

**Oggetto:** Preparazione campioni per prove dinamo-meccaniche e per analisi.

**Problematiche:**

Studio tramite microscopia di due polveri fornite ottenute da biomasse. Utilizzo delle polveri per la preparazione di compound a base polietilenica a varie concentrazioni di carica. Studio dei compound così ottenuti tramite analisi termiche, reologiche e dinamo-meccaniche. Confronto degli effetti dati dalle due cariche alle differenti concentrazioni testate.

**Campioni forniti da MICA:**

- LDPE nero da ripasso (LDPE)
- Polvere di canapulo
- Polvere di taglio

Per le prove comparative è stato anche usato anche un Polietilene commerciale ad alta fluidità (PE), già presente nei laboratori LaMPo

**Studio sulla problematica:**

**Preparazione campioni per prove dinamo-meccaniche e per analisi:**

**Preparazione di compound tramite estrusione e stampaggio ad iniezione:**

Sono stati preparati diversi compound utilizzando due polimeri a base polietilenica come base e due differenti cariche naturali fornite da MICA Srl, utilizzate in diverse concentrazioni.

I compound preparati sono stati i seguenti:

- PE 100 parti – Canapulo 20 parti.
- PE 100 parti – Canapulo 65 parti.
- PE 100 parti – Tiglio 20 parti.
- PE 100 parti – Tiglio 65 parti.
- LDPE 100 parti – Canapulo 20 parti.
- LDPE 100 parti – Canapulo 65 parti.
- LDPE 100 parti – Tiglio 20 parti.
- LDPE 100 parti – Tiglio 65 parti.

I compound sopra indicati sono stati ottenuti tramite estrusione, usando un estrusore bivate corotante (200 rpm – diametro viti = 11 mm, L/D = 40) con otto zone riscaldate, usando il seguente profilo di temperature:

- Zona 1: 170 °C.
- Zona 2: 170 °C.
- Zona 3: 180 °C.
- Zona 4: 170 °C.
- Zona 5: 170 °C.
- Zona 6: 170 °C.
- Zona 7: 170 °C.
- Zona 8: 170 °C.
- Die: 180 °C.

I compounds così ottenuti sono stati utilizzati per la preparazione di provini per prove dinamomeccaniche tramite stampaggio ad iniezione (Provini stampati secondo norma ISO527/5A, pressa Babyplast).

#### INDICE:

ANALISI MORFOLOGICHE (SEM)	Pag. 3
ANALISI TERMICHE (DSC)	Pag. 5
ANALISI REOLOGICHE (Reometro rotazionale)	Pag. 6
PROVE DINAMO-MECCANICHE (Dinamometro)	Pag. 10
CONCLUSIONI	Pag. 10
APPENDICE: Analisi termiche (grafici)	Pag. 11

### Analisi morfologica delle cariche utilizzate:

Le cariche utilizzate per la preparazione dei compound sono state analizzate tramite analisi SEM, per verificare morfologia e dimensione media delle particelle. In **Figura 1** e **Figura 2** sono riportate rispettivamente le micrografie SEM del campione di canapulo e del campione di taglio, ad uguale ingrandimento.

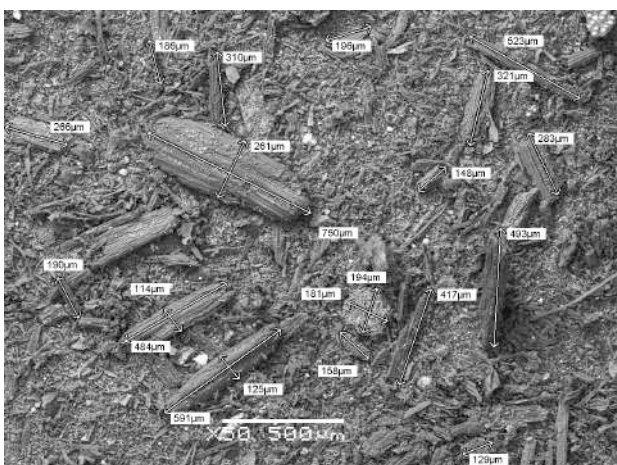


**Figura 1:** Micrografia SEM canapulo.

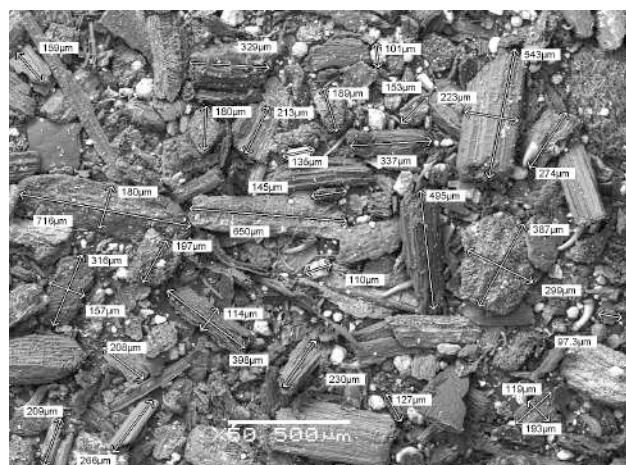


**Figura 2:** Micrografia SEM taglio.

Le due cariche sono nettamente differenti. Il campione di canapulo (**Figura 1**) è costituito da particelle suddivisibili in due gruppi dimensionalmente differenti: una parte ridotta di particelle, con forma allungata, con una lunghezza media intorno ai 500  $\mu\text{m}$  e larghezza media intorno ai 100  $\mu\text{m}$  (**Figura 3**). La seconda parte di particelle, che costituiscono la maggior parte del volume del campione, ha dimensioni significativamente più contenute (**Figura 5**). Al contrario, il campione di Tiglio mostra avere particelle in media più grandi (**Figura 2**), con una lunghezza media superiore ai 500  $\mu\text{m}$  e larghezza superiore ai 150  $\mu\text{m}$  (**Figura 4**).



**Figura 3:** Dimensioni delle particelle più grosse di canapulo.



**Figura 4:** Dimensioni delle particelle di taglio.

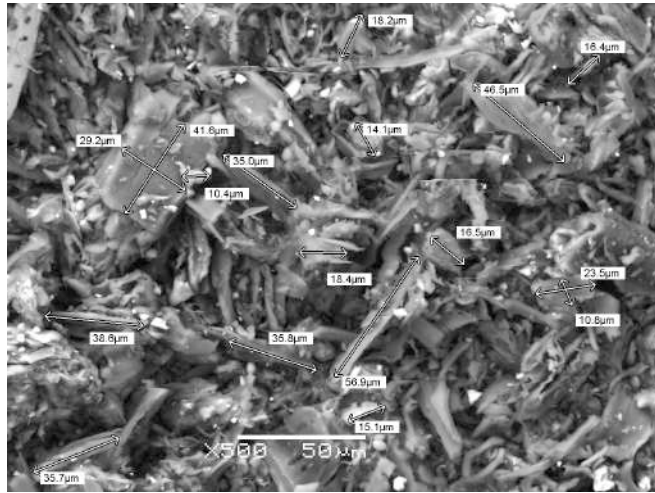


Figura 5: Dimensioni delle particelle più piccole di canapulo.

