



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MESSINA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA

Dottorato di Ricerca in "Ingegneria e Chimica dei Materiali e delle Costruzioni"

XXXII Ciclo

***Progettazione di materiali innovativi a base di
polietilene per applicazioni ingegneristiche
avanzate***

Tesi di Dottorato di:

Cristina SCOLARO

Cristina Scolaro

Tutor:

Prof.ssa Annamaria VISCO

Annamaria Visco

Coordinatore del Dottorato:

Prof. Giovanni NERI

Giovanni Neri

Settore Scientifico Disciplinare ING-IND/22

2016–2019



Lo scienziato nel suo laboratorio non è solo un tecnico, è anche un bambino davanti a fenomeni della Natura che lo affasciano come un racconto di fate.

Marie Curie

INDICE

INDICE DEGLI ACRONIMI.....	V
PREMESSA	1
OBIETTIVI.....	3
1 STATO DELL'ARTE SUL POLIETILENE	9
1.1 IL POLIETILENE.....	9
1.2 UHMWPE.....	15
1.2.1 IMPIEGHI E UTILIZZO DEL UHMWPE NELLE SALDATURE LASER.....	18
1.2.2 IMPIEGHI E UTILIZZO DEL UHMWPE NEL SETTORE BIOMEDICO.....	22
1.3 LDPE E LLDPE.....	26
1.3.1 EVA.....	27
1.3.2 IMPIEGHI E UTILIZZO DEL LLDPE ED EVA COME ADESIVI SIGILLANTI.....	28
2 CARATTERIZZAZIONE FISICA E MECCANICA	33
2.1 ASSORBIMENTO OTTICO.....	33
2.2 PROVE DI TRAZIONE	34
2.3 RUGOSITÀ SUPERFICIALE	35
2.4 MISURE DI BAGNABILITÀ (TEST DELL'ANGOLO DI CONTATTO).....	36
2.5 LA MICROSCOPIA OTTICA	39
2.6 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE - ENERGY DISPERSION SPECTROSCOPY X-RAY (SEM-EDX).....	40
2.7 PROVE DI DUREZZA SHORE D	41
2.8 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC).....	43
2.9 CALORIMETRIA TERMOGRAVIMETRICA (TGA)	45
2.10 TEST DI USURA.....	46
2.11 DIFFRAZIONE AI RAGGI X (XRD)	49
2.12 SPETTROSCOPIA IR IN TRASFORMATA DI FOURIER (FT-IR)	51
2.13 DIFFUSIONE DI GAS	53
2.14 ASSORBIMENTO DI LIQUIDI (TEST D'INVECCHIAMENTO ACCELERATO).....	57

2.15 MISURE DI DENSITÀ, TENSIONE SUPERFICIALE E VISCOSITÀ	59
3 REALIZZAZIONE DI SALDATURE DI POLIETILENE	63
3.1 ATTIVITÀ DI RICERCA.....	63
3.2 MATERIALI	64
3.2.1 MATRICE POLIMERICA.....	64
3.2.2 NANOPARTICELLE DI CARBONIO, BLOSSIDO DI TITANO E ARGENTO.....	65
3.2.3 LIQUIDO SINOVIALE BIOLOGICO E LIQUIDO SINOVIALE SIMULATO.....	68
3.2.4 SANGUE	70
3.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	71
3.3.1 DISPERSIONE DELLE NANOPARTICELLE	71
3.3.2 PREPARAZIONE DELLO STAMPO	73
3.3.3 PROCESSO DI PRESSOFUSIONE.....	75
3.3.4 IRRAGGIAMENTO LASER	77
3.3.5 CAMPIONI OTTENUTI	81
3.4 ASSORBIMENTO OTTICO	83
3.5 PROVE DI TRAZIONE.....	88
3.5.1 GIUNTI UHNC.....	90
3.5.2 GIUNTI UHNTiO ₂	92
3.5.3 GIUNTI UHNAG	93
3.5.4 CONFRONTO DEI GIUNTI	95
3.6 MICROSCOPIA OTTICA ED ELETTRONICA.....	96
3.7 MISURE DI DUREZZA SHORE D	100
3.8 MISURE DI RUGOSITÀ E DI BAGNABILITÀ	104
3.9 CONCLUSIONI.....	111
4 REALIZZAZIONE DI GIUNTI CON ADESIVI SIGILLANTI A BASE DI POLIETILENE	113
4.1 ATTIVITÀ DI RICERCA.....	113
4.2 MATERIALI	115
4.2.1 SCHEDE TECNICHE DEGLI ADESIVI SIGILLANTI	116
4.2.2 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE LLDPE.....	116
4.3 PREPARAZIONE DEI GIUNTI	117
4.4 PROVE DI TRAZIONE.....	119
4.5 MISURE DI DSC, XRD, TGA	123

4.6 MISURE DI BAGNABILITÀ E RUGOSITÀ.....	129
4.7 DIFFUSIONE DI GAS AZOTO	131
4.8 CONCLUSIONI	136
5 REALIZZAZIONE DI MATERIALI NANOCOMPOSITI CON INCREMENTATE PROPRIETÀ DI RESISTENZA ALL'USURA A BASE DI POLIETILENE	139
5.1 ATTIVITÀ DI RICERCA	139
5.2 MATERIALI	140
5.2.1 MATRICE POLIMERICA	140
5.2.2 CARBON NANO FILLER.....	140
5.2.3 LIQUIDO SINOVIALE BOVINO E SIMULATO	141
5.2.4 OLIO DI PARAFFINA.....	141
5.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	141
5.3.1 BALL MILLING	141
5.3.2 MAGNETIC STIRRING.....	142
5.3.3 PREPARAZIONE DELLO STAMPO E TERMOFORMATURA	143
5.3.4 FUSTELLATRICE E PREPARAZIONE DEI PROVINI.....	144
5.4 CARATTERIZZAZIONE FISICA E MECCANICA DI UHMWPE PRIMA E DOPO L' AGEING AL VARIARE DEL TEMPO DI IMMERSIONE.....	145
5.4.1 TEST DI INVECCHIAMENTO ACCELERATO.....	145
5.4.2 MISURE DI DUREZZA, BAGNABILITÀ E ANALISI DSC	147
5.5 CARATTERIZZAZIONE FISICA E MECCANICA DI UH E DEI NANOCOMPOSITI PRIMA E DOPO L' AGEING AL VARIARE DEL TEMPO DI IMMERSIONE	149
5.5.1 TRATTAMENTO DI INVECCHIAMENTO IN SSF	149
5.5.2 MISURE DI DENSITÀ	150
5.5.3 TEST DI USURA	150
5.5.4 ANALISI SEM-EDX	153
5.5.5 ANALISI FTIR	158
5.5.6 MISURE DI DUREZZA E DI TRAZIONE.....	159
5.5.7 MISURE DI RUGOSITÀ E BAGNABILITÀ	162
5.5.8 MISURE CALORIMETRICHE DSC	166
5.6 CONCLUSIONI	169
6 RIFLESSIONI CONCLUSIVE E PROSPETTIVE.....	173
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....	179
RINGRAZIAMENTI ... IN FOTO.....	189

INDICE DEGLI ACRONIMI

ASTM International – società americana per prove e materiali (american society for testing and materials)

BS – siero bovino (bovine sierum)

BSF – liquido sinoviale bovino (bovine synovial fluid)

CNF – riempitivo di nanoparticelle di carbonio (carbon nano filler)

CPE – polietilene clorurato

CSM – polietilene cloro solfonato

DSC – calorimetria differenziale a scansione (differential scanning calorimetry)

DSSC - cella solare sensibile al colorante (dye-sensitized solar cell)

DW – acqua distillata (distilled water)

EAA – acido etilenacrilico

EDTA – etilendiamminotetracetico

EDX – spettroscopia a dispersione di energia dei raggi x (energy dispersion spectroscopy x-ray)

EEA – etilene etilacrilato

EMAA – copolimero di acido metacrilico etilenico

EVA – etilen vinil acetato

EVOH – etilene vinil alcol

FTIR - spettroscopia ir in trasformata di fourier (fourier transform infrared spectroscopy)

HA – acido ialuronico

HAZ – zona termicamente alterata

HB – sangue umano (human blood)

HDPE – polietilene ad alta densità

HTC – ematocrito

IR – regione infrarossa

ISO – organizzazione internazionale per la normazione (international organization for standardization)

IUPAC – unione internazionale di chimica pura e applicata (international union of pure and applied chemistry)

DLJ – giunto a doppio strato (double lap joint)

JR – protesi articolari (joint replacement)

LDPE – polietilene a bassa densità

LLDPE – polietilene a bassa densità lineare

MAH – anidride maleica

MDPE – polietilene a media densità

NAg – nanoparticelle di argento

NC – nanoparticelle di carbonio

NTiO – nanoparticelle di biossido di titanio

PE – polietilene

PE-MAH – LLDPE modificato con anidride maleica

PET – polietilene tereftalato

PET – polietilene tereftalato

PMMA – polimetilmetacrilato

PO – olio di paraffina

PP – polipropilene

PTFE – politetrafluoroetilene

PVA – alcol polivinilico

REF – zona di materiale inalterato

SBF – fluido corporeo simulato (simulated body fluid)

SEM – microscopio elettronico a scansione (scanning electron microscope)

SF – fluido sinoviale (synovial fluid)

SSF – liquido sinoviale simulato (simulated synovial fluid)

TEM – microscopia elettronica di trasmissione (transmission electron microscope)

TGA – calorimetria termogravimetrica (thermogravimetric analysis)

TLW – saldatura laser in trasmissione (transmission laser welding)

TRANS – zona di transione

UHMWPE – polietilene ad alto peso molecolare

UMA – unità di massa atomica

UV – regione ultravioletta

VIS – regione visibile

VLDPE – polietilene a densità molto bassa

XRD – diffrazione ai raggi x (x ray diffraction)

PREMESSA

L'attività di ricerca svolta con attenzione e passione durante i miei studi di dottorato presso il laboratorio dei Materiali Polimerici - Dipartimento di Ingegneria, mi ha fornito un livello esauriente di competenza e professionalità nel campo ingegneristico delle materie plastiche, acquisito mediante lo studio delle proprietà dei materiali polimerici (chimiche, fisiche e meccaniche), delle diverse tecniche di caratterizzazioni e delle tecnologie più appropriate per la realizzazione di componenti in materiale polimerico.

Il continuo sviluppo tecnologico sollecita sempre di più la richiesta in molti settori commerciali, di utilizzare componenti in materiale plastico; da ciò deriva la necessità di conciliare e soddisfare le esigenze in termini di produttività e di contenimento dei costi, migliorando la qualità e l'efficienza del prodotto finale. I materiali polimerici sono i materiali esistenti più versatili e le loro particolari proprietà, quali la resistenza, oppure la durevolezza, ne permettono l'utilizzo pratico nei più svariati campi di applicazione.

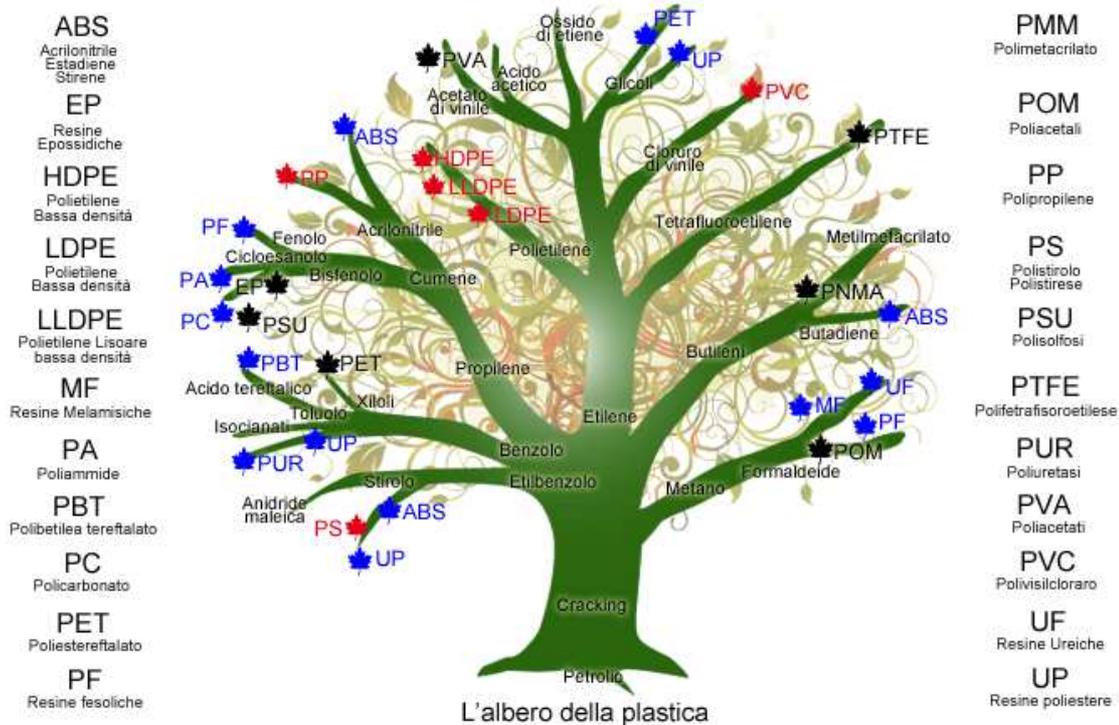


Figura I - Classificazione delle materie plastiche.



Uno dei polimeri più prodotti nel mondo, il più diffuso ed il più utilizzato quotidianamente è il *polietilene*.

Il polietilene è un polimero formato da etilene (C_2H_4), che è un gas con un peso molecolare di 28 g/mol. La formula chimica generica per il polietilene è $(-C_2H_4-)_n$, dove n è il grado di polimerizzazione. Sebbene abbia una composizione chimica elementare semplice, in dipendenza del processo di polimerizzazione impiegato, ad alta o bassa pressione, ne esistono molte varietà (LDPE, HDPE, MDPE, LLDPE, UHMWPE, e polietilene funzionalizzato quale EEA, EAA, MAH, EVA¹), le cui proprietà termiche e meccaniche variano a seconda della struttura molecolare delle catene che lo compongono e ne determinano quindi il tipo di utilizzo. In qualsiasi forma sia utilizzato, le sue eccellenti caratteristiche di buon isolante, eco-compatibilità, resistenza alla corrosione, lo rendono sempre affidabile in ogni circostanza. Per questi motivi è largamente utilizzato nella produzione di fogli sottili per imballaggio e copertura, per i quali è richiesta una buona proprietà di barriera; di manufatti stampati a iniezione e per soffiatura (contenitori, oggetti casalinghi, tubi), per i quali è richiesta una buona resistenza all'attacco chimico; di giocattoli e di prodotti medici, per i quali è richiesta una buona inerzia chimica e biocompatibilità; impiegato anche nella produzione di rivestimenti di fili e cavi elettrici; di tessuti; di complementi d'arredo; etc.

Per tali motivi e di là degli aspetti applicativi più immediati, il polietilene risulta essere un materiale prezioso soprattutto nei settori più avanzati dei mercati mondiali, da quello energetico al biomedico, dove accanto ai progressi ed alle innovazioni su tecniche già precedentemente conosciute e sperimentate, emergono interessanti prospettive di miglioramento ad implementazione, alcuni dei quali sono già in fase di sperimentazione e hanno riguardato le mie attività di ricerca.

¹ LDPE – polietilene a bassa densità; HDPE – polietilene ad alta densità; MDPE – polietilene a media densità; LLDPE – polietilene a bassa densità lineare; UHMWPE – polietilene ad alto peso molecolare; EEA - etilene-etilacrilato; EAA - acido etilenacrilico; MAH - anidride maleica; EVA – etilenvinilacetato.



OBIETTIVI

L'attività di ricerca durante il mio dottorato è stata focalizzata sullo studio, progettazione e realizzazione di materiali innovativi a base di *polietilene* per diverse applicazioni ingegneristiche in tre ambiti applicativi: quello industriale, energetico e biomedico.

✚ Per soddisfare le esigenze della micro tecnologia in ambito industriale, si è fatta spazio la saldatura laser in trasmissione² di polimeri che, ormai da diversi anni, riveste un ruolo sempre più importante tra i vari metodi di giunzione per via dei numerosi vantaggi che offre all'utilizzatore. Primo fra tutti è quello di ottenere dei giunti caratterizzati da un'elevata resistenza meccanica, il più possibile vicina a quella del materiale di partenza. Ulteriori vantaggi distintivi sono il basso carico meccanico e termico delle parti in giunzione; la possibilità di realizzare dei giunti che possiedono un'ottima tenuta al gas; permette di ottenere delle superfici pulite di alta qualità senza presenza di micro-particelle, colla o rugosità; ha bassi scarti ed una alta costante riproducibilità. Pertanto si tratta di un processo particolarmente adatto per la saldatura di micro componenti in materiale plastico.

La IUPAC³, nel definire le materie plastiche, scrive di "materiali polimerici che possono contenere altre sostanze finalizzate a migliorarne le proprietà o ridurre i costi"[1]. Infatti, l'aggiunta di speciali additivi, all'interno della matrice polimerica, permette l'assorbimento delle radiazioni del fascio laser [2] [3].

In particolare, in questo lavoro di tesi, è stato studiato il *polietilene* nella forma UHMWPE, di natura trasparente al fascio laser, e a esso sono stati aggiunti particolari pigmenti (filler) di dimensione nanometrica, per rendere il materiale assorbente alla radiazione laser, il che è condizione necessaria affinché la saldatura in esame possa

² La saldatura laser in trasmissione ("Transmission Laser Welding", acronimo TLW) dei polimeri è una tecnica di saldatura applicabile ad un accoppiamento costituito da un polimero trasparente al raggio laser ed uno assorbente. Questi possono anche essere materiali diversi, purché termicamente compatibili.

³ L'Unione internazionale di chimica pura e applicata ("International Union of Pure and Applied Chemistry", acronimo IUPAC) è un'organizzazione non governativa internazionale, costituita nel 1919 a Londra e dedita al progresso della chimica.



avere esito positivo. Tali pigmenti sono le nanoparticelle di Carbonio (C), nanoparticelle di Argento (Ag) e nanoparticelle di biossido di Titanio (TiO₂). L'innovazione, rispetto a quanto finora presente nella letteratura scientifica, sta nel ridurre al minimo la percentuale di riempitivo, in modo tale da creare un giunto che abbia delle caratteristiche meccaniche apprezzabili e che, contemporaneamente, sia più gradevole visivamente. Infatti, riducendo le particelle di carbonio disperse nella matrice polimerica, il colore del materiale si schiarisce sempre più, avvicinandosi al tipico colore bianco latte del polietilene puro.

Lo scopo di tale studio è stato quello valutare l'efficacia di questo tipo di saldatura (double-lap [4]) sui vari materiali polimerici sottoponendo i giunti polimerici a dei test superficiali e di "bulk"⁴ che consentono di delinearne le condizioni di sicurezza in esercizio, oltre che permettere una previsione della vita utile della giunzione. A completamento di questo progetto di sperimentazione, si pone l'attenzione sulle diverse percentuali di filler assorbente, per ottimizzare la composizione chimica del materiale. Lo studio morfologico della zona saldata mostra, infatti, che la resistenza meccanica del giunto dipende da vari fattori, tra cui la quantità di particelle di riempitivo usate [5].

Il *polietilene* nella forma di LLDPE funzionalizzato è alla base di adesivi e sigillanti da utilizzare nell'ambito energetico, quale adesivo per celle solari. Adesivi e sigillanti sono due categorie di prodotti merceologici utilizzati per creare legami e/o sigillare. Le loro potenzialità possono essere sfruttate al meglio solo considerando aspetti quali il contatto interfacciale, il meccanismo di adesione, la preparazione superficiale, la tecnologia di applicazione, la sensibilità ambientale e le modalità di controllo non distruttivo. Nelle celle solari gli adesivi svolgono anche il compito di sigillante, infatti la materia plastica deve aderire al vetro utilizzato per la realizzazione della cella solare al fine di sigillare le due controparti e quindi di impedire l'ingresso di umidità e/o di gas. Questi ultimi fattori potrebbero inficiare negativamente sulla resa della cella fotovoltaica compromettendone la prestazione. I materiali sigillanti, devono inoltre possedere i requisiti di resistenza ai raggi solari, resistenza alla degradazione fotoossidativa, stabilità termica nell'intervallo di applicazione (generalmente da temperatura ambiente a circa 80°C), e buona resistenza meccanica.

⁴ I "test di bulk" sono quelle prove che coinvolgono l'intero provino, quali i test meccanici sia statici che dinamici.



In tale settore, l'attività di ricerca svolta si è incentrata sullo studio dei materiali polimerici da utilizzare quali adesivi sigillanti per le celle solari di terza generazione che prevedono l'uso di colorante organico di origine naturale (Celle di Grätzel). Le rese energetiche di tali celle sono tuttavia limitate, ma tanto ancora si può fare per incrementarle. Un aspetto importante è quello di aumentare la resa attraverso la sigillatura della cella per proteggerne il contenuto per un suo corretto funzionamento.

Pertanto, in questo lavoro di tesi, sono stati preparati e realizzati dei sistemi adesivi vetro/polimero adesivo/vetro, al fine di testare l'efficacia adesiva e di comparare le proprietà meccaniche di due materiali polimerici commerciali (denominati Surlyn® e Bynel®) a base di *polietilene* prodotti dalla DUPONT. E' stata inoltre studiata la composizione chimica e la stabilità termica di questi materiali al fine di correlare la formulazione chimica alla resa meccanica e poter ipotizzare la futura realizzazione di un materiale innovativo che possa svolgere un'azione barriera verso i gas ulteriormente implementata, mantenendo buone proprietà adesive anche alle temperature più elevate, cui una cella solare (o la cella solare di Grätzel, nello specifico) può arrivare in corso d'uso.

Il *polietilene* nella forma UHMWPE riveste un ruolo importante anche in ambito biomedico, in particolare nel campo delle arto-protesi, dove fondamentale è la richiesta dei requisiti di biocompatibilità e inerzia chimica.

“Le patologie degenerative a carico delle articolazioni e gli eventi traumatici a carico dell'apparato muscolo-scheletrico, rappresentano la maggior parte delle malattie croniche e di tipo traumatico. L'incremento di tali patologie ha spinto il settore protesico a sviluppare sempre più efficienti materiali biocompatibili visto l'ambiente ampiamente corrosivo presente nel corpo umano” [6]. I materiali polimerici soddisfano i requisiti di biotossicità, biocompatibilità, bioinerzia, biodegradabilità e biorisorbibilità riuscendo ad interagire perfettamente con l'ambiente biologico senza produrre effetti nocivi.

Il *polietilene* nella forma UHMWPE possiede elevatissime proprietà meccaniche nei confronti delle applicazioni biomediche e un'ottima compatibilità con l'interfaccia metallica ma presenta una bassa resistenza all'usura.



L'attività di ricerca si è basata sullo studio di prodotti in UHMWPE impiegati nelle protesi articolari e sulla progettazione di tecniche innovative messe a punto al fine di limitare il fenomeno dell'usura, possibile causa di fallimento della protesi articolare.

In tale ottica, si è scelto di testare la resistenza all'usura di tale polimero inserendo nella sua matrice particelle di rinforzo (un filler carbonioso codificato come CNF, *Carbon Nano Filler*) con l'ausilio della paraffina liquida (codificata come PO o *Paraffin Oil*) atta ad abbassare l'elevata viscosità del polietilene. Sono stati quindi prodotti diversi campioni di UHMWPE (con percentuali variabili in peso di nanofiller carbonioso) sia allo stato puro sia come nanocomposito (UHMWPE+CNF+PO) e degradati in SSF (il liquido sinoviale artificiale (codificata come SSF o *Simulated Synovial Fluid*) a base di acido ialuronico (prodotto all'interfaccia osso-protesi ma senza le proteine tipiche del liquido sinoviale reale delle articolazioni) variando la temperatura e il tempo d'immersione.

✚ Nello specifico, la seguente tesi di Dottorato è articolata in cinque capitoli:

- nel Primo viene fornita un'introduzione sul Polietilene descrivendone le sue peculiarità;
- nel Secondo capitolo è descritta la strumentazione utilizzata per la caratterizzazione superficiale/bulk, meccanica statica, calorimetrica dei materiali polimerici.

I capitoli terzo, quarto e quinto sono dedicati all'applicazione ingegneristica del polietilene. Nel dettaglio:

- nel Terzo capitolo viene esposta la descrizione del metodo di giunzione mediante la tecnica del Laser Welding (TLW), della preparativa dei campioni compositi a base di polietilene biomedico (UHMWPE) e nanoparticelle (C, Ag, TiO₂) concentrandoci sull'indagine superficiale dei giunti, condotta mediante misure di bagnabilità e rugosità, di microscopia ottica, prove di durezza Shore D, misure di assorbimento ottico; mediante caratterizzazioni di meccanica statica con i test di trazione. Infine si commentano i risultati ottenuti dall'analisi dell'elaborazione dei dati e si espongono gli elementi più rilevanti dell'indagine;
- nel Quarto capitolo viene trattata la descrizione della realizzazione di giunti adesivi sigillanti vetro/polimero adesivo/vetro a base di LLDPE



funzionalizzato, ovvero LLDPE modificato con anidride maleica (Bynel®), codificata come PE-MAH) e copolimero acido acrilico a base di LLDPE ionomerico (Surlyn®, codificato come EMAA) da usare nell'ambito delle celle solari, la loro caratterizzazione superficiale mediante prove di bagnabilità/rugosità, meccanica e termica ed infine si espone la discussione dei risultati scientifici;

- nel Quinto capitolo viene descritta la progettazione dei campioni nano composti a base di polietilene biomedico (UHMWPE), olio di paraffina e filler carbonioso, e ne viene studiato l'effetto degradativo del liquido sinoviale artificiale nel nano composto; i campioni sono stati caratterizzati meccanicamente (test statico a trazione, microdurezza Shore-D e test di resistenza all'usura) e fisicamente (bagnabilità, analisi morfologica, rugosimetria, DSC, TGA). Infine sono discussi i risultati sperimentali che mostrano le proprietà di resistenza all'usura per protesi mobili.

