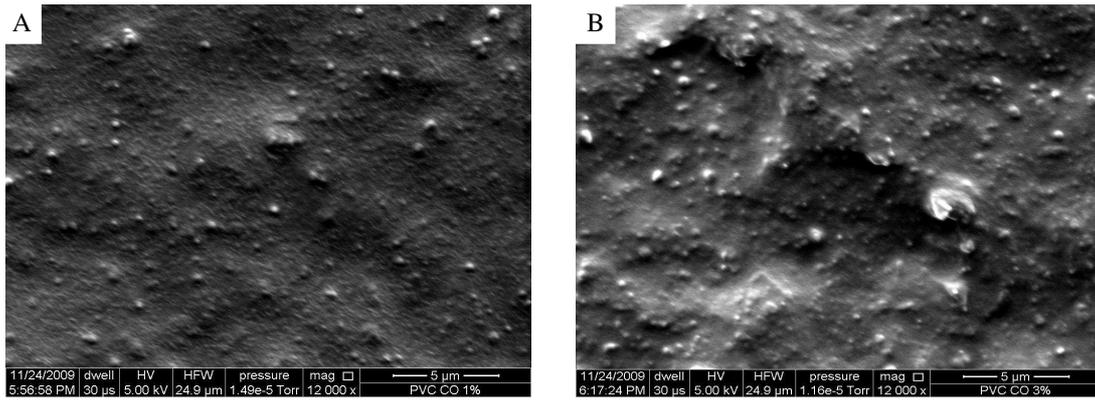


Figura 4.15: Micrografie SEM: a) F1; b) F3



#### **4.4 Analisi delle proprietà meccaniche**

È noto che la risposta meccanica di un sistema polimerico caricato con particelle inorganiche dipende fortemente dalla forma, dalla dispersione, dalla dimensione delle cariche nonché dalle interazioni all'interfaccia polimero-particella, oltre che dalle proprietà dei singoli costituenti. Le proprietà finali del sistema sono influenzate da due fattori: un effetto di rinforzo determinato dalla ridotta possibilità di deformazione della matrice all'interfaccia con le particelle; un effetto di indebolimento legato alla presenza del filler, in quanto, ad esempio, diventa un sito di concentrazione degli sforzi.

I sistemi preparati sono stati caratterizzati sia mediante prove ad alta velocità di deformazione, prova ad impatto Charpy, che a bassa velocità di deformazione, prove a flessione. Mediante la prova ad impatto su campioni intagliati, si è valutata la resistenza del materiale alla propagazione della frattura, resilienza (R), attraverso la determinazione dell'energia necessaria alla propagazione del crack. Inoltre, si è calcolato il fattore di intensificazione degli sforzi ( $K_C$ ). Con le prove a flessione è stato valutato, invece, il modulo elastico ( $E_f$ ) e lo sforzo a snervamento ( $\sigma_f$ ) che delimita il comportamento elastico di un materiale. La prova ad impatto, essendo ad alta velocità di deformazione, permette di valutare anche l'adesione polimero/filler. Il modulo elastico è, invece, in linea di principio, indipendente dall'adesione polimero/filler in quanto viene calcolato a basse percentuali di deformazione. Tuttavia, in presenza di forti interazioni tra le fasi e nel caso specifico dei nanocompositi, caratterizzati da un'estesissima regione interfacciale, la presenza di un'interfase ha un ruolo sull'entità del miglioramento teoricamente calcolabile.

I risultati delle prove ad Impatto sono riportati in Tabella 4.8.

Sistemi	$K_c$ [MPa $\sqrt{m}$ ]	R [KJ/m $^2$ ]
PVC	2,3	1,5
A1	2,5	1,4
A3	2,6	1,5
B1	2,0	1,1
B3	2,4	1,4
C1	2,7	1,6
C3	2,8	1,6
D1	2,2	1,3
D3	2,4	1,4
E1	3,0	1,8
E3	2,8	1,6
F1	2,9	1,7
F3	3,0	1,9

**Tabella 4.8:** Valori di Resilienza, fattore di intensificazione degli sforzi dei sistemi preparati

La presenza di carbonato di calcio modificato con PAA e con PBAA (sistemi E ed F) comporta un effetto tenacizzante sulla matrice polimerica, che si traduce in un aumento dei valori di  $K_c$  ed R. Nel caso dei nanocompositi contenenti carbonato di calcio ricoperto con acidi grassi (B-D), soltanto il sistema C presenta un incremento dei parametri  $K_c$  ed R.

Questi risultati possono essere spiegati con l'ausilio di quanto rilevato dall'analisi morfologica, ovvero sulla base delle interazioni matrice/filler e della natura del coating agent. Infatti, i sistemi contenenti carbonato di calcio ricoperto con PAA e PBAA sono quelli caratterizzati da una dispersione omogenea ed una distribuzione puntuale del filler all'interno della matrice, tanto da poter definire una vera e propria morfologia nanostrutturata. Inoltre, va altresì sottolineata la presenza di un ricoprimento con proprietà elastiche, diverse quindi da quelle del filler rigido e della matrice. Si può parlare quindi di un sistema composito particellare trifasico.

Le proprietà elastiche del ricoprimento permettono che questo si snervi prima della matrice. La fine dispersione e le piccole dimensioni del filler all'interno della matrice, fanno sì che la distanza tra le particelle sia molto piccola. In tal modo lo snervamento della regione interfacciale promuove lo snervamento della matrice<sup>5</sup>; così l'energia ad impatto viene dissipata sia per snervamento della regione interfacciale che della matrice. Essendo poi le particelle ben disperse all'interno della matrice il fenomeno di shear yielding avviene in più punti portando ad un notevole assorbimento di energia<sup>6</sup>.

L'incremento dei valori di  $K_c$  ed  $R$  registrato soltanto nei compositi contenenti carbonato di calcio di 40nm ricoperto con acidi grassi, sistema C, è spiegabile considerando che solo per questo sistema si hanno fenomeni meno importanti di agglomerazione comportando la presenza di aree di clustering di dimensioni notevolmente ridotte rispetto ai materiali B e D. In questo caso, quindi, la minore distanza interparticellare fa sì che sia altamente probabile che un craze, sviluppato nella matrice, venga bloccato nella sua propagazione dalle particelle di filler.

In generale, l'effetto tenacizzante a carico di un filler è tanto più efficace quanto più è forte l'interazione polimero-filler; infatti se l'adesione interfacciale è debole il crack riesce a propagarsi lungo l'interfaccia ed a proseguire il suo percorso, comportando così un incremento meno pronunciato. Poiché, l'interazione tra carbonato di calcio ricoperto con acido stearico e PVC è più debole rispetto all'interazione tra le particelle ricoperte con acido poliacrilico e/o polibutadiene-co-acrilonitrile-acido acrilico e PVC, si ha che i valori di  $K_c$  ed  $R$  del sistema C sono inferiori rispetto a quelli dei sistemi E ed F. I valori degli altri sistemi che risultano inferiori a quelli della matrice senza alcun tipo di filler, sono spiegabili considerando ancora una volta le morfologie osservate. Si è visto, infatti, che per questi sistemi si ha una notevole aggregazione di particelle; tali clusters possono agire come difetti in corrispondenza dei quali si ha una maggiore concentrazione degli sforzi e quindi una più alta probabilità che si formino ulteriori cracks.

Infine, va considerato a supporto dell'effetto tenacizzante che i sistemi C, E ed F presentano un contenuto più che doppio di strutture primarie che possono

influenzare la risposta meccanica dei sistemi a base PVC, come riportato nel paragrafo 4.1.

In Tabella 4.9 vengono riassunti i valori del modulo elastico, calcolati dalle curve sforzo/deformazione delle prove a flessione.

<b>Sistemi</b>	<b>Modulo a flessione (MPa)</b>	<b>Modulo (% vs. PVC)</b>
PVC	2309 ± 104	0
A1	2296 ± 124	-1
A3	2343 ± 108	1
B1	2259 ± 144	-2
B3	2181 ± 127	-6
C1	2268 ± 150	-2
C3	2321 ± 108	1
D1	2283 ± 181	-1
D3	2498 ± 128	8
E1	2600 ± 79	9
E3	2692 ± 48	9
F1	2518 ± 83	13
F3	2517 ± 53	17

**Tabella 4.9:** Modulo a flessione dei sistemi preparati

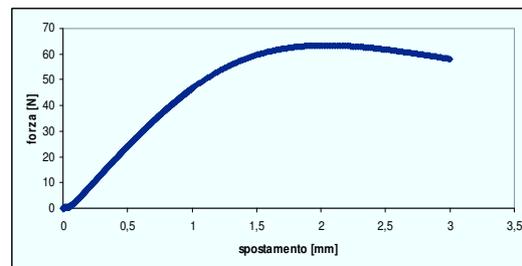
Come si evince dalla tabella, non si hanno variazioni del modulo elastico per i sistemi contenenti carbonato di calcio ricoperto con acidi grassi, mentre si osserva un discreto aumento per i sistemi contenti carbonato di calcio ricoperto con PBAA e PAA. Ancora una volta la non influenza del filler sul modulo a flessione è correlata alla morfologia dei sistemi. Come si è osservato nelle micrografie, nei sistemi A1-A3, B1-B3, C1-C3 le particelle sono essenzialmente agglomerate e sono presenti cluster di dimensioni notevolmente superiori a quelle di partenza (60-40nm, rispettivamente); l'area di contatto polimero/filler, attraverso cui si ha il trasferimento degli sforzi dalla matrice alle particelle

inorganiche, è fortemente ridotta e la morfologia osservata risulta caratteristica di un sistema micrometrico. Per un sistema di tale tipo, soltanto l'aggiunta di percentuali di filler (20÷40%) ben superiori a quelle utilizzate nel nostro caso (1 e 3%) possono dar luogo ad incrementi significativi del modulo elastico. Bisogna ricordare, infatti, che i nanocompositi sono caratterizzati proprio da basse percentuali di filler in quanto è la dimensione nanometrica il fattore influenzante le proprietà finali piuttosto che la percentuale in peso di filler utilizzato. Per i sistemi E1-E3, F1-F3, invece, si conservano le dimensioni nanometriche del filler, come si osserva nelle micrografie, e la loro influenza sulle proprietà finali si registra anche per basse percentuali. Questi sistemi, inoltre, sono caratterizzati da una forte interazione all'interfaccia polimero/filler, di conseguenza i segmenti macromolecolari assorbiti sulla superficie del nanofiller sono meno mobili di quelli nel bulk della matrice. Poiché il modulo elastico è legato alla mobilità molecolare<sup>7</sup>, si deduce che in questo caso la regione interfacciale è caratterizzata da un alto modulo elastico. Essendo poi le particelle di dimensioni nanometriche uniformemente disperse nella matrice, la distanza tra le particelle si riduce fino a diventare comparabile con lo spessore degli strati interfacciali che quindi si sovrappongono formando una regione ad alto modulo estesa all'intero composito. La presenza del filler in tali sistemi, quindi, comporta delle modifiche all'interno della matrice che influenzano le proprietà finali del materiale.

