

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

XX CICLO

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI  
SILICATI LAMELLARI ORGANOMODIFICATI E  
DI LORO NANOCOMPOSITI A MATRICE  
POLIESTERE TERMOPLASTICA**

*Relatore:*

Ch.mo Prof. Domenico Acierno

*Candidata:*

Ing. Gabriella Callegaro

*Tutor:*

Dott. Eugenio Amendola

TRIENNIO 2005/2007

# INDICE

<b>Indice</b>	<b>i</b>
<b>Sommario</b>	<b>1</b>
<b>Capitolo 1. I Nanocompositi</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Introduzione</b>	<b>7</b>
<b>1.2 PLSN: polymer-layered silicate nanocomposites</b>	<b>9</b>
<b>1.3 I fillosilicati</b>	<b>12</b>
<b>1.4 Preparazione del filler</b>	<b>16</b>
<b>1.5 Classificazione e morfologia</b>	<b>19</b>
<b>1.6 Principali metodi di preparazione</b>	<b>20</b>
<i>1.6.1 Intercalazione del polimero da soluzione</i>	<b>20</b>
<i>1.6.2 Polimerizzazione in situ</i>	<b>21</b>
<i>1.6.3 Intercalazione diretta del polimero fuso</i>	<b>22</b>
<b>1.7 Proprietà e applicazioni dei nanocompositi</b>	<b>23</b>
<i>1.7.1 Proprietà funzionali</i>	<b>24</b>
<i>1.7.2 Proprietà ottiche</i>	<b>25</b>
<i>1.7.3 Proprietà termiche</i>	<b>25</b>
<i>1.7.4 Proprietà meccaniche</i>	<b>26</b>
<i>1.7.5 Stabilità dimensionale</i>	<b>27</b>
<i>1.7.6 Riciclabilità</i>	<b>27</b>
<i>1.7.7 Proprietà reologiche</i>	<b>27</b>
<b>1.8 Applicazioni industriali dei nanocompositi</b>	<b>28</b>
<b>Capitolo 2. I Poliesteri</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Introduzione</b>	<b>31</b>
<b>2.2 I poliesteri tereftalici</b>	<b>31</b>

<b>2.3 Il polietilentereftalato</b>	<b>33</b>
2.3.1 <i>Reazione di transesterificazione</i>	<b>34</b>
2.3.2 <i>Reazione di esterificazione diretta</i>	<b>36</b>
<b>2.4 Il polipropilentereftalato</b>	<b>38</b>
<b>2.5 Il polibutilentereftalato</b>	<b>40</b>
<b>2.6 Fenomeni di degradazione</b>	<b>42</b>
2.6.1 <i>Degradazione termica</i>	<b>42</b>
2.6.2 <i>Degradazione termo-ossidativa</i>	<b>44</b>
2.6.3 <i>Foto-degradazione</i>	<b>45</b>
2.6.4 <i>Degradazione idrolitica</i>	<b>46</b>
<b>2.7 Proprietà dei poliesteri</b>	<b>46</b>
<b>2.8 Applicazioni</b>	<b>49</b>
<b>Capitolo 3. Melt Compounding</b>	<b>52</b>
<b>3.1 Introduzione</b>	<b>53</b>
<b>3.2 Cenni di termodinamica del processo di intercalazione</b>	<b>53</b>
<b>3.3 Melt Compounding</b>	<b>58</b>
3.3.1 <i>Meccanismo di esfoliazione nel Melt Compounding</i>	<b>59</b>
3.3.2 <i>Effetto del trattamento organico del silicato</i>	<b>60</b>
3.3.3 <i>Effetto delle condizioni di processo</i>	<b>61</b>
3.3.4 <i>Effetto della viscosità della matrice polimerica</i>	<b>62</b>
3.3.5 <i>Chimica e processo nel melt compounding</i>	<b>62</b>
<b>Capitolo 4. Materiali, tecniche di processo e di caratterizzazione</b>	<b>64</b>
<b>4.1 Introduzione</b>	<b>65</b>
<b>4.2 Materiali</b>	<b>65</b>
4.2.1 <i>Argilla impiegata</i>	<b>66</b>
4.2.2 <i>Compatibilizzanti organici</i>	<b>67</b>
<b>4.3 Il processo di estrusione</b>	<b>69</b>
<b>4.4 Funzionalizzazione della montmorillonite sodica</b>	<b>72</b>
4.4.1 <i>Intercalazione del BHET tra le lamelle di clay</i>	<b>72</b>
4.4.2 <i>Silanizzazione della superficie del clay con amminosilani</i>	<b>72</b>

<b>4.5 Preparazione dei nanocompositi</b>	<b>73</b>
<b>4.6 Apparecchiature di caratterizzazione</b>	<b>77</b>
4.6.1 <i>Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)</i>	77
4.6.2 <i>Analisi Diffraattometrica (XRD)</i>	79
4.6.3 <i>Analisi Termogravimetrica (TGA)</i>	81
4.6.4 <i>Analisi calorimetria (DSC)</i>	82
4.6.5 <i>Analisi dinamico - meccanica (DMA)</i>	86
4.6.6 <i>Analisi spettroscopica IR</i>	88
4.6.7 <i>Prove meccaniche: test a flessione</i>	91
4.6.8 <i>Prove meccaniche: prove ad impatto</i>	94
4.6.9 <i>Prove meccaniche: preparazione dei campioni</i>	95
<b>Capitolo 5. Gli organoclay: risultati</b>	<b>97</b>
<b>5.1 Funzionalizzazione di clay con BHET</b>	<b>98</b>
5.1.1 <i>Proprietà termiche</i>	98
5.1.2 <i>Proprietà morfologiche</i>	101
<b>5.2 Silanizzazione del clay con amminosilani</b>	<b>103</b>
5.2.1 <i>Proprietà termiche</i>	103
5.2.2 <i>Proprietà morfologiche</i>	107
<b>Capitolo 6. Nanocompositi: risultati</b>	<b>110</b>
<b>6.1 PBT caricato con clay modificato con BHET</b>	<b>111</b>
6.1.1 <i>Effetto del contenuto di organomodificante</i>	111
6.1.2 <i>Effetto del trattamento termico dell'organoclay</i>	117
6.1.3 <i>Effetto della tipologia di organoclay</i>	122
6.1.4 <i>Effetto dello shear rate</i>	127
<b>6.2 PBT caricato con clay modificato con amminosilani</b>	<b>132</b>
<b>6.3 PET caricato con clay modificato con BHET</b>	<b>135</b>
<b>Capitolo 7. Conclusioni</b>	<b>139</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>145</b>

## SOMMARIO

Le nanotecnologie sono universalmente riconosciute come le tecnologie emergenti del ventunesimo secolo. Il termine "nanotecnologia" indica la capacità di assemblare e manipolare strutture complesse con dimensioni che spaziano dal nanometro al centinaio di nanometri. Molta attenzione è stata rivolta sia in ambito scientifico che in quello industriale alla combinazione di strutture inorganiche e organiche per ottenere i cosiddetti *cerameri*, sistemi ibridi con proprietà tipiche dei ceramici (resistenza ad alta temperatura, rigidità, ecc.) e dei polimeri (plasticità, bassa densità, facilità di trasformazione, ecc.).

I *nanocompositi* rappresentano quindi una nuova promettente classe di materiali compositi caratterizzati da proprietà meccaniche, termiche, ottiche e chimico-fisiche notevolmente superiori rispetto ai microcompositi particellari tradizionali.<sup>[1-8]</sup> Già a bassi contenuti di nanofiller (minori del 5% in peso), infatti, si osservano un notevole incremento della permeabilità a gas, resistenza ai solventi, temperatura massima di utilizzo, stabilità termica e dimensionale, resistenza al calore ed alla fiamma e rigidità meccanica, minimizzando inoltre gli effetti indesiderati derivanti dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità, alterazione della tenacità a frattura, opacità). Ciò che rende speciali tali materiali è la miscelazione su scala nanometrica di polimeri e particelle inorganiche, ottenendo così un materiale con proprietà nuove all'interfaccia tra le due fasi, tanto da poter parlare di vera e propria *interfase*. Quando le dimensioni della fase inorganica dispersa sono su scala nanometrica, il materiale all'interfase può rappresentare quasi il 50% del volume dell'intero materiale. Le proprietà dell'interfase giocano quindi un ruolo determinante sulle proprietà finali del composito.

I filler inorganici generalmente utilizzati per la preparazione di nanocompositi a base di matrice polimerica sono nanosfere, nanofibre, nanotubi di carbonio e solidi cristallini lamellari. Questi ultimi, più comunemente conosciuti come argille, hanno

riscosso maggiore successo commerciale dal momento che sono facilmente reperibili in natura e non richiedono tecnologie estrattive particolarmente sofisticate, ma necessitano solo di trattamenti supplementari di purificazione quali quelli di classificazione granulometrica o di scambio ionico per la rimozione di cationi indesiderati.

Non sempre però la combinazione di nanocariche inorganiche disperse in matrici polimeriche garantisce la realizzazione di nanocompositi con proprietà interessanti. Nella prospettiva di sintetizzare un nanocomposito a partire da componenti di diversa natura è necessario intervenire sulla compatibilità polimero-carica. Nel caso delle argille ciò si traduce nel fornire un carattere organofilo ai silicati attraverso una funzionalizzazione superficiale in grado di promuovere l'intima miscelazione con polimeri di natura idrofoba. Tale funzionalizzazione viene generalmente effettuata attraverso processi di scambio ionico, in grado di sostituire i cationi idrati della superficie dei cristalli con surfattanti cationici come alchilammonio o alchilfosfonio, o reazioni di sililazione tra i gruppi ossidrilici presenti in superficie con i gruppi funzionali dei silani.

L'introduzione di gruppi caratterizzati da un maggiore ingombro sterico ha anche il vantaggio di distanziare le lamelle, facilitando, per ragioni di spaziatura, oltre che chimiche, la successiva incorporazione delle macromolecole. La separazione fisica delle lamelle del silicato è un aspetto di estrema importanza, poiché solo quando tutte queste risultano completamente staccate le une dalle altre (in gergo tecnico: esfoliate) il nanocomposito è in grado di offrire tutte le sue peculiari proprietà.

I nanocompositi possono essere prodotti mediante varie tecniche, distinguibili in quelle che coinvolgono la polimerizzazione *in situ* della matrice e in quelle che prevedono l'intercalazione diretta da polimero fuso (*melt compounding*). Quest'ultima metodologia di preparazione si dimostra estremamente versatile e vantaggiosa. Appoggiandosi a processi già esistenti e consolidati nelle tecnologie dei polimeri, quali l'estrusione o lo stampaggio ad iniezione, il melt compounding permette di contenere notevolmente i costi ed inoltre offre molteplici gradi di libertà ai fabbricanti, in relazione alle specifiche caratteristiche desiderate nel prodotto. Un ulteriore vantaggio derivante dall'utilizzo di questa tecnica scaturisce dalla completa assenza di solventi, rendendo così il processo biosostenibile.

Il vantaggio di sviluppare e disporre di tali materiali risulta molteplice per il mondo industriale. Visto il largo uso e la grandissima diffusione dei polimeri, costante è il tentativo di aumentarne le prestazioni per estenderne i settori applicativi, specialmente in quelli tecnologicamente avanzati come l'elettronica, l'industria dei trasporti ed il packaging. Nel settore dei trasporti, ad esempio, l'impiego dei nanocompositi in parti strutturali (non critiche) e sistemi di un veicolo è teso ad incrementare la velocità di produzione, aumentare la stabilità termica e le proprietà meccaniche, promuovere il riciclaggio e ridurre il peso. Nel settore degli imballaggi, grazie alle loro proprietà, i nanocompositi polimerici si sono da subito presentati come materiali particolarmente adatti e promettenti. In tale ambito, infatti, frequentemente si ricorre all'utilizzo di strutture multistrato, allo scopo di combinare le diverse proprietà dei materiali, ottimizzandole in termini di costi, prestazioni e lavorabilità. In letteratura sono presentati esempi in cui si parla di dimezzamento<sup>[9-11]</sup> o addirittura di abbattimenti del 90%<sup>[2,12-15]</sup> della permeabilità ai gas e vapori. Questa riduzione così marcata offre la possibilità di utilizzare spessori di materiali inferiori pur garantendo un sufficiente livello barriera oppure, in modo equivalente, di utilizzare gli stessi spessori aumentando contemporaneamente in modo considerevole la *shelf-life* del prodotto imballato. Inoltre, la presenza del nanofiller non altera la trasparenza della matrice polimerica. Questo è dovuto essenzialmente al fatto che, essendo la dimensione delle nanolamine presenti nel polimero inferiori alla lunghezza d'onda della luce visibile (400-700 nm), esse non danno luogo a significativi fenomeni di scattering nel visibile. Tale comportamento risulta particolarmente interessante nel settore degli imballaggi perché favorisce una maggiore durata dei prodotti UV-sensibili.

Sebbene nel corso degli ultimi anni siano stati fatti progressi significativi nello sviluppo di nanocompositi con diverse matrici polimeriche e diverse tipologie di filler inorganici, non è stata ancora raggiunta una piena comprensione di questa tecnologia e delle sue potenzialità. Ad oggi, solo un numero limitato di prodotti commerciali in nanocomposito ha visto l'immissione sul mercato. Il principale ostacolo allo sviluppo e diffusione massiva dei nanocompositi è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà per questi materiali. La maggior parte della letteratura

sull'argomento infatti descrive lavori del tipo "try and test", mentre sono scarsi i lavori di ricerca più sistematici ed indirizzati alla comprensione degli aspetti basilari. Come ogni composito, le proprietà finali dei sistemi nanocompositi dipendono fortemente dalla disposizione e dall'arrangiamento dei costituenti inorganici dispersi nella matrice e dalla conseguente sinergia che si realizza tra quest'ultima ed il rinforzo.

Da quanto detto emerge la necessità di una più approfondita comprensione delle relazioni che intercorrono tra tecniche di funzionalizzazione, processo di lavorazione, e morfologia del sistema, allo scopo di giungere ad un controllo della struttura del materiale su scala nanometrica e di conseguenza delle proprietà funzionali del nanocomposito.

Nel presente lavoro di ricerca è stata condotta un'estesa ed approfondita analisi delle proprietà chimico-fisiche di nanocompositi polimero-silicati stratificati preparati mediante la tecnologia del melt compounding. Sono stati studiati gli effetti della composizione del sistema (tipo di matrice, tipo di silicato, percentuale di silicato), e quelli delle condizioni di preparazione (velocità di estrusione) sulla morfologia e sulle caratteristiche dei sistemi finali.

Oggetto del lavoro è stato lo studio di nanocompositi a base di matrice poliestere termoplastica (PBT e PET) caricati con bassi tenori in peso di clay modificati in laboratorio e nanoargille commerciali (Cloisite Na<sup>+</sup>, 25A, 30B, Somasif MEE).

A differenza di quanto accade con altre matrici polimeriche, ben pochi dati sono riportati in letteratura sul melt compounding di matrici poliestere. Nonostante siano polimeri caratterizzati da una notevole diffusione di mercato in svariati settori applicativi, la lavorazione di questi materiali presenta diversi ostacoli attribuibili soprattutto a fenomeni di degradazione della matrice, probabilmente generati da reazioni con i modificanti organici dell'argilla con l'umidità. Tale degradazione, che ha luogo alle elevate temperature di processo caratteristiche di questi polimeri (>250°C), abbassa in maniera consistente il peso molecolare dei poliesteri, conducendo ad un prodotto finale dalle caratteristiche peggiori rispetto alla matrice pura, anche in presenza di intercalazione ed esfoliazione del silicato<sup>[16,17]</sup>.

Il lavoro di tesi è stato organizzato come segue:

Nel primo capitolo vengono presentati e definiti i nanocompositi e la loro morfologia, soffermandoci in particolare sulle proprietà di sistemi ibridi a base di silicati lamellari. Vengono inoltre forniti cenni sui diversi processi di realizzazione, che comprendono intercalazione da solvente, polimerizzazione in situ ed intercalazione da polimero fuso, e sulle attuali e potenziali applicazioni industriali di nanocompositi.

Nel secondo capitolo vengono descritti in maggiore dettaglio i poliesteri termoplastici, soffermando l'attenzione sulle tecnologie di sintesi, problemi di degradazione e applicazioni industriali.

Il terzo capitolo è dedicato al *melt compounding*. Nella prima parte vengono dati cenni sulla termodinamica dell'intercalazione da polimero fuso, nella seconda parte viene invece descritta l'intercalazione in un dispositivo di processo a shear, e viene data menzione di dettaglio dei parametri che influenzano la buona riuscita del processo.

Nel quarto capitolo è riportata una descrizione dei materiali utilizzati, dei dispositivi di processo, e delle tecniche di caratterizzazione impiegate. La prima parte contiene una descrizione dei clay oggetto di questo lavoro di tesi e i compatibilizzanti utilizzati per la funzionalizzazione della montmorillonite sodica. Nella seconda parte viene descritta la preparazione delle miscele e dei campioni esaminati e sono riportati i parametri di processo adottati. Nell'ultima parte sono invece descritti strumenti e procedure sperimentali.

La discussione dei risultati sperimentali acquisiti durante questo lavoro di tesi sarà descritta invece nei due capitoli successivi. Nel quinto si descriverà la caratterizzazione fatta sui campioni di clay funzionalizzati con il monomero del PET e con gli amminosilani. Nel sesto capitolo si cercherà di mettere in evidenza l'effetto dei diversi parametri di processo (composizione, tipologia di organomodificante e shear rate) sulle proprietà finali dei sistemi preparati a base di PBT e PET attraverso melt compounding.

Nell'ultimo capitolo saranno infine riportate le conclusioni dell'attività di ricerca.

***Capitolo 1***  
***I Nanocompositi***

## 1.1 Introduzione

I materiali compositi derivano dalla combinazione di due o più materiali che, rimanendo fisicamente distinti, danno luogo ad un sistema con proprietà superiori a quelle dei singoli componenti di partenza. È possibile distinguere tre categorie generali: materiali costituiti da una matrice continua comprendente uno o più fasi disperse costituite da particelle discrete; compositi caricati con fibre (microcompositi); sistemi costituiti da una o più fasi continue formanti reticoli interpenetranti.

Alcuni dei motivi che spingono verso l'uso dei compositi polimerici in luogo dei semplici polimeri omogenei sono:

- maggiore rigidità, resistenza e stabilità dimensionale
- maggiore tenacità e resistenza all'urto
- ridotta permeabilità a gas o liquidi
- modificazione delle proprietà termiche ed elettriche
- riduzione del costo

Non è ovviamente possibile riunire i singoli benefici in un unico composito, ma occorre trovare un giusto compromesso tra le proprietà che maggiormente interessano ed eventuali effetti indesiderati, quali ad esempio un più complesso comportamento reologico ed una maggiore difficoltà di lavorazione.

In particolare i compositi particellari a matrice polimerica sono costituiti da una fase continua polimerica (matrice) e da una fase dispersa (carica) generalmente di natura inorganica. Nei compositi convenzionali, la carica ha dimensioni microscopiche e fattore di forma variabile in un ampio intervallo di valori: vengono infatti impiegate particelle, lamine o fibre. Tuttavia, la disomogeneità della fase dispersa limita la possibilità di miglioramenti prestazionali del composito.

I nanocompositi sono il risultato di una ricerca indirizzata a superare tale limite. Rappresentano una nuova classe di materiali caratterizzati da una dispersione delle fasi ultrafine, tipicamente dell'ordine di pochi nanometri. Nell'ultima decade i

nanomateriali sono stati oggetto di enorme interesse ed è comunemente diffusa l'idea che possano provocare una vera e propria rivoluzione tecnologica al pari dell'avvento dell'elettronica e dell'informatica. Nel 1997 i finanziamenti per la ricerca e sviluppo di nuovi materiali negli USA ammontavano a 116 milioni di dollari, ma nel giro di soli tre anni sono aumentati a 270 milioni di dollari e cifre analoghe sono state investite in Europa e Giappone.

I microcompositi sono materiali plastici caricati, nei quali vengono disperse particelle di cariche inerti. Queste particelle vengono aggiunte al polimero allo stato liquido e disperse in maniera omogenea. Questo procedimento non fa variare le dimensioni delle particelle della carica, che in genere sono comprese tra il micron e le decine di micron.

Nel caso dei nanocompositi a base di silicati lamellari, invece, le particelle inerti che costituiscono la carica subiscono un radicale cambiamento di dimensione per effetto dello sforzo meccanico durante la fase di miscelazione, fino a diventare particelle in cui una delle dimensioni è dell'ordine dei nanometri e quindi mille volte più piccola di quella iniziale.

Il miglioramento delle proprietà meccaniche nei compositi polimerici, costituiti da particelle inorganiche (filler) disperse in matrici polimeriche, è associato ad un aumento della densità del materiale rispetto al polimero di partenza, che per contro ne limita la processabilità. L'utilizzo di filler di dimensioni nanometriche (nanofiller) permette, invece, di raggiungere un elevato grado di dispersione del filler nel polimero; in questo modo si ottiene un consistente miglioramento delle proprietà del composito, quali:

- resistenza alla trazione
- permeabilità ai gas
- stabilità termica
- ritardo alla fiamma
- resistenza all'abrasione ed ai solventi
- modifica delle proprietà elettriche ed ottiche

Tuttavia, l'aspetto più interessante dell'utilizzo di nanofiller è la possibilità di ridurre drasticamente la quantità da aggiungere al polimero, minimizzando gli effetti indesiderati determinati dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processibilità, alterazione delle proprietà di resistenza all'urto e di aspetto superficiale del polimero). Per esempio per garantire prestazioni comparabili di rinforzo è sufficiente una carica del 5-6% in peso di nanofiller, contro percentuali maggiori del 20% in peso di un filler classico.

Le "nanocariche" impiegate nei nanocompositi a matrice polimerica possono presentarsi come **nanoparticelle isodimensionali** (nanoparticelle sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori) se le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro, **nanotubi** o **whiskers**, a formare una struttura elongata se due dimensioni sono in scala nanometrica e la terza è più grande, o infine come **nanolamelle** se caratterizzati da una sola dimensione dell'ordine dei nanometri.

Passando da particelle isodimensionali a particelle bidimensionali si massimizzano le interazioni tra i nanofillers e la matrice, che sono alla base delle proprietà uniche dei nanocompositi. Negli ultimi dieci anni, sono stati sviluppati i nanocompositi polimerofillosilicato (PLSN: Polymer layered silicate nanocomposite). L'alto fattore di forma della carica inorganica (50-1000) insieme alla elevata area superficiale (fino a 750 m<sup>2</sup>/g) degli strati di fillosilicato conferiscono al materiale buone caratteristiche meccaniche.

L'ottenuta dispersione a livello nanoscopico dell'argilla nella matrice polimerica riduce la mobilità delle macromolecole con un sensibile effetto rinforzante mentre l'elevata superficie interfacciale permette il trasferimento degli sforzi dalla matrice alla carica (rinforzante) con conseguente significativo innalzamento delle proprietà meccaniche quali il modulo di Young e la tenacità.<sup>[1,2,18-20]</sup>

## 1.2 PLSN: polymer-layered silicate nanocomposites

Molti materiali inorganici, come fibre di vetro, talco, carbonato di calcio e minerali argillosi sono stati usati con successo come additivi o rinforzanti per migliorare la rigidità e la resistenza dei polimeri. L'entità del miglioramento delle proprietà dei polimeri caricati dipende da molti fattori quali il rapporto di forma, il grado di dispersione e orientazione del filler nella matrice polimerica e l'adesione

all'interfaccia tra i due. Generalmente i materiali inorganici non interagiscono correttamente con i polimeri organici al fine di realizzare una buona dispersione o un'adeguata adesione, e, di conseguenza, sono necessari trattamenti superficiali. Recentemente silicati come **montmorillonite**, **ectorite** e **saponite** hanno attirato l'attenzione dei ricercatori come materiali rinforzanti di polimeri grazie al loro, potenzialmente elevato, rapporto di forma e per le uniche caratteristiche di intercalazione/esfoliazione. Tali materiali argillosi hanno una struttura a strati (generalmente dello spessore di circa 1 nm) che, se propriamente esfoliato, può portare a lamelle (prossime a 1µm nelle dimensioni laterali) di rigidità elevata disperse nella matrice polimerica. Per realizzare una migliore interazione con i polimeri organici, i cationi (di solito sodio) presenti sulla superficie della montmorillonite per bilanciare la carica negativa degli strati alluminio/magnesio silicati, sono scambiati con molecole organiche aventi un gruppo cationico (ex.: ioni alchilammonio) per produrre una organoargilla (**organoclay**).

L'introduzione di organoclay nelle matrici polimeriche è conosciuta fin dagli anni 50'. Nel 1950 Carter *et al.* [21] svilupparono organoclay con varie *onio* basi (cationi tipo  $R_xA^+$  che sono analoghi allo ione ammonio) come rinforzanti per elastomeri. Nel 1963 l'introduzione di organoclay nelle matrici di poliolefine termoplastiche fu scoperta da Nahin and Backlund of Union Oil Co. [22]. Ottennero compositi molto resistenti ai solventi e con elevato carico tensile. Tuttavia non si concentrarono sulle caratteristiche di intercalazione delle organoargilla o sulle potenziali proprietà dei compositi. Nel 1976 Fujiwara e Sakamoto dell'Unichika Co. realizzarono il primo nanocomposito di PA ibrida e organoargilla. [23]

Dieci anni dopo il team di ricercatori della Toyota perfezionò i metodi per produrre nanocompositi a base di nylon 6-clay usando la polimerizzazione *in situ*. [24, 25]

Questi ricercatori realizzarono vari altri tipi di nanocompositi ibridi polimero-argilla a base di resine epossidiche, polistirene, polimeri acrilici, gomma e poliammidi usando la solita via.

Questi nanocompositi presentavano carico di snervamento, temperatura di distorsione sotto carico (Heat Distortion Temperature - HDT), modulo elastico superiori e buone proprietà barriera per acqua e gas, ma resistenza all'impatto paragonabile a quella del nylon 6. Numerosi gruppi di ricercatori hanno poi

realizzato nanocompositi di argilla a base di vari polimeri inclusi tra gli altri polistirene, resine epossidiche, polimetilmetacrilato, policaprolattame, poliolefine, poliuretani e poliammidi.<sup>[26]</sup>

Numerosi lavori sono presenti in letteratura<sup>[1,2,7,27,28]</sup> che evidenziano per i campioni ottenuti un buon livello di dispersione ed esfoliazione, e consistenti miglioramenti nelle proprietà meccaniche.

Nanocompositi intercalati ed esfoliati a matrice Nylon 11 e Nylon 12, caratterizzati da proprietà meccaniche sensibilmente superiori rispetto alla matrice pura sono altresì riportati in letteratura<sup>[29]</sup>.

Ibridi a matrice poliolefinica (PP) sono stati ottenuti impiegando come compatibilizzanti diversi tipi di oligomeri PP modificati con anidride maleica<sup>[30]</sup>.

K.M. Lee et al. hanno riportato uno studio approfondito sulla reologia di sistemi a matrice di Policarbonato, intercalati per melt blending con montmorillonite sodica e con montmorillonite modificata Cloisite 30B<sup>[31]</sup>. Rigidezza superiore e maggiore resistenza a impatto sono state rilevate su nanocompositi a matrice di polivinilcloruro contenenti diverse tipologie di argille organo-modificate. Recentemente, la tecnica del melt-mixing è stata anche impiegata per la realizzazione di nanocompositi a matrice polistirenica, usando come compatibilizzante un copolimero Psoz<sup>[2]</sup>.

Pochi esempi sono invece riportati in letteratura sulla preparazione di ibridi a matrice poliestere. Il primo tentativo di realizzare ibridi a matrice di PET per melt compounding è stato condotto da M. Maxfield et Al.<sup>[2]</sup>, utilizzando una montmorillonite commerciale della Southern Clay Products, il Claytone APA.

Un brevetto americano di Frisk et al.<sup>[2]</sup> descrive invece l'intercalazione di PET in montmorillonite sodica naturale. In entrambi i casi sopra riportati vengono forniti pochi dettagli sui risultati ottenuti. Matayabas et al.<sup>[2]</sup> hanno condotto un'indagine esaustiva sul melt blending del PET, riscontrando una marcata degradazione della matrice nel corso del processo, e rimarcando la complessità di tale problematica.

Tsai ed altri hanno studiato la sintesi dei nanocompositi PET/clay utilizzando un agente tensioattivo anfotero e acetato di antimonio come catalizzatore<sup>[32]</sup>. I nanocompositi da loro preparati hanno mostrato valori più elevati di resistenza flessionale e modulo rispetto al polimero tal quale, con solo il 3% di carica di silicato. Tuttavia, la preparazione dei nanocompositi PET/clay attraverso il processo

di melt intercalation ha portato ad una modesta intercalazione delle molecole ospiti, presumibilmente a causa dell'elevata viscosità del polimero.<sup>[33-38]</sup>

Una tecnica alternativa per la preparazione dei nanocompositi PET/clay prevedeva la policondensazione diretta del diolo e del diacido tra gli strati di silicato con formazione di oligomeri con peso molecolare significativamente basso. Dalle prove eseguite si è riscontrata una certa difficoltà nell'ottenere un considerevole aumento della distanza interlamellare, con conseguente formazione di nanocompositi intercalati e non esfoliati.<sup>[32-38]</sup>

Nanocompositi a matrice di PBT sono stati preparati da Xiucuo et al.<sup>[39]</sup>, sebbene non vengano forniti, nel loro lavoro, dettagli su miglioramenti di proprietà della matrice.

Il principale ostacolo nel processo di tale sistemi può essere attribuito a fenomeni di degradazione della matrice polimerica, innescati da reazioni con i modificanti organici e con l'umidità adsorbita. La degradazione, che a luogo a temperature superiori ai 200°C, porta ad una consistente diminuzione del peso molecolare della matrice, che si traduce in un prodotto finale aventi proprietà più scarse rispetto alla matrice pura, anche a fronte di un certo livello di avvenuta intercalazione. Ad ulteriore conferma di ciò, è opportuno notare che i migliori risultati nel melt compounding di poliesteri sono stati sinora ottenuti con sistemi biodegradabili processabili a bassa temperatura. Poliesteri biodegradabili alifatiche (APES)<sup>[40]</sup> e PCL<sup>[41]</sup> sono state infatti processate con silicati per melt blending, ottenendo in entrambi i casi buoni risultati sulle proprietà termomeccaniche. Questi sistemi vengono processati a temperature basse, minimizzando pertanto la degradazione della matrice.

### 1.3 I fillosilicati

I materiali lamellari sono potenzialmente molto adatti ad essere utilizzati per la fabbricazione dei nanocompositi per il notevole effetto rinforzante e l'elevato rapporto di forma degli strati che li costituiscono. Virtualmente tutte le famiglie di solidi lamellari mostrano questi attributi, ma le argille della famiglia delle smectiti (tra cui la montmorillonite è la più diffusa) e i silicati a strati sono i materiali più adatti per la progettazione dei nanocompositi. I motivi sono due: in primo luogo essi

possono essere facilmente modificati chimicamente per essere resi compatibili con il polimero e poterli così disperdere a livello nanometrico; in secondo luogo essi si trovano dappertutto in natura e possono essere ottenuti in forma mineralogicamente pura a basso costo. Le smectiti possono essere anche sintetizzate, ma quelle reperite in natura e poi purificate normalmente presentano un costo di produzione minore rispetto a quelle sintetiche.

I silicati lamellari comunemente usati nei nanocompositi appartengono alla famiglia strutturale dei fillosilicati, caratterizzati dal possedere una forma laminare più o meno distorta. La montmorillonite, l'ectorite e la saponite sono i silicati lamellari più comunemente usati (Tabella 1.1).

**Tabella 1.1** – Composizione e tipo di sostituzione dei fillosilicati generalmente utilizzati nei PLSN (*M* rappresenta il generico catione monovalente, *x* il grado di sostituzione isomorfa, compreso tra 0.5 e 1.3 espresso anche come CEC: Cation Exchange Capacity).

Silicato	Posizione della sostituzione isomorfa	Formula generale
Montmorillonite	Ottaedrica	$M_x(Al_{4-x}Mg)(Si)_8O_{20}(OH)_4$
Ectorite	Ottaedrica	$M_x(Al_{6-x}Li)(Si)_8O_{20}(OH)_4$
Saponite	Tetraedrica	$M_x(Mg_6)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Le smectiti presentano una struttura costituita da terne di lamine cristalline, caratterizzate da sostituzioni di ioni metallici all'interno della propria struttura che conferiscono uno sbilanciamento di carica; questo viene bilanciato in natura dalla presenza di inclusioni di ioni  $Na^+$  e/o  $Ca^{2+}$  e/o  $K^+$  tra le lamelle.

Il reticolo cristallino della montmorillonite è formato da tre strati bidimensionali, in cui uno strato centrale ottaedrico di allumina o magnesia è fuso a due strati tetraedrici esterni di silice (il Si è occasionalmente sostituito da Al) tramite il vertice, in modo che gli atomi di ossigeno dello strato ottaedrico appartengano anche allo strato tetraedrico (Figura 1.1).

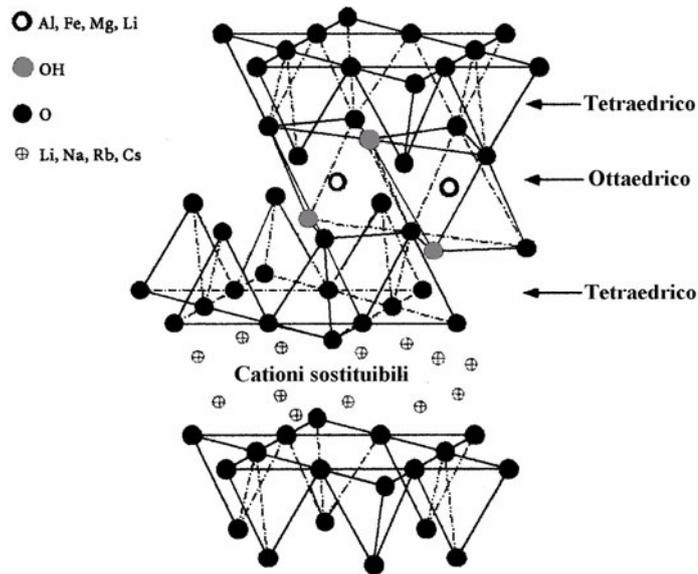


Figura 1.1 – Struttura chimica della montomorillonite.

Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è circa 1 nm e le altre due dimensioni possono variare da 300 Å a diversi micron dipendentemente dal silicato. I cristalli lamellari sono caratterizzati dalla presenza all'interno dell'interstrato (spazio compreso tra le lamine) di ioni e molecole di H<sub>2</sub>O, tenuti insieme da legami di tipo ione-dipolo.

La presenza di questi ioni è dovuta al fatto che le lamine dell'argilla non sono neutre, ma presentano un accumulo di cariche negative residue generate dalla sostituzione isomorfa degli atomi costituenti il reticolo (Al<sup>3+</sup> al posto di Si<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup> al posto di Al<sup>3+</sup>). Dovendosi ristabilire la neutralità elettrica, ioni di metalli alcalini ed alcalino-terrosi (principalmente Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup>) si intercalano tra le lamine del fillosilicato, accompagnati da molecole di H<sub>2</sub>O (Figura 1.2).

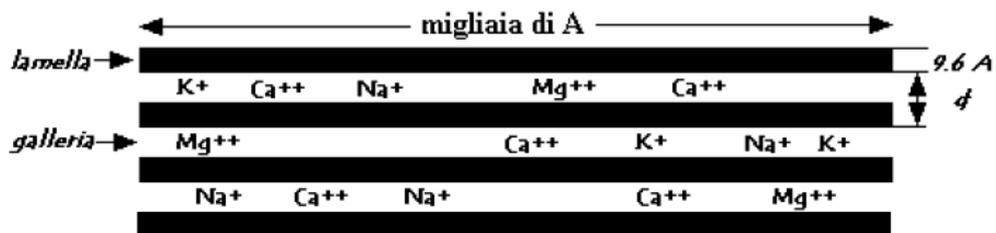
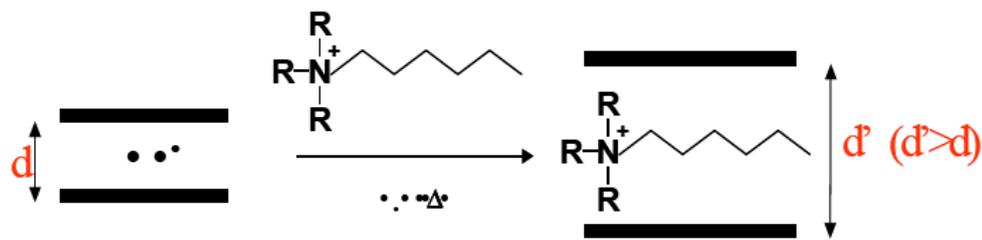


Figura 1.2 - Struttura di una lamella di argilla.

L'effetto legante degli ioni metallici e delle molecole di H<sub>2</sub>O interlaminari rendono difficile una delaminazione puramente meccanica, mentre può essere effettuata inserendo catene polimeriche tra gli strati.

I cationi e l'acqua, più o meno saldamente legati, non fanno parte della struttura cristallina e sono facilmente sostituiti da altri cationi o molecole. Questa caratteristica è alla base della produzione di argille modificate per la realizzazione di nanocompositi.

La superficie di un'argilla è idrofila, quindi la diffusione di un polimero tra le lamine risulta complessa. È necessario modificare organicamente la superficie dell'argilla rendendola lipofila (od organofila). Si utilizzano a tal fine molecole con la testa idrofila, che si attaccano alla superficie dell'argilla, e catene alifatiche per rendere lipofilo lo stato tra le lamine e favorire l'intercalazione del polimero (Figura 1.3).



**Figura 1.3** - Meccanismo di alterazione della superficie dell'argilla. I gruppi polari ( $\text{NR}_3^+$ ) vengono attratti e si sostituiscono agli ioni presenti nelle gallerie. L'argilla così modificata può essere intercalata da una matrice polimerica apolare.

Il tipo di compatibilizzante usato dipende dal tipo di argilla (anionica o cationica); in alternativa si utilizzano gli amminoacidi, che hanno doppia funzionalità. In particolare, le lamine della montmorillonite presentano una carica negativa e quindi attraggono controioni positivi, come gli ioni sodio o calcio. Questi cationi, come descritto in precedenza, non sono fortemente legati alla superficie dell'argilla e possono essere sostituiti da altri tipi di molecole piccole (ex.: ioni inorganici possono venire rimpiazzati da cationi organici come quelli di ammonio primari, secondari, terziari o quaternari) per rendere l'argilla più compatibile con la matrice organica.

Per una data argilla, la massima quantità di cationi che può essere sostituita è costante ed è individuata dalla capacità di scambio cationico (CEC, cation exchange capacity) di quella specie. La CEC si misura in milliequivalenti per grammo (meq/g) o più frequentemente su 100 grammi (meq/100g) e, per quanto concerne la montmorillonite, si sono trovati valori compresi tra 80 e 150 meq/100g (dipendentemente dal grado di sostituzioni isomorfe avvenute nel reticolo).

Da un punto di vista morfologico, si è visto che ogni strato può essere considerato come una lamella di diametro all'incirca di 100-200 nm e di spessore di 1 nm; le lamelle tendono ad aggregarsi per formare i cristallini aventi uno spessore di qualche decina di nanometri; questi a loro volta si agglomerano per dare origine alle particelle primarie, l'insieme delle quali costituisce gli aggregati.

## 1.4 Preparazione del filler

Generalmente i PLSN sono ottenuti dall'**intercalazione** (inserzione reversibile di una specie in una ospitante a struttura lamellare che mantiene la propria struttura) di un polimero o di un monomero che polimerizza successivamente tra le gallerie dei cristalli lamellari. La preparazione dei nanocompositi polimerici è però ostacolata dalla natura idrofoba del polimero rispetto a quella idrofila del nanofiller. La morfologia superficiale e la distribuzione del filler di dimensioni nanometriche nella matrice polimerica, inoltre, determina le proprietà base dei nanocompositi.

Le particelle di nanofiller devono essere disperse singolarmente nella matrice polimerica in modo che la natura eterogenea del materiale sia evidente solo su scala nanometrica; ciascuna particella deve contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito.

Il primo passo è, quindi, la preparazione del filler, che può, come abbiamo visto precedentemente, avere solo una (*lamelle*), due (*fibre*) o tutte e tre (*nanoparticelle sferiche*) le dimensioni nanometriche. Ad ogni forma corrispondono proprietà del nanocomposito diverse. Abbiamo già detto che l'efficienza di rafforzamento dipende dal rapporto di forma delle particelle del filler e sarà quindi massimo se si usano particelle lamellari o fibre. Il nanofiller deve poi essere **compatibilizzato** per aumentarne il carattere idrofobo e favorirne l'adesione e la dispersione nella matrice

polimerica. Recentemente si sta studiando una nuova tipologia di nanofiller ibridi organici/inorganici per i quali non sono necessari trattamenti di compatibilizzazione, tuttavia i nanofiller attualmente in uso rimangono i composti lamellari naturali analizzati nel paragrafo precedente.