### Analisi termiche DSC dei compositi preparati:

I compositi preparati, così come i polimeri vergini sono stati analizzati tramite analisi DSC, utilizzando il seguente programma di temperatura:

1. Riscaldamento da 25 °C a 190 °C a 10 °C/min.
2. Isotherma a 190 °C per 5 minuti.
3. Raffreddamento da 190 °C a 25 °C a 10 °C/min.
4. Isotherma a 25 °C per 2 minuti.
5. Riscaldamento da 25 °C a 190 °C a 10 °C/min.

Vengono considerate le temperature di fusione in seconda scansione: si effettuano due riscaldamenti per annullare la storia termica del polimero. In **Tabella 1** vengono riportate le temperature di cristallizzazione dal fuso ( $T_C$ ) e fusione ( $T_M$ ) per tutti i campioni con PE, In **Tabella 2** sono indicate le stesse temperature ma relative ai campioni di LDPE.

<b>Campione</b>	<b><math>T_C</math> (°C)</b>	<b><math>T_M</math> (°C)</b>
<i>PE</i>	94,48	104,45
<i>PE100_Canapulo20</i>	94,65	104,71
<i>PE100_Canapulo65</i>	94,13	105,64
<i>PE100_Tiglio20</i>	94,47	104,57
<i>PE100_Tiglio65</i>	94,47	104,78

**Tabella 1:** temperature di cristallizzazione e fusione dei compositi con PE.

<b>Campione</b>	<b><math>T_C</math> (°C)</b>	<b><math>T_M</math> (°C)</b>
<i>LDPE da ripasso</i>	114,35	123,92
<i>LDPE100_Canapulo20</i>	114,59	123,90
<i>LDPE100_Canapulo65</i>	113,77	124,91
<i>LDPE100_Tiglio20</i>	114,50	123,61
<i>LDPE100_Tiglio65</i>	114,44	123,81

**Tabella 2:** temperature di cristallizzazione e fusione dei compositi con LDPE da ripasso.

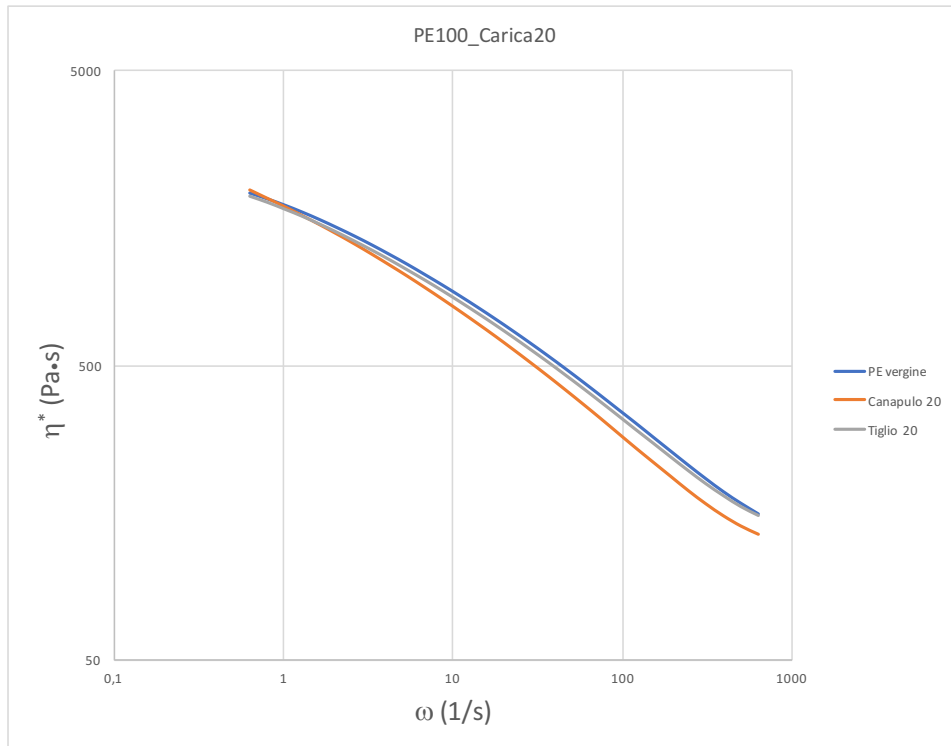
Come è possibile osservare dai dati riportati in tabella, così come dai termogrammi relativi (riportati da **Figura 11** a **Figura 20**) la presenza delle cariche non influenza il comportamento termico dei compositi, le cui temperature di cristallizzazione e fusione rimangono costanti e uguali al polimero vergine utilizzato come base.

### Analisi reologiche dei compositi preparati:

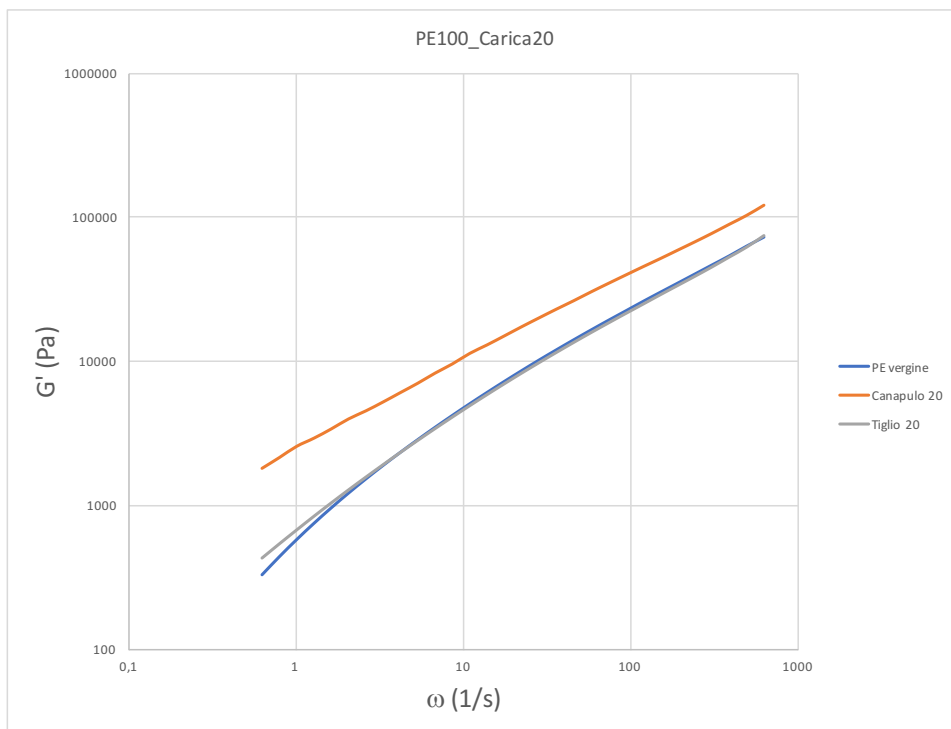
Tutti i compositi preparati, così come i polimeri vergini, sono stati analizzati tramite analisi reologiche. È stato utilizzato un sistema di misura a piatti paralleli (diametro 25 mm, distanza tra i piatti 1 mm). È stato imposto uno strain del 5%, variando la frequenza da 100 Hz a 0,1 Hz con progressione logaritmica dei punti di analisi (30 punti) a 150 °C per i campioni in PE e 160 °C per quelli in LDPE.