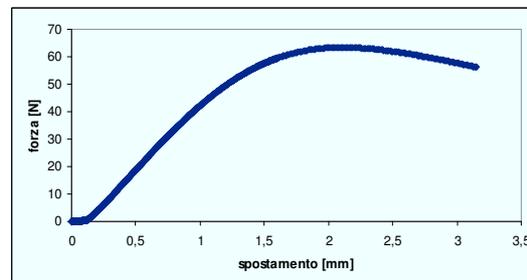
In Tabella 4.10 sono riportati i valori dello sforzo a snervamento, valore in corrispondenza del picco della curva sforzo-deformazione, la deviazione standard e la variazione percentuale rispetto al PVC. In Figura 4.16 sono riportate a scopo illustrativo le curve sforzo-deformazione del PVC e di un sistema caricato a base PVC che risulta pressoché rappresentativa di tutti i materiali.

Sistemi	Sforzo a snervamento (MPa)	Sforzo a snervamento (% vs. PVC)
PVC	76 ± 4	0
A1	74 ± 3	-3
A3	78 ± 3	3
B1	79 ± 2	4
B3	79 ± 3	3
C1	81 ± 3	6
C3	73 ± 3	-4
D1	83 ± 3	10
D3	82 ± 3	8
E1	92 ± 3	21
E3	92 ± 2	22
F1	92 ± 3	21
F3	93 ± 3	21

**Tabella 4.10:** Valori dello sforzo a snervamento, deviazione standard e variazione percentuale rispetto al sistema non contenente filler.



a



b

**Figura 4.16:** Curva sforzo-deformazione: a) PVC; b) sistema a base PVC

Diversamente dal modulo, il valore dello sforzo a snervamento è dipendente dall'interfaccia polimero/filler. Infatti i valori di sforzo e deformazioni raggiunti sono tali che viene sollecitata anche l'adesione polimer/filler. Questo vuol dire che la superficie dell'interfaccia, in tal caso, gioca un ruolo molto importante.

Dalla Tabella si evince che un aumento del valore dello sforzo a snervamento si ha nei compositi contenenti carbonato di calcio ricoperto con PAA e/o PBAA, per i quali si ha un aumento addirittura del 22%, e in quelli in cui è stata aggiunta l'aragonite.

Per sistemi contenenti il carbonato di calcio ricoperto con il PAA e/o PBAA, l'incremento è funzione dell'area superficiale e della forte interazione PVC/filler.

Per quanto riguarda l'aragonite, gli incrementi registrati sia in termini di modulo che di sforzo a snervamento dipendono dal diverso rapporto di forma dell'aragonite rispetto al carbonato di calcio sferico. Infatti è noto in letteratura<sup>8</sup> che il modulo a flessione è proporzionale al rapporto di forma. Se si considera il rapporto area superficiale/volume  $-A/V-$ , maggiore è tale rapporto e maggiore è la superficie dell'interfaccia, la cui resistenza influenza le proprietà meccaniche del composito. Scrivendo il rapporto superficie/volume per un filler di forma cilindrica in funzione del aspect ratio ( $\alpha$ =lunghezza/diametro) si ha:

$$\frac{A}{V} = \left( \frac{2\pi}{V} \right)^{1/3} \left( a^{-2/3} + 2a^{1/3} \right)$$

Si ricava quindi che il rapporto  $A/V$  è massimo per  $\alpha \gg 1$ , cioè per le fibre, e per  $\alpha \ll 1$  cioè per le lamelle. Da ciò si deduce che le forme che massimizzano l'interazione particella-matrice attraverso l'interfaccia sono quella cilindrica e quella lamellare, a cui si avvicina la forma dell'aragonite (aspect ratio 5:1).



## **CONCLUSIONI**

Il progetto di ricerca svolto ha riguardato la preparazione e la caratterizzazione di nanocompositi a matrice polivinilcloruro (PVC). Sono state valutate le relazioni proprietà/struttura dei materiali in funzione della concentrazione, della dimensione nonché del trattamento di superficie del filler. Infatti, le proprietà dei sistemi nanostrutturati dipendono da quello che viene tipicamente definito “nano-effect” e cioè l'enorme area di contatto matrice/filler che si viene a generare quando le cariche vengono puntualmente distribuite ed omogeneamente disperse nel polimero. Ciò fa sì che si formi una zona di interfaccia tra fase organica e inorganica molto estesa, detta interfase, con particolari caratteristiche che può rappresentare fino al 50% del volume dell'intero materiale e costituire quindi un terza fase all'interno del nanocomposito.

In particolare sono stati preparati diversi sistemi multicomponenti a matrice PVC contenenti fino al 3% in peso di carbonato di calcio di dimensioni 40-60nm e diversa morfologia (sferica e lamellare) e con tre diversi coating agent: acido stearico, acido poliacrilico (PAA), polibutadiene-co-acrilonitrile-acido acrilico (PBAA). Inoltre è stato analizzato anche il sistema contenente carbonato di calcio 60nm non ricoperto in superficie.

I risultati dell'attività di ricerca possono essere così riassunti:

- L'analisi e l'ottimizzazione delle condizioni di miscelazione dei compositi e lo studio del processo di gelificazione del PVC mediante un miscelatore meccanico a caldo, ha permesso di determinare le condizioni ottimali di processo. L'ottimizzazione dei parametri quali temperatura, tempo e velocità di miscelazione è fondamentale soprattutto laddove vengono addizionate le cariche, per ottenere dei materiali caratterizzati da una buona dispersione dell'eterofase nella matrice polimerica. Il processo di gelificazione, inoltre, è una caratteristica peculiare del PVC che influenza non solo la morfologia, ma anche le proprietà meccaniche dei sistemi preparati. Dall'analisi dei dati sperimentali si è osservato che al variare delle dimensioni, della

morfologia e del tipo di coating superficiale del filler, varia il tempo di gelificazione. In dettaglio il tempo di gelificazione massimo si ha per i sistemi contenenti aragonite, mentre i minori tempi di gelificazione si registrano per i sistemi contenenti il carbonato di calcio di 60 e 40nm.

Il livello di gelificazione raggiunto è stato determinato mediante analisi calorimetrica valutando il contenuto residuo di strutture cristalline primarie; i materiali contenenti carbonato di calcio di 40nm ricoperto con acidi grassi (sistemi C) ed i materiali ottenuti aggiungendo carbonato di calcio modificato con PAA e PBAA, sistemi E ed F, presentano un contenuto almeno doppio di strutture primarie rispetto al PVC ed agli altri sistemi. La permanenza di un contenuto più elevato di cristalliti primari risulta interessante in quanto queste strutture possono avere un effetto determinante sulla risposta meccanica dei sistemi a base PVC. Infatti, come riportato in letteratura, le strutture primarie influenzano il meccanismo di propagazione della frattura comportando un incremento della tenacità del materiale: esse possono indurre processi di cavitazione analoghi a quelli riscontrati in presenza di inclusioni gommose.

- La stabilità termica dei sistemi preparati è stata valutata mediante analisi termogravimetrica (TGA); in particolare è stata analizzata l'influenza del filler e dei trattamenti di superficie sulle temperature caratteristiche del processo di degradazione del PVC. E' stata riscontrata un'influenza del carbonato di calcio sulla temperatura di inizio degradazione del PVC. Infatti, il processo di inizio degradazione risulta ritardato di 8°C a seguito dell'aggiunta dell'1wt% di CaCO<sub>3</sub> (sistema A1) e di 16°C nel sistema A3 (CaCO<sub>3</sub> 3 wt%). Questo interessante risultato può essere spiegato sulla base delle proprietà nucleofile del carbonato di calcio in grado di assorbire, in parte, l'HCl sviluppato durante il primo step del processo degradativo del PVC, fase di deidroclorinazione. Il carbonato di calcio, o meglio gli ioni calcio presenti sulla superficie delle particelle, reagiscono con l'acido cloridrico formando cloruro di calcio, rallentando così la fase iniziale di degradazione che è catalizzata dall'HCl stesso. Tale effetto dipende quindi dalla quantità di ioni calcio disponibili, per cui l'area di

superficie specifica delle particelle, e dalla presenza di coating agent che può mascherare gli ioni superficiali. Nel caso delle particelle sferiche ricoperte da acido stearico, campioni B e C, risulta confermato l'effetto stabilizzante del carbonato di calcio sul processo di inizio degradazione mentre per i sistemi contenenti carbonato di calcio la cui superficie è stata modificata con acido poliacrilico (sistemi E) e con il copolimero PBAA (sistemi F) le temperature di inizio degradazione dei nanocompositi e del PVC tal quale sono pressoché le stesse. Nel caso del ricoprimento con gli acidi grassi (sistemi B e C), il processo di degradazione del coating anticipa quello del PVC rendendo accessibile la superficie del carbonato di calcio e consentendo così la parziale reazione di neutralizzazione dell'acido cloridrico sviluppatosi nella prima fase del processo degradativo del polimero. Al contrario, il processo di degradazione del PAA e del PBAA inizia a temperature paragonabili o superiori rispetto al processo di deidroclorinazione del PVC. Quindi, in queste condizioni, la superficie del carbonato di calcio non è accessibile all'acido cloridrico e l'azione stabilizzante descritta risulta fortemente limitata.

- La diversa natura chimica della fase nanometrica, generalmente inorganica, rispetto a quella organica della matrice e l'elevata energia di superficie delle particelle causano fenomeni di agglomerazione. Quindi, l'ottenimento di una morfologia nanostrutturata rappresenta l'aspetto più critico e la messa a punto di opportune metodiche di compatibilizzazione tra le fasi risulta cruciale ai fini della preparazione di un materiale ad elevate prestazioni.

La morfologia dei sistemi è stata analizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) condotta sulle superfici di frattura dei campioni. Analizzando le micrografie si è potuto osservare che solo per i sistemi contenenti carbonato di calcio con PAA e/o PBAA si è ottenuta una morfologia chiaramente nanostrutturata, infatti le nanoparticelle hanno conservato le loro dimensioni originarie, appaiono per la maggior parte puntualmente disperse e ben adese alla matrice polimerica. Questo

perché il PAA e PBAA non solo sono entrambi caratterizzati da funzionalità carbossiliche in grado di interagire, quindi, con i gruppi di superficie del carbonato di calcio; ma sono anche miscibili con il PVC consentendo così di massimizzare l'interazione tra le fasi. Nel caso dei sistemi contenenti carbonato di calcio ricoperto con acidi grassi, si osservano estese aree di agglomerazione lungo tutta la superficie. Tuttavia, nel caso delle particelle sferiche di 40nm tali aree hanno una dimensione ridotta.

- L'analisi delle proprietà meccaniche è stata effettuata mediante prove a bassa ed alta velocità di deformazione (test a flessione e ad impatto). Un filler particellare può avere un duplice effetto in una matrice polimerica: di rinforzo determinato dalla deformazione della matrice intorno alle particelle che è vincolata dalla presenza delle particelle stesse; di indebolimento in quanto, ad esempio, diventa un sito di concentrazione degli sforzi. Inoltre, in presenza di forti interazioni tra le fasi e nel caso specifico dei nanocompositi, caratterizzati da un'estesissima regione interfacciale, la presenza di un'interfase ha un ruolo notevole sulle proprietà finali del sistema. Dall'analisi dei valori di modulo elastico e di resistenza a snervamento, e dallo studio del comportamento a rottura dei sistemi è risultato che la presenza di un coating superficiale miscibile con la matrice polimerica e caratterizzato da proprietà elastiche influenza positivamente la risposta meccanica dei sistemi preparati.