1 STATO DELL'ARTE SUL POLIETILENE



1.1 IL POLIETILENE

Il polietilene (PE) è una plastica ed è il materiale più comunemente usato nell'ingegneria delle materie plastiche. Le sue proprietà di duttilità, resistenza chimica e all'abrasione, atossicità, e facilità di fabbricazione lo rendono popolare nelle industrie chimiche. La sua struttura molecolare, apparentemente semplice $(-\text{CH}_2-)_n$, fornisce la chiave per la sua versatilità in termini di formulazione e di applicazioni.

Il PE deriva dalla polimerizzazione per crescita a catena (*chain-growth*) dell'etilene, molecola quest'ultima costituita da un doppio legame covalente (*legame insaturo*) carbonio-carbonio e da quattro singoli legami covalenti carbonio-idrogeno (C_2H_4). Durante la polimerizzazione, la rottura di uno dei legami $\text{C}=\text{C}$ dell'etilene rende disponibile elettroni liberi (*radicali*) per formare legami covalenti con altri monomeri generando una lunga catena molecolare, ovvero il polimero di polietilene.

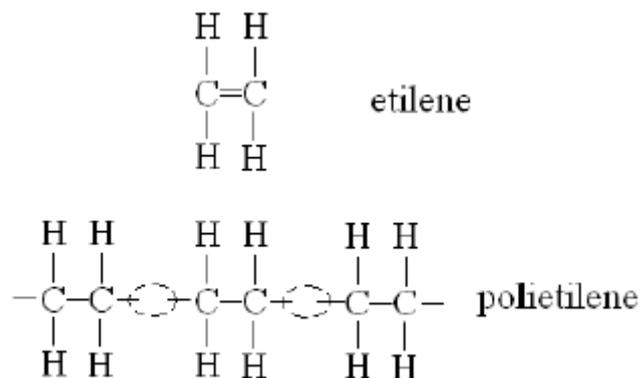


Figura 1.1 - Reazione di polimerizzazione dell'etilene per addizione [7].

La struttura di una molecola del PE consiste, dunque, in una lunga catena lineare (o con ramificazioni) di un numero pari di atomi di carbonio legati covalentemente con una coppia di atomi d'idrogeno attaccati a ciascun carbonio; le estremità della catena sono terminate da gruppi metilici (CH_3). Le lunghe catene sono chiamate *macromolecole*. Le resine di polietilene, chimicamente pure, consistono dunque di alcani con la formula $(-\text{C}_2\text{H}_4-)_n$, dove n è il *grado di polimerizzazione* della catena polimerica, cioè il numero di

monomeri (o *meri*) di etilene polimerizzati che formano la catena e che può assumere valori pari ad alcuni milioni.

Nella catena del polietilene i legami sono in grado di ruotare e flettersi nello spazio. Gli atomi di carbonio nel legame covalente tra singoli legami C-C (la cui lunghezza è di 0.154 nm) non sono allineati tra loro ma formano un percorso a zig-zag planare poiché l'angolo formato da questi legami covalenti C-C è di circa 109° [8].

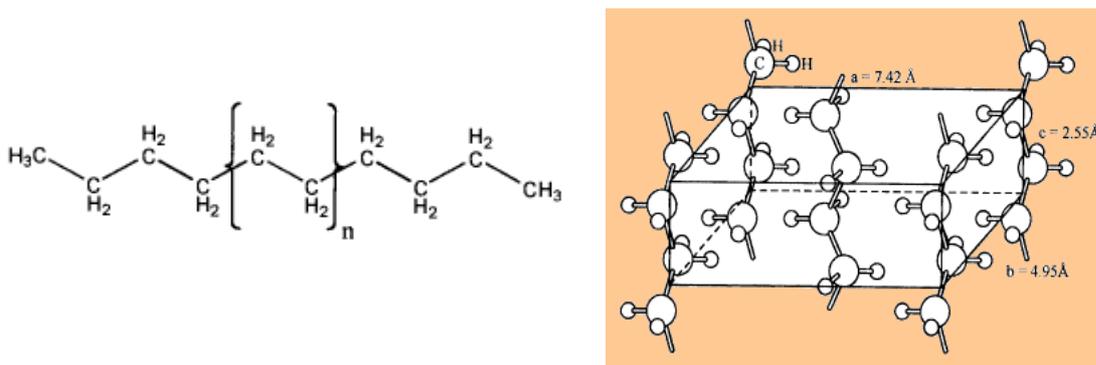


Figura 1.2 - Formula di struttura di una macromolecola e disposizione reale degli atomi nelle catene molecolari del Polietilene [9].

All'interno del materiale, le singole catene polimeriche del PE hanno lunghezze diverse e un proprio *peso molecolare*.⁵ Per tale motivo il materiale è caratterizzato da una distribuzione delle lunghezze delle catene e dunque dei pesi molecolari. In particolare, definiamo il peso molecolare medio ponderale \bar{M}_w e il peso medio numerico \bar{M}_n [10]:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum f_i M_i}{\sum f_i} \quad \text{----->} \quad \bar{M}_n = \frac{\sum x_i M_i}{\sum x_i} \quad (1.1)$$

Dove f_i sono le frazioni ponderali, in altre parole indicano la frazione in peso delle molecole all'interno di diversi intervalli in peso i ; x_i sono le frazioni numerali, ovvero, la frazione del numero totale di catene aventi uguale lunghezza i ; M_i è il peso molecolare medio nel corrispondente intervallo dimensionale. Il rapporto $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ rappresenta l'indice dell'ampiezza della distribuzione dei pesi molecolari e si chiama *polidispersità (PDI)*. In funzione delle condizioni di polimerizzazione dei diversi sistemi di catalizzatori (Philips, Ziegler, Metallocene), la distribuzione dei pesi molecolari dei materiali prodotti può variare da *stretta* a *larga*, e può essere inoltre

⁵ Il *Peso Molecolare* è il valore corrispondente alla somma di tutti i pesi atomici degli atomi di cui è composta la molecola polimerica. Convenzionalmente, si parla di peso molecolare quando si riferisce alla massa molecolare del polietilene.

monomodale (con un unico picco in prossimità del valore medio del peso molecolare) o *bimodale* (con due picchi distinti, indice dell'azione contemporanea di due differenti meccanismi o due differenti siti di polimerizzazione).

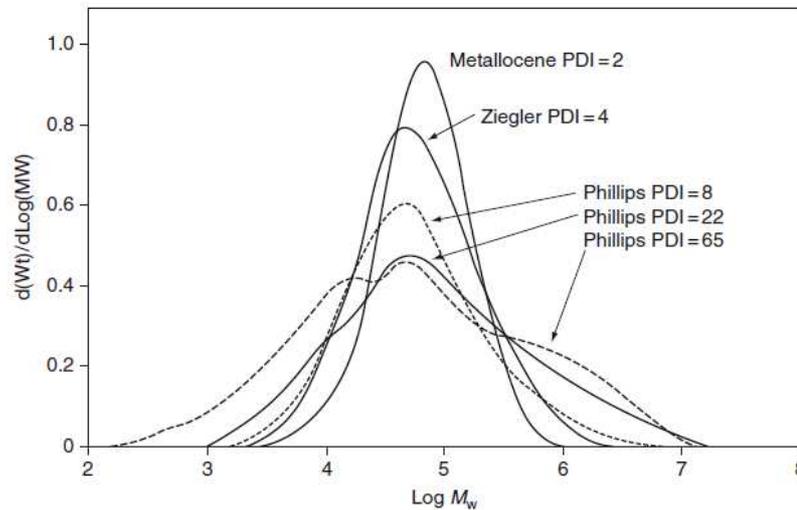


Figura 1.3 –Distribuzioni dei pesi molecolari del PE prodotti con diversi catalizzatori: Phillips, Ziegler, Metallocene (analisi ottenuta mediante GPC) [11].

Il PE appartiene alla famiglia delle materie plastiche chiamate *termoplastiche* perché mediante somministrazione di calore rammollisce mentre indurisce sotto raffreddamento. Le lunghe catene molecolari di cui è composto interagiscono tra loro per effetto di forze deboli secondarie (van Der Waals, idrogeno) e per effetto di vincoli fisici dovuti alla possibilità di “aggrovigliamenti” (*entanglements*) tra le diverse macromolecole polimeriche adiacenti. Quando il PE è fuso, le lunghe catene sono mobili e, per effetto di brevi sollecitazioni, le diverse molecole possono conformarsi e scorrere tra di loro: il polimero si presenta in questo caso come un fluido viscoso facilmente deformabile. Al raffreddamento, le deboli interazioni riducono la mobilità delle lunghe catene che s'intrecciano e si bloccano facendo assumere al materiale il tipico aspetto di un solido rigido e resistente [7].

Il PE è un termoplastico *semicristallino* che può presentarsi in forma amorfa come un solido traslucido trasparente o come un solido bianco con aspetto ceroso se in forma cristallina. La sua struttura presenta regioni cristalline (catene corte che conferiscono rigidità) disperse all'interno della restante regione non cristallina (catene lunghe che hanno più difficoltà a cristallizzare). Il polietilene cristallizza in una struttura a catena ripiegata (*folded-chain*) su se stessa in modo regolare, con cella unitaria a struttura

ortorombica centrata ($a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) contenente due unità ripetitive, formando *crystalliti*; ogni disallineamento o disordine all'interno della catena origina le regioni amorfe (torsioni, nodi, aggrovigliamenti) aventi densità minore, che legano i cristalliti tra loro [12].



Figura 1.4 – Illustrazione della morfologia semicristallina [9].

La densità del PE dipende dal processo utilizzato per realizzare il polimero, è direttamente correlata al *grado di cristallinità*⁶ che, per un dato tipo di polietilene, dipende dalla forma, compattezza e dalla lunghezza delle catene di carbonio, e dalle condizioni di raffreddamento. In base alla densità è possibile classificare diversi tipi di polietilene, come mostrato in **Tabella 1.1**.

Le proprietà fisiche e meccaniche del polietilene dipendono dal peso molecolare \bar{M}_w , dalla distribuzione dei pesi molecolari e dal grado di cristallinità.

L'aumento del peso molecolare, e quindi lunghezze delle catene più elevate che hanno una maggiore difficoltà di scorrimento, migliora la resistenza a trazione, l'allungamento a rottura e la resistenza agli urti. Il grado cristallino elevato aumenta la resistenza allo snervamento e il modulo elastico e conseguentemente conferisce una maggiore rigidità e dunque una maggiore resistenza meccanica (**Figura 1.5 e Tabella 1.1**).

⁶ Il *grado di cristallinità* è definito come la frazione in volume della fase cristallina del materiale rispetto al volume totale del materiale stesso.

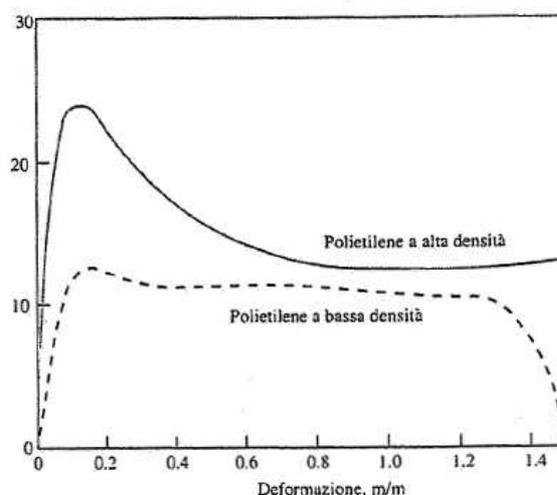


Figura 1.5 - Curva sforzo vs deformazione per HDPE e LDPE [12].

Tabella 1.1 - Classificazione del polietilene in base alla densità e delle proprietà fisiche e meccaniche.

PROPRIETA'	LLDPE ⁷	LDPE ⁷	HDPE ⁷	UHMWPE ⁷	EVA ⁷
Densità (g/cm ³)	0.90-0.94	0.91-0.94	0.94-0.97	0.93	0.92-0.94
Grado di cristallinità (%)	34-62	42-62	65-82	39-75	-
Peso molecolare (10 ⁶ g/mole)	> 1	2-7	0.05-0.25	3.5-7.5	
Struttura	a catena lineare con ramificazioni laterali corte ed inclinate	a catena lineare con un grado più elevato di ramificazioni laterali corte ed inclinate	a catena lineare	a catena lineare estremamente lunga	catena lineare con rami sia a catena corta che a catena lunga in aggiunta a gruppi di acetato
Punto di fusione (°C)	100-125	98-115	125-132	132-142	103-110
Tensione di snervamento (MPa)	8-20	9-12	18-31	21-28	35-17
Tensione di rottura (MPa)	34-45	8-31	13-44	39-48	17-34
Allungamento a rottura (%)	100-950	100-650	10-1500	350-525	200-750
Modulo elastico (GPa)	0.26-0.90	0.17-0.34	1.03-1.38	0.5-0.8	0.05-0.20
Durezza (Shore D)	55-70	44-50	66-73	68	27-38
Resistenza all'impatto (J/m)	200	260	120	> 1070	-

Le ramificazioni sulle catene principali del polietilene sono delle catene di lunghezza variabile originate da reazioni laterali prodotte durante la sintesi del polietilene.

⁷ LLDPE – polietilene a bassa densità lineare; LDPE – polietilene a bassa densità; HDPE – polietilene ad alta densità; UHMWPE – polietilene ad alto peso molecolare; EVA – etilene vinil acetato.

Il numero e la lunghezza di tali ramificazioni diminuiscono le forze di legame intermolecolari e la capacità d'impacchettamento della catena principale, per cui si abbassa la densità, il grado di cristallinità e le proprietà meccaniche del polimero.

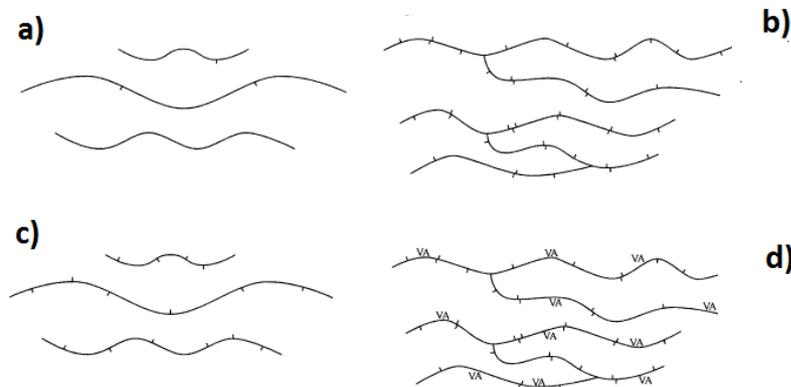


Figura 1.6 - Rappresentazioni schematiche delle diverse classi di polietilene: HDPE (a); LDPE (b); LLDPE (c); copolimero etilene vinil acetato (d) [9].

Il PE può sembrare apparentemente il polimero più semplice, tuttavia, utenti e produttori di PE lo chiamerebbero tutt'altro che semplice. Esistono, infatti, centinaia di tipi specializzati di PE, prodotti da decine di fornitori, per centinaia di applicazioni speciali [13]. Questi gradi variano in base al peso molecolare (\bar{M}_w), alla distribuzione del peso molecolare, al tipo di ramificazione e quantità, alla distribuzione ramificata all'interno della distribuzione e in architettura molecolare. Il PE ad esempio è disponibile anche in altri tipi come: Polietilene a media densità (MDPE), Polietilene a densità molto bassa (VLDPE), Polietilene clorurato (CPE). L'etilene può essere copolimerizzato⁸ con altri monomeri come il vinil acetato per produrre il copolimero EVA (Etilene Vinil Acetato). La composizione di base del polietilene può essere modificata anche mediante l'inclusione di altri elementi o gruppi chimici, come nel caso del polietilene clorurato (CPE) e cloro solfonato (CSM).

Il PE è impiegato nell'industria meccanica, chimica, tessile e mineraria. Grazie alle sue proprietà isolanti, la resistenza alla corrosione, facilmente saldabile, duttilità, il basso costo e il basso peso specifico esso è particolarmente adatto nel settore elettronico ed ottico. Può contenere spesso additivi come coloranti, antiossidanti, ritardanti di fiamma, agenti nucleanti, stabilizzanti alla radiazione ultravioletta, antistatici e lubrificanti.

⁸ La reazione di copolimerizzazione avviene tra due o più monomeri chimicamente diversi.



Inoltre, per la sua atossicità, ma soprattutto per la sua resistenza all'abrasione è applicato nel settore ortopedico per la produzione di protesi e nell'industria meccanica per la realizzazione di parti in movimento soggette ad elevati attriti come ingranaggi, guide di scorrimento e solette per sci.

Le tipologie di polietilene utilizzate nel presente studio sono il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE, Ultra High Molecular Weight Polyethylene), il polietilene a bassa densità lineare (LLDPE, Linear Low-Density Polyethylene) e l'Etilene Vinil Acetato (EVA), di cui sono state studiate tre possibili applicazioni ingegneristiche avanzate.

1.2 UHMWPE

Il polietilene ad altissimo peso molecolare, UHMWPE è stato prodotto da Ruhrchemie (noto come Ticona, attualmente Celanese) negli anni '50 usando il processo di sintesi Ziegler-Natta e descritto da Birnkraut [14], nel quale il titanio tetra cloruro (TiCl_4) combinato con un trialchil alluminio catalizza la polimerizzazione dell'etilene a temperature di circa 60 °C e pressioni di circa 2 MPa [15].

La catena molecolare del UHMWPE può contenere fino a 200.000 unità ripetitive dell'etilene, ovvero fino a 400.000 atomi di carbonio. La catena molecolare del UHMWPE non è statica ma intrisa di energia termica, per cui la catena molecolare può diventare mobile ad elevate temperature. Una volta raffreddato, al di sotto della temperatura di fusione, la catena molecolare del polietilene ha la tendenza a ruotare attorno ai legami C-C creando delle pieghe di catena. Questa piegatura della catena, a sua volta, consente alla molecola di formare delle locali regioni ordinate (*lamelle cristalline*).

Queste lamelle sono incorporate all'interno di regioni amorfe (disordinate) e possono comunicare con l'ambiente circostante con le lamelle adiacenti mediante le catene molecolari. Le lamelle cristalline diffrangono la luce visibile donando al UHMWPE un aspetto bianco opaco a temperatura ambiente. A temperature superiori alla temperatura di fusione delle lamelle, intorno a 137 °C, il UHMWPE diventa traslucido. Le lamelle sono dell'ordine di 10-50 nm di spessore e 10-50 μm di lunghezza [16]. La spaziatura media tra lamelle è dell'ordine di 50 nm [17].

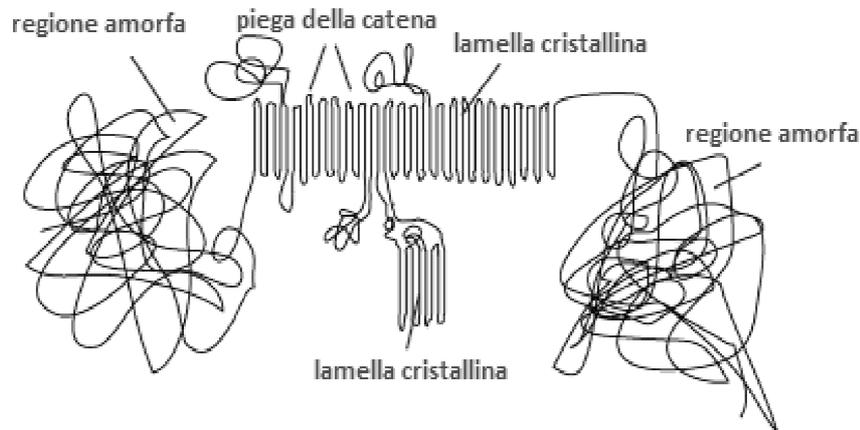


Figura 1.7 - Caratteristiche morfologiche dell' UHMWPE [15].

La morfologia cristallina di UHMWPE può essere visualizzata usando la microscopia elettronica di trasmissione (TEM), che può ingrandire il polimero fino a 16.000 volte. Una fetta ultramicrotoma del polimero è tipicamente colorata con acetato di uranile per migliorare il contrasto nel TEM. La procedura di colorazione rende le aree amorfie di colore grigio nel micrografo. Le lamelle, che sono impermeabili all'agente di contrasto, appaiono come linee bianche con un profilo scuro. Dal micrografo TEM di **Figura 1.8**, si può apprezzare la natura composta di UHMWPE come una rete interconnessa di regioni amorfie e cristalline [18].

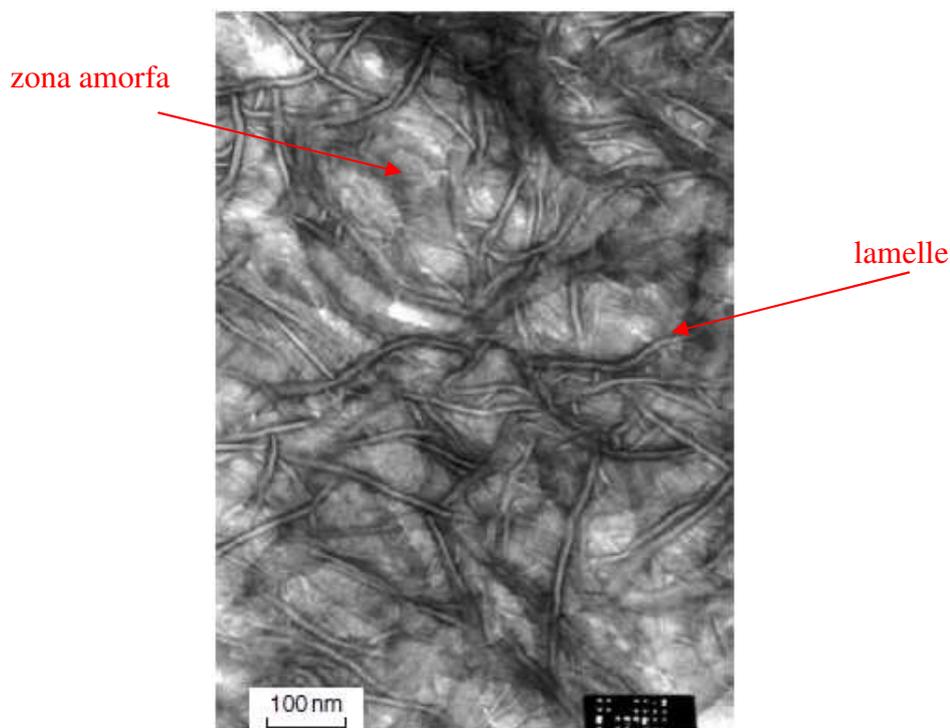


Figura 1.8 – Micrografia TEM di UHMWPE che mostra le regioni amorfie e cristalline (lamelle) [18].



L'UHMWPE riesce ad arrivare al valore del peso molecolare medio numerico di oltre il milione di uma⁹ e pertanto ha un'elevatissima viscosità che rende difficoltosa la lavorazione con le tecnologie convenzionali (estrusione, miscelazione, e così via). Di norma viene quindi lavorato per sinterizzazione o compression molding. Ha eccellenti proprietà meccaniche come alta resistenza all'abrasione, resistenza all'impatto e basso coefficiente di attrito. Il materiale è quasi totalmente inerte, quindi viene utilizzato negli ambienti più corrosivi o aggressivi a temperature moderate. Anche a temperature elevate, è resistente a diversi solventi, ad eccezione di idrocarburi aromatici alogenati e materiali fortemente ossidanti, come l'acido nitrico. Queste speciali proprietà consentono di utilizzare il prodotto in diverse applicazioni ad alte prestazioni. Il UHMWPE è adatto per applicazioni ad alta usura come tubi, guaine, silos, contenitori e altre attrezzature. In generale l'UHMWPE è il materiale più utilizzato anche nel settore biomedico, grazie alle sue elevatissime proprietà meccaniche, mostrate in **Tabella 1.1**.

I requisiti per la polvere UHMWPE per uso medico sono specificati nello standard ASTM¹⁰ F648 e ISO¹¹ 5834-1 [19] nei quali sono descritte le plastiche medicali come tipi 1, 2 o 3, a seconda del loro peso molecolare e produttore (**Tabella 1.2**). Le tracce delle impurità del titanio, dell'alluminio e del cloro sono residui del catalizzatore usato nel processi di sintesi, mentre i livelli di traccia del calcio, nonché il contenuto delle ceneri, dipende dalla conservazione e dalla manipolazione della polvere dopo la polimerizzazione.

Tabella 1.2 - Requisiti per la polvere di UHMWPE per uso medico (ASTM 648 e ISO 5834-1).

PROPRIETÀ	REQUISITI	
Tipo di polvere	Tipo 1-2	Tipo 3
Nome commerciale	GUR 1020 e 1050	1900H
Produttore	Ticona, Inc (ora Celanese)	Basell Polyolefins (ora LyondellBasell), è stata interrotta la produzione nel gennaio 2002
Cenere, mg/kg (massimo)	125	300
Titanio, ppm (massimo)	40	150
Alluminio, ppm (massimo)	20	100
Calcio, ppm (massimo)	5	50
Cloro, ppm (massimo)	30	90

⁹ uma – unità di massa atomica, uguale a 1/12 della massa dell'atomo di ¹²C.

¹⁰ ASTM International - Società Americana per Prove e Materiali ("American Society for Testing and Materials", organismo di normazione statunitense)

¹¹ ISO - Organizzazione Internazionale per la normazione ("International Organization for Standardization").