La compatibilizzazione dei fillosilicati viene realizzata attraverso reazioni di scambio ionico in modo da sostituire i cationi metallici (generalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) con altri aventi maggiore affinità con la matrice polimerica; le dimensioni dell'interstrato del silicato aumentano favorendo la penetrazione delle catene polimeriche tra gli strati ed incrementando ulteriormente le interazioni tra le due fasi.

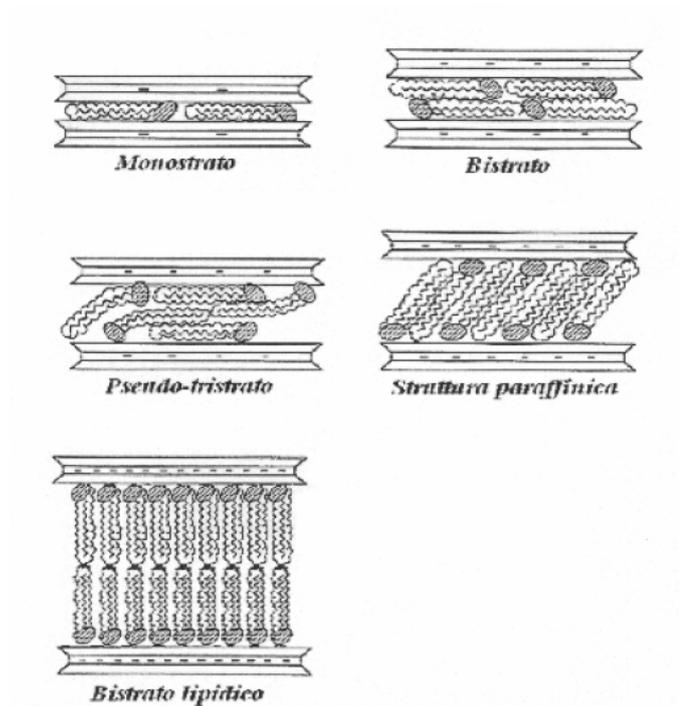
Gli agenti compatibilizzanti sono costituiti da un gruppo idrofilo, che si lega a gruppi polari come  $\text{H}_2\text{O}$  e argilla, e uno organofilo affine al polimero; quelli di uso comune sono gli amminoacidi, i silani e gli ioni alchilammonio.

I primi sono molecole costituite da un gruppo amminico basico ( $-\text{NH}_2$ ) e da uno carbossilico di tipo acido ( $-\text{COOH}$ ); vengono ionizzati per mezzo di composti acidi trasferendo un protone al gruppo amminico in modo da favorire lo scambio ionico tra i cationi intercalati tra gli strati di argilla ed il catione creato.

I silani sono caratterizzati dalla generica formula  $\text{R-SiX}_3$ , dove R è un gruppo a funzionalità organica legato al Si in modo idroliticamente stabile, mentre X rappresenta un generico gruppo che viene sostituito dall'ossidrile  $-\text{OH}$  per idrolisi. Così modificati i silani sono in grado di reagire con le superfici inorganiche contenenti i gruppi  $-\text{OH}$ .

Infine gli ioni alchilammonio derivano per lo più dalle alchilammine primarie, che poste in un mezzo acido, vengono protonate per dare ioni di formula  $\text{R-NH}_3^+$  dove R è un gruppo alchilico con numero di carboni che varia tra 1 e 18. Se la catena contiene più di 8 atomi di C si è scoperto essere favorita la formazione di nanocompositi delaminati, altrimenti si ottengono composti intercalati. Le catene del sale di alchilammonio si dispongono all'interno delle gallerie del silicato in vari modi a seconda della densità di carica dell'argilla e della natura del sale stesso.

In generale, quanto più il radicale alchilico è lungo e maggiore è la densità di carica dell'argilla, tanto più lunga è la distanza alla quale le lamelle sono spinte; infatti entrambi i parametri citati contribuiscono ad accrescere il volume occupato dal surfattante.



**Figura 1.4** – Orientazione del modificante (alchilammonio) nelle gallerie dei fillosilicati con densità di carica crescente.

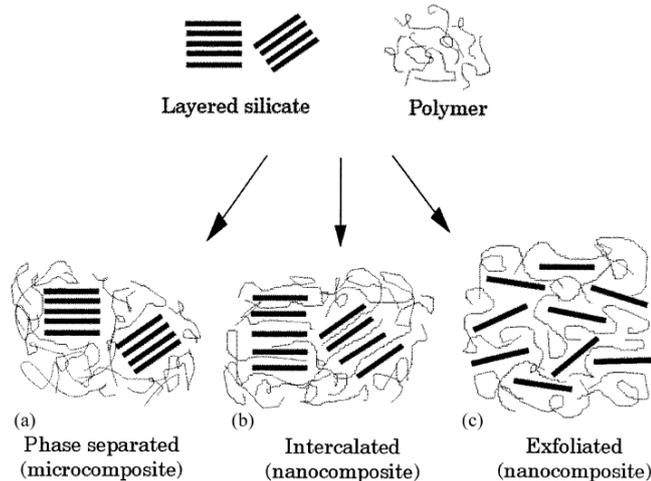
All'aumentare della densità di carica dell'argilla, le catene alchiliche del modificante si dispongono, come riportato in figura 1.4:

- parallelamente alla superficie delle lamelle a formare un unico strato
- parallelamente alla superficie delle lamelle a formare un doppio strato
- a formare uno pseudo-tristrato
- a formare una struttura paraffinica inclinata
- a formare un bistrato lipidico

Queste strutture furono inizialmente dedotte dagli studi agli infrarossi e ai raggi X<sup>[42]</sup>; più recentemente le analisi delle proprietà molecolari dei modificanti nelle gallerie (profili di densità, configurazioni di catena, conformazioni cis-trans, etc.) hanno confermato l'esistenza di queste strutture.<sup>[43]</sup>

## 1.5 Classificazione e morfologia

I PLSN (Figura 1.5) possono essere classificati in base alla natura dei componenti e del metodo di preparazione scelti.<sup>[1,2,18-20]</sup>



*Figura 1.5 – Morfologia dei nanocompositi.*

Quando un polimero non riesce ad essere intercalato tra le lamine dei silicati, la distanza interlamellare tipica dell'argilla rimane invariata; ne risulta una **struttura a fasi separate**, le cui proprietà sono quelle dei microcompositi tradizionali.

I **nanocompositi intercalati** sono costituiti da singole molecole di polimero insinuate tra i piani cristallini del fillosilicato; gli strati del filler vengono allontanati (generalmente 1-4 nm), ma il silicato mantiene la sua ordinata struttura a strati. La morfologia finale è quella di un composito in cui la fase cristallina è sempre presente e non completamente dispersa nella fase plastica.

Nei **nanocompositi esfoliati** la penetrazione delle molecole di polimero è molto più estesa: la distanza tra le lamelle aumenta al punto da divenire maggiore del loro raggio di girazione con conseguente totale annullamento delle interazioni tra le lamelle stesse che quindi perdono il loro parallelismo e risultano orientate casualmente le une rispetto alle altre. La fase cristallina viene dunque distrutta così che si ottiene un'eccellente dispersione della carica nella matrice a cui corrispondono i massimi incrementi prestazionali possibili.

Si può dire che un nanocomposito intercalato costituisce un sistema a miscibilità limitata, mentre un nanocomposito delaminato è un sistema a completa miscibilità.

In realtà intercalazione ed esfoliazione così come sono stati presentati sono casi estremi, ideali. In generale un PLSN sarà parzialmente intercalato e parzialmente esfoliato, potendosi avere ad esempio un contenuto aumento della distanza tra le lamelle (tipico di un intercalato) orientate, però, casualmente (come in un esfoliato) o, viceversa, lamelle molto distanziate ma disposte parallelamente le une rispetto alle altre.

## 1.6 Principali metodi di preparazione

Sono state prese in considerazione diverse metodologie per preparare i PLSN; attualmente le tecniche più conosciute e diffuse sono <sup>[1,2, 18-20]</sup>:

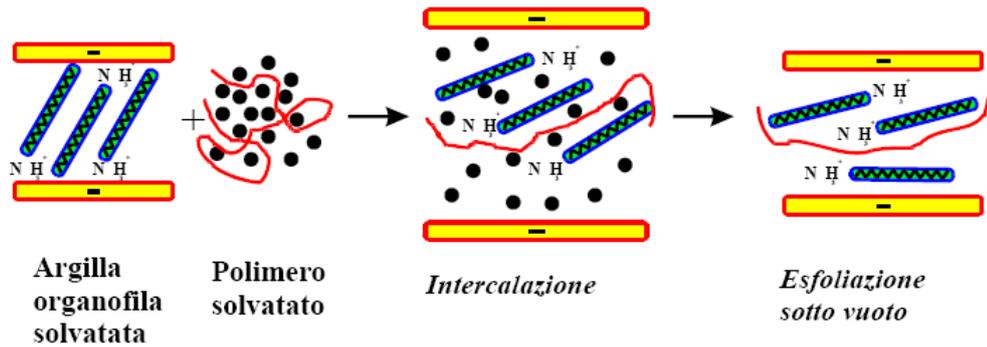
- Intercalazione del polimero da soluzione
- Polimerizzazione in situ
- Intercalazione diretta del polimero fuso (per polimeri termoplastici)

### 1.6.1 Intercalazione del polimero da soluzione

L'intercalazione del polimero da soluzione (Figura 1.6) è un processo nel quale il polimero viene scambiato con un opportuno solvente precedentemente intercalato. Poiché le forze che tengono le lamelle del silicato sono deboli, questo può essere sfaldato in singoli strati per mezzo di un solvente nel quale il polimero viene solubilizzato in separata sede. È quindi necessario scegliere un solvente in grado di sciogliere il polimero e di diffondere nell'argilla. Le due soluzioni vengono poi mescolate e il polimero si adsorbe sulle lamine del silicato. In seguito il solvente evapora o precipita e le lamine tornano a riunirsi intrappolando il polimero al loro interno e formando una struttura ordinata multistrato.

Questa tecnica è adatta ai polimeri solubili in acqua (il compatibilizzante non è richiesto poiché le argille sono già idrofile) o ai polimeri solubili in solventi organici. Questo metodo però presenta alcuni inconvenienti legati non solo all'identificazione di adeguati sistemi nanofiller-polimero-solvente, ma soprattutto all'estrazione del solvente; una volta intercalato, infatti, la stabilità termica di quest'ultimo può

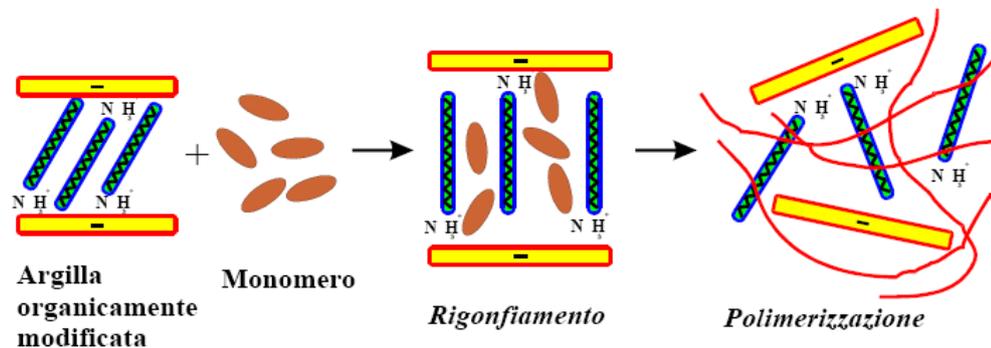
aumentare molto, rendendo necessari trattamenti termici sotto vuoto estremamente lunghi e costosi. Ciò rende questo metodo di sintesi inapplicabile a polimeri di rilevanza industriale. Si deve inoltre considerare che l'impiego di solventi ha un costo da calcolarsi sia in termini di materie prime sia di smaltimento e impatto ambientale.



**Figura 1.6** – Schema di preparazione di un nanocomposito mediante intercalazione del polimero da soluzione. I puntini neri rappresentano le molecole di solvente.

### 1.6.2 Polimerizzazione in situ

La polimerizzazione *in situ* (Figura 1.7) consiste nel mescolare fillosilicato e monomero in modo da far penetrare quest'ultimo negli interstrati della carica e successivamente promuovere la reazione di polimerizzazione, cosicché il polimero in crescita si trovi già all'interno delle gallerie.



**Figura 1.7** – Schema di preparazione di un nanocomposito mediante polimerizzazione *in situ*. E' il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato, comunque coadiuvato ad un modificante organico.

E' quindi il monomero stesso a distanziare le lamelle del silicato, coadiuvato in ogni caso da un modificante organico per permetterne, o facilitarne, l'ingresso nelle gallerie. Per intercalare direttamente il monomero all'interno dell'argilla si sfrutta la polarità del monomero. La polarizzazione può essere attivata sia con il calore o con radiazioni, sia con la diffusione di un opportuno iniziatore organico o di un catalizzatore fissato per scambio ionico all'interno dell'interstrato prima del processo di swelling del monomero.

La conoscenza del rapporto tra le velocità di polimerizzazione extra e intralamellare è un fattore molto importante che permette di prevedere il tipo di struttura ottenibile. Infatti, se la velocità di reticolazione intralamellare è molto superiore a quella extralamellare, quando il sistema comincia a reticolare si ha una diminuzione della quantità del monomero all'interno dell'interstrato e ciò fa sì che altro ne diffonda tra le lamine. Al procedere della polimerizzazione la distanza tra le lamine aumenta e si forma un sistema completamente delaminato.

Risulta quindi di estrema importanza catalizzare la reticolazione nell'interstrato dell'argilla per mezzo di specifici compatibilizzanti che rendano la superficie lipofila, fungendo da catalizzatori della reticolazione.

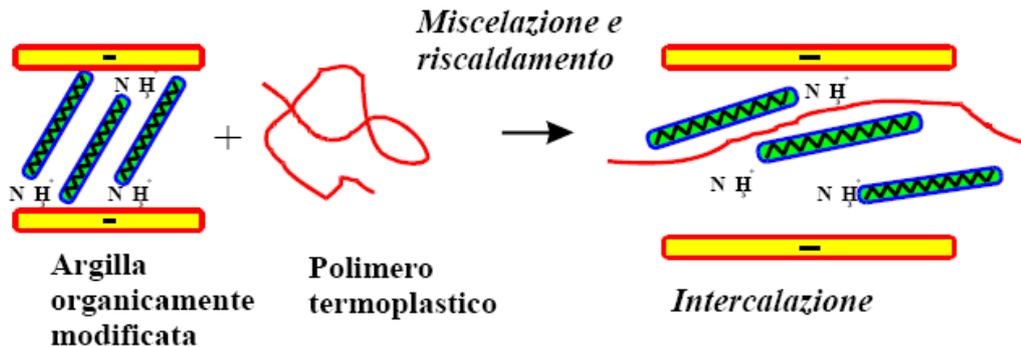
In riferimento all'effetto delle caratteristiche delle argille sulla morfologia (e quindi sulle proprietà) del nanocomposito è bene sottolineare come le alte temperature possano alterare sensibilmente la natura del fillosilicato. Il modificante (sale di alchilammonio) può infatti decomporsi con diminuzione sia dell'affinità dell'argilla con la matrice, sia dell'ampiezza degli interstrati, con duplice negativo effetto sulla morfologia del materiale.

La penetrazione delle catene polimeriche (o la loro crescita) nelle gallerie potrebbe allora risultare fortemente ostacolata con possibile conseguente sviluppo di aggregati argillosi di dimensioni micrometriche (e non nanometriche) e indesiderato calo delle proprietà.

### ***1.6.3 Intercalazione diretta del polimero fuso***

Questa nuova metodologia che consiste nell'intercalazione diretta del polimero allo stato fuso (Figura 1.8), non richiede l'uso di solventi. Da un punto di vista industriale questa è la tecnica più interessante, utilizzata per polimeri termoplastici. Una volta

portato il polimero a temperatura superiore a quella di transizione vetrosa, vi si disperdono le particelle di argilla. Il silicato lamellare è miscelato con la matrice polimerica in uno stato fuso. In tale stato se le superfici degli strati sono sufficientemente compatibili con il polimero, questo può diffondervi e formare sia un nanocomposito esfoliato che uno intercalato.



*Figura 1.8 – Schema di preparazione di un nanocomposito tramite intercalazione diretta del polimero fuso.*

Mediante il riscaldamento e l'applicazione di sforzi di taglio durante il mixing si può avere intercalazione e in alcuni casi delaminazione dell'argilla a seconda del grado di penetrazione del polimero nel silicato. La lavorazione dei nanocompositi termoplastici così ottenuti può essere fatta con le tecniche di lavorazione tradizionali con cui sono processati i polimeri termoplastici: estrusione e iniezione. Questo rappresenta un enorme vantaggio, ma non bisogna dimenticare che tale metodologia presenta lo svantaggio fondamentale di difficile reperimento di sistemi cristallo-compatibilizzante-polimero realmente efficaci.

## 1.7 Proprietà dei nanocompositi

I nanocompositi presentano dei miglioramenti molto interessanti rispetto ai compositi tradizionali sia dal punto di vista strutturale (proprietà meccaniche), sia dal punto di vista delle proprietà funzionali (proprietà ottiche e di barriera). I vantaggi di un nanocomposito, rispetto ad un polimero caricato, furono dimostrati per la prima volta in Giappone da un gruppo di ricercatori del Toyota Research Center. Essi

realizzarono un sistema nanocomposito a matrice nylon 6 caricato con montmorillonite e riscontrarono un notevole miglioramento di diverse proprietà: aumento del modulo a trazione, aumento della resistenza a trazione, riduzione del coefficiente d'espansione termica, riduzione della permeabilità, aumento della resistenza all'impatto.

L'aumento del modulo elastico non è una novità, in quanto qualsiasi fibra inorganica all'interno di una matrice polimerica aumenta il modulo elastico del composito. In realtà la cosa straordinaria è che per concentrazioni estremamente basse di nanofillers si hanno aumenti notevoli del modulo elastico (con il 5% di fillers si può avere un aumento anche del 100%). In tal modo si ottengono proprietà elevate utilizzando materiali con densità più basse, una migliore lavorabilità, dovuta all'aumento della viscosità del polimero, e qualità superficiali maggiori, in quanto le basse concentrazioni di fillers permettono di conservare le proprietà superficiali del polimero. Non conviene usare concentrazioni elevate di nanofillers, perché se esse sono maggiori del 5% in peso si osserva un brusco decadimento delle proprietà meccaniche (si formano degli agglomerati di particelle).

Le proprietà di un nanocomposito dipendono comunque dal tipo di sistema (argilla-polimero-compatibilizzante) e dalla morfologia. Non è detto a priori che un nanocomposito abbia proprietà migliori del polimero di partenza. Questo è vero però per gli elastomeri, per i quali si ha un contemporaneo aumento di tutte le proprietà meccaniche. Ciò sembra essere dovuto al fatto che nell'elastomero, una volta applicato il carico, prima che il materiale arrivi a rottura, le lamine dell'argilla hanno il tempo di orientarsi parallelamente al carico applicato e si ha quindi una massimizzazione delle proprietà meccaniche del materiale.

### ***1.7.1 Proprietà funzionali***

La proprietà di barriera dei nanocompositi, cioè la scarsa permeabilità, è legata all'impermeabilità delle argille. Questa bassa permeabilità è dovuta alla tortuosità del percorso che una molecola di gas permeante deve compiere per attraversare un nanocomposito. All'aumentare della dimensione planare del nanocomposito diminuisce la permeabilità del nanocomposito, in quanto aumenta il percorso della molecola.

Il miglioramento di tali proprietà può permettere l'utilizzo dei nanocompositi come film-barriera per alimenti o bottiglie per bibite gassate, in particolare per birra (che degrada anche per minime quantità di ossigeno), serbatoi di carburante, tubazioni rigide o flessibili per benzine e gasolio (che non devono far traspirare i vapori per ovvie ragioni di inquinamento). Nei materiali plastici ottenuti con le MMT risultano migliorate le proprietà di barriera all'umidità, ai solventi, ai vapori chimici, ai gas come ossigeno e aromatizzanti.

### ***1.7.2 Proprietà ottiche***

Un film nanocomposito, in cui si è avuta la delaminazione dell'argilla, risulta trasparente dal momento che la lunghezza d'onda della luce è maggiore dello spessore delle lamine. La possibilità di realizzare film trasparenti e a bassa permeabilità apre nuove prospettive nel campo dell'imbottigliamento e dell'imballaggio.

### ***1.7.3 Proprietà termiche***

Numerosi studi basati essenzialmente su analisi termogravimetriche (TGA) hanno dimostrato un miglioramento della stabilità termica dei polimeri nanostrutturati con argille. Le cause di questo comportamento non sono del tutto chiare poiché i vari polimeri hanno meccanismi di degrado termico spesso specifici e non generalizzabili. In genere tali cause possono ricondursi ad una combinazione di più fattori, tra cui una ridotta mobilità termica delle catene macromolecolari "confinata" negli spazi interlamellari ed una minore diffusione sia dell'ossigeno che dei prodotti di degrado termico per l'effetto labirinto correlato all'esfoliazione delle nanocariche. Non sono infine da escludersi effetti catalitici, quindi chimici, di siti attivi dell'argilla. In alcuni casi la stabilizzazione termica ottimale è raggiunta a livelli di nanocarica del 2,5-5,0%. Al di sotto di questi valori non si osservano effetti di una qualche utilità e per livelli superiori si può addirittura osservare una diminuzione di stabilità termica. Si può pensare che ciò corrisponda a differenze di morfologia del nanocomposito ottenuto. In particolare a più alti dosaggi di argilla l'equilibrio tra strutture esfoliate ed intercalate è spostato a favore di quest'ultima, meno efficace come stabilizzazione.

I fillosilicati stratificati sono anche stati studiati come candidati additivi ritardanti di fiamma. Il meccanismo di stabilizzazione in questo caso è dovuto prevalentemente alla formazione di strutture intumescenti derivati dal collasso delle fasi intercalate ed esfoliate, causato dall'azione del fuoco. Nonostante i promettenti sviluppi, a tutt'oggi non sembra comunque ancora possibile ottenere materiali nanocompositi in grado di superare i più severi test di resistenza alla fiamma, se non in combinazione con additivi ritardanti di fiamma convenzionali.

Una piccola percentuale di MMT, inoltre, è sufficiente anche per incrementare la temperatura alla quale il materiale si rammollisce e deforma. Questa proprietà risulta fondamentale nel caso di applicazioni nell'industria automobilistica per la presenza i componenti vicine al motore e soggette quindi ad elevate temperature.

#### **1.7.4 Proprietà meccaniche**

Il modulo di Young esprime la rigidità del materiale e si può ottenere dalla pendenza iniziale di una curva di trazione tensile. In generale il modulo del materiale è fortemente aumentato in presenza di quantità anche limitate di argilla, purché sufficientemente esfoliata.

In generale, per i vari polimeri, osserveremo un aumento di rigidità tanto più marcato quanto migliore è il grado di delaminazione dell'argilla.

Lo sforzo e l'allungamento a rottura del materiale, e quindi le sue proprietà ultime, sono variamente influenzate dalla presenza della nanocarica. In generale lo sforzo a rottura aumenta anche se in misura inferiore rispetto alla rigidità. In molti casi l'allungamento a rottura viene invece ridotto. Pur non essendoci una regola precisa, sembra ragionevole considerare che le proprietà ultime migliorino solo nel caso di interazioni interfacciali particolarmente favorevoli tra matrice e carica, e quindi ancora nel caso di polimeri polari. Un caso particolare è invece rappresentato dai nanocompositi a matrice elastomerica, per i quali si è frequentemente osservato un contemporaneo aumento sia dello sforzo che della deformazione a rottura, rendendoli quindi una interessante classe di materiali ad alte prestazioni.

Tra le altre proprietà termo-meccaniche degne di menzione si possono citare l'innalzamento, talora considerevole, del limite di stabilità dimensionale a caldo (HDT, una misura tecnologica del punto di rammollimento del materiale) e la

resistenza all'impatto che rimane sostanzialmente inalterata anche a dosaggi relativamente elevati di argilla, al contrario di quanto avviene con cariche minerali convenzionali.

#### **1.7.5 Stabilità dimensionale**

I materiali plastici ottenuti con basse percentuali di MMT hanno una elevata stabilità dimensionale. Nel caso dei nanocompositi a base di nylon 6, l'aggiunta di una quantità di silicato pari al 4% in peso comporta una riduzione del 50% del coefficiente di espansione termica lineare, passando da un valore di  $13 \cdot 10^{-5}$  a  $6.2 \cdot 10^{-5}$ .

#### **1.7.6 Riciclabilità**

Le buone prestazioni dei materiali plastici ottenuti utilizzando come filler i silicati lamellari offrono una concreta alternativa all'uso di filler come le fibre di vetro che rendono impossibile riciclare il materiale plastico per la stessa applicazione (le fibre vengono danneggiate dai processi di riciclaggio). La progressiva sostituzione delle fibre di vetro con questi filler permette di aumentare le quote di polimeri termoplastici riciclabili.

#### **1.7.7 Proprietà reologiche**

Sebbene, da un punto vista formale, i nanocompositi possano essere considerati delle sospensioni di particelle solide, questi presentano comportamenti nuovi e peculiari dal punto di vista reologico. La reologia del polimero, infatti, viene fortemente alterata dalla presenza della nanocarica per livelli di concentrazione molto più bassi rispetto a quanto avviene per le sospensioni tradizionali, quelle cioè caratterizzate da una carica almeno micrometrica.

In condizioni di flusso stazionario, la presenza di una fase rigida dispersa determina un aumento della viscosità della matrice e questo aumento diventa maggiore al crescere della concentrazione della carica. Questo fenomeno viene attribuito alle interazioni polimero/nanocarica che determinano la formazione di una microstruttura estesa, nella quale le particelle di filler si "sentono" tra loro attraverso il network polimerico costituito dalla matrice. All'aumentare dello shear rate, tali interazioni

diventano meno rilevanti rispetto alla dinamica intrinseca del polimero, portando così a valori della viscosità degli ibridi confrontabili con quella della matrice.

## **1.8 Applicazioni industriali dei nanocompositi**

I nanocompositi PSS si presentano come una promettente classe di materiali per svariate applicazioni di attuale pertinenza di polimeri ingegneristici. Inoltre, per le loro proprietà superiori, tali materiali si prestano a sostituire i metalli ed i microcompositi tradizionali in specifici settori di notevole importanza strategica e tecnologica.

L'area industriale che vede il maggior numero di esistenti e potenziali applicazioni di nanocompositi PSS è il settore automobilistico.

L'impiego dei nanocompositi in parti e sistemi di un veicolo può potenzialmente portare ad incrementi produttivi, favorire il riciclaggio e ridurre i costi. In particolare, l'utilizzo di tali materiali in parti strutturali non critiche, quali scudi e calandra, griglie di aerazione, serbatoi, bocchettone del carburante, coperchio cinghia di distribuzione, coperchio punterie e alloggiamenti, può portare ad un notevole risparmio in peso di materiale rispetto ai polimeri con un elevato contenuto di carica micrometrica e, laddove la sostituzione sia operabile, all'acciaio.

L'altro settore che, tra i tanti, può essere identificato come particolarmente denso di possibili applicazioni di nanocompositi PSS è quello del packaging alimentare. Grazie alle proprietà barriera ed alla rigidità a trazione superiori, film nanocompositi possono essere impiegati nella realizzazione di imballaggi alimentari più sottili e trasparenti, nonché riciclabili e più semplici da lavorare rispetto ai tri-strato polimerici attualmente impiegati. Le due macro-aree sopra indicate rappresentano una piccola parte dei campi industriali in cui è possibile identificare applicazioni potenziali di nanocompositi PSS, tra i quali è possibile ascrivere anche l'industria delle costruzioni, dei ricoprimenti e delle vernici, della componentistica elettrica ed elettronica.

Inoltre i materiali nanocompositi si prestano, per le loro uniche combinazioni di proprietà ottiche, meccaniche, elettriche e di barriera, ad essere impiegati in campi applicativi per i quali l'utilizzo di polimeri convenzionali non risulta applicabile.

Esempi significativi sono rappresentati da diverse applicazioni spaziali caratterizzati da condizioni ambientali particolarmente stringenti ed onerose per i materiali costituenti.

Nondimeno, ad oggi un numero limitato di prodotti commerciali basati su questi materiali ha visto l'immissione sul mercato.

Il principale ostacolo alla diffusione massiva dei nanocompositi PSS è rappresentato da problematiche ancora irrisolte riguardo la piena comprensione delle relazioni processo-struttura-proprietà per questi materiali. La ricerca mirata all'ottimizzazione dei parametri di processo, che possano portare ad una nanostruttura uniforme, a proprietà medie riproducibili ed attuabili su elevati volumi produttivi è ancora in corso.

Tra i prodotti immessi sul mercato è possibile menzionare il Durethan® LPDU 601 della Bayer, un film polimerico per il packaging alimentare basato su di un nanocomposito esfoliato a matrice di Nylon 6 con proprietà barriera superiori (velocità di permeazione dell'ossigeno dimezzata rispetto al puro Nylon 6), migliore trasparenza e lucentezza e modulo elastico a trazione.

General Motors, Toyota e Mitsubishi sono tre delle grandi compagnie automobilistiche attive nell'ambito della ricerca sui nanocompositi. Ognuna di esse ha già adottato nanocompositi a matrice termoplastica in parti minori di autovetture e per coperture di testate.

Kabelwerk Eupen ha commercializzato cavi elettrici aventi ricoprimento in nanocomposito a base di ATH e di montmorillonite, materiale caratterizzato da superiori capacità di resistenza alla fiamma.

La Fosten Corp. ha invece immesso sul mercato tubi per applicazioni biomediche con rigidità superiore in nanocomposito a matrice di Nylon 12.

I nanocompositi sono anche stati proposti sul mercato come materie prime: prodotti basati sul Nylon 6 sono stati commercializzati da RTP Company e da Unitika, per applicazioni di *plastic moulding*. Altri prodotti racchiudono nanocompositi a matrice di Nylon, per la produzione di film ad alte proprietà barriera, dalla Honeywell, e dalla Ube, PE per film dalla UPR.

***Capitolo 2***  
***I Poliesteri***

## 2.1 Introduzione

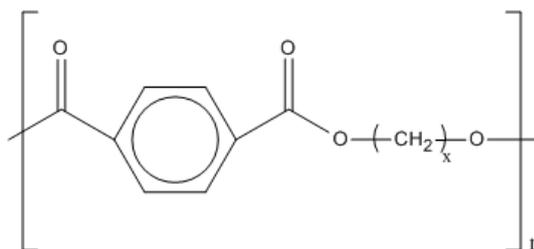
I poliesteri sono una classe di polimeri che esibiscono una grossa varietà di caratteristiche sia meccaniche che chimico-fisiche, ciò li rende d'eccezionale importanza per un'elevata serie di applicazioni.

Sembra che i primi poliesteri siano stati sintetizzati fin dai primi dell'ottocento, tuttavia il loro debutto commerciale risale al periodo della prima guerra mondiale quando apparve il gliceril ftalato usato come rivestimento e materiale impregnante (Glyptal). Per una sistematica opera di ricerca sui poliesteri occorrerà tuttavia attendere gli anni trenta e quaranta, periodo durante il quale fra l'altro si scopriranno polimeri che cambieranno alcuni aspetti della vita quotidiana d'interesse generazionale. Basti pensare alla scoperta del polietilentereftalato (PET) che ha dato origine alla moderna industria delle fibre sintetiche.

A partire da quegli anni la produzione di PET e poliesteri analoghi, quali il polibutilentereftalato (PBT), ha avuto una crescita inarrestabile, grazie soprattutto alle nuove procedure di sintesi dei monomeri che hanno reso disponibile prodotti di qualità molto elevata a costi notevolmente contenuti<sup>[44]</sup>.

## 2.2 I poliesteri tereftalici

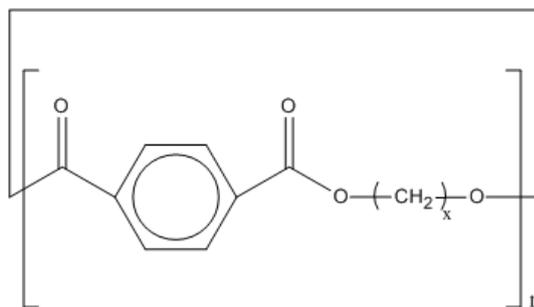
La struttura chimica dei poliesteri tereftalici è principalmente costituita da polimeri lineari con unità ripetitiva mostrata in figura 2.1.



*Figura 2.1 – Unità ripetitiva del polibutilentereftalato.*

Quando i poliesteri sono sintetizzati dal fuso contengono l'1,5% di oligomeri alchilene tereftalici ciclici (Figura 2.2). In particolare gli oligomeri sono

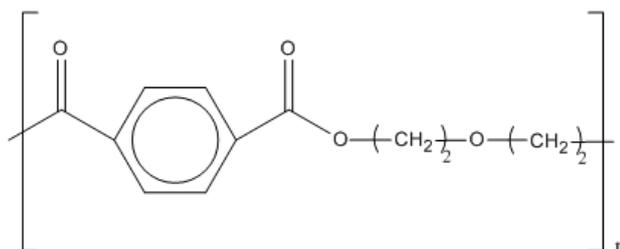
principalmente composti trimeri ciclici nel caso del PET<sup>[45]</sup>, da dimeri ciclici nel caso del PPT<sup>[46]</sup> e da un'uguale quantità di dimeri e trimeri nel caso del PBT<sup>[47]</sup>.



**Figura 2.2** – Oligomeri ciclici dei poliesteri tereftalici.

La presenza di ciclici ha portato a problemi di natura tecnica nei polimeri finali a causa della loro tendenza a migrare sulla superficie esterna del materiale.

Un altro componente del PET, che non rispetta la struttura generale sopra presentata è l'unità 3-oxapentametilene, riportata in figura 2.3<sup>[48,49]</sup>. Essa si forma da reazioni secondarie dell'etilene glicole durante la polimerizzazione. La formazione di legami di legami eterei nella catena polimerica porta ad un abbassamento della temperatura di fusione, causa problemi nella tintura delle fibre e può portare ad un calo della stabilità del PET favorendo le reazioni di degradazione<sup>[50]</sup>.



**Figura 2.3** – Unità ripetitiva del 3-oxapentametilene.

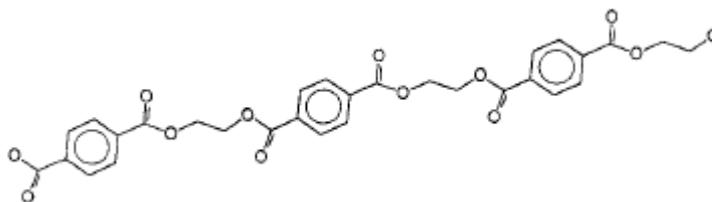
I gruppi terminali dei poliesteri tereftalici sono la maggior parte ossidrilici e carbossilici, i primi derivano dal glicole non reagito ed i secondi da reazioni di degradazione o, nel caso in cui sia stato usato l'acido tereftalico, dalla presenza di questi nel monomero di partenza. Gruppi terminali metil estere possono essere presenti nei poliesteri ottenuti usando dimetil tereftalato come monomero.

Le proprietà fisiche e meccaniche dei poliesteri tereftalici sono fortemente dipendenti dalla lunghezza del segmento alifatico<sup>[51-53]</sup>. Ad esempio, le temperature di fusione decrescono in modo alternato passando da unità alchiliche di numero pari e dispari ( $x$ ), si raggiunge un minimo per  $(\text{CH}_2)_7$  prima di arrivare al valore limite del polietilene.

Anche per le velocità di cristallizzazione si osserva questa dipendenza; in particolare i polimeri che hanno  $x = 3$  (PPT), 4 (PBT), 6 o numeri pari superiori cristallizzano più velocemente dal fuso in confronto ai polimeri con  $x = 2$  (PET), 5 e 7<sup>[54-56]</sup>.

### 2.3 Il polietilentereftalato

Il *polietilentereftalato*, il cui acronimo è PET, è un polimero termoplastico semicristallino appartenente alla famiglia delle poliesteri sature, la cui formula di struttura è rappresentata in figura 2.4.



**Figura 2.4** – Formula di struttura del Polietilentereftalato.

Per molti anni il PET è stato preparato esclusivamente a partire da dimetil tereftalato (DMT) ed etilen glicole (EG) perché l'acido tereftalico (TPA) non era disponibile sul mercato con un sufficiente grado di purezza ed a causa anche dello scarso controllo che si poteva avere sulla reazione in fase eterogenea, visto che l'acido tereftalico non è solubile nel glicole etilenico stesso. Recentemente la disponibilità di TPA ad alta purezza ed i miglioramenti nel processo di reazione hanno fatto sì che l'esterificazione diretta sia diventata la via di polimerizzazione preferita.<sup>[57,58]</sup>

Questo processo di polimerizzazione è favorito rispetto a quello che utilizza DMT perché è complessivamente più veloce e richiede un quantitativo inferiore di catalizzatore.<sup>[59,60]</sup> Il PET sintetizzato da TPA contiene però più ponti etere e ciò comporta una più bassa temperatura di fusione del polimero, bassa resistenza e ridotta stabilità termica, ossidativa e ai raggi UV delle fibre e i film.<sup>[61]</sup>



uso industriale, essi risultano più attivi nel primo stadio e meno nel secondo, ma presentano l'interessante vantaggio di fornire polimeri più stabili all'idrolisi.

Le condizioni di temperatura e pressione devono essere tali da ridurre al minimo l'evaporazione di glicol etilenico e di dimetiltereftalato dalla miscela di reazione. Il rapporto molare tra il dimetiltereftalato ed il glicol etilenico può essere anche diverso da quello stechiometrico 1:2 richiesto dalla reazione del I step. Si opera con un eccesso di glicol etilenico, che viene allontanato insieme al metanolo mediante distillazione, oppure anche con un difetto; in quest'ultimo caso il prodotto di reazione non è il BHET puro, ma una miscela di oligomeri a vario grado di polimerizzazione. I reagenti devono avere un elevato grado di purezza. Infatti, devono essere assenti non solo composti monofunzionali, come ad esempio l'acido benzoico e l'acido p-toluico, i quali si comporterebbero da terminatori di catena, e i composti trifunzionali o più che trifunzionali, come ad esempio l'acido trimesico, che si comporterebbero da agenti di ramificazione e di reticolazione, ma anche altri possibili composti bifunzionali, come l'isofталato dimetilico ed il glicol dietilenico. L'incorporazione nella macromolecola, infatti, di unità monometriche diverse dal BHET diminuisce la tendenza a cristallizzare e quindi le caratteristiche meccaniche del polimero e ne abbassa il punto di fusione proporzionalmente al loro contenuto molare.

Il II step di reazione prevede, invece, la policondensazione del BHET, con conseguente formazione del polietilentereftalato e rilascio del glicole etilenico (Figura 2.6).

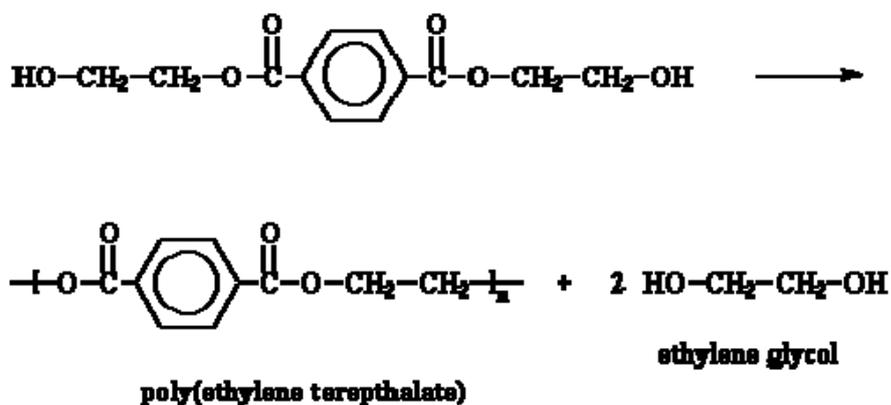


Figura 2.6 - II STEP: Reazione di policondensazione

Anche per la reazione di policondensazione sono stati esaminati molti catalizzatori, pochissimi dei quali sono però quelli utilizzati su scala industriale. Quello più largamente impiegato è il sesquiossido di antimonio. Si adottano condizioni di reazione tali da eliminare il glicol etilenico allo stato di vapore, in pratica a temperature comprese tra 270° e 290°C, le quali sono necessarie anche per mantenere il polimero allo stato fuso e a bassa pressione, fino a 1-0,5 torr. Il grado di polimerizzazione cresce nel tempo attraverso le successive condensazioni; il processo di accrescimento del peso molecolare medio del polimero viene seguito mediante il controllo della viscosità allo stato fuso del polimero, che può ad esempio essere indirettamente misurata dall'assorbimento di potenza del motore dell'agitatore.