## **RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI**

### **Capitolo 1**

- 1** ASM Handbook. Composites, introduction to composites (2001)
- 2** Materials Science and Engineering, A 393 (2005) 1–11  
Polymeric Composite Materials, European White Book on Fundamental Research in Materials  
Mechanical properties of polymers and composites, L. E. Nielsen, R. F. Landel  
Composite materials, IIschner, Lees, Dhingra. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry  
Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Second Edition  
Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63
- 3** Current Opinion in Solid State & Materials Science, 1 (1996) 806-811
- 4** Progress in Polymer Science, 31 (2006) 576–602
- 5** Functional fillers for plastic, Xanthos Marino
- 6** Polymer, 40 (1999) 2347-2365
- 7** Polymer, 40 (1999) 2331–2346
- 8** Polymer, 46 (2005) 10614–10617
- 9** Polymer Composites, 17 (1996) 384-392
- 10** Mechanics of Materials, 19 (1995) 329-342
- 11** Composites Materials: fatigue and fracture, E. A. Armanios
- 12** Composites materials: design and applications, D. Gay, S. V. Hoa, S. W. Tsai
- 13** Functional fillers for plastic, M. Xanthos
- 14** Nanoscience and nanotechnologies, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, July 2004
- 15** Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63
- 16** Nanocomposite Science and Technology, P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun
- 17** Journal of Adhesion, 16 (1983) 133-152
- 18** Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13 (1998) 397-404
- 19** Nanocompositi, Cosa sono e le loro più recenti applicazioni, J. M. Kenny

- 20** Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63
- 21** Business Communications Co. Inc., Chevrolet, Crysler, Du Pont, General Electric, General Motors, Honda, Bins & Associates.
- 22** Plastic technology, October 2001 R. Leaversuch
- 23** Food Technology, 10 (2007) 80-83
- 24** Journal of Photochemistry and Photobiology, A 181 (2006) 203-214
- 25** Chemical Physics, 339 (2007) 173-187
- 26** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 14 (2008) 515–519
- 27** Chemical Papers, 62 (2008) 504–508
- 28** Polymer, 44 (2003) 4491-4499
- 29** Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 2275-2281
- 30** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6 (2006) 1-14
- 31** Composites Science and Technology, 61 (2001) 1899–1912
- 32** Polymer, 48 (2007) 4907-4920
- 33** Small, 1 (2004) 180-192
- 34** Metallurgical and materials transactions, 39A (2008) 2384
- 35** Progress in Polymer Science, 33 (2008) 1119–1198
- 36** Pure & Applied Chemistry, 57 (1985) 1667—1678
- 37** I materiali compositi nei mezzi di trasporto, F. Grasso - C. Calabretta
- 38** [http://www.dmfcu.unict.it/siracusa/web1/materiale\\_didattico/c5.pdf](http://www.dmfcu.unict.it/siracusa/web1/materiale_didattico/c5.pdf)
- 39** European Polymer Journal, . 36 (2000) 789-801
- 40** Polymer modifiers and additives, J.T. Lutz, R.F. Grossman
- 41** Applied Clay Science, 15 (1999) 11-29
- 42** Pure & Applied Chemistry, 57 (1985) 1667—1678
- 43** Polymer, 40 (1999) 2331-2346
- 44** Polymer reinforcement handbook, Y. Lipatov
- 45** Polymer, 30 (1989) 1656-1662
- 46** Polymer, 44 (2003) 261-275
- 47** Polymer, 43 (2002) 2981-2992
- 48** Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 221 (1921) 163-198
- 49** Polymer Composites, 17 (1996) 384-392

- 50 Polymer, 50 (2009) 4066-4079
- 51 Polymer, 41 (2000) 1119–1129
- 52 PVC Handbook, E. Wilkers, J.W Summers

## **Capitolo 2**

- 1 Journal of vinyl & additive technology, 7 (2001) 203-213
- 2 Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44 (2006) 451–460
- 3 Polymer Testing, 23 (2004) 169–174
- 4 PVC Handbook, C. E. Wilkes, J.W Summers
- 5 Practical guide to PVC, S.G.Patrick
- 6 L'industria del PVC in Italia e il ruolo del materiale nel trasporto delle acque, F. Hero
- 7 Pure & Applied Chemistry, 53 (1981) 449-465
- 8 Macromolecular Rapid Communications, 23 (2002) 913-916
- 9 [www.tubipvc.it](http://www.tubipvc.it)
- 10 PVC Technology, W.V. Titov
- 11 Processing characteristics of U-PVC compounds, CIREs
- 12 Polymer International, 53 (2004) 515-522
- 13 Journal of Vinyl and Additive Technology, 4 (1998) 164-168
- 14 Journal of Macromolecular Science-Physic, B20 (1981) 161-166
- 15 Journal of Macromolecular Science-Physic, B20 (1981) 167-184
- 16 Polymer, 22 (1985) 1134-1136
- 17 Journal of Macromolecular Science and Physics, 1981, B20 ( 4), 465
- 18 Industrial Minerals, July 2001
- 19 Journal of Applied Polymer Science, 93 (2004) 966–971
- 20 Journal of Applied Polymer Science, 103 (2007) 3688-3693
- 21 Journal of Applied Polymer Science, 106 (2007) 3158-3164
- 22 Journal of Applied Polymer Science, 58 (1995) 1107-1115
- 23 Polymers modifiers and additives, J. T. Lutz, R. F. Grossman
- 24 Polymer modification: principles, techniques, and applications, J. J. Meister
- 25 Functional filler for plastics, M. Xanthos
- 26 Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, Vol2° Babasso –

Cobalto Hoepli

**27** Handbook of Polymer blends and composites, A. K. Kulshreshtha, C. Vasile

**28** www.galleries.com

**29** www.solvaypcc.com

**30** Plastics, Additives and Compounding, 7 (2005) 38-42

**31** Polymer composites, 24 (2003) 119-131

**32** Chemistry of Materials, 14 (2002) 4408-4415

**33** European Polymer Journal, 38 (2002) 2465–2475

**34** Polymer and Polymer Composites, 10 (2002) 121-172

### **Capitolo 3**

**1** Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici, S. Bruckner, G. Allegra, M. Pegoraro, F. P. La Mantia, EdiSES, 2001

**2** Wunderlich Thermal Analysis Academic Press, Boston, 1909

**3** norma ASTM D790

**4** norma ASTM D6110

**5** Fracture toughness evaluation of polymeric materials by impact tests using fracture mechanics methods, G. Ragosta

### **Capitolo 4**

**1** Journal of Applied Polymer Science, 103 (2007) 3688–3693

**2** Industrial Minerals, July 2001

**3** Journal of Vinyl and additive Technology, 4 (1998) 164-168

**4** Polymer Blends Handbook, L. A. Utracki, Springer - Verlag (2002)

**5** Polymer, 36 (1995) 2397-2401

**6** Journal of Material Science, 43 (2008) 3505-3509

**7** Mechanical properties of polymer and composites, L.E. Nielsen, R.F. Landel

**8** Principles of polymer engineering, N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, Oxford Science Publications

***APPENDICE***



## MECCANOCHIMICA

### 1 Introduzione

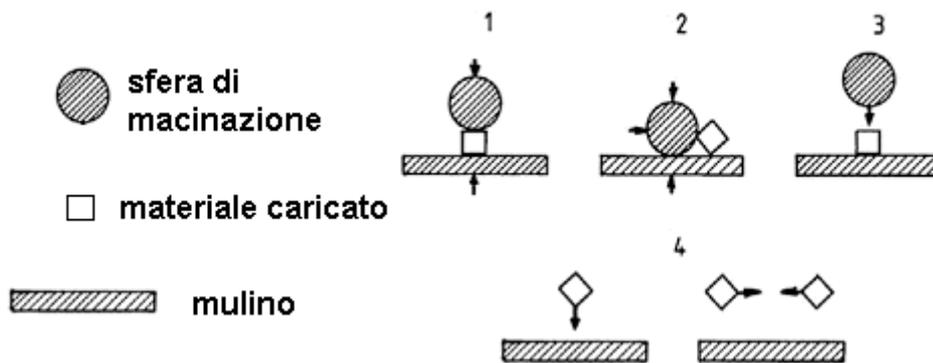
In chimica fisica esistono diversi settori di ricerca che studiano l'interazione tra differenti tipi di energia e la materia: radiochimica, elettrochimica, termochimica, fotochimica, etc. In particolare l'area riguardante l'effetto dell'energia meccanica sulle trasformazioni chimiche è chiamata *meccanochimica*, termine introdotto da Ostwald all'inizio del secolo scorso<sup>1,2</sup>.

Il termine meccanochimica è usato di solito per descrivere la scienza delle mutue trasformazioni delle energie chimiche e meccaniche che avvengono in tutti i tipi di sostanze. Attualmente il termine è usato in molti campi di attività ma spesso con diverso significato; per esempio la meccanochimica macromolecolare è definita come la parte di chimica dei polimeri che studia l'effetto di energia assorbita elasticamente dai sistemi polimerici sull'energia di attivazione e la cinetica di particolari reazioni chimiche. Il processo coinvolge tutti i livelli dell'organizzazione strutturale e la sua complessità aumenta all'aumentare della complessità del supporto macromolecolare e delle interazioni con l'ambiente. A loro volta le reazioni chimiche attivate dalle forze meccaniche danno origine a una nuova disposizione spaziale degli atomi, dei gruppi funzionali, delle macromolecole, delle strutture organizzate supramolecolari etc<sup>3</sup>.

I primi studi meccanochimici sono stati condotti utilizzando semplicemente la pressione e sforzi di shear mediante mortai per conferire energia meccanica ai sistemi; è stata poi considerata la macinazione fine e ultrafine come fonte di energia nella meccanochimica per ottenere particelle fino a dimensioni inferiori a 10 µm tanto che il termine high energy milling è frequentemente usato ora per sottolineare l'uso di strumenti di macinazione. Il *ball mill* è la più diffusa tecnica di attivazione meccanochimica di polveri. Il trattamento meccanico prevede l'utilizzo di mulini a sfere nei quali il moto comunicato ai reattori meccanochimici, le cosiddette giare di macinazione, determina l'azione molitrice

delle sfere contenute all'interno dei reattori. In particolare, l'attivazione delle polveri è dovuta alla successione di impatti che vedono coinvolte sfere e pareti del reattore. Durante ciascun impatto, una piccola frazione del carico complessivo di polvere rimane intrappolata tra le superfici collidenti e viene sottoposta a sforzi meccanici.

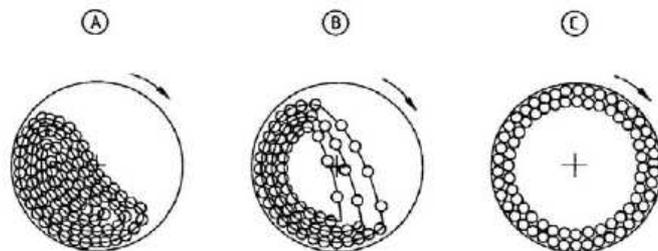
La tipologia di attivazione meccanica nei mulini ad alta energia coinvolge diversi tipi di sforzi: la compressione, lo shear (attrito), l'impatto come urto (sfera-particella) e l'impatto come collisione (particella-particella o particella-parete della giara).