I campioni caricati con canapulo e taglio sono differenti tra loro, In **Figura 6** vengono riportate le curve reologiche dei campioni con 20 parti di carica in PE confrontati con il polimero vergine. I dati sono riportati in un grafico viscosità complessa ( $\eta^*$ , Pa·s) vs frequenza angolare ( $\omega$ , 1/s). Come è possibile osservare, a basse frequenze i campioni di PE vergine e il composito PE100\_Tiglio20 hanno viscosità simile e più alta rispetto al campione PE100\_Canapulo20. Spostandosi verso frequenze più basse questa differenza diminuisce sensibilmente: a 0,1 Hz il composito con canapulo risulta avere una viscosità maggiore rispetto agli altri due campioni analizzati. La ragione di questo andamento può essere trovata analizzando le curve relative al modulo elastico ( $G'$ , Pa), riportate in **Figura 7**. In questo grafico appare chiaramente che il campione con canapulo possiede un modulo elastico nettamente maggiore rispetto a quello del compound con taglio e a quello del PE puro, che presentano andamento simile tra loro. È possibile che la presenza di particelle più fini nel canapulo possa garantire una maggior omogeneità nella dispersione della carica all'interno della matrice polimerica, garantendo quindi un maggior effetto di rinforzo. Questo si traduce in un maggior valore di modulo elastico, così come in una maggior viscosità del fuso a basse frequenze.

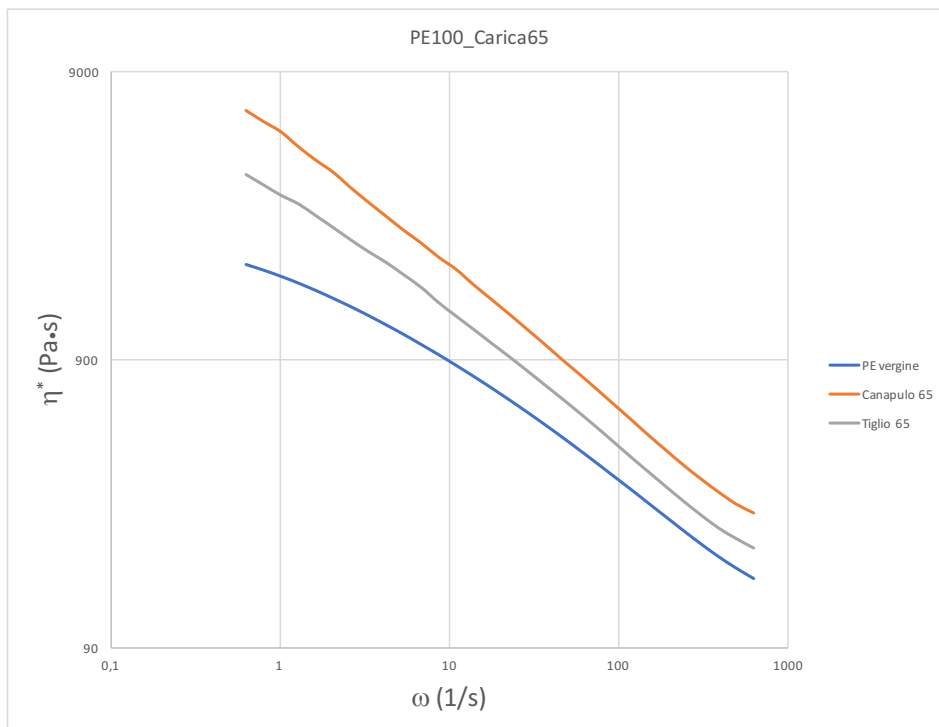
La differenza tra taglio e canapulo appare ancor più marcata a maggior concentrazione di carica. In **Figura 8** vengono riportate le curve di  $\eta^*$  per i campioni con 65 parti di canapulo e taglio confrontate ancora con il polimero vergine. Come detto, per questi campioni l'effetto di rinforzo è significativamente più marcato, con un consistente aumento dei valori di viscosità complessa sia per il composito PE100\_Canapulo65 che per il PE100\_Tiglio65. Sebbene l'effetto di rinforzo sia ben evidente per entrambe le cariche appare chiaro il maggior effetto garantito dal Canapulo, con un aumento di 0,5 ordini di grandezza a 0,1 Hz rispetto al PE vergine, contro gli 0,3 ordini di grandezza dati dal taglio, alla stessa frequenza.