1.2.1 IMPIEGHI E UTILIZZO DEL UHMWPE NELLE SALDATURE LASER

Il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) è un polimero molto interessante con caratteristiche elevate, impiegato come materiale ad alte prestazioni. Esso può essere saldato con diverse tecniche sperimentali. Da alcuni anni, la saldatura laser in trasmissione dei polimeri (TLW, *Transmission Laser Welding*) ha un ruolo considerevole tra i vari metodi di giunzione, permettendo di lavorare con bassi carichi meccanici e termici assicurando saldature di ottima qualità meccanica ed estetica in quanto non presenta residui nella zona di saldatura e la zona termicamente alterata risulta essere molto ristretta [4]. La saldatura laser è un esempio di processo elettromagnetico di fusione rapida di materie plastiche. L'uso della tecnica di giunzione al laser può essere importante per giuntare diverse parti di questo materiale plastico e ottenere, per esempio, geometrie tubolari impiegate nel campo biomedico come vasi per connettori di sangue o tubi per cateteri, dispositivi a micro fluido o micro pompe [20]. Si potrebbero anche realizzare geometrie rettangolari, con o senza angoli di giunzione, per produrre altri dispositivi medici.



Figura 1.9 - Applicazione della saldatura laser nel settore biomedico: pompa per farmaci, sacca per trasfusioni di sangue, tubi di infusione con connettori.

La tecnica TLW è una tecnica di irraggiamento che può essere applicata con successo tra due o più fogli polimerici termoplastici [21], quando i polimeri hanno una composizione chimica simile in modo da fondersi durante il processo di saldatura [22].

L'UHMWPE può essere trattato in modo efficiente con la tecnica TLW per modificare le sue proprietà superficiali nell'area di sigillatura senza compromettere quelle più voluminose [23]. La TLW ha un'elevata precisione della tenuta della geometria con l'assenza di produzione di particolato. Lo spessore del giunto può essere molto diverso, a seconda dell'oggetto da produrre e della sua geometria, in modo da richiedere

caratteristiche di tenuta differenti con diverse profondità di modifica dei materiali. Al fine di regolare la profondità della giunzione e la conseguente forza del giunto, i punti cruciali sono la quantità e il tipo di riempimento assorbente. Quando l'energia di una radiazione è diretta su una superficie polimerica, parte di essa viene trasmessa, parte assorbita e parte riflessa. Una delle richieste fondamentali della saldatura laser è che i materiali utilizzati devono rispondere a specifiche proprietà ottiche [24]. Infatti, uno dei componenti da saldare deve essere trasparente all'intervallo della lunghezza d'onda del laser utilizzato, mentre l'altro componente deve assorbire la radiazione laser in modo da generare calore e permettere la fusione sull'interfaccia del giunto da saldare. Com'è noto, l'UHMWPE è un materiale trasparente nella gamma del visibile (VIS) e nel vicino infrarosso (IR) in cui operano i laser a diodi o ND:YAG (curva azzurra in **Figura 1.10**) e richiede di un riempitivo assorbente (curva blu più scura nella stessa figura) per ottenere un adeguato assorbimento della lunghezza d'onda del laser e per produrre l'effetto di tenuta all'interfaccia con un altro foglio polimerico. La conversione dell'energia laser in calore (di fusione) è quindi possibile solo se il polimero è stato opportunamente "laser sensibilizzato" mediante l'aggiunta di un additivo. In assenza di additivi laser, quindi, il polietilene può essere trattato solo alla luce ultravioletta (UV), ad esempio con laser ad eccimeri, e nella luce infrarossa lontana, ad esempio, con il laser a CO₂.

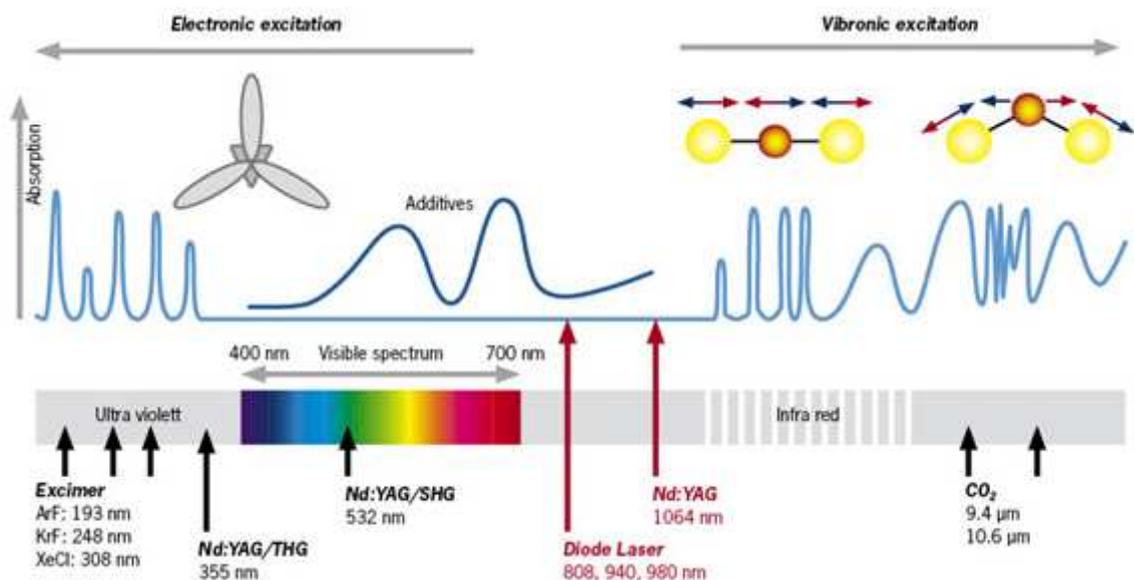


Figura 1.10 – Grafico che riproduce l'andamento dello spettro di assorbimento del UHMWPE in funzione della lunghezza d'onda delle sorgenti laser che lo attraversano, con e senza filler [25].

Ad esempio, la configurazione geometrica a giunto singolo di plastica è un giunto di sovrapposizione (overlap welding) [5], assemblato da un polimero trasparente posto sulla sommità di uno adsorbente. Tale sovrapposizione è ottenuta tramite due morsetti che esercitano la pressione necessaria al fine di realizzare la giunzione.

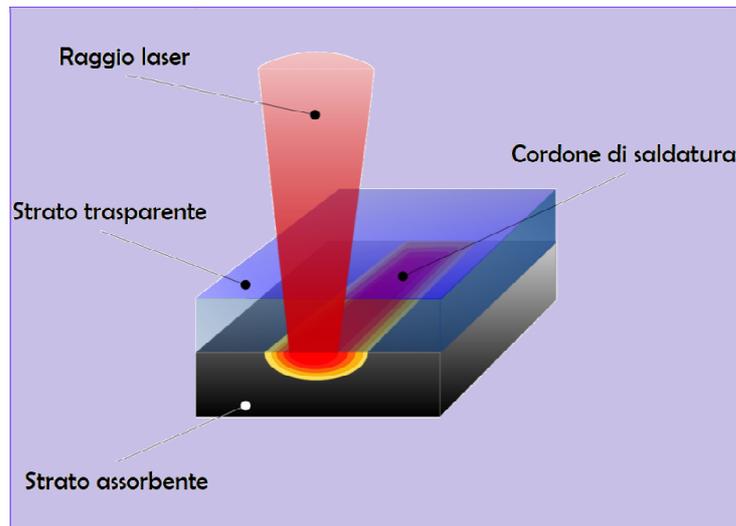


Figura 1.11 - Saldatura di sovrapposizione (overlap welding).

Durante la saldatura, il raggio laser passa attraverso lo strato trasparente e poi arriva al partner assorbente. Una forte conduzione del calore locale scioglie l'area di adsorbimento attraverso l'eccitazione delle catene polimeriche e porta alla creazione della saldatura all'interfaccia. La quantità e il tipo di filler nel foglio assorbente polimerico, devono essere opportunamente scelti al fine di produrre un buon effetto sigillante evitando i fenomeni degradativi [26].

La dispersione delle nanostrutture, che può avvenire attraverso trattamenti chimici o meccanici, dev'essere omogenea. Infatti, una disomogenea distribuzione delle nanostrutture nella matrice polimerica dà luogo ad una variazione dell'indice di rifrazione, che a sua volta comporta la possibile formazione di prodotti di decomposizione gassosa (schiuma) o la carbonizzazione della regione colpita, ovvero un difetto nella saldatura (**Figura 1.12**).

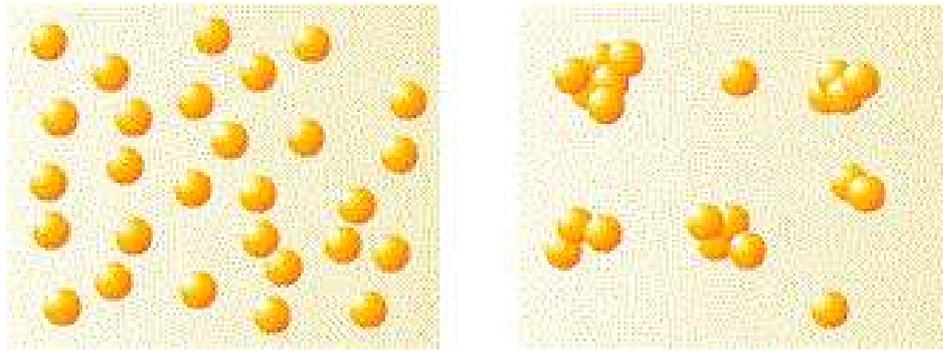


Figura 1.12 - Dispersione omogenea e disomogenea delle nanostrutture.

La complessità dei requisiti del processo per la saldatura laser del UHMWPE aumenta con il colore, nell'ordine nero, colorato, trasparente, bianco. Gli additivi, inseriti nella matrice polimerica nel caso della combinazione bianca, servono a renderlo assorbente senza modificare la percezione del bianco all'occhio umano e limitando gli effetti di riflessione critica delle radiazioni laser [25].

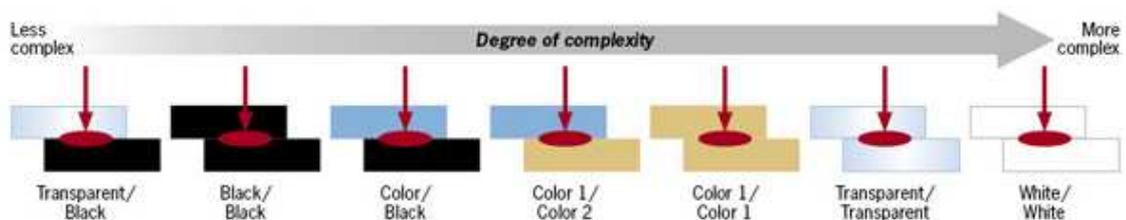


Figura 1.13 - Grado di complessità delle saldature laser di UHMWPE al variare del colore dei due componenti: dalla più semplice (bianco-nero) alla più complessa (bianco-bianco) [27].

Generalmente le caratteristiche di saldatura dipendono da diversi altri parametri, come le caratteristiche strutturali del materiale plastico, la pressione tra le due facce del film polimerico, le condizioni di irraggiamento del laser (come il vuoto, l'aria, i gas reattivi, la durata dell'impulso, ecc...). Infatti, è stato osservato come la quantità di carica influenza le proprietà ottiche del polietilene poiché regola la quantità di energia adsorbita e la profondità degli strati di materiale coinvolti nella saldatura. Generalmente, alte concentrazioni di riempitivo migliorano l'assorbimento dell'energia del laser, determinando una buona resistenza meccanica della giunzione. Ma una quantità di riempimento troppo elevata potrebbe ridurre gli strati coinvolti nella saldatura peggiorando la resistenza meccanica del giunto. Viceversa, una quantità di riempimento appropriata coinvolge strati più profondi del materiale in modo che l'azione di tenuta possa essere ottimizzata [20]. Una buona adesione è stata associata



agli effetti termici, agli effetti di foto-chimica e di impiantazione ionica a seconda della lunghezza d'onda del raggio laser utilizzata e dell'uso dell'irradiazione ripetitiva di impulsi laser [28]. Il tipo di riempimento cambia l'assorbimento della luce del polimero: le misurazioni sperimentali hanno confermato che il riempitivo a base di carbonio (come i nanotubi di carbonio) e il nanofiller di carbonio è il più capace di assorbire in modo efficiente la luce UV, VIS e IR rispetto ad altri riempitivi, come ossido di ferro o blu di metilene [26]. Ma se al polimero viene rilasciata troppa energia laser, si degradano le aree di saldatura. Invece, una bassa energia laser consente la diffusione termica nel polimero in modo che la saldatura avvenga producendo migliori proprietà meccaniche del polimero saldato finale. Inoltre, i polimeri con una temperatura di fusione elevata come UHMWPE, sono più adatti al processo di saldatura laser rispetto ad altri polimeri con uno inferiore (come l'LLDPE) in cui l'energia laser può indurre effetti di degradazione elevati [23]. L'efficienza meccanica di un giunto polimerico, saldato da un laser, può essere correlata alle caratteristiche dei materiali (struttura e composizione del polimero puro e del suo nanocomposito), alle condizioni d'irraggiamento e ai conseguenti effetti che l'irradiazione produce all'interno del materiale laserato [29].

1.2.2 IMPIEGHI E UTILIZZO DEL UHMWPE NEL SETTORE BIOMEDICO

Il polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE) è impiegato nel campo biomedico, in particolare per la sua buona resistenza all'usura, l'inerzia chimica e la biocompatibilità [15], [30], [31].

L'UHMWPE è stato considerato il materiale standard per le protesi articolari (Joint Replacement (JR)) e per le protesi artificiali delle ginocchia, della spalla ed anca. Le sostituzioni artificiali nel corpo umano dovrebbero durare per 15-25 anni nella maggior parte dei casi. Dopo l'impianto nel corpo umano, l'UHMWPE subisce dei meccanismi degradativi in ambiente fisiologico e per l'attrito scorrevole contro gli altri componenti metallici o ceramici più duri delle protesi mobili artificiali [32]. L'UHMWPE è, infatti, considerato come la parte più debole della protesi. Durante il suo utilizzo sono prodotti dei detriti di plastica (trucioli o “debris”) dal meccanismo di usura. I detriti polimerici provocano reazioni avverse che portano all'osteolisi e all'allentamento asettico della protesi, causando il fallimento dell'intera articolazione e, quindi, richiedendo un

intervento chirurgico di revisione [33], [34]. Il meccanismo di usura è accelerato dalle reazioni chimiche che avvengono durante il contatto in vivo con i fluidi biologici. Pertanto, l'UHMWPE subisce biodegradazione. L'ossigeno è considerato come la causa principale dell'alterazione del materiale. La degradazione è, in effetti, un risultato del deterioramento della superficie/massa del materiale che porta a conseguenze avverse sulla resistenza meccanica e sull'usura del UHMWPE. È possibile aggiungere molecole antiossidanti come la vitamina E (VE, α -tocoferolo) o polifenoli [35], [36].

Un metodo per migliorare la resistenza all'usura del UHMWPE è l'uso del UHMWPE reticolato, grazie a un processo di irradiazione (come raggi γ o fascio di elettroni in ambiente inerte o sotto vuoto) seguito da trattamenti di riscaldamento come la ricottura o la ri-fusione) per formare un materiale ad alta resistenza. Ma se le molecole antiossidanti da una parte aumentano la resistenza all'ossidazione del UHMWPE, dall'altra parte limitano il grado di reticolazione indotto dall'irradiazione. A causa di un migliore effetto della ricottura rispetto alla ri-fusione che compromette l'ordine cristallino e quindi, le prestazioni meccaniche, il polietilene di "2^a generazione" altamente reticolato, o HXLPE, è stato irradiato a dosi inferiori rispetto alla 1^a generazione, ma con un processo graduale, al fine di ridurre la formazione di macro-radicali. Come noto, infatti, i macro-radicali sono i precursori del degrado del materiale e della conseguente produzione di detriti [36].

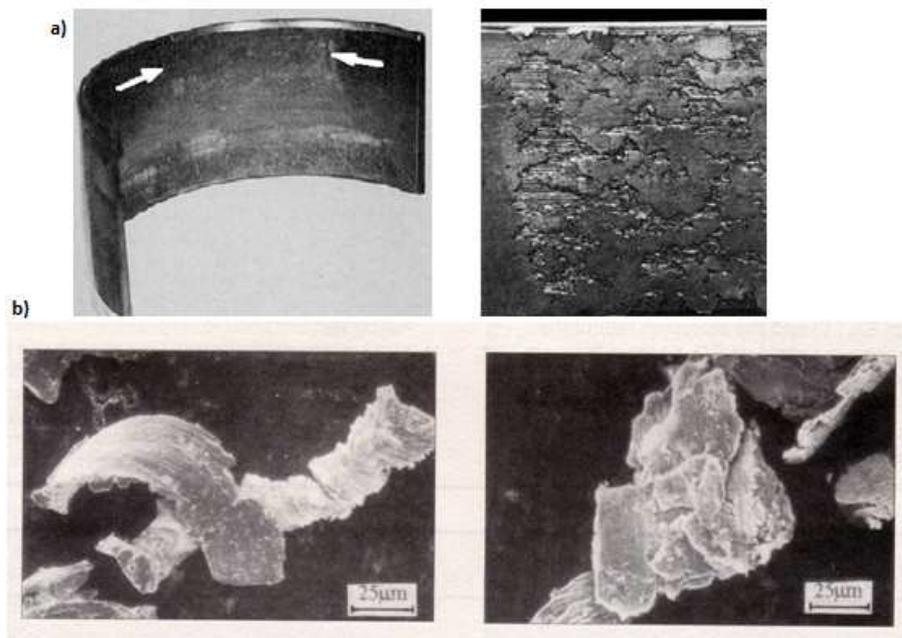


Figura 1.14 - Rappresentazione di usura a fatica (a) e dei detriti prodotti dall'usura a fatica (b).



Pertanto, è necessario valutare il tasso di resistenza all'usura delle protesi articolari per stimarne il tempo di utilizzo. Gli studi accademici scientifici effettuati hanno supposto che le proprietà meccaniche del UHMWPE siano omogenee in tutto il componente e invariate per tutto il tempo di impianto [37], [38].

Normalmente, il lavoro in vivo di una protesi è condotto in ambiente di fluido sinoviale (SF, *Sinovial Fluids*). L'SF è il lubrificante naturale, costituito da molte molecole biologiche (proteine, lipidi, e polisaccaridi che formano film lubrificanti) che, grazie alla sua alta viscosità, riduce il tasso di usura nelle articolazioni [39]. Le proteine di SF possono essere assorbite dall'UHMWPE ed è possibile migliorarne la lubrificazione mediante la presenza di uno strato di fluido idrofilo a bassa resistenza al taglio sul polimero [40]. Tuttavia, è difficile utilizzare l'SF in esperimenti di laboratorio perché non può essere disponibile in grandi quantità. Inoltre, in molti paesi, non è consentita dalla legge l'estrazione dal corpo umano [41]. Grazie alle sue proprietà molto simili a quello umano, il siero bovino (BS, *Bovine Serum*) è raccomandato dall' *American Society for Testing and Materials International* (ASTM) come l'alternativa più appropriata per i test in vitro [42]. Comunque, attualmente, non c'è pieno accordo su questa scelta perché la concentrazione delle proteine nel siero può essere molto diversa con un effetto drammatico sull'attrito e sull'usura delle coppe tribologiche usate nelle articolazioni protesiche. Nelle articolazioni umane, le proteine e altri componenti organici come l'acido ialuronico e la lubricina, sono i costituenti primari del liquido sinoviale [43]. La funzione svolta dal liquido sinoviale è simile a quella di un cuscinetto che ammortizza e protegge le parti in movimento. La lubricina è una proteina che ricopre la superficie ossea e che serve per favorire la mobilità e diminuire l'attrito all'interno dell'articolazione. L'acido ialuronico insieme all'albumina, è uno dei principali componenti della cartilagine articolare ed è usato come rivestimento per fornire buone proprietà tribologiche perché è responsabile di alta viscosità [44].

Al fine di riprodurre gli effetti della degradazione del liquido sinoviale, Shirong Ge et al. [32] hanno studiato l'effetto della biodegradazione del UHMWPE in fluido corporeo simulato (SBF, *Simulated Body Fluid*), sulle proprietà meccaniche e sul comportamento tribologico, fino a un anno. Questi autori hanno scoperto che il volume di usura aumenta fino a 6 volte, hanno verificato la diminuzione del grado cristallino e ipotizzato come la biodegradazione del UHMWPE dipende dall'interazione tra la degradazione



ossidativa, l'idrolisi, la biodegradazione e la tribo-fatica. G.B. Cornwall et al. [45] ha osservato i cambiamenti microstrutturali del UHMWPE dopo un meccanismo di usura in vivo. Sono stati osservati principalmente dei danni da corrosione e corrosione superficiale. Gli autori hanno evidenziato come la microstruttura del post-trattamento del UHMWPE possa influenzare il meccanismo di degradazione della superficie e le prestazioni complessive di usura. Pertanto, le prestazioni di usura del UHMWPE devono essere valutate considerando anche la biodegradabilità al fine di valutare l'affidabilità delle articolazioni artificiali.

Azam et al. [46] ha evidenziato l'importanza di effettuare degli studi sull'invecchiamento accelerato per stimare la durata di vita del UHMWPE. Hanno condotto uno studio FTIR (Spettroscopia IR in Trasformata di Fourier) comparativo su UHMWPE disponibile in commercio (vale a dire UHMWPE tipo GUR 1020, GUR 1050) invecchiato a 80 °C in aria per tre settimane evidenziando nel loro studio che il polietilene GUR 1020 subisce di più la degradazione ossidativa rispetto agli altri due materiali. In ogni caso sono necessari studi d'invecchiamento a lungo termine per valutare questo aspetto in maniera completa. Generalmente, il nanofiller di carbonio può essere impiegato come lubrificante per aumentare la resistenza all'usura del componente nel materiale [46]. UHMWPE rinforzato con nanofibre di carbonio (CFR-UHMWPE, denominato Poly II) è stato utilizzato negli impianti ortopedici negli anni '70 per la Total Hip o Total Knee Arthroplasty, THA/TKA (artroplastica totale dell'anca o del ginocchio) [18]. Tuttavia l'uso di questo composito è stato sospeso a causa di evidenze sperimentali sulla ridotta resistenza alle incrinature, sul distaccamento delle fibre dalla superficie del composto e da altri problemi sperimentali-operativi [47]. Il miglioramento dei metodi di incorporazione sviluppati negli ultimi anni, le proprietà intrinseche e la citocompatibilità del nanofiller di carbonio, hanno permesso di riprendere in considerazione questi nanocompositi nei tempi più recenti [48]. Gli studi sperimentali condotti nel periodo compreso tra il 1999 e il 2017 hanno mostrato una riduzione del tasso di usura nell'intervallo 54-58% dei nanocompositi rinforzati con 0.5% in peso - 5% in peso di nanofibre di carbonio [47] [49]. Per evitare l'agglomerazione del filler durante il processo di miscelazione e per aumentare ancora di più l'azione lubrificante del nanofiller di carbonio, è possibile utilizzare un metodo di miscelazione assistita con olio di paraffina per produrre nanocompositi basati su UHMWPE. L'olio di paraffina

(PO) viene aggiunto nel nanocomposito per ridurre la viscosità del polimero e migliorare la dispersione delle nanofibre di Carbonio (CNF) [50]; inoltre, riduce i difetti di fusione durante la sua lavorazione, abbassando la quantità dei bordi di grano in polietilene [51]. Galetz e Wood hanno testato il comportamento all'usura di nanocompositi analoghi, preparati con tecniche di miscelazione assistita [52], [53].

1.3 LDPE E LLDPE

Il *polietilene a bassa densità*, LDPE, fu prodotto per la prima volta nel 1933 in Inghilterra con un processo di sintesi dell'etilene gassoso ad alta pressione ($P > 100$ MPa e $T = 300$ °C) in presenza d'iniziatori di perossidi organici. Questi processi producono una struttura polimerica con ramificazioni sia lunghe che corte [9].

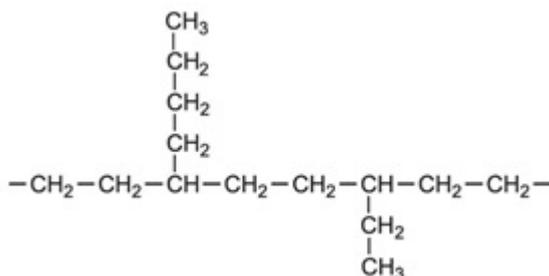


Figura 1.15 - Struttura del LDPE.

Poiché i rami evitano che le molecole di polietilene s'impacchettino strettamente tra loro in composizioni rigide e dunque cristalline, l'LDPE è un materiale molto flessibile. Le sue proprietà fisiche e meccaniche sono elencate in **Tabella 1.1**.

Il polietilene a bassa densità ha una buona resistenza agli alcoli, alcali diluiti e acidi ed una resistenza limitata agli idrocarburi alifatici e aromatici, oli minerali, agenti ossidanti e idrocarburi alogenati. Possiede una resistenza termica fino a 80 °C in continuo e 95 °C per tempi più brevi. E' un polimero a basso costo con una buona lavorabilità, elevata resistenza agli urti a basse temperature, buona resistenza agli agenti atmosferici. Eccellenti proprietà d'isolamento elettrico, assorbimento d'acqua molto basso ed è trasparente in forma di film sottile. Purtroppo è suscettibile allo stress cracking, ha una bassa resistenza, rigidità e massima temperatura di servizio. Questo limita il suo utilizzo in applicazioni che richiedono temperature estreme. Ha un'elevata permeabilità ai gas, in particolare anidride carbonica, scarsa resistenza ai raggi UV, altamente infiammabile



[8]. Gli usi principali del LDPE sono in film di imballaggio, sacchetti per la spazzatura e alimentari, pacciamatura agricola, isolamento di fili e cavi, per bottiglie farmaceutiche e da spremere, tappi e chiusure, fodere, giocattoli e articoli per la casa, tubi dell'acqua e tubi flessibili e raccordi.