**Figura 1:** I principali tipi di sforzi in un mulino:

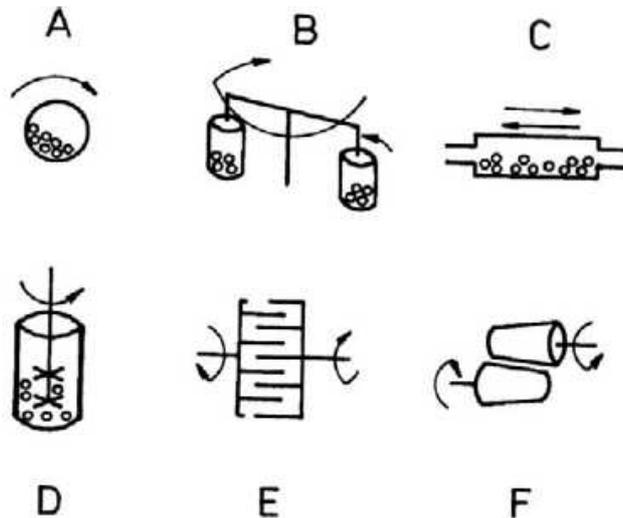
1) compressione, 2) attrito, 3) impatto-urto, 4) impatto-collisione

Quando si usa un mulino con delle sfere come corpi di macinazione i possibili moti delle sfere osservabili sono a cascata, caduta o centrifugo.



**Figura 2:** Possibili moti delle sfere in un mulino ad alta energia, A) a cascata, B) caduta o C) centrifugo

Si possono distinguere diversi tipi di mulino ai quali corrispondono le diverse tipologie di moto delle sfere<sup>1</sup>.



**Figura 3:** Tipi di mulino per macinazione. A) ball mill, B) mulino planetario, C) mulino vibrazionale, D) mulino ad agitazione, E) pin mill, F) mulino a rotazione.

La possibilità di estendere i limiti di solubilità in fase solida, di sintetizzare particolari leghe metalliche e compositi, la formazione di fasi metastabili e nanostrutturate e l'innescio di reazioni chimiche hanno accresciuto l'interesse scientifico e tecnologico nei confronti del *ball mill*, come dimostrato dall'elevatissimo numero di pubblicazioni dedicate presenti in letteratura.

L'attivazione meccanica per promuovere reazioni allo stato solido è stata utilizzata inizialmente per i sistemi metallici. La prima sintesi industriale di materiali mediante macinazione ad alta energia riguardava la produzione di manufatti di leghe complesse a base nichel, rinforzate con ossidi dispersi per applicazioni strutturali ad alta temperatura<sup>4</sup>. Grazie a tale metodo, denominato alligazione meccanica, si riuscì a realizzare una finissima dispersione di ossidi nella matrice metallica non ottenibile con i tradizionali metodi della metallurgia delle polveri. Il metodo, inoltre, permetteva non solo l'incorporazione degli ossidi nella matrice ma anche l'alligazione di titanio in polvere addizionato al sistema dimostrando così che avvenivano vere e proprie reazioni allo stato solido. Durante la macinazione, l'energia fornita dalle sfere viene dissipata sia come

calore sia in collisioni che causano saldature tra le particelle, deformazione plastica e fratture. Una vera svolta nell'interesse verso i processi meccanochimici si verificò a metà degli anni '80 quando Koch dimostrò che l'alligazione meccanica era una metodologia idonea a produrre leghe metalliche, a una temperatura prossima a quella ambiente, a partire dagli elementi in polvere. Tale lega non solo era stata ottenuta senza processi di fusione, ma si trattava anche di una lega amorfa, e cioè un composto metastabile non previsto dai dati di equilibrio termodinamico<sup>5</sup>.

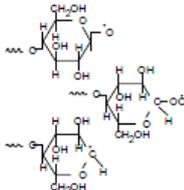
L'applicazione è stata poi applicata anche ai materiali polimerici; i primi studi hanno mostrato che diversi tipi di termoplastici, come poliammide, polietilene, polipropilene e acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) possono essere macinati in polveri molto fini usando mulini a sfere ad alta energia. Queste polveri possono essere poi processate a temperature ben inferiori alla loro temperatura di fusione; con questa tecnica sono state prodotte leghe poliammide/polietilene, poliammide/ABS con speciali strutture e proprietà<sup>6</sup>.

La possibilità di utilizzare la meccanochimica per la compatibilizzazione di fasi immiscibili è un'alternativa economica al classico metodo basato sull'utilizzo, in fase di miscelazione, di opportuni agenti compatibilizzanti. L'energia meccanica trasferita al sistema polimerico attraverso sforzi di shear e l'aumento istantaneo di temperatura locale possono portare alla rottura delle catene e alla formazione di specie radicaliche altamente reattive. Il risultato finale può essere la formazione di copolimeri a blocchi o di copolimeri ad innesto i quali, agendo come compatibilizzanti generati in situ, migliorano la compatibilità tra le fasi<sup>7</sup>.

Inoltre, la meccanochimica si è mostrata utile anche per l'aggraffaggio di sostanze a basso peso molecolare, come l'anidride maleica, su catene poliolefiniche<sup>8,9</sup>.

L'utilizzo dei mulini a sfere ad alta energia è stato infine studiato più recentemente in sistemi organici-inorganici<sup>10,11</sup>. A seguito di trattamenti meccanochimici, ad esempio, è stata ottimizzata la dispersione e l'adesione interfacciale tra le fasi in un sistema polimerico rinforzato con clay, con conseguente miglioramento delle proprietà finali del nanocomposito<sup>12</sup>.

Un riepilogo delle reazioni meccanochimiche studiate su diversi sistemi polimerici è riportato in Tabella 1.

Polymer type	Solicitation type	Medium nature	Type of split bond	Type of primary radical	Method of macroradical investigation	Stimulated mechano-chemical reaction
1	2	3	4	5	6	7
Polyethylene	vibratory milling mastication	inert air	$\geq C-C \leq$	$\sim\sim\sim CH_2-\dot{C}H_2$ $\sim\sim\sim CH_2-CH_2-O\dot{O}$	- radicalic acceptors - grafting	mechano-degradation block copolymerisation
Poly(vinyl chloride)	vibratory milling ultrasonation (in solution and suspension) two roll mixing	inert air	$\geq C-C \leq$	$\sim\sim\sim CH_2-\dot{C}H$   Cl $\sim\sim\sim \dot{C}H-CH_2$   Cl $\sim\sim\sim CH_2-\dot{C}H-O\dot{O}$   Cl $\sim\sim\sim \dot{C}H-CH_2-O\dot{O}$   Cl	- radicalic acceptors - grafting - block copolymerisation	mechano-degradation block copolymerisation grafting reticulation elimination of HCl
Poly(vinylidene chloride)	vibratory milling	inert	$\geq C-C \leq$	$\sim\sim\sim CH_2-\dot{C}(Cl_2)$ $\sim\sim\sim C(Cl_2)-\dot{C}H_2$	- grafting - block copolymerisation	mechano-degradation block copolymerisation grafting elimination of HCl
Poly(oxymethylene)	vibratory milling	inert air		$\sim\sim\sim CH_2-\dot{O}$ $\sim\sim\sim O-\dot{C}H_2$ $\sim\sim\sim O-\dot{C}H_2-O\dot{O}$	-ESR -radicalic acceptors - grafting	mechano-degradation block copolymerisation grafting elimination of $CH_2O$
Poly( $\epsilon$ -caprolactam)	vibratory milling shearing in capillary	inert polar liquids	$\geq C-C \leq$ $\geq C-N \leq$	$\sim\sim\sim OC-NH-\dot{C}H_2$ $\sim\sim\sim OC-NH-(CH_2)_5-\dot{C}H_2$	-radicalic acceptors - grafting	-mechano-degradation -block and graft copolymerisation -polycondensation -hydrolysis
Cellulose and derivatives	vibratory milling cryolysis	inert air			-radicalic acceptors - grafting	-mechano-degradation -block and graft copolymerisation -mechano-chemical polycondensation -hydrolysis
Lignine	vibratory milling	inert air	$\geq C-C \leq$ $\geq C-O-C \leq$	—	-ESR -radicalic acceptors -grafting	-mechano-degradation -block and graft copolymerisation -

**Table 3.59 (continued)**

1	2	3	4	5	6	7
Poly(ethylene terephthalate)	vibratory milling cryolysis	inert	$\sim\sim\sim C-O \sim\sim\sim$    O $\sim\sim\sim O-CH_2 \sim\sim\sim$	$\sim\sim\sim C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(=O)-\dot{O}$ $\sim\sim\sim O-CH_2-CH_2-\dot{O}$  $\sim\sim\sim C(=O)-\text{C}_6\text{H}_4-\dot{C}(=O)$ $\sim\sim\sim O-CH_2-CH_2-\dot{O}$	-ESR -radicalic acceptors - grafting	-mechano-degradation -block and graft copolymerisation -mechano-chemical polycondensation and hydrolysis

Tabella 1: Possibili reazioni meccanochimiche per alcuni polimeri

Nonostante i numerosi studi sull'argomento, la comprensione dei processi di attivazione meccanica di polveri mediante *ball mill* risulta tuttavia ancora largamente incompleta, mancando una solida base teorica per l'interpretazione

dei fenomeni osservati a livello sperimentale e procedure sperimentali tali da consentire il pieno controllo delle condizioni operative.

Lo sviluppo di modelli termodinamici e meccanicistici, unitamente all'impiego di tecniche di simulazione numerica mediante dinamica molecolare o metodi Monte Carlo, ha certamente contribuito ad una migliore comprensione dei diversi fattori che, legati all'accumulo di difetti generati dal trattamento mecano-chimico, possono provocare variazioni nella struttura e nella reattività dei materiali. Tuttavia, se da una parte tali studi sono in grado di mettere in luce i più fini dettagli relativamente alla dinamica dei difetti ed alla loro influenza sui meccanismi microscopici di evoluzione strutturale, dall'altra non consentono di stabilire legami precisi tra quanto osservato sperimentalmente e la dinamica di una popolazione di difetti interagenti di varia natura che evolve in condizioni di non equilibrio. In altri termini, esiste una profonda separazione tra studi teorici e modellistici ed indagini sperimentali.

Tale significativa discordanza tra gli studi teorici e i risultati sperimentalmente osservati ha indotto alcuni autori all'adozione di un approccio puramente cinetico. I modelli così sviluppati si sono dimostrati capaci di cogliere gli aspetti fondamentali delle trasformazioni strutturali indotte dall'attivazione mecano-chimica ed hanno permesso di stabilire relazioni fondamentali tra la natura della trasformazione osservata, la sua velocità ed i principali parametri del trattamento meccanico. Il quadro che sta rapidamente emergendo dai risultati ottenuti mostra un'interessante connessione tra energia di impatto, frequenza e numero delle collisioni e grado di trasformazione strutturale e sottolinea l'importanza della completa caratterizzazione delle dinamiche cui sono soggette le polveri e le sfere durante la macinazione. Le conoscenze riguardanti quest'ultimo punto sono sorprendentemente limitate. La mancanza di informazioni dettagliate riguarda non tanto i semplici mulini oscillatori, per i quali sono disponibili da tempo studi piuttosto approfonditi quanto i più complessi mulini planetari. In quest'ultimo caso, per lungo tempo i modelli cinematici hanno costituito l'unica fonte di informazione. Congiuntamente ai risultati ottenuti attraverso modellazioni numeriche, le evidenze sperimentali hanno consentito di quantificare importanti parametri di processo, quali l'energia

di impatto e la frequenza delle collisioni, e di descrivere in dettaglio i moti delle sfere all'interno delle giare di macinazione. Mancano, tuttavia, le conoscenze di base per razionalizzare la reattività di polveri sottoposte a rapide deformazioni plastiche, il pieno controllo delle condizioni sperimentali e, di conseguenza, l'ottimizzazione delle procedure utilizzate.