**Figura 6:** Curve reologiche dei compositi con 20 parti di carica in PE: viscosità complessa.



**Figura 7:** Curve reologiche dei compositi con 20 parti di carica in PE: modulo elastico.

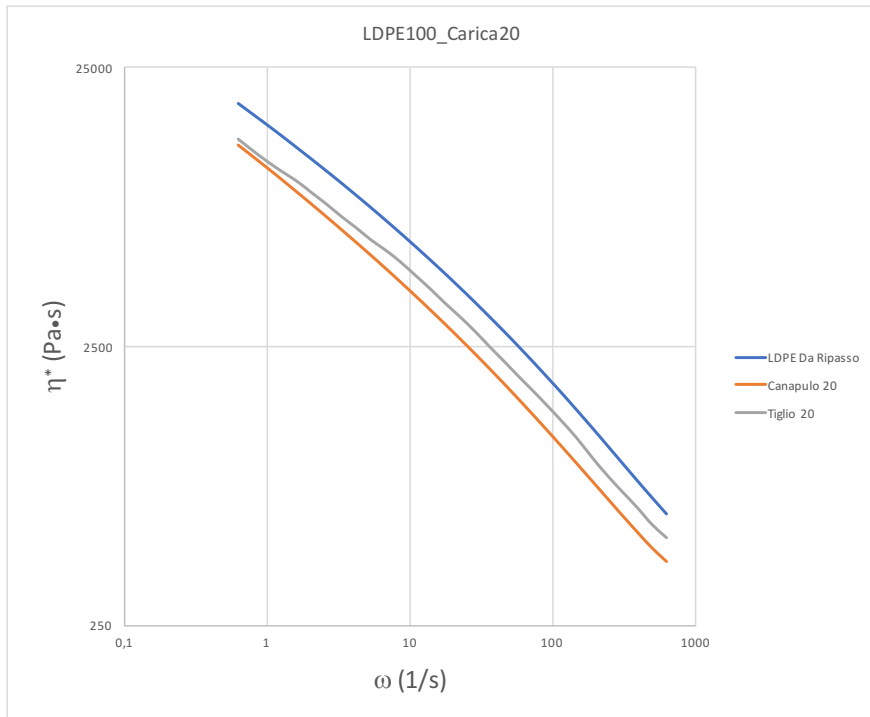


**Figura 8:** Curve reologiche dei compositi con 65 parti di carica in PE: viscosità complessa.

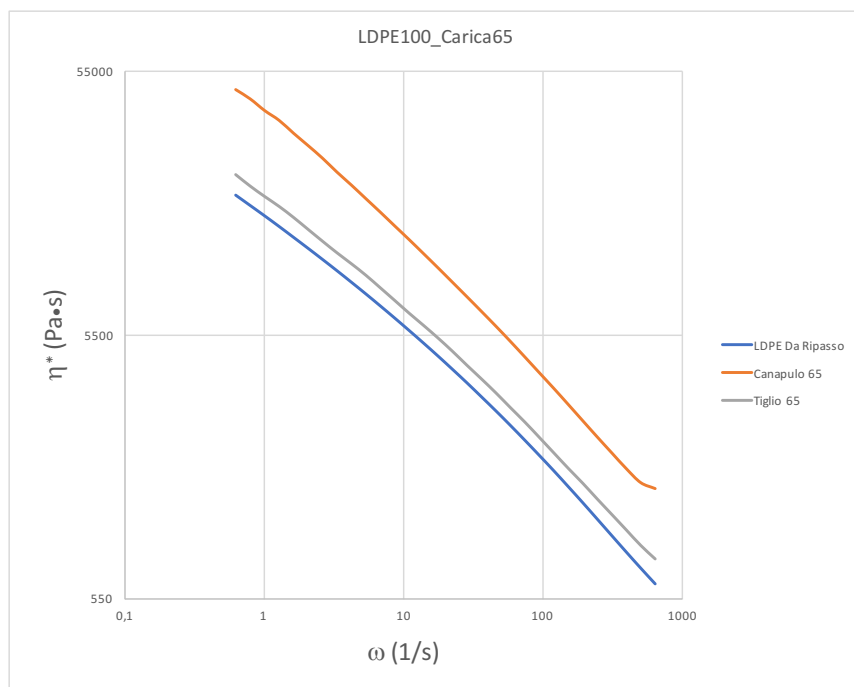
Gli andamenti appena descritti vengono riscontrati in maniera simile nei compositi preparati con LDPE da ripasso. In **Figura 9** vengono riportate le curve  $\eta^*$  vs  $\omega$  per i campioni con 20 parti di carica confrontati con l'LDPE vergine. Appare dal grafico che le due cariche, in questo caso, non danno un aumento di viscosità del fuso al contrario di quanto visto in precedenza per i compositi di PE. È però importante sottolineare il fatto che esiste già in partenza una differenza molto marcata tra le viscosità dei due polimeri vergini, con l'LDPE da ripasso che presenta un valore di  $\eta^*$  maggiore di ben un ordine di grandezza rispetto al PE precedentemente discusso. In questo caso, quindi, la maggior viscosità del polimero di partenza smorza in maniera decisa l'effetto delle cariche, risultando addirittura in una diminuzione della viscosità per i campioni LDPE100\_Canapulo20 e LDPE100\_Tiglio20 rispetto all'LDPE da ripasso vergine. Anche in questo caso, comunque, si hanno differenze tra le due cariche, con il canapulo che porta a viscosità inferiori rispetto al taglio.

Per quanto riguarda invece i compositi con 65 parti di carica, il comportamento reologico che si osserva appare più simile a quello registrato per i compositi di PE ad uguale concentrazione di carica. Come è possibile osservare in **Figura 10** entrambi i campioni, LDPE100\_Canapulo65 e LDPE100\_Tiglio65, mostrano un aumento della viscosità rispetto al polimero vergine con, ancora una volta, una viscosità maggiore per il compound contenente canapulo. Tiglio e polimero vergine hanno viscosità simile.





**Figura 9:** Curve reologiche dei compositi con 20 parti di carica in LDPE da ripasso: viscosità complessa.



**Figura 10:** Curve reologiche dei compositi con 65 parti di carica in LDPE da ripasso: viscosità complessa.

### Prove dinamo-meccaniche:

Secondo norma, sono stati testati 5 provini per ogni campione. In **Tabella 3** sono riportati i valori medi ottenuti per i compound di canapulo e tiglio con PE, in **Tabella 4** i valori medi per i compound con LDPE da ripasso. Nelle tabelle vengono indicati modulo tensile ( $E_T$ , MPa), sforzo a snervamento ( $\sigma_M$ , MPa) e deformazione percentuale a snervamento ( $\epsilon_M$ )

<b>Campione</b>	<b><math>E_T</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_M</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_M</math></b>
<i>PE</i>	65,1	8,37	103,4
<i>PE100_Canapulo20</i>	119	7,63	45,9
<i>PE100_Canapulo65</i>	163	6,92	7,20
<i>PE100_Tiglio20</i>	101	7,23	47,1
<i>PE100_Tiglio65</i>	157	6,31	10,0

**Tabella 3:** Valori medi di interesse per le prove dinamo-meccaniche effettuate sui compound di PE.

<b>Campione</b>	<b><math>E_T</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_M</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_M</math></b>
<i>LDPE da ripasso</i>	113	17,5	150,5
<i>LDPE100_Canapulo20</i>	162	13,0	48,0
<i>LDPE100_Canapulo65</i>	264	11,8	7,30
<i>LDPE100_Tiglio20</i>	148	13,7	62,8
<i>LDPE100_Tiglio65</i>	195	9,84	10,6

**Tabella 4:** Valori medi di interesse per le prove dinamo-meccaniche effettuate sui compound di LDPE.

Come è possibile osservare dai valori tabulati, i risultati delle prove dinamo-meccaniche si accostano agli andamenti osservati con le analisi reologiche. In **Tabella 3**, si osserva che tutti i compositi possiedono un modulo tensile più elevato rispetto al PE vergine. Di contro sia  $\sigma_M$  che  $\epsilon_M$  diminuiscono per i compositi rispetto al PE vergine. Tra questi compositi il più promettente appare essere il compound PE100\_Canapulo65, che risulta avere il valore più alto di  $E_T$ . In ogni caso, i moduli e gli sforzi dei compound con il canapulo sono superiori a quelli dei compound con il tiglio.

