

Comportamento reologico di nanocompositi a base di miscele HDPE/PA6

R. Scaffaro, L. Botta, M. C. Mistretta

Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale, dei Materiali,
Università di Palermo, Viale delle Scienze, 90128 Palermo

roberto.scaffaro@unipa.it, luigi.botta@unipa.it, mc.mistretta@gmail.com

Sommario. Scopo di questo lavoro è stato valutare l'influenza della morfologia, sia a livello nanometrico che micrometrico, sul comportamento reologico di nanocompositi a base di miscele HDPE/PA6 in presenza di differenti sistemi compatibilizzanti. Inoltre è stata studiata l'influenza del metodo di preparazione dei materiali nonché della rilavorazione sulla morfologia e conseguentemente sulle proprietà reologiche dei nanocompositi ottenuti. La morfologia dei materiali preparati è stata caratterizzata tramite XRD e microscopia SEM e TEM. La caratterizzazione reologica in regime dinamico è stata effettuata mediante un reometro a piatti piani paralleli.

Parole Chiave. *Nanocompositi, miscele polimeriche, argilla modificata, HDPE, PA6*

Abstract. Aim of this work was to evaluate the influence of morphology, at nano and micro scale, on the rheological properties of blends of HDPE/PA6 in the presence of an organically modified montmorillonite (OMM) and different compatibilizing systems. Moreover, the influence of different processing methods and of the re-extrusion on the morphological and rheological properties of the prepared nanocomposites was evaluated. The morphology of the blends was studied by XRD, TEM and SEM analyses. Rheological measurements were carried out using a parallel plate rheometer.

Keywords. *Nanocomposites, polymer blends, organoclay, HDPE, PA6*

1. INTRODUZIONE

La preparazione di sistemi nanocompositi a base di miscele polimeriche suscita notevole interesse perché offre potenzialmente l'opportunità di combinare in maniera sinergica in un unico materiale diverse proprietà non possedute singolarmente da nessun polimero. In generale, le caratteristiche di questi sistemi polifasici dipendono certamente dalla natura dei costituenti, ma anche dalla morfologia finale del materiale: il controllo della dispersione e della dimensione delle particelle nonché dell'adesione interfacciale tra fasi (polimero/polimero, polimero/carica) costituiscono perciò parametri critici per il successo di questi materiali.

In dei nostri precedenti lavori [1-2] abbiamo studiato le proprietà di miscele di polietilene ad alta densità (HDPE) e poliammide 6 (PA6) contenenti una montmorillonite modificata organicamente (OMM). È stato valutato l'effetto di diversi sistemi compatibilizzanti sulle proprietà dei nanocompositi. Inoltre, è stata posta particolare attenzione ai fenomeni degradativi che avvengono durante la lavorazione e alle possibili

interazioni tra i sistemi compatibilizzanti e i prodotti di degradazione del modificante organico dell'argilla utilizzata. Al fine di evitare o ridurre parzialmente tali fenomeni degradativi sono state preparate miscele contenenti oltre l'OMM e il sistema compatibilizzante anche degli additivi stabilizzanti.

In questo lavoro è stato studiato l'effetto della rilavorazione e del metodo di preparazione sulle proprietà morfologiche e reologiche dei nanocompositi a base di miscela HDPE/PA6 in presenza dei differenti sistemi compatibilizzanti. La morfologia dei materiali preparati è stata caratterizzata tramite analisi XRD, SEM e TEM. La caratterizzazione reologica in regime dinamico è stata effettuata mediante un reometro a piatti piani paralleli.

2. MATERIALI E METODI

I polimeri utilizzati in questo lavoro sono un campione di PA6 fornito dalla Radicinova ed un campione di HDPE fornito dalla Polimeri Europa. I materiali usati come agenti compatibilizzanti sono: un copolimero etilene-co-acido acrilico (EAA) al 6,2 % in peso di acido acrilico fornito dalla Exxon Chemical; un polietilene ad alta densità funzionalizzato con il 6% di acido acrilico (HDAA) fornito dalla Chemtura; un copolimero etilene-co-glicidil metacrilato (EGMA) con un contenuto in peso di glicidil metacrilato dell'8% fornito dalla Arkema; un campione di 2,2'-(1,3-fenilene)-bis(2-oxazolina) (PBO) fornito dalla Adeka Palmarole.