Il *polietilene lineare a bassa densità*, LLDPE è strutturalmente simile a LDPE. E' stato prodotto nel 1976 copolimerizzando etilene con 1-butene e quantità minori di 1-esene e 1-ottene, usando catalizzatori Ziegler-Natta o metallocenici, utilizzando pressioni e temperature ancora più basse ($P = 0.7 \div 2$ MPa e $T = 100$ °C) [9]. Le sue proprietà fisiche e meccaniche sono elencate in **Tabella 1.1**. La struttura risultante è di uno scheletro lineare, ma ha ramificazioni brevi e uniformi che, come i rami più lunghi di LDPE, impediscono alle catene polimeriche di aderire strettamente. E' molto flessibile con elevata resistenza agli urti, ha un colore lattiginoso traslucido e naturale, è eccellente per tamponi delicati e forti, ha una buona resistenza chimica, buone proprietà di barriera al vapore acqueo e alcol, buona resistenza allo stress e resistenza all'urto. Nel complesso, LLDPE ha proprietà simili a LDPE e compete per gli stessi mercati.

1.3.1 EVA

L'etilene può essere copolimerizzato con un numero di altri composti. Il copolimero etilene-vinil acetato (EVA), ad esempio, è prodotto dalla copolimerizzazione di etilene e vinil acetato sotto pressione, usando catalizzatori a radicali liberi. Sono prodotti molti gradi diversi, con il contenuto di acetato di vinile che varia dal 5 al 50% in peso. Le sue proprietà fisiche e meccaniche sono elencate in **Tabella 1.1**.

I copolimeri EVA sono più permeabili ai gas e all'umidità rispetto al polietilene, ma sono meno cristallini e più trasparenti e presentano una migliore resistenza a olio e grasso. Gli usi principali sono in film d'imballaggio, adesivi, giocattoli, tubi, guarnizioni, rivestimenti di fili, rivestimenti di tamburi e supporti per tappeti [9]. I copolimeri dell'acido etilene-acrilico e dell'etilene-metacrilico sono preparati mediante polimerizzazione in sospensione o in emulsione, usando catalizzatori a radicali liberi. Le unità ripetitive di acido acrilico e acido metacrilico, che costituiscono il 5-20% dei copolimeri, hanno le seguenti strutture:

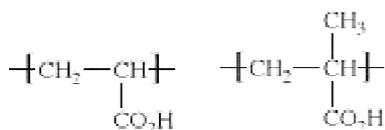


Figura 1.16 - Struttura dell'acido acrilico (sx) e acido metacrilico (dx)

I gruppi acidi carbossilici (CO_2H) in queste unità sono neutralizzati con basi per formare gruppi ionici altamente polari distribuiti lungo le catene di polietilene. Questi gruppi, riuniti per la loro carica elettrica, si raggruppano in "microdomini", irrigidendo e indurendo la plastica senza distruggere la sua capacità di essere modellata in forme permanenti. I polimeri ionici di questo tipo sono chiamati *ionomeri*. Gli ionomeri dell'acido etilene-acrilico e dell'etilene-metacrilico sono trasparenti, semicristallini e impermeabili all'umidità. Sono impiegati in parti automobilistiche, film di imballaggio, calzature, rivestimenti superficiali e supporti per tappeti. Un importante copolimero di acido etilene-metacrilico è il Surlyn, che è fabbricato in coperture per palline da golf rigide, resistenti all'abrasione e come adesivo per celle solari.

1.3.2 IMPIEGHI E UTILIZZO DEL LLDPE ED EVA COME ADESIVI SIGILLANTI

Il polietilene LLDPE è stato ampiamente studiato da diversi punti di vista per la sua elevata flessibilità, resistenza, facilità di lavorazione, trasparenza, leggerezza e versatilità per i vari settori industriali di applicazione [54].

Essendo ottenuto con il meccanismo di poliaddizione, infatti, non è sensibile all'azione idrolitica dell'acqua. Al contrario, però, è poco resistente ai gas ed in particolare all'ossigeno presente nell'aria la cui composizione, come è noto, è per il 78% di azoto (N_2) e 20% di ossigeno (O_2) oltre ad altri gas minori (argon, anidride carbonica e pulviscolo atmosferico, ossia particelle solide in sospensione). Pertanto è necessario implementare le proprietà barriera del polietilene attraverso ad esempio la regolamentazione del grado di cristallinità del materiale. L'ordine cristallino impedisce l'ingresso di molecole all'interno del materiale riducendo il volume libero all'interno del quale potrebbero, viceversa, transitare. Il grado di ordine si può aumentare durante la lavorazione del materiale attraverso le modalità di raffreddamento, oppure può essere indotto da fasi di stiro che allungano ed allineano la parte disordinata amorfa delle



macromolecole. Un altro modo per aumentare le proprietà barriera del PE è quello di creare una miscela nano composita in cui viene aggiunta una carica inorganica al polietilene [55] in modo che tale carica possa essa stessa fungere da barriera fisica per l'ossigeno o per l'ingresso di gas in generale oppure essere capace di adsorbirlo fisicamente, ostacolandone l'ingresso all'interno del materiale.

I film di LLDPE trovano una vasta gamma di applicazioni per la conservazione di qualità del cibo ma la possibilità di trattenere i liquidi per effetto barriera può favorire lo sviluppo di microorganismi [56]. La permeabilità di vapori e gas nelle poliolefine è stata largamente presa in considerazione nella letteratura scientifica, per il confezionamento del cibo [57] mentre la micro porosità [58] delle membrane viene impiegata in diverse applicazioni (come la microfiltrazione, ossigenazione del sangue e dialisi). Nelle applicazioni d'imballaggio o sigillatura, è dunque molto importante conoscere le caratteristiche di permeabilità al gas del film di polietilene [57], [59]. Questo controlla la qualità del cibo e la conservazione durante lo stoccaggio e in tutta la catena di distribuzione, al fine di garantire la qualità del prodotto fino al raggiungimento al consumatore [56]. La diffusione di piccole molecole nel polimero è funzione principalmente della struttura polimerica, delle specie diffondenti, della temperatura e del gradiente di concentrazione applicato [60]. La permeabilità, la diffusione e la solubilità dei gas nei polimeri dipende dalla natura e dalla struttura del materiale. Il grado di cristallinità è il parametro più importante da prendere in considerazione, in quanto le regioni cristalline agiscono da barriera fisica che impedisce il flusso del gas [61]. La proprietà barriera dipende sia dall'orientazione macromolecolare sia dalle dimensioni delle molecole del gas permanente. Le molecole che penetrano devono bypassare gli ostacoli impermeabili seguendo un sentiero più tortuoso; inoltre, i cristalliti agiscono da reticolanti, restringendo i movimenti delle catene coinvolte nel processo diffusivo. Quindi, un ruolo rilevante è dovuto alla dimensione molecolare e alla forma del soluto, alla morfologia e struttura del polimero, al limite di solubilità del soluto nel polimero, alla volatilità del soluto e alle energie superficiali del polimero, all'interfaccia gas-solido. In particolare, il coefficiente di diffusione dei gas nei polimeri aumenta con la temperatura e diminuisce aumentando la dimensione molecolare e la viscosità del polimero. I polimeri solidi hanno elevata viscosità a temperatura ambiente, generalmente superiore a 10^{12} Pa·s, che dipende dalla sollecitazione applicata al



polimero e dalla densità del polimero. Nei polimeri densi, il processo di diffusione attraverso il solido è molto ridotto, soprattutto per le grandi molecole, ma può essere aumentata, incrementando la temperatura e lo stress applicato. Ad esempio, la **Tabella 1.3** elenca alcuni coefficienti di diffusione dell'azoto in polimeri di polietilene a densità diversa in funzione della temperatura [60]:

Tabella 1.3 - Alcuni coefficienti di diffusione dell'azoto in polietilene a densità diversa.

POLIMERO	T (°C)	D ($\cdot 10^{-7}$ cm ² /s)
LDPE	70	20
	80	24
MDPE	70	11
	80	16
HDPE	70	12
	80	10

I coefficienti di diffusione dell'azoto sono dell'ordine di 10^{-7} cm²/s e appaiono molto bassi anche a temperature fino a 80 °C, indicando che queste strutture polimeriche non sono molto permeabili a questo gas e sono meno permeabili a specie pesanti come il biossido di carbonio (CO₂).

Il polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) viene solitamente impiegato come film di protezione alimentare (o film barriera) per confezioni sottovuoto e non sottovuoto, per prevenire la contaminazione, l'ossidazione e altre infiltrazioni di contaminanti [56].

E' altresì impiegato come materiale sigillante in diversi dispositivi elettronici, ad esempio, è profondamente utilizzato nelle applicazioni fotovoltaiche (celle solari) dove aderisce alle controparti in vetro. I dispositivi fotoelettrici (DSSCs¹² o Grätzel cella) sono celle solari di terza generazione a basso costo costituite da un anodo fotosensibilizzato, un mediatore elettrolitico e un contro-elettrodo o catodo [62]. Le DSSCs funzionano anche in condizione di poca luce e sono quindi in grado di funzionare sotto cieli nuvolosi e non illuminate da luce diretta, possono anche raccogliere energia dalle luci di casa, fornendo così la corrente a piccoli dispositivi [63] (**Figura 1.17**).

Per facilitare la raccolta e la trasmissione di elettroni e luce, i due elettrodi sono realizzati utilizzando substrati conduttivi in vetro ossido trasparente con struttura a sandwich. Per questa applicazione, l'incapsulante deve essere flessibile per adattarsi alla geometria e alla forma di ogni dispositivo e deve aderire perfettamente al vetro per

¹² DSSCs - Dye-Sensitized Solar Cell, ovvero cella solare sensibile al colorante.

evitare l'evaporazione del solvente presente nel mediatore elettrolitico di una cella solare, necessario per garantire la mobilità ionica e, quindi, il contatto elettrico tra foto anodo e foto-catodo [64].

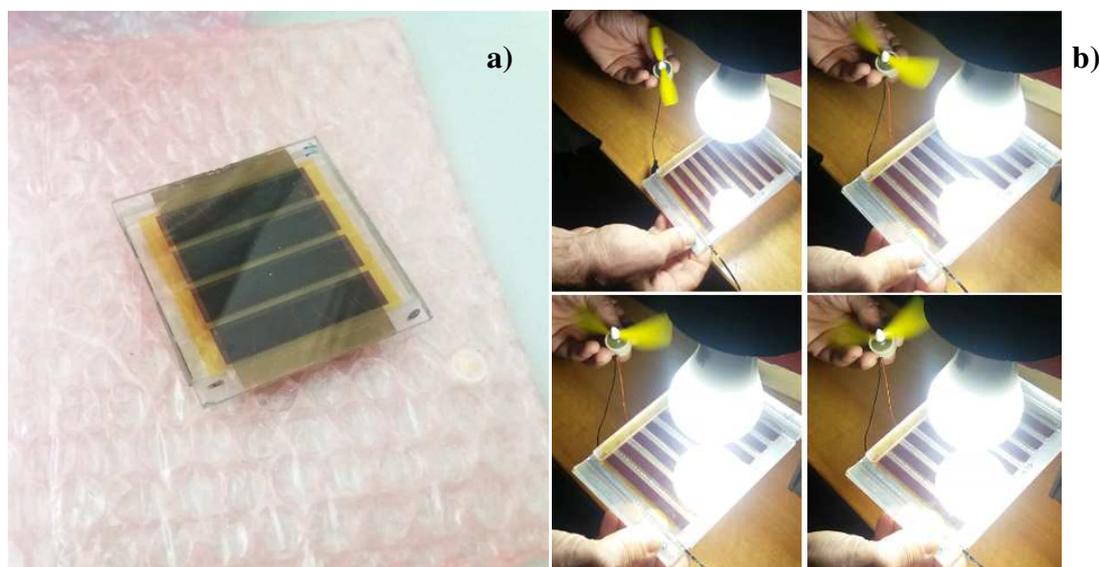


Figura 1.17 – Modulo DSSC con coloranti naturali, sviluppato presso l'Istituto per i Processi Chimico-Fisici CNR-IPCF di Messina (a); modulo DSSC in ambiente indoor mentre alimenta una ventola (b).

I gruppi funzionali (anidride maleica e copolimero dell'acido metacrilico) sono necessari nel LLDPE perché forniscono un potere adesivo verso le due controparti vetrose della cella solare.

In generale, la qualità e il tipo di sigillanti svolgono un ruolo importante nell'efficienza, nella stabilità e la durata dell'intero dispositivo. I sigillanti devono essere flessibili, trasparenti e adesivi per sigillare e proteggere perfettamente la parte interna di un DSSC in modo che questo risulti impermeabile ai gas (e quindi all'aria) e all'umidità (e quindi all'acqua, in primis). Poiché tutte queste caratteristiche devono essere presenti in un solo materiale, la tecnica più comune utilizzata per ottenere un materiale barriera ad alte prestazioni può essere basata su una combinazione organico-inorganica, come: polietilene tereftalato (PET) con uno strato di silice depositato mediante tecnica PECVD al plasma [65], alcool polivinilico (PVA) o etilene vinil acetato (EVA) riempito con zeolite o montmorillonite [66], PVA caricato con ossido di zinco (ZnO), etilene vinil alcol (EVOH) riempito con biossido di titanio (TiO₂), Surlyn® (ionomerico lineare a bassa densità etilenico-acrilico copolimero acido) aggiunto con Cellusa Micro-Nanofibrilata, MFC [67]. In ogni caso, la presenza di filler inorganico se da un lato



migliora l'azione barriera, d'altra si riduce la trasparenza, la flessibilità del film e le caratteristiche adesive.

Riguardo la matrice organica, il polimero EVA è ampiamente utilizzato come materiale sigillante grazie alla sua buona trasparenza, proprietà di barriera, buona adesione con il vetro, basso costo e durata accettabile. Tuttavia, l'EVA subisce il degrado per l'applicazione a lungo termine ai fenomeni meteorologici e ai raggi UV, perdendo le sue caratteristiche adesive e di barriera [68]. Inoltre, EVA può essere decomposto termicamente dal calore durante le sue condizioni d'uso che generano acido acetico. Lo sviluppo del gas aggrava l'ambiente di lavoro, influenzando negativamente il DSSC [59], [69]. Per migliorare la sua resistenza alla degradazione, l'EVA può essere reticolato e quindi trasformato da materiale termoplastico a materiale termoindurente. Diversi articoli in letteratura sono stati pubblicati su nuove formulazioni basate sull'EVA con cariche speciali al fine di migliorare in particolare le sue proprietà termiche e meccaniche [70]. Altri polimeri come elastomeri di silicio termoplastico, PoliUretani Termoplastici (TPU) o resine ionomeriche (come Surlyn®) possono anche essere usati con successo. Queste hanno un costo e una rigidità maggiori e una trasparenza inferiore rispetto all'EVA, ma non sviluppano alcun gas [71].

2 CARATTERIZZAZIONE FISICA E MECCANICA

2.1 ASSORBIMENTO OTTICO

I coefficienti di assorbimento della luce nei materiali polimerici sono stati misurati presso il Dipartimento MIFT – Laboratorio di fisica dei plasmi dell'Università di Messina, utilizzando lo spettroscopio ottico nell'intervallo tra 150 nm e 800 nm. Le indagini di assorbimento sono state effettuate valutando l'assorbimento di picchi caratteristici emessi da una lampada Hg (Ar) (Oriel Hg (Ar) mod. 6035), e rilevati dallo spettrometro ottico ad alta sensibilità [72].

Il campione è posizionato su un apposito supporto, la luce incidente è perpendicolare al campione e la luce emergente viene misurata in intensità rispetto all'incidente. Il fascio luminoso che emerge dal campione è catturato da una fibra interfacciata con lo spettrometro ottico (*Horiba Jobin*) che rileva lunghezze d'onda tra 220-1100 nm. Il software spettroscopico *Lynear* acquisisce 100 spettri al secondo e lo spettro medio viene poi memorizzato in un PC.

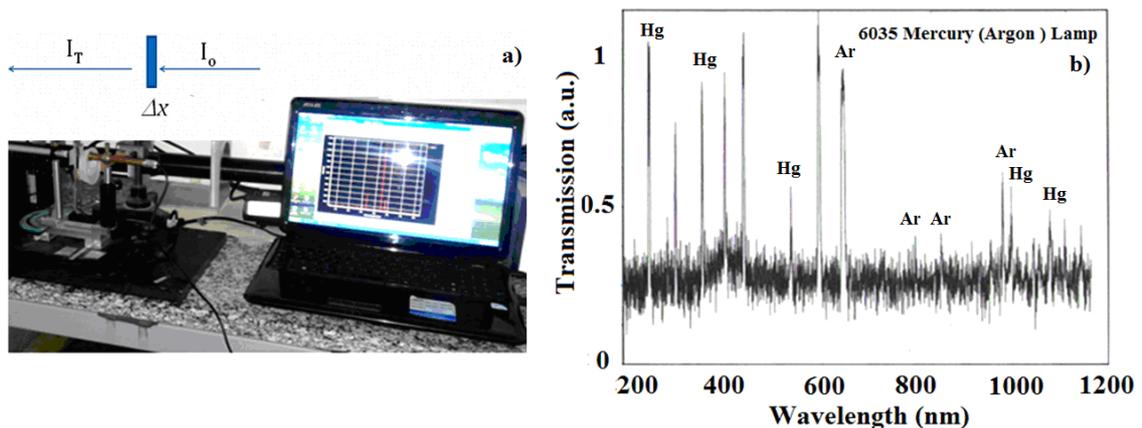


Figura 2.1 - Setup sperimentale delle misure di assorbimento e spettro della lampada Hg(Ar).

I coefficienti di assorbimento, μ , sono stati sperimentalmente calcolati utilizzando la legge di Lambert:

$$\mu = -\frac{1}{\Delta x} \ln \frac{I_T}{I_0} \quad (2.1)$$

dove Δx è lo spessore del campione, I_0 è l'intensità laser incidente e I_T è l'intensità laser trasmessa [73].

2.2 PROVE DI TRAZIONE

Il comportamento sforzo-deformazione di un materiale è generalmente caratterizzato dal test di trazione. Consiste nel sottoporre una determinata geometria del provino di dimensioni appropriate (solitamente standardizzate secondo il tipo di standard ISO o ASTM) a un carico di trazione unidirezionale F , applicato con una certa velocità che aumenta lentamente da 0 a un valore tale da rompere la rottura, misurando la forza applicata e la deformazione, allo scopo di determinarne le caratteristiche di resistenza, deformabilità ed elasticità [74].

Le prove di trazione sono state condotte presso il Dipartimento di Ingegneria - Laboratorio dei Materiali Polimerici dell'Università di Messina, mediante la macchina *LR10K* della LLOYD Instruments, marchio commerciale di AMETEK Test & Calibration Instruments.



2.2 - Macchina di trazione LR10K della LLOYD.

La macchina è controllata da microprocessore e utilizza la tecnologia a 32 bit per la misurazione del carico estremamente accurata e l'acquisizione rapida dei dati. Il sistema stand alone è in grado di memorizzare fino a 600 risultati di test da una scelta di 10 set di test programmabili. E' collegato a un personal computer con software NEXYGEN™ e i dati sono facilmente esportati in programmi come Excel®, © OriginLab.

Il provino è collegato alla macchina di prova dalle estremità, mediante delle ganasce, una delle quali è fissa, e l'altra è solidale alla traversa mobile della macchina. Considerando un precarico di 0.500 N - 10 kN, il giunto è messo in tensione. Lo spostamento del gancio mobile con una velocità regolabile (generalmente tra 5-10 mm/min), impostata tramite computer, consente l'applicazione del carico crescente e la creazione di uno stato di sforzo nel materiale. Lo stop alla macchina avviene in simultaneità alla rottura del provino. Al termine della prova è stato possibile analizzare i dati visibili sul diagramma carico - spostamento fornito dalla macchina.

2.3 RUGOSITÀ SUPERFICIALE

Le misure di rugosità superficiale sui campioni di Polietilene, sono state eseguite presso l'Istituto per i Processi Chimico-Fisici CNR-IPCF di Messina utilizzando il profilometro *Bruker Dektak XT*, strumento che permette di fare l'analisi di superfici di materiali solidi (polimeri, metalli, plastiche, etc.), in particolare analisi sulla rugosità, altezza, larghezza, profondità e raggio di curvatura di un dato campione.

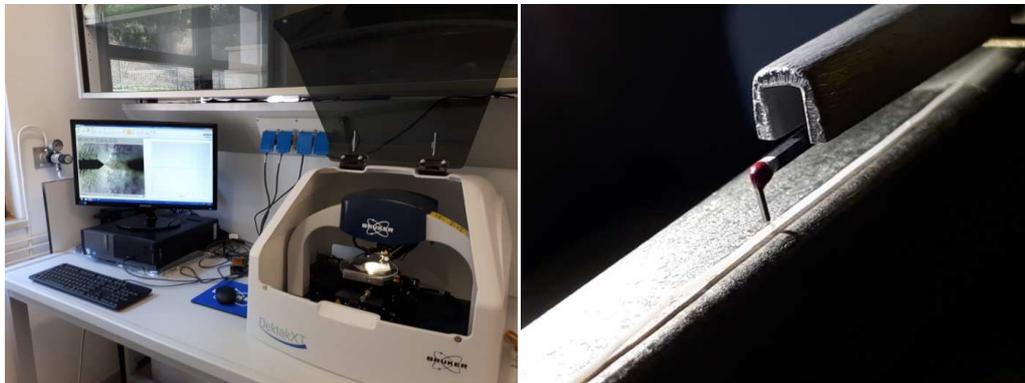


Figura 2.3 - Profilometro Bruker Dektak XT e un particolare della punta.

L'analisi è effettuata tramite una punta diamantata che sfiora la superficie del campione in modo da seguirne il profilo: caratteristica importante della punta è la sua possibilità di muoversi sia orizzontalmente che verticalmente in modo da poter scannerizzare in dettaglio tutta la superficie.

La forza utilizzata è compresa tra 1-15 mg ed il sistema ha una risoluzione verticale di 0,1 nm, un intervallo verticale di 1 mm e una velocità di scansione di 1 mm/s. Tutte le informazioni vengono trasmesse ad un computer, collegato allo strumento, che mostra



la superficie del campione. Dai profili di superficie acquisiti dal profilometro a stilo, è possibile determinare la rugosità R_z (espresso in μm) in base all'equazione:

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^n y_{pi} + \sum_{i=1}^n y_{vi} \right) \quad (2.2)$$

dove y_{pi} sono le ordinate del numero n relativo a i cinque picchi più alti ($n=5$) e y_{vi} sono le ordinate delle cinque valli più profonde ($n=5$) in riferimento alla linea mediana.

In media sono stati eseguiti n. 4 profili di rugosità per tipologia di campione e quindi poi ricavato un profilo medio.

2.4 MISURE DI BAGNABILITÀ (TEST DELL'ANGOLO DI CONTATTO)

Mediante la misura dell'angolo di contatto è stata valutata la bagnabilità della superficie dei materiali a base di polietilene. La bagnabilità dei materiali è definita come la tendenza più o meno marcata di un solido a lasciarsi bagnare uniformemente e in maniera stabile da un liquido. Il grado di bagnabilità è determinato dall'equilibrio tra le *forze di adesione*¹³ e le *forze di coesione*¹⁴ del liquido stesso. La tensione superficiale è il risultato diretto dello squilibrio tra le forze atomiche o molecolari che esiste tra due diverse fasi. La bagnabilità di un solido rispetto ad un liquido viene quantificata con una grandezza nota come angolo di contatto. L'angolo di contatto θ_Y è definito per una superficie ideale dalla relazione di Young:

$$\gamma_{gs} - \gamma_{ls} - \gamma_{lg} \cos \theta_Y = 0 \quad (2.3)$$

dove γ_g è la tensione interfacciale solido-gas, γ_s è la tensione interfacciale liquido-gas, γ_l è la tensione interfacciale liquido-gas. L'angolo di contatto è l'angolo formato tra la superficie di una goccia di liquido immobile e quella del solido su cui essa appoggia e che ha come vertice il punto di intersezione di queste due fasi con la fase gassosa.

¹³ Forze di Coesione (Liquido-solido) - forze di attrazione tra molecole di tipo uguale che permettono ad una goccia di liquido di evitare il contatto con una superficie.

¹⁴ Forze di Adesione (Liquido-solido) - forze di attrazione tra specie molecolari diverse che permettono ad una goccia di liquido di ricoprire la superficie solida.

Le misure di bagnabilità sono state eseguite utilizzando come setup sperimentale un prototipo (**Figura 2.4a**) realizzato presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio dei Materiali Polimerici dell’Università di Messina.

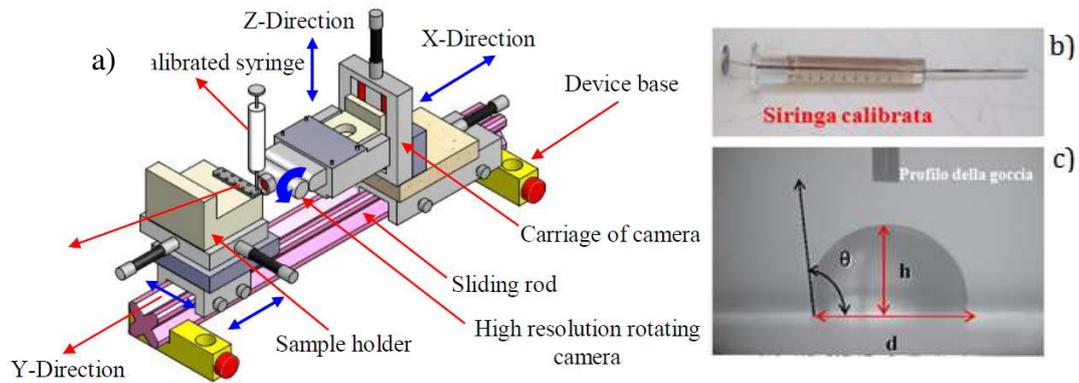


Figura 2.4 - Schema del setup sperimentale delle misure di bagnabilità (a) [75]; siringa microlitrica (b); profilo della goccia per la determinazione dell’angolo di contatto (c).