Partendo da questi presupposti, si giunse all'idea che il problema fondamentale per realizzare un salto qualitativo nella comprensione delle reazioni meccanochimiche era la quantificazione dei trasferimenti di energia meccanica che avvengono durante un processo di macinazione.

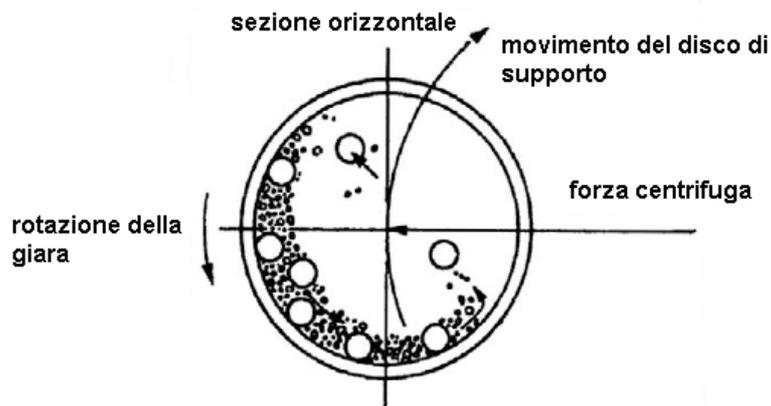
In una reazione chimica, normalmente, si parte dai reagenti e si arriva ai prodotti previsti dalle condizioni dell'equilibrio termodinamico. Nel caso di reazioni allo stato solido, l'ottenimento di prodotti metastabili non d'equilibrio non è un fatto raro ed è spesso voluto nel senso che prodotti al di fuori dell'equilibrio sono spesso portatori di peculiari proprietà. Pertanto un certo sistema, in funzione delle condizioni operative, può evolvere in direzioni diverse e portare a prodotti finali diversi che possono essere d'equilibrio o meno.

Qualunque sia il prodotto finale, ogni percorso è caratterizzato da una propria energia di attivazione. Nella realtà si presentano situazioni diverse ma si possono individuare due grandi classi: alcuni sistemi evolvono in una sola direzione e hanno un'energia di attivazione piccola paragonata ai normali input energetici forniti da un mulino. La reazione viene attivata da qualsiasi condizione operativa e, presumibilmente, l'unico fattore che governa il prodotto finale è il lavoro integrale speso sul sistema e cioè il prodotto della potenza per il tempo di macinazione. Tale reazione viene indicata come *cumulativa*. Altri sistemi, invece, evolvono in direzioni diverse a seconda dei diversi input energetici. Si è allora in presenza di possibili reazioni competitive: l'evoluzione della reazione dipende da un *effetto soglia*: in questo caso il fattore che governa la reazione è il trasferimento energetico per collisione, il quale, raggiungere o meno un determinato valore, può portare il sistema a seguire l'uno o l'altro dei due percorsi di reazione.

### 1.1 Il mulino planetario a sfere

Il mulino planetario a sfere deve il suo nome al movimento planetario della giara di macinazione. Poiché la giara e il disco su cui essa è poggiata ruotano in direzione opposta, anche le forze centrifughe agiscono alternativamente in direzione opposta. Per cui, ad un certo istante, la composizione delle forze è tale che una biglia si stacca dalla parete e, dopo aver attraversato la giara, collide con la parete opposta<sup>13</sup>.

La carica all'interno della giara compie due moti relativi: un moto rotazionale intorno all'asse del mulino e un moto planetario intorno all'asse della giara. Il mulino planetario sfrutta il principio della forza centrifuga anziché della forza gravitazionale; il miglioramento delle forze agenti sul corpo rispetto ad un mulino a sfere convenzionale è ottenuto grazie all'azione combinata dei due campi di forze centrifughe.



**Figura 4:** Movimento della giara e delle sfere in un mulino planetario

#### Il modello cinematico a collisione per i trasferimenti di energia

In un processo di macinazione caratteristico di un mulino a sfere viene realizzato un trasferimento di energia meccanica dai corpi macinanti (biglie e pareti del mulino) al sistema sottoposto a macinazione. Ovviamente le condizioni operative del processo influenzano grandemente il trasferimento di energia e di conseguenza i prodotti ottenuti. Un'analisi approfondita del processo richiede di conoscere come avviene il trasferimento di energia e in che modo l'energia trasferita promuove le deformazioni reticolari nei

componenti, la diffusione interatomica, gli aumenti locali di temperatura e di pressione. Lo scopo finale è quello di arrivare a una capacità di predizione in grado di permettere la preparazione di un determinato prodotto stabilendo opportunamente le necessarie condizioni operative.

I trasferimenti dell'energia meccanica avvengono, in linea di principio, attraverso due meccanismi: attrito e collisione. Nella situazione tipica di un attritore con alti riempimenti del recipiente sono prevalenti i fenomeni di attrito (sfregamento e rotolamento delle biglie). In un mulino planetario da laboratorio il riempimento è di solito modesto e la collisione diventa l'evento dominante<sup>14</sup>.

Il modello cinematico a collisione utilizzato per lo studio dei fenomeni che avvengono in un mulino planetario a sfere si basa sui seguenti parametri.

*Variabili*

**N<sub>b</sub>** numero di sfere

**W<sub>p</sub>** velocità angolare del piatto del mulino [rad]/[s]

**t** tempo di macinazione [s]

*Parametri geometrici*

**d<sub>b</sub>** diametro di una sfera [m]

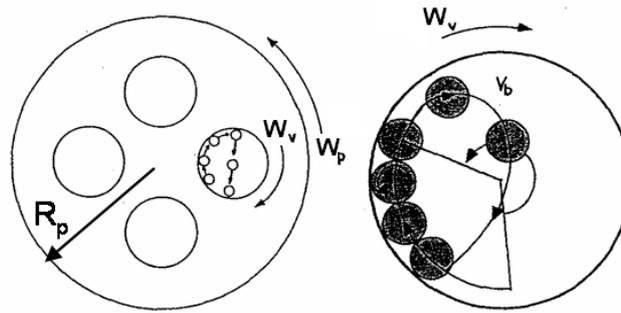
**m<sub>b</sub>** massa di una sfera [Kg]

**D<sub>v</sub>** diametro della giara [m]

**H<sub>v</sub>** altezza della giara [m]

**R<sub>p</sub> – R<sub>v</sub>** distanza dal centro del mulino al centro della giara e dal centro della giara alla sua periferia [m]

**W<sub>v</sub>** velocità angolare assoluta della giara [rad]/[s]



**Figura 5:** Principali variabili e parametri geometrici utilizzati per lo studio dei fenomeni che avvengono in un mulino planetario a sfere

*Altri parametri*

$l_b$  – sfere per strato

$$l_b = \left( \frac{D_v / \sqrt{2}}{d_b} \right)^2$$

$n_l$  – numero di strati

$$n_l = H_v / d_b$$

$N_{b,v}$  numero di sfere che possono essere contenute nella giara in un arrangiamento semplice cubico

$$N_{b,v} = l_b * n_b$$

$N_{b,s}$  numero di sfere necessarie per coprire un terzo della superficie interna della giara in un arrangiamento cubico semplice

$$N_{b,s} = \left( \frac{H_v}{3} * d_b \right) * \left( \frac{\sqrt{D_v / 2}}{d_b} \right)^2$$

$n_v$

$$n_v = N_b / N_{b,v}$$

$n_s$

$$n_s = N_b / N_{b,s}$$

$\epsilon$  – parametro geometrico

$$\epsilon = \log_{\frac{N_{b,s}}{N_{b,v}}} (0,5)$$

$f$  – frequenza

$$f = K * \frac{(W_p - W_v)}{2} * \pi$$

$\varphi_b$  – grado di riempimento della giara

$$\varphi_b = (1 - n_v^\epsilon)$$

Il modello cinematico si basa sulle seguenti ipotesi:

- La sfera si muove solidale con il punto P della periferia (senza rotolare o scivolare sulla parete interna della giara) fino a che la combinazione delle forze inerziali è tale per cui la sfera si stacca dalla parete e, dopo aver attraversato la giara, collide con la parete opposta<sup>15</sup>.
- La sfera e la parete interna sono ricoperte da uno strato sottile di polvere in modo che si può considerare che tutta l'energia cinetica di una sfera è trasferita alla polvere durante l'impatto (urto anelastico)<sup>5,16,17</sup>.
- L'energia è rilasciata solo con la collisione tra una sfera e le pareti della giara<sup>5</sup>.
- K è costante in relazione al tempo necessario per dissipare l'energia di una sfera. Il valore di K dipende dal diametro della sfera ed è stato valutato pari a circa 1,5 per una sfera di 8-10mm<sup>5,6</sup>.

Le principali equazioni alla base del modello cinematico sono di seguito riportate:

Energia cinetica di una sfera prima della collisione:

$$E_s = \frac{1}{2} m_b V_b^2 \quad (1)$$

Energia cinetica di una sfera dopo una serie di urti:

$$E_s = \frac{1}{2} m_b V_s^2 \quad (2)$$

Energia rilasciata dalla sfera dopo una serie di urti:

---

<sup>(1)</sup>  $m_b$  massa della sfera  
 $V_b$  velocità assoluta della sfera

<sup>(2)</sup>  $V_s$  velocità di una sfera dopo una successione di collisioni (velocità della parete interna)

$$\Delta E_b = \frac{1}{2} m_b (V_b^2 - V_s^2)$$

Nel caso di un numero finito di biglie, l'equazione suddetta deve essere modificata in modo da tenere conto del grado di riempimento della giara e dell'interferenza reciproca tra le biglie. Si introduce così un fattore,  $\varphi_b$ , minore di 1 (vedi Appendice).

$$\Delta E_b^* = \varphi_b \Delta E_b \quad [\text{Kg}][\text{m}]^2/[\text{s}]^2 \quad (3)$$

La potenza totale trasferita dal mulino al sistema durante la serie di collisioni risulta essere:

$$P = \varphi_b \Delta E_b N_b f_b \quad [\text{Kg}][\text{m}]^2/[\text{s}]^3 \quad (4)$$

Quindi l'energia totale trasferita dal mulino al sistema durante la serie di collisioni:

$$P^* = Pt \quad [\text{Kg}][\text{m}]^2/[\text{s}]^2 \quad (5)$$

Da considerazioni vettoriali sulla velocità e accelerazione della giara e del disco di supporto si trova che l'espressione della velocità assoluta di una sfera che si stacca dalla parete al punto di distacco ( $R_v \rightarrow R_v - d_b/2$ ) è:

$$V_b = [(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - \frac{d_b}{2})^2 (1 - \frac{2W_v}{W_p})]^{1/2} \quad (6)$$

---

(<sup>3</sup>)  $\varphi_b$  grado di riempimento della giara

(<sup>4</sup>)  $N_b$  numero delle sfere  
 $f_b$  frequenza con cui le sfere sono lanciata sulla parete opposta della giara