L'argilla utilizzata è una montmorillonite modificata organicamente con 1,25 meq/g di ioni d'ammonio quaternario con due sostituenti metilici e due gruppi alchilici di sego idrogenato (Cloisite 15A) prodotta dalla Southern Clay Product.

Tutti i materiali, eccetto la PBO e l'HDPE, sono stati preventivamente essiccati in stufa sotto vuoto prima di essere sottoposti alla lavorazione.

I nanocompositi sono stati ottenuti per miscelazione da fuso attraverso un estrusore bivate corotante ($D = 19$, $L/D = 35$) con un profilo termico di 180–200–210–220–230–240–240 °C e una velocità di 220 rpm (E1). Sono state preparati nanocompositi a base di miscela HDPE/PA6 (75/25 in peso) contenenti il 5% in peso di 15A e il 5% in peso di agente compatibilizzante (EAA, HDAA, EGMA). Nel caso delle miscele compatibilizzate con EAA ed EGMA è stato aggiunto anche lo 0,2% in peso di PBO. Le miscele così ottenute sono state riestruse (E2) alle stesse condizioni operative in modo da valutare l'effetto della rilavorazione. Inoltre miscele con la stessa composizione finale sono state ottenute attraverso una preparazione preliminare di un masterbatch compatibilizzante (EAA, HDAA e EGMA)/ 15A a 180 °C e successivamente unite agli altri componenti della miscela tramite estrusione alle medesime condizioni operative (MB).

I provini per la caratterizzazione reologica e meccanica sono stati ottenuti per pressofusione ($T = 240$ °C, $P = 100$ bar) con una pressa da

laboratorio Carver.

La morfologia dei nanocompositi è stata valutata attraverso misure di diffrazione a raggi X (XRD) microscopia elettronica a scansione (SEM) e microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

La caratterizzazione reologica in regime dinamico è stata effettuata mediante un reometro a piatti paralleli RDAII della Rheometrics, alla temperatura di 240 °C.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati dell'analisi XRD hanno evidenziato che la ri-estrusione migliora lievemente la morfologia dei nanocompositi probabilmente a causa degli sforzi supplementari della seconda lavorazione che permettono una ridistribuzione della carica con un conseguente maggior livello di intercalazione. Nel caso delle miscele MB si è osservato un ulteriore miglioramento della morfologia dovuto probabilmente all'intercalazione dell'argilla da parte del compatibilizzante durante la preparazione del masterbatch che favorisce successivamente l'ulteriore intercalazione da parte dei copolimeri e della PA6.

Le micrografie TEM, in accordo con gli spettri XRD, hanno mostrato che le miscele rilavorate presentano zone in cui la dimensione dei tattoidi di argilla sembrano essere più piccoli rispetto alle rispettive miscele non rilavorate. Ciò è visibile in particolare per le miscele compatibilizzate con l'EAA e l'HDAA. Un ulteriore miglioramento della morfologia, a conferma dell'analisi XRD, è stato osservato nel caso delle miscele MB.

Le micrografie SEM hanno evidenziato che nel caso della miscela compatibilizzata con EAA, la rilavorazione porta ad una diminuzione delle dimensioni delle particelle della fase dispersa e ad un'adesione interfacciale migliore rispetto alla corrispondente miscela E1. Tale morfologia migliora ulteriormente nel caso della miscela MB in cui sono praticamente assenti vuoti tra le due fasi. Nel caso delle miscele compatibilizzate con l'HDAA e l'EGMA, anche se la dimensione delle particelle della fase dispersa nelle miscele rilavorate o preparate con masterbatch è paragonabile o addirittura superiore rispetto alla relativa miscela E1, l'adesione interfacciale è notevolmente migliorata.

In Fig. 1 sono riportate la viscosità complessa, il modulo conservativo e dissipativo in funzione della frequenza delle miscele compatibilizzate con l'EAA. Si può osservare che la viscosità della miscela ri-estrusa è più bassa di quella della miscela E1 probabilmente a causa di qualche fenomeno degradativo che interviene nella matrice o nell'argilla a causa della rilavorazione. Infatti, se da un lato la rilavorazione può migliorare la morfologia del materiale, dall'altro i materiali vengono sottoposti ad elevate temperature per due volte. Per quanto riguarda la miscela PA6/HDPE/EAA/PBO/15A/MB si può osservare che la preparazione tramite masterbatch non comporta particolari cambiamenti nel comportamento reologico della miscela. Bisogna, infatti, ricordare che la

matrice e l'argilla vengono processate a temperatura di 240 °C solo una volta, in quanto il masterbatch viene preparato alla temperatura di lavorazione del compatibilizzante e quindi a 180 °C, per cui i fenomeni degradativi sono meno presenti che nella corrispettiva miscela E2.