Le indicazioni della letteratura circa il meccanismo della reazione di policondensazione sono discordi. Una delle ipotesi formulate è quella che si tratti di una serie di reazioni di transesterificazione e tale ipotesi sembra trovare conferma nelle reazioni di transesterificazione che si verificano mescolando allo stato fuso miscele di poliesteri a diverso grado di polimerizzazione o di poliesteri in cui siano diversi il componente acido o il componente alcolico.

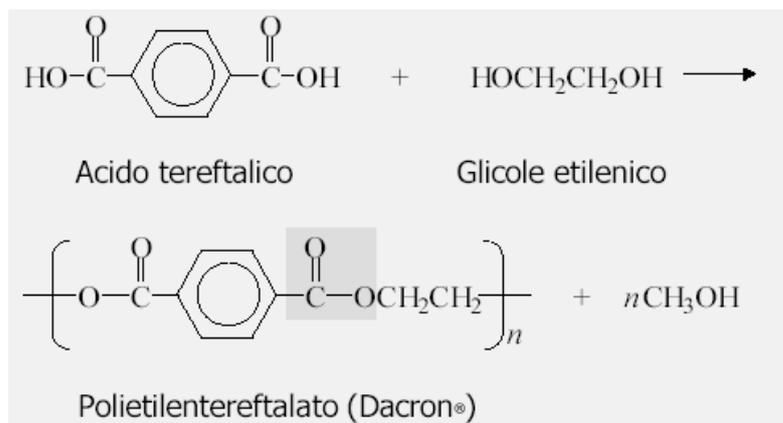
In queste miscele si osserva che, dopo un tempo di miscelazione allo stato fuso sufficientemente lungo, la distribuzione dei pesi molecolari si modifica fino a raggiungere quella statistica e, rispettivamente, che i vari monomeri si distribuiscono statisticamente in tutte le macromolecole.

### ***2.3.2 Reazione di esterificazione diretta***

Nel caso in cui la polimerizzazione viene condotta a partire da TPA e EG si parla di esterificazione diretta. Dal momento che l'acido tereftalico è molto poco solubile in glicol etilenico, come d'altra parte in qualsiasi altro solvente, e inoltre non fonde ma sublima a 402°C, questo tipo di reazione (Figura 2.7) viene condotta in un sistema a due fasi, una solida e l'altra liquida.

E' evidente come in questo caso, oltre ai soliti parametri (catalizzatori, temperatura e pressione), anche la granulometria e la morfologia cristallografica dell'acido abbiano notevole influenza sulla velocità di esterificazione.

Anche per quest'altro processo di sintesi del PET è possibile distinguere due step di reazione. Durante il primo stadio si opera generalmente a temperature comprese tra i 210°C e i 260°C e ad una pressione di alcune atmosfere (3-5 bar): in queste condizioni è possibile allontanare dal mezzo di reazione solo l'acqua e non il glicol etilenico, spostando così l'equilibrio verso la formazione del composto intermedio BHET, che è libero di polimerizzare con formazione di metanolo.



**Figura 2.7**– Schema della reazione di esterificazione diretta per la formazione di PET.

La reazione può essere catalizzata dagli stessi composti che sono attivi nel caso della reazione di transesterificazione, ma dato che i gruppi carbossilici del TPA sono capaci di catalizzare l'esterificazione diretta, la reazione potrebbe essere condotta anche in assenza di catalizzatori.

A causa dell'acidità del mezzo, dovuta all'acido tereftalico ancora libero, è ancora più importante scegliere condizioni di reazione che riducano al minimo la formazione di glicol etilenico: in particolare è conveniente operare con rapporti molari tra glicol etilenico e acido tereftalico inferiori a 2 e ridurre il tempo di reazione operando a temperatura più elevata. Industrialmente, in genere, si usa un rapporto EG/TPA = 1.5, questo permette di ottenere alla fine del primo stadio una miscela di oligomeri con un grado di polimerizzazione di 3 ed un processo globalmente più economico.<sup>[60]</sup>

Per entrambi i processi di solito viene aggiunto Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb acetato o GeO<sub>2</sub> prima dell'inizio del secondo stadio che viene condotto a 275-290°C sotto pressione ridotta (0.1-1 mbar) per fare in modo che l'eliminazione di EG sia facilitata. A causa

dell'elevata temperatura la degradazione termica risulta essere competitiva con la crescita delle macromolecole, per questo vi è un limite al peso molecolare finale che può essere raggiunto attraverso la polimerizzazione in fuso.<sup>[64]</sup>

Il PET ad alto peso molecolare ( $M_n > 50000$ ) si ottiene attraverso la polimerizzazione allo stadio solido (SSP) del PET a basso peso molecolare; tale processo viene condotto riscaldando il PET in polvere sottovuoto o in atmosfera inerte, in modo da farlo cristallizzare, successivamente si incrementa la temperatura fino a raggiungere quasi la temperatura di fusione del polimero (210-240°C).

Lo studio della cinetica della policondensazione del PET è reso particolarmente complicato dalla presenza di numerose reazioni, che avvengono parallelamente a quella principale, e dagli effetti diffusivi. Reimschuessel<sup>[65,66]</sup> ha chiaramente rilevato che per la polimerizzazione con EG e TPA bisogna tenere in considerazione diversi contributi quali quelli di reazioni non catalizzate, catalizzate dai gruppi acidi, da metalli, reazioni parassite ed il trasferimento di massa. È chiaro quindi come un trattamento analitico adeguato del processo sia piuttosto problematico, per questo motivo spesso sono stati presi in considerazione schemi di reazione troppo semplificati che hanno portato purtroppo a conclusioni alquanto discutibili.

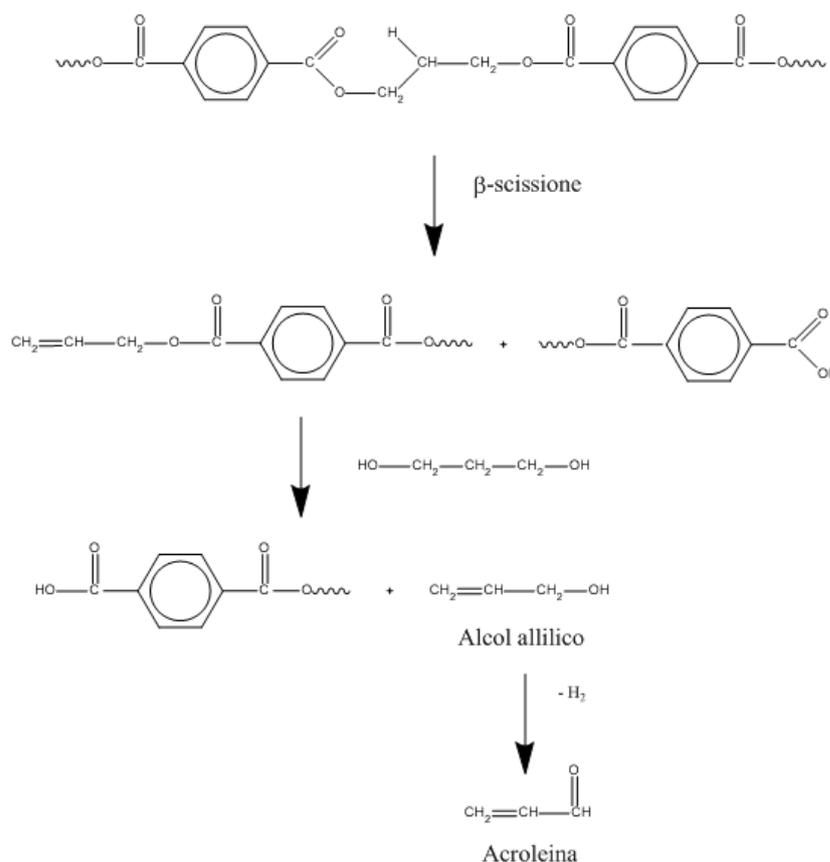
Solo attraverso l'uso di modelli e tecniche di simulazione al computer si è riusciti a tenere in considerazione anche le reazioni parassite ed il trasferimento di massa gas-liquido e ciò ha permesso di ottenere notevoli miglioramenti tecnologici dell'intero processo.

## 2.4 Il polipropilentereftalato

La sintesi del PPT può essere condotta attraverso l'esterificazione diretta del TPA o la transesterificazione del DMT con 1,3-propandiolo. I catalizzatori utilizzati per il PET e il PBT possono essere usati anche per il PPT, ma i migliori risultano essere gli alcossidi di titanio perché sono attivi per entrambi gli stadi del processo e non portano ad un prodotto finale colorato.

Il primo stadio di reazione, usando DMT, viene condotto a 150-220°C a pressione atmosferica, mentre il secondo a 260-270°C sotto pressione ridotta (0.05 mbar) per eliminare il glicole in eccesso. In genere si cercano di evitare temperature superiori a 270°C, perché portano alla formazione di un polimero giallastro.

Anche per il PPT si usa un rapporto tra DMT e 1,3-propandiolo compreso tra 1.4 e 2.2. I principali sottoprodotti, che è possibile osservare durante la sintesi, sono l'alcol allilico e l'acroleina. La formazione di alcol allilico si può spiegare con la rottura della catena macromolecolare e la conseguente formazione di gruppi carbossilici ed allil estere (attraverso un meccanismo di estrazione dell'idrogeno in  $\beta$  al gruppo carbonilico), che reagiscono poi con i gruppi ossidrilici, tramite una transesterificazione, per dare la ricostruzione della catena macromolecolare e l'alcol allilico. L'alcol allilico si forma in quantità comprese tra 1-2 g per chilogrammo di 1,3-propandiolo. L'acroleina che si forma, in circa la stessa quantità, deriva probabilmente dalla deidrogenazione dell'alcol allilico. (Figura 2.8).



**Figura 2.8** – Meccanismo di formazione dell'alcol allilico e della acroleina nel processo di sintesi del PPT.

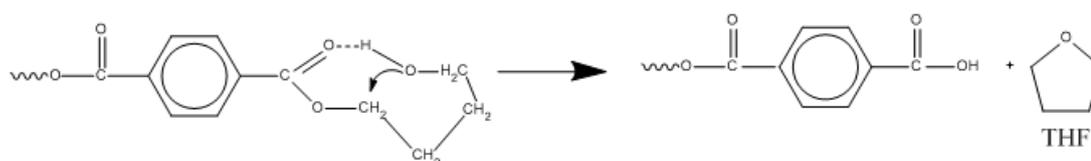
## 2.5 Il polibutilenetereftalato

Il *polibutilenetereftalato*, il cui acronimo è PBT, è un polimero termoplastico semicristallino appartenente alla famiglia dei poliesteri saturi, polimeri che esibiscono una grossa varietà di caratteristiche sia meccaniche che chimico fisiche. Ciò li rende d'eccezionale importanza per un'elevata serie di applicazioni.

A partire dagli anni '30 - '40 la produzione del polibutilenetereftalato ha avuto una crescita inarrestabile grazie soprattutto alle nuove procedure di sintesi dei monomeri che hanno reso disponibile prodotti di qualità molto elevata a costi notevolmente contenuti.

Il PBT può essere ottenuto attraverso un processo in fuso, in due stadi ad alta temperatura. Sia il DMT che il TPA possono essere usati come monomeri insieme al *1,4-butandiolo* (BD). A differenza del PET, oggi il PBT viene prodotto principalmente da DMT. La ragione di questa differenza consiste nel fatto che in ambiente acido si ha una maggiore produzione di tetraidrofurano (THF).<sup>[67]</sup>

La formazione di THF è uno dei principali problemi connessi con la produzione di PBT, infatti con entrambe le vie di sintesi si ha una perdita di BD che comporta un complessivo aumento dei costi, perché il THF non può essere riconvertito in maniera conveniente in BD. Fino ad ora sono stati fatti molti studi per determinare il meccanismo con cui si forma il THF. Il 4-idrossibutil benzoato è stato usato come composto modello per simulare i gruppi terminali idrossibutil estere del PBT; si è trovato che il THF si forma, con una velocità significativa, anche a temperature relativamente basse (150-190°C), secondo una cinetica del primo ordine e con una energia di attivazione di 121 kJ/mol, tale valore si avvicina molto a quello di formazione del THF durante la sintesi del PBT<sup>[68]</sup>. Questi risultati sono la dimostrazione che i gruppi terminali 4-idrossibutil ftalato sono responsabili della formazione di THF attraverso il meccanismo riportato in figura 2.9.



**Figura 2.9** – Meccanismo di formazione del THF per azione dei terminali di catena.



polimerizzazione procede probabilmente anche attraverso l'esterificazione diretta<sup>[70]</sup>, soprattutto nelle ultime fasi del processo. Per ottenere un PBT con un sufficientemente alto peso molecolare, con un giusto rapporto tra i gruppi terminali COOH/OH e buone proprietà in generale, occorre che l'intero processo di sintesi avvenga sotto uno stretto controllo delle condizioni operative.

## 2.6 Fenomeni di degradazione

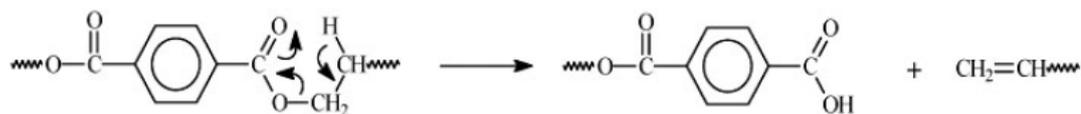
Con il termine degradazione si indicano tutti quei processi che comportano modifiche chimiche, d'entità anche limitata, il cui effetto è però rilevante sulle proprietà fisico-meccaniche caratteristiche del materiale. Le reazioni di degradazione possono accadere durante tutto l'arco della vita dei poliesteri, sia durante la fase di produzione che durante l'impiego del manufatto. Essenzialmente possono essere classificate come degradazione termica, degradazione termo-ossidativa, foto-ossidativa e degradazione idrolitica, in funzione dei meccanismi di reazione coinvolti.

### 2.6.1 Degradazione termica

A causa delle alte temperature raggiunte nella policondensazione o durante la lavorazione, i poliesteri aromatici subiscono fenomeni di degradazione termica che portano ad una riduzione del peso molecolare ed alla formazione di nuovi gruppi terminali e/o a sottoprodotti di basso peso molecolare. La principale reazione coinvolta nel processo è la  $\beta$ -scissione, caratteristica di tutti i poliesteri tereftalici. Tale reazione consiste nell'estrazione di un idrogeno legato all'unità metilica in posizione  $\beta$  rispetto al gruppo carbonilico, con conseguente rottura del legame O-CH<sub>2</sub>. Questa rottura porta alla formazione di un gruppo terminale -COOH e di uno CH<sub>2</sub>=CH- (Figura 2.11).

Il processo di  $\beta$ -scissione è comune a tutti i poliesteri tereftalici e parecchi sono i lavori presenti in letteratura riguardanti il meccanismo e la cinetica di tale fenomeno. A seconda del numero di gruppi metilici nella sequenza alifatica varia la reazione di degradazione. Questa è del primo ordine rispetto alla concentrazione del gruppo estere con una costante cinetica di  $5 \cdot 10^{-7}$  s<sup>-1</sup> a 280°C, inoltre essa è caratterizzata

da un'elevata energia di attivazione ( $175\text{-}220\text{ kJmol}^{-1}$ )<sup>[71]</sup> e la presenza di catalizzatori metallici può aumentarne la velocità<sup>[71,72]</sup>.



*Figura 2.11 - Meccanismo di  $\beta$ -scissione nei poliesteri.*

Zimmerman ha suggerito che questo comportamento deriva dall'effetto elettron attrattore del metallo presente come catalizzatore nei confronti dell'atomo di ossigeno carbonilico del gruppo estere che subisce la scissione. La presenza dei gruppi carbossilici terminali influenza le proprietà finali del materiale e catalizza ulteriori reazioni di decomposizione del polimero. Si possono ottenere, infatti, poliesteri con scarsa stabilità termica e idrolitica, con scarse proprietà elettriche ed un incremento del fenomeno della corrosione per quanto riguarda le parti metalliche in contatto con il materiale stesso.

Nel PBT, dopo la  $\beta$ -scissione, il gruppo terminale 3-butenil estere che ne deriva, può subire un'ulteriore degradazione attraverso due diversi tipi di meccanismi: uno ionico, che dopo protonazione della funzione esterea porta alla formazione di una molecola di tetraidrofurano (THF) e ad un gruppo terminale COOH, o una pirolisi esterea concertata che porta alla formazione di 1,3-butadiene e ad un gruppo COOH terminale<sup>[73]</sup>.

Nel PET la scissione primaria porta alla formazione di gruppi terminali vinil estere e carbossilici. I gruppi vinil estere possono poi successivamente reagire per dare, attraverso un intermedio, gruppi di tipo anidride e acetaldeide<sup>[74]</sup>. La formazione di acetaldeide è uno dei principali problemi collegati con la sintesi del PET, infatti, essa può condensare portando a sottoprodotti altamente colorati che alternano l'aspetto finale del prodotto. Inoltre, a causa della sua tossicità, l'acetaldeide, negli impieghi del PET nell'industria alimentare, deve essere praticamente assente dal polimero. Per questo motivo la concentrazione di tale sottoprodotto deve essere mantenuta al di sotto dei 3 ppm. Contenuti di acetaldeidi al di sotto dei 2 ppm sono stati ottenuti

attraverso la polimerizzazione allo stato solido; nei processi in fuso invece si ottengono valori di circa 24 ppm<sup>[49]</sup>. Altri sottoprodotti che si formano durante la sintesi del PET sono i polieni, causa principale della colorazione del polimero. Si formano attraverso la polimerizzazione dei gruppi vinilici terminali e la successiva degradazione termica oppure dalla condensazione dell'acetaldeide.

Nel PPT<sup>[75]</sup> la degradazione termica porta alla scissione della catena polimerica con formazione di gruppi terminali carbossilici ed allil esteri.

In genere, al fine di ridurre le reazioni di degradazione termica nei poliesteri, sono aggiunti composti a base di fosforo dopo il completamento dello stadio di transesterificazione<sup>[76]</sup>.

### **2.6.2 Degradazione termo-ossidativa**

La presenza di ossigeno generalmente accelera i fenomeni degradativi. Si tratta di reazioni autocatalitiche; all'inizio la velocità è praticamente trascurabile e poi aumenta fino ad attestarsi ad un valore pressoché costante. Tale processo, che avviene attraverso un meccanismo radicalico, si ha principalmente durante la lavorazione del materiale, ovvero nelle macchine per l'iniezione e negli estrusori. Durante la trasformazione del manufatto esiste un momento critico in cui il polimero subisce con facilità l'attacco da parte dell'aria, ovvero quando dallo stato fuso, è raffreddato e solidifica. Come nel caso della degradazione termica si ottengono materiali con un peso molecolare inferiore e la formazione di prodotti indesiderati che alterano significativamente le proprietà dei prodotti finali.

Il meccanismo radicalico, che è alla base della degradazione termo-ossidativa, si innesca con la formazione, tramite calore o radiazioni, di un macroradiale libero. Questo reagisce velocemente per dare, con l'ossigeno, un radicale perossidico che estrae con facilità un idrogeno da un'altra molecola polimerica, generando un nuovo macroradiale libero ed un idroperossido. L'idroperossido poi decompone in due nuovi radicali liberi che costituiscono gli iniziatori di altre reazioni a catena. I processi di degradazione termo-ossidativa sono accelerati dagli ioni metallici derivanti dai catalizzatori di trans esterificazioni e dalla presenza di gruppi terminali carbossilici. L'azione di questi ultimi non è chiara, ma sembra essere legata alla facilità d'estrazione dell'idrogeno carbossilico da aprte dei radicali liberi<sup>[77]</sup>.

Per stabilizzare i poliesteri termoplastici sono usati degli antiossidanti, che rallentano il processo di degradazione termo-ossidativa. In genere sono composti a base di fosforo o fenoli particolarmente ingombranti, che devono essere aggiunti il prima possibile nell'arco della vita del materiale e che agiscono in modo da bloccare le reazioni d'inizio o di propagazione o, come nel caso del PET, i primi vanno a disattivare i catalizzatori di transesterificazione.

### **2.6.3 Foto-degradazione**

L'esposizione dei polimeri commerciali alla luce del sole è stata riconosciuta come un altro importante fattore nella degradazione polimerica<sup>[78]</sup>, che in questo caso prende il nome di foto-degradazione. La lunghezza d'onda della radiazione solare che colpisce la superficie terrestre si estende dall'infrarosso (> 780 nm) a tutto lo spettro del visibile (approssimativamente 400-780 nm) fino all'ultravioletto (< 400 nm) con una lunghezza d'onda minima di 300 nm, che dipende dalle condizioni atmosferiche. Le energie dei fotoni corrispondenti a 700, 400 e 300 nm sono rispettivamente di 170, 300 e 390 kJ/mol. La forza dei legami C-C e C-H è di circa 340 e 420 kJ/mol, tale valore dipende dall'intorno chimico, per esempio se sono legati a strutture aromatiche o insature è inferiore. Risulta chiaro dunque che l'energia dei fotoni componenti la luce del sole è sufficiente per portare alla rottura dei legami chimici. La degradazione inizia apparentemente per rottura del gruppo estere e successiva liberazione di monossido di carbonio o anidride carbonica, in funzione del punto in cui avviene la rottura del legame, e formazione di radicali che possono estrarre un idrogeno in qualsiasi altro punto del sistema. Evidenze sperimentali hanno rivelato inoltre la presenza di gruppi vinilici nei materiali foto-degradati, questo suggerisce che il processo di decomposizione del gruppo estere può avvenire portando alla formazione di gruppi carbossilici e vinilici.

I più comuni additivi utilizzati per limitare tale tipo di degradazione sono ad esempio gli idrossibenzotriazoli, che agiscono in modo tale da assorbire le radiazioni UV e dissipare l'energia assorbita sotto forma di calore.

### 2.6.3 Degradazione idrolitica

I poliesteri termoplastici, dal momento che sono polimeri di condensazione, possono essere idrolizzati sotto determinate condizioni. La reazione di idrolisi (Figura 2.12) porta alla rottura della catena polimerica, con conseguente perdita in proprietà meccaniche.

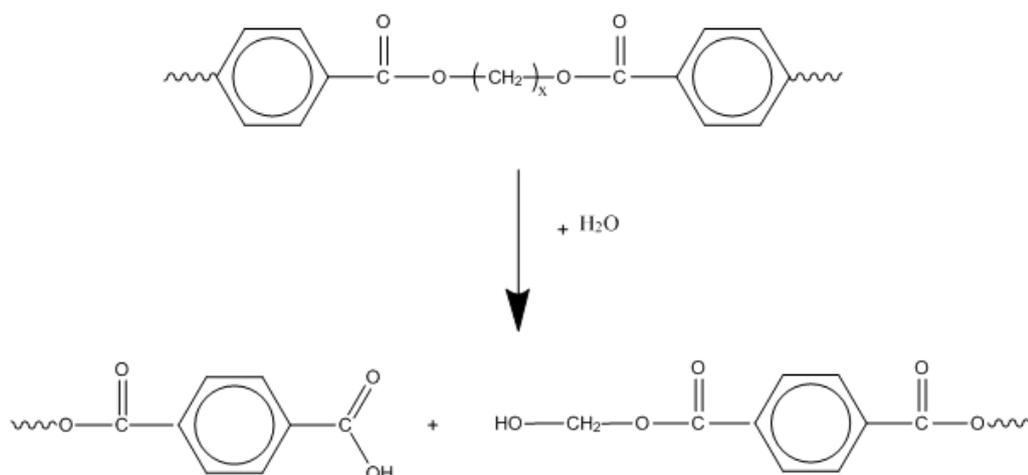


Figura 2.12 – Idrolisi dei poliesteri.

In generale questi polimeri mantengono un buon livello delle proprietà meccaniche se sono esposti all'acqua sotto la temperatura di transizione vetrosa<sup>[79]</sup>. Comunque al fine di prevenire la degradazione idrolitica vengono in genere utilizzati degli epossidi che reagiscono con i gruppi acidi terminali già esistenti e che si formano durante il ciclo di vita del materiale; infatti sono proprio i protoni derivanti da questi gruppi a catalizzare l'idrolisi<sup>[80]</sup>.

## 2.7 Proprietà dei poliesteri

I poliesteri tereftalici sono materiali semicristallini, le cui caratteristiche sono fortemente influenzate dalla componente alifatica della catena polimerica. Più lungo è il segmento alifatico, infatti, maggiore è la flessibilità e minore è la polarità del materiale corrispondente. Ciò spiega il motivo per cui il PBT possiede temperature di fusione ( $T_m$ ) e di transizione vetrosa ( $T_g$ ) inferiori rispetto a quelle del PPT e PET, abbassando di molto la temperatura di processo di questo polimero rispetto agli altri

due poliesteri. Circa il 95% del PBT è processato attraverso lo stampaggio ad iniezione, che richiede una bassa viscosità in fuso in modo da poter permettere un facile riempimento di sezioni sottili e cavità complicate.

La temperatura di transizione vetrosa di questi polimeri risulta inoltre essere influenzata dal grado di cristallinità e dalle tecniche utilizzate per la misurazione. Il PET mostra valori compresi tra i 67°C e i 140°C<sup>[81]</sup>, il PPT tra 42°C e 72°C<sup>[82]</sup>, mentre il PBT può variare dai 30°C ai 50°C<sup>[81]</sup>.

Quando sottoposti ad analisi termiche, questi materiali mostrano transizioni endotermiche multiple man mano che cominciano a fondere. Queste sono attribuite a riarrangiamenti morfologici di cristalliti meno perfetti e con temperatura di fusione inferiore e a strutture più organizzate in funzione del crescere della temperatura. Il PET commerciale normalmente fonde tra i 255-265°C, valore più basso rispetto a quello di 290°C della temperatura termodinamica di fusione. Ciò è dovuto alla ridotta cristallinità causata dalla presenza di impurezze chimiche nella macromolecola stessa<sup>[83]</sup>. Il PBT e il PPT commerciali fondono rispettivamente tra i 222-232°C e 207-232°C.

A seconda delle diverse applicazioni industriali per cui vengono utilizzati, i poliesteri possiedono diversi pesi molecolari. Il PET usato per film orientati e come fibra tessile deve possedere un valore di peso molecolare medio ( $M_w$ ) di 35000-40000, mentre per applicazioni di soffiaggio e di stampaggio a iniezione è necessario salire fino a 80000. Il PBT viene in genere prodotto con un peso molecolare medio variabile tra 30000 e 100000.

La viscosità intrinseca di questi polimeri viene misurata attraverso un reometro a capillare (Ubbelohde) con una miscela di fenolo e tetraclorometano in un rapporto in peso variabile a seconda del poliestere in esame. Noto tale parametro, il peso molecolare viscosimetrico viene calcolato attraverso la relazione di Mark-Houwink:

$$[\eta] = k \cdot M_v^\alpha$$

In tabella 2.1. sono riportati i valori delle costanti della relazione di Mark-Houwink per tutti e tre i poliesteri.

**Tabella 2.1** – Valori delle costanti di Mark-Houwink per i poliesteri termoplastici e condizioni di temperatura e solventi per la misurazione della viscosità intrinseca.

Poliestere	T [°C]	Fenolo/Tetraclor.	k	$\alpha$
PET	25	60/40	$3.72 \cdot 10^{-4}$	0.73
PBT	30	60/40	$1.17 \cdot 10^{-4}$	0.87
PPT	20	1/1	$8.2 \cdot 10^{-2}$	0.63

I poliesteri tereftalici sono materiali molto resistenti; non mostrano, infatti, rotture alle prove Izod di impatto fino a temperature di  $-40^{\circ}\text{C}$ . La resistenza all'impatto cresce con il peso molecolare. Esso mostra anche un ottimo comportamento sotto carichi sia statici sia dinamici. Quando sottoposti a test di creep e fatica, questi polimeri resistono ad una forte deformazione ed a cedimenti per lunghi periodi di tempo, anche sotto alti stress<sup>[84]</sup>. Per quel che concerne i polimeri stampati, il PPT mostra un'ottima resistenza alla tensione e alla flessione, ma minore resistenza all'impatto se confrontato con il PBT a causa dell'inferiore duttilità.

La superficie dei poliesteri tereftalici stampati è lucente, dura e resistente. Questi materiali mantengono anche un'eccellente stabilità dimensionale alle alte temperature. L'elevata cristallinità conferisce loro anche un'ottima resistenza ai reagenti chimici. Resistono all'acqua, agli acidi ed alle basi deboli, ai chetoni, agli alcoli, ai glicoli, agli idrocarburi alifatici, al gasolio ed agli idrocarburi alifatici clorurati.

I solventi capaci di dissolverli a temperatura ambiente sono l'esafluoro-2-propanolo (HFIP), l'esafluoroacetone e l'acido trifluoroacetico. Ad alta temperatura, ovvero quando il materiale è allo stato fuso, l'idrolisi avviene molto facilmente, per questo prima di essere lavorato deve essere essiccato.

Il PBT mostra in modo particolare buone proprietà elettriche anche quando questo materiale è esposto all'umidità a diverse temperature. La sua natura meno polare, rispetto agli altri poliesteri, lo rende meno sensibile all'assorbimento di impurezze, per questa ragione ed anche per le buone proprietà meccaniche il PBT ha trovato innumerevoli applicazioni nel campo elettrico.<sup>[85]</sup>

## 2.8 Applicazioni

Il PET è prodotto per più del 85% come fibra. Da quando i brevetti originali sono scaduti e dalla comparsa di prodotti chimici commerciali quali il dimetil tereftalato e l'acido tereftalico purificato, la produzione è cresciuta vertiginosamente sorpassando addirittura quella del nylon nel 1972.

La produzione totale delle fibre di poliestere negli Stati Uniti nel 1990 è stata di circa 1500000 tonnellate per anno. I vantaggi delle fibre di poliestere sono la loro relativamente alta temperatura di fusione e  $T_g$ , la loro resistenza all'umidità ed ai comuni solventi chimici, l'ampia gamma di proprietà meccaniche ottenibili variando il peso molecolare, il livello di orientazione ed il grado di cristallinità. Grazie a ciò tali materiali risultano adatti per le più svariate applicazioni: nell'abbigliamento, nei tendaggi, nella tappezzeria e nelle imbottiture.

Le fibre di poliestere sono anche usate in campo industriale come ad esempio nei pneumatici e nei telai dei filtri.

I film di poliestere sono fabbricati dal PET attraverso l'estrusione in fuso e successivamente sono lavorati con vari gradi e trasparenze, in modo da avere orientazioni uni e biassiali diverse, conferendo così differenti proprietà meccaniche al materiale finale. I campi di utilizzo dei film di PET includono le pellicole fotografiche, le basi per cassette magnetiche, video e computer, gli isolanti elettrici, gli interruttori a membrana, contenitori (specialmente in forma metallizzata e stampata), contenitori "bag in box" per il vino e prodotti decorativi.

La famosa proprietà a barriera del PET viene sfruttata per produrre bottiglie per bevande gassate, vini, liquori e prodotti industriali liquidi. Queste bottiglie vengono prodotte attraverso un processo di stampaggio e soffiaggio.

I vantaggi delle bottiglie di PET sono il grado di trasparenza, la leggerezza e la resistenza meccanica. Tutto ciò si traduce in costi di trasporto ed energetici inferiori rispetto ai materiali che tradizionalmente vengono impiegati per questi usi.

Il PET cristallino viene usato come materiale termoplastico per lo stampaggio ad iniezione. Le applicazioni sono nel campo elettrico, in quello automobilistico e dei prodotti industriali per l'illuminazione e lo sport.

Il PET cristallino può essere ottenuto aggiungendo agenti nucleanti, ma se il materiale viene raffreddato lentamente dallo stato fuso si formano sferuliti di grandi dimensioni che fanno sì che il materiale sia fragile.

Il PBT viene principalmente utilizzato come materiale termoplastico. Esso presenta alta resistenza ai reagenti chimici, notevole stabilità alle alte temperature, notevole stabilità dimensionale, buona durezza e lucentezza superficiale. Questo polimero ha trovato la sua maggiore applicazione nel campo dei materiali a stampaggio di precisione per le parti elettriche ed elettroniche, per oggetti di uso domestico e negli uffici e per parti di automobili. Alcuni esempi sono i porta guaine isolanti, le ruote dentate, le ruote dei ventilatori, i copri condensatori, le scatole delle spine e i porta lampade. La ragione per cui il mercato del PBT, in campo elettrico ed elettronico, sia in continua crescita è da attribuirsi alle sue ottime proprietà elettriche e meccaniche, che si mantengono stabili a diverse temperature e gradi di umidità.

Attualmente General Electric Plastics è il maggiore produttore industriale di PBT e lo commercializza con il nome VALOX.

Tra i settori applicativi più importanti in cui il PBT ha trovato impiego spicca quello automobilistico, che solo nel 2002 ha consumato il 40% del PBT prodotto in Europa; tra le applicazioni, maniglie di porte, corpi di sensori di airbag, rivestimenti di montanti o distanziali per fari e tetti scorrevoli. Non mancano applicazioni nella carrozzeria: il portellone dell'Audi A2, ad esempio, è prodotto con una blend di PBT e policarbonato additivato con cariche minerali, prodotto dalla Bayer. La lega PBT/PC viene impiegata anche per i paraurti della Classe M e della CLK di Daimler Chrysler e della Phaeton di Volkswagen.

Oltre che nell'industria automobilistica e in quella elettrica/elettronica, il PBT trova impiego nella realizzazione di prodotti per la tecnica medica, lo sport e il tempo libero, fra cui corpi di inalatori e apparecchi per la frantumazione dei calcoli renali, spillatori e raccordi per tubi per erogatori di bevande e film per wakeboard e snowboard.<sup>[86]</sup>

Il PPT viene attualmente commercializzato esclusivamente come fibra tessile per tappeti e moquette. Gli alti costi del monomero (1,3-propandiolo) e la sua scarsa purezza ne hanno rallentato fino ad ora la crescita industriale. Le fibre di PPT hanno dimostrato di essere nettamente superiori a quelle di PET e PBT in termini di

elasticità e consistenza. La peculiarità di questo polimero è di possedere sia le caratteristiche positive degli altri poliesteri tereftalici che quelle del nylon, come l'elevata resistenza alla frattura e la facilità con cui può essere colorato.

***Capitolo 3***  
***Melt Compounding***

### 3.1 Introduzione

I nanocompositi PLSN possono essere realizzati mediante diverse tecniche, distinguibili sostanzialmente tra quelle che coinvolgono una polimerizzazione *in situ*, quelle che prevedono un'intercalazione mediata da solventi e quelle attuate mediante un'intercalazione diretta nel silicato del polimero allo stato fuso in dispositivi di miscelazione a *shear*. L'ultima categoria racchiude i processi definiti *melt compounding*, i più vicini alle tradizionali tecnologie per l'aggiunta dei *filler* nell'ambito dei compositi polimerici.

In questa sezione è riportata una descrizione delle tecniche in questione. Ad introduzione del capitolo si pone un paragrafo contenente cenni sulla termodinamica dell'intercalazione di catene polimeriche in interstrati inorganici funzionalizzati, in condizioni di riposo, ovvero non in presenza di *shear*. Per quanto non applicabile al caso del processo in un dispositivo a *shear*, tale teoria risulta comunque di utilità per una comprensione del peso che l'affinità polimero argilla può avere sulla efficacia dell'intercalazione.

Nei paragrafi successivi viene invece esaminato il processo di *melt compounding*; saranno esaminati in dettaglio i diversi parametri che pesano sull'ottenimento di un prodotto finale dalle caratteristiche valide, mediante un'analisi della letteratura disponibile sull'argomento.

### 3.2 Cenni di termodinamica del processo di intercalazione

L'intercalazione diretta da polimero fuso è stata studiata all'inizio degli anni '90 da Giannelis et al.<sup>[87]</sup>. In quello studio è stato mostrato per la prima volta che l'intercalazione di catene polimeriche negli interstrati di argille organomodificate può avvenire spontaneamente riscaldando la miscela di polimero e polvere di silicato al di sopra della temperatura di transizione vetrosa o di fusione del polimero (il fenomeno è schematizzato in figura 3.1).

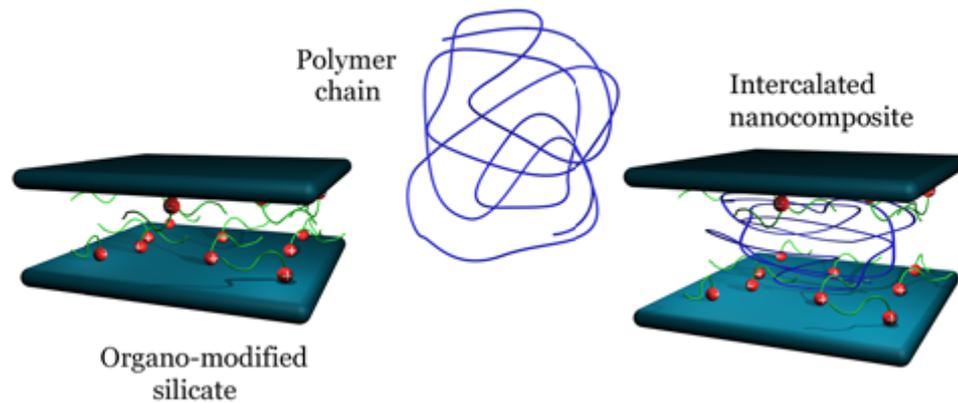


Figura 3.1 - Schematizzazione del processo di intercalazione diretta da polimero fuso.

Una volta raggiunta la sufficiente mobilità ed in presenza di un adeguato livello di affinità tra polimero ed organoclay, le catene polimeriche diffondono negli interstrati. La struttura d'equilibrio risulta dipendente dalla natura del polimero (polare o apolare), dalla capacità di scambio cationico del silicato e dalla struttura e lunghezza di catena del *surfactant* cationico impiegato. Nel medesimo lavoro viene evidenziato che la struttura all'equilibrio dell'ibrido ottenuto è indipendente dal peso molecolare del polimero (cosa che, come si dirà nel seguito, non si verifica nel *melt compounding* in uno *shear device*).

Vaia e Giannelis<sup>[88]</sup> hanno poi proposto una teoria reticolare basata sull'ipotesi di campo medio per lo studio della termodinamica sottostante al processo. Nel modello in questione, l'esito dell'intercalazione è regolato dall'interazione di concomitanti fattori entropici ed entalpici. Sebbene la penetrazione del polimero negli interstrati comporti una riduzione dell'entropia globale delle catene macromolecolari, tale riduzione può essere compensata dall'incremento di libertà configurazionale delle catene organiche dei *surfactants* legati alla superficie degli strati man mano che gli strati si allontanano separandosi nel corso dell'intercalazione. La figura 3.2 mostra gli andamenti di entropia del polimero, del modificante organico, e dell'intero sistema al variare dell'altezza del gap interstratico. Piccoli incrementi del gap interstratico, come quelli risultanti dall'intercalazione, non influenzano significativamente l'entropia totale del sistema. Per questo motivo il processo può dirsi regolato dalle variazioni dell'entalpia totale, che viene considerata costituita da due componenti: entalpia dovuta ad interazioni

apolari, generalmente sfavorevole e derivante dalle interazioni tra il polimero e le catene apolari dei *surfactants*, ed entalpia dovuta ad interazioni polari, originatesi tra le superfici polari degli strati di silicato e le catene polimeriche.

La figura 3.3<sup>[88]</sup> mostra la variazione di energia libera per unità di superficie ( $h\Delta f_V$ ) in funzione dell'altezza della galleria ( $h - h_0$ ) a 423K in corrispondenza di diverse  $\epsilon_{sp,sa}$ . La notazione  $\epsilon_{sp,sa}$  sta per  $\epsilon_{sp} - \epsilon_{sa}$ , in cui:

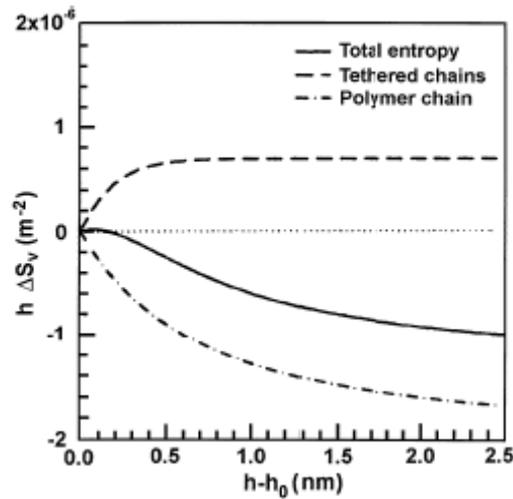
- $\epsilon_{sp}$  (s = silicato; p = polimero) rappresenta l'energia di interazione per area di siti di contatto tra silicato e catene polimeriche
- $\epsilon_{sa}$  (s = silicato; a = modificante organico) rappresenta l'energia di interazione per area di siti di contatto tra silicato e modificante organico

Le energie  $\epsilon_{sp}$  e  $\epsilon_{sa}$  sono riferite alla situazione iniziale di interazioni s-s, p-p ed a-a. Nel modello, l'energia di interazione tra polimero e modificante organico  $\epsilon_{ap}$  viene posto uguale a zero.