Il metodo che è stato usato per la misura degli angoli di bagnabilità è il metodo *sessile drop* (secondo la normativa internazionale ASTM D7334 [76]) che coinvolge la misura del profilo di una goccia di liquido a riposo su una superficie solida: questo consiste essenzialmente nella misura dell’angolo di contatto tra la tangente al profilo di una goccia, depositata sulla superficie del campione, e la superficie stessa (**Figura 2.4c**).

Inizialmente i campioni sono stati puliti in superficie con della carta assorbente e dell’alcool, fatti asciugare con un flusso di aria secca, ed essiccati a 50 °C per circa due ore. Diversi sono stati i liquidi di test usati ovvero, l’acqua distillata (*Distilled Water*, DW), il sangue umano (*Human Blood*, HB), il liquido sinoviale simulato (*Simulated Synovial Fluid*, SSF, cioè acido ialuronico in soluzione salina tamponata con fosfato) e il liquido sinoviale bovino (*Bovine Synovial Fluid*, BSF). Deponendo una goccia di 1 µl di liquido a temperatura ambiente sulla superficie orizzontale del campione mediante una siringa microlitrica (Hamilton, 10 µl) (**Figura 2.4b**), una video-camera collegata al computer consente di catturare l’immagine della goccia appena adagiata sul materiale e di definire, mediante software, la misura della linea di base della goccia dalla quale sono ricavabili il diametro d e l’altezza della goccia h che servono per calcolare l’angolo di contatto θ_w di Wenzel mediante la seguente formula [77]:

$$\theta_w = 2 \arctg \left(\frac{2h}{d} \right) \quad (2.4)$$

Le immagini acquisite sono poi state processate da un computer attraverso un software di editing di immagini ed un software appropriato per la misura degli angoli: dal profilo della goccia il software è in grado di ricavare gli angoli di contatto sinistro e destro.

Ogni superficie presenta delle eterogeneità e quando il liquido bagna la superficie, l'angolo di contatto misurato θ_w differisce da quello reale θ_Y . La teoria che spiega l'effetto della rugosità superficiale sulla bagnabilità è descritta dall'equazione di Wenzel [78]:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_Y \quad (2.5)$$

Dove θ_w è l'angolo di contatto effettivo di una superficie ruvida reale, o angolo di Wenzel, r è la rugosità superficiale, e θ_Y è l'angolo di contatto di Young osservato su una superficie, perfettamente liscia.

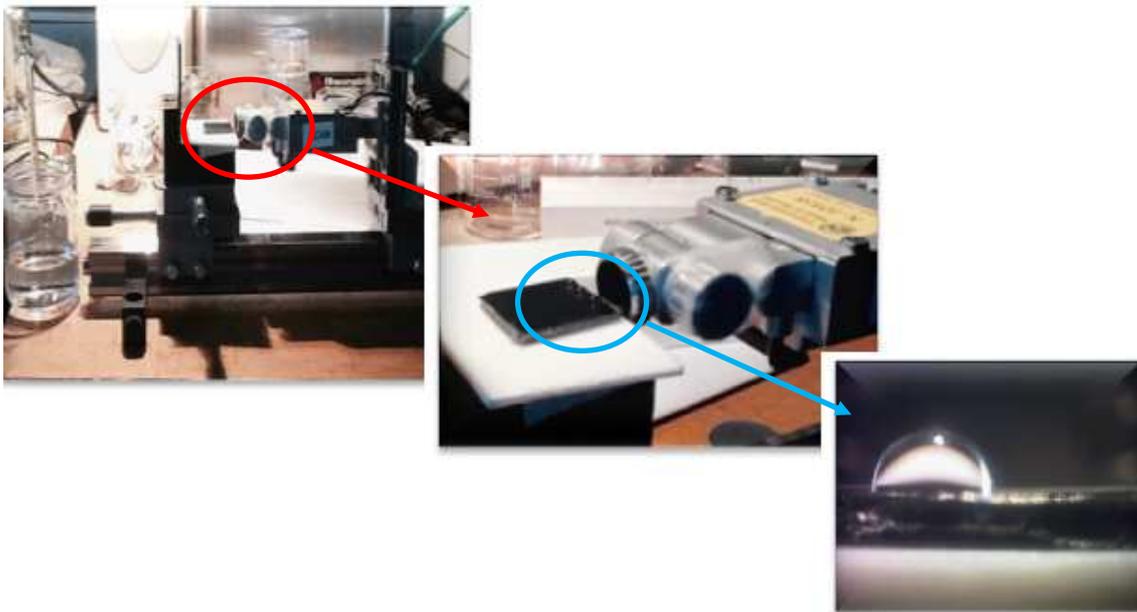


Figura 2.5 - Ingrandimento della goccia di liquido depositata sul campione tramite la siringa.

Per ogni materiale sono tipicamente eseguite n. 10 misure dell'angolo di contatto del liquido in esame, di cui si è calcolato il valore medio con deviazione standard; per permettere delle nuove deposizioni, in punti diversi del pattern, il campione è stato fatto traslare orizzontalmente. La riproducibilità delle letture dell'angolo di contatto è $\pm 2^\circ$. La goccia di liquido posizionata sulla superficie del campione tenderà ad allargarsi quando la superficie è bagnabile (idrofila, $\theta < 90^\circ$), viceversa, assumerà una forma

sferica quando la superficie non è bagnabile (idrofobo, $\theta > 90^\circ$). Per goccioline molto piccole l'effetto della distorsione di gravità è minimo.

2.5 LA MICROSCOPIA OTTICA

Il microscopio ottico utilizzato al fine di indagare visivamente la morfologia dei campioni in esame con un ingrandimento fino a 50x è il *Digital Microscope KH-8700* della Hirox, situato presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio di Microscopia Ottica dell'Università di Messina. Esso è dotato di particolari ottiche e con la possibilità di effettuare mappature e misurazioni xyz (3D).

La microscopia ottica è una tecnica utilizzata per l'osservazione e lo studio della morfologia del materiale, perché consente la visione ingrandita di piccole aree del campione non visibili ad occhio nudo. Lo strumento di cui si avvale è, infatti, il microscopio ottico il quale permette di ottenere ingrandimenti fino a 1500× senza immersione e 2500× con immersione¹⁵.

Se si utilizza la luce visibile, il risultato dell'osservazione appare in un oculare o in uno schermo, se invece si utilizza la luce ultravioletta è necessario avvalersi di una pellicola sensibile ai raggi UV.



Figura 2.6 - Digital Microscope KH-8700 della Hirox.

¹⁵ I mezzi d'immersione sono liquidi oleosi, di origine naturale o sintetica, che vengono applicati tra la superficie del campione e le lenti del microscopio, aumentando significativamente l'efficacia di queste ultime.



2.6 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE - ENERGY DISPERSION SPECTROSCOPY X-RAY (SEM-EDX)

Il Microscopio Elettronico a Scansione (*Scanning Electron Microscope*, SEM) è uno strumento attraverso il quale è possibile condurre un'indagine, di tipo non distruttivo, attraverso l'interazione tra un fascio di elettroni e un campione. E' modellato sulla microscopia ottica in luce riflessa e fornisce informazioni simili, con una capacità di risoluzione significativamente maggiore e con la possibilità di informazioni più dettagliate. Permette di eseguire analisi di tipo morfologico strutturale del campione e determinare la composizione elementare dell'area irradiata. In un vuoto molto spinto (10^{-3} Pa, questo per evitare l'interazione tra particelle o sonda da misurare, con l'aria), un fascio di elettroni, generato, di solito, attraverso l'effetto termoionico, usando un filamento di W o esaboride di lantanio, e accelerato da una differenza di potenziale variabile tra 0.3 e 30 KV, viene focalizzato e diretto attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche, su un punto del campione e quindi scansionato sulla superficie del campione. Il diametro della sonda, quando incontra la superficie del campione, è di circa 2 nm.

Un requisito importante per i campioni è che devono essere elettricamente conduttivi. La tecnica più diffusa per ottenere immagini SEM da campioni non conduttori, consiste nel rivestire la superficie del campione di un sottile film metallico, da 1 a 40 nm, prodotto per *sputtering* o per evaporazione sotto vuoto. Pur non raggiungendo i limiti teorici, il microscopio elettronico fornisce fino a 150000 – 200000 ingrandimenti, con un potere risolutivo dell'ordine del milionesimo di millimetro (millimicron). La progettazione delle camere porta-campioni è realizzata in modo tale da facilitare lo scambio dei campioni stessi, facendo variare di poco la pressione da quella ambientale a quella di esercizio. Il porta campioni, inoltre, può variare nelle direzioni X, Y e Z, ruotando intorno ai campioni per esaminarli in ogni punto [79].

Il SEM e' accoppiato con un sistema di microanalisi, che permette di avere informazioni sulla composizione qualitativa elementare della superficie del materiale attraverso l'analisi dei raggi X caratteristici. Lo strumento adotta la tecnica *Energy Dispersive X-ray* (spettroscopia a dispersione di energia dei raggi X, EDX) che permette

di ottenere una buona precisione statistica con tempi molto brevi e/o correnti del fascio poco intense che danneggiano poco il campione in esame.

Nella presente tesi l'analisi delle immagini SEM è stata ottenuta con un microscopio *ZEISS Crossbeam 540 FEG-SEM*, situato presso il Dipartimento di Ingegneria - Laboratorio SEM dell'Università di Messina; i campioni analizzati sono stati precedentemente metallizzati, sotto vuoto, con un film di Cromo molto sottile. La tensione di accelerazione elettronica era generalmente di 5 kV.

Per avere informazioni sulla natura chimica del campione è stata utilizzata l'analisi *Energy Dispersive X-ray (EDX)* (Oxford Instruments, AZtec), accoppiata al SEM.

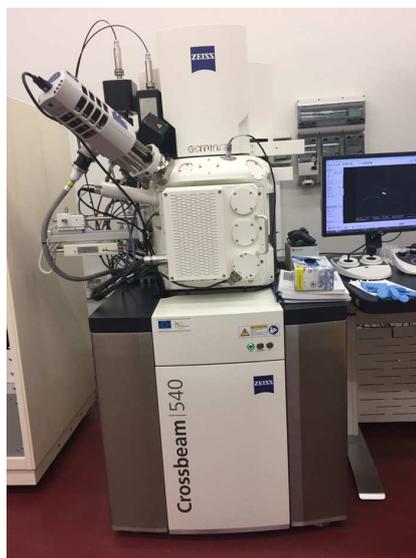


Figura 2.7 - Microscopio Elettronico a Scansione della ZEISS Crossbeam 540 FEG-SEM.

2.7 PROVE DI DUREZZA SHORE D

La durezza Shore è la misura della resistenza alla penetrazione di un materiale. La normativa ASTM D2240-00 [80] contempla dodici diverse scale di misura Shore, dove la differenza è nella forma/dimensione del penetratore e nella forza ad esso applicata: in ognuna di esse le durezze possono assumere valori da 0 a 100.

Le scale più utilizzate sono la Shore A, utilizzata per testare gomme, plastiche ed elastomeri mediamente morbidi; e la Shore D utilizzata per testare plastiche e gomme mediamente dure [81].

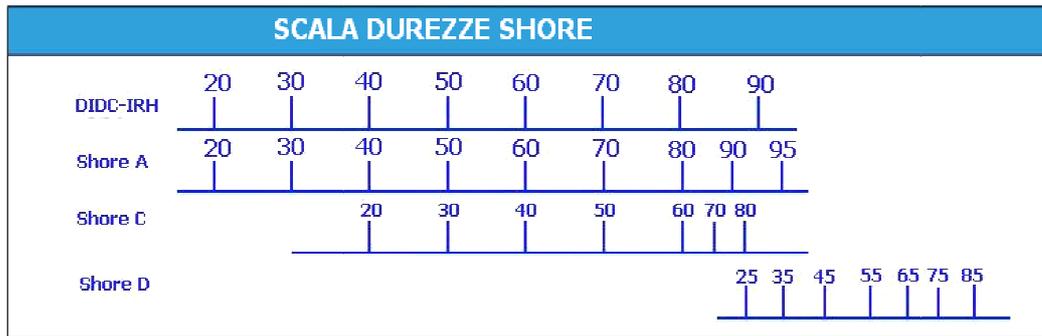


Figura 2.8 - Scale di durezza Shore [82].

In entrambe si determina la resistenza alla penetrazione di un tronco di cono (Shore A) o di un cono con punta arrotondata (Shore D) come deformazione di una molla, dopo la compressione del durometro sulla superficie del materiale. Entrambe le durezze hanno un campo di misura in scala Shore rilevabile da 0 a 100 e la penetrazione massima per ogni scala di durezza è di 2.54 mm.

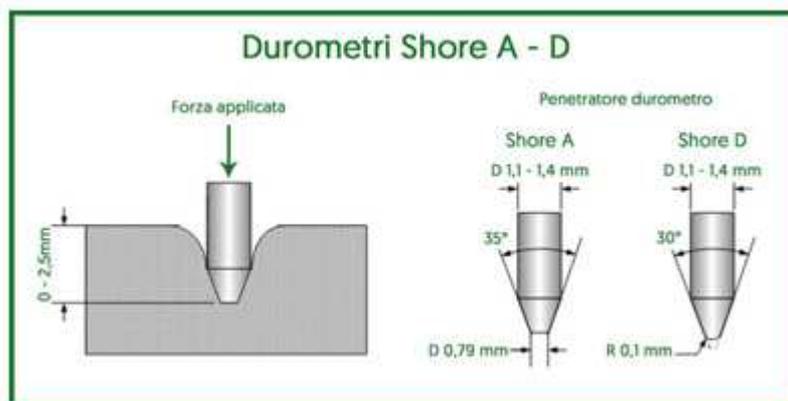


Figura 2.9 - Duometri Shore A-D [81]

Le prove di durezza sono state compiute mediante un durometro Shore D modello *PCE-HT 210* della PCE Group, presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio dei Materiali Polimerici dell'Università di Messina, in accordo con la normativa ASTM D 2240 [80]. Esso è costituito da un componente di misurazione elettronico con testina e un display digitale con una precisione di lettura di 0.1 unità Shore D e precisione di ± 1 gradi, nell'intervallo di scala da 0 a 100. Al di sopra del durometro vi è un peso di cinque chili che serve a far penetrare la testina.



Figura 2.10 - Durometro Shore D PCE-HT 210.

Per compiere la prova si è posto il provino sul piattello e quest'ultimo è stato sollevato tramite una leva, in modo da portare il campione a contatto col penetratore; sotto l'azione del piattello, il durometro trasla verso l'alto e lo strumento restituisce sul display il valore massimo di durezza Shore D riferito alla deformazione locale. I parametri meccanici erano la media di sei campioni.

2.8 CALORIMETRIA DIFFERENZIALE A SCANSIONE (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), è una tecnica usata per studiare cosa accade ai polimeri quando vengono riscaldati. E' utilizzata per studiare ciò che si chiama transizione termica di un polimero, ovvero registra le variazioni di entalpia del materiale quando viene riscaldato in funzione della temperatura o in funzione del tempo a temperatura fissata. Con questa tecnica si misura il flusso di calore scambiato dal polimero durante lo svolgimento di un programma di temperatura. Tale analisi termica permette di valutare le variazioni del contenuto di cristallinità e della temperatura di fusione, mediante un programma di temperatura ovvero una rampa di riscaldamento/raffreddamento, finalizzata a seguire la fusione/cristallizzazione del campione. Il picco ottenuto verrà integrato per determinare l'entalpia associata alla fusione. Dato che soltanto le zone cristalline partecipano alla transizione di fase della fusione, l'entalpia di fusione del materiale è un indice di quanto è cristallino il campione. La conoscenza delle temperature caratteristiche come fusione, cristallizzazione a freddo o di transizione vetrosa fornisce informazioni sulla viscosità e

pertanto, il grado del polimero.

Il grado di cristallinità [%] si ottiene considerando il valore di $\Delta H_0 = 291$ J/g del polietilene ed in base alla seguente formula:

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^o} \times 100 \quad (2.6)$$

dove ΔH_c è l'entalpia del campione in esame, ΔH_m^o è l'entalpia di fusione del campione cristallino al 100% di UHMWPE.

Lo spessore della lamelle (l_c) è stato calcolato secondo l'equazione di Thomson-Gibbs:

$$l_c = \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_m} \left(1 - \frac{T_m}{T_m^o} \right)^{-1} \quad (2.7)$$

Dove, $T_m^o = 418.95$ °K è la temperatura di fusione di equilibrio estrapolata di un cristallo di Polietilene di spessore infinito, T_m (°K) è la temperatura assoluta del picco di fusione del polietilene, $\sigma_e = 9.7 \cdot 10^{-2}$ J m⁻² è l'energia libera superficiale basale lamellare, $\rho_c = 1.005$ g cm⁻³ and $\Delta H_m = 291$ J g⁻¹ è la fusione di calore per unità di volume.

Nella presente tesi l'analisi calorimetrica è stata effettuata mediante un calorimetro a scansione differenziale della TA Instruments, *Q100 V8.1 Build 261*, il quale copre un range tra 30 °C e i 300 °C, presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio dei materiali Polimerici dell'Università di Messina.



Figura 2.11 - Calorimetro a Scansione Differenziale della TA Instruments *Q100 V8.1 Build 261*.

Per la misura DSC dei campioni, sono state pesate quantità note di materiale da analizzare che variano tra 5 mg ed 12 mg.



Il campione è stato, dapprima tagliato e successivamente inserito in un crogiolo B (base) in alluminio, che viene in seguito coperto da un crogiolo C (tappo). Questo, in seguito, è introdotto in un'incapsulatrice, che rende solidali i due porta campioni.

Il crogiolo contenente il campione da analizzare è stato posto all'interno della fornace, dove in precedenza era sistemato il crogiolo vuoto. Si è impostato sull'elaboratore, interfacciato allo strumento, il tipo di analisi da eseguire, in altre parole un'analisi dinamica (rampa termica) condotta mediante un incremento della temperatura di 10 °C/min partendo dalla temperatura ambiente fino al raggiungimento della temperatura di 230 °C. L'analisi è stata eseguita in flusso di azoto con velocità di 50 ml/min.

2.9 CALORIMETRIA TERMOGRAVIMETRICA (TGA)

La termogravimetria (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) si riferisce alla misura del cambiamento di massa di un campione sottoposto a variazioni di temperatura in atmosfera controllata all'interno di una termobilancia spesso indicata anche come analizzatore termogravimetrico.

Con tale analisi si ottengono informazioni quali la stabilità termica; la stabilità termo-ossidativa; la composizione di sistemi multicomponente; l'effetto di atmosfere corrosive su un materiale; la determinazione del contenuto di umidità.

La termobilancia è data dalla combinazione di una microbilancia elettronica di precisione con una portata in genere compresa tra i 5 mg ed i 20 mg, un forno dotato di un'accurata regolazione di temperatura che in genere può andare dalla temperatura ambiente ad una di 1500 °C, un sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte o talvolta reattiva ed infine il sistema nel suo insieme è gestito da un computer che controlla simultaneamente il peso e riscalda o raffredda il campione nel modo voluto dall'operatore registrando nel tempo i valori di massa e temperatura.

Tramite tale indagine è possibile determinare la curva DTGA, ovvero la derivata rispetto al tempo della variazione in peso Δm del campione, grazie alla quale è possibile seguire l'andamento della velocità di reazione e osservare anche processi con piccole variazioni di massa. I vantaggi del DTGA sono che mette in evidenza processi con piccole variazioni di massa, risolve meglio reazioni complesse e misura: $(\frac{dm}{dt})_{max}$.

L'analisi è stata effettuata presso il Dipartimento di Ingegneria - Laboratorio dei Materiali Metallici dell'Università di Messina, mediante un analizzatore termogravimetrico della TA Instruments, *SDTQ600*.



Figura 2.12 - Analizzatore termogravimetrico, TA Instruments, *SDTQ600*.

Per l'analisi TGA dei campioni sono state pesate quantità note che variano tra 3 mg ed 8 mg. Il campione da analizzare è stato inserito in un crogiolo aperto ed è stato posto all'interno della fornace, dove era stato in precedenza posizionato il crogiolo vuoto.

Si è impostato sull'elaboratore, interfacciato allo strumento, il tipo di analisi da effettuare, ovvero un'analisi dinamica (rampa termica) condotta mediante un incremento della temperatura di 5 °C/min partendo dalla temperatura ambiente fino al raggiungimento della temperatura di 600 °C. L'analisi è stata effettuata in flusso di argon con velocità di 100 ml/min.

2.10 TEST DI USURA

L'usura è un processo degradativo che si genera, successivamente, al contatto tra due superfici che scorrono l'una rispetto all'altra, e si manifesta come una progressiva perdita o rimozione del materiale [83].

Le prove di usura sono state eseguite utilizzando come setup sperimentale un prototipo "pin on disc" (realizzato secondo la normativa ASTM G99 [84]) presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio dei Materiali Polimerici dell'Università di Messina ed è mostrato in **Figura 2.13** e schematizzato in **Figura 2.14**.

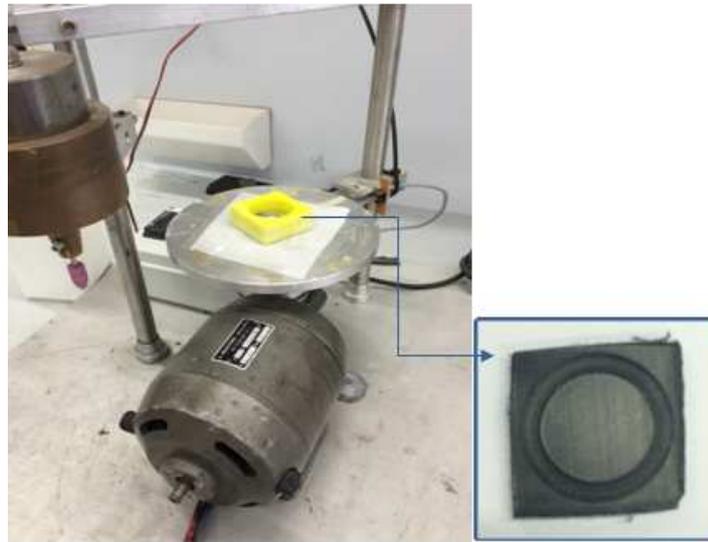


Figura 2.13 - Fotografia del prototipo "Pin on Disc"(sx) e particolare di un campione con la traccia del solco di usura (dx).

La macchina di usura è costituita essenzialmente da un motore, regolato attraverso un variatore di velocità (0-450 giri/min); da un piatto girevole sul quale viene appoggiato il campione e da un braccio, alla cui estremità viene applicata una punta. Inoltre sulla punta è applicato un peso, tale da permettere alla punta di esercitare una pressione di 10 MPa.

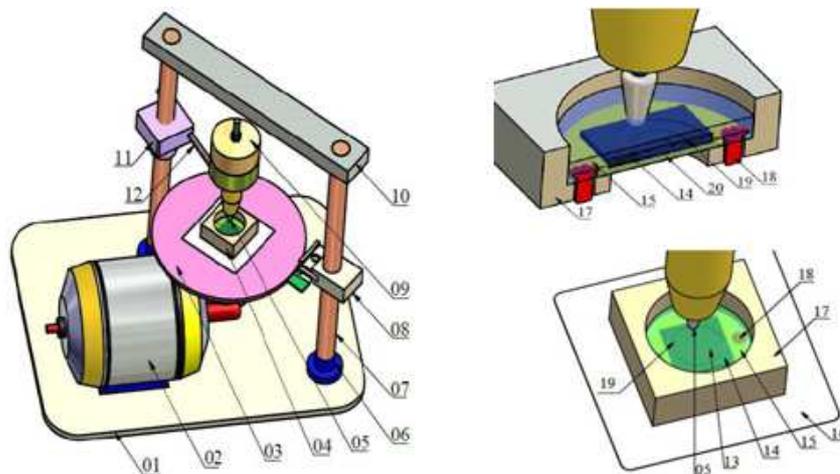


Figura 2.14 - Schema del prototipo "pin on disc": 1) Base, 2) Motore, 3) Disco, 4) Lastra isolante, 5) Punta in Rubino grezzo, 6) Base delle colonne, 7) Colonne, 8) Cellula di Memoria, 9) Peso, 10) Supporto, 11) Fissaggio della leva, 12) Leva, 13) Lubrificante, 14) Campione in esame, 15) Porta campione, 16) Supporto, 17) Vano, 18) Bullone, 19) Tracce d'usura e 20) Base del Campione [85].

La punta è realizzata con un perno molto ruvido in rubino corindone (M.2145), di 3 mm di diametro, come mostrato nelle fotografie al microscopio ottico.

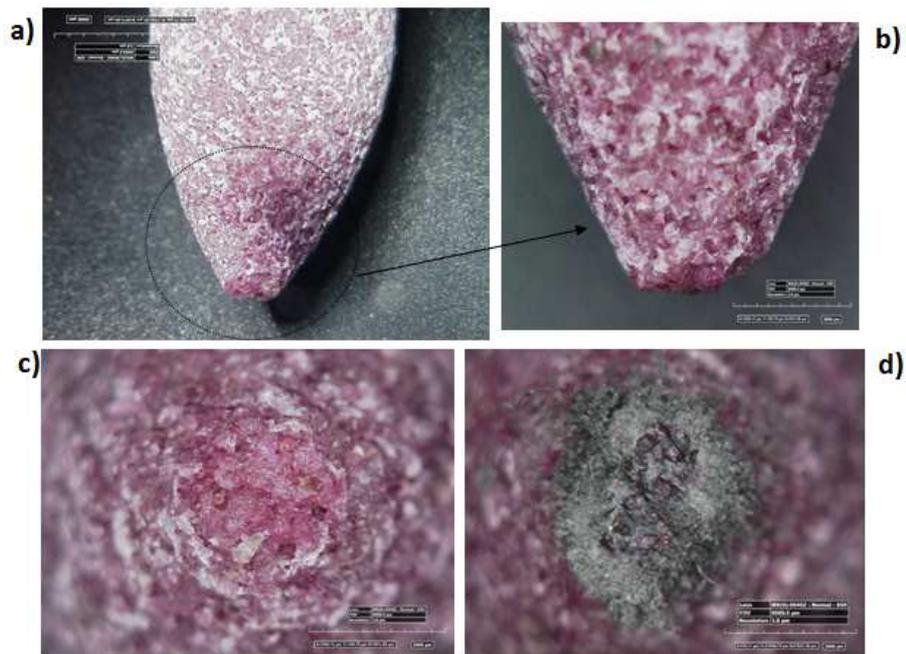


Figura 2.15 - Fotografie al MO della punta in rubino corindone (a); particolari della punta (b). Particolare vista dall'alto della punta prima (c) e dopo usura con trucioli di nanocomposito intrappolati tra le asperità della punta (d).