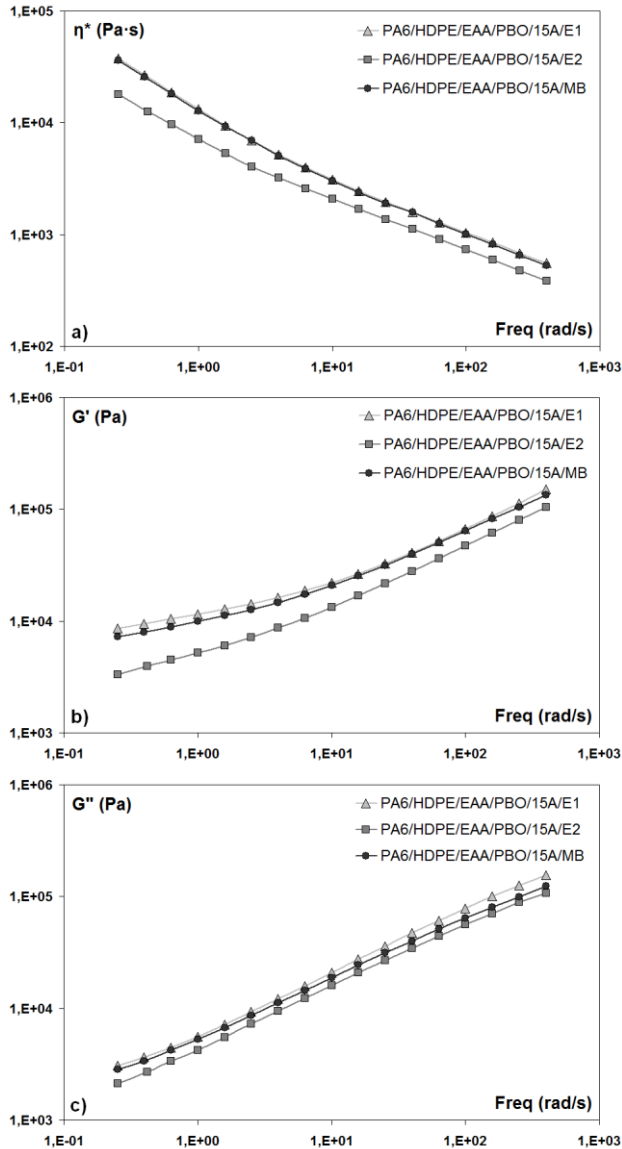


Figura 1: Viscosità complessa, modulo conservativo e dissipativo in funzione della frequenza delle miscele compatibilizzate con l'EAA.

L'analisi della viscosità complessa è corroborata dallo studio dei moduli conservativo e dissipativo che mostrano che la differenza nel comportamento reologico del materiale è da addebitarsi soprattutto alla

differenza dei moduli conservativi mentre il modulo dissipativo è pressoché uguale per tutti e tre i materiali.