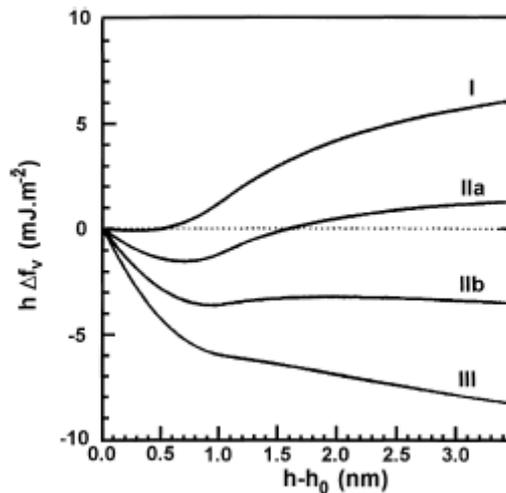
Le curve di energia libera ricavate come sopra detto vengono raggruppate in tre tipologie. Una prima tipologia racchiude i sistemi per i quali le curve sono positive per ogni valore di altezza delle gallerie (tipo I,  $\epsilon_{sp,sa}=0$ ). In tali casi, l'intercalazione del polimero è sfavorevole, ovvero il polimero ed il silicato organomodificato sono immiscibili. La seconda tipologia racchiude le curve che mostrano un minimo (tipo IIa,  $\epsilon_{sp,sa}=-4$ ) o più di un minimo (tipo IIb,  $\epsilon_{sp,sa}=-8$ ), corrispondenti rispettivamente a strutture intercalate ben definite ed a strutture intercalate non ben individuate, che precedono la completa esfoliazione degli strati. Il terzo tipo di curve mostra un andamento decrescente con l'espansione del gap ( $h-h_0$ ), il che indica che l'intercalazione del polimero e la completa separazione degli strati è favorita. Quest'ultima tipologia corrisponde alla completa miscibilità polimero-silicato, caratteristica dell'esfoliazione.

Nel lavoro di Balazs et al<sup>[89,90]</sup> è stata considerata la teoria Self Consistent Field (SFC) per indagare i fattori che favoriscono la penetrazione del polimero negli interstrati di silicato. I risultati di tale lavoro riportano che un aumento della lunghezza di catena del modificante organico migliora la separazione degli strati per mezzo della formazione di un interfase che consente al polimero di avere un più alto

numero di gradi di libertà configurazionali. In presenza pertanto di modificante ad elevata lunghezza di catena, strutture intercalate ed esfoliate possono essere ottenute anche in caso di interazioni blandamente sfavorevoli tra il polimero e la superficie degli strati.



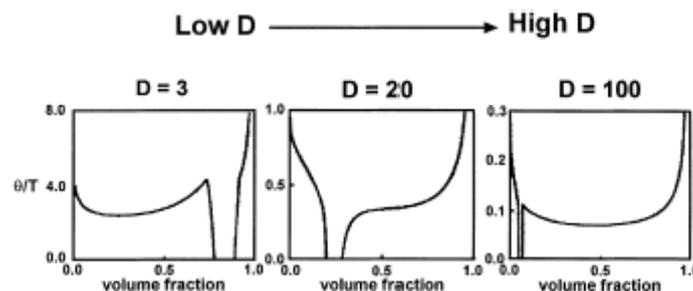
**Figura 3.2** - Variazione di entropia per unità di area in funzione della variazione di altezza della galleria per un polimero arbitrario ed un silicato modificato con un gruppo octadecilammonio, calcolata per il polimero (linea punteggiata), per le catene di modificante (tethered chains in figura) (linea tratteggiata, e per l'intero sistema (linea continua) (immagine tratta da 88)



**Figura 3.3** - Variazione di energia libera per unità di area in funzione della variazione di altezza della galleria per un polimero arbitrario ed un silicato modificato con un gruppo octadecilammonio, calcolata per diversi valori della differenza delle energie di interazione tra il polimero ed il silicato, e tra silicato e modificante (immagine tratta da 88).

Di contro, un incremento nella lunghezza delle catene polimeriche tende a rendere il sistema immiscibile. Tale lavoro riporta anche indicazioni sull'effetto della densità superficiale di modificante organico: nel caso in cui essa dovesse essere troppo bassa non si ha sufficiente interazione, se tuttavia è troppo alta impedisce al polimero funzionalizzato di accedere alla superficie delle lamelle, impedendo la formazione di strutture intercalate.

.Balazs et al<sup>[90,91]</sup> hanno inoltre adattato al caso di particelle a disco il modello di Onsager sul comportamento all'equilibrio di bacchette rigide disperse in una matrice polimerica, allo scopo di modellare il comportamento macroscopico di fase del sistema polimero-argilla. Da questo nuovo modello è possibile calcolare i diagrammi di fase del composito polimero-silicato in funzione dei parametri di interazione di Flory-Huggins. Tali diagrammi consentono di identificare regioni di immiscibilità e di miscibilità, queste ultime a loro volta suddivise in disposizioni isotrope o nematiche (arrangiamenti relativamente ordinati). Secondo i risultati di tale studio, la miscibilità è negativamente influenzata da incrementi di lunghezza di catena del polimero. Per valori elevati di lunghezza di catena polimerica, il sistema polimero-argilla diviene immiscibile anche per valori negativi dei parametri di interazione. Il diagramma di fase risulta essere anche fortemente dipendente dal fattore di forma delle particelle disperse (inteso come il rapporto tra diametro e spessore delle particelle  $L/D$ ), come mostrato in figura 3.4. Un incremento del diametro delle particelle favorisce la comparsa di una fase nematica a basse frazioni volumetriche, vale a dire la formazione di strutture ordinate a bassa concentrazione di argilla.



**Figura 3.4** - Diagrammi di fase di dischi dispersi in una matrice polimerica per diversi fattori di forma dei dischi (tratto da 91).

### 3.3 Melt Compounding

Il processo di intercalazione diretta da polimero fuso può essere facilitato dal contributo di uno sforzo di shear all'interno di un dispositivo di miscelazione. È stato infatti mostrato che il livello di dispersione su scala nanometrica ottenuto processando polimero ed argilla organo-modificata in un estrusore è notevolmente superiore rispetto a quello ottenibile a riposo<sup>[92,93]</sup>.

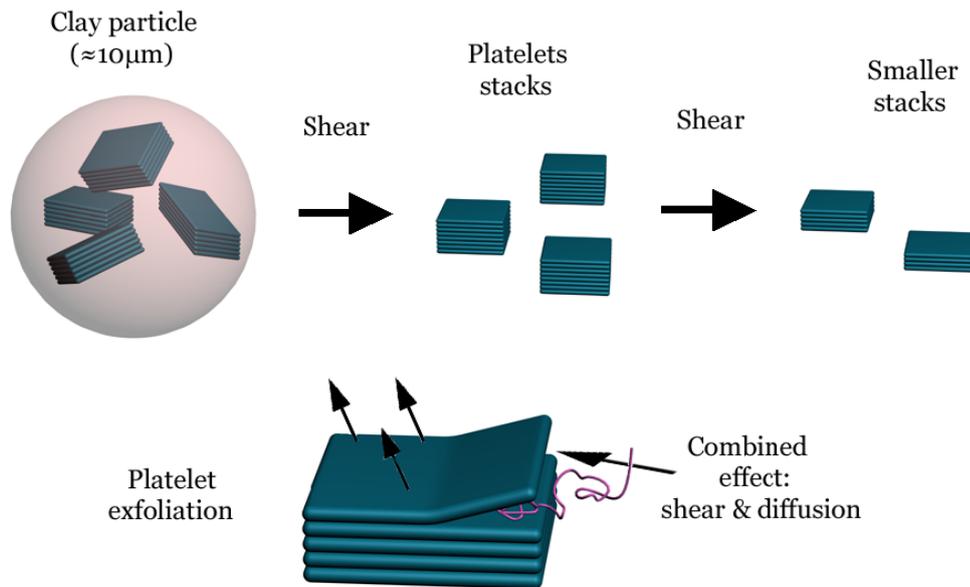
Allo stato, sono stati ottenuti nanocompositi utilizzando diversi tipi di *shear devices* (estrusore, miscelatore, ultrasonificatore). Come si spiegherà nel seguito, se i parametri di processo vengono scelti in maniera opportuna, l'effetto combinato dello shear e di una buona affinità tra polimero ed organo-argilla conduce ad ibridi PLSN dalle proprietà paragonabili a quelli ottenuti mediante le più onerose e laboriose tecniche *in situ*, a fronte di sensibili vantaggi in produzione. Il *melt processing* è infatti biosostenibile, dal momento che non è richiesto utilizzo di solventi; il meccanismo produttivo viene spostato a valle (i materiali di partenza sono polimero in granuli ed organo-argille disponibili in commercio), fornendo ai fabbricanti numerosi gradi di libertà al fine di ottenere le specifiche desiderate nel prodotto (es. scelta del polimero, delle nano-argille, livello di rinforzo, ecc.); allo stesso tempo, il *melt processing* minimizza i costi grazie alla sua compatibilità con processi già esistenti e consolidati nelle tecnologie dei polimeri.

Nondimeno, nonostante i notevoli recenti progressi nell'ingegneria dei nanocompositi, molte questioni di importanza fondamentale rimangono ancora lontane da una piena comprensione. Ulteriori studi sono richiesti per approfondire l'influenza della chimica del trattamento organico del silicato e dei parametri di processo sul livello di esfoliazione, sulle proprietà finali del prodotto e sulla riproducibilità ed uniformità di tali proprietà in una produzione di larga scala. I risultati sinora ottenuti nell'ambito del melt compounding mostrano che all'attuale livello di conoscenza non si può prescindere da estese indagini sperimentali mirate ad ogni singolo sistema polimero-argilla.

Una serie di risultati di carattere generale, come ad esempio la dinamica del processo ed il *trend* generale di influenza dei singoli parametri, possono comunque essere forniti. Essi saranno discussi nei paragrafi che seguono.

### 3.3.1 Meccanismo di esfoliazione nel Melt Compounding

La figura 3.5 illustra schematicamente il meccanismo di esfoliazione di cristalliti di silicato nel corso del *melt compounding* di nanocompositi, con particolare riferimento al ruolo assunto dallo shear nel corso del processo<sup>[7]</sup>.



**Figura 3.5** - Meccanismo di esfoliazione “a step” degli strati di silicato nel corso del *melt compounding* di nanocompositi: 1) disgregazione del grano di argilla; 2) disgregazione della tattoide; 3) esfoliazione a mezzo di un *peeling* dei singoli strati.

Inizialmente, lo sforzo porta alla disgregazione dei grani di organo-argilla, dando luogo ad una dispersione di tattoidi di strati di silicato. Più a valle nell’estrusore, il trasferimento di sforzo dal polimero fuso alle tattoidi di silicato fa sì che esse si separino in cristalliti di dimensioni più contenute.

Infine, i singoli strati vengono esfoliati per mezzo dell’effetto combinato di *shear* e diffusione delle catene polimeriche negli interstrati.

Osservazioni effettuate con l’ausilio della microscopia hanno dimostrato che i singoli nano-wafers presentano una certa flessibilità. Pertanto, gli strati disposti in testa e sul fondo di una tattoide sono in grado di flettersi, rendendo più veloce il distaccamento dagli strati rimanenti. Il meccanismo di esfoliazione può essere dunque descritto come un *peeling* che si protrae strato dopo strato. La resistenza all’intercalazione che si deduce considerando semplicemente il confinamento di catene polimeriche negli

interstrati di nanowafers rigidi si riduce drasticamente se si pensa invece ad un meccanismo di questo tipo.

Il passo finale del processo di esfoliazione avviene, come si è detto, nella forma *peeling* dei singoli strati da parte delle catene polimeriche. Tale processo richiede un certo tempo ed è inoltre necessario che la superficie degli strati sia sufficientemente compatibile con la matrice polimerica da consentire la diffusione spontanea delle macromolecole affinché esse possano “far leva” e sbalzare via gli strati uno ad uno (Figura 3.5.3).

Evidentemente, più esteso è il processo di disgregazione delle tattoidi, che avviene nello stadio 2) in unità di dimensioni minori (ovvero contenenti un minor numero di strati), minore sarà il tempo richiesto per il peeling dei singoli strati nella fase finale (stadio 3) del processo. Essendo lo stadio 3) regolato essenzialmente dallo sforzo trasmesso alle tattoidi dalla matrice polimerica in flusso, il raggiungimento di un buon livello di esfoliazione dipende fortemente dalla viscosità della matrice polimerica. Per un tempo di residenza in processo fissato, viscosità maggiore implica sforzo più elevato, che a sua volta si traduce in un maggior grado di esfoliazione.

E' opportuno rimarcare una volta di più che, secondo il modello appena presentato, il solo sforzo non è in grado di assicurare esfoliazione nel caso in cui l'organo-argilla non sia sufficientemente compatibile con la matrice polimerica; in assenza di diffusione del polimero nell'interstrato, l'ultimo *step* non può infatti avere luogo.

La schematizzazione del processo sopra esposta è stata validata da numerosi lavori sperimentali, volti anche a puntualizzare e, ove possibile, quantificare il ruolo assunto dalle condizioni di shear, dal tempo di residenza, dal trattamento organico dell'argilla, dal peso molecolare e dalla viscosità della matrice polimerica<sup>[7,27,28]</sup>.

### **3.3.2 Effetto del trattamento organico del silicato**

L'evidenza sperimentale ha mostrato che, in assenza di buona affinità tra matrice polimerica e silicato, l'esfoliazione non può avere luogo qualunque sia il livello di shear realizzato in processo<sup>[7,27,28]</sup>. L'importanza del trattamento organico è stata altresì dimostrata. La modifica organica riduce le forze di coesione tra gli strati, così che l'intercalazione del polimero possa più facilmente avvenire nel corso del processo. Solo un numero limitato di matrici polimeriche possono intercalare in

silicati naturali e, in ogni caso, solo un basso livello di esfoliazione può essere ottenuto in questi casi.

In un lavoro di Paul et al.<sup>[28]</sup>, è stato valutato l'effetto di diverse modifiche organiche, a parità di silicato (una montmorillonite sodica) e di condizioni di processo, sulla struttura e sulle proprietà di ibridi a matrice poliammidica. I risultati ottenuti hanno mostrato che la nano-struttura ottenuta, e le proprietà meccaniche degli ibridi sono fortemente influenzate dal tipo di modificante adottato.

Una valutazione simile è stata condotta da C. Wan et al.<sup>[94]</sup> su ibridi a matrice di PVC. Anche in quel caso sensibili differenze sono state rilevate tra la morfologia e le proprietà meccaniche dei campioni contenenti montmorillonite sodica non-modificata e dei campioni contenenti due diverse montmorilloniti organo-modificate.

### ***3.3.3 Effetto delle condizioni di processo***

In una serie di studi<sup>[1,2,27]</sup> diversi *shear device* (*four roll mill*, miscelatore *batch*, estrusore) sono stati presi in esame allo scopo di definire la geometria di mixing e di flusso ottimale per il processo di esfoliazione. La tecnica rivelatasi più efficace è l'estrusione mediante estrusore a doppia vite, per via del livello di shear superiore che è possibile ottenere in questo dispositivo<sup>[2,27]</sup>.

L'effetto del tempo di residenza in processo e della geometria delle viti in estrusione è stato diffusamente studiato da Paul et al.<sup>[27]</sup> per sistemi a matrice di Nylon 6 processati utilizzando la medesima argilla organo-modificata, diverse lunghezze e geometrie di viti (diverso design, intermeshing e non intermeshing) e diversi estrusori bivate (co-rotante e contro-rotante).

L'incremento del tempo di residenza medio ha l'effetto di migliorare la delaminazione e dispersione nei sistemi esaminati. Il medesimo effetto viene accreditato al livello di shear, per il quale è possibile però individuare un valore ottimo, al di sopra del quale la dispersione subisce dei peggioramenti.

L'estrusore bivate non intermeshing ha portato nel lavoro sopraccitato al miglior livello di dispersione; viene altresì precisato che livelli di esfoliazione paragonabili possono essere ottenuti utilizzando estrusori intermeshing con viti ad alta miscelazione.

### 3.3.4 Effetto della viscosità della matrice polimerica

Nei paragrafi precedenti è stato messo in rilievo il notevole ruolo ricoperto dallo sforzo di shear trasmesso al silicato dalle catene polimeriche; tale sforzo è direttamente legato alla viscosità della matrice, che assume pertanto un ruolo di primo piano nella definizione dei parametri di processo.

Il ruolo della viscosità della matrice è stato messo in evidenza in un lavoro recente<sup>[7]</sup>, in cui campioni di Nylon 6 a 3 diversi pesi molecolari sono stati processati per melt compounding con la medesima argilla organo-modificata a fissate condizioni di estrusione. Le analisi strutturali effettuate sui campioni ottenuti hanno mostrato una struttura mista per i campioni basati su matrice a più basso peso molecolare, con ampie regioni intercalate e *cluster* di strati, ed una struttura completamente esfoliata per i campioni a medio ed alto peso molecolare.

L'incremento di esfoliazione è stato direttamente correlato alla più alta viscosità delle matrici ad alto peso molecolare, confermando pertanto la notevole influenza di tale parametro in processo.

### 3.3.5 Chimica e processo nel melt compounding

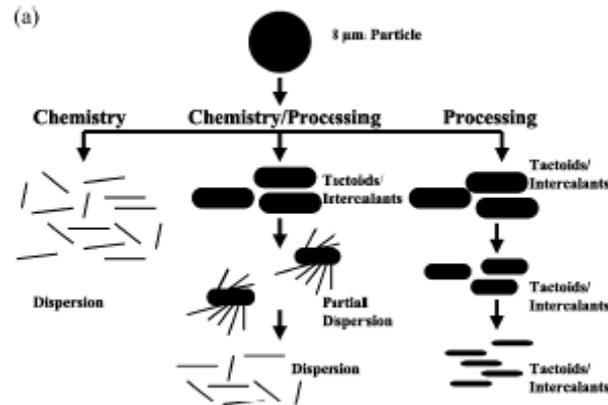
Le osservazioni contenute nei paragrafi precedenti possono essere riassunte in uno schema esemplificativo del processo di compounding, basato sulle relazioni tra la compatibilità del trattamento organico con la matrice polimerica e le condizioni di processo (Figura 3.6). Tale schema comprende i tre casi generali di: 1) buona compatibilità; 2) compatibilità marginale e 3) nessuna compatibilità tra resina ed argilla.

Nel primo caso il processo è regolato fondamentalmente dalla chimica, per cui in quasi tutte le condizioni di processo è possibile ottenere un buon livello di esfoliazione nel materiale.

Nel secondo caso, di compatibilità marginale, se le condizioni di processo vengono opportunamente regolate ed ottimizzate, è in ogni caso possibile ottenere un buon livello di esfoliazione.

Nell'ultimo caso, quello in cui non c'è alcuna compatibilità tra polimero ed argilla, il processo può essere ottimizzato per minimizzare le dimensioni delle tattoidi disperse, ma non è possibile ottenere esfoliazione del silicato. In quest'ultima categoria

rientrano le poliesteri, per le quali non è possibile ottenere adeguata dispersione degli strati di silicato a causa del marcato carattere idrofobo della matrice polimerica, poco affine col silicato.



**Figura 3.6** - Ruolo della chimica e delle condizioni di processo nell'esfoliazione (figura tratta da 90).

In questi casi è necessario impiegare, in sede di processo, un opportuno compatibilizzante, tipicamente un oligomero con gruppi polari, avente due requisiti:

- possedere un adeguato numero di gruppi funzionali polari così da riuscire ad intercalare tra gli strati di silicato e formare ponti idrogeno con gli ossigeni presenti sulla superficie degli strati
- essere miscibile nella matrice.

***Capitolo 4***  
***Materiali, Tecniche di processo***  
***e di caratterizzazione***

## 4.1 Introduzione

In questo capitolo, sono descritti i materiali utilizzati in questo lavoro di dottorato e le tecniche di processo e di caratterizzazione adottate per la preparazione dei sistemi nanocompositi. Nel seguente paragrafo è presente una descrizione dettagliata della matrice presa in esame in questo studio di ricerca e dei filler utilizzati.

Nel paragrafo 4.3 è descritto in maniera più dettagliata il processo di estrusione, scelto come tecnologia per la preparazione dei nanocompositi. Il quarto ed il quinto paragrafo sono dedicati alle metodologie adottate per la funzionalizzazione delle argille e la preparazione dei sistemi ibridi. Infine, nell'ultimo paragrafo, sono esposte le tecniche impiegate per la caratterizzazione, descrivendo gli apparati ed i parametri di misura adottati.

## 4.2 Materiali

Le matrici polimeriche utilizzate sono il polibutilentereftalato (PBT) e il polietilentereftalato (PET). Il primo è stato fornito dalla Bayer, la cui designazione commerciale è PBT *Pocan B 1505*, si presenta in forma di pellets cilindrici di colore bianco e le cui principali caratteristiche tecniche sono riportate in tabella 4.1.

**Tabella 4.1** – Caratteristiche del PBT *Pocan B 1505*

	Condizioni di test	Unità	Standard	Valori
Modulo elastico	1 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	2600
Yield Stress	50 mm/min	MPa	ISO 527-1,-2	55
Yield Strain	50 mm/min	%	ISO 527-1,-2	4
Modulo a flessione	2 mm/min	MPa	ISO 178	2200
Resistenza a flessione	2 mm/min	MPa	ISO 178	90
Deformazione a rottura	2 mm/min	%	ISO 178	6
Temperatura di fusione	10°C/min	°C	ISO 11357-1,-3	225
Assorbimento di acqua	Saturazione in acqua a 23°C	%	ISO 62	0.5
Densità	-	Kg/m <sup>3</sup>	ISO 1183	1300

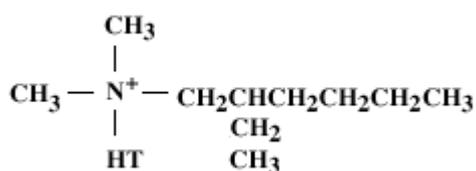
Il PET invece è stato fornito dal gruppo Mossi & Ghisolfi. Il nome commerciale è COBIFOAM-O e le sue principali caratteristiche sono riportate in tabella 4.2.

**Tabella 4.2** – Caratteristiche del PET Comifoam-O

	Unità	Valori	Dev. Standard
Viscosità intrinseca	dl/g	1.25	± 0.100
Densità cristallina	g/ml	1.4	± 0.1
Melt Flow Index	g/10min	14.5	± 3.0
Temperatura di fusione	°C	257	± 2
Densità	Kg/m <sup>3</sup>	880	± 5%

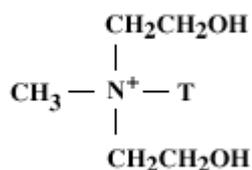
#### 4.2.1 Argilla impiegata

L'argilla impiegata in questo lavoro di dottorato è una montmorillonite sodica, fornita dalla Southern Clay Products Inc., caratterizzata da una capacità di scambio cationico di 92.6 meq/100 g. clay e da un d-spacing di 11.7 Å. Gli organoclay commerciali analizzati sono stati la Cloisite 25A, la Cloisite 30B e la Somasif MEE; la prima, fornita dalla Southern Clay Products Inc., è una montmorillonite naturale modificata con un sale di alchilammonio quaternario (Figura 4.1). Ha una capacità di scambio cationico di 95 meq/100 g. clay ed un valore di d-spacing di 18.6 Å.



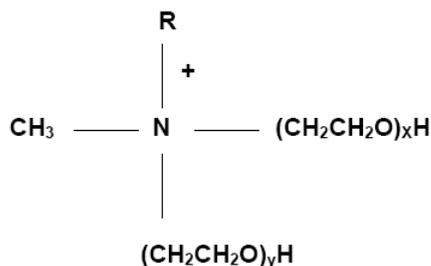
**Figura 4.1** – Organomodificante della Cloisite 25A: 2MHTL8 - dimethyl, hydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium (HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14); Anion: methyl sulfate)

La Cloisite 30B è sempre un'argilla naturale modificata con un altro sale di ammonio quaternario (Figura 4.2); la sua capacità di scambio ionico è di 90 meq/100 g. clay, mentre la distanza interlamellare è di 18.5 Å.



**Figura 4.2** – Organomodificante della Cloisite 30B: MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium (T → Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14); Anion: Chloride).

La Somasif MEE, fornita dalla UniCoOp Japan LTD, è invece una fluoromica sintetica sodica. La sua capacità di scambio cationico è di 120 meq/g. clay. In figura 4.3 è riportata la struttura del compatibilizzante organico. La distanza interlamellare di questa argilla è stata calcolata attraverso una prova ai raggi X e valutata intorno ai 21.3 Å.



**Figura 4.3** – Organomodificante della Somasif MEE: R=coco; X+Y=2.

### 4.2.3 Compatibilizzanti organici

Al fine di migliorare l'adesione tra l'argilla e la matrice di interesse in questo studio è stata prevista una funzionalizzazione della superficie della montmorillonite sodica con diversi composti organici. In una prima tecnica, basata sulla diffusione di molecole organiche all'interno delle lamelle, è stato usato un precursore di polimerizzazione del polietilentereftalato, il Bis-(2-idrossietil)tereftalato (BHET). Il BHET, fornito dalla Sigma Aldrich, è un monomero ottenuto attraverso reazione di esterificazione tra il glicole etilenico e il dimetiltereftalato (Figura 4.4). Si presenta come una polvere bianca, con temperatura di fusione tra i 106-109°C.

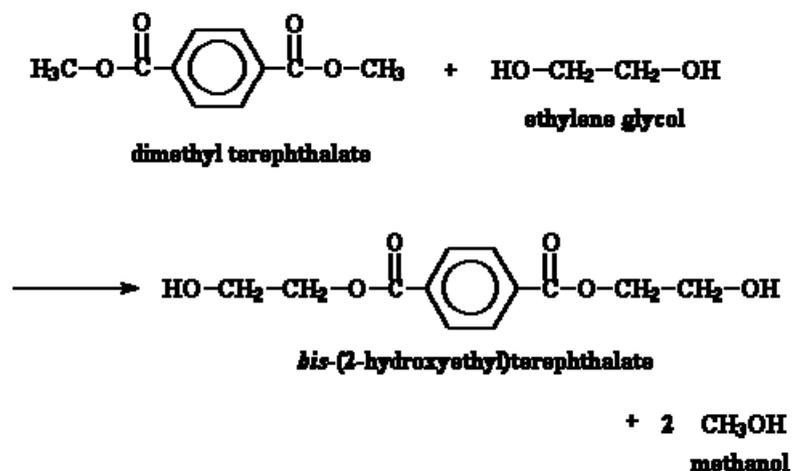
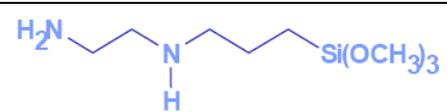
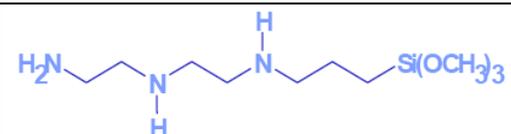


Figura 4.4 - Reazione di esterificazione per la formazione del Bi-(2-idrossietil)tereftalato.

La seconda classe di compatibilizzanti organici per la preparazione di argille organomodificate è quella degli amminosilani. In questo caso, la funzionalizzazione della montmorillonite prevede la reazione dei gruppi ossidrilici presenti sulla superficie con i gruppi reattivi dell'amminosilano.

I composti utilizzati in questo lavoro sono tre amminosilani, forniti dalla Sigma-Aldrich, che differiscono per la lunghezza della catena e per la presenza di uno o più gruppi amminici (Tabella 4.3).

Tabella 4.3 – Amminosilani utilizzati per la funzionalizzazione della superficie della montmorillonite sodica.

Organomodificante	Sigla	Formola chimica
3-aminopropyltriethoxysilane	A1100	
N(beta-aminoethyl) γ-amminopropyltrimethoxy- silane	A1120	
Triaminofunctional silane	A1130	

### 4.3 Il processo di estrusione

L'estrusione è un processo di primaria importanza per le tecnologie di trasformazione dei polimeri<sup>[95]</sup> e viene condotta attraverso l'uso dell'estrusore, strumento che essenzialmente consente di omogeneizzare, fondere e pressurizzare polimeri termoplastici.

Gli estrusori possono essere di tipo monovite o bivate (Figura 4.5); i primi sono i più comuni, mentre i secondi sono preferiti quando sono richieste alte portate accompagnate da una maggiore miscelazione.

Un estrusore monovite è costituito da una vite che ruota con accoppiamento molto preciso all'interno di un cilindro riscaldabile detto *barrel*.

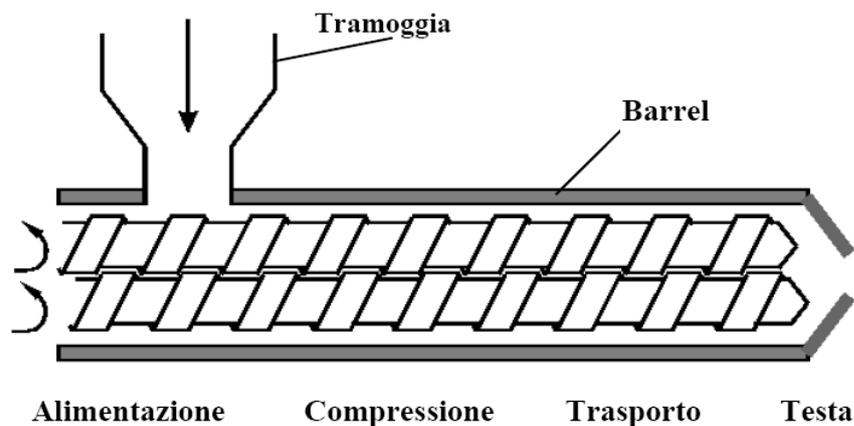
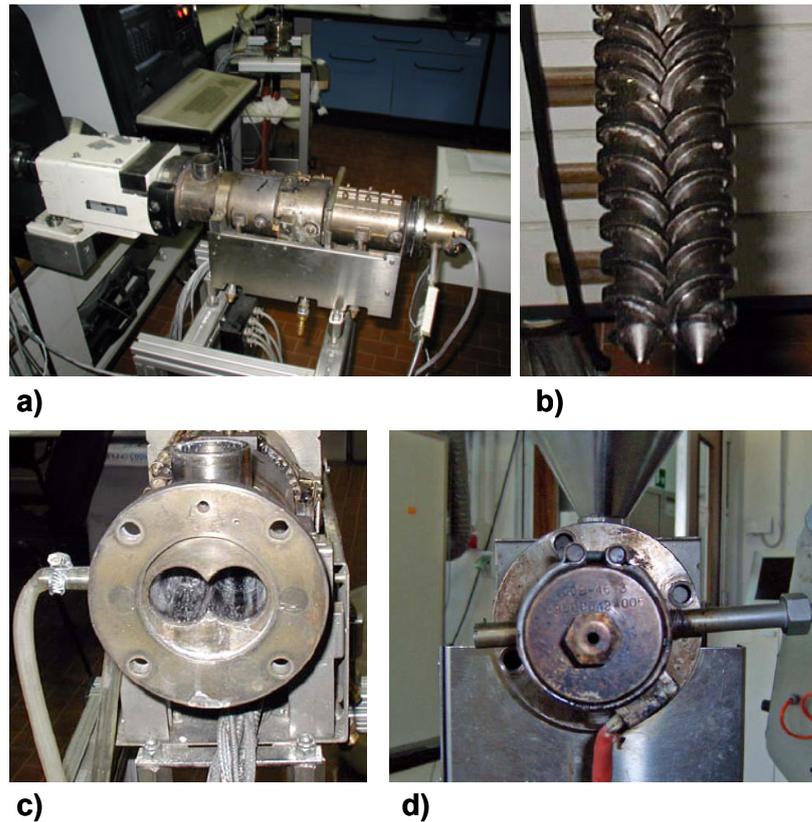


Figura 4.5 - Rappresentazione di un estrusore bivate.

Gli estrusori bivate (Figura 4.6a) invece consistono di due viti (Figura 4.6b) montate nel barrel (Figura 4.6c), con sezione ad “8” ottenuta praticando due fori cilindrici i cui centri distano meno della somma dei raggi. Essi vengono classificati in base al grado di interpenetrazione delle viti ed alla direzione di rotazione delle stesse.

Il materiale da estrudere che viene immesso nell'estrusore attraverso la tramoggia sottoforma di granuli, polvere o fiocchi, si trova confinato tra il nocciolo della vite ed il cilindro; variando i diametri di questi ultimi lungo l'asse dell'estrusore si stabilisce un gradiente di pressione che fa avanzare la massa fluida. Si è soliti considerare l'estrusore come formato assialmente da tre zone, quella di *alimentazione*, quella di *fusione o compressione* e quella di *trasporto del fuso* o di *regolazione*.



**Figura 4.6** - Estrusore bivate HAAKE mod. Rheocord 9000 a viti coniche interpenetrate controrotanti: a) estrusore bivate; b) viti gemelle; c) barrel; d) die.

La zona di alimentazione ha il solo scopo di preriscaldare il materiale e di convogliarlo verso le zone successive. Nella zona di compressione avviene la degasaggio del polimero, l'eliminazione quindi del gas intrappolato tra i granuli, ed il loro ulteriore riscaldamento per il loro contatto con il barrel riscaldato. In questa zona la vite ha un diametro variabile, mentre il suo profilo dovrebbe essere ottimizzato a seconda del materiale da processare.

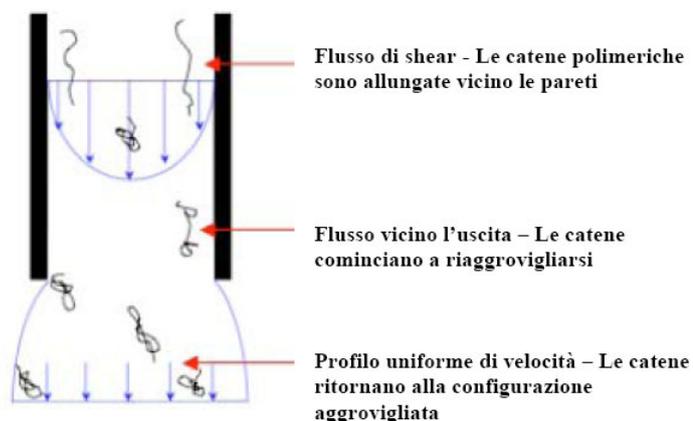
Nell'ultimo tratto l'estrusore ha un funzionamento da pompa. In questa zona (Figura 4.6d) la profondità del canale è costante, ed ha la funzione di omogeneizzare il fuso, alimentando la testa dell'estrusore. Quest'ultima, chiamata anche *die*, viene progettata in maniera tale da resistere alle alte temperature e pressioni esercitate dal polimero e dimensionata in modo da conferire al fuso la forma e la sezione desiderata, considerando i fenomeni di *die swell* (Figura 4.7).

Il flusso di materiale, all'interno di un estrusore bivate, è estremamente complesso da prevedere analiticamente e per tale motivo la simulazione dei processi non è stata sviluppata tanto quanto quella degli estrusori monovite.

Risulta, dunque, difficile prevedere le prestazioni di un estrusore bivate sulla base delle caratteristiche geometriche, delle proprietà del polimero da processare e delle condizioni di processo. In molti casi, la progettazione degli estrusori bivate avviene, quasi in massima parte, su basi empiriche.

I parametri di processo principali su cui è possibile intervenire sono il numero di giri e la geometria delle viti, la potenza del motore ed il profilo di temperature nelle varie zone dell'estrusore. Fissata la potenza del motore, la forma ed il numero di giri al minuto (*rpm*) delle viti sono noti i valori di pressione nel barrel e la velocità con cui si muove il polimero; stabilita la geometria, maggiori velocità delle viti equivalgono a sforzi maggiori trasferiti al materiale ed un tempo di residenza minore nell'estrusore.

Per quanto riguarda la scelta del giusto profilo di temperature, da considerazioni inerenti la portata, conviene realizzare un profilo crescente di temperature per la fase fusa, in modo da ridurre il flusso di ritorno e le perdite di carico nella testa. Tuttavia, bisogna anche tener conto dei consistenti aumenti di temperatura dovuti al calore sviluppato per attrito e dalle elevate pressioni nel barrel.



**Figura 4.7** – Fenomeno del die swell.

Per questo motivo, si realizzano, in genere, profili di temperatura lievemente decrescenti partendo da temperature sufficientemente elevate, tali da garantire la completa fusione del polimero sino a portarsi a valori prossimi alla temperatura di fusione del materiale nella zona di uscita.

L'estrusore è, di solito, corredato di un sistema di raffreddamento che può essere realizzato con un bagno d'acqua o con aria soffiata; il materiale viene così raffreddato, raccolto e tagliato con regolarità.

#### **4.4 Funzionalizzazione della montmorillonite sodica**

##### ***4.4.1 Intercalazione del BHET tra le lamelle di clay***

La modifica superficiale della montmorillonite sodica (MMT) con il monomero BHET è stata condotta secondo la seguente procedura.

E' stata preparata una sospensione di clay e H<sub>2</sub>O distillata con rapporto 1g clay/35 mL H<sub>2</sub>O. Il BHET è stato invece sciolto in etanolo con rapporto 1g BHET/20 mL EtOH. Le due miscele sono state messe sotto agitazione magnetica vigorosa prima separatamente a 60°C per 30 min e poi miscelate a 70°C per 4 h. Il solvente (H<sub>2</sub>O e etanolo) è stato estratto sottovuoto attraverso rotovapor a 75°C per 2h. Recuperato il materiale, questo è stato messo in stufa a 250°C per 1h sottovuoto al fine di favorire una parziale condensazione del BHET tra le lamelle del clay.

Allo scopo di valutare l'effetto della quantità di modificante aggiunto al clay sull'aumento della distanza interlamellare, sono state preparate quattro miscele di montmorillonite e BHET a diverse concentrazioni (dal 40 al 70% in peso di monomero).

##### ***4.4.2 Silanizzazione della superficie del clay con amminosilani***

Di seguito è riportata la procedura per la modifica della montmorillonite con gli amminosilani scelti.

E' stata preparata una sospensione di clay e glicerolo e messa in agitazione a 60°C per 30 min sotto flusso di azoto. La stessa procedura è stata utilizzata per dissolvere l'amminosilano nello stesso solvente.

Successivamente la soluzione con l'amminosilano è stata aggiunta alla dispersione del clay e la miscela è stata messa sotto agitazione per 3 h a due diverse temperature (80°C e 100°C). Il prodotto è stato filtrato e trattato il stufa a 100°C per 5h. Il clay così funzionalizzato con l'amminosilano è stato lavato 3 volte con acqua distillata ed essiccato sottovuoto a 80°C per 3h.

In tabella 4.4 sono riportati i rapporti in peso utilizzati per la funzionalizzazione del clay con gli amminosilani.

**Tabella 4.4** – Rapporti in peso di clay e amminosilani e temperatura di reazione utilizzati per la preparazione degli organoclay.

	Sample	Clay [g]	Silano [g]	Temperatura [°C]
A1100	A1	5	5	80
	A2	5	5	100
	A3	5	20	100
A1120	B1	5	5	80
	B2	5	20	100
A1130	C1	5	5	80
	C2	5	20	100

#### 4.5 Preparazione dei nanocompositi

Le estrusioni delle miscele a base di polibutilentereftalato sono state condotte impiegando un estrusore bivate da laboratorio *Polylab Haake ptw 24/40*, a viti coniche interpenetrate controrotanti, con rapporto L/d pari a 40 (Figura 4.8).

Questo strumento è costituito da più stadi all'interno dei quali ruotano viti ad elica, che presentano in tre tratti filettature differenti dotati di elementi di taglio e miscelazione. Tali elementi dividono il flusso in filetti fluidi e ne alterano la direzione, provocando rimescolamento. Il *die* presente è un *Rod Die*, capace di estrarre il materiale in maniera filiforme, "a spaghetti". La tramoggia di carico è regolata da un *Metering Feder*, un piccolo cilindro in cui ruota una vite, che ha il compito di immettere il materiale all'interno dell'estrusore in maniera continua e costante.