Simili osservazioni possono essere fatte per i compositi preparati con LDPE da ripasso. Anche in questo caso i compositi presentano un incremento dei valori di  $E_T$ , con il massimo che si raggiunge con il composito a più alta percentuale di canapulo (LDPE100\_Canapulo65). Questo compound presenta un incremento di oltre il 130% del valore del modulo tensile rispetto all'LDPE "verGINE" e del 35% superiore rispetto all'analogo compound contenente tiglio (LDPE100\_Tiglio65). Anche in questo caso si registra un aumento di rigidità dei compositi rispetto al polimero vergine, che si traduce in una diminuzione dei valori di sforzo e deformazione percentuale a snervamento.

### CONCLUSIONI:

In conclusione, canapulo e tiglio risultano differenti a livello microscopico e i compound, ottenuti a partire da poliolefine, con canapulo mostrano proprietà differenti rispetto a quelli ottenuti con tiglio, avendo in generale una maggior viscosità del fuso e moduli più elevati.

Dipartimento di Chimica  
CRC Materiali Polimerici – LaMPo  
Dott. Hermes Farina  
Dott. Marco Orteni  
Dott. Stefano Gazzotti

Appendice: Analisi termiche (grafici)

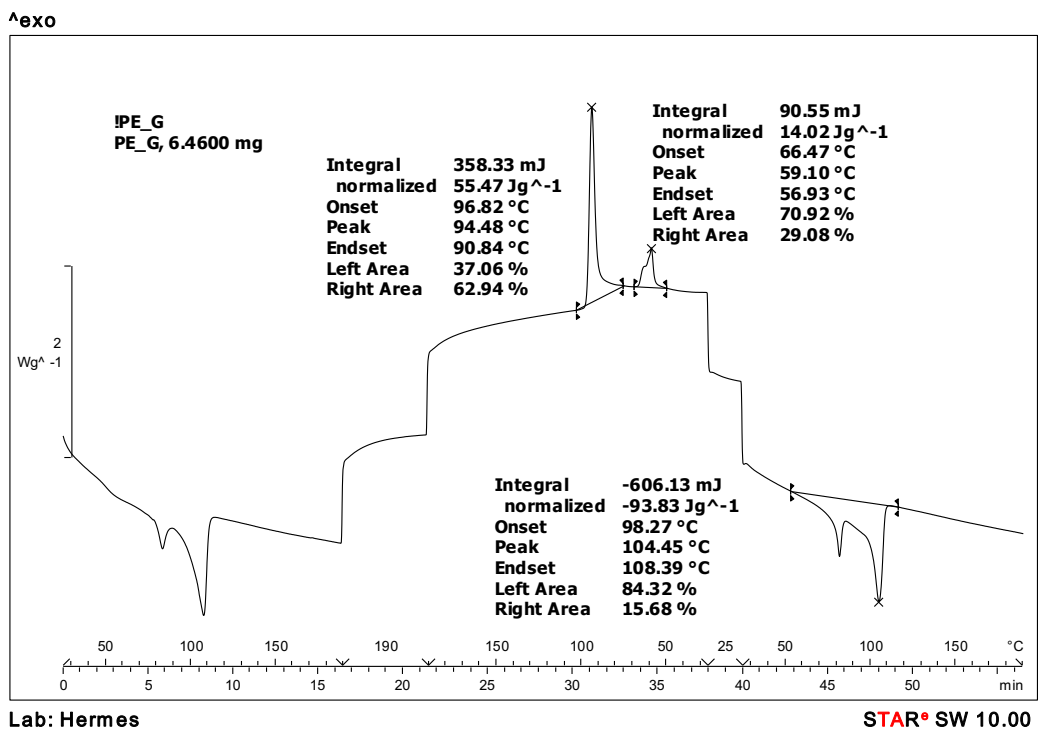


Figura 11: termogramma DSC del campione di PE vergine.