(<sup>5</sup>)  $t$  tempo di trattamento nel mulino

(<sup>6</sup>)  $d_b$  diametro delle sfere

Dopo alcuni urti la sfera diventa solidale di nuovo con la giara e in queste condizioni la velocità assoluta  $V_s$ , uguale a quella della parete interna della giara, può essere espressa come:

$$V_b = [(W_p R_p)^2 + W_v^2 (R_v - \frac{d_b}{2})^2 + 2W_p W_v R_p (R_v - \frac{d_b}{2})]^{1/2}$$

e

$$\Delta E_b = E_b - E_s = -m_b [W_v^3 \frac{(R_v - \frac{d_b}{2})}{W_p} + W_p W_v R_p] (R_v - \frac{d_b}{2})$$

Quindi, sostituendo nelle equazioni precedenti la potenza e l'energia trasferita dal mulino alla polvere risulta essere:

$$P = -\varphi_b K N_b m_b (W_p - W_v) [W_v^3 \frac{(R_v - \frac{d_b}{2})}{W_p} + W_p W_v R_p] \frac{(R_v - \frac{d_b}{2})}{2\pi} \quad (7)$$

$$P^* = (\frac{Pt}{KPW}) = -\varphi_b N_b m_b t (W_p - W_v) [W_v^3 \frac{(R_v - \frac{d_b}{2})}{W_p} + W_p W_v R_p] \frac{(R_v - \frac{d_b}{2})}{2\pi PW}$$

#### Determinazione del grado di riempimento della giara: $\varphi_b$

In modo da ottenere una semplice espressione analitica per  $\varphi_b$ , assumiamo che:

- I.  $\varphi_b = 1$  per  $n_v = 0$  (giara vuota)
- II.  $\varphi_b = 0$  per  $n_v = 1$  (giara piena)
- III.  $\varphi_b \approx 1$  per  $n_s = 1$  (ciò significa che fino ad un terzo la superficie interna non è coperta, l'urto reciproco delle sfere è trascurabile)

---

(7)  $W_p$  e  $W_v$  velocità angolare assoluta del piatto del mulino e della giara

$R_p$  e  $R_v$  distanza dal centro del mulino al centro della giara e dal centro della giara alla sua periferia

Secondo queste assunzioni:

$$\varphi_b = (1 - n_v^\varepsilon) n_v = \frac{N_b}{N_{b,v}} \quad (8)$$

Dove  $\varepsilon$  è un parametro che dipende dal diametro delle sfere e può essere valutato a partire dalla terza affermazione suddetta:

$$0.95 = \left[ 1 - \left( \frac{N_{b,s}}{N_{b,v}} \right)^\varepsilon \right]$$

Per calcolare  $N_{b,v}$  assumiamo che la polvere riempie i vuoti lasciati dall'arrangiamento cubico delle sfere nella giara e non occupa spazio extra. Nel considerare l'arrangiamento cubico delle sfere come spazio disponibile per le sfere si deve considerare il più grande parallelepipedo che può entrare perfettamente nella giara cilindrica.

In questo modo possiamo calcolare il numero di sfere necessarie per coprire, in una disposizione cubica, un terzo della superficie interna della giara,  $N_{b,s}$ , e allora  $n_s$  ( $n_s = N_b/N_{b,s}$ ).

Il fattore di riempimento  $\varphi_b$  dovrebbe essere determinato da misure sperimentali della potenza dissipata nel mulino per differenti livelli di riempimento della giara:

#### Determinazione della frequenza di collisione: $f_b$

La frequenza delle collisioni è proporzionale alla velocità di rotazione del mulino mediante una costante, dipendente dalla geometria del mulino, secondo la seguente equazione:

$$f_b = \frac{K(W_p - W_v)}{2\pi} \quad (9)$$

---

<sup>(8)</sup>  $N_b$  numero di sfere,

$N_{b,v}$  numero di sfere che possono essere contenute nella giara in un arrangiamento semplice cubico

$N_{b,s}$  numero di sfere necessarie per coprire un terzo della superficie interna della giara in un arrangiamento cubico semplice

<sup>(9)</sup>  $K$  è una costante legata al tempo necessario per dissipare l'energia  $\Delta E \cdot b$ . E' uguale a 1,5 per sfere di dimensioni di 8-10mm (b).

## **2. Procedura sperimentale**

### **2.1 Materiali e preparazione della dry blend**

Il materiale oggetto di studio è la dry blend, ovvero un compound di PVC contenente il 3% in peso di stabilizzante, rispetto al totale resina-stabilizzante, costituiti da una miscela di stearati inorganici, non a base piombo, e di cere paraffiniche.

La resina e lo stabilizzante sono stati miscelati in un mixer ad alta velocità fino a raggiungere la temperatura di 100°C.

### **2.2 Trattamento nel mulino planetario a sfere e processing**

La dry blend è stata trattata in un mulino planetario a sfere RETSCH PM100 con una tazza di miscelazione in acciaio di 125cm<sup>3</sup> di volume e sfere in acciaio inox di 10mm di diametro. Il rapporto in peso sfere/materiale è di 10/1 (g).

La velocità di miscelazione utilizzata è 650rpm. Sono stati, invece, utilizzati diversi tempi di miscelazione, ovvero 20, 45, 90, 180, 270min. I materiali così trattati vengono indicati rispettivamente con le sigle Vibro I, Vibro II, Vibro III, Vibro IV, Vibro V.

Dopo il trattamento nel mulino il composito è stato miscelato nel fuso a 170°C, per 10min. e a 60rpm usando un miscelatore Brabender con camera da 65g.

Il materiale processato è stato successivamente stampato per pressofusione per ottenere piastrine da 3mm di spessore da cui ricavare i provini per le successive caratterizzazioni.

### **2.3 Analisi morfologica**

Le dry blends trattate nel mulino planetario a sfere e la dry blend non trattata sono state osservate al microscopio elettronico a scansione (SEM), Philips XL20. I campioni sono stati preventivamente ricoperti con un coating di Au/Pd dello spessore di circa 18nm.

#### **2.4 Diffrazione dei Raggi X ad Alto Angolo (WAXS)**

Gli spettri di diffrazione dei Raggi X ad Alto Angolo sono stati raccolti su polveri di PVC tal quale e di PVC sottoposto a trattamento (Vibro I – Vibro V), utilizzando un diffrattometro Philips PW3020/00 (radiazione Cu  $k\alpha$  filtrata con nichel).

#### **2.5 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)**

L'analisi calorimetrica è stata effettuata utilizzando un calorimetro differenziale a scansione Mettler DSC822. I campioni, in celle di alluminio chiuse, sono stati sottoposti ad una scansione termica in atmosfera inerte da 30 a 240°C alla velocità di 20°C/min

#### **2.6 Prove ad Impatto Charpy**

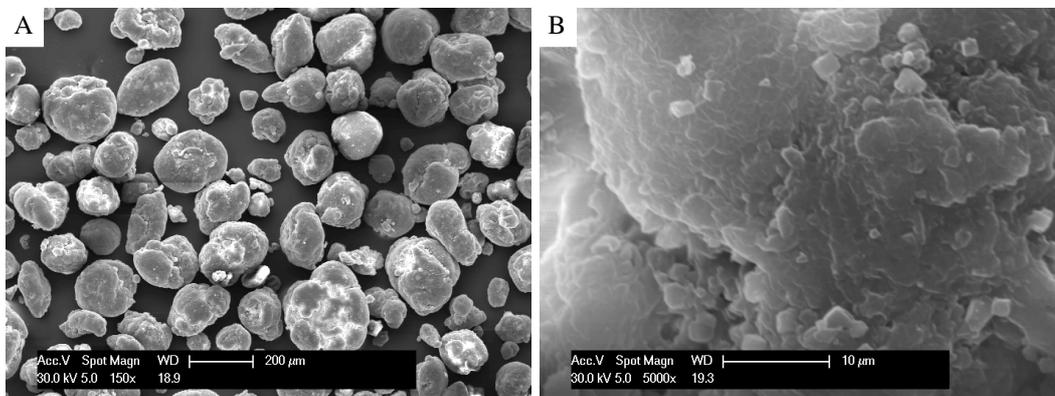
Le prove di impatto sono state condotte su provini di dimensioni 3 x 10 x 70 mm, per ogni sistema sono stati testati 5 campioni. Sui provini è stato effettuato un doppio intaglio, uno macroscopico mediante una sega ed uno a lametta, per una profondità totale di 4mm. La macchina di prova è un pendolo Charpy strumentato della Ceast con massima energia di impatto di 5J. Per i materiali è stata scelta un'energia di 3.6J ed una velocità di impatto di 1m/s.

### 3. Risultati e Discussione

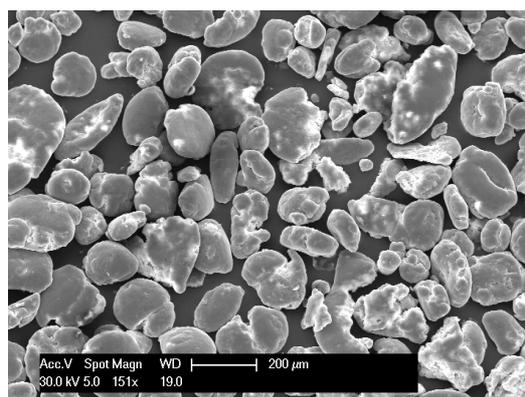
#### 3.1 Caratterizzazione delle dry blends trattate nel mulino planetario a sfere

Le dry blends trattate nel mulino planetario a sfere per diversi tempi sono state analizzate mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

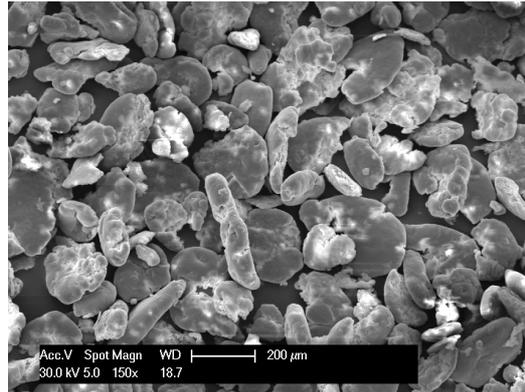
La morfologia dei sistemi trattati nel mulino, Vibro I – V, viene illustrata nelle Figure 7-11; in Figura 6 è riportata, per confronto, la morfologia della dry blend PVC non trattata.