Nel dettaglio sono stati testati i campioni con un carico di 30 N ad una velocità di 60 rpm per cicli di 120 minuti ciascuno.

Il test prevede il tracciamento di tre solchi di usura di diametro diverso denominate *Small*, *Medium*, *Large* (tracce di dimensioni di usura piccola, media e di grandi dimensioni, rispettivamente). La traiettoria di usura prescelta è di forma circolare per garantire una sollecitazione uniforme sui campioni e per produrre piste di usura affidabili e ripetibili, in termini di lunghezza e spessore. La *Small* e la *Large* sono state ottenute dopo le due ore sulla faccia anteriore del campione mentre la *Medium* è stata tracciata nel lato opposto. Lo *Specific Wear Rate* ovvero il tasso di usura specifico ($Ws, mm^3/Nm$) corrisponde alla media delle tre tracce di usura per ciascun provino. Il tasso di usura (Ws) dei campioni è stato calcolato utilizzando le seguenti equazioni:

$$Ws = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_n \cdot L} \quad \text{-----} \rightarrow \quad L = \pi \cdot d \cdot N \cdot t \quad (2.8)$$

Dove Δm è la perdita di massa del campione, ρ (g/mol) è la densità del campione, F_n (N) è il carico normale, L (m) è la distanza di scorrimento totale, d (mm) è il diametro medio di usura di ogni traccia, N il numero di giri al minuto (rpm), t (min) tempo di esecuzione della prova.



2.11 DIFFRAZIONE AI RAGGI X (XRD)

L'analisi diffrattometrica ai raggi X (*X Ray Diffraction*, XRD) è il procedimento usato per identificare le sostanze cristalline e studiarne la struttura, basato sulla diffrazione da raggi X¹⁶. Infatti, mediante tale metodo è possibile identificare i diffrattogrammi dei materiali, e poiché la posizione e l'intensità delle righe, ovvero dei picchi di radiazioni scatterate, dipendono dal numero, dalla simmetria, dalle distanze interatomiche e dal potere di diffusione dei diversi atomi, non esistono due sostanze diverse che diano uno spettro identico. Il principio di funzionamento di tale tecnica si basa sulla legge di Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

che descrive l'interazione tra la radiazione incidente e il cristallo e permette, sotto le ipotesi di raggi paralleli e in fase di ricavare la distanza di legame d imponendo λ e misurando θ . Nel caso in cui il campione si presenta sottoforma di polvere cristallina, formato da un'infinità di microcristalli (con tutte le possibili orientazioni), il metodo di diffrazione utilizza un diffrattometro per polveri.

I diffrattogrammi sono stati eseguiti mediante un diffrattometro *Bruker D8 Advance* (X-Ray generator: 40 kV, 40 mA) che opera nella configurazione autofocalizzante di Bragg-Brentano, presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio XRD-XRF dell'Università di Messina. Lo strumento, equipaggiato con slitte su raggio incidente e su raggio diffratto e fenditure di Soller, per focalizzare quest'ultimo, è stato utilizzato nella configurazione standard, che prevede l'uso di un portacampioni di plexiglas. I campioni sono stati depositi sul porta campioni. Nel caso in cui il campione è sotto forma di polvere, questo è pressato nell'incavo di una piastrina piatta che montato sul goniometro viene investito dai raggi-X.

I diffrattogrammi sono stati tutti ottenuti operando con una sorgente al Cu ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) in modalità step-scan. L'intensità è stata misurata in una data posizione per un dato intervallo. Quindi si sono fatti ruotare i campioni in modo che si mantenesse sempre un angolo di θ tra raggio incidente e campione, e di 2θ tra campione e rivelatore, fino alla

¹⁶ I raggi X sono costituiti da radiazione elettromagnetica estremamente penetrante, di lunghezza d'onda minore di quella della luce, cioè compresa tra circa 0.01 Å e 100 Å, comparabile con le distanze interatomiche nei solidi e sono diffratti dai reticoli cristallini.

posizione successiva. In generale, più il passo è piccolo (compatibilmente con la precisione strumentale, nel nostro caso 2Θ varia di 0.01°), migliore è la risoluzione; inoltre, maggiore è il tempo di misura, migliore risulta la statistica del conteggio (rapporto picco-fondo). I tracciati sono stati raccolti a temperatura ambiente, nell'intervallo di 2Θ di $10-80^\circ$, usando una radiazione Cu-K α monocromatica; il passo di scansione 2Θ era di 0.01° , con un tempo di conteggio di 0.1 s per ogni passo. Durante le misurazioni, i campioni sono stati tenuti in una piccola camera con finestre Kapton cilindriche a 180° .



Figura 2.16 - Diffrattometro Bruker D8 Advance.

Gli indici di cristallinità χ_c sono stati calcolati in base ai profili XRD dal rapporto tra l'area di diffrazione cristallina (A_C) e l'area totale del profilo di diffrazione (A_T), ovvero:

$$\chi_c = \frac{A_C}{A_T} \quad (2.10)$$

L'area di diffrazione cristallina e quella della zona amorfa sono state ottenute modellandole rispettivamente come picchi a campana sulla linea di base. E' stato preso in considerazione lo scattering non coerente.

2.12 SPETTROSCOPIA IR IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FT-IR)

La spettroscopia di assorbimento infrarosso IR (*Infrared Spectroscopy*) è una tecnica molto comune che si basa sull'assorbimento, da parte del campione, di radiazioni nel campo dell'infrarosso (la cui energia è sufficiente per far *vibrare* in maniera specifica i gruppi funzionali delle molecole presenti nel campione che possono essere così rivelati) assorbimento dovuto alla presenza nel campione di gruppi funzionali aventi caratteristiche particolari e facilmente riconoscibili in base allo spettro.

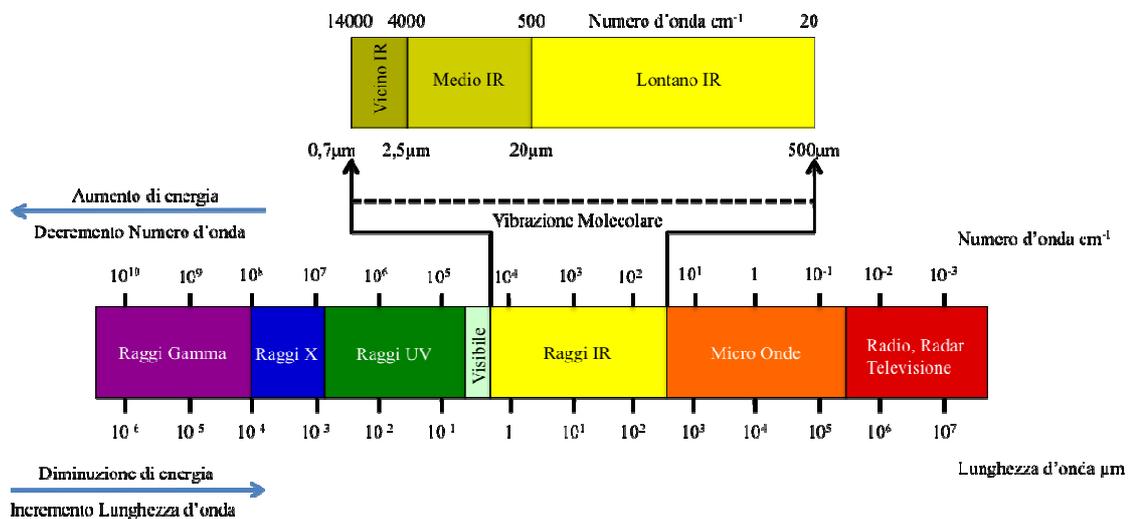


Figura 2.17 - Spettro IR.

Lo spettro di assorbimento infrarosso permette quindi di determinare, attraverso i gruppi funzionali, la struttura di alcune molecole contenute nel campione, costituendone un'impronta digitale [86]. La regione dello spettro infrarosso comprende i numeri d'onda¹⁷ nell'intervallo $14000 - 20 \text{ cm}^{-1}$ e viene usualmente divisa in tre parti:

- vicino infrarosso: $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- medio infrarosso: $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$
- lontano infrarosso: $500 - 20 \text{ cm}^{-1}$

¹⁷ L'energia dello spettro elettromagnetico è rappresentata da funzioni d'onda periodiche definite da ampiezza, frequenza e lunghezza d'onda. L'ampiezza è l'altezza dell'onda (intensità), la frequenza ν è il numero di oscillazioni per unità di tempo (cicli per secondo) e la lunghezza d'onda λ è la distanza tra due massimi successivi. Il numero d'onda è definito come il numero di onde per unità di lunghezza (in cm^{-1}), cioè $1/\lambda$.



Dal punto di vista del consumo di campione, la tecnica può essere applicata in situ oppure direttamente su campioni; in alternativa, è necessario prelevare una piccola aliquota di campione da inglobare in una pastiglia di bromuro di potassio (KBr).

La spettroscopia di assorbimento infrarosso in trasformata di Fourier FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) è una tecnica di registrazione degli spettri di rotazione e di vibrazione. In essa il campione viene irradiato, contemporaneamente e per un istante, con tutte le frequenze dello spettro infrarosso ed i dati vengono memorizzati in un calcolatore. Lo spettro è poi ricavato elaborando matematicamente i dati memorizzati. Il presupposto per la spettroscopia FT-IR è poter generare una radiazione policromatica in arrivo sul campione ed in uscita con una intensità che è funzione \cos o \sin rispetto ad una coordinata spaziale x o temporale t . Ciò si realizza utilizzando al posto del monocromatore un interferometro di Michelson con ottica a singolo raggio e ciò fa sì che siano misurate simultaneamente tutte le frequenze della radiazione infrarossa anziché le singole componenti spettrali. L'utilizzazione di un laser, come sorgente di riferimento per l'interferometro, permette di ottenere un'accuratezza, entro 0.01 cm^{-1} , nella determinazione della frequenza analizzata.

Per analizzare campioni solidi mediante la tecnica FTIR uno dei più comuni metodi è quello della *pasticca di Bromuro di potassio* (KBr). In tal caso 1 -2 mg di sostanza sono posti in un mortaio con 200 – 300 mg di bromuro di potassio; il sale ed il campione vengono ridotti in polvere sottilissima mediante l'uso di un pestello. La polvere così ottenuta è messa in una pressa ad una pressione di 100 atm. In queste condizioni i cristallini di KBr si uniscono per formare una pasticca dello spessore di circa 0.5 mm che contiene in sospensione i cristallini del campione. In seguito, la pasticca di KBr viene posta su un supporto ed inserita nello strumento per la registrazione dello spettro. È bene precisare che si utilizza bromuro di potassio (KBr) poichè, come tutti i solidi ionici, è trasparente all'infrarosso. Nelle regioni spettrali nel lontano IR ($200 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 700 \text{ cm}^{-1}$) e nel medio IR ($700 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$) la risoluzione spettrale è di 4 cm^{-1} , e possono effettuarsi N. 32 scansioni successive, sommarli al fine di ottenere un buon rapporto segnale/rumore. L'interferogramma prodotto è elaborato matematicamente utilizzando la trasformata inversa di Fourier da un computer vettoriale interno allo

stesso FTIR. Per l'acquisizione automatica in real time e per la successiva analisi dei dati è impiegato un PC.

Nella presente tesi, le analisi IR sono state realizzate mediante uno spettrometro infrarosso, *ThermoNicolet Nexus 5700*, con ottica in *KBr* e un rivelatore DTGS in cui viene inserita una pasticca, presso il Dipartimento MIFT dell'Università di Messina. Il range di numeri d'onda investigato è compreso tra $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} .



Figura 2.18 - Spettrometro Infrarosso - modello *ThermoNicolet Nexus 5700*.

2.13 DIFFUSIONE DI GAS

Lo studio della diffusione del gas in un polimero è descritto principalmente dalla termodinamica e dalle proprietà cinetiche del sistema gas-polimero e dall'equazione del trasporto del gas della legge di Fick nelle condizioni di trasporto stazionarie [87]:

$$J = DS\Delta t \left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right) \quad (2.11)$$

dove J è il flusso molecolare (molecole/cm²s) attraverso il foglio polimerico, D il coefficiente di diffusione, S la superficie polimerica interessata al processo di diffusione, Δt l'intervallo di tempo e $\Delta C/\Delta x$ il gradiente di concentrazione dovuto alla differenza di concentrazione di gas applicata alle due facce del foglio polimerico avente uno spessore di Δx .

Il coefficiente D dipende dalla relazione di Stokes-Einstein [87]:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta} \quad (2.12)$$



dove k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura, il diametro della molecola di diffusione (presupposta sferoidale) e η è la viscosità del polimero. L'equazione (2.11) indica che D aumenta con la T e diminuisce all'aumentare dei valori di r e η . Ad esempio in un dato polimero a temperatura ambiente il coefficiente di diffusione sarà elevato per H_2 e inferiore per CO_2 o molecole più pesanti. Quindi, la diffusività è misurata in cm^2/s , che rappresenta il movimento di superficie del soluto (gas) nella soluzione (polimero) in funzione del tempo, è proporzionale all'energia cinetica (kT) delle particelle diffondenti, ed è inversamente proporzionale alla dimensione delle molecole diffondenti e alla viscosità media.

Il coefficiente di diffusività dipende dalla temperatura secondo un'energia di attivazione ΔE promuovendo il processo di diffusività, seguendo la legge esponenziale [87]:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2.13)$$

dove D_0 è il valore massimo di diffusività.

Il coefficiente di diffusione dei gas nei materiali polimerici è stato misurato attraverso uno speciale apparato che usa una camera da vuoto presso il Dipartimento MIFT - Laboratorio di fisica dei plasmi – Gruppo di ricerca Prof. Lorenzo Torrisi, del dipartimento MIFT dell'Università di Messina, utilizzando un sistema in cui il polimero, come una lamina micrometrica sottile, è sottoposto a un forte gradiente di pressione prodotto dalla pressione del gas in una faccia e dalle condizioni dinamiche del vuoto (10^{-5} mbar) nella faccia opposta. Il gradiente di pressione $\Delta P/\Delta x$ gradiente era di 80 mbar / μm .

Il gas (Azoto, N_2) è stato ammesso in un volume poco noto V_0 di 55.8 cm^3 di una camera di riferimento in acciaio inossidabile e la sua pressione P_0 è stata monitorata on-line con un manometro di pressione assoluta (manometro del vacuometro Pfeiffer) funzionante tra 10^{-3} e 3000 mbar. La temperatura T_0 è stata misurata utilizzando una termocoppia calibrata collegata termicamente al supporto metallico cui è supportato il polimero.

Le misurazioni accurate del volume, della pressione e della temperatura, hanno permesso di valutare il numero di moli ammesso nel volume di riferimento V_0 . Una valvola calibrata al tempo zero viene aperta per consentire al gas azoto di arrivare alla

prima faccia del foglio polimerico per diffondersi attraverso il suo spessore verso la seconda faccia esposta alla regione di alto vuoto. In funzione del tempo, il gas si diffonde nel polimero e lo attraversa e viene rimosso dal rapido sistema di pompa del vuoto collegato al volume a cui è interfacciata la seconda faccia. Pertanto, il manometro della pressione assoluta rileva una diminuzione della pressione del gas di azoto nel volume di riferimento rispetto al tempo. Una pompa turbo-molecolare (sulla quale lavora una pompa rotativa meccanica) mantiene le condizioni del vuoto sulla seconda faccia del polimero alla pressione di 10^{-5} mbar. La pressione all'interno della camera del vuoto viene misurata da un vacuometro.

Uno schema e una foto del set-up sperimentale utilizzato sono riportati rispettivamente nella **Figura** seguente.

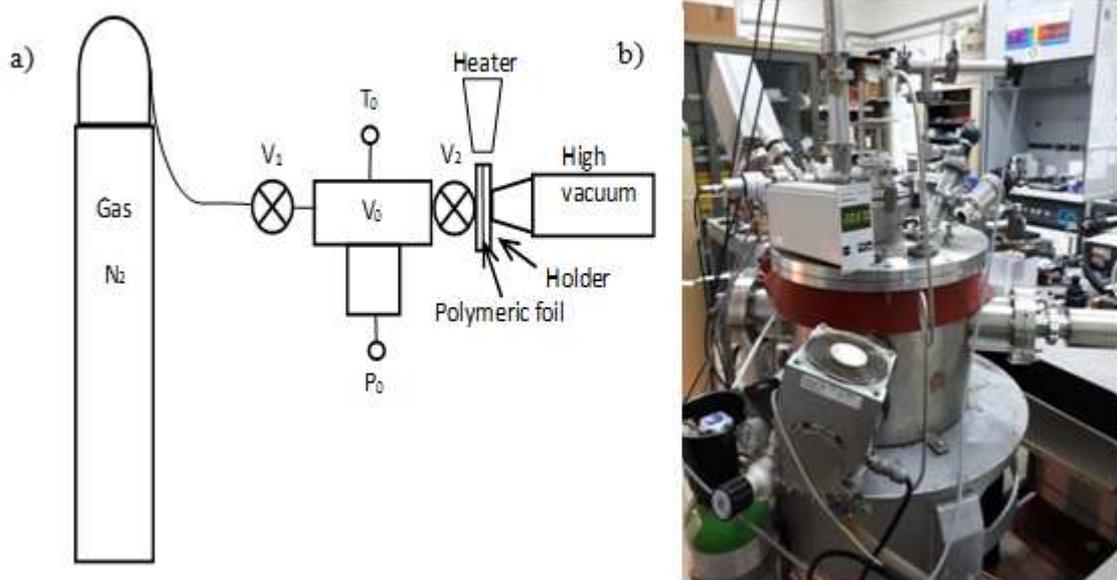


Figura 2.19 – Schema (a) e foto (b) del set-up sperimentale.

È stata posta molta attenzione alla realizzazione del supporto polimerico per esporre uniformemente al gradiente di pressione solo una piccola area della lamina evitando sollecitazioni elevate e deformazioni polimeriche locali.

Un supporto speciale è progettato e realizzato utilizzando un supporto metallico o'ring vuoto; ha un diametro totale di 40 mm e un'apertura circolare centrale di 5 mm di diametro su un disco di alluminio dello spessore di 3 mm, con bordi arrotondati nelle zone di contatto con il foglio (**Figura 2.20**). La pressione del gas viene applicata a una superficie polimerica di circa 20 mm^2 .

Come fase iniziale la valvola V_1 viene chiusa e la valvola V_2 viene aperta per produrre un vuoto elevato nel volume di riferimento V_0 , successivamente la valvola V_2 viene chiusa e il volume di riferimento V_0 è nel vuoto (10^{-5} mbar). Aprendo la valvola V_1 con la valvola V_2 chiusa, è possibile far fluire il gas azoto (o altri gas) nel volume di riferimento V_0 fino alla pressione P_0 desiderata, controllata dal manometro assoluto. In questo modo, possiamo calcolare la concentrazione di gas nel volume di riferimento V_0 :

$$C_0 = \frac{N_0}{V_0} = \frac{P_0}{kT_0} \quad (2.14)$$

dove N_0 è il numero iniziale di molecole introdotte nel volume di riferimento V_0 .

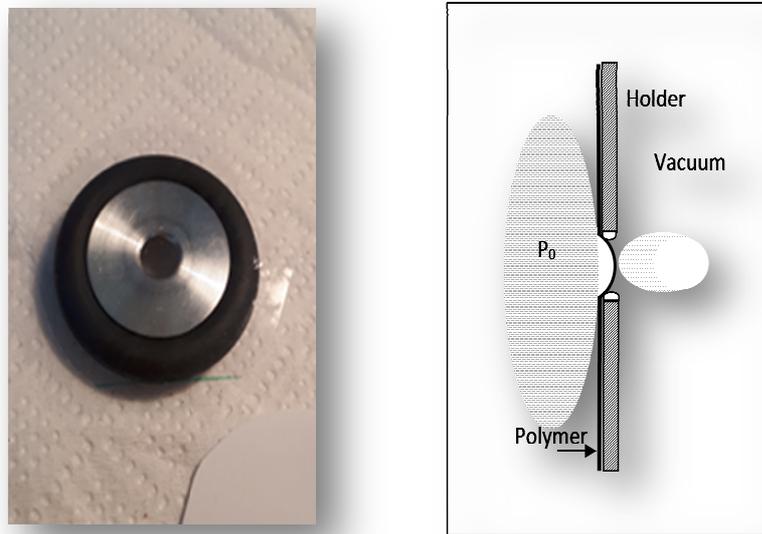


Figura 2.20 - Supporto e foglio polimerico.

Ora, chiudendo la valvola V_1 e aprendo la valvola V_2 , il gas scorre verso il polimero e si diffonde lentamente attraverso di esso fino alla camera del vuoto. Il gas diffuso in un dato tempo produrrà una diminuzione della pressione P_0 nella piccola camera di riferimento V_0 , chiamata ΔP . Pertanto, il numero di molecole N diffuse attraverso il polimero può essere calcolato dall'equazione:

$$N = \frac{\Delta P V_0}{K T_0} \quad (2.15)$$

Il coefficiente di diffusione può essere calcolato dalla relazione:



$$D = \frac{N \Delta x}{S \Delta t C_0} \quad (2.16)$$

Per mettere in evidenza il diverso comportamento dei due polimeri studiati rispetto alla temperatura, è possibile riferire i risultati al grafico di Arrhenius per analizzare l'effetto della temperatura sui tassi di diffusione dell'azoto.

Il grafico di Arrhenius di $\ln(D)$ contro $1/T$ dà l'intercetta y (a $x=1/T=0$) corrispondente a $\ln(D_0)$, e la pendenza della linea uguale a $-\Delta E/k$ permette di valutare l'energia di attivazione:

$$\ln(D) = \ln(D_0) - \frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.17)$$

Le energie di attivazione del processo termico possono essere calcolate dalla relazione:

$$\Delta E = \left(k \cdot \ln \frac{D_1}{D_2} \right) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.18)$$

Le molecole di N_2 si diffondono attraverso una superficie polimerica $S = 19,63 \text{ mm}^2$, che è stata valutata 20 mm^2 a causa della piccola deformazione a trazione sotto il gradiente di pressione (**Figura 2.20**), e scorre per un tempo t dall'apertura della valvola V_2 , sotto il gradiente di concentrazione $C_0/\Delta x$. È stato utilizzato un supporto elettrico per cambiare la temperatura del polimero, dalla temperatura ambiente (23°C) fino a 32°C . La prova della diffusione di gas è stata eseguita con N_2 .

2.14 ASSORBIMENTO DI LIQUIDI (TEST D'INVECCHIAMENTO ACCELERATO)

L'assorbimento di liquidi è un parametro importante nella degradazione del polimero. La conoscenza dei meccanismi di diffusione dei liquidi e il loro effetto sulle prestazioni meccaniche nei polimeri è significativa al fine di semplificare la progettazione del materiale e migliorarne la durata a breve e lungo termine.

Il test d'invecchiamento accelerato dei polimeri è stato effettuato a tre diverse temperature (20°C , 37°C e 100°C) e di umidità relativa (54%) in un bagno termostatico (*Nube NB20*) di olio di paraffina per garantire la temperatura costante attorno a tutto il campione, con agitazione magnetica a 200 rpm (velocità al minuto) in

100 ml di SSF (**Figura 2.21**), presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio di Materiali Polimerici dell'Università di Messina.

La prova di assorbimento è stata eseguita secondo la normativa ASTM D570 [88] che indica che la dimensione del campione deve essere di 60 mm x 60 mm x 1 mm (larghezza x lunghezza x spessore).

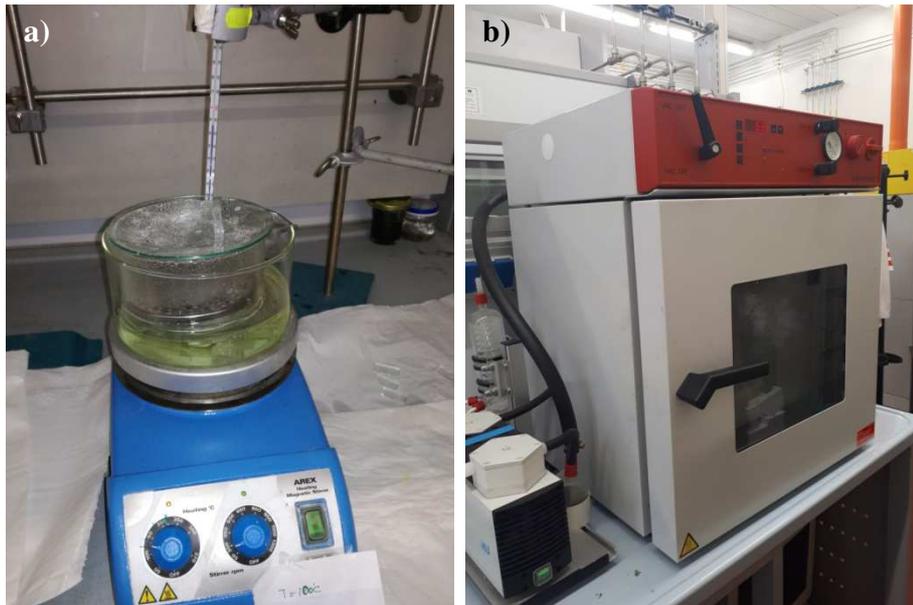


Figura 2.21 – Bagno termostatico ad olio di paraffina per la misura di assorbimento in SSF su campione standard (1 mm di spessore) di polimeri (a); forno (b).