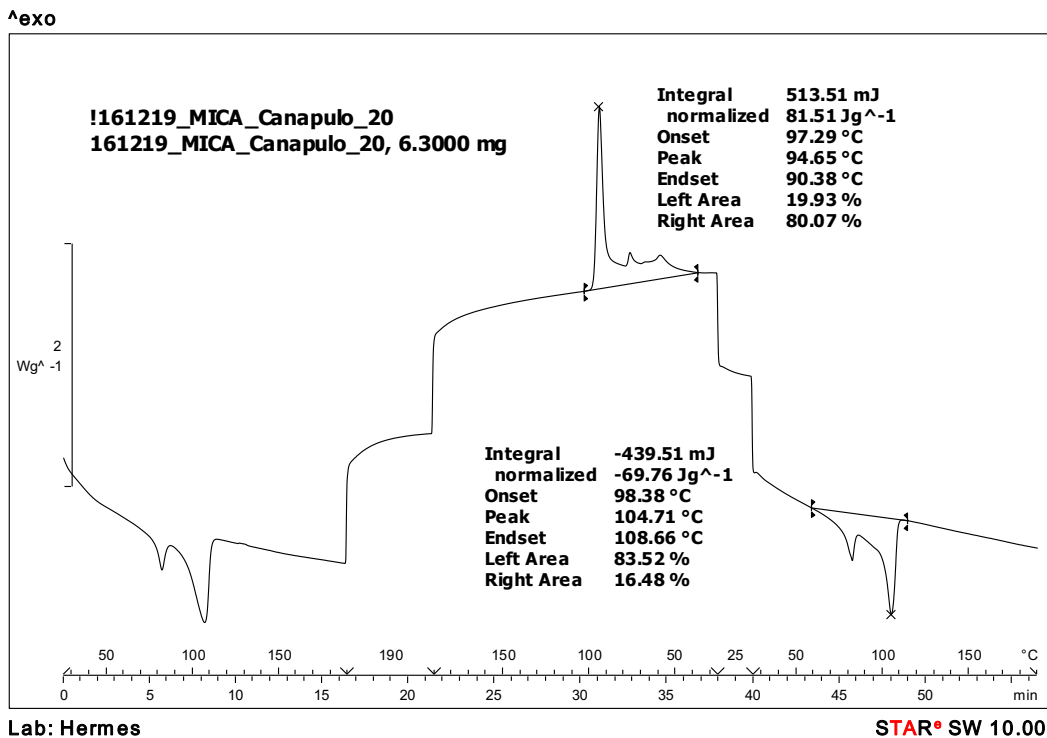
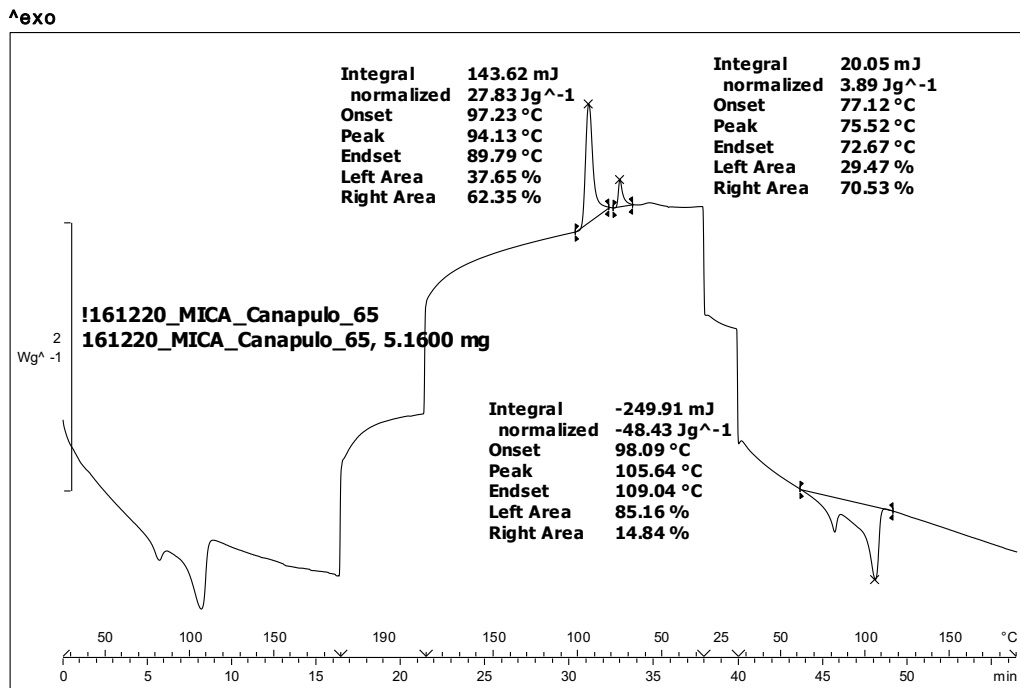


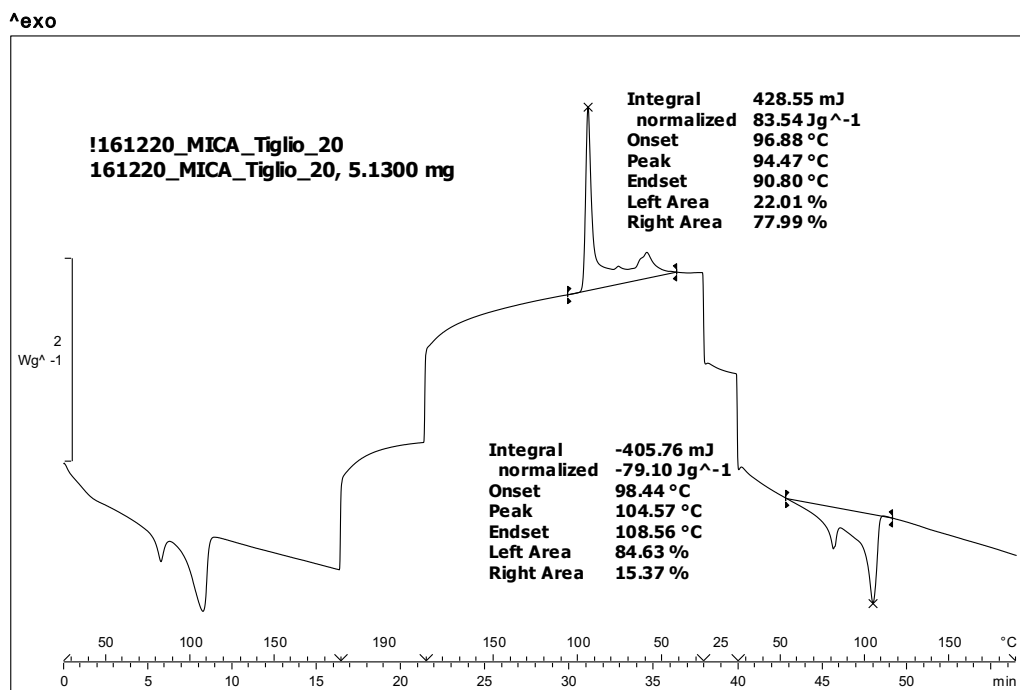
Figura 12: termogramma DSC del compound PE100\_Canapulo20.



Lab: Hermes

STAR<sup>®</sup> SW 10.00

Figura 13: termogramma DSC del compound PE100\_Canapulo65.



Lab: Hermes

STAR<sup>®</sup> SW 10.00

Figura 14: termogramma DSC del compound PE100\_Tiglio20.