**Figura 4.8** -Estrusore bivate HAAKE mod. Polylab Haake ptw 24/40 a viti coniche interpenetrate controrotanti.

Tale strumento è munito di un opportuno elaboratore con software che permette di seguire l'evoluzione del processo, registrando il valore del momento torcente, e monitorare le eventuali deviazioni dalle temperature impostate in ogni zona dell'estrusore.

Prima di essere processati, gli organoclay e la matrice sono stati essiccati a 90°C sottovuoto tutta la notte. Il PBT è stato miscelato con diverse percentuali in peso di filler. L'estrusione è stata effettuata a differenti valori della velocità di shear (70-100-150 rpm) e con una velocità della vite del dosatore di 35 rpm. Il profilo di temperatura scelto è riportato in tabella 4.5. All'uscita dell'estrusore il materiale è stato raffreddato in acqua e pelletizzato.

**Tabella 4.5** - Profilo di temperature dell'estrusore

E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	D1	D2
200	220	230	240	245	245	240	240	240

In tabella 4.6 sono riportate le miscele di PBT preparate variando il contenuto di organomodificante nella funzionalizzazione della montmorillonite, fissando la velocità di rotazione a 70 rpm. Si è deciso di lavorare con una concentrazione di filler organicamente modificato pari al 3% in peso.

**Tabella 4.6** – Miscele di PBT preparate al fine di analizzare l'effetto del contenuto di BHET nella preparazione dell'organoclay sulle proprietà finali dei nanocompositi.

Sample	Organoclay content	BHET content	Shear rate
PBT + NaMod_40	3 %	40 %	70 rpm
PBT + NaMod_60	3 %	60 %	70 rpm
PBT + NaMod_70	3 %	70 %	70 rpm

Per valutare infine l'effetto della parziale condensazione del BHET sulle proprietà finali dei nanocompositi, sono state preparate altre due miscele di PBT caricato con il 3% in peso di montmorillonite al 40% e al 70% di monomero, senza sottoporre gli organoclay a trattamento in stufa (Tabella 4.7). Dal momento che la presenza di un monomero all'interno della matrice comporta un'inevitabile regradazione del peso molecolare, si è deciso di sottoporre i sistemi così preparati ad un processo di post-condensazione allo stato solido a 190°C sottovuoto per 6 e 21 ore.

**Tabella 4.7** – Miscele di PBT preparate al fine di analizzare l'effetto della parziale condensazione del BHET.

Sample	BHET content [%]	Shear rate [rpm]
PBT + NaMod_40_6h	40	70
PBT + NaMod_40_21h	40	70
PBT + NaMod_70_6h	70	70
PBT + NaMod_70_21h	70	70

Per valutare le proprietà dei nanocompositi caricati con la montmorillonite funzionalizzata in laboratorio sono state preparate altre miscele di PBT con clay commerciali, fissando il contenuto di filler inorganico al 3% e la velocità di shear a 70 rpm (Tabella 4.8).

**Tabella 4.8** – Miscele di PBT preparate al fine di analizzare l'effetto dell'organoclay sulle proprietà finali dei materiali.

Sample	Filler	Shear rate [rpm]
PBT + MMT_Na+	MMT sodica	70
PBT + NaMod_60	MMT + 60% BHET	70
PBT + MMT_A1100	MMT + A1100	70
PBT + MMT_A1120	MMT + A1100	70
PBT + MMT_A1130	MMT + A1120	70
PBT + CI25A	Cloisite 25A	70
PBT + CI30B	Cloisite 30B	70
PBT + MEE	Somasif MEE	70

Infine è stato esaminato il ruolo della velocità di shear sulle proprietà finali dei materiali, preparando miscele di PBT e NaMod\_60 al 3% in peso di organoclay e conducendo l'estrusione a 70, 100 e 150 rpm (Tabella 4.9).

**Tabella 4.9** – Miscele di PBT preparate al fine di analizzare l'effetto dello shear rate sulle proprietà finali dei nanocompositi.

Sample	BHET content [%]	Shear rate [rpm]
PBT + NaMod_60	60	70
PBT + NaMod_60	60	100
PBT + NaMod_60	60	150

Le miscele a base di PET sono invece state preparate mediante l'estrusore bivate HAAKE mod. Rheocord 9000 a viti coniche interpenetrate controrotanti (Figura 4.6). La velocità di rotazione delle viti è stata a 70 rpm, mentre il profilo di temperatura è il seguente: 280°-280°-270°-270°C. Dopo un trattamento in stufa a 90°C sottovuoto per tutta la notte, la matrice è stata caricata con il 3% di filler inorganico (MMT\_Na, NaMod\_60, CI25A).

## 4.6 Apparecchiature di caratterizzazione

### 4.6.1 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

La microscopia TEM viene usata per studiare una grande varietà di caratteristiche dei materiali sia dal punto di vista morfologico, come il grain size (dimensioni dei grani) e l'analisi dei difetti, che dal punto di vista cristallografico e la composizione dei singoli elementi. Si possono osservare la maggior parte dei materiali quali i ceramici, i minerali, i metalli e le leghe, i semiconduttori, i vetri e le plastiche. Essi però debbono essere immessi in ambiente di alto vuoto, perciò non debbono emettere gas, e devono essere opportunamente assottigliati.

Le immagini TEM vengono generate usando elettroni al posto della luce visibile, che viene usata nei comuni strumenti ottici, come il microscopio ottico, mentre le lenti di vetro sono sostituite da lenti elettromagnetiche. Gli elettroni si rivelano essere più utili dei fotoni poiché possono muoversi con lunghezze d'onda più piccole della luce. Ciò permette un ingrandimento con elevata risoluzione fino a 800 volte maggiore del miglior microscopio ottico. Il limite teorico di ingrandimento per un microscopio ottico è di circa 1200x mentre un microscopio TEM può ingrandire e risolvere un campione oltre 1000000x. La Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) permette di ottenere, da un campione sufficientemente assottigliato ( $< 0.1$  micron), immagini ad alta risoluzione ( $< 10$  Å) prodotte da elettroni ad alta energia (100 KeV) trasmessi su uno schermo fluorescente o su una pellicola fotografica.

La tecnica TEM trova applicazione nella scienza dei materiali per lo studio e la caratterizzazione di microfasi ed interfacce. Particolarmente importante soprattutto nel campo delle scienze dei materiali è la possibilità di ottenere informazioni sui parametri reticolari tramite esperimenti di diffrazione elettronica ed immagini ad alta risoluzione. In particolare possono essere effettuati studi di:

- *Morfologia*, quindi forma, dimensioni e disposizione dei microcristalli o delle particelle osservate sul campione.
- *Cristallografia* per la disposizione degli atomi sul materiale costituente il campione, così come il loro grado di ordine. Il rilievo di difetti su scala nanometrica (pochi nanometri di diametro).

- *Composizione*, per individuare gli elementi ed i composti presenti sul campione ed i loro rapporti relativi in aree di pochi nanometri di diametro.

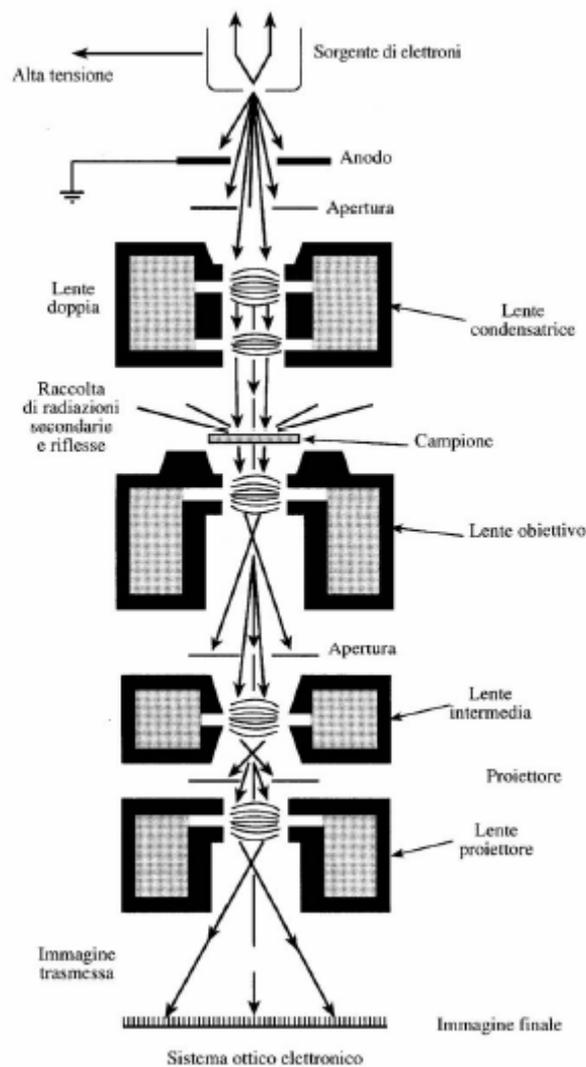
La figura 4.9 illustra schematicamente i principi base di funzionamento di questo strumento. Un fascio elettronico, prodotto da un filamento riscaldato di tungsteno nella parte alta della colonna sotto vuoto, è accelerato verso il basso della colonna tramite alta tensione (75-120 kV).

Dopo che il fascio elettronico è stato condensato dalle lenti elettromagnetiche, attraversa una sezione opportunamente assottigliata (100 nm o anche meno) del campione in esame, posto tra il condensatore e le lenti obiettivo.

Lo spessore del campione deve essere sottile in modo sufficiente da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni vengono assorbiti, mentre altri, a seguito di una disuniformità di arrangiamento atomico del materiale, sono deviati irregolarmente.

Una regione in un campione che tende a deviare irregolarmente gli elettroni, come può essere ad esempio una dislocazione o un bordo di grano, apparirà scura sullo schermo<sup>[96]</sup>.

Le micrografie presentate sono state effettuate mediante un microscopio elettronico a trasmissione *Zeiss* modello *EM 900*, operante a 80 kV, su campioni tagliati mediante un ultramicrotomo raffreddato criogenicamente.



**Figura 4.9** - Disposizione schematica del sistema a lenti elettroniche di un microscopio elettronico a trasmissione<sup>[95]</sup>.

#### 4.6.2 Analisi diffrattometrica (XRD)

La diffrattometria ai raggi X è una tecnica di misura usata in molti settori scientifici ed industriali per misurare differenti proprietà dei materiali. La tecnica può essere utilizzata su materiali mono o policristallini e consiste nel misurare l'angolo di massima diffrazione di un fascio incidente di raggi X su una superficie.

Qualunque radiazione elettromagnetica è in grado di interagire con la materia attraverso due processi principali:

- assorbimento: nel corso del quale la radiazione cede tutta o parte della propria energia al sistema materiale, aumentandone la temperatura o determinandone la transizione ad uno stato eccitato. Nel caso dei raggi X, la radiazione incidente ha energia sufficiente per provocare transizioni elettroniche, ed espellere elettroni dagli atomi (effetto fotoelettrico).
- diffusione (*scattering*): nel corso del quale la radiazione viene diffusa dalla materia e le onde elettromagnetiche ad essa associate cambiano direzione di propagazione. Tale cambiamento può essere accompagnato da scambio di energia tra fotoni e materia (scattering anelastico; scattering termico diffuso) o no (scattering elastico).

La tecnica della diffrazione di raggi X si basa sullo scattering elastico coerente: il fenomeno macroscopico della diffrazione nasce infatti dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari.

Facendo incidere un'opportuna onda elettromagnetica su di un cristallo si osservano fenomeni di interferenza, causate dalla riflessione di onde riflesse da piani cristallini diversi ma paralleli. Questo fenomeno è riassunto nella cosiddetta **legge di Bragg**:

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

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $d$  è la distanza tra due piani cristallini consecutivi con indici  $hkl$  di Miller assegnati,  $\theta$  è l'angolo di incidenza del fascio di raggi X rispetto ai piani cristallini di interesse,  $n = 1, 2, 3$ , con l'unica limitazione che  $\sin\theta < 1$ .

Nel caso delle polveri funzionalizzate e dei nanocompositi preparati, le prove sono state effettuate a temperatura ambiente mediante Philips 1710 Powder Diffractometer utilizzando una radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata Ni di lunghezza d'onda  $1.54\text{\AA}$ . I dati sono stati raccolti automaticamente con una scanning rate di  $0.6^\circ/\text{min}$  con passi di  $0.01^\circ/\text{s}$ .

### 4.6.3 Analisi Termogravimetrica (TGA)

Un'analisi termogravimetrica (*ThermoGravimetric Analysis, TGA*) è una tecnica che permette di monitorare in continuo la massa di un campione quando questo viene sottoposto ad un incremento di temperatura programmato, in atmosfera controllata.

In genere, un apparato per misure di questo tipo consiste in una elettrobilancia munita di controller, una camera di riscaldamento dotata di un sensore di temperatura ed un elaboratore con relativo sistema di visualizzazione ed acquisizione dati; l'apparecchiatura è progettata in maniera da effettuare misure molto precise, registrando la continua perdita di peso del campione.

Operando in atmosfera controllata, si evitano gli effetti di rumore nella misura dovuti ai moti convettivi che si generano nel forno ed i conseguenti effetti di galleggiamento: questi sono causati dalla variazione di densità delle sostanze gassose che si separano dal campione a seguito della sua degradazione; inoltre, particolare attenzione deve essere rivolta alla composizione della fase gassosa, al fine di evitare la presenza di sostanze che possono influenzare il processo di degradazione.

Infine, bisogna garantire che le sostanze volatili, che inizialmente sono rilasciate dal campione, non condensino sulla bilancia portacampioni.

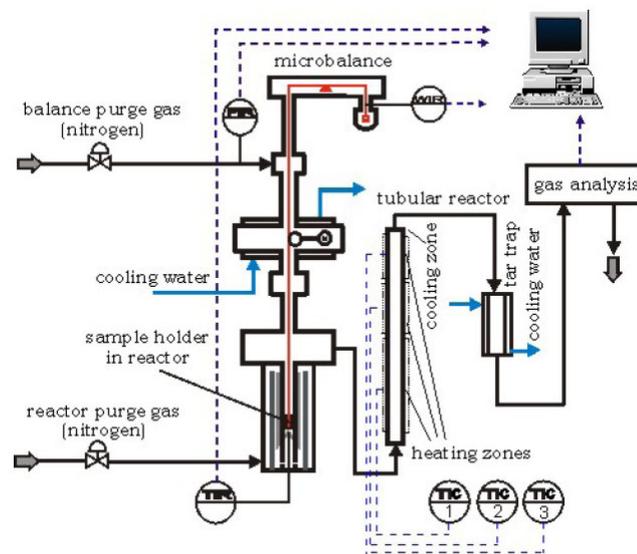


Figura 4.10 - Schema di funzionamento della TGA.

Lo schema di funzionamento della TGA è proposto nella figura 4.10. Questo tipo di analisi sono, di solito, condotte o in atmosfera di azoto, per creare un ambiente inerte, o in aria, per realizzare un ambiente reattivo.

L'analisi termogravimetrica effettuata in questo lavoro di ricerca è stata realizzata mediante il modello *TGA 2950* della *TA Instruments*, mostrata nella figura 4.11.



**Figura 4.11** - Modello *TGA 2950* della *TA Instruments*.

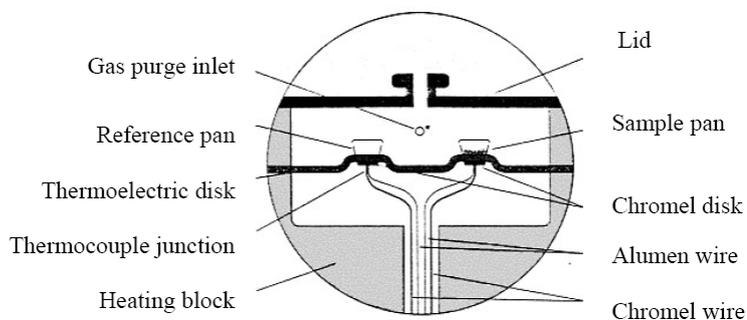
#### **4.6.4 Analisi calorimetria (DSC)**

La tecnica della calorimetria a scansione differenziale, comunemente indicata con l'acronimo *DSC (Differential Scanning Calorimetry)*, è la più utilizzata per la valutazione delle temperature caratteristiche di un polimero (transizione vetrosa, fusione, cristallizzazione), dei rapporti tra le fasi cristallina ed amorfa, e della presenza di fasi indesiderate all'interno di un sistema polimerico; in figura 4.12 è illustrato il suo principio di funzionamento.

Tali informazioni sono ottenute misurando la deviazione tra il flusso di calore fornito al campione da analizzare e quello fornito ad un campione di riferimento, che si registra nel corso della storia di temperatura programmata.

Gli apparati DSC possono avvalersi di due differenti tecnologie: a flusso di calore o a compensazione di calore.

Negli strumenti a flusso di calore, heat flow DSC, un crogiolino contenente il campione C e uno crogiolino vuoto di riferimento R vengono posti all'interno della camera di misura, su una lastra sensibile caratterizzata da una resistenza nota. Questa lastra determina il flusso di calore dalla parete ai crogiolini con C e R. Si instaura una differenza di temperatura  $\Delta T$  fra i due crogiolini dovuta alle differenti capacità e conducibilità termiche di C e R.



**Figura 4.12** - Schema di funzionamento del DSC.

Negli strumenti a compensazione di calore, power compensation DSC, i crogiolini con C e R sono isolati; ciascuno di essi ha il proprio elemento riscaldante e sensore di temperatura, vengono riscaldati in modo differenziato e la differenza di temperatura  $\Delta T$  è uguale a zero.

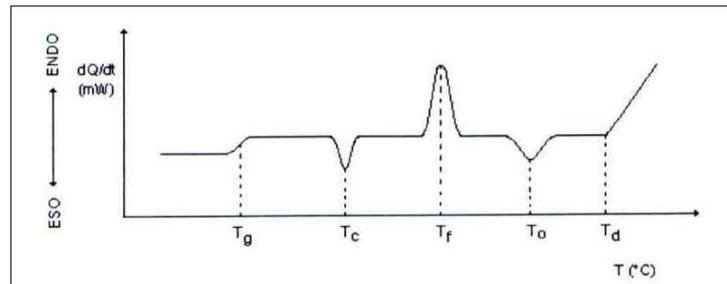
L'apparecchiatura utilizzata in questa attività di ricerca si avvale della tecnologia a flusso di calore.

Il campione da studiare (3-10 mg) viene introdotto in un piccolo contenitore in alluminio, mentre un secondo contenitore vuoto funge da riferimento.

Entrambi i contenitori vengono inseriti in una cella calorimetrica dotata di controllo di temperatura. Un controllore di temperatura gestisce la cella, secondo un programma preselezionato dall'operatore.

La temperatura del campione e del riferimento vengono misurate mediante termocoppie e lo strumento provvede a calcolarne la differenza  $\Delta H$  (salto entalpico).

In assenza di transizione (cambiamenti termici) o reazioni da parte del campione il valore del flusso termico rimane costante durante il riscaldamento; quando invece nel campione si hanno transizioni si registra una variazione del  $\Delta H$  che avrà segno positivo o negativo a seconda che si verifichi un evento esotermico (cristallizzazione) o endotermico (fusione) come mostrato nella seguente figura 4.13.



**Figura 4.13** – Principali transizioni termiche dei materiali polimerici.

Un tracciato DSC schematizzato nella figura di cui sopra riporta:

- $T_g$ : temperatura di transizione vetrosa
- $T_c$ : temperatura di cristallizzazione
- $T_m$ : temperatura di fusione
- $T_o$ : temperatura di ossidazione
- $T_d$ : temperatura di decomposizione alla quale si ha la rottura dei legami covalenti tra gli atomi del polimero

La differenza di temperatura misurata viene automaticamente convertita in differenza di flusso di calore  $\Delta Q$ .

Il calcolo viene effettuato in base ai parametri intrinseci dello strumento quali capacità termica, resistenza termica etc. I grafici ricavati riportano l'andamento del flusso di calore in funzione della temperatura; la successiva elaborazione dei dati ottenuti viene effettuata da un software per l'elaborazione di dati interfacciato con il calorimetro. Il risultato finale è costituito da una curva sperimentale che mostra la dipendenza del flusso di calore dalla temperatura.

Quando si verificano transizioni del primo ordine le curve calorimetriche presentano un picco endo-esotermico dalla cui area si può risalire al calore  $\Delta Q$  [J/g] associato alla transizione, nota la costante di calibrazione dello strumento ed il peso del campione.

Essendo poi il calore di fusione direttamente correlato alla percentuale di sostanza coinvolta nella transizione, il valore del  $\Delta Q$  crescerà al crescere della percentuale di cristallinità del campione.

La capsula d'alluminio contenente il campione da inserire nella cella calorimetrica può essere di due tipi:

1. Capsula con chiusura a pressione: ermetica, adatta per sostanze volatili, impedisce l'evaporazione dell'eventuale fase liquida contenuta nel campione. Tale capsula non sopporta alte tensioni di vapore e quindi il campo di temperatura in cui può essere utilizzata dipende dalla quantità di fase liquida presente nel campione. Infatti quando la tensione di vapore raggiunge valori eccessivi la capsula tende ad aprirsi ed il termogramma mostra effetti esotermici anormali.
2. Capsula con chiusura normale: non ermetica, permette l'evaporazione della fase liquida presente nel campione e quindi può essere impiegata in intervalli di temperatura più ampi.

I limiti del DSC sono attribuibili alla difficoltà di interpretare i flussi di calore in esperimenti nei quali diversi tipi di transizioni si sovrappongono nello stesso range di temperatura, ad esempio la fusione e ricristallizzazione in un materiale semicristallino. Questo limite è stato superato con l'introduzione della calorimetria differenziale a scansione modulata (MDSC)<sup>[97]</sup> in cui al profilo lineare della temperatura viene sovrapposta una modulazione sinusoidale.

Il risultato della modulazione della temperatura è che la velocità di riscaldamento non è più costante ma varia in modo periodico permettendo, in tal modo, di distinguere tra fenomeni che avvengono in condizioni di equilibrio termodinamico da quelli che invece avvengono in condizioni di non-equilibrio.

Per effettuare le prove di calorimetria a scansione differenziale è stato utilizzato lo strumento DSC TA2920 (Figura 4.14) che consente di effettuare un'analisi calorimetrica su diversi campioni polimerici. È possibile eseguire misure in atmosfera inerte grazie al collegamento alla camera portacampioni di una corrente di azoto gassoso nonché in aria o ossigeno, valutando così fenomeni di ossidazione dei materiali. Il collegamento all'azoto liquido, inoltre, consente un approfondito studio delle proprietà fisiche del materiale anche a bassissime temperature (fino a  $-100^{\circ}\text{C}$ ).



*Figura 4.14 - Modello DSC 2920 della TA Instruments.*

#### **4.6.5 Analisi dinamico - meccanica (DMA)**

L'analisi DMA consente di valutare la risposta offerta dal campione ad una sollecitazione meccanica di natura dinamica (flessionale, torsionale, elongazionale) applicata lungo una porzione di esso in funzione della temperatura.

Nei solidi elastici lo sforzo è proporzionale alla deformazione (legge di Hooke), mentre nei fluidi viscosi è proporzionale alla velocità di deformazione (legge di Newton). Nei materiali viscoelastici, tra i cui i più importanti sono proprio i polimeri, la relazione tra sforzo e deformazione è intermedia tra i due casi limite riportati in precedenza.

Nelle misure dinamico-meccaniche il campione è soggetto ad una sollecitazione sinusoidale e la deformazione risultante è anch'essa sinusoidale, con la stessa frequenza, ma con un ritardo di fase che è espresso da un angolo ( $\delta$ ). Il modulo  $E$  è il rapporto tra sforzo e deformazione e per un materiale viscoelastico tale modulo è rappresentato da una quantità complessa:

$$E = E' + iE''$$

dove  $E'$  è la componente in fase, mentre  $E''$  è la componente fuori fase. Il rapporto  $E''/E'$  è uguale alla tangente dell'angolo di fase  $\delta$ .

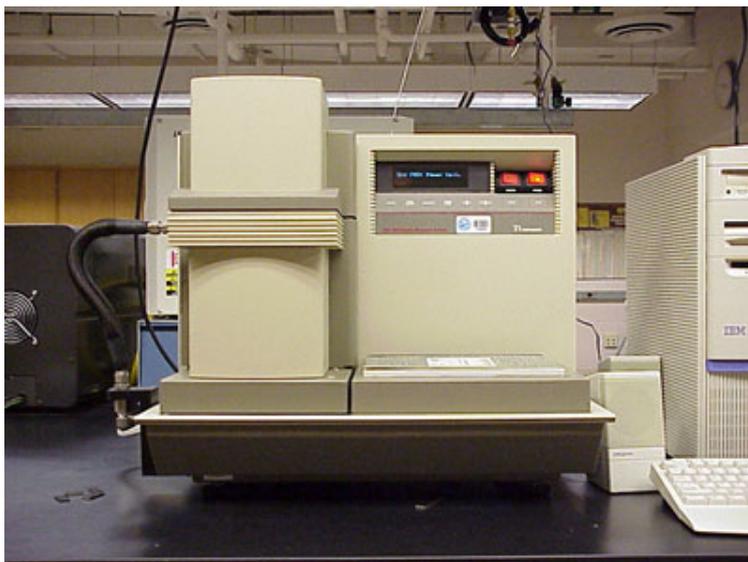
Nel termogramma risultante sono riportati gli andamenti del modulo elastico (storage modulus o  $E'$ ), del modulo viscoso (loss modulus o  $E''$ ) e della tangente dell'angolo  $\delta$  ( $\tan\delta = E''/E'$ ).

Lo strumento in dotazione in laboratorio è la DMA TA2980 (Figura 4.15) che è in grado di effettuare un'analisi dinamo-meccanica in intervallo di temperatura compreso tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$  per frequenze di carico comprese tra 0.001 e 10 Hz.

È possibile condurre prove in diverse modalità e utilizzando diverse tipologie di clamp (tensioning e non tensioning) da scegliere a seconda della tipologia di materiale da testare e delle informazioni che si vuole raccogliere dall'esperimento.

Al fine di esaminare le proprietà meccaniche dei nanocompositi preparati per questo lavoro di dottorato sono state condotte prove impiegando la geometria di *clamp single cantilever*.

La modalità di prova scelta è la *DMA single-frequency in temperature ramp*: in questa modalità si effettuano prove ad ampiezza costante rilevando gli andamenti dei parametri dinamico-meccanici in funzione del tempo, della frequenza e della temperatura. Nell'ambito della DMA multifrequency, sono state effettuate scansioni in temperatura ad una singola frequenza fissata (1 Hz), da  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$  con velocità di riscaldamento pari a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . L'ampiezza di deformazione, fissata in  $25\mu\text{m}$ , è stata scelta in modo da avere un segnale apprezzabile di forza statica e dinamica ed in modo che questi valori, in tutto il range di temperatura di prova, non eccedessero il limite della deformazione elastica lineare.



*Figura 4.15 - Modello DMA 2980 della TA Instruments.*

#### **4.6.6 Analisi spettroscopica IR**

La spettroscopia IR si basa sul principio dell'interazione delle onde elettromagnetiche (in questo caso delle onde appartenenti al campo infrarosso) con la materia. In particolare, le radiazioni IR interferiscono con i legami interni alla molecola ovvero con i legami fra i vari atomi e dei gruppi funzionali della molecola. I legami sottoposti alle radiazioni assorbono energia che permette loro dei movimenti. L'assorbimento di energia produce una variazione dell'intensità della radiazione che viene registrata poi dal detector. Ogni tipo di legame fra atomi e ogni gruppo funzionale ha un assorbimento a una precisa lunghezza d'onda dell'infrarosso: quindi, da tali assorbimenti specifici si possono ricavare informazioni sui componenti della molecola e cercare di risalire ai componenti del campione.

Gli atomi che fanno parte di un legame possono muoversi sul piano o fuori dal piano dando luogo a differenti assorbimenti. Due atomi legati ad uno centrale, inoltre, possono avvicinarsi ed allontanarsi, muoversi in due direzioni opposte fuori dal piano oppure ruotare su se stessi.

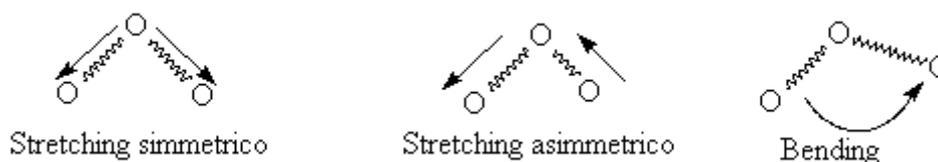


Figura 4.16 - Moti di stretching e di bending in legami atomici.

In particolare si definiscono moti di **stretching** tutti quelli che comportano la variazione della lunghezza del legame e **bending** tutti i moti che comportano la variazione dell'angolo di legame (Figura 4.16).

La scansione effettuata da uno spettrofotometro si estende da  $3800$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ . Lo spettro infrarosso si divide in tre zone principali: la prima parte dello spettro (da  $3800$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ ) detta zona dei gruppi funzionali comprende le bande d'assorbimento dovute agli stiramenti dei legami (stretching).

La seconda parte (da  $1300$  a  $650\text{ cm}^{-1}$ ) è detta zona delle impronte digitali o "finger printing", difficile da interpretare e caratteristica di ogni singola molecola.

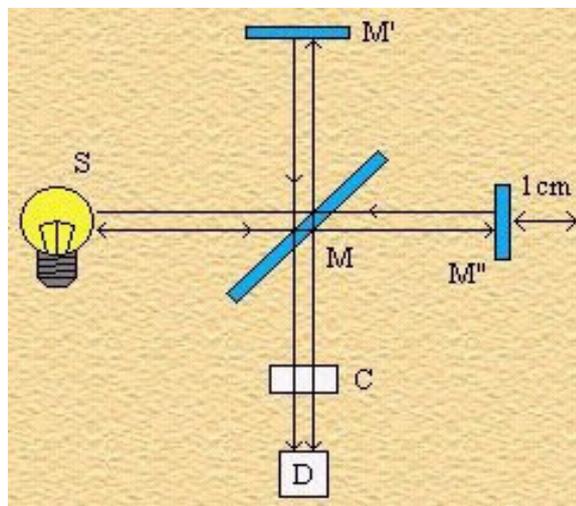
La terza ed ultima zona (da  $650$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) detta zona del lontano IR comprende i legami di atomi pesanti, deformazioni di gruppi privi d'idrogeno e vibrazioni di scheletro.

Per l'eventuale riconoscimento di sostanze incognite nei campioni ci si può basare su tabelle che riportano le bande di assorbimento dei gruppi funzionali e delle vibrazioni degli atomi oppure si confronta lo spettro in esame con uno spettro di riferimento, in cui il campione non è altro che la presupposta sostanza incognita pura. Nello spettrometro a trasformata di Fourier viene utilizzato l'interferometro di Michelson (Figura 4.18), il quale produce nel corso di una speciale scansione l'interferogramma della sostanza in esame. Quest'ultimo è trasformato dal calcolatore collegato allo strumento in un tradizionale spettro infrarosso mediante trasformata di Fourier.

Una sorgente luminosa  $S$  emette un raggio nel campo dell'IR (Figura 4.17); tale raggio giunge ad uno specchio semiriflettente  $M$  (beam splitter) che lo divide in 50% ad uno specchio fisso  $M'$  ed un 50% ad uno specchio mobile  $M''$ . I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi e li invia al rivelatore  $D$ . Anche se i due raggi hanno

raggiunto il rivelatore congiunti essi hanno fatto un diverso cammino ottico: a seconda della differenza del cammino ottico dei due raggi si creano delle interferenze costruttive o distruttive che creano un segnale al rivelatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi alla posizione dello specchio mobile in quell'istante.

In base al movimento del suddetto specchio tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (interferogramma) che contiene in se le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa.



*Figura 4.17 - Interferometro di Michelson*

La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore dello strumento una volta che il raggio è arrivato al detector, mostra sullo schermo un tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda. Lo specchio mobile deve avere una velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento.

Lo strumento usato è uno spettrofotometro THERMO NICOLET. Il campione viene preparato nel seguente modo: vengono pesati circa 100 mg di KBr (il sale di KBr viene preventivamente essiccato alla temperatura di 105°C per 12 ore, per eliminare

tutta l'umidità presente e successivamente raffreddato e conservato in essiccatore) e trasferiti in un mortaio di agata il campione viene polverizzato accuratamente nel mortaio, allo scopo di prevenire fenomeni di diffusione della luce e distorsioni delle bande. Il tutto si trasferisce nello stampo, si comprime alla pressione di 10-12 tonni per un tempo di 4-5 minuti, dopo di che si stacca e si recupera la pastiglia che dovrà apparire trasparente ed omogenea. Le fasi liquide sono state semplicemente applicate sulle pastiglie di KBr e successivamente si è proceduti all'analisi IR.

Allo spettrofotometro viene fatta fare una prima acquisizione di un bianco (costituito da KBr + solvente utilizzato) background, in seconda fase si procede all'acquisizione dei diversi campioni, in questo modo in maniera automatica vengono sottratti tutti gli assorbimenti e le eventuali interferenze che non riguardano il campione.

#### **4.6.7 Prove meccaniche: test a flessione**

Per acquisire le conoscenze necessarie a garantire funzionalità, sicurezza e durata di un materiale è fondamentale conoscere, in sede di progettazione, le proprietà meccaniche di quest'ultimo.

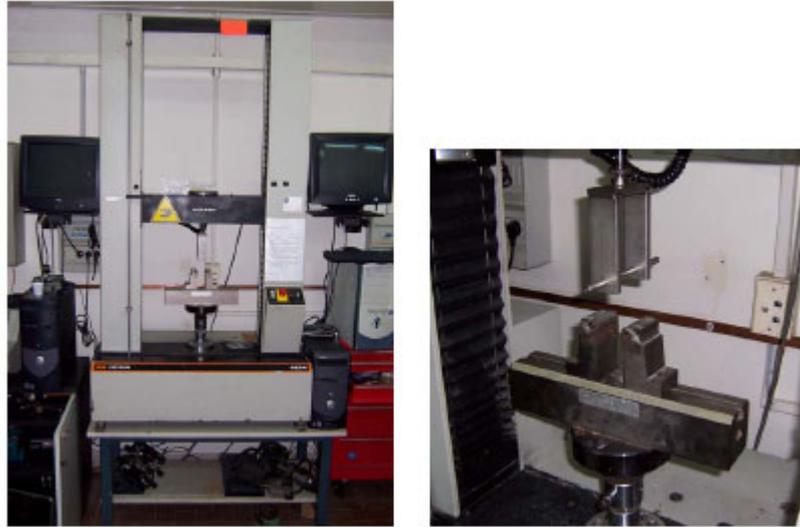
Lo studio del comportamento meccanico essenzialmente assicura le basi necessarie ad evitare cedimenti di tipo meccanico nelle applicazioni tecniche.

Per effettuare questa analisi si rilevano carichi, deformazioni ed energia assorbita da opportuni saggi del materiale, detti comunemente *provini*; questi ultimi, nella quasi totalità dei casi, sono portati a rottura o vengono vistosamente deformati.

La prova effettuata in questo lavoro è la *prova di flessione* che consiste nell'assoggettare un provino del materiale ad una velocità di deformazione costante e rilevare lo sforzo richiesto attraverso una cella di carico. Tale prova è di tipo *statico*, poiché il valore del carico applicato cresce lentamente e con continuità in modo da poter ritenere trascurabili le forze d'inerzia; altri esempi di prove statiche sono la *prova di trazione* e la *prova a compressione*.

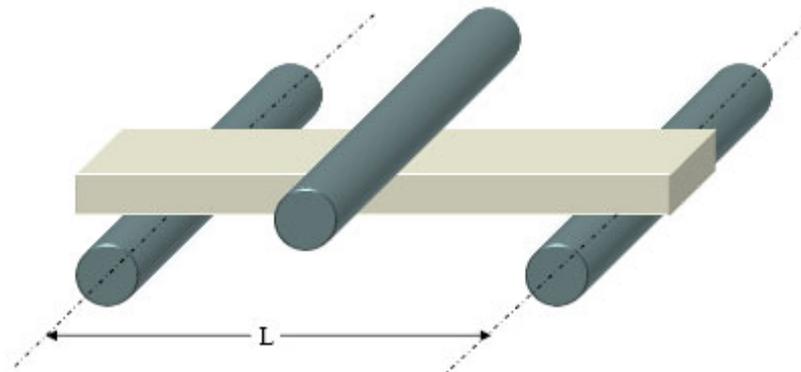
Prove di tipo *dinamico* sono invece quegli esperimenti in cui le sollecitazioni da applicare al materiale da testare sono di carattere istantaneo o ciclico; esempi ne sono la *prova ad impatto* e la *prova a fatica*.

Per effettuare le prove di flessione sul materiale oggetto di studio, si è utilizzata una macchina universale servomeccanica di prova del tipo *Instron modello 4204* (Figura 4.18 a - b), munita di una cella di carico con un fondo scala di 1kN.



**Figura 4.18** - Strumentazione per le prove di flessione.

Questa macchina è dotata di due traverse, una fissa con due cilindretti che fungono da appoggi e su cui si posiziona il provino, l'altra mobile, a cui viene associata una opportuna cella di carico ove viene posizionato un terzo cilindro, che carica il provino al centro della zona delimitata dagli appoggi, determinando la flessione a tre punti così come illustrato nella figura 4.19.



**Figura 4.19** - Schema della flessione a tre punti.

La prova di flessione è condotta in modo tale da deformare il provino a velocità costante. Il moto tra la traversa fissa e quella mobile può essere ottenuto a velocità costante controllata, ovvero la distanza  $h$  tra le traverse varia in maniera tale che si abbia

$$\frac{dh}{dt} = v = \text{cost}$$

Il carico  $P$  da applicare per ottenere questa velocità di spostamento aumenta nel corso della prova. L'abbassamento  $\Delta L$  è misurato in corrispondenza della zona centrale del provino.

I dati ( $P$ ,  $\Delta L$ ) misurati vengono elaborati per visualizzare il diagramma carico-spostamento della traversa mobile.

Per le prove sui materiali sono stati sviluppati una notevole varietà di metodi standard. In particolare, per la conduzione e l'elaborazione delle prove effettuate in questo lavoro, si è fatto riferimento alla norma *ASTM D 790* che regola le modalità e procedure da adottare per le proprietà di flessione dei materiali plastici di spessore sino a 3.2 mm.

Secondo la norma citata la velocità della traversa mobile va selezionata in base alla seguente relazione:

$$R = \frac{ZL^2}{6d}$$

dipendendo quindi dalla *distanza tra i supporti*  $L$ , dallo *spessore del provino*  $d$  e dalla *velocità di deformazione delle fibre esterne*  $Z$ , che è scelta pari a 0,01 (mm/mm)/min.

Al fine di ottenere la *curva tensione-deformazione convenzionale*  $\sigma$ - $\epsilon$  del materiale occorre utilizzare equazioni che esprimono la dipendenza dello sforzo e della deformazione dalle grandezze di prova:

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \qquad \varepsilon = \frac{6Dd}{L^2}$$

dove  $b$  è la larghezza del provino fissata a 12,7 mm e  $D$  la massima deflessione.

La forma delle curva dipende oltre che dalle caratteristiche del materiale anche da altri fattori esterni, tra cui le condizioni di prova.

#### **4.6.8 Prove meccaniche: prove ad impatto**

Le prove ad impatto ci permettono di avere informazioni sulla resistenza del materiale a sopportare carichi impulsivi in presenza di intagli o difetti. Le prove ad impatto più utilizzate consistono nella rottura di provini intagliati ottenuta con un pendolo oscillante; le più comuni sono quelle *Charpy* con intaglio a V e le prove *Izod*.