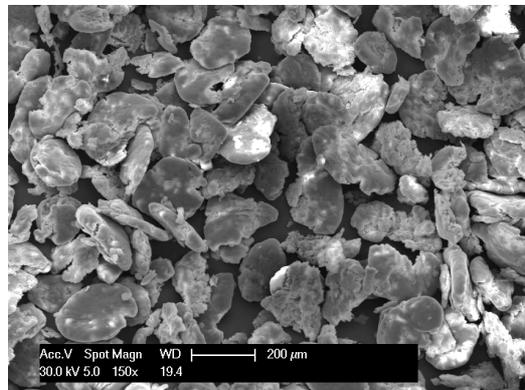
**Figura 6:** Micrografia elettronica a scansione della polvere di PVC: A-150X; B-5000X



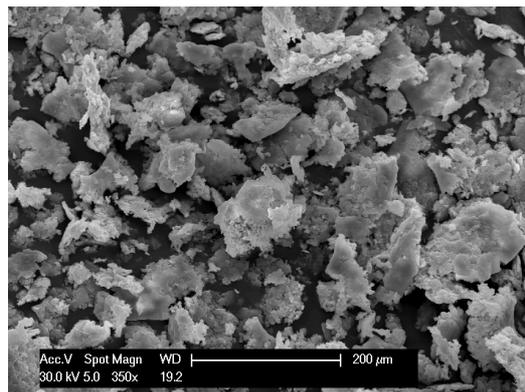
**Figura 7:** Micrografia elettronica a scansione della polvere di PVC trattata per 20 min (150X)



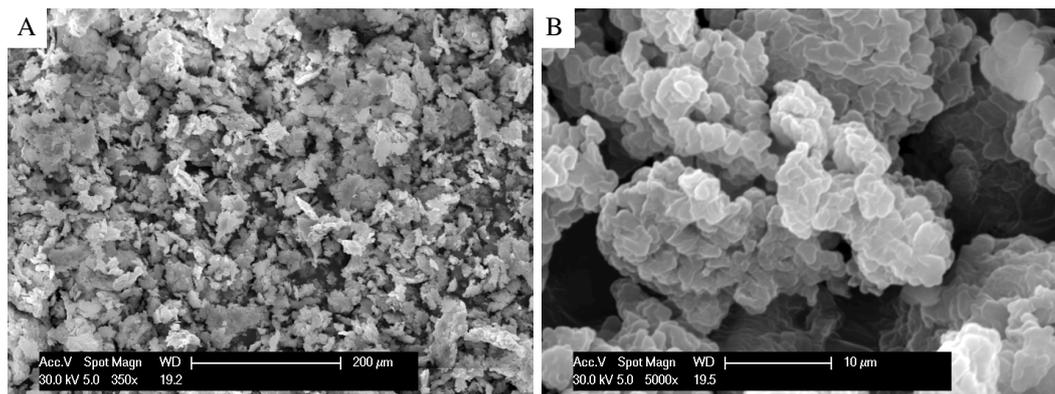
**Figura 8:** Micrografia elettronica a scansione della polvere di PVC trattata per 45 min (150X)



**Figura 9:** Micrografia elettronica a scansione della polvere di PVC trattata per 90 min (150X)



**Figura 10:** Micrografia elettronica a scansione della polvere di PVC trattata per 180 min (350X)



**Figura 11:** Micrografia elettronica a scansione della polvere di PVC trattata per 270 min (A-350X, B-5000X)

L'analisi delle Figure 6A e 6B conferma che la morfologia del PVC presenta una struttura gerarchica, prodotta dalla polimerizzazione in sospensione. I grani sono di forma sferica ed hanno una dimensione di circa  $150\mu\text{m}$  (Figura 6A). Questi grani sono costituiti da agglomerati di dimensioni inferiori ( $\sim 10\mu\text{m}$ ) racchiusi da una membrana come è possibile evidenziare nella figura a più alto ingrandimento (Figura 6B). Tali agglomerati sono a loro volta costituiti da particelle primarie di dimensioni di circa  $1\mu\text{m}$ .

All'aumentare del tempo di trattamento nel mulino si osserva una deformazione dei grani, che comporta la perdita della forma sferica ed una progressiva destrutturazione che causa una diminuzione della dimensione dei grani.

Infatti, oltre i 90 minuti di trattamento è stato necessario aumentare l'ingrandimento delle micrografie per riuscire ad apprezzare la morfologia dei grani. Infine, nelle condizioni più drastiche si osserva la scomparsa della membrana che racchiude gli agglomerati e le particelle primarie sono direttamente visibili (Figura 11B)

La progressiva destrutturazione dei grani si traduce in una perdita dell'organizzazione strutturale dei cristalli primari<sup>10,18,19</sup>.

Si è proceduto ad una caratterizzazione strutturale dei campioni trattati nel mulino planetario a sfere mediante diffrazione di raggi X ad alto angolo (WAXS). Il profilo di diffrazione del PVC amorfo è stato ottenuto da dati di letteratura<sup>20</sup>.

Il grado di cristallinità,  $X_c$ , del PVC e dei campioni sottoposti a trattamento ne mulino è stato calcolato utilizzando l'equazione:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a}$$

dove:

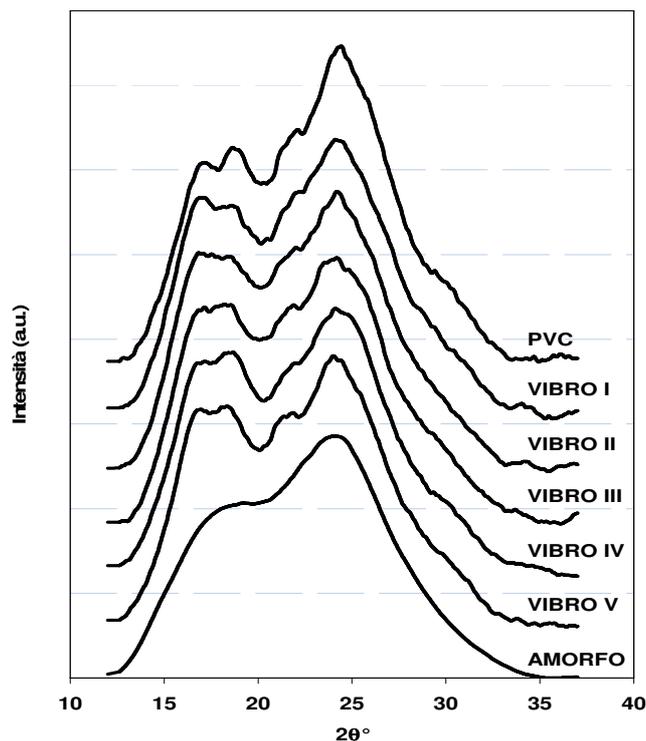
$A_c$  = area sottesa al profilo di diffrazione della fase cristallina

$A_a$  = area sottesa al profilo di diffrazione della fase amorfa

È stata osservata una diminuzione progressiva del contenuto di cristallinità come riassunto in Tabella 1 ed illustrato in Figura 12.

<b>Campione</b>	<b>cristallinità</b>
PVC	0,20
Vibro I	0,16
Vibro II	0,14
Vibro III	0,12
Vibro IV	0,12
Vibro V	0,10

**Tabella 1:** Contenuto di cristallinità delle dry blend trattate valutato tramite WAXS



**Figura 12:** Spettri di diffrazione: PVC, sistemi Vibro I – V e profilo del PVC amorfo

Le polveri trattate al mulino planetario a sfere sono state caratterizzate mediante calorimetria differenziale a scansione (DSC). L'analisi dei termogrammi ha consentito di evidenziare che sebbene il contenuto di cristallinità a carico dei cristalliti primari risulti pressoché invariato, il relativo processo di fusione è fortemente anticipato a seguito del trattamento. Infatti mentre nel caso del PVC la temperatura di inizio fusione dei cristalliti primari è di 152°C, nei sistemi Vibro I – V essa è di circa 30°C più bassa. L'anticipo della temperatura di fusione a fronte di un contenuto di cristallinità pressoché costante è indice della presenza di strutture cristalline peggio organizzate. Questo dato è in linea con quanto evidenziato dall'analisi WAXS; è ben noto infatti che l'analisi ai raggi X ad alto angolo consente di determinare, nel caso del PVC, il contenuto di cristallinità a carico dei cristalliti primari meglio organizzati.

In Figura 13 sono riportati i termogrammi relativi alle dry blend trattate al mulino e per confronto quello del PVC tal quale.

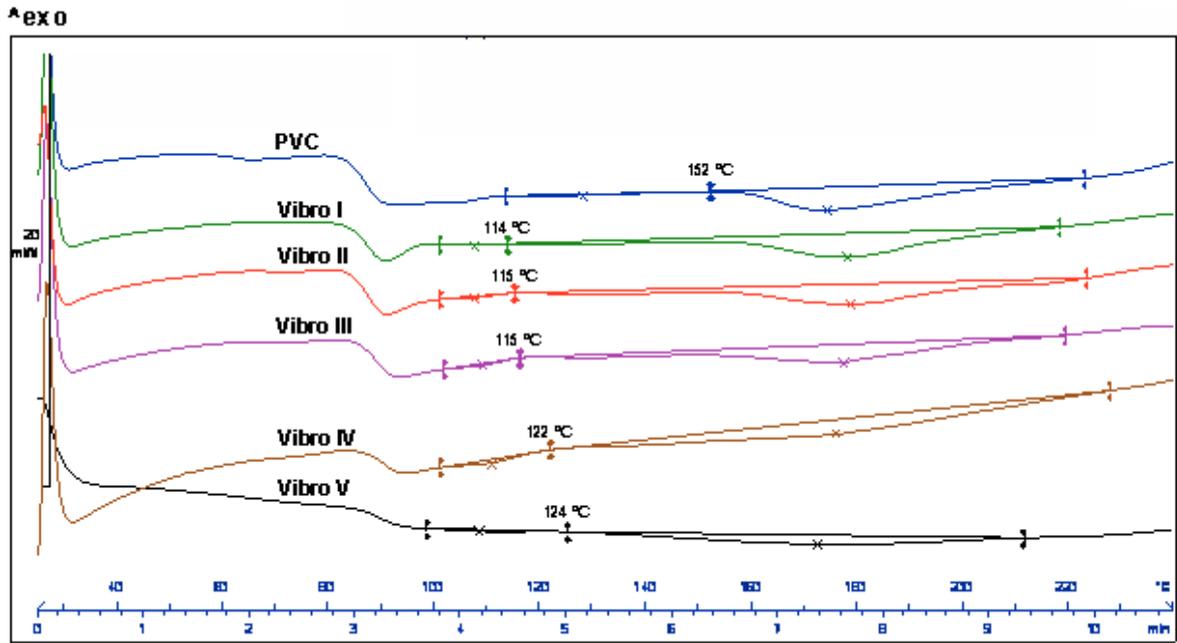


Figura 13: Termogrammi: PVC, sistemi Vibro I – V

### 3.2 Caratterizzazione dei sistemi processati

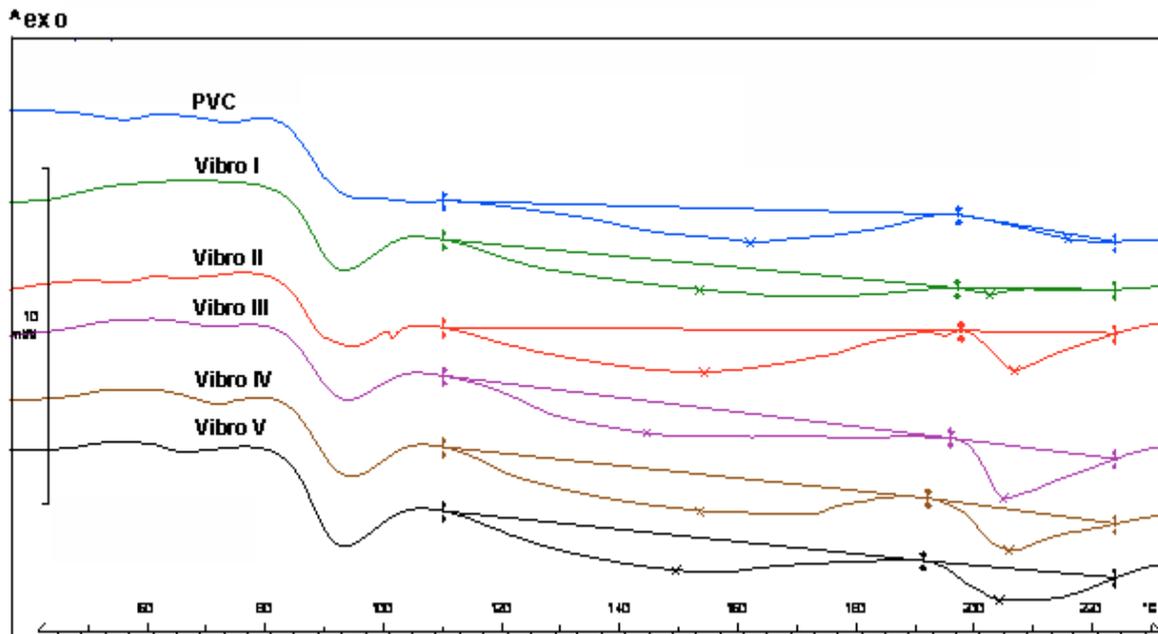
È stato osservato che, in linea con i dati riportati in letteratura, la destrutturazione degli aggregati ha un effetto importante sulla lavorabilità del PVC<sup>21,11</sup>. La riduzione dei grani in particelle primarie di dimensioni minori determina una minore resistenza a scorrimento della polvere, che comporta una riduzione della frizione durante il processing. Una conseguenza di quanto appena discusso è stato l'aumento dei tempi di gelificazione osservato nei sistemi trattati nel mulino planetario a sfere, Tabella 2.