Prima di ogni prova, i campioni sono stati essiccati in un forno (*Binder*) per 24 ore a 50 °C e quindi posti in un essiccatore fino al completo raffreddamento, presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio di biomateriali e materiali catalitici dell'Università di Messina.

Successivamente, presso il Dipartimento di Ingegneria - Laboratorio dei Materiali Polimerici dell'Università di Messina, i campioni sono stati pesati con la bilancia *OHAUS Explorer Pro* con sensibilità di 0.1 mg nell'intervallo temporale 0 ÷ 420 min, previa asciugatura con un panno privo di lanugine. Un livello costante di fluido è stato sempre mantenuto aggiungendo liquido. La percentuale di assorbimento del liquido è stata espressa come:

$$\text{Liquid Absorption} = \left(\frac{P_L - P_D}{P_D} \right) \cdot 100 \quad (2.19)$$

Dove P_L è il peso del campione umido, P_D è il peso del campione secco.



È stato calcolato il coefficiente di diffusione dell'acqua o la diffusività (D) dall'equazione [89]:

$$D = \pi \left(\frac{h}{4M_\infty} \right)^2 \left(\frac{M_\infty - M_1}{\sqrt{t_\infty} - \sqrt{t_1}} \right)^2 \left(1 + \frac{h}{L} + \frac{h}{w} \right)^{-2} \quad (2.20)$$

dove h , L e w sono le misure geometriche del polimero, ovvero lo spessore, la lunghezza e la larghezza, M_1 e M_∞ sono le masse impregnate di liquido ed umide rispettivamente al tempo t_1 e t_∞ , dove, t_1 è l'ora iniziale (0 h) e t_∞ è il tempo in cui il contenuto di umidità è diventato costante o massimo (M_∞).

2.15 MISURE DI DENSITÀ, TENSIONE SUPERFICIALE E VISCOSITÀ

I fluidi (acqua distillata, fluido sinoviale simulato, sangue umano) utilizzati in questa tesi sono stati fisicamente caratterizzati da densità, tensione superficiale e viscosità a temperatura ambiente (22 °C) presso il Dipartimento MIFT – Laboratorio dei plasm laser dell'Università di Messina [90]. Le misurazioni della temperatura per questo studio sono state ottenute utilizzando il termometro digitale Sika Electronic (TS 9180)[91].

La densità del materiale di cui è formato un corpo si ottiene dividendo la sua massa al suo volume [92]:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.21)$$

La densità sperimentale dei fluidi (acqua distillata, fluido sinoviale simulato, sangue) è stata misurata pesando una caduta di volume noto (prelevato da una siringa) e usando una microbilancia elettronica (Kern KB 120-3 N, max 121 g, d = 0.0001 g). Sono stati acquisiti n. 10 pesi indipendenti da cui poi ne è stato determinato il valore medio. Le misurazioni della temperatura per questo studio sono state ottenute utilizzando il termometro digitale Sika Electronic (TS 9180).

La densità teorica del sangue intero ρ_s è funzione dell'ematocrito del volontario sano, ed è stata calcolata mediante la relazione [93]:

$$\rho_s = (1 - HTC)\rho_p + HTC\rho_{gr} \quad (2.22)$$



dove ρ_p indica la densità del plasma, ρ_{gr} è la densità della parte corpuscolare e HTC è l'ematocrito. E' stato considerato 39.3% il valore di HTC .

Il valore della *densità* del polimero è stato calcolato presso il Dipartimento di Ingegneria – Laboratorio dei Materiali Polimerici dell'Università di Messina, per mezzo della bilancia *Explorer pro EP 214C*, precisione 0,1/1 mg (standard internazionale ASTM D1505, Ohaus Corporation, gruppo Pine, NJ-USA) equipaggiata come bilancia idrostatica che segue il principio di Archimede. La densità (ρ) viene valutata da misure di peso secco (P_{dry}) e bagnato (P_{wet}) del campione prima e dopo l'immersione in etanolo (la cui densità, ρ_{eth} , è 0,790 g/cm³), a temperatura ambiente per cinque minuti come indicato nella seguente equazione:

$$\rho = \frac{P_{dry}}{P_{dry} - P_{wet}} \rho_{eth} \quad (2.23)$$

Il valore della densità finale dei campioni era la media di n. 3 misurazioni.

La *tensione superficiale* γ misura l'energia che occorre spendere per aumentare la superficie del liquido, senza alterarne il volume [92].

Le misurazioni della tensione superficiale dei fluidi (acqua distillata, SSF, sangue) sono state eseguite con il metodo del contagocce [94]. La procedura sperimentale è quella di permettere a un numero noto di gocce di formarsi lentamente e di distaccarsi dal capillare. È quindi misurato il peso totale m delle gocce staccate.

$$m = n \cdot m = n \frac{2\pi r \gamma}{g} \quad (2.24)$$

Conoscendo r (raggio di capillarità, 1.4 mm) e g (accelerazione di gravità) e avendo misurato m (massa della goccia) tramite la microbilancia elettronica (Kern KB 120-3N, max 121 gr, d = 0.001gr), per un numero n di gocce (n. 15), otteniamo la tensione superficiale γ del fluido. L'acqua distillata è stata utilizzata come liquido di riferimento (72.22·10⁻³ N/m). Le misurazioni sono state eseguite alla temperatura e umidità relativa di T = 22 °C, H.R. = 35%, rispettivamente.

La *viscosità* è un coefficiente che misura la maggiore o minore capacità di scorrimento presentata da un fluido [92].



Nella misurazione sperimentale della viscosità sono state eseguite misure relative, in altre parole è stata valutata di quanto la viscosità di un fluido η_L differisce da quella di un liquido noto (acqua distillata, η_{H_2O}). Sono state eseguite le misurazioni relative della viscosità dei fluidi (acqua distillata, SSF, sangue) alla temperatura di 22 °C usando un tubo di vetro e misurando il tempo di deflusso t_L di un valore noto di volume di fluido:

$$\eta_L = \eta_{H_2O} \left(\frac{t_L}{t_{H_2O}} \right) \quad (2.25)$$

La viscosità teorica μ_s del sangue in funzione dell'ematocrito è stata calcolata utilizzando la formula [95]:

$$\mu_s = \mu_p (1 + 2.5HTC) \quad (2.26)$$

Dove μ_p è la viscosità del plasma e HTC è l'ematocrito. E' stato considerato 39.3% il valore di HTC .



3 REALIZZAZIONE DI SALDATURE DI POLIETILENE



3.1 ATTIVITÀ DI RICERCA

Il processo di saldatura laser in trasmissione (TLW) è una tecnica adatta per la giunzione di componenti polimerici di natura termoplastica attraverso processi di fusione e/o di ri-arrangiamento chimico fisico del materiale stesso.

L'attività di ricerca svolta si è focalizzata nella realizzazione di giunzioni laser tra film sottili di polietilene puro ad alto peso molecolare UHMWPE (tipo biomedico GUR 1020 Ticona) e polietilene UHMWPE drogato con nanostrutture a diverse concentrazioni a base di carbonio, titanio, argento). I film dei nanocompositi sono stati saldati con l'utilizzo di un laser a diodi di lunghezza d'onda di 970 nm per ottenere giunti del tipo "double lap", ovvero a doppia sovrapposizione di strati.

L'obiettivo dell'attività di ricerca in quest'ambito è stato quello di dimostrare che il laser a diodi è in grado di eseguire delle efficienti giunzioni e che la saldatura effettuata, sia della tipologia del giunto bianco/bianco (polietilene puro/polietilene drogato con biossido di titanio o argento) e sia della tipologia del giunto bianco/quasi bianco e bianco/nero (polietilene puro/polietilene drogato con nanoparticelle di carbonio), non modifica il colore originale della plastica. Per raggiungere un giunto semicristallino in polietilene bianco/bianco è stato aggiunto al polimero un filler assorbente di colore bianco (come TiO_2 oppure Ag), ma in quantità elevata per superare il suo basso potere di assorbimento [96]. Un altro modo è constato nell'aggiunta del nanofiller di carbonio in quantità estremamente basse per mantenere il colore bianco originale della matrice di polietilene. Poiché in letteratura non c'è uno studio dettagliato sul modo di produrre giunti bianchi/bianchi, in questa tesi sono stati preparati 1) film di nanocomposito a base di polietilene biomedico a peso molecolare ultra elevato (UHMWPE) riempito con nanofiller di carbonio in quantità molto bassa, dall'1% fino allo 0.003% in peso, in modo tale da non conferire al bianco polietilene il colore scuro (nero) tipico del carbonio; 2) film di nanocomposito UHMWPE riempito con nanofiller di biossido di

titanio in quantità alta dall'1% fino al 6% in peso; 3) film di nanocomposito UHMWPE riempito con nanofiller di argento in quantità alta dall'1% fino al 4% in peso.

Le proprietà dei polimeri, prima e dopo il processo di saldatura laser, sono state misurate in termini di caratteristiche ottiche, capacità di bagnabilità di soluzioni biocompatibili (acqua distillata, Liquido Sinoviale Simulato, sangue umano), rugosità superficiale, Shore D, morfologia e composizione superficiale (puro UH/nanocompositi). Test meccanici di trazione statica dei giunti realizzati sono stati studiati per verificare le caratteristiche meccaniche ed i cambiamenti indotti nel giunto polimerico dall'energia di saldatura laser.

3.2 MATERIALI

3.2.1 MATRICE POLIMERICA

Il polimero etilenico che è stato impiegato per creare i giunti saldati mediante il laser è il polietilene a peso molecolare ultra elevato, UHMWPE GUR 1020 (polvere di dimensioni medie di 150 nm, $\rho=930 \text{ kg/m}^3$, $M_w \approx 3 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$), fornito da Ticona, Sulzbach, Germania (codice "UH").



Figura 3.1 - Polvere di UHMWPE GUR 1020 (UH).

In **Figura 3.2** sono mostrate le microscopie SEM della polvere di UHMWPE. Le immagini sono state effettuate a differenti ingrandimenti, e cioè bassi (a circa 1000x), medi (a circa 45000x) ed alti ingrandimenti (tra 100000x e 150000x).

A bassi ingrandimenti il polietilene commerciale mostra particelle di geometria sferica abbastanza compatte (**Figura 3.2a**), a medi ingrandimenti mostra una morfologia di micro-particelle di forma sferica legate tra di loro da ponti filamentosi (**Figura 3.2b**), infine ad elevati ingrandimenti, l'immagine conferma e visualizza ancora meglio le morfologie sopradescritte, mettendo ancora meglio in evidenza la struttura di ponti

filamentosi lunghi alcuni micron che collegano gruppi di particelle sferiche (**Figura 3.1c**).

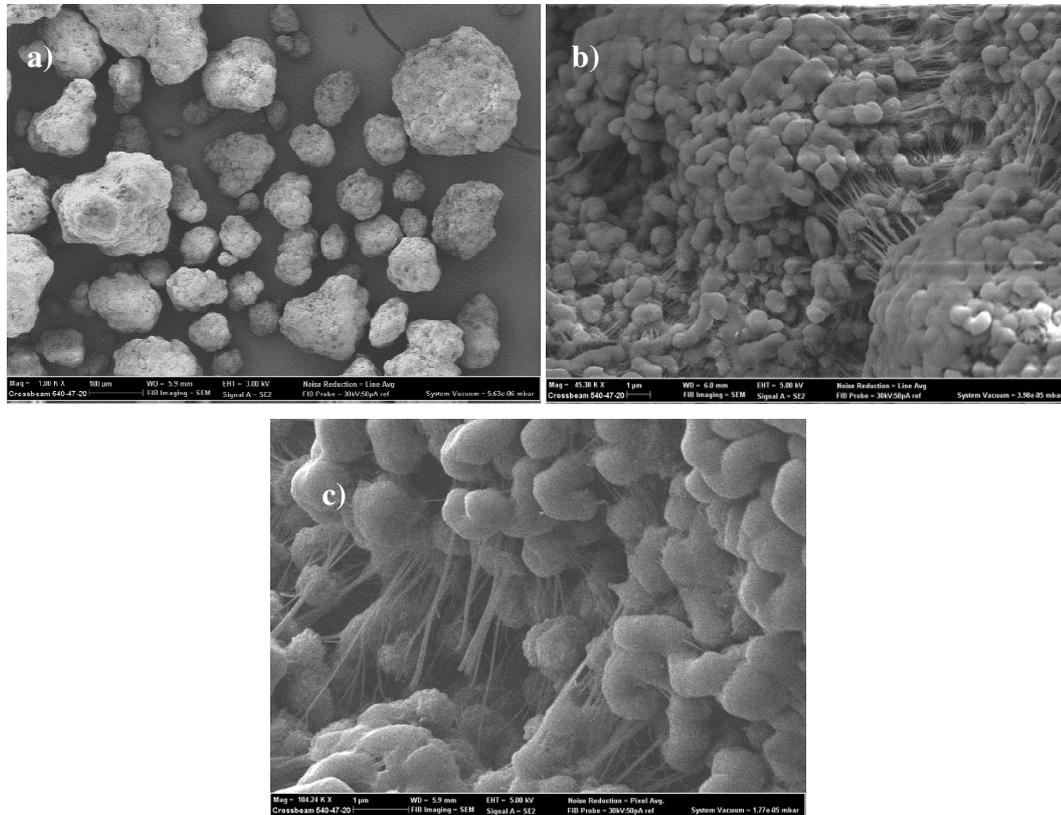


Figura 3.2 - Micrografie SEM del campione di UHMWPE commerciale.

3.2.2 NANOPARTICELLE DI CARBONIO, BISSIDO DI TITANO E ARGENTO

L'impiego di nanostrutture cristalline di carbonio, biossido di titanio e argento, come filler, rende la matrice di UHMWPE assorbente a determinate lunghezza d'onda. Pertanto è facilmente attraversato dal fascio laser.



Figura 3.3 - Polvere di nanoparticelle di carbonio (NC).

La polvere di *nanoparticelle di carbonio*, fornita da Zoltek, è costituita da particelle di ~ 50 nm (codice “NC”). In **Figura 3.4a** è riportata una micrografia SEM con un ingrandimento di 10000x della struttura del filler di NC che appare costituita da macro

granuli, tutti connessi l'un l'altro a formare una struttura irregolare. Ad un ingrandimento di 90000x (**Figura 3.4b**) la struttura del singolo granulo NC è composta da strati regolari sovrapposti larghi circa 10 μ m.

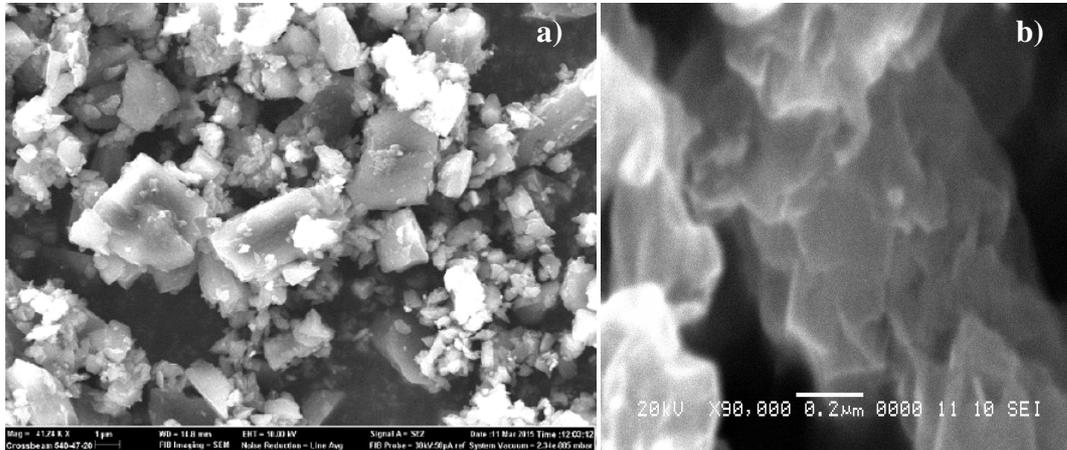


Figura 3.4 – Micrografie SEM della polvere NC ad ingrandimenti di a) 10 kx e b) 9 kx [5].

Sui campioni di filler NC sono state effettuate altresì analisi XRD per determinarne le caratteristiche strutturali. Lo spettro XRD (**Figura 3.5**) rivela due picchi: uno a $2\theta = 26.58^\circ$ dovuto alla presenza di grafite cristallina 3R e l'altro a $2\theta = 35.78^\circ$ dovuto alla moissanite.

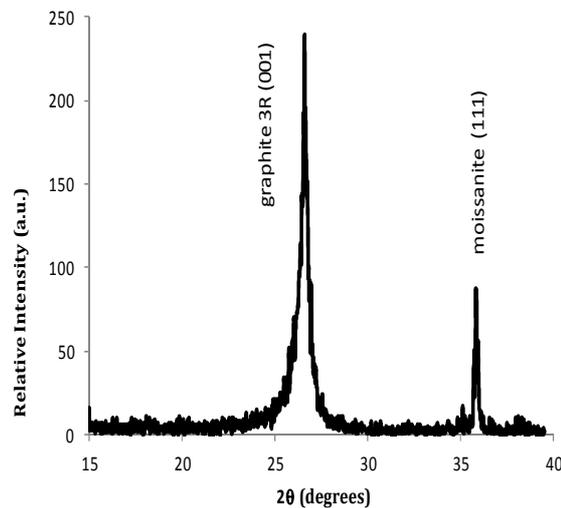


Figura 3.5 - Spettro XRD di NC.

La polvere di *nanoparticelle di biossido di Titanio*, fornita da Sigma Aldrich, è costituita da particelle di 50-100 nm (codice “NTiO”).



Figura 3.6 - Polvere di nanoparticelle di biossido di Titanio (NTiO).

In **Figura 3.7** è riportata una micrografia SEM con un ingrandimento di 200 kx della struttura del filler NTiO che appare costituita da una struttura irregolare di macrogranuli connessi l'un l'altro simili ad una spugna.

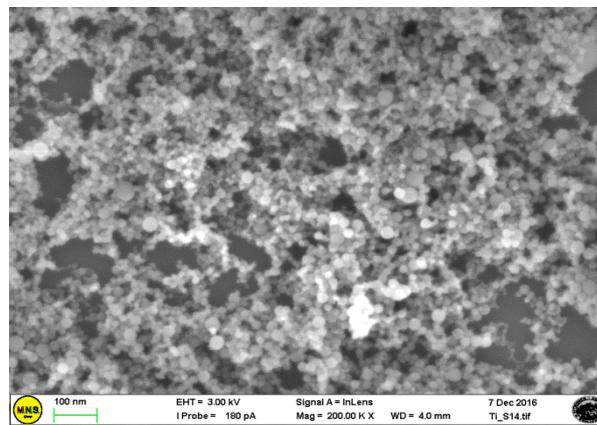
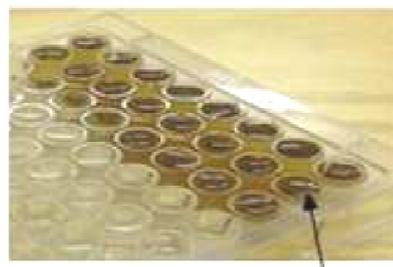


Figura 3.7 - Micrografie SEM della polvere di NTiO.

Le *nanoparticelle di Argento*, preparate utilizzando il processo di ablazione laser¹⁸ in acqua [73], concentrazione 1 mg/1 ml sono costituite da particelle sferiche di diametro di circa 100-200 nm (codice “NAg”).



Ag NPs

Figura 3.8 – Nanoparticelle di Argento in soluzione (NAg).

¹⁸ L'ablazione laser è un processo fisico utilizzato per generare nanoparticelle che implica l'uso di brevi impulsi di energia laser focalizzati su un target in un solvente. Il bersaglio assorbe l'energia dell'impulso laser e vaporizza. Il materiale vaporizzato si condensa così sotto forma di nanoparticelle.

In **Figura 3.9** è riportata una micrografia SEM con un ingrandimento di 200 kx della struttura del filler NAg che appare costituita da macrogranuli a forma sferica e triangolare con sali aggiunti.

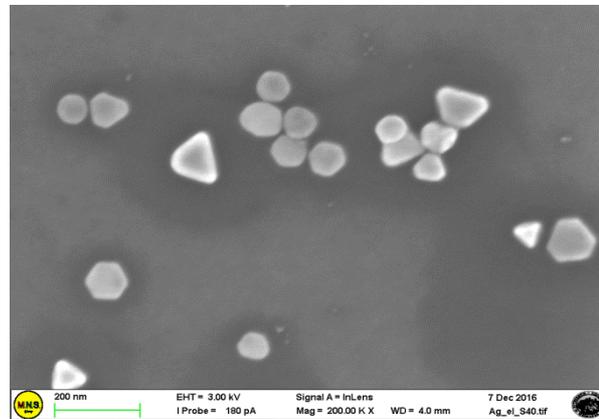


Figura 3.9 - Micrografie SEM della soluzione di NAg ad ingrandimenti di 200 kx.

3.2.3 LIQUIDO SINOVIALE BIOLOGICO E LIQUIDO SINOVIALE SIMULATO

Il *liquido sinoviale* biologico è un fluido poco viscoso e poco filamentoso di aspetto limpido che ha la funzione di nutrire la cartilagine e di lubrificare e proteggere le superfici articolari. E' composto essenzialmente da acqua, acido ialuronico (HA), lubrificina ed essendo un dialisato o ultrafiltrato del plasma, contiene anche elettroliti (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , PO_3^{4-} ,...), proteine e molecole presenti nel plasma. Il liquido sinoviale, contiene anche anticorpi (immunoglobuline) ovvero, per il 90% da monociti e linfociti, mentre il restante 10% è rappresentato da leucociti nucleopolimorfi [97].

Il Liquido Sinoviale biologico utilizzato in questa tesi è il Liquido Sinoviale Bovino (BSF, *Bovine Synovial Fluid*,) stato prelevato dal Medico Veterinario, da n. 3 vitelli da carne incrocio Vacca limosine\Cinisara di età circa 20\24 mesi entro 15 minuti dopo la morte, ed estratti da 2 tipi di articolazioni per cui è stata fatta la centesi dell'articolazione coxofemorale e dell'articolazione femore-tibio-rotulea. Dopo la raccolta, i liquidi sono stati esaminati visivamente e quei campioni esenti da contaminazione del sangue sono stati congelati e conservati a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 24\text{ ml}$ di BSF).



Figura 3.10 - Liquido Sinoviale Bovino (BSF).

Il Liquido Sinoviale Simulato (SSF, *Simulated Synovial Fluid*) è un lubrificante artificiale prodotto presso il laboratorio del Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche e Ambientali dell'Università di Messina. E', in altre parole, un fluido atto alla compartecipazione di un giunto umano con l'ambiente chimico e che conserva le medesime caratteristiche fisiche del liquido sinoviale biologico.

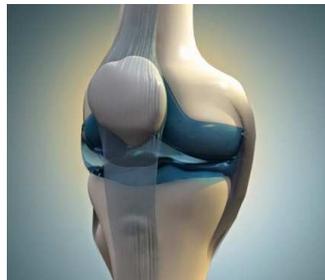


Figura 3.11 - Rappresentazione sito di appartenenza del liquido sinoviale e protesi del ginocchio.

L'SSF si ottiene sciogliendo acido ialuronico (HA, *Hyaluronic Acid*) allo 0,3% in peso in soluzione salina tamponata con fosfato (PH 7.4), come riportato in **Tabella 3.1**. In esso sono però assenti le proteine tipiche del liquido sinoviale biologico.

Tabella 3.1- Composizione Liquido Sinoviale Simulato (SSF)

ELETTROLITI INORGANICI	CONCENTRAZIONE (mM)
Na ⁺	153.1
K ⁺	4.2
Cl ⁻	139.6
Tampone Fosfato	9.6

L'acido ialuronico è un mucopolisaccaride composto da diverse migliaia di residui di ammino-zuccheri ed è la macromolecola primaria presente nel liquido sinoviale umano. In **Figura 3.12** è riportata la struttura relativa all'HA.

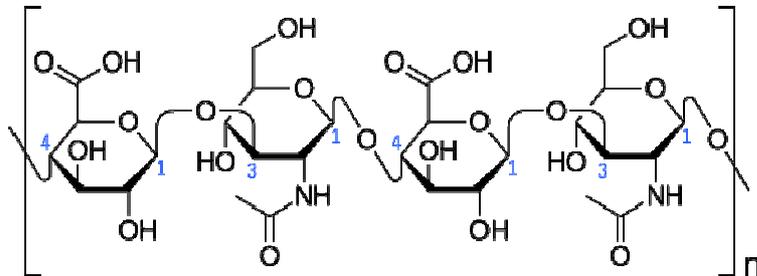


Figura 3.12- Formula chimica dell'Acido Ialuronico

3.2.4 SANGUE

Il sangue è l'unico esempio di fluido tissutale appartenente alla categoria del connettivo¹⁹. Il sangue è composto da una parte liquida chiamata *plasma* che costituisce il 55% della massa totale e una parte corpuscolata formata da cellule che rappresentano il 45% (valore dell'*ematocrito* (HTC)) [98].

Il sangue, considerato in questa tesi, è sangue umano prelevato da un volontario sano. I campioni di sangue sono stati prelevati in un laboratorio di analisi cliniche, è stato conservato nelle provette sterili originali (BD Vacutainer K3E, con 5,4 mg di acido EtilenDiamminoTetraAcetico (EDTA)) e conservato in frigorifero a una temperatura compresa tra 2 °C e 6 °C.