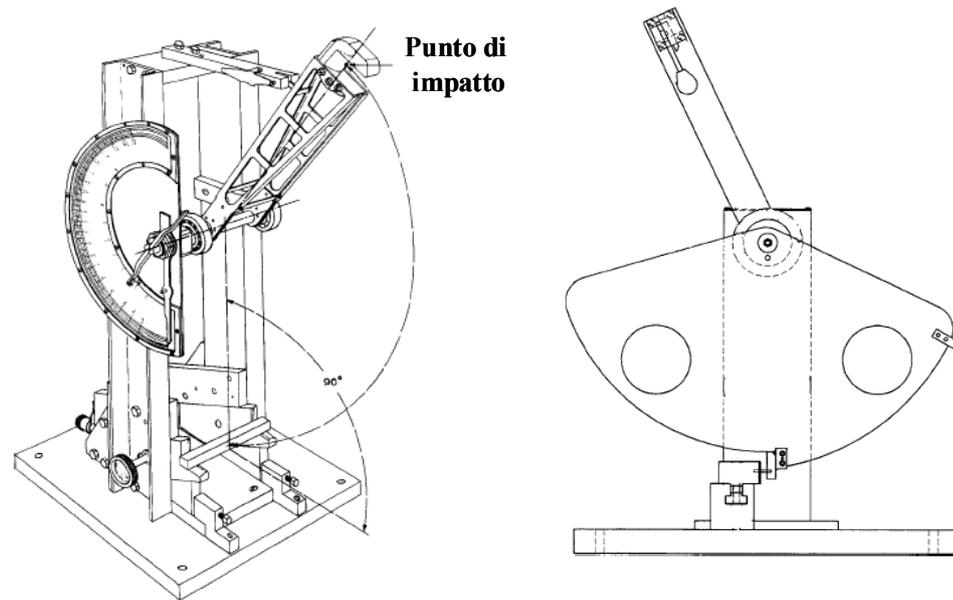
La differenza tra le due prove consiste nel posizionamento ed urto del campione: nella prima il provino intagliato viene posizionato tra due sostegni paralleli dello strumento, in modo da risultare una trave appoggiata-appoggiata (l'impattatore colpisce la trave in mezzeria); nella seconda il provino è sistemato in maniera tale da costituire una trave incastrata (l'impattatore colpisce l'estremità libera).

Nota la massa del pendolo e la differenza tra l'altezza iniziale e quella finale che il pendolo raggiunge dopo aver rotto il campione, si calcola l'energia assorbita dai provini per rompersi. In figura 4.20 è riportato lo schema di una apparecchiatura standard per prove ad impatto.

Questa prova può anche essere adottata per determinare l'intervallo di temperatura in cui avviene il passaggio da un comportamento di tipo duttile ad uno fragile, effettuando prove a temperature variabili.

Per la realizzazione delle prove ad impatto svolte in questo studio e per le dimensioni dei provini si è fatto riferimento alla norma *ASTM D6110* per prove Charpy per materiali plastici.

In particolare, l'intaglio utilizzato è del tipo a V, profondo 3,5 mm, con un ulteriore taglio sottile di lunghezza 0,5 mm all'apice della V.



**Figura 4.20** - Schema di un'apparecchiatura standard per prove ad impatto Charpy; l'energia richiesta per spezzare il provino è determinata dall'indicatore che misura l'altezza di oscillazione del pendolo dopo che sia stata provocata la rottura del campione.

#### 4.6.9 Prove meccaniche: preparazione dei campioni

I provini utilizzati per le prove meccaniche sono stati realizzati attraverso l'uso della pressa Collin P 300 P illustrata in figura 4.21.



**Figura 4.21** - Pressa Collin modello P 300 P.

Per facilitare la rimozione del polimero dalle piastre della pressa è stato usato un opportuno materiale distaccante (teflon rinforzato). La geometria dei campioni è stata ottenuta grazie all'utilizzo di cornici metalliche di spessore 2mm.

Il materiale, introdotto sotto forma di pellets nella pressa, è stato sottoposto a differenti cicli termici e di pressione. In tabella 4.10 è riportata la procedura di pressatura utilizzata per la preparazione dei campioni.

**Tabella 4.10** - Procedura di pressatura dei provini per le prove meccaniche.

Tempo [s]	Temperatura [°C]	Pressione [bar]
0 – 120	240	0
120 – 130	240	5
130 – 150	240	0
150 – 160	240	10
160 – 190	240	0
190 – 200	240	30
200 – 230	240	0
230 – 240	240	50
240 – 300	240	0
300 – 310	240	60
310 – 400	240	0
400 → fine	240 → 30	60

***Capitolo 5***  
***Gli organoclay: risultati***

## 5.1 Funzionalizzazione di clay con BHET

In questo paragrafo vengono presentati e discussi i principali risultati ottenuti sui diversi campioni di clay funzionalizzato con il BHET (NaMod). Al fine di esaminare l'effetto del contenuto di organomodificante sulle proprietà termiche e morfologiche dell'argilla compatibilizzata, sono stati preparati sistemi a diversa concentrazione di monomero, variabile dal 40% al 70% in peso su base secca.

La stabilità termica è stata valutata attraverso prove termogravimetriche (TGA) con scansioni a 10°C/min da temperatura ambiente a 700°C, in atmosfera inerte, e fino a 850°C in aria. La scelta di condurre le prove anche in ambiente ossidativo nasce dall'esigenza di conoscere la reale composizione degli organoclay e confermare quindi una buona omogeneità dei sistemi preparati.

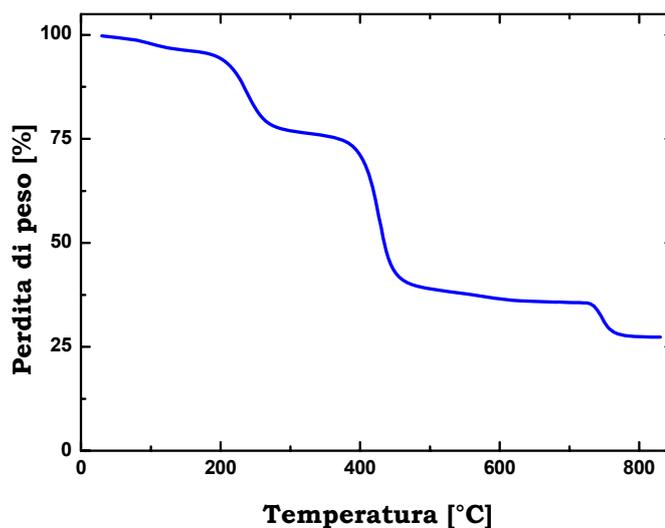
L'indagine morfologica invece è stata condotta attraverso prove di diffrazione ai raggi X del tipo *WAXD* (*Wide Angle X-Ray Diffraction*) a temperatura ambiente mediante Philips 1710 Powder Diffractometer, utilizzando la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) filtrata attraverso una lamina di nichel, per rendere il fascio di raggi monocromatico. Come lastra è stata utilizzata una Fujifilm 2025.

### 5.1.1 Proprietà termiche

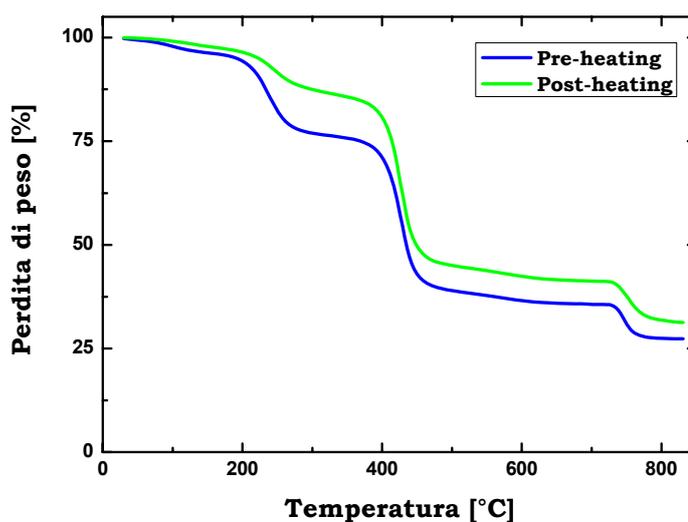
Le analisi termogravimetriche condotte sui sistemi organomodificati, dopo l'allontanamento del solvente ed un trattamento termico in stufa a 90°C per 1h sottovuoto, hanno rilevato la presenza di una prima perdita di peso intorno ai 250°C, attribuibile all'allontanamento di etilen glicole, prodotto durante una reazione parziale di transesterificazione del monomero presente tra le lamelle di clay. In figura 5.1 è riportato l'andamento della curva relativa alla perdita di peso in funzione della temperatura per il campione preparato con il 70% in peso di BHET.

Dal momento che la formazione di glicole durante la fase di processo potrebbe causare una retrogradazione del peso molecolare del polimero, con conseguente abbassamento delle prestazioni del materiale, si è pensato di sottoporre le argille modificate ad un trattamento preventivo in stufa a 250°C per 1h.

In figura 5.2 è rappresentato il confronto tra le velocità di perdita di peso per il medesimo campione prima e dopo il trattamento in stufa ad alta temperatura. Come è possibile notare dalla diversa altezza degli scalini intorno a 240°C, il trattamento termico favorisce la reazione di polimerizzazione del BHET con formazione di oligomeri a più alto peso molecolare tra le lamelle di argilla e quindi allontanamento di EG.

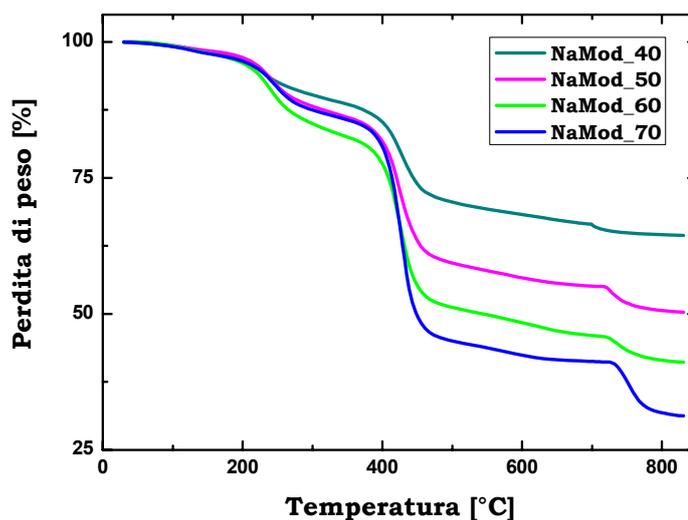


*Figura 5.1 – Andamento della perdita di peso del campione di clay modificato con il 70% di BHET, dopo l'allontanamento del solvente ed un trattamento in stufa a 90°C per 1h sottovuoto.*



*Figura 5.2 – Confronto tra la perdita di peso del clay modificato con il 70% in peso di BHET, prima e dopo in trattamento in stufa a 250°C per 1h sottovuoto.*

L'andamento della perdita di peso in funzione della temperatura per tutti i campioni i campioni preparati in laboratorio è riportato in figura 5.3. Dai valori di residuo valutati a 800°C è possibile confermare la buona omogeneità dei clay organomodificati.



*Figura 5.3 – Curve termogravimetriche per i campioni di clay modificato con BHET, al variare della concentrazione in peso di BHET dopo il trattamento in stufa a 250°C per 1h sottovuoto.*

In particolare è stata confrontata la stabilità termica del campione di clay funzionalizzato con il 60% in peso di BHET con quella della Cloisite 25A, della Cloisite 30B e della Somasif MEE.

La presenza del solo monomero BHET tra le lamelle di clay sembra garantire una temperatura di inizio degradazione di 180°C più alta rispetto a quella degli organoclay presenti in commercio, candidando così questo organoclay come un buon filler per la preparazione di nanocompositi a base di poliesteri termoplastici che presentano una temperatura di processo confrontabile con quella di inizio degradazione dei clay modificati con Sali di ammonio. In tabella 5.1 sono riportati i valori di  $T_{\text{onset}}$  (temperatura di inizio degradazione) e di  $T_{\text{max}}$  (temperatura di massima velocità di degradazione) e il residuo (misurato a 800°C in ambiente ossidativo).

**Tabella 5.1** – Valori di  $T_{onset}$ ,  $T_{max}$  e Residuo della nmontmorillonite sodica, dei clay commerciali e dell'argilla modificata con il 70% in peso di BHET.

<b>RISULTATI TGA</b>			
<b>Campione</b>	<b><math>T_{onset}</math> [°C]</b>	<b><math>T_{max}</math> [°C]</b>	<b>Residue [%]</b>
<b>MMT_Na</b>	<b>577</b>	<b>626</b>	<b>96</b>
<b>CI25A</b>	<b>238</b>	<b>306</b>	<b>68</b>
<b>CI30B</b>	<b>229</b>	<b>414</b>	<b>70</b>
<b>MEE</b>	<b>207</b>	<b>399</b>	<b>72</b>
<b>NaMod_70</b>	<b>407</b>	<b>427</b>	<b>32</b>

### 5.1.2 Proprietà morfologiche

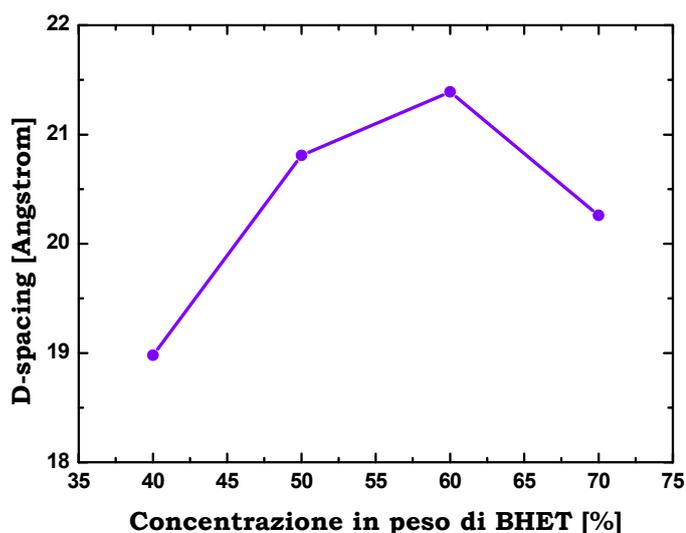
Le prove di diffrazione ai raggi X ad alto angolo sono state condotte sia sui campioni semplicemente essiccati che su quelli sottoposti a trattamento in stufa ad alta temperatura, allo scopo di comprendere l'influenza che l'allontanamento di EG ha sulla struttura finale del clay modificato.

**Tabella 5.2** - Valori di  $d$ -spacing della cloisite sodica (MMT) e della cloisite modificata con BHET, variando la concentrazione in peso di monomero dal 40 al 70%, prima (p) e dopo (d) il trattamento in stufa a 250°C per 1h sottovuoto.

<b>Campione</b>	<b><math>d</math>-spacing [Å] (pre-heating)</b>	<b><math>d</math>-spacing [Å] (post-heating)</b>
<b>MMT_Na</b>	<b>11.7</b>	<b>11.7</b>
<b>NaMod_40</b>	<b>20.67</b>	<b>18,98</b>
<b>NaMod_50</b>	<b>19.74</b>	<b>20.81</b>
<b>NaMod_60</b>	<b>20.26</b>	<b>21.39</b>
<b>NaMod_70</b>	<b>20.26</b>	<b>20.26</b>

In entrambi i casi è stato possibile notare un incremento del valore della distanza interlamellare rispetto a quella della montmorillonite sodica, raggiungendo il valore massimo in corrispondenza del campione preparato con il 60% in peso di monomero

e sottoposto a trattamento termico in stufa a 250°C per 1h sottovuoto (Figura 5.4). Questo è il motivo per cui è stato scelto questo campione per lo studio dell'effetto della tipologia di organoclay sulle proprietà finali dei nanocompositi a base di PBT. Come è possibile notare in tabella 5.2, dove sono riportati i valori di d-spacing di tutti i sistemi preparati in laboratorio, il trattamento a 250°C per 1h sottovuoto non sembra influire notevolmente sulla struttura dei silicati organomodificati.



**Figura 5.4** - Andamento del d-spacing delle lamelle di MMT al variare della concentrazione in peso di monomero, dopo il trattamento in stufa a 250°C per 1h sottovuoto.

I risultati ottenuti risultano comunque tutti confrontabili con i valori di d-spacing degli organoclay commerciali (Tabella 5.3).

**Tabella 5.3** - Valori di d-spacing della cloisite sodica (MMT) e delle cloisiti commerciali esaminate in questo lavoro di dottorato

<b>Sample</b>	<b>d-spacing [Å]</b>
<b>MMT_Na</b>	<b>11.7</b>
<b>Cloisite 25A</b>	<b>18.6</b>
<b>Cloisite 30B</b>	<b>18.5</b>
<b>Somasif MEE</b>	<b>21.3</b>

## 5.2 Silanizzazione del clay con amminosilani

In questo paragrafo sono riportati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione termica condotta sui campioni di clay funzionalizzati con gli amminosilani.

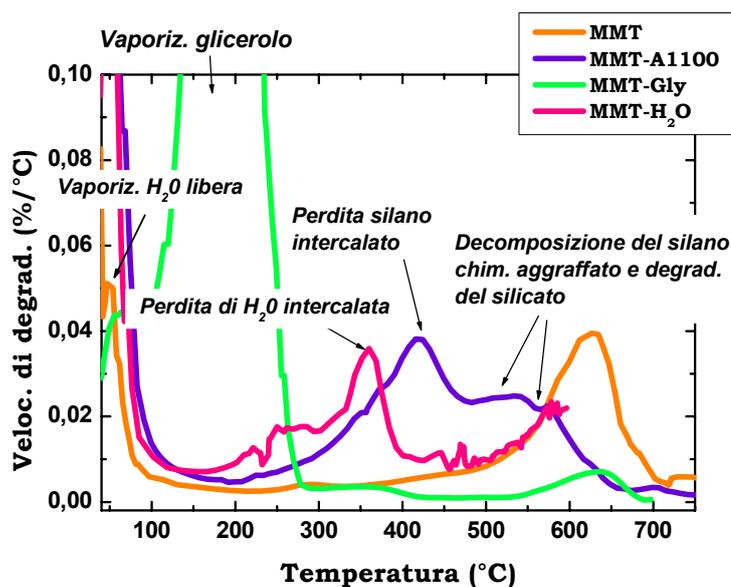
In particolare si è cercato di comprendere quale sia l'effetto della temperatura di reazione e del rapporto clay-silano sulla stabilità termica e sulle proprietà morfologiche dei clay silanizzati.

Le prove termogravimetriche (TGA) sono state condotte a 10°C/min da temperatura ambiente a 700°C, in atmosfera inerte, e fino a 850°C in aria. L'indagine morfologica condotta è stata la medesima utilizzata per le polveri di clay modificato con BHET. La presenza dei silani tra le lamelle di clay è stata verificata anche tramite prove FTIR in adsorbanza su pastiglie di clay.

### 5.2.1 Proprietà termiche

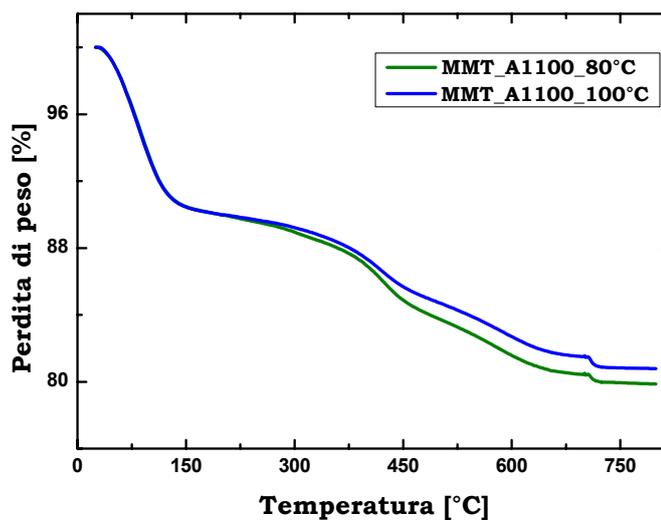
La stabilità termica dei clay così modificati è stata esaminata attraverso prove termogravimetriche condotte in atmosfera inerte da temperatura ambiente a 750°C, con velocità di riscaldamento di 10°C/min.

In figura 5.5 è riportato il comportamento di degradazione termica della montmorillonite modificata con A1100 (rapporto clay/silano 1:1) a 80°C in termini di velocità di degradazione e confrontato con quello della montmorillonite sodica tal quale e quella del clay trattato con glicerolo prima e dopo i lavaggi in H<sub>2</sub>O distillata. In accordo con quanto riportato da A. M. Shanmugharaj<sup>[98]</sup> il picco a 52°C può essere associato alla perdita di acqua fisicamente assorbita. A 400°C si ha una perdita di peso relativa al silano intercalato tra le lamelle di clay, mentre a temperatura poco più alta (550°C) avviene l'allontanamento del silano chimicamente graffato alla superficie della montmorillonite. L'ultimo picco, presente a circa 600°C, è attribuito all'idrossilazione del fillosilicato<sup>[64]</sup>. Inoltre dalle prove effettuate non risulta evidente la presenza di acqua o di glicerolo intercalati tra le lamelle di clay.



**Figura 5.5** – Comportamento di degradazione termica della montmorillonite modificata con A1100 a 80°C in termini di velocità di degradazione e confrontato con quello della montmorillonite sodica tal quale e quella del clay trattato glicerolo prima e dopo i lavaggi in H<sub>2</sub>O distillata.

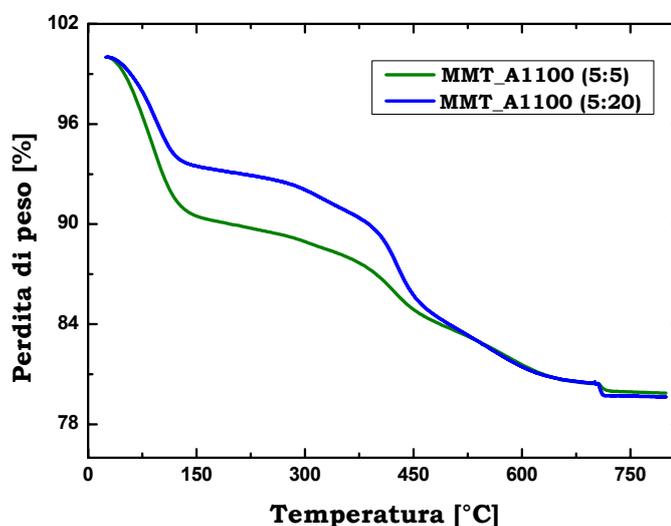
Allo scopo di verificare il ruolo della temperatura di reazione sulla stabilità termica del clay funzionalizzato sono state condotte prove TGA anche su campioni di montmorillonite modificata con il silano A1100 a due diverse temperature, 80° e 100°C.



**Figura 5.6** – Andamento della perdita di peso in funzione della temperatura di due campioni di montmorillonite modificata con A1100 a 80° e 100°C.

Il comportamento degradativo dei campioni, riportato in figura 5.6, non risulta essere influenzato dalla temperatura di reazione. La differenza tra i valori di residuo inorganico è solo dell'1% quindi può essere del tutto trascurata.

Dal momento che i valori di residuo valutati a 800°C sono risultati essere ancora troppo alti, si è pensato di variare la quantità di silano da far reagire con il clay, per spingere la reazione verso gradi di conversione più alti. Si è quindi deciso di effettuare la medesima procedura di reazione a 100°C, aumentando la quantità di amminosilano da aggiungere alla miscela da 5g a 20g.

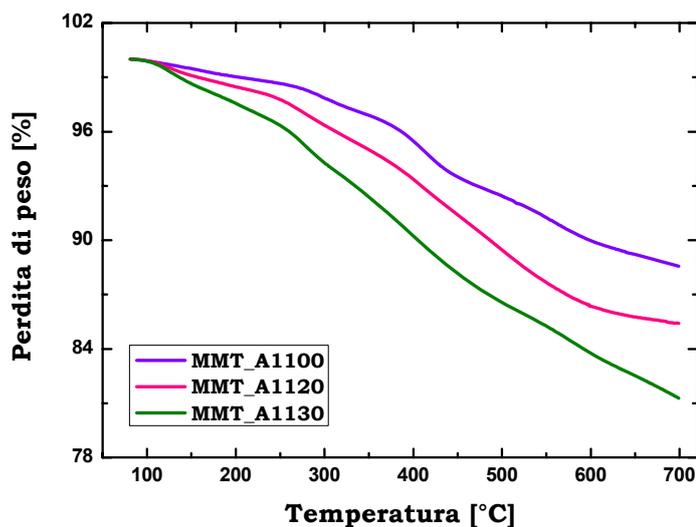


*Figura 5.7 – Andamento della perdita di peso in funzione della temperatura di due campioni di montmorillonite modificata con una diversa concentrazione di A1100 (5g e 20g).*

La variazione del contenuto di amminosilano durante la procedura sperimentale di silanizzazione della montmorillonite non ha comportato grandi differenze dal punto di vista dei valori di residuo inorganico calcolato a 800°C in ambiente ossidativo (Figura 5.7). Ciò è dovuto al fatto che per la montmorillonite modificata con 20g di A1100, se da una parte si ha una maggiore quantità di frazione organica che si allontana dal campione, si ha anche una maggiore quantità di silicio che non degrada. La perdita in peso intorno ai 200°C rilevata con il campione modificato con 5g di silano può invece essere attribuita all'allontanamento di glicerolo dal clay, che

durante la preparazione della polvere non è stato evidentemente eliminato del tutto con i lavaggi in acqua distillata.

In figura 5.8 è invece riportato l'andamento della perdita di peso di tre campioni di montmorillonite modificati con gli amminosilani utilizzati in questo lavoro di tesi.



**Figura 5.8** – Andamento della perdita di peso in funzione della temperatura di campioni di montmorillonite modificata con A1100, A1120 e A1130.

In tabella 5.4 sono riportati i valori della temperatura di inizio degradazione, valutata in corrispondenza di una perdita di peso del campione del 5% e l'ammontare di silano su base secca di clay, valutato, in accordo con quanto riportato da A. M. Shanmugharaj<sup>[64]</sup>, secondo la seguente formula dove  $W_{200}$  e  $W_{600}$  sono rispettivamente i valori del peso del campione calcolati a 200° e 600°C e  $P_0$  è il peso iniziale del campione:

$$\text{Ammontare silano [\%]} = \frac{W_{200} - W_{600}}{[P_0 - (W_{200} - W_{600})]} \cdot 100$$

**Tabella 5.4** - Valori di *d-spacing* della cloisite sodica (MMT) e delle cloisiti commerciali esaminate in questo lavoro di dottorato

<b>Campione</b>	<b><math>T_{onset}</math> [°C]</b>	<b><math>M_{silano}</math> [meq/g]</b>	<b><math>M_{silano}</math> [%]</b>
<b>MMT_A1100</b>	<b>411</b>	<b>0,50</b>	<b>11</b>
<b>MMT_A1120</b>	<b>350</b>	<b>0,77</b>	<b>17</b>
<b>MMT_A1130</b>	<b>283</b>	<b>0,86</b>	<b>23</b>

### 5.2.2 Proprietà morfologiche

Campioni di clay modificato con amminosilani sono stati sottoposti a prove ai raggi X ad alto angolo allo scopo di analizzare la morfologia dei sistemi preparati in laboratorio. Dai risultati ottenuti e riportati in tabella 5.5, è possibile affermare che l'uso degli amminosilani come compatibilizzanti organici della montmorillonite sodica garantisce un incremento della distanza interlamellare, raggiungendo il valore massimo di 17.6 Å, nel caso della funzionalizzazione con il silano A1100.

È inoltre importante notare come, a differenza di quanto succede generalmente nell'intercalazione di piccole molecole compatibilizzanti nelle gallerie dei fillosilicati come la MMT, nel caso degli amminosilani analizzati al crescere della lunghezza della catena idrocarbonica non si osserva un corrispondente incremento della distanza interlamellare.

Questo fenomeno può essere spiegato con il fatto che gli amminosilani A1120 e A1130 rispettivamente presentano, oltre ai gruppi CH<sub>2</sub> di natura idrofobica, anche uno o due gruppi N-H idrofilici in grado di instaurare legami idrogeno sia intermolecolari che intramolecolari.

**Tabella 5.5** - Valori di *d-spacing* della cloisite sodica (MMT) e della cloisite modificata con amminosilani ottenuti tramite prove WAXD..

<b>Materiali</b>	<b><i>d-spacing</i> (Å)</b>
<b>Cloisite Na<sup>+</sup></b>	<b>11,7</b>
<b>Cloisite + A-1100</b>	<b>17,6</b>
<b>Cloisite + A-1120</b>	<b>16,1</b>
<b>Cloisite + A-1130</b>	<b>15,1</b>

Per questo motivo, nel caso del composto A1100, l'aumento del d-spacing è maggiore, in quanto le catene agiscono con un meccanismo del tutto analogo a quello osservato per i sali di ammonio quaternario. Infatti, tali catene vengono attratte dalla superficie del layer del minerale, e, così facendo, contribuiscono a schermare la sua carica superficiale rendendo l'attrazione fra i due strati della galleria meno forte e favorendo la loro separazione.

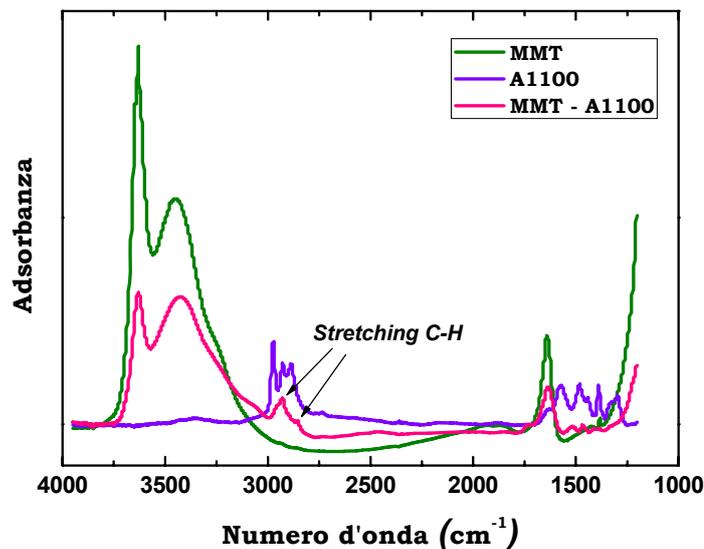
Nel caso degli altri due composti, le catene laterali assumono una conformazione diversa, in cui le catene stesse tendono ad interagire, in media, di più tra loro (tramite le formazioni di legami idrogeno intercatena) che con la superficie della MMT. In conseguenza, la carica superficiale della MMT è meno schermata e, quindi, le gallerie tendono ad allargarsi di meno.

Per escludere la possibilità che l'aumento della distanza interlamellare potesse essere attribuibile alla presenza di solvente non allontanato attraverso i lavaggi in acqua distillata, è stata condotta un'ulteriore prova ai raggi X di un campione di sola montmorillonite sottoposto all'intera procedura di reazione. Questo infatti è stato agitato a 80°C per 3 h, centrifugato e lavato in H<sub>2</sub>O distillata per tre volte. Sono stati inoltre condotti entrambi i trattamenti termici sottovuoto a 100°C per 5h e a 80°C per 3 h, rispettivamente prima e dopo i lavaggi.

Il valore di d-spacing misurato è di 12,4 Å, molto prossimo al valore della montmorillonite sodica; questo risultato conferma l'allontanamento del solvente dall'organoclay senza così influire sull'intercalazione tra le lamelle di argilla.

Le analisi condotte al FTIR (Figura 5.9) su pasticche di organoclay confermano l'avvenuta funzionalizzazione della montmorillonite con gli amminosilani.

Il picco localizzato in corrispondenza del numero d'onda 2900 cm<sup>-1</sup> corrisponde infatti allo stretching del legame CH<sub>2</sub> presente anche nella prova condotta sul solo silano. La presenza della piccola spalla intorno al numero d'onda 3200 cm<sup>-1</sup>, corrispondente allo stretching del legame NH<sub>2</sub>, conferma la presenza del silano tra le lamelle del clay.



**Figura 5.9** – Indagine FTIR su un campione di montmorillonite sodica, di amminosilano e di clay modificato con A1100.

Dal momento che la quantità di amminosilano da utilizzare e la temperatura alla quale far avvenire la reazione sono parametri che possono influire significativamente sulla morfologia del sistema finale, sono state condotte prove SAXS su tre campioni di cloisite modificata con A1100. I risultati sono riportati in tabella 5.6.

**Tabella 5.6** – Prove morfologiche su cloisite modificata con A1100 al variare della concentrazione di silano e della temperatura di reazione.

<b>Materiali</b>	<b>d-spacing (Å)</b>
<b>Cloisite Na<sup>+</sup></b>	<b>11,7</b>
<b>Cloisite + A-1100 (5g a 80°C)</b>	<b>14,7</b>
<b>Cloisite + A-1100 (5g a 100°C)</b>	<b>15,0</b>
<b>Cloisite + A-1100 (20g a 100°C)</b>	<b>17,9</b>

Ad un incremento di concentrazione di amminosilano sembra corrispondere un aumento della distanza interlamellare, mentre la temperatura di reazione non comporta sostanziale variazione della morfologia del sistema finale.

***Capitolo 6***  
***Nanocompositi: risultati***

## 6.1 PBT caricato con clay modificato con BHET

In questo paragrafo vengono riportati e discussi i risultati ottenuti dalla caratterizzazione di sistemi ibridi a base di polibutilentereftalato, caricato con i clay funzionalizzati con il monomero del PET. I dati rilevati sono stati messi a confronto con quelli ottenuti con sistemi caricati con clay commerciali.

In particolare si è cercato di mettere in evidenza l'effetto che alcuni parametri di processo, quali il contenuto di organomodificante, la tipologia di filler e la velocità di shear, hanno sulle proprietà finali dei nanocompositi.

### 6.1.1 Effetto del contenuto di organomodificante

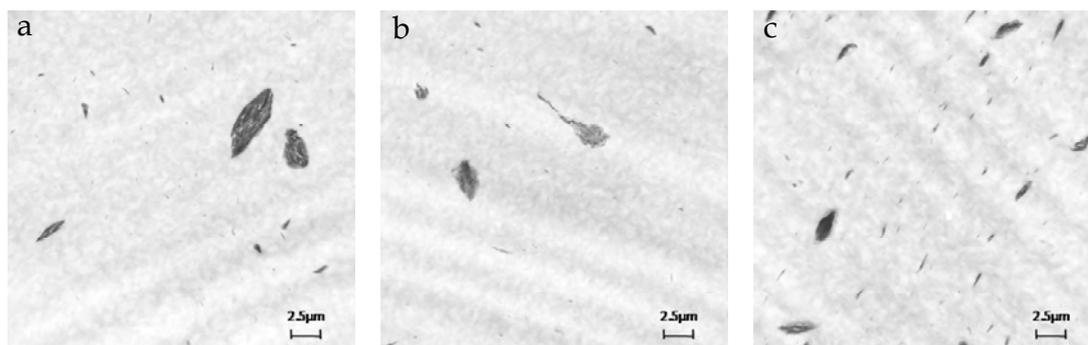
Al fine di valutare l'effetto del contenuto di organomodificante sulle prestazioni finali dei nanocompositi, sono state preparate tre diverse miscele contenenti il 3% in peso di filler, compatibilizzato a diverse concentrazioni di monomero (40-60-70% in peso) attraverso melt compounding a 70 rpm.

Dai risultati delle prove ai raggi X, riportati in tabella 6.1, si evince che i campioni di PBT caricato con il clay NaMod presentano valori del d-spacing via via maggiori al crescere della concentrazione di monomero all'interno delle lamelle, confermando la presenza di una struttura intercalata solo nel caso del campione preparato con il 70% di BHET. Facendo un confronto con i risultati ottenuti sulle rispettive polveri, è inoltre possibile affermare che mentre per il campione preparato con NaMod\_70, il valore del d-spacing è rimasto pressoché lo stesso, nel caso delle altre due miscele si è avuto un decremento della distanza interlamellare durante la miscelazione in fase fusa. Ciò può essere attribuito al fatto che durante il processo la quantità di monomero presente è troppo bassa per favorire l'intercalazione del PBT tra le lamelle. Il BHET reagisce con la matrice polimerica, ma fuoriesce dalle gallerie, determinando un collasso della struttura dell'argilla modificata e portando i valori del d-spacing intorno a quelli della montmorillonite sodica.

**Tabella 6.1** – Risultati WAXD ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).

<i>Sample</i>	<i>2<math>\theta</math> [deg]</i>	<i>d-spacing [Å]</i>
<i>PBT + NaMod_40</i>	<i>6,59</i>	<i>13,51</i>
<i>PBT + NaMod_60</i>	<i>5,77</i>	<i>15,29</i>
<i>PBT + NaMod_70</i>	<i>4,55</i>	<i>19,25</i>

Le indagini condotte al TEM e le cui immagini sono riportate in figura 6.1 sembrano confermare quanto riscontrato dai raggi X. I nanocompositi presentano una struttura intercalata con aggregati argillosi in alcune aree e foglietti dispersi in altre. Per ciò che concerne l'effetto del contenuto di compatibilizzante sulla morfologia dei sistemi, le analisi effettuate non permettono di giungere a significative conclusioni.

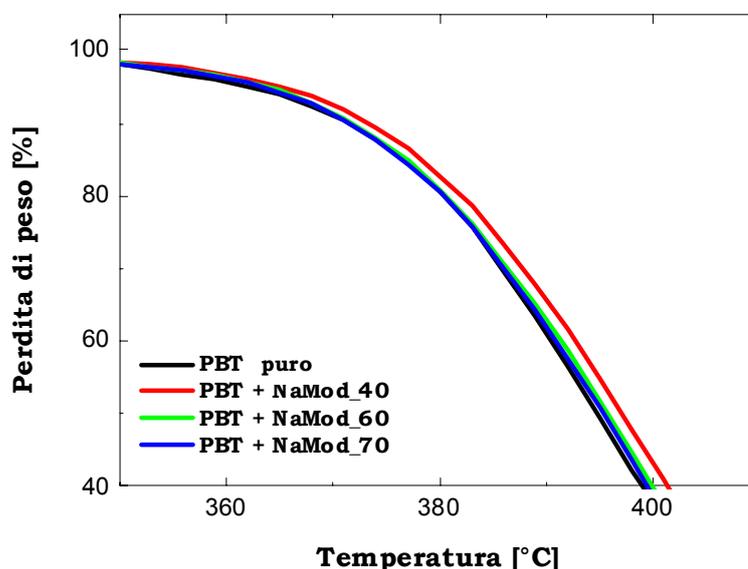


**Figura 6.1** – Immagini TEM sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET: a) NaMod\_40%; b) NaMod\_60%; c) NaMod\_70%

Tutti i materiali, allo stato puro e processati, sono stati sottoposti ad analisi termogravimetriche; queste prevedevano una scansione da temperatura ambiente a 700°C in ambiente inerte e in aria fino a 850°C, ad una velocità di riscaldamento di 10°C/min, al fine di monitorare il processo di degradazione dei nanocompositi a matrice di PBT e studiarne la stabilità termica.

Come è possibile notare dalle curve riportate in figura 6.2, non si evince un incremento significativo della temperatura di inizio degradazione rispetto al valore letto per la matrice tal quale. Probabilmente la causa è da addebitare alla bassa quantità di filler inorganico presente all'interno del polimero che non determina

grandi variazioni del comportamento termico. In tabella 6.2 sono riportati i valori della temperatura di inizio degradazione e di massima velocità di degradazione, nonché il valore del residuo a 800°C.



*Figura 6.2 – Ingrandimento delle curve TGA ottenute sui campioni di PBT caricato con BHET a diverse concentrazioni in peso.*

*Tabella 6.2 – Risultati TGA ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).*

<i>Sample</i>	<i>Tonset[°C]</i>	<i>Tmax [°C]</i>	<i>Residue [%]</i>
<i>PBT neat</i>	<i>362</i>	<i>394</i>	<i>0,19</i>
<i>PBT + NaMod_40</i>	<i>365</i>	<i>399</i>	<i>1,48</i>
<i>PBT + NaMod_60</i>	<i>363</i>	<i>398</i>	<i>1,54</i>
<i>PBT + NaMod_70</i>	<i>363</i>	<i>397</i>	<i>1,63</i>

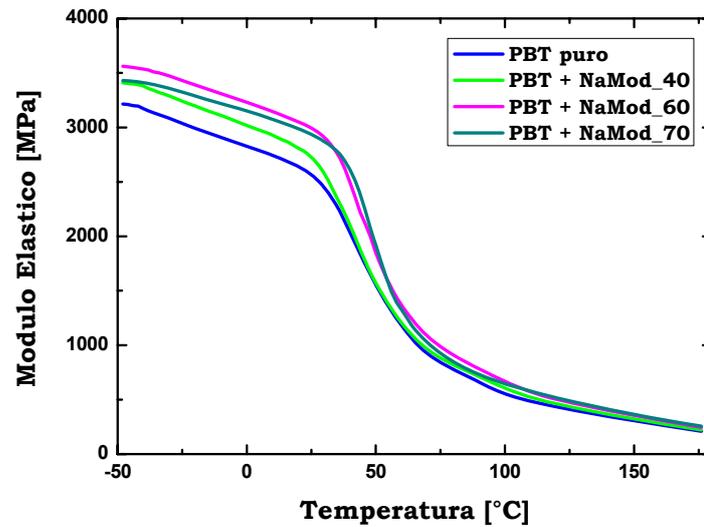
Dalle prove calorimetriche a scansione differenziale si evince la completa indipendenza dei fenomeni di transizione di fase dalla presenza di filler organo modificato. In tabella 6.3 sono riportati i valori della temperatura di cristallizzazione e della temperatura di fusione. Non è stato altresì possibile valutare i valori di temperatura di transizione vetrosa attraverso questa tipologia di prova, in quanto la

fase amorfa presente nel sistema processato è molto bassa rispetto alla fase cristallina.