<b>Campione</b>	<b>Tempo di gelificazione (min)</b>
PVC	1,8
Vibro I	2,0
Vibro II	2,1
Vibro III	2,2
Vibro IV	2,5
Vibro V	2,6

**Tabella 2:** Tempo di gelificazione dei sistemi trattati nel mulino a sfere

L'analisi calorimetrica effettuata sui campioni stampati dopo il processing ha evidenziato un importante effetto del tempo di trattamento sul contenuto di cristalliti primari. Infatti sebbene nel PVC tal quale risulta presente una piccolissima percentuale, circa l'1%, di cristalliti primari, paragonabile a quella relativa al sistema Vibro I, a tempi di trattamento più lunghi tale contenuto risulta circa triplicato. Tale risultato può essere spiegato sulla base delle seguenti considerazioni: nelle condizioni in cui viene normalmente processato, il PVC fonde per l'effetto combinato della temperatura e degli sforzi meccanici imposti dall'estrusore o dal miscelatore. L'organizzazione in grani primari del polimero viene normalmente distrutta durante la miscelazione in cui le particelle sono densificate e fuse insieme. Tuttavia questo processo è funzione delle dimensioni dei grani primari, ovvero poiché sono soprattutto gli sforzi di taglio a

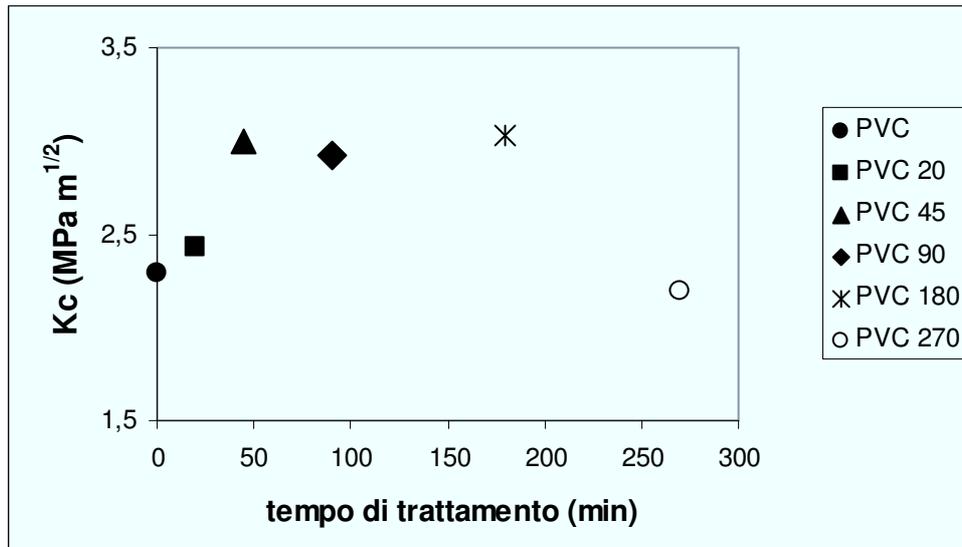
promuoverne la disgregazione, a parità di sforzo i grani più piccoli risulteranno più stabili perché sottoposti a forze minori. Quindi, la presenza di cristalliti primari è imputabile alla riduzione della dimensione dei grani in seguito al trattamento nel mulino planetario a sfere. In Figura 14 sono riportati i termogrammi relativi ai sistemi Vibro I-V processati.



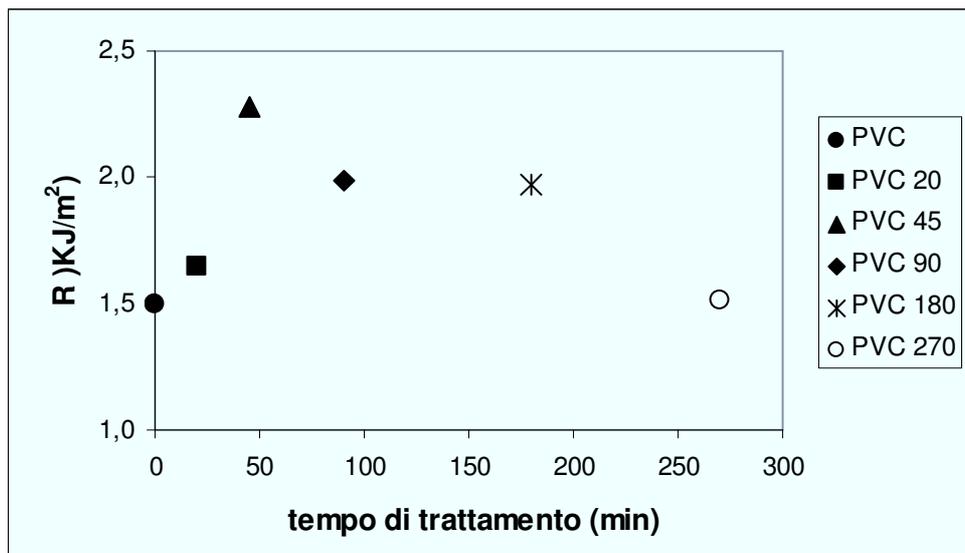
**Figura 14:** Termogrammi relativi ai sistemi processati: PVC; Vibro I – V

Sui sistemi trattati nel mulino planetario e successivamente processati e per confronto sul PVC processato sono stati effettuati test meccanici ad alta velocità di deformazione su provini intagliati.

L'elaborazione dei dati sperimentali è stata effettuata mediante la teoria della meccanica della frattura elastica lineare. Sono stati così calcolati i valori del fattore di intensificazione degli sforzi,  $K_{Ic}$ , e della resilienza,  $R$ , riportati graficamente in Figura 15 e 16.



**Figura 15:** Fattore di intensificazione degli sforzi,  $K_c$ , delle dry blends a base PVC in funzione del tempo di trattamento nel mulino a sfere.



**Figura 16:** Resilienza,  $R$ , delle dry blends a base PVC in funzione del tempo di trattamento nel mulino a sfere.

Il trattamento al mulino planetario a sfere per tempi compresi tra 45 e 180 minuti ha determinato un notevole incremento sia del fattore di intensificazione degli sforzi  $K_c$  sia della resilienza  $R$ . I campioni trattati per 20min presentano, invece, un incremento meno significativo di tali parametri. Infine, il trattamento

per 270 minuti ha causato un ritorno dei parametri a valori paragonabili a quelli del PVC tal quale.

Come discusso nell'analisi calorimetrica, la percentuale di cristalliti primari che permane nei sistemi trattati e successivamente processati risulta pressoché analoga al PVC non trattato nel caso della dry blend Vibro I (20 min.) mentre è all'incirca triplicata nel caso dei sistemi Vibro II – V (45 ÷ 270 min).

Sebbene durante il processing, il processo di gelificazione porti in principio alla totale fusione dei grani primari, l'eventuale permanenza anche di piccole quantità di queste strutture può avere un effetto tenacizzante sul PVC<sup>22</sup>. L'aumento della resistenza a frattura registrato per i campioni Vibro II – IV può quindi essere correlato all'aumento del contenuto di cristalliti primari registrato nell'analisi DSC. Il campione Vibro I presenta una cristallinità primaria comparabile col PVC non trattato e dei parametri meccanici simili, mentre per il campione Vibro V può essere ipotizzato l'insorgere di processi degradativi dovuti alla lunga permanenza nel mulino.

#### **4. Riferimenti bibliografici**

- 1** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering, Peter Baláž
- 2** Mechanochemistry of Materials, E.M. Gutman
- 3** Macromolecular mechanochemistry, C.Vasiliu-Oprea, F.Dan
- 4** Material Transaction, 1 (1970) 2394
- 5** Energia, Ambiente e Innovazione 3/2001
- 6** Journal of Applied Polymer Science, 52 (1994) 507-514
- 7** Journal of Vinyl and Additive Technology, 12 (2006) 42-28
- 8** Journal of Applied Polymer Science, 63 (1997) 1179-1187
- 9** Macromolecular Chemistry and Physics, 206 (2005) 2470-2482
- 10** Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 753-762
- 11** Polymer Composites, 24 (2003) 456-463
- 12** Carbohydrate Polymer, 64 (2009) 516-523
- 13** Progress in Materials Science, 46 (**2001**) 1-184
- 14** Energia, Ambiente e Innovazione 3/2001
- 15** Il nuovo cemento, 13 (1991) 459-476
- 16** Scripta Materialia, 34 (1996) 13-19
- 17** Acta metallurgica et materialia, 43 (1995) 2443-2450
- 18** Journal of Applied Polymer Science, 64 (1996) 2273-2281
- 19** Polymer Plastics Technology and Engineering, 34 (1995), 621-632
- 20** Polymer, 31 (1990) 1615-1622
- 21** Polymer-Plastics Technology and Engineering, 34 (1995) 679-688
- 22** Journal of Vinyl and additive Technology, 4 (1998) 164-168



*«We are everlasting debtors to known and unknown men and women...  
each morning, before we leave home for our jobs, we are beholden to more  
than half the world.»*

Martin Luther King

Molte sono le persone che hanno contribuito a questo lavoro di ricerca, molte sono le persone a cui vanno i miei ringraziamenti.

Grazie al Prof. Cosimo Carfagna per avermi dato la possibilità di intraprendere questa esperienza e per avermi seguito e supportato costantemente durante tutti questi anni. Grazie alla Dott. Maria Errico per avermi aiutato a realizzare e a concretizzare tutto il lavoro svolto in questi anni, per essere stata sempre al mio fianco e per avermi insegnato tanto...

Grazie a Gennaro, Roberto e Cristina per la loro collaborazione, che non ha conosciuto limiti né di tempo né di pazienza.

Grazie a tutti i ricercatori e tecnici dell'ICTP del CNR di Pozzuoli per avermi supportato e sopportato nello svolgimento del mio lavoro di ricerca.

Grazie alla Sig.ra Paola Desidery con la sua infinita pazienza e disponibilità per essere stata un punto di riferimento sempre presente e dolcissimo.

Grazie alla mia famiglia, a tutti gli amici e non solo, che mi hanno sostenuto con il loro affetto, le loro parole e i loro sorrisi.

Stay hungry. Stay foolish.