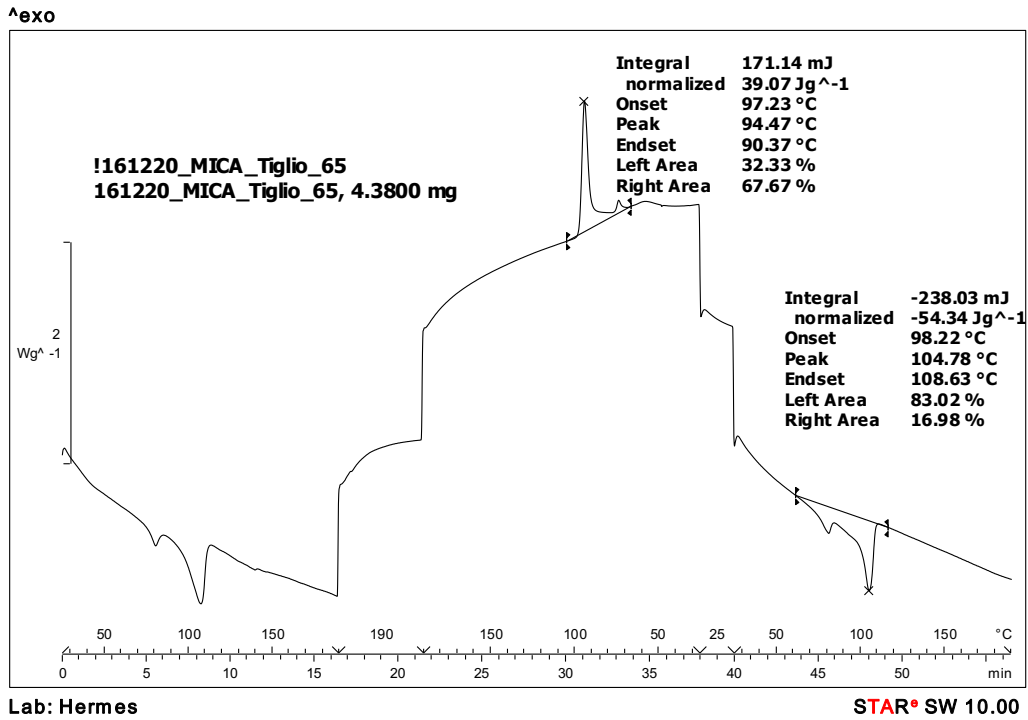


Figura 15: termogramma DSC del compound PE100\_Tiglio65.

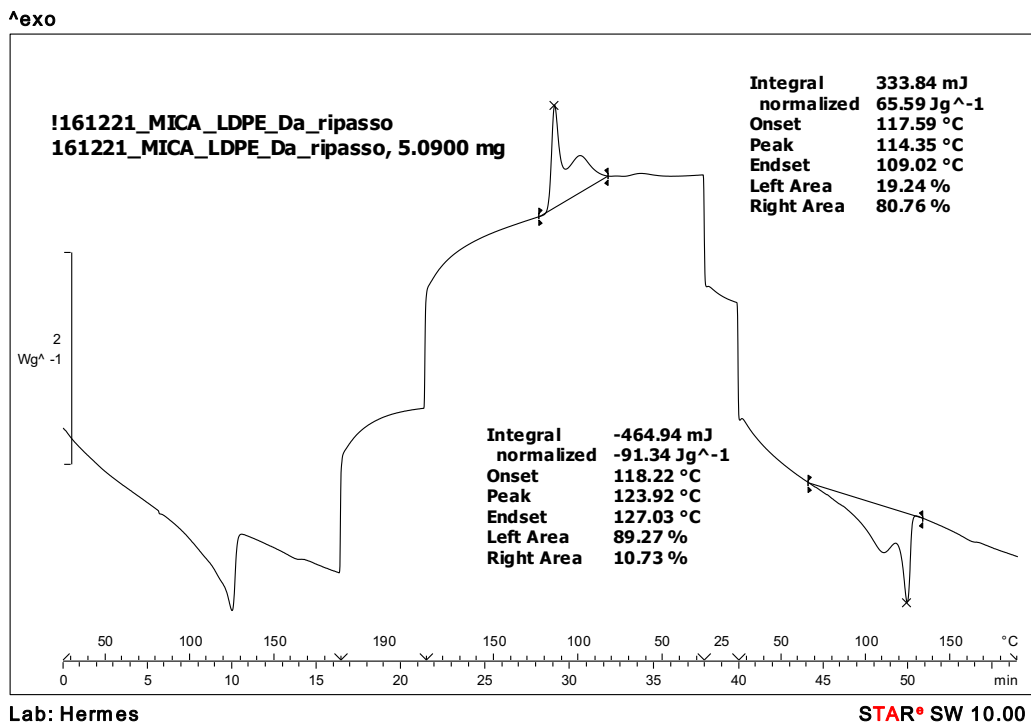
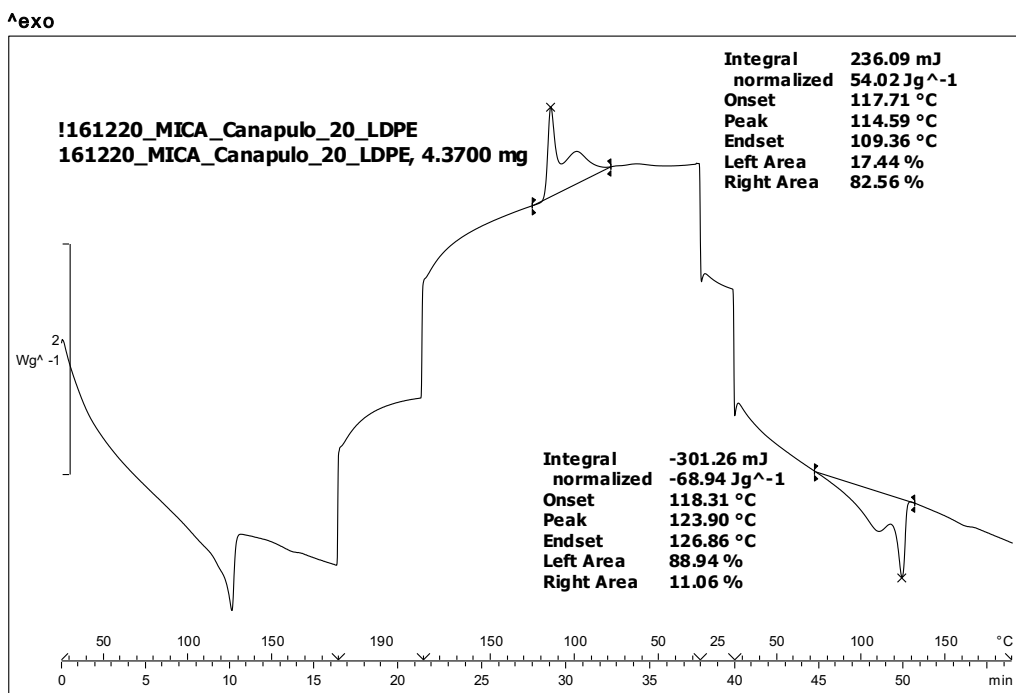