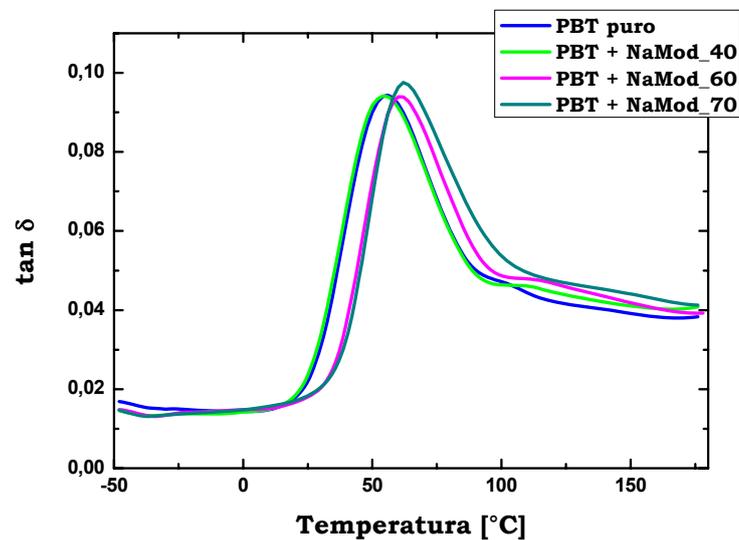
**Tabella 6.3** – Risultati DSC ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).

<b>Sample</b>	<b><math>T_d</math> [°C]</b>	<b><math>T_f</math> [°C]</b>	<b><math>\Delta H_f</math> [J/g]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>198</b>	<b>225</b>	<b>36.45</b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b>201</b>	<b>226</b>	<b>42.40</b>
<b>PBT + NaMod_60</b>	<b>200</b>	<b>224</b>	<b>42.23</b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b>201</b>	<b>223</b>	<b>47.43</b>

Le proprietà meccaniche dei nanocompositi sono state esaminate attraverso analisi dinamico-meccaniche, prove a flessione e ad impatto. Le prime hanno permesso di valutare i valori del modulo elastico e della temperatura di transizione vetrosa. Dalle curve riportate in figura 6.3 e 6.4, è possibile notare come la presenza di una fase inorganica dispersa all'interno della matrice polimerica abbia determinato un incremento del modulo elastico e della temperatura di transizione vetrosa. Solo nel caso del campione di PBT caricato con NaMod\_40 le proprietà meccaniche risultano peggiori anche rispetto alla matrice pura. Ciò può essere ricondotto al collasso strutturale della montmorillonite modificata avvenuto in fase di processo, che ha portato alla realizzazione di un micro-composito piuttosto che di un sistema intercalato in cui risulta più forte l'effetto plasticizzante del monomero in seno alla matrice polimerica.



*Figura 6.3* – Andamento del modulo elastico in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche sui campioni di PBT caricato con clay a diverse concentrazioni di BHET.



*Figura 6.4* – Andamento del  $\tan \delta$  in funzione della temperatura valutato attraverso prove dinamico-meccaniche sui campioni di PBT caricato con clay a diverse concentrazioni di BHET.

In tabella 6.4 sono riportati i valori del modulo elastico misurato a 25°C e della temperatura di transizione vetrosa, valutata come massimo del picco della curva di  $\tan \delta$ , per i campioni esaminati.

**Tabella 6.4** – Risultati DMA ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).

<b>Sample</b>	<b><math>E_{25^{\circ}\text{C}}</math> [GPa]</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>2,57</b>	<b>55</b>
<b>PBT + NaMod_40%</b>	<b>2,73</b>	<b>53</b>
<b>PBT + NaMod_60%</b>	<b>2,99</b>	<b>58</b>
<b>PBT + NaMod_70%</b>	<b>2,94</b>	<b>61</b>

I risultati ottenuti con le prove a flessione e riportati in tabella 6.5 sembrano confermare quelli ottenuti con le analisi DMA. Il campione di PBT caricato con NaMod\_70, l'unico ad essere caratterizzato da una struttura intercalata, presenta un valore del modulo e della resistenza a rottura maggiore rispetto a quello della matrice pura. Per gli altri campioni invece le proprietà meccaniche sono risultate essere inferiori a quelle del PBT tal quale.

**Tabella 6.5** – Risultati ottenuti dalle prove a flessione sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).

<b>Sample</b>	<b><math>E</math> [GPa]</b>	<b><math>\sigma</math> [MPa]</b>
<b>PBT neat</b>	<b><math>2,80 \pm 0,039</math></b>	<b><math>92,41 \pm 1,26</math></b>
<b>PBT + NaMod_40%</b>	<b><math>2,75 \pm 0,029</math></b>	<b><math>90,82 \pm 0,521</math></b>
<b>PBT + NaMod_60%</b>	<b><math>2,72 \pm 0,033</math></b>	<b><math>90,68 \pm 0,458</math></b>
<b>PBT + NaMod_70%</b>	<b><math>2,9 \pm 0,136</math></b>	<b><math>93,81 \pm 2,90</math></b>

Prove di impatto su tutti i sistemi a matrice PBT sono state effettuate secondo la geometria Charpy, realizzate con un pendolo strumentato della Ceast DASWIN 4000

alla velocità di 1 m/sec. I test sono stati condotti a temperatura ambiente. I dati, elaborati con relazioni tipiche della Meccanica della Frattura Lineare Elastica e mediati sempre su 5 misurazioni, sono di seguito riportati in termini di Fattore di Intensificazione degli Sforzi,  $K_c$ , espresso in  $\text{MN/m}^{3/2}$ , e del Fattore di Rilascio dell'Energia,  $G_c$ , espresso in  $\text{kJ/m}^2$ .

Dai risultati ottenuti dalle prove ad impatto effettuate sui campioni si evince che l'aumento del contenuto di agente compatibilizzante comporta una riduzione delle proprietà di frattura con un trend ben definito, specie nel caso di  $K_c$  (Tabella 6.6).

**Tabella 6.6** – Risultati ottenuti dalle prove a flessione sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).

<b>Sample</b>	<b><math>K_c</math> [<math>\text{MN/m}^{3/2}</math>]</b>	<b><math>G_c</math> [<math>\text{kJ/m}^2</math>]</b>
<b>PBT neat</b>	<b><math>6.32 \pm 0.302</math></b>	<b><math>3.108 \pm 0.08</math></b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b><math>5.86 \pm 0.418</math></b>	<b><math>1.76 \pm 1.26</math></b>
<b>PBT + NaMod_60</b>	<b><math>4.74 \pm 0.189</math></b>	<b><math>2.161 \pm 0.04</math></b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b><math>5.17 \pm 0.098</math></b>	<b><math>2.38 \pm 0.06</math></b>

### 6.1.2 Effetto del trattamento termico dell'organoclay

Al fine di valutare l'effetto del trattamento termico ad alta temperatura, a cui sono state sottoposte le polveri prima di essere processate con la matrice, sulle proprietà finali dei nanocompositi, sono state preparate altre due miscele di PBT caricato con il 3% di NaMod\_40 e NaMod\_70, preventivamente essiccati, e poi sottoposte ad un processo di post-condensazione allo stato solido a  $190^\circ\text{C}$  sottovuoto per 6 e 21h.

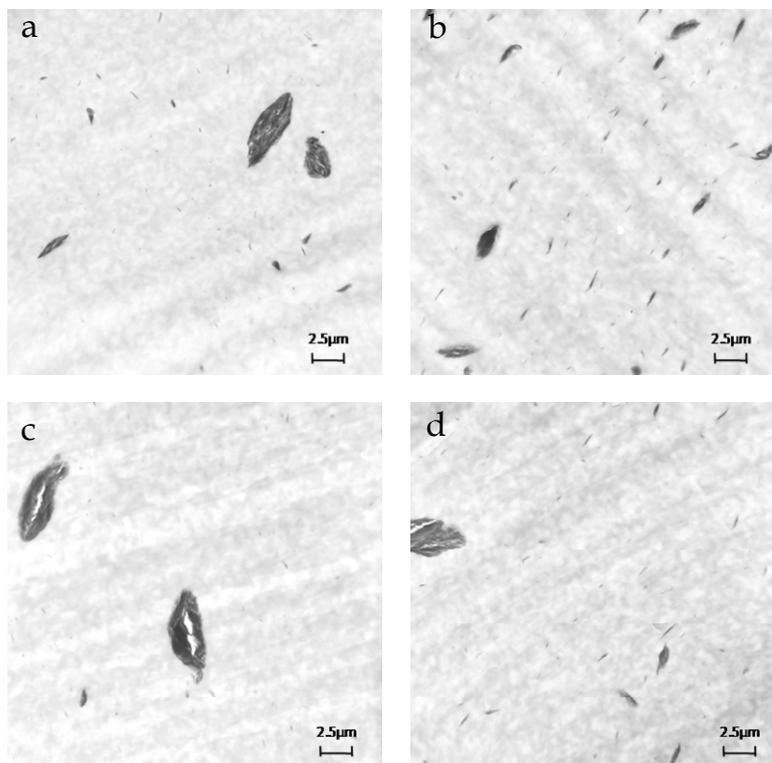
Le indagini effettuate ai raggi X ad alto angolo hanno evidenziato un decremento della distanza interlamellare, indipendentemente dal tempo di esposizione al trattamento termico (Tabella 6.7).

L'idea che una post-condensazione allo stato solido possa favorire l'intercalazione del polimero all'interno delle lamelle viene quindi disattesa, eliminando così questo processo tra le possibili alternative all'aggiunta del clay sintetizzato in laboratorio alla matrice polimerica.

**Tabella 6.7** – Confronto tra morfologia dei campioni di PBT caricato con il 3% in peso di NaMod\_40 e NaMod-70, preventivamente trattati in stufa a 250°C per 1h sottovuoto, con ibridi di PBT ugualmente caricati, ma sottoposti successivamente ad un processo di post-condensazione in stufa.

<b>Sample</b>	<b>2<math>\theta</math> [deg]</b>	<b>d-spacing [Å]</b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b>6,59</b>	<b>13,51</b>
<b>PBT + NaMod_40_6h</b>	<b>6.65</b>	<b>13.29</b>
<b>PBT + NaMod_40_21h</b>	<b>6,61</b>	<b>13,37</b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b>4,55</b>	<b>19,25</b>
<b>PBT + NaMod_70_6h</b>	<b>6.65</b>	<b>13.29</b>
<b>PBT + NaMod_70_21h</b>	<b>6,61</b>	<b>13,37</b>

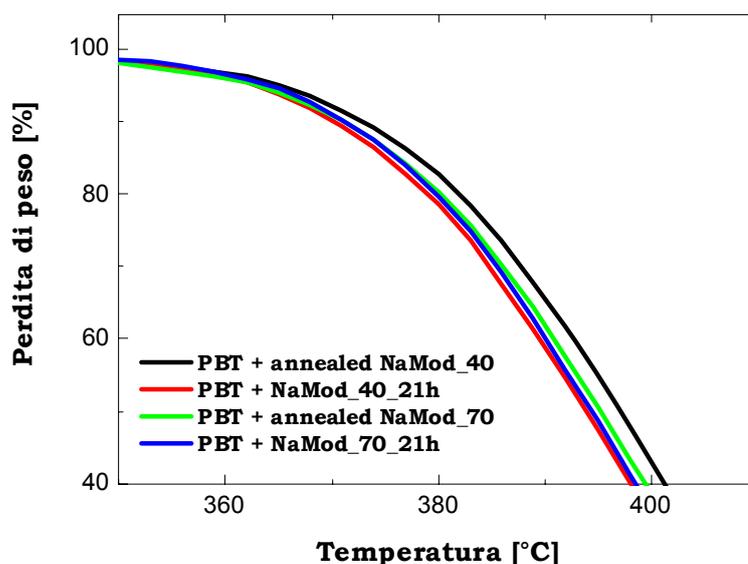
Le indagini al microscopio elettronico a trasmissione hanno permesso di notare la presenza di aggregati argillosi all'interno della matrice, confermando la presenza di una struttura intercalata dei sistemi preparati, già riscontrata con le prove ai raggi X. Le immagini relative a questa tipologia di analisi sono riportati in figura 6.5.



**Figura 6.5** – Immagini TEM sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET: a) NaMod\_40%; b) NaMod\_70%; c) NaMod\_40%\_21h; d) NaMod\_70%\_21h.

Le caratteristiche morfologiche dei campioni, riscontrate con le prove WAXD, si proiettano anche sulle proprietà termiche e meccaniche dei sistemi preparati. Dalle prove termogravimetriche, riportate in figura 6.6 si evince che la degradazione dei campioni di PBT caricati con polveri preventivamente sottoposti a trattamento termico avviene a temperature superiori rispetto a quelle dei campioni ottenuti attraverso il processo di post-condensazione. L'incremento della temperatura di inizio degradazione risulta comunque blandamente superiore rispetto a quella del polimero, conferma del fatto che la quantità di filler inorganico all'interno della matrice risulta ancora troppo bassa.

In tabella 6.8 sono elencati i dati termici caratteristici dei sistemi analizzati, in termini di temperatura di inizio degradazione, di massima velocità di degradazione e del residuo, valutato a 800°C in ambiente ossidativo.

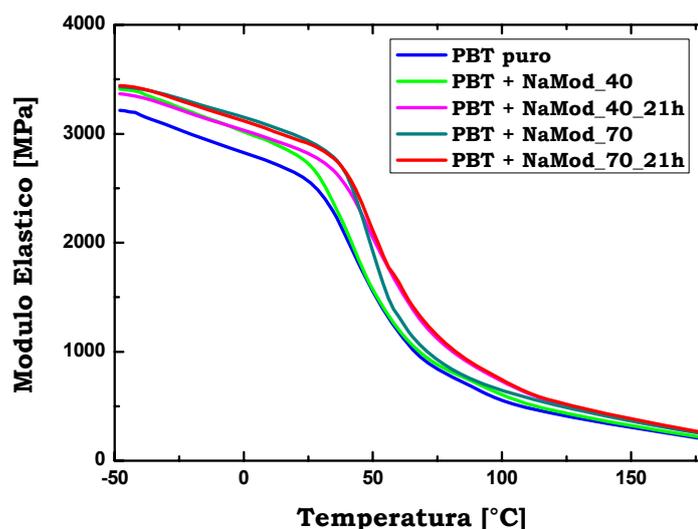


**Figura 6.6** – Ingrandimento delle curve TGA ottenute sui campioni di PBT caricato con il 3% in peso di NaMod\_40 e NaMod-70, preventivamente trattati in stufa a 250°C per 1h sottovuoto, con ibridi di PBT ugualmente caricati, ma sottoposti successivamente ad un processo di post-condensazione in stufa.

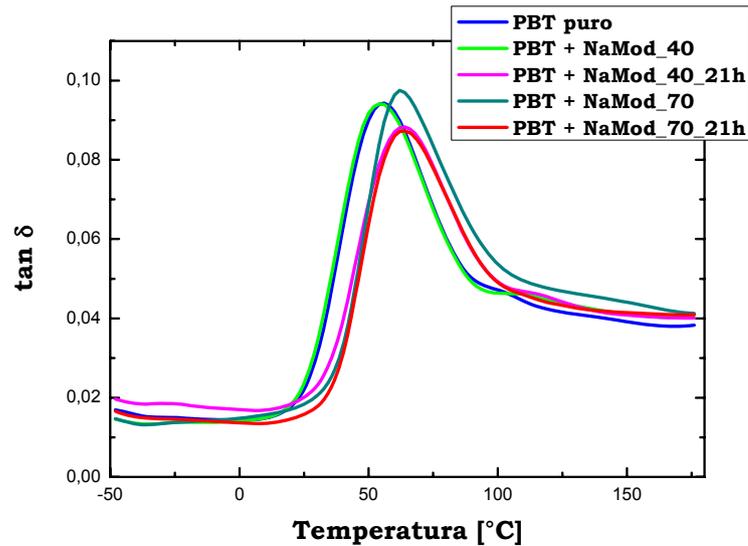
**Tabella 6.8** – Risultati TGA ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con BHET a differenti concentrazioni in peso (40-60-70%).

<i>Sample</i>	<i>T<sub>onset</sub>[°C]</i>	<i>T<sub>max</sub> [°C]</i>	<i>Residue [%]</i>
<b>PBT neat</b>	<b>362</b>	<b>394</b>	<b>0,19</b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b>365</b>	<b>399</b>	<b>0,19</b>
<b>PBT + NaMod_40_21h</b>	<b>363</b>	<b>398</b>	<b>1,48</b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b>363</b>	<b>397</b>	<b>1,54</b>
<b>PBT + NaMod_70_21h</b>	<b>364</b>	<b>398</b>	<b>0,57</b>

Le indagini condotte sulle proprietà meccaniche dei sistemi caricati hanno mostrato che i campioni di PBT caricato con le polveri essiccate e successivamente sottoposti al trattamento di post-condensazione in stufa presentano un modulo elastico e una temperatura di transizione vetrosa maggiori rispetto ai valori della matrice pura, ma confrontabili con quelli dei campioni caricati con il clay trattato ad alta temperatura (Figura 6.7 e 6.8). L'incremento delle proprietà meccaniche rispetto alla matrice pura può essere attribuito alla presenza della fase inorganica dispersa tra le lamelle della montmorillonite, che conferisce maggiore rigidità al sistema e ostacola la mobilità delle catene polimeriche.



**Figura 6.7** – Effetto del trattamento termico e del processo di post-condensazione sul modulo elastico dei nanocompositi preparati.



**Figura 6.8** – Effetto del trattamento termico e del processo di post-condensazione sul valore di  $\tan \delta$  dei nanocompositi preparati.

In tabella 6.9 sono riportati i valori del modulo elastico valutato a 25°C e della temperatura di transizione vetrosa dei nanocompositi preparati.

**Tabella 6.9** – Confronto tra l'effetto del trattamento termico delle polveri e il processo di post-condensazione sulle proprietà dinamico-meccaniche dei sistemi di PBT caricato con clay modificato con BHET.

<b>Sample</b>	<b><math>E_{25^{\circ}\text{C}}</math> [GPa]</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>2.57</b>	<b>55</b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b>2.73</b>	<b>53</b>
<b>PBT + NaMod_40_21h</b>	<b>2.82</b>	<b>64</b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b>2.94</b>	<b>61</b>
<b>PBT + NaMod_70_21h</b>	<b>2.91</b>	<b>62</b>

Se si vanno ad analizzare i risultati delle prove a flessione e ad impatto (Tabella 6.10 e 6.11), si può notare come il prolungamento dei tempi di post-trattamento in stufa da vuoto determina un peggioramento del comportamento meccanico all'aumentare del contenuto di BHET.

**Tabella 6.10** – Confronto tra l'effetto del trattamento termico delle polveri e il processo di post-condensazione sulle proprietà a flessione dei sistemi di PBT caricato con clay modificato con BHET.

<b>Sample</b>	<b>E [GPa]</b>	<b><math>\sigma</math> [MPa]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>2.80 ± 0,039</b>	<b>92.41 ± 1,26</b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b>2,75 ± 0,029</b>	<b>90,82 ± 0,521</b>
<b>PBT + NaMod_40_6h</b>	<b>2,86 ± 0,181</b>	<b>92,57 ± 4,39</b>
<b>PBT + NaMod_40_21h</b>	<b>2,76 ± 0,018</b>	<b>90,12 ± 0,287</b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b>2,90 ± 0,136</b>	<b>93,81 ± 2,90</b>
<b>PBT + NaMod_70_6h</b>	<b>2,59 ± 0,050</b>	<b>88,24 ± 0,754</b>
<b>PBT + NaMod_70_21h</b>	<b>2,81 ± 0,102</b>	<b>93,30 ± 2,43</b>

**Tabella 6.11** – Confronto tra l'effetto del trattamento termico delle polveri e il processo di post-condensazione sulle proprietà ad impatto dei sistemi di PBT caricato con clay modificato con BHET.

<b>Sample</b>	<b>Kc [MN/m<sup>3/2</sup>]</b>	<b>Gc [kJ/m<sup>2</sup>]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>6.32 ± 0.302</b>	<b>3.108 ± 0.08</b>
<b>PBT + NaMod_40</b>	<b>5.86 ± 0.418</b>	<b>1.76 ± 1.26</b>
<b>PBT + NaMod_40_6h</b>	<b>5.55 ± 0.436</b>	<b>2.13 ± 0.045</b>
<b>PBT + NaMod_40_21h</b>	<b>5.40 ± 0.435</b>	<b>2.14 ± 0.045</b>
<b>PBT + NaMod_70</b>	<b>5.17 ± 0.098</b>	<b>2.38 ± 0.06</b>
<b>PBT + NaMod_70_6h</b>	<b>5.16 ± 0.08</b>	<b>2.22 ± 0.02</b>
<b>PBT + NaMod_70_21h</b>	<b>3.70 ± 0.745</b>	<b>1.50 ± 0.58</b>

### 6.1.3 Effetto della tipologia di organoclay

Dagli studi precedentemente illustrati appare evidente come l'aggiunta del 3% di filler organicamente modificato (corrispondente ad inclusioni nominali di clay comprese fra 0,9 e 1,8% in peso) alla matrice polimerica non comporti sostanziali miglioramenti delle proprietà termiche e meccaniche dei sistemi finali. Allo scopo di

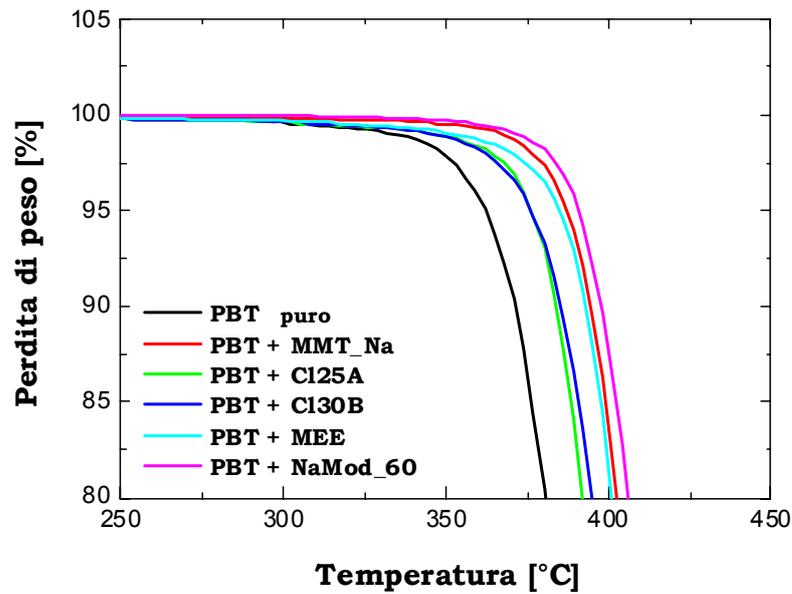
verificare la buona adesione tra il clay sintetizzato in laboratorio e il polibutilentereftalato si è deciso di preparare miscele a più alto contenuto di argilla funzionalizzata, in particolare la quantità di sola carica inorganica è stata fissata al 3% in peso. È stato, inoltre, scelto di caratterizzare solo la miscela di PBT caricata con NaMod\_60 e confrontare le proprietà di questo ibrido con quelle di altri 4 sistemi ottenuti aggiungendo alla matrice polimerica la montmorillonite sodica tal quale e tre differenti clay commerciali.

I risultati dei raggi X ad alto angolo, riportati in tabella 6.12, confermano la presenza di struttura intercalata o parzialmente esfoliata del nanocomposito preparato con NaMod\_60, contrariamente a quanto avviene con i compositi caricati con la cloisite 25A e la cloisite 30B che presentano picchi in corrispondenza di angoli più bassi.

**Tabella 6.12** – Risultati WAXD ottenuti sui campioni di PBT caricato con montmorillonite sodica, NaMod\_60 e organoclay commerciali.

<b>Sample</b>	<b>2<math>\theta</math> [deg]</b>	<b>d-spacing [Å]</b>
<b>PBT + MMT_Na</b>	<b>6,89</b>	<b>12,81</b>
<b>PBT + NaMod_60</b>	<b>4,63</b>	<b>19,06</b>
<b>PBT + CI25A</b>	<b>2,87</b>	<b>30,75</b>
<b>PBT + CI30B</b>	<b>2,55</b>	<b>34,61</b>
<b>PBT + MEE</b>	<b>6,19</b>	<b>14,26</b>

Importanti considerazioni possono invece essere fatte sulla stabilità termica dei campioni testati. L'utilizzo di BHET come compatibilizzante organico della montmorillonite sodica sembra garantire una buona resistenza alla degradazione termica, con conseguente incremento del valore della temperatura di inizio degradazione di circa 30°C rispetto a quello della matrice tal quale. Ciò può essere sicuramente attribuito alla completa assenza dei sali di ammonio quaternari che degradando a temperature inferiori a quelle di processo della matrice, determinano un abbassamento del valore della  $T_{\text{onset}}$  dei corrispondenti nanocompositi, come è possibile notare in figura 6.9.



**Figura 6.9** – Effetto della tipologia di organoclay sulla stabilità termica di nanocompositi a base di PBT.

In tabella 6.13 sono invece riportati i valori della temperatura di inizio degradazione, di massima velocità di degradazione e il residuo, valutato a 800°C in ambiente ossidativo, dei nanocompositi analizzati.

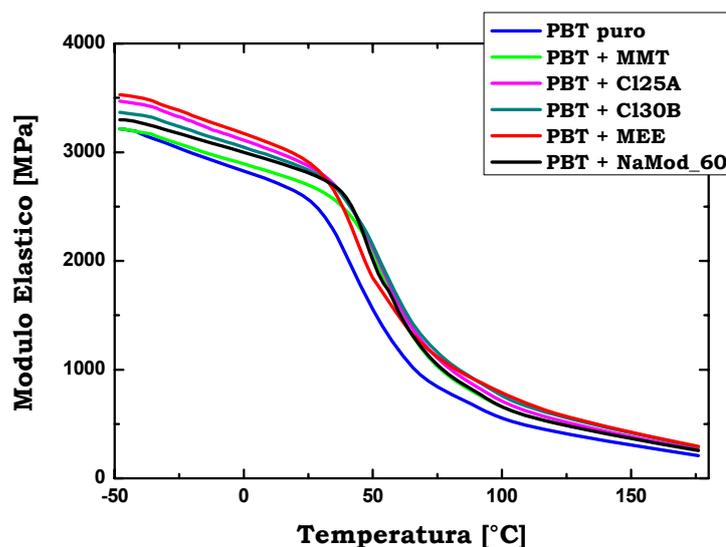
È importante anche sottolineare come la miscela preparata a partire da PBT e montmorillonite sodica presenti una temperatura di inizio degradazione significativamente alta, nonostante i risultati ai raggi X confermino la presenza di una struttura non intercalata e conseguente formazione di aggregati argillosi non omogeneamente dispersi in seno alla matrice.

**Tabella 6.13** – Risultati TGA ottenuti sui campioni di PBT caricato con differenti tipologie di organoclay.

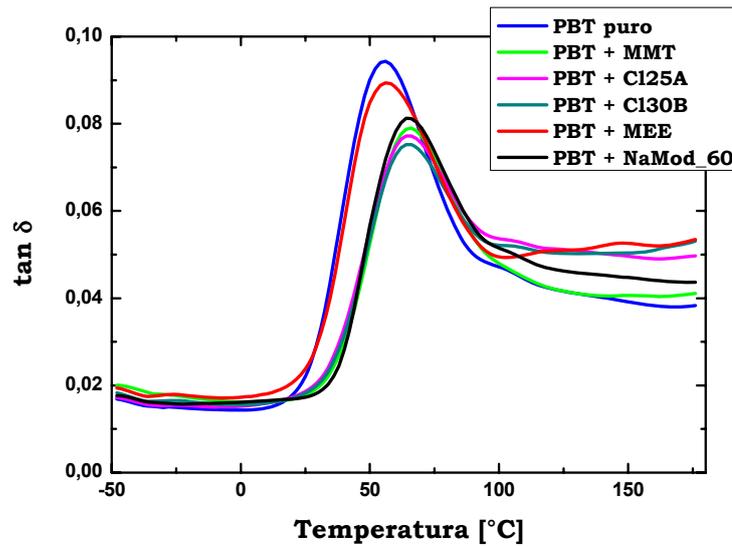
<i>Sample</i>	<i>T<sub>onset</sub> [°C]</i>	<i>T<sub>max</sub> [°C]</i>	<i>Residue [%]</i>
<i>PBT neat</i>	<i>363</i>	<i>394</i>	<i>0,19</i>
<i>PBT + MMT_Na</i>	<i>387</i>	<i>419</i>	<i>1,65</i>
<i>PBT + CI25A</i>	<i>376</i>	<i>413</i>	<i>2,95</i>
<i>PBT + CI30B</i>	<i>376</i>	<i>415</i>	<i>3,11</i>
<i>PBT + MEE</i>	<i>385</i>	<i>416</i>	<i>2,76</i>
<i>PBT + NaMod_60</i>	<i>391</i>	<i>421</i>	<i>4,61</i>

Le prove dinamico-meccaniche condotte su tutti i provini hanno mostrato che nel range di temperatura al di sotto della temperatura di transizione vetrosa, il campione di PBT caricato con NaMod\_60 mostra il valore più elevato del modulo elastico, come è possibile vedere in figura 6.10. Nel caso della miscela caricata con la montmorillonite, la presenza di aggregati di clay dispersi non omogeneamente causa un decremento delle proprietà meccaniche del composito finale, anche quando confrontato con il PBT puro.

Per quanto invece concerne l'andamento di  $\tan \delta$  in funzione della temperatura, dalla figura 6.11 si evince che i campioni preparati con la Cloisite 25A e la Cloisite 30B, caratterizzati da una struttura quasi esfoliata, presentano valori della temperatura di transizione vetrosa più elevati rispetto agli altri campioni. Nonostante la presenza di una fase inorganica non omogeneamente dispersa in seno alla matrice, la miscela di PBT e MMT\_Na è caratterizzata da una temperatura di transizione vetrosa confrontabile con quella dei materiali sopraccitati. Nel caso dell'ibrido a base di PBT e NaMod\_60 bisogna tener presente l'effetto plasticizzante che il monomero presente all'interno delle lamelle ha sulle proprietà meccaniche del nanocomposito e che comporta un aumento della temperatura di transizione vetrosa non rilevante rispetto a quello della matrice pura (Tabella 6.14).



*Figura 6.10 – Effetto della tipologia di organoclay sul modulo elastico dei nanocompositi preparati.*



**Figura 6.11** – Effetto della tipologia di organoclay sul valore di  $\tan \delta$  dei nanocompositi preparati.

**Tabella 6.14** – Risultati DMA ottenuti sui campioni di PBT caricato con differenti tipologie di organoclay.

<b>Sample</b>	<b><math>E_{25^{\circ}\text{C}}</math> [GPa]</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>2.57</b>	<b>55</b>
<b>PBT + MMT_Na</b>	<b>2.70</b>	<b>65</b>
<b>PBT + CI25A</b>	<b>2.87</b>	<b>65</b>
<b>PBT + CI30B</b>	<b>2.84</b>	<b>65</b>
<b>PBT + MEE</b>	<b>2.91</b>	<b>57</b>
<b>PBT + NaMod_60</b>	<b>2.81</b>	<b>64</b>

I risultati ottenuti con le prove a flessione sembrano confermare quelli riscontrati con le analisi dinamico-meccaniche. Il modulo elastico è sensibilmente più alto rispetto a quello della matrice pura (Tabella 6.15). Il massimo valore di 3.25 GPa si ottiene in corrispondenza della miscela preparata con il clay NaMod\_60, a cui corrisponde anche il valore più alto della  $\sigma$  a rottura.

**Tabella 6.15** – Effetto della tipologia di clay sulle proprietà a flessione dei sistemi ibridi a base di PBT.

<b>Sample</b>	<b><math>E</math> [GPa]</b>	<b><math>\sigma</math> [MPa]</b>
<b>PBT neat</b>	<b><math>2,80 \pm 0,039</math></b>	<b><math>92,41 \pm 1,26</math></b>
<b>PBT + MMT_Na</b>	<b><math>3,17 \pm 0,010</math></b>	<b><math>101,51 \pm 1,08</math></b>
<b>PBT + CI25A</b>	<b><math>3,17 \pm 0,010</math></b>	<b><math>95,29 \pm 5,68</math></b>
<b>PBT + CI30B</b>	<b><math>3,16 \pm 0,176</math></b>	<b><math>90,75 \pm 3,63</math></b>
<b>PBT + MEE</b>	<b><math>3,19 \pm 0,153</math></b>	<b><math>90,97 \pm 4,30</math></b>
<b>PBT + NaMod_60</b>	<b><math>3,25 \pm 0,06</math></b>	<b><math>105,7 \pm 1,31</math></b>

#### 6.1.4 Effetto dello shear rate

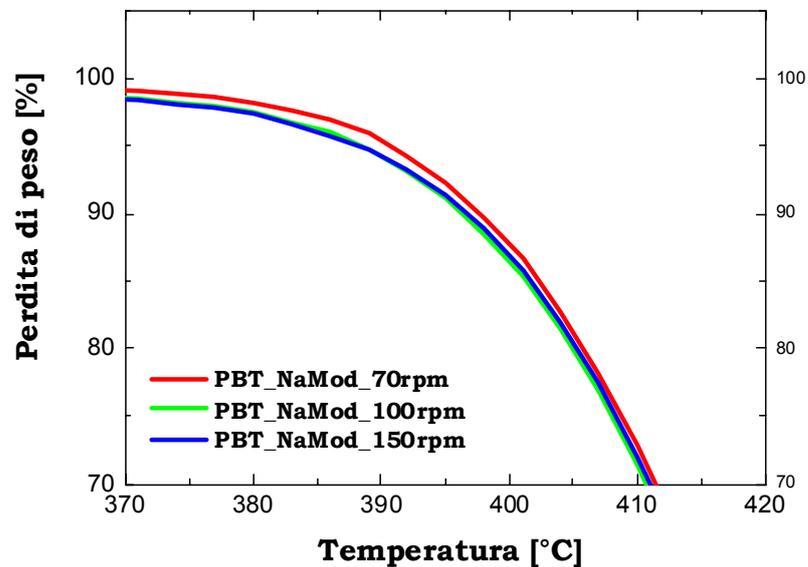
In ultima analisi è stato esaminato l'effetto della velocità di shear sulle proprietà morfologiche e termo meccaniche degli ibridi a base di polibutilentereftalato e clay funzionalizzato con il monomero di PET. Sono state dunque preparate tre diverse miscele di PBT e NaMod\_60 al 3% in peso di filler inorganico in estrusore bivite a 70, 100 e 150 rpm.

I risultati dell'indagine morfologica (Tabella 6.16) dimostrano che l'aumento dello shear rate all'interno dell'estrusore non comporta grandi variazioni della struttura della montmorillonite modificata. La distanza interlamellare infatti risulta essere costante e sempre maggiore di quella della cloisite sodica. Dal momento che i valori di d-spacing misurati sui campioni di PBT caricato non hanno mostrato incrementi rispetto a quelli della corrispondente polvere, è possibile confermare la presenza di una struttura intercalata. Nonostante l'affinità tra il monomero e il polimero di interesse in questo studio, non si è riusciti ad ottenere una esfoliazione del sistema.

**Tabella 6.16** – Effetto dello shear rate sulle proprietà morfologiche dei campioni di PBT caricato con NaMod 60, valutate attraverso prove WAXD.

<b>Sample</b>	<b><math>2\theta</math> [deg]</b>	<b><math>d</math>-spacing [Å]</b>
<b>PBT + NaMod_60 [70 rpm]</b>	<b>4,63</b>	<b>19,06</b>
<b>PBT + NaMod_60 [100 rpm]</b>	<b>4,51</b>	<b>19,57</b>
<b>PBT + NaMod_60 [150 rpm]</b>	<b>4,65</b>	<b>18,98</b>

Dal punto di vista della stabilità termica risulta invece evidente che man mano che si aumenta la velocità di shear dell'estrusore, diminuisce la resistenza alla degradazione dei campioni testati (Figura 6.12). Il valore più elevato della temperatura di inizio degradazione (391°C) è stato ottenuto infatti con il campione a base di PBT e NaMod\_60 processato a 70 rpm. Ciò può essere spiegato con il fatto che valori più elevati dello shear rate comportano anche incrementi della temperatura locale all'interno dell'estrusore, con conseguente degradazione della matrice polimerica già in fase di processo.



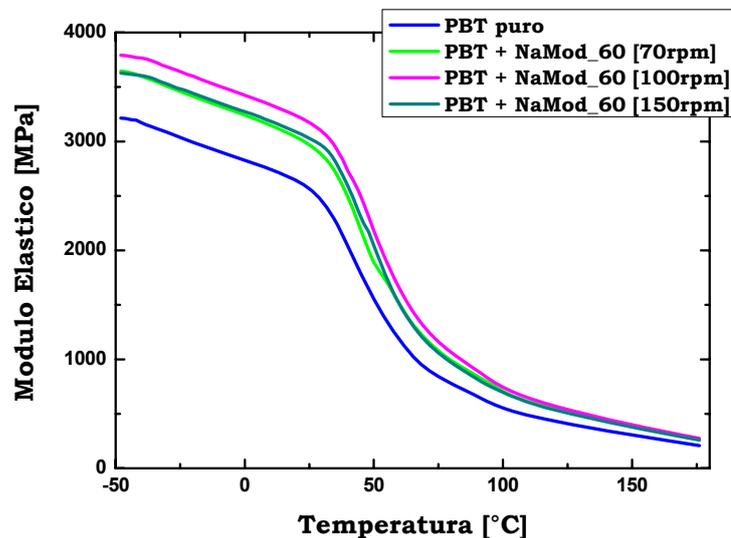
**Figura 6.12** – Effetto della velocità di shear rate sulla stabilità termica di nanocompositi a base di PBT e NaMod\_60.

In tabella 6.17 sono riportati i parametri termici calcolati attraverso le prove termogravimetriche dei tre campioni testati e confrontati con quelli della matrice pura. Andando ad analizzare il valore del residuo, si nota che il residuo risulta essere sempre maggiore rispetto a quello previsto in fase di progettazione. Ciò è da addebitarsi alla presenza di residui carboniosi prodotti durante l'ossidazione della fase organica.

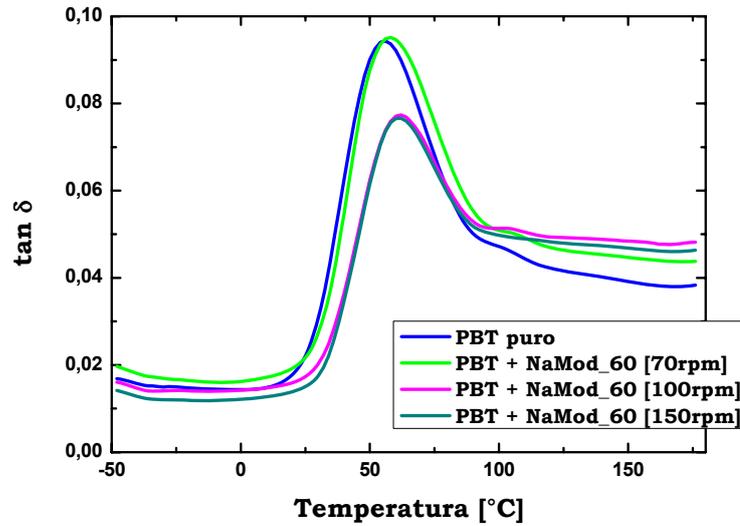
**Tabella 6.17** – Risultati TGA ottenuti sui campioni di PBT caricato con NaMod al 3% in peso di filler inorganico a differenti valori della velocità di shear.

<b>Sample</b>	<b><math>T_{onset}</math> [°C]</b>	<b><math>T_{max}</math> [°C]</b>	<b>Residue [%]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>362</b>	<b>394</b>	<b>0,19</b>
<b>PBT + NaMod_60 [70 rpm]</b>	<b>391</b>	<b>421</b>	<b>4,61</b>
<b>PBT + NaMod_60 [100 rpm]</b>	<b>388</b>	<b>421</b>	<b>3,95</b>
<b>PBT + NaMod_60 [150 rpm]</b>	<b>387</b>	<b>422</b>	<b>4,96</b>

Le indagini meccaniche condotte sui campioni attraverso prove DMA hanno messo in evidenza un miglioramento delle prestazioni dei nanocompositi in termini di modulo elastico, che risulta essere più alto rispetto a quello della matrice pura, con valori massimi in corrispondenza dell'ibrido processato a 100 rpm. Gli andamenti del modulo elastico e del  $\tan \delta$  in funzione della temperatura sono riportati in figura 6.13 e 6.14.