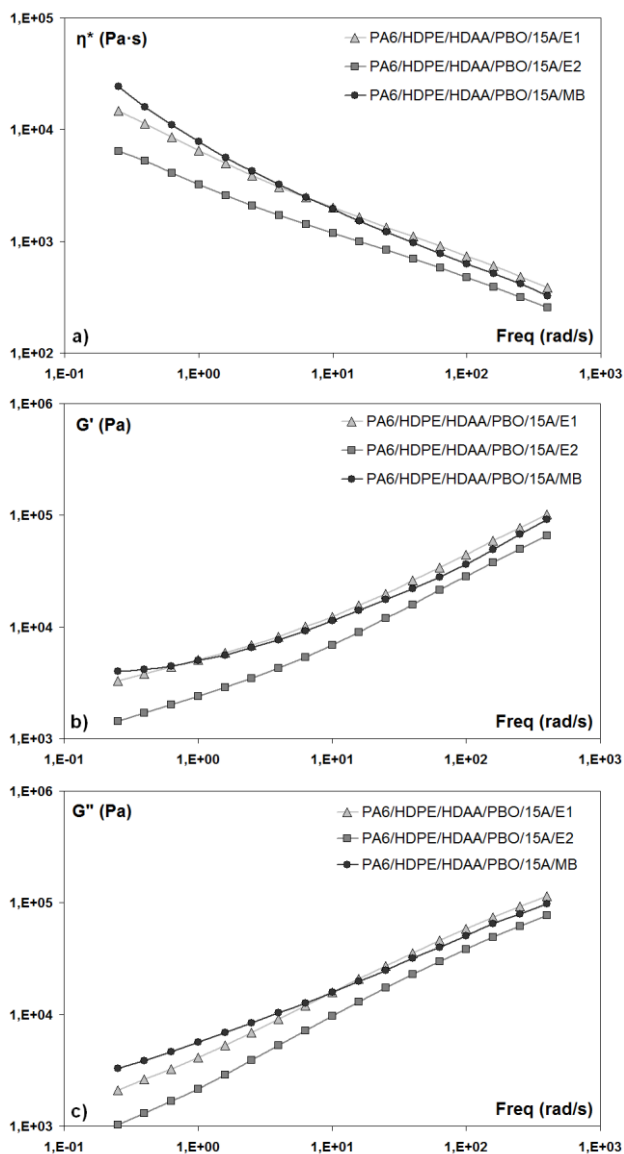


Figura 2: Viscosità complessa, il modulo conservativo e dissipativo in funzione della frequenza delle miscele compatibilizzate con l'HDAA.

Come è visibile in Fig. 2, considerazioni del tutto analoghe si possono fare sul comportamento reologico delle miscele compatibilizzate con l'HDAA. In particolare, anche in questo caso la rilavorazione induce un abbassamento della viscosità del materiale visibile anche dal decremento di G' e G'' in tutto l'intervallo di frequenze indagato. La miscela

PA6/HDPE/HDAA/PBO/15A/MB mostra, invece, valori di viscosità analoghi a quelle della miscela E1 e la curva di flusso presenta un maggior shear thinning. Infatti, la preparazione tramite masterbatch unisce in sé l'aspetto positivo della maggior dispersione della carica senza il limite della degradazione a seguito della rilavorazione.

Le miscele compatibilizzate con l'EGMA mostrano invece un comportamento reologico analogo con tutti i metodi di preparazione. Probabilmente ciò è da addebitarsi all'assenza in questo sistema della PBO.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro è stato studiato l'effetto del metodo di preparazione e della rilavorazione sulle proprietà morfologiche e reologiche di miscele HDPE/PA6 in presenza di un'argilla modificata organicamente e di differenti sistemi compatibilizzanti. La ri-estrusione migliora lievemente la morfologia dei nanocompositi probabilmente a causa degli sforzi supplementari della seconda lavorazione che permettono una ridistribuzione della carica con un conseguente maggior livello di intercalazione. Nelle miscele MB si osserva un ulteriore miglioramento della morfologia dovuto probabilmente all'intercalazione dell'argilla da parte del compatibilizzante durante la preparazione del masterbatch che favorisce successivamente l'ulteriore intercalazione da parte dei copolimeri e della PA6.

La caratterizzazione reologica ha mostrato che le miscele ri-estrusive presentano valori di viscosità minori rispetto a quelli delle miscele E1. Probabilmente ciò è dovuto a fenomeni degradativi che intervengono durante la rilavorazione. La preparazione tramite masterbatch di compatibilizzante e argilla non ha comportato particolari cambiamenti nel comportamento reologico delle miscele rispetto alle miscele E1. Ciò, probabilmente, è imputabile al fatto che il masterbatch viene preparato alla temperatura di lavorazione del compatibilizzante, minore di quella di preparazione dei nanocompositi, per cui i fenomeni degradativi sono meno presenti che nella corrispondente miscela E2.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Scaffaro, M.C. Mistretta et al.: Compatibilized polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites: Effect of the degradation and stabilization of the clay modifier, *Polym Degrad Stab*, 93, (2008) 1267-1274
- [2] R. Scaffaro, L. Botta et al.: Preparation and characterization of polyamide 6/polyethylene blend-clay nanocomposites in the presence of compatibilisers and stabilizing system, *Polym Degrad Stab*, 95, (2010) 2547-2554.