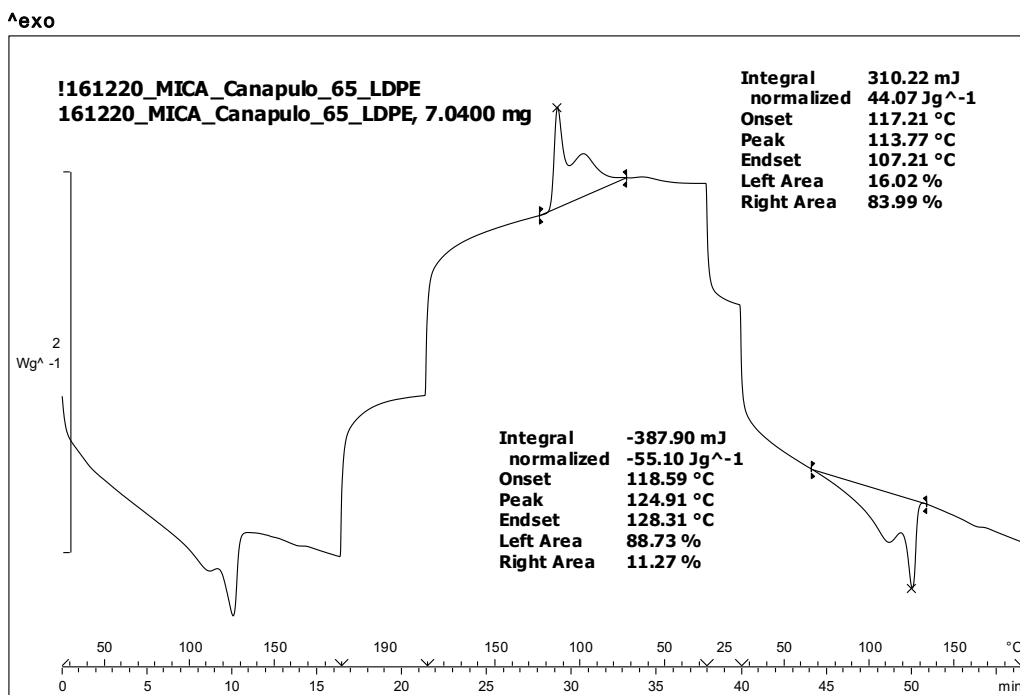
Figura 16: termogramma DSC del compound LDPE da ripasso vergine.



Lab: Hermes

STAR<sup>®</sup> SW 10.00

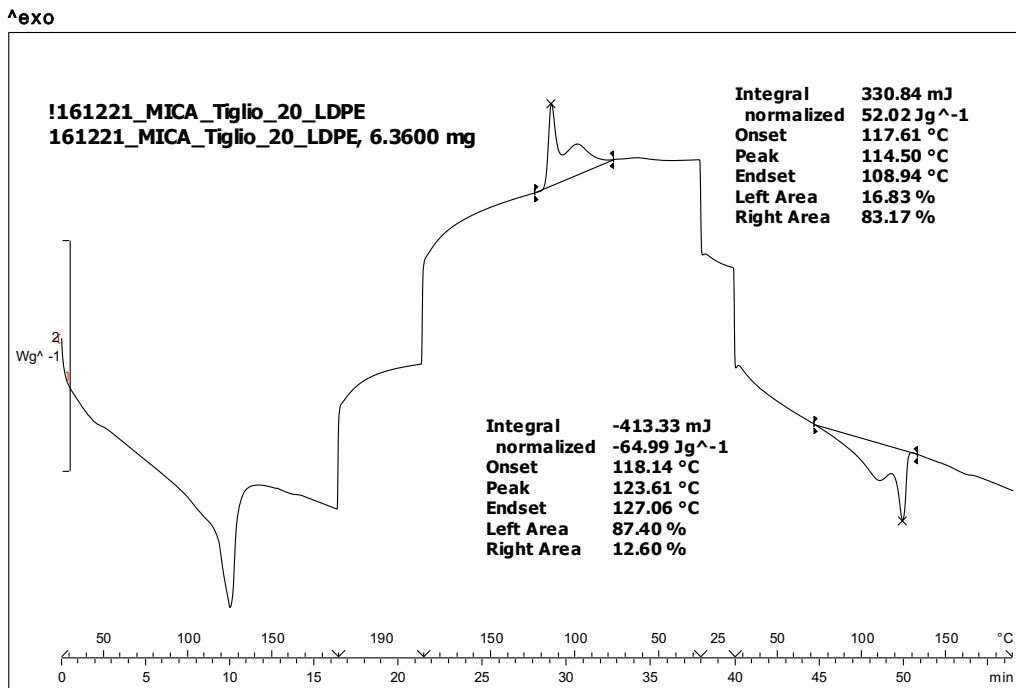
Figura 17: termogramma DSC del compound LDPE100\_Canapulo20.



Lab: Hermes

STAR<sup>®</sup> SW 10.00

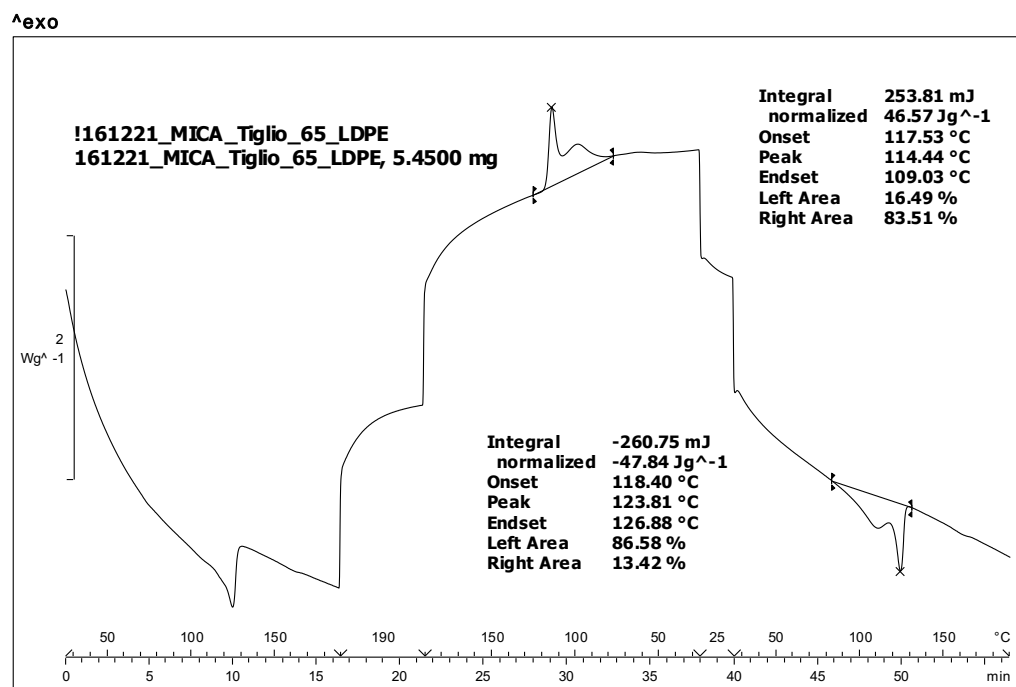
Figura 18: termogramma DSC del compound LDPE100\_Canapulo65.



Lab: Hermes

STAR<sup>®</sup> SW 10.00

Figura 19: termogramma DSC del compound LDPE100\_Tiglio20.



Lab: Hermes

STAR<sup>®</sup> SW 10.00

Figura 20: termogramma DSC del compound LDPE100\_Tiglio65.