**Figura 6.13** – Effetto della velocità di shear in estrusore sul modulo elastico dei nanocompositi preparati.



**Figura 6.14** – Effetto della velocità di shear sul valore di  $\tan \delta$  dei nanocompositi preparati.

In tabella 6.18 e 6.19 sono riportati i valori le proprietà meccaniche dei campioni esaminati attraverso le prove DMA, in termini di modulo elastico a 25°C e temperatura di transizione vetrosa, e le prove a flessione, in termini di modulo elastico e resistenza alla rottura.

**Tabella 6.18** – Effetto della velocità di shear sulle proprietà dinamico-meccaniche dei sistemi ibridi a base di PBT.

<b>Sample</b>	<b><math>E_{25^{\circ}\text{C}}</math> [GPa]</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>2.57</b>	<b>55</b>
<b>PBT + NaMod_60 [70 rpm]</b>	<b>2.81</b>	<b>64</b>
<b>PBT + NaMod_60 [100 rpm]</b>	<b>3.17</b>	<b>62</b>
<b>PBT + NaMod_60 [150 rpm]</b>	<b>3.03</b>	<b>61</b>

**Tabella 6.19** – Effetto della velocità di shear sulle proprietà a flessione dei sistemi ibridi a base di PBT.

<b>Sample</b>	<b><math>E</math> [GPa]</b>	<b><math>\sigma</math> [MPa]</b>
<b><i>PBT neat</i></b>	<b><math>2,80 \pm 0,039</math></b>	<b><math>92,41 \pm 1,26</math></b>
<b><i>PBT + NaMod_60 [70 rpm]</i></b>	<b><math>3,25 \pm 0,06</math></b>	<b><math>105,7 \pm 1,31</math></b>
<b><i>PBT + NaMod_60 [100 rpm]</i></b>	<b><math>3,31 \pm 0,09</math></b>	<b><math>75,88 \pm 3,69</math></b>
<b><i>PBT + NaMod_60 [150 rpm]</i></b>	<b><math>3,20 \pm 0,05</math></b>	<b><math>96,54 \pm 1,02</math></b>

## 6.2 PBT caricato con clay modificato con amminosilani

In questo paragrafo vengono riportati e discussi i risultati ottenuti dalla caratterizzazione di sistemi ibridi a base di polibutilentereftalato, caricato con clay funzionalizzati con gli amminosilani al 3% in peso di filler inorganico.

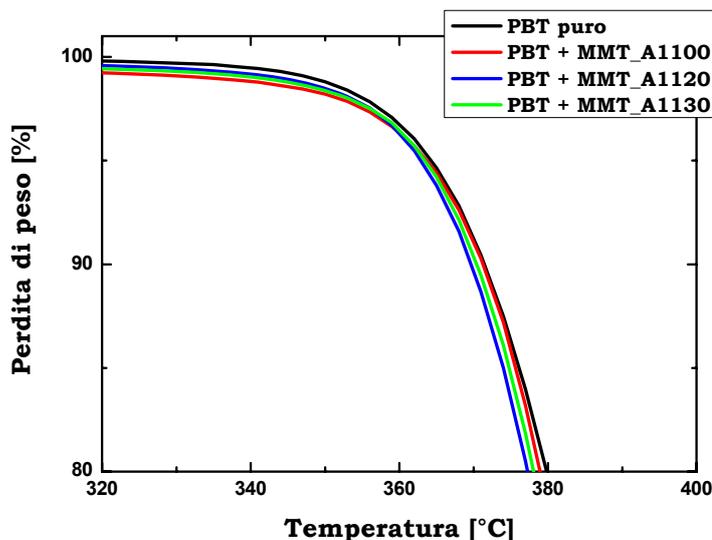
L'obiettivo che si vuole raggiungere è quello di migliorare l'adesione tra la superficie del silicato lamellare e la matrice, attraverso reazioni di scambio con il gruppo amminico del silano, così come in genere avviene nella preparazione di poliesteri-ammidi a partire da polimeri.

Sui campioni preparati è stata condotta inizialmente una caratterizzazione morfologica attraverso prove ai raggi X ad alto angolo. I valori del d-spacing calcolati e riportati in tabella 6.20 mostrano un incremento dei valori del d-spacing dei campioni esaminati rispetto a quelli ottenuti sulle rispettive polveri. Nonostante sia ancora prematuro affermare l'avvenuta reazione di scambio tra i silani e la matrice polimerica, si può affermare di aver raggiunto un miglioramento della adesione tra clay e polimero. La bassa concentrazione di silano presente all'interno delle lamelle, però, non permette una buona esfoliazione del sistema, che pertanto risulta ancora intercalato.

*Tabella 6.20 – Risultati WAXD ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con amminosilani*

<i>Sample</i>	<i>2<math>\theta</math> [deg]</i>	<i>d-spacing [Å]</i>
<i>PBT + MMT_A1100</i>	<i>4.87</i>	<i>18.1</i>
<i>PBT + MMT_A1120</i>	<i>5.21</i>	<i>17.0</i>
<i>PBT + MMT_A1130</i>	<i>4.65</i>	<i>19.0</i>

La stabilità termica dei nanocompositi è stata analizzata tramite prove termogravimetriche da 80°C a 700°C in atmosfera inerte e in aria fino a 850°C. la velocità di riscaldamento è stata fissata a 10°C/min. Per eliminare l'umidità presente nei campioni è stata effettuata prima un'isoterma a 80°C per 15 minuti.



**Figura 6.15** – Curve TGA dei sistemi ibridi a base di PBT caricati con gli amminosilani A1100, A1120 e A1130.

Dai risultati ottenuti e mostrati in figura 6.15 si evince che l’aggiunta di clay modificato con amminosilani alla matrice poliestere non determina un miglioramento delle proprietà termiche dei campioni rispetto al PBT puro. Sebbene infatti la temperatura di inizio degradazione delle polveri funzionalizzate con i silani risulti essere superiore alla temperatura di processo del polimero, la presenza di clay all’interno della matrice non inibisce l’allontanamento delle sostanze volatili prodotte durante la degradazione.

In tabella 6.21 sono stati riportati i valori dei parametri termici caratteristici dei campioni esaminati.

**Tabella 6.21** – Risultati TGA ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con amminosilani.

<i>Sample</i>	<i>T<sub>onset</sub>[°C]</i>	<i>T<sub>max</sub> [°C]</i>	<i>Residue [%]</i>
<i>PBT neat</i>	<i>362</i>	<i>394</i>	<i>0,19</i>
<i>PBT + MMT_A1100</i>	<i>364</i>	<i>394</i>	<i>2.22</i>
<i>PBT + MMT_A1120</i>	<i>364</i>	<i>391</i>	<i>1.54</i>
<i>PBT + MMT_A1130</i>	<i>363</i>	<i>393</i>	<i>2.56</i>

Anche i risultati delle prove calorimetriche a scansione differenziale condotte sui campioni in esame hanno evidenziato come la temperatura di cristallizzazione e di fusione non cambiano significativamente per la presenza di clay modificato all'interno della matrice polimerica. Le temperature caratteristiche dei campioni e il relativo calore di fusione sono riportati in tabella 6.22.

**Tabella 6.22** – Risultati DSC ottenuti sui campioni di PBT caricato con clay modificato con amminosilani.

<b>Sample</b>	<b><math>T_c</math> [°C]</b>	<b><math>T_f</math> [°C]</b>	<b><math>\Delta H_f</math> [J/g]</b>
<b>PBT neat</b>	<b>198</b>	<b>225</b>	<b>36.45</b>
<b>PBT + MMT_A1100</b>	<b>200</b>	<b>224</b>	<b>45.94</b>
<b>PBT + MMT_A1120</b>	<b>200</b>	<b>223</b>	<b>45.96</b>
<b>PBT + MMT_A1130</b>	<b>200</b>	<b>223</b>	<b>46.55</b>

### 6.3 PET caricato con clay modificato con BHET

In questo paragrafo viene riportato un confronto tra i risultati ottenuti dalla caratterizzazione di un sistema ibrido a base di PET e clay modificato con il 63% in peso di monomero (BHET) e quelli di due sistemi caricati con sola montmorillonite e con Cloisite 25A. Tutte le miscele sono state preparate considerando un ammontare di filler inorganico pari al 3% in peso.

Sui campioni è stata condotta un'analisi morfologica attraverso prove ai raggi X di tipo WAXD e un'analisi termica mediante TGA e DSC.

Le scansioni termogravimetriche sono state effettuate con velocità di riscaldamento pari a 10°C/min da temperatura ambiente a 650°C in atmosfera inerte. Le prove DSC sono state invece condotte mediante una doppia scansione da temperatura ambiente a 320°C, registrando anche la fase di raffreddamento.

Esaminando i valori ottenuti dallo studio morfologico dei sistemi (Tabella 6.23), emerge immediatamente un decremento della distanza interlamellare rispetto alle polveri corrispondenti. Il basso valore del d-spacing del sistema caricato con sola montmorillonite mette in luce la cattiva adesione tra le due fasi, impedendo inevitabilmente alcun tipo di intercalazione. Nel caso degli altri due sistemi, la struttura risulta comunque parzialmente intercalata. Per la Cloisite 25A, le alte temperature di processo della matrice influiscono sulla degradazione della fase organica dell'organoclay, con conseguente collasso della struttura. La maggiore compatibilità del monomero con la matrice piuttosto che con l'argilla spinge ad un allontanamento del BHET dalle lamelle del clay, con un inevitabile abbassamento del valore della distanza interlamellare.

**Tabella 6.23** – Risultati XRD su sistemi ibridi a base di PET, caricati con MMT, Cloisite25A e NaMod

<b>Sample</b>	<b>2<math>\theta</math> [deg]</b>	<b>d-spacing[Å]</b>
<b>PET + MMT</b>	<b>9.2</b>	<b>9.60</b>
<b>PET + Cl25A</b>	<b>5.4</b>	<b>16.4</b>
<b>PET + NaMod</b>	<b>5.0</b>	<b>17.5</b>

Nonostante le analisi morfologiche mostrino la presenza di una struttura intercalata e non esfoliata, l'aggiunta di NaMod al sistema garantisce una temperatura di inizio degradazione maggiore rispetto a quella riscontrata con gli organoclay commerciali (Figura 6.16).

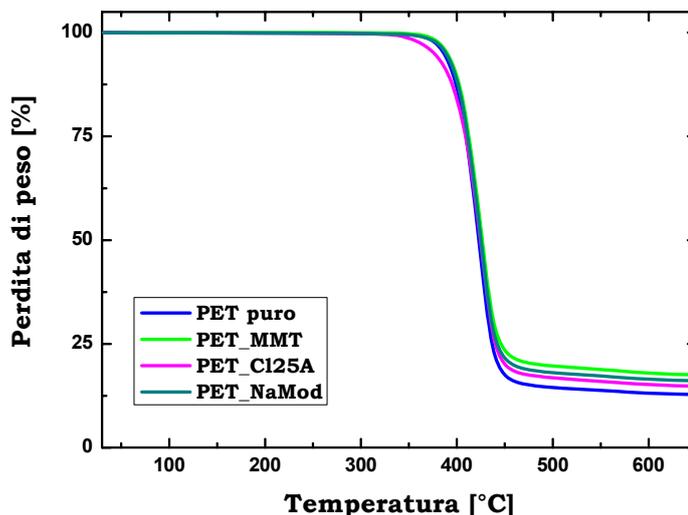


Figura 6.16 – Curve TGA dei sistemi ibridi a base di PET caricati con MMT, Cloisite 25A e NaMod.

Come è possibile osservare in figura 6.17, dove è riportato un ingrandimento delle curve termogravimetriche, il sistema caricato con la Cloisite 25A comincia a perdere peso a temperature più basse rispetto alla matrice tal quale.

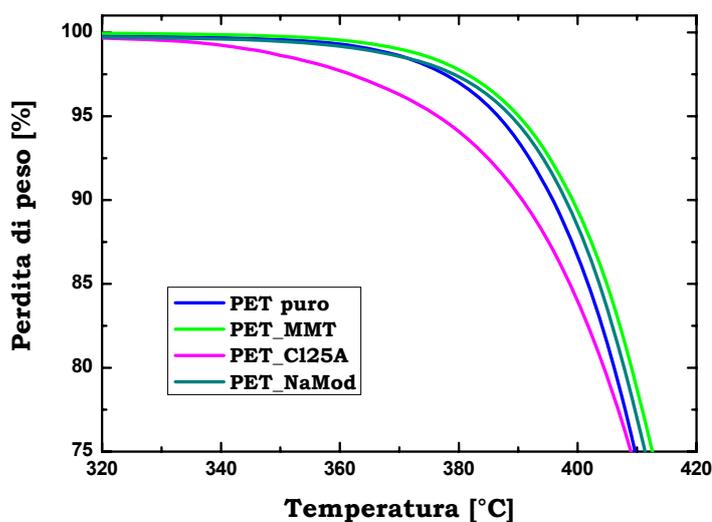


Figura 6.17 – Ingrandimento delle curve TGA dei sistemi ibridi a base di PET caricati con MMT, Cloisite 25A e NaMod.

Dal momento che questo organoclay possiede una temperatura di inizio degradazione di gran lunga inferiore a quella di processo del PET, per la presenza di sali di ammonio non stabili ad alte temperature, la sua decomposizione influisce inevitabilmente anche sulla stabilità termica del polimero già durante la fase di lavorazione.

In tabella 6.24 sono riportati i valori della  $T_{\text{onset}}$  e della temperatura di massima degradazione ( $T_{\text{max}}$ ) dei sistemi analizzati. Dal momento che le prove non sono state condotte in atmosfera ossidativa, non sono riportati i valori di residuo misurati che poche informazioni darebbero sulla reale composizione delle miscele.

**Tabella 6.24** – Risultati TGA su sistemi ibridi a base di PET, caricati con MMT, Cloisite25A e NaMod

<b>Sample</b>	<b><math>T_{\text{onset}}</math> [°C]</b>	<b><math>T_{\text{max}}</math> [°C]</b>
<b>PET puro</b>	<b>380</b>	<b>424</b>
<b>PET_MMT</b>	<b>384</b>	<b>426</b>
<b>PET_CI25A</b>	<b>365</b>	<b>426</b>
<b>PET_NaMod</b>	<b>382</b>	<b>425</b>

La presenza di una fase inorganica dispersa all'interno di una matrice polimerica comporta generalmente una riduzione della mobilità delle catene, con conseguente incremento della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). Questo è quanto riscontrato nel caso del sistema ibrido a base di PET e montmorillonite, se confrontato con la matrice tal quale (Tabella 6.25). Per quanto concerne gli altri due sistemi, l'effetto della carica inorganica sulla temperatura di transizione vetrosa risulta bilanciato da fenomeni distinti a seconda della tipologia di compatibilizzante organico utilizzato. Per il PET caricato con la Cloisite 25A, la  $T_g$  risulta essere più bassa di quella della matrice per problemi di degradazione durante la fase di processo; per il PET caricato con NaMod, invece, devono essere presi in esame due diversi contributi. Da una parte infatti l'argilla dispersa nella matrice spinge verso valori più alti della temperatura di transizione vetrosa, dall'altra la presenza di un monomero a basso peso molecolare determina un effetto plasticizzante della matrice che viaggia in

direzione opposta. Ciò spiegherebbe il basso valore di  $T_g$  riscontrato su questo sistema e anche la temperatura più bassa alla quale avviene la cristallizzazione a caldo. Gli altri dati termici ottenuti dalle prove DSC sono riportati in tabella 6.25.

**Tabella 6.25** – Risultati DSC su sistemi ibridi a base di PET, caricati con MMT, Cloisite25A e NaMod.

<b>Sample</b>	<b><math>T_g</math> [°C]</b>	<b><math>T_{hc}</math> [°C]</b>	<b><math>T_f</math> [°C]</b>	<b><math>T_{cc}</math> [°C]</b>	<b><math>\Delta H_f</math> [J/g]</b>
<b>PET puro</b>	<b>78</b>	<b>131</b>	<b>233</b>	<b>184</b>	<b>35.25</b>
<b>PET_MMT</b>	<b>80</b>	<b>129</b>	<b>246</b>	<b>196</b>	<b>36.76</b>
<b>PET_Ci25A</b>	<b>75</b>	<b>124</b>	<b>245</b>	<b>195</b>	<b>34.55</b>
<b>PET_NaMod</b>	<b>74</b>	<b>120</b>	<b>247</b>	<b>200</b>	<b>35.68</b>

***Capitolo 7***  
***Conclusioni***

## 7.1 Conclusioni

La tecnologia dei nanocompositi è un approccio emergente ed ha suscitato enorme interesse sia in ambito scientifico che in quello industriale in molteplici settori, in particolare nel settore dell'ingegneria dei materiali avanzati.

La peculiarità di questi materiali innovativi risiede nell'intima miscelazione su scala "nanometrica" di polimeri e particelle inorganiche che produce prestazioni interessanti e innovative. In particolare il materiale all'interfaccia tra la fase organica e inorganica acquisisce proprietà nuove, intermedie tra le due fasi, tanto da poter parlare di una vera e propria "interfase" dello spessore di alcuni nm.

Come per i compositi convenzionali, anche per questi sistemi la differente natura tra carica e matrice comporta la necessità di effettuare specifiche modifiche superficiali allo scopo di ottimizzare l'interazione tra le due fasi.

Nel caso dei nanocompositi a base di silicati lamellari questo viene fatto generalmente mediante reazioni di scambio ionico tra i cationi presenti nel clay e i sali di ammonio quaternario, in grado di compatibilizzare la superficie idrofila dell'argilla con il polimero, di natura idrofobica.

La bassa stabilità termica di questi sali, però, ne limita l'utilizzo con sole matrici caratterizzate da basse temperature di processo. Nasce quindi l'esigenza di indagare su possibili alternative per la funzionalizzazione dei silicati lamellari al fine di poter migliorare le prestazioni di altri polimeri di grande interesse industriale, come i poliesteri, caratterizzati da temperature di processo più alte.

Questo lavoro di tesi si inserisce in questo contesto. Sono state infatti esaminate due diverse tecniche di funzionalizzazione della montmorillonite sodica, utilizzando compatibilizzanti organici con una maggiore stabilità termica e in grado di resistere alle alte temperature di processo di polimeri quali il PBT e il PET.

Una prima tecnica è basata sulla diffusione di molecole di un monomero del PET, il BHET, all'interno delle lamelle del clay, variando la sua concentrazione dal 40% al 70% in peso su base secca. Le analisi morfologiche e termiche hanno permesso di verificare un incremento della distanza lamellare della montmorillonite ed un valore più elevato della temperatura di inizio degradazione, se confrontata con quella degli organoclay presenti in commercio. Le analisi termogravimetriche hanno inoltre

mostrato la presenza di un'iniziale perdita di peso intorno a 240°C, attribuibile all'allontanamento di glicole etilenico, prodotto da una reazione di parziale transesterificazione del BHET contenuto nel clay. Tale fenomeno è stato minimizzato mediante adeguato trattamento in stufa, durante il quale si è cercato di incrementare il peso molecolare dei monomeri presenti nelle gallerie del silicato lamellare.

La seconda tecnica è stata sviluppata sulla base di reazioni di silanizzazione della superficie argillosa, utilizzando come compatibilizzanti organici tre amminosilani (A1100, A1120 e A1130). Anche in questo caso si è ottenuto un incremento della distanza interlamellare e della temperatura di inizio degradazione. A differenza di quanto succede generalmente nell'intercalazione di piccole molecole compatibilizzanti nelle gallerie dei fillosilicati come la MMT, nel caso degli amminosilani analizzati si è visto che al crescere della lunghezza della catena idrocarbonica non si osserva un corrispondente incremento della distanza interlamellare. Questo fenomeno può essere spiegato con il fatto che gli amminosilani A1120 e A1130 rispettivamente presentano, oltre ai gruppi CH<sub>2</sub> di natura idrofobica, anche uno o due gruppi N-H idrofilici in grado di instaurare legami idrogeno sia intermolecolari che intramolecolari. Nel caso del composto A1100, le catene vengono attratte dalla superficie del layer del minerale e contribuiscono a schermare la sua carica superficiale, rendendo l'attrazione fra i due strati della galleria meno forte e favorendo la loro separazione. Nel caso degli altri due composti, le catene tendono ad interagire, in media, di più tra loro che con la superficie della MMT. Inoltre è stata studiata l'influenza di alcuni parametri di processo sulla reazione di silanizzazione. Mentre la temperatura di reazione non sembra influire sulla resa finale, una quantità eccessiva di amminosilano rispetto alla montmorillonite sembra inibire l'intercalazione del compatibilizzante tra le lamelle, portando a valori più bassi del d-spacing.

Dopo la preparazione e caratterizzazione dei silicati lamellari organomodificati, sono state preparate miscele a base di polibutilentereftalato (PBT) e polietilnetereftalato (PET) a diverse concentrazioni in peso di filler, mediante melt compounding. Queste possono essere distinte in base al tipo di carica utilizzata in:

- Sistemi a matrice poliestere caricati con clay modificato con BHET

- Sistemi a matrice poliestere caricati con clay modificato con amminosilani

### ***Sistemi a matrice poliestere caricati con clay modificato con BHET***

In una prima fase sono stati analizzati sistemi ibridi a base di PBT e clay modificato con BHET, al fine di valutare il ruolo di alcuni parametri di processo fondamentali per la realizzazione di nanocompositi con buone prestazioni. Grazie ad un'approfondita caratterizzazione morfologica e termo-meccanica, in cui sono state messe a confronto le proprietà di questi sistemi con ibridi a base di montmorillonite sodica e organoclay commerciali (cloisite 25A, Cloisite 30B e Somasif MEE), si è giunti alle seguenti conclusioni:

- *Effetto del contenuto di organomodificante*: bassi valori del contenuto di organomodificante comportano un decremento della distanza interlamellare degli organoclay. In tal caso, infatti, il BHET sembra risentire maggiormente dell'affinità con la matrice, allontanandosi dalle gallerie e determinando un collasso della struttura del silicato. Complessivamente la morfologia dei sistemi risulta sempre intercalata. La stabilità termica dei nanocompositi non mostra incrementi rispetto a quella del polimero, probabilmente ciò è dovuto alla bassa concentrazione di filler utilizzata (3% in peso). La presenza di una fase inorganica dispersa nelle lamelle di montmorillonite garantisce comunque un incremento del modulo elastico e della temperatura di transizione vetrosa.
- *Effetto del trattamento termico*: l'aggiunta di organoclay essiccato alla matrice e il conseguente trattamento in stufa dei nanocompositi realizzati non ha avuto buon esito sulla morfologia dei campioni. Dalle prove ai raggi X infatti si è evinto un collasso della struttura, tornando a valori di d-spacing confrontabili con quello della montmorillonite sodica. Risulta per tanto conveniente condurre il pretrattamento in stufa a 250°C per 1h sottovuoto delle polveri prima di processarle con la matrice.

- *Effetto del tipo di clay*: l'assenza di sali di ammonio quaternario nei clay garantisce temperature di inizio degradazione maggiori rispetto a quelle dei clay commerciali e del polimero caricato con la montmorillonite sodica. Ciò rende questo tipo di filler organomodificati più compatibili con le matrici di interesse che presentano temperature di processo abbastanza alte. Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, invece, si è riscontrato un incremento del modulo elastico dovuto alla presenza di una fase rigida all'interno del sistema. La temperatura di transizione vetrosa, invece, mostra valori oscillanti intorno a quello del polimero tal quale. Ciò può essere attribuito al duplice effetto della fase inorganica, che tende a ridurre la mobilità delle catene polimeriche con conseguente incremento della  $T_g$ , e del monomero che, avendo un peso molecolare basso, si comporta da plasticizzante abbassando tale valore.
- *Effetto dello shear rate*: la morfologia dei sistemi non risulta essere influenzata dalla differente velocità di rotazione delle viti dell'estrusore. Dal punto di vista della stabilità termica si è visto che all'aumentare della velocità di shear, diminuisce la resistenza alla degradazione dei sistemi esaminati. Ciò può essere attribuito al fatto che valori più elevati dello shear rate comportano anche incrementi della temperatura locale all'interno dell'estrusore, con conseguente degradazione della matrice polimerica già in fase di processo. La presenza di una fase inorganica dispersa all'interno della matrice garantisce un incremento del modulo elastico, raggiungendo il valore massimo in corrispondenza della velocità di rotazione di 100 rpm.

Per quanto concerne i sistemi ibridi a base di PET, sono state esaminate le proprietà morfologiche e termiche di miscele caricate con montmorillonite sodica, Cloisite 25A e clay modificato con il 63% in peso di BHET su base secca.

Il basso valore del d-spacing riscontrato mediante analisi morfologiche nel nanocomposito a base di montmorillonite sodica conferma la scarsa compatibilità tra le due fasi e la conseguente necessità di funzionalizzare la superficie del silicato. Per la Cloisite 25A, le alte temperature di processo della matrice influiscono sulla

degradazione della fase organica dell'organoclay, con conseguente collasso della struttura. L'abbassamento del d-spacing del clay modificato con il BHET può essere attribuito alla maggiore affinità che il monomero ha con la matrice piuttosto che con l'argilla, determinandone la fuoriuscita dalle lamelle. Nonostante le analisi morfologiche mostrino la presenza di una struttura intercalata e non esfoliata, l'aggiunta di NaMod al sistema garantisce una temperatura di inizio degradazione maggiore rispetto a quella riscontrata con l'organoclay commerciale. Questo infatti possiede una temperatura di inizio degradazione di gran lunga inferiore a quella di processo del PET, per la presenza di sali di ammonio non stabili ad alte temperature. La presenza della fase inorganica dispersa all'interno della matrice polimerica comporta generalmente una riduzione della mobilità delle catene, con conseguente incremento della temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ). Questo è quanto riscontrato nel caso del sistema ibrido a base di PET e montmorillonite, se confrontato con la matrice tal quale. Per quanto concerne gli altri due sistemi, l'effetto della carica inorganica sulla temperatura di transizione vetrosa risulta bilanciato da fenomeni distinti a seconda della tipologia di compatibilizzante organico utilizzato. Per il PET caricato con la Cloisite 25A, la  $T_g$  risulta essere più bassa di quella della matrice per problemi di degradazione durante la fase di processo; per il PET caricato con NaMod, invece, devono essere presi in esame due diversi contributi. Da una parte infatti l'argilla dispersa nella matrice spinge verso valori più alti della temperatura di transizione vetrosa, dall'altra la presenza di un monomero a basso peso molecolare determina un effetto plasticizzante della matrice che viaggia in direzione opposta. Ciò spiegherebbe il basso valore di  $T_g$  riscontrato su questo sistema e anche la temperatura più bassa alla quale avviene la cristallizzazione a caldo.

#### ***Sistemi a matrice poliestere caricati con clay modificato con amminosilani***

Le miscele a base di PBT e clay modificato con gli amminosilani hanno mostrato un miglioramento delle proprietà di adesione tra la montmorillonite e la matrice polimerica. Dalla caratterizzazione morfologica, infatti, si evince un incremento della distanza lamellare, rispetto alle corrispondenti polveri, ma la struttura risulta ancora solo intercalata o parzialmente esfoliata. Sebbene la stabilità termica di questi sistemi risulti essere maggiore rispetto a quella dei nanocompositi a base di organoclay

commerciali, non si evince ancora un significativo incremento rispetto alla matrice pura. Ciò può essere dovuto alla bassa concentrazione di amminosilani presente all'interno del clay, fatto che non favorisce una buona esfoliazione del sistema. Inoltre, se da una parte l'utilizzo di silani trifunzionalizzati garantisce l'incremento del d-spacing del clay, dall'altra dà luogo a reazioni di idrolisi sulle estremità delle lamelle, con conseguente formazione di ponti Si-O-Si, diminuzione della bagnabilità del silicato e difficoltà di intercalazione delle molecole di compatibilizzante nelle gallerie. Ciò spiega infatti il basso contenuto di amminosilani misurato tramite le prove termogravimetriche. Alla luce di questi risultati, nasce l'interesse verso uno studio più approfondito di questa tecnica di funzionalizzazione, utilizzando amminosilani monofunzionalizzati e, qualora fosse necessario, composti chimici in grado di schermare la superficie laterale delle lamelle da utilizzare prima della modifica del clay. Un'ulteriore alternativa per la realizzazione di ibridi a matrice poliestere termoplastica con questo tipo di organoclay è quella di far reagire il gruppo amminico del silano aggraffato alla superficie della montmorillonite con l'acido tereftalico, in modo da migliorare maggiormente l'adesione tra la carica e la matrice. Per avere una visione completa delle prestazioni finali di questi sistemi, sarà necessario affiancare alla caratterizzazione morfologica e termica, anche quella meccanica.

## *Bibliografia*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Alexandre, P. Dubois: *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of new class of materials*, Material science and engineering, 2000, **28**, 1-63.
- [2] T.J. Pinnavaia and G.W. Beall (editors): *Polymer-Clay Nanocomposites*, 2001, N.Y. John Wiley & Sons Ltd.
- [3] R.K. Bharadwaj, A.R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, A. K. Thompson: *Structure-property relationships in cross-linked polyester-clay nanocomposites*, Polymer, 2002, **43**, 3699-3705.
- [4] T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, J.S. Parent: *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*, Polymer, 2002, **43**, 5483-5491.
- [5] H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, L.J. Lee, K.W. Koelling: *Processing and properties of polymeric nano-composites*, Polymer engineering and science, 2001, **41**, 2036-2046.
- [6] J. Chang, K.M. Park, D. Cho: *Preparation and characterization of polyimide nanocomposites with different organo-montmorillonites* Polymer engineering and science, 2001, **41**, 1514-1520.
- [7] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskula, D. R. Paul: *Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight*, Polymer, 2001, **42**, 9929-9940.
- [8] S.W. Bridley, G. Brown, *Crystal Structure of Clay Minerals and Their X-ray Diffraction*, Mineralogical Society, London 1980.
- [9] K. Yano, A. Usuky, A. Okada, *Synthesis and Properties of polyimide-Clay Hybrid*, J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem., 1993, **31**, 2493-2498.
- [10] S. Bonner, D. Sabandith, C. Swaannack, W. Zhou, *Nanocomposite Polymer Film Technology*, <http://virtual.clemson.edu/groups/caeff/reugrop/reu/paper4/html>.

- [11] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawecher, B. Lu, C. Chung, *Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. Review of the Synthetic Routes and Materials Properties*, Chem. Mater., 2001, **13**, 3516-3523.
- [12] K. Yano, A. Usuky, A. Okada, *Synthesis and Properties of polyimide-Clay Hybrid Films*, J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem., 1997, **35**, 2289-2294.
- [13] J. Runt, D.M. Weisberg, R. Xu, J.T. Garret, E. Manias, A. Benesi, B. Gordon III, A.J. Snyder, G. Rosenberg, *Modified biomedical Poly(urethane) Block Copolymers: Nanocomposite and Polyisobutylene Com Polymers*, Polymers Preprints, 2001, **42**, 99.
- [14] P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Synthesis and Barrier Properties of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites*, J. Polym. Sc. Part A: Polym. Chem., 1995, **33**, 1047-1057.
- [15] *Nanocomposites: the latest developments*, Plastics Additives & Compounding, luglio/agosto 2000, 34-36.
- [16] M.C. Costache, M. J. Heidecker, E. Manias, C.A. Wilkie, *Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants*, Polym. Adv. Technol. 2006, **17**, 764-771
- [17] F. Samperi, C. Puglisi, R. Alicata, G. Montaudo, *Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature*, Polym. Degrad. Stabil., 2004, **83**, 3-10.
- [18] E. P. Giannelis, *Polymer-layered Silicate Nanocomposites*, Advanced materials, vol. 8, 29-35 (1996).
- [19] R. Dagani, *Putting the "nano" into composites*, Chemical and Engineering News, 7/6/1999.
- [20] P. C. LeBaron, T. J. Pinnavaia, Z. Wang; *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: an Overview*, Applied Clay Science, 15 11-29 (1999).
- [21] Carter LW, Hendricks JG, Bolley DS. United States patent No. 2531396 (1950) (assigned to National Lead Co.).
- [22] Nahin PG, Backlund PS. United States patent No.3084117 (1963) (assigned to Union Oil Co.).

- [23] Fujiwara S, Sakamoto T. Japanese Kokai Patent Application No. 109998 (1976) (assigned to Unichika K.K., Japan).
- [24] Okada A, Fukushima Y, Kawasumi M, Inagaki S, Usuki A, Sugiyama S, Kurauch T, Kamigaito O. United States patent No. 4739007 (1988) (assigned to Toyota Motor Co., Japan).
- [25] Kawasumi M, Kohzaki M, Kojima Y, Okada A, Kamigaito O. United States patent No. 4810734 (1989) (assigned to Toyota Motor Co., Japan).
- [26] J.W. Cho, D.R. Paul, *Nylon 6 nanocomposites by melt compounding*, *Polymer*, 42, 1083-1094 (2001).
- [27] H.R. Tennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer*, 2001, **42**, 9513.
- [28] T. D. Fornes, P. J. Yoon, D.L. Hunter , H. Keskula, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, **43**, 5915.
- [29] T.Liu, K. P. Lim, W.C. Tjiu, K.P. Pramoda, Z. Chen, *Polymer*, 2003, **44**, 3529.
- [30] M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *J. Appl. Polym.Sci.*, 1997, **66**, 1781.
- [31] K.M. Lee, C.D. Han, *Polymer*, 2003, **44**, 4573.
- [32] Tsai T-Y. In: Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. *Polymer-clay nanocomposites*. New York: Wiley; 1997.
- [33] Imai Y, Nishimura S, Abe E, Tateyama H, Abiko A, Yamagushi A, Aoyama T, Taguchi H, *Chem. Mater.* 2002; 14:477.
- [34] Ke Y, Long C, Ke Y, Oi Z. *J Appl Polym Sci* 1997; 71:1139.
- [35] Beall GW, Tsipursky S, Sorokin A, Goldman A, US Patent 5,578,692, 1996.
- [36] Tsipursky S, Beall GW, Sorokin A, Goldman A, US Patent 5,721,306, 1998.
- [37] Tsai T-Y, Hwang C-L, Lee S-Y. *SPE-ANTEC Proc* 2000; 248:2412.
- [38] Matayabas Jr JC, Turner SR. In: Pinnavaia TJ, Beall GW, editors. *Polymer-clay nanocomposites*. New York: Wiley; 1997.
- [39] X.. Li, T. Kang, W. Cho, J. Lee, C. Ha: *Macromol. Rapid Commun.*, 2001, **22**, 1306-1312.

- [40] S. Lee, H. Park, H. Lim, X.. Li, T. Kang, W. Cho, J. Lee, C. Ha: *Polymer*, 2002, **43**, 2495-2500.
- [41] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jerome, P. Dubois: *Polymer*, 2002, **43**, 4017-4023.
- [42] G. Lagaly, *Interactions of alkylamines with different types of layered compounds*; *Solid State Ionics*, 22, 43-51 (1986).
- [43] E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis; *Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates*, *J Chem. Phys.*, 108, 7410-7415 (1998).
- [44] C. Lorenzetti, *I poliesteri*, [www.geocities.com/ingegnerechimico](http://www.geocities.com/ingegnerechimico).
- [45] I. Goodman, B.F. Nesbitt, *J. Polym. Sci.*, 1960, **48**, 423.
- [46] Zeitler, *Melliand Textilberichte*, 1985, **66**, 132.
- [47] K. Burzin, P.J. Frenzel, *Angew. Makromol. Chem*, 1978, **71**, 61.
- [48] W.R. Judgkins, K. Theurer, T. Mariani, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* 1978, **34**,145.
- [49] J.R. Kirby, A.J. Baldwin, P.H. Heidner, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 1306.
- [50] I. Goodman in “*Encyclopedia od Polymer Science and Engineering*”, Wiley-Interscience Publisher, New York, 1988, **12**, 12.
- [51] J.Y. Jadhav, S.V. Kantor, in “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”, Wiley-Interscience Publisher, New York, 1988, **12**, 217.
- [52] I. Goodman, in “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”, Ed. N.M. Bikales, Interscience, New York, 1969, **11**, 62.
- [53] K. Tomita, H. Ida, *Polymer*, 1973, **14**, 55.
- [54] V. Ignatov, F. Pilati, C. Carraro, V. Tartari, G. Nadali, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, **58**, 771.
- [55] H. Zimmermann, in “*Developments in Polymer Degradation*”, Ed. N. Grassie, Applied Science, London, 1984, **5**, 79.
- [56] E.P. Goodings, *SCI Monogr.*, 1961, **13**, 211.
- [57] H.K. Reimschuessel, T. De Bona, A.K.S. Murthy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, **17**, 3217.
- [58] H.K. Reimschuessel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 117.

- [59] H.L. Tarub, P. Hirt, H. Herlinger, W. Oppermann, *Angew. Makromol. Chem.*, 1995, **230**, 179.
- [60] F. Leverd, A. Fradet, E. Marechal, *Eur. Polym. J.*, 1987, **23**, 699.
- [61] R.M. Lum, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, **17**, 203.
- [62] A. Buyle Padias, H.K. Hall, Jr, *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, **19**, 1021.
- [63] F. Pilati, P. Manaresi, B. Fortunato, A. Munari, V. Passalacqua, *Polymer*, 1981, **22**, 799.
- [64] V. Passalacqua, F. Pilati, V. Zamboni, B. Fortunato, P. Manaresi, *Polymer*, 1976, **17**, 1044.
- [65] S. Chang, M. Sheu, N. Chang, *J. Appl. Polym. Chem. Ed.*, 1982, **20**, 2053.
- [66] D.N. Bikiaris, G.P. Karayannidis, *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, **63**, 213.
- [67] N. Grassie, G. Scott, "Polymer Degradation and Stabilisation", Cambridge University Press, 1985, 17.
- [68] C. Bastioli, I. Guanella, G. Romano, *Polym. Comp.*, 1990, **7**, 182.
- [69] H. Zimmermann, Dao Duy Chu, *Faserforsch Textiltech*, 1973, **24**, 445.
- [70] D.A.S. Ravens, I.m. Ward, *Trans Faraday Soc.*, 1967, **21**, 557.
- [71] K. Berres, B. Homburg, G. Hettrich, *Kunststoffe*, 1993, **10**, 30.
- [72] V. Passalacqua, F. Pilati, V. Zamboni, B. Fortunato, P. Manaresi, *Polymer*, 1976, **17**, 1044.
- [73] V. Hornof, *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1981, **A15**, 503.
- [74] O.H. Liw, Ph.D. Thesis, University of Manchester Institute of Science and Technology, Manchester, UK, 1972.
- [75] M. Droscher, *Makromol. Chem.*, 1980, **181**, 789.
- [76] L.R. Burke, J.M. Newcome, *Plast. Eng.*, 1982, **35**.
- [77] B.J. Chisholm, J.G. Zimmer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **76**, 1296.
- [78] K.D. Asmus, M. Fleissner, *Br. Polym. J.*, 1970, **2**, 295.
- [79] M. Gilbert, F.J. Hybart, *Polym*, 1972, **13**, 327.
- [80] E.R. Dixon, J.B. Jackson, *J. Mater. Sci.*, 1968, **3**, 464.
- [81] B.J. Chilshom, P.M. Fong, J.G. Zimmer, R. Hendrix, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **74**, 889.
- [82] H.K. Reimschuessel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 117.

- [83] S.A. Jabarin, E.A. Lofgren, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, **32**, 5315.
- [84] S.G. Hovenkamp, J.P. Munting, *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1970, **8**, 679.
- [85] [www.geocities.com/ingegnerechimico](http://www.geocities.com/ingegnerechimico)
- [86] <http://www.polimerica.it/modules.php?name=News&file=print&sid=581>.
- [87] R.A. Vaia, H. Hishii, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1694.
- [88] R.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7990.
- [89] A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, *Macromolecules*, 1998, **31**, 8370.
- [90] A.C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Y. Lyatskaya, *Acc. Chem. Res.* 1999, **8**, 651.
- [91] Y. Lyatskaya, A.C. Balazs, *Macromolecules*, 1998, **31**, 6676.
- [92] R.A. Vaia, K. D. Kandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8080.
- [93] R.A. Vaia, K. D. Kandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 2628.
- [94] C. Wan, X. Qiao, Yo. Zhang, Yi. Zhang, *Polymer testing*, 2003, **22**, 453.
- [95] J.F. Fried, *Polymer science and technology*, Prentice Hall Inc., 1995.
- [96] J.F. Shackelford, *Introduction to materials science for engineers*, Prentice-Hall International Inc., 1998
- [97] E. Verdonck, K. Schaap, L. Thomas, *Int. J. Pharm.*, **192** (3) 1999.
- [98] A. M. Shanmugaraj, K. Y. Rhee, S. H. Ryu *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 854.