La soluzione liquida di EDTA lega gli ioni di calcio inibendo così la cascata della coagulazione. Queste condizioni preservano il sangue e, per salvarlo dal possibile deterioramento, ogni misurazione sui campioni, sono state eseguite entro cinque giorni dalla donazione.

I valori approssimativi emocromometrici per la conta ematica sono riportati nella **Tabella 3.2**.

¹⁹ Il tessuto connettivo è il tessuto il cui compito è connettere tra loro in modo funzionale e strutturalmente altri tessuti.

Tabella 3.2 – Valori Emocromometrici per il sangue.

	GRUPPO SANGUIGNO	A1 Rh positivo, fenotipo Rh e Kell, CcDEe kk
	EMOCROMO	Globuli Bianchi (WB) = $6.7 \cdot 10^3/\text{mL}$, Neutrofili (N) = 66.2 %, Linfociti (L) = 25.1 %, Monociti (M) = 7.9 %, Eosinofili (E) = 0.5 %, Basofili (B) = 0.3 % Globuli Rossi (RB) = $4.16 \cdot 10^6/\mu\text{L}$, Emoglobina (Hb) = 13.4 gr/dL, Ematocrito (Ht) = 39.3 %, Volume Corpuscolare Medio (MCV) = 94.5 fl, Emoglobina Corpuscolare media (MCH) = 32.3 pg, Concentrazione media dell'emoglobina corpuscolare (MCHC) = 34.2 g/% Piastrine = $214 \cdot 10^3/\mu\text{L}$, Volume piastrinico medio (MPV) = 8.1 fL, Pro calcitonina (PCT) = 0.173%, Larghezza di Distribuzione Piastrinica (PDW) = 17.5 fL
	COAGULAZIONE	Attività della Protrombina INRI=0.9; Rapporto Temporale della Tromboplastina Parziale Attivata (aPTT R) = 0.86, Fibrinogeno = 380 mg/dL,
	BIOCHIMICA	Glicemia=91 mg/dL, Creatinina=0,7 mg/dL, Omocisteina=11.2 $\mu\text{mol/L}$
	PROTEINE SPECIFICHE	Albumina=36 gr/L, Proteina C = 76%, Proteina Totale S = 58%

3.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

3.3.1 DISPERSIONE DELLE NANOPARTICELLE

L'utilizzo delle nanoparticelle (NC, NTiO e NAg) è necessario al fine di rendere i polimeri assorbenti alla lunghezza d'onda cui ha operato il laser, poiché il polietilene è completamente trasparente alla radiazione laser, come già detto.

I filler possono trovare difficoltà nel disperdersi all'interno di una matrice polimerica termoplastica, soprattutto se quest'ultima presenta una viscosità particolarmente elevata, quella quale dell'UHMWPE. Essendo però di fondamentale importanza una dispersione omogenea delle nanoparticelle adsorbenti per l'intera geometria del manufatto, si fa uso della tecnologia ad ultrasuoni, in quanto essa allenta ed ostacola l'eventuale formazione di agglomerati di riempitivo che per sua natura tende a coalescere all'interno di una matrice chimicamente differente. Il filler, infatti, in questo caso è di natura inorganica, mentre la matrice polimerica ha natura organica.

Per tale motivo, la dispersione delle nano particelle all'interno della matrice di UHMWPE è stata assicurata mediante l'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni modello *Elmasonic S 30 H* della ELMA (**Figura 3.13a**).

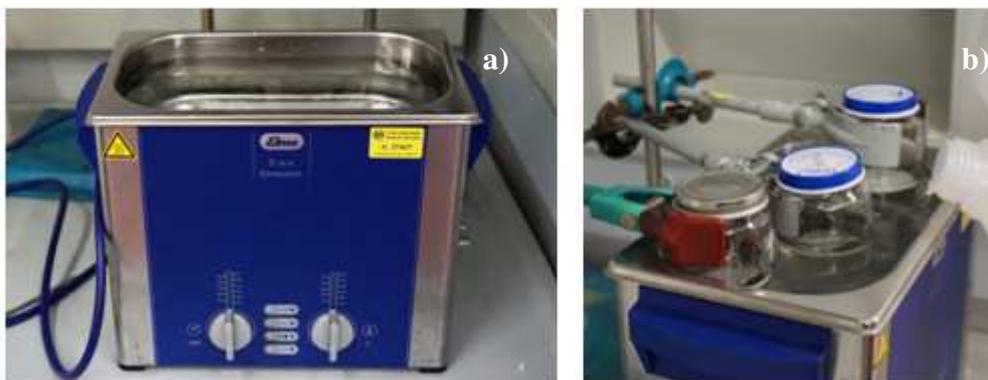


Figura 3.13 - Bagno ad ultrasuoni Elmasonic S 30 H della ELMA.

Una volta impostato il tempo di agitazione e la temperatura del fluido (acqua distillata) che riempie la vasca, in quest'ultima è stato parzialmente immerso il becher contenente la polvere drogata con il filler e diluita in 20 ml di etanolo puro (fornito da Fluka), usato quale mezzo disperdente (**Figura 3.13b**); per assicurare l'omogenea distribuzione del filler e la successiva totale evaporazione del solvente, si è deciso di mantenere l'agitazione per un tempo prolungato, ossia 2 ore.

Il residuo di solvente è stato poi eliminato mediante agitazione su piastra termica *Arex Heating Magnetic Stirrer Velp Scientifica*.



Figura 3.14 - Agitatore magnetico *Arex Heating Magnetic Stirrer Velp Scientifica*.

Un agitatore magnetico è un dispositivo di laboratorio atto alla miscelazione di liquidi e polveri, che utilizza un campo magnetico il quale mette in rotazione un'ancoretta, anche detta "stirrer" ovvero una capsula in materiale plastico, solitamente teflon, che contiene una barra magnetica al suo interno.

Per quanto riguarda il macinato in esame sono state rispettate le seguenti condizioni: temperatura 50 °C, velocità 200 rpm, fino alla totale evaporazione del solvente.

Le interazioni che si possono instaurare tra le nanoparticelle e la matrice polimerica possono essere di tipo fisico o di tipo chimico. Si parla d'interazioni di tipo fisico quando le nanoparticelle di carbonio vengono avvolte nella catena polimerica; questo processo è reso possibile grazie a speciali solventi ed attraverso un intervento termico che apre le catene e successivamente, con il raffreddamento, le fa richiudere e quindi inglobare le nanostrutture. Con interazione chimica s'intende invece quando si agisce sulla funzionalità dei composti, aumentando il numero di siti attivi o il numero di legami. Vista però la differente natura chimica di filler e matrice, quest'ultima interazione è molto poco probabile.

3.3.2 PREPARAZIONE DELLO STAMPO

Per la realizzazione delle lastre polimeriche è stato impiegato uno stampo quadrato in ottone con un foro interno di 120 mm x 120 mm x 0.5 mm di spessore.

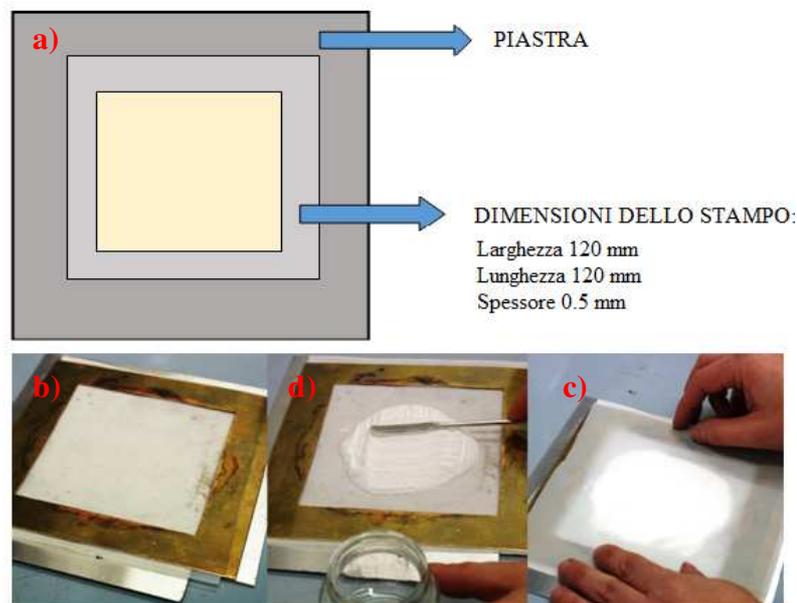


Figura 3.15 - Dimensionamento e immagini dello stampo in ottone (a); fasi di deposizione della polvere di UHMWPE (b,c,d).

Il materiale polimerico, in polvere, è inserito all'interno dello stampo e racchiuso tra due piastre di acciaio. Sulle piastre, sono posti due film di Teflon[®] (0.1 mm di spessore), opportunamente puliti con acetone, per rimuovere eventuale particolato o



residui, e inseriti al fine di facilitare il distacco della piastrina dopo la termoformatura, evitando l'adesione della stessa alle superfici metalliche con cui altrimenti verrebbe a contatto.

Il Volume è stato calcolato considerando sia la geometria dello stampo che la relazione della densità, quest'ultima analiticamente pari al rapporto $\rho = m/V$:

$$V = 12 \text{ cm} \cdot 12 \text{ cm} \cdot 0.05 \text{ cm} = 7.2 \text{ cm}^3 \quad (3.1)$$

Quindi considerando che il valore della densità dell'UHMWPE utilizzato è pari a $\rho = 0,930 \text{ gr/cm}^3$ è possibile valutare il giusto quantitativo di polvere:

$$m = \rho \cdot V = 0.930 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 7.2 \text{ cm}^3 = 6.696 \text{ gr} \quad (3.2)$$

Per pesare il materiale polimerico si è utilizzata una microbilancia elettronica modello *Explorer Pro* della OHAUS con carico massimo di 210 g e una leggibilità di 0.1 mg .



Figura 3.16 - Bilancia Explorer Pro della OHAUS

Questo strumento usa la tecnologia delle celle di carico con ripristino della forza magnetica, un sistema elettromeccanico estremamente preciso, che presenta una configurazione meccanica sensibile mantenuta in equilibrio da un campo elettromagnetico. Il campo elettromagnetico agisce contro la forza gravitazionale applicata dagli oggetti pesati. La corrente elettrica necessaria per mantenere uniforme l'equilibrio viene calcolata e fornisce una misurazione precisa della massa degli oggetti pesati. Questa forma superiore di misurazione è una caratteristica delle sofisticate bilance da laboratorio che possono visualizzare una parte suddivisa in numerosi milioni.

La regolazione automatica interna (AutoCal™) consente all'operatore di tarare la bilancia in tutta facilità; non è richiesta nessuna regolazione esterna.

3.3.3 PROCESSO DI PRESSOFUSIONE

Completata la disposizione del polimero nello stampo, questo è stato inserito all'interno di una pressa manuale modello *PM 20/200* della CAMPANA S.R.L. per la termoformatura.

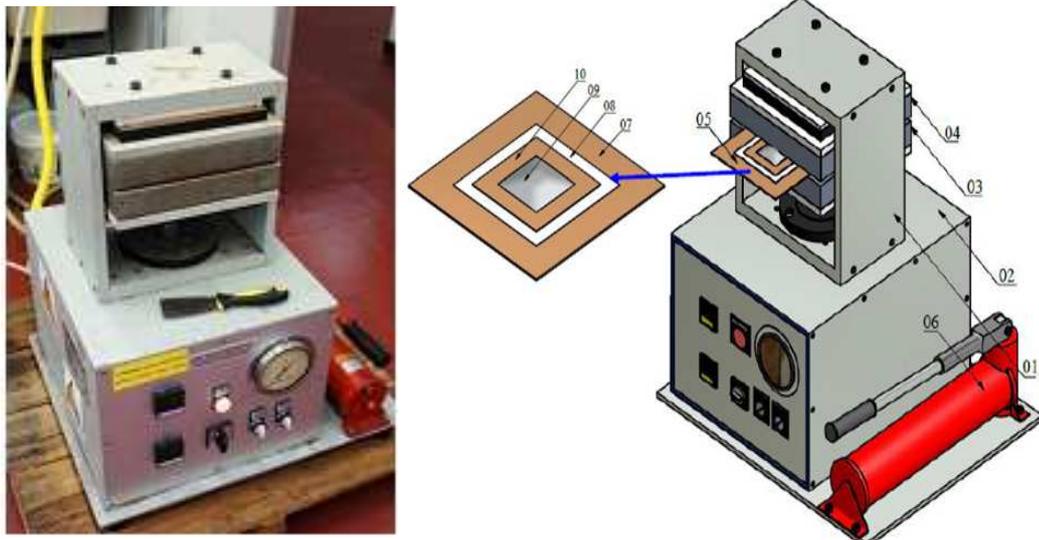


Figura 3.17 – Immagine e caratteristiche della Pressa PM 20/20D della CAMPANA S.R.L.: 1) Alloggio delle piastre sorrette da pistone, 2) Alloggio contenente il meccanismo che genera la pressione, 3) Supporto piastra inferiore, 4) Supporto piastra superiore, 5) Piastra di ottone contenente lo stampo, 6) Pompa, 7) Lastra in ottone, 8) Seconda lastra, 9) Spazio nel quale viene inserita la polvere che diventerà provino, 10) Stampo.

Ciascun piatto della pressa presenta al suo interno una resistenza, un sensore di temperatura ed un condotto per il raffreddamento. Per ciascun materiale è opportuno stabilire dei precisi parametri fisici, quali temperatura e pressione, tali da ottimizzare il processo di termoformatura: per assicurare la completa fusione del polimero si lavora a circa 50-60 °C di sopra della temperatura di fusione del materiale o di transizione vetrosa nel caso dei materiali amorfi. Il processo di termoformatura si conclude attivando il raffreddamento ad acqua fino a che la temperatura dei piatti raggiunge circa 25 °C. E' anche possibile utilizzare il raffreddamento ad aria compressa. Nel caso del UHMWPE si opera a 200 °C e la lastrina semitrasparente che si è ottenuta presenta un grado di cristallinità tipicamente del 53% (mentre la polvere di partenza, fornita dall'azienda produttrice, presenta un grado di cristallinità dell'86%). Com'è noto,

infatti, le condizioni di raffreddamento possono cambiare il grado di ordine cristallino del materiale dipendentemente dal tempo e dalla rampa di temperatura imposte al sistema polimerico.



Figura 3.18 - Lastrina di UHMWPE ottenuta per termoformatura.

Sia l'UHMWPE puro che quello drogato sono termoformati in una pressa calda a 200 °C per 20 minuti alla pressione di 20 MPa, ottenendo delle piastrine delle dimensioni di 120 mm x 120 mm e dello spessore di 0.5 mm (**Figura 3.18**). Successivamente da queste ultime, opportunamente ritagliate, sono state ricavate delle geometrie rettangolari, di dimensioni 20 mm x 30 mm per il polietilene puro e 8 mm x 20 mm per quello con le diverse nanoparticelle. I campioni di UHMWPE puro presentano un aspetto semitrasparente, quelli drogati con le nanoparticelle di carbonio sono di colore grigio/nero, quelli drogati con le nanoparticelle di biossido di titanio e argento sono di colore bianco.

La procedura sopra descritta è riassunta in **Tabella 3.3** e schematizzata nella **Figura 3.19**.

Tabella 3.3 - Procedura di pressofusione.

PRESSOFUSIONE			
MATERIALE	TEMPO [MIN]	TEMPERATURA [°C]	PRESSIONE [BAR]
UHMWPE PURO/DROGATO	1	200	0
	1	200	50
	1	200	100
	1	200	150
	16	200	200

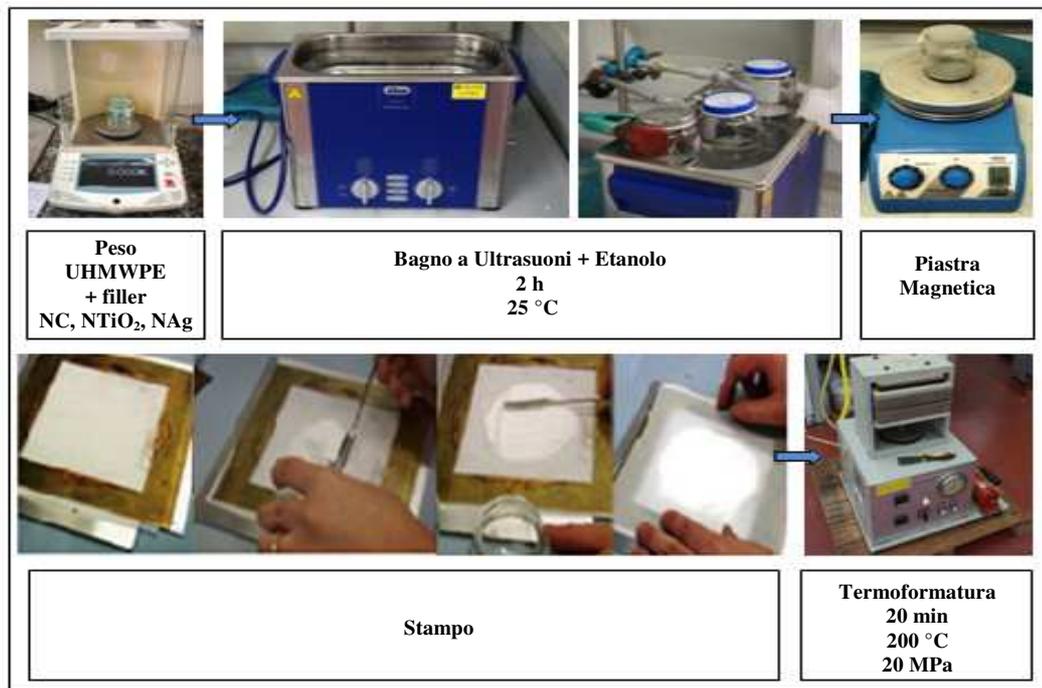


Figura 3.19 - Diagramma di flusso della preparazione dei campioni nanocompositi.

3.3.4 IRRAGGIAMENTO LASER

Per effettuare la saldatura tra i due componenti si è utilizzato un laser²⁰ a diodi *Lamba Scientific-D5-Doctor Smile* della Sirona (**Figura 3.14**) rilasciato gentilmente dalla U.O. di Clinica Odontoiatrica dell'Ospedale Vittorio Emanuele di Catania, Dott. E. Pedullà, diretta dal Prof. E. Rapisarda, funzionante alla lunghezza d'onda di 970 nm, onda continua CW (0.5-7 W), energia massima dell'impulso di 100 mJ, per tempi dell'ordine di 1-60 s e spessore della fibra ottica di 300 µm di diametro. Non è stata impiegata alcuna lente per focalizzare il fascio del laser condotto in aria a 25 °C e ad 1 atm.

Il grande vantaggio del laser a diodo è che utilizza una fibra che è facile da spostare a mano e che il processo di saldatura è veloce e personalizzabile in base alla geometria da saldare (**Figura 3.20**). Il laser a diodi può essere utilizzato come una penna ed il processo di saldatura è molto facile. Quindi, il design compatto e l'alta efficienza del laser a diodi lo rendono molto interessante per le applicazioni pratiche e industriali per l'adesione di polimeri termoplastici.

²⁰ Laser è l'acronimo di "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", ovvero amplificatore di luce attraverso il processo di emissione stimolata della radiazione.

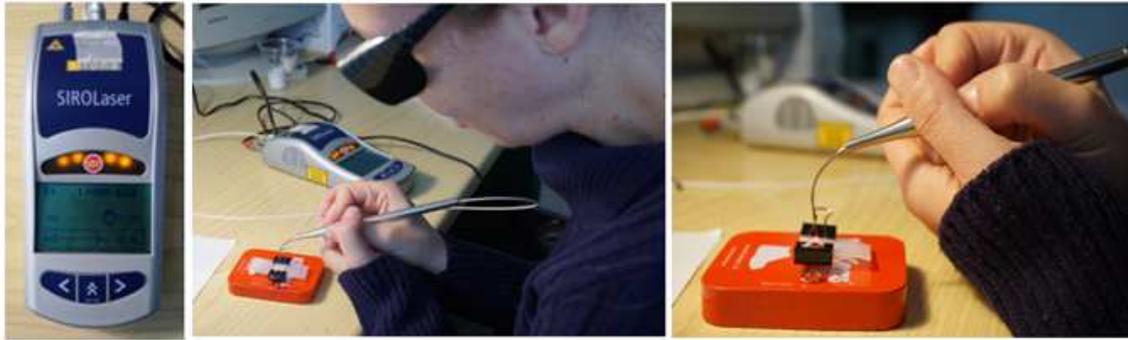


Figura 3.20 - Lamba Scientific-D5-Doctor Smile della Sirona (sx) e setup della saldatura (dx).

La scelta di questi parametri è scaturita in seguito alle numerose prove preliminari effettuate nel tentativo di definire le condizioni ottimali per la realizzazione di tali saldature. Il laser è stato impostato nella potenza massima 7 W.

Le giunzioni sono state create a doppio strato o “double lap” (DLJ, *Double Lap Joint*), ossia costituita da due strati di polimeri trasparenti interfacciati con un polimero assorbente, **Figura 3.21**.

Dapprima il fascio laser è stato indirizzato direttamente sullo strato *a* di polietilene puro, andando a fondere i materiali all’interfaccia *a-b*. In secondo luogo, l’accoppiamento è stato capovolto ed il fascio laser è stato indirizzato sullo strato *c* di PE puro. A fusione avvenuta (all’interfaccia *b-c*) si è creato il giunto finale double lap.

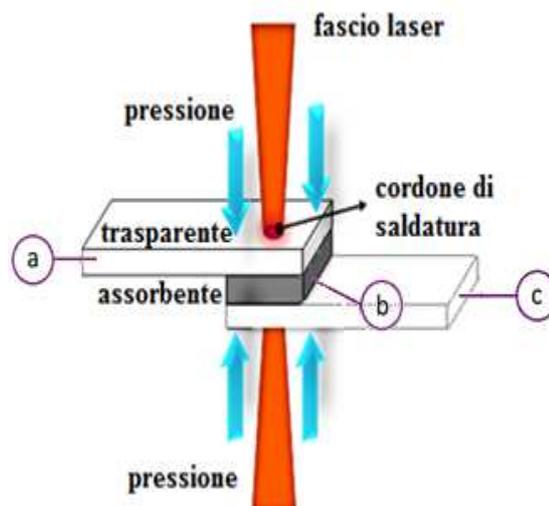


Figura 3.21 – Giunto double lap (DLJ) [99].

In foto (**Figura 3.21**) sono riportati gli step eseguiti per la realizzazione della saldatura double lap:



Figura 3.22 - Immagine fotografica degli step di saldatura laser di un giunto double lap [100].

I campioni di UHMWPE puro/drogato utilizzati per i giunti double lap e sottoposti all'irraggiamento laser hanno una geometria rettangolare: il UHMWPE puro ha dimensione di 30 mm x 20 mm x 0.5 mm, mentre il UHMWPE drogato ha dimensione 8 mm x 20 mm x 0.5 mm.

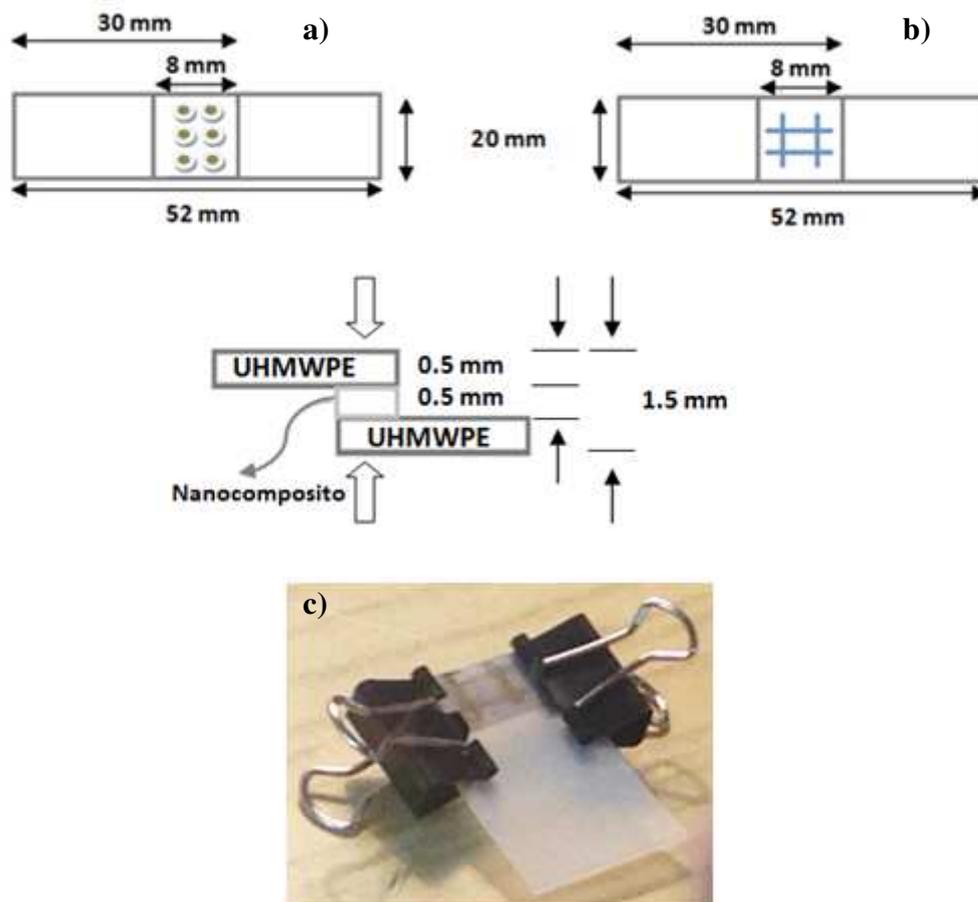


Figura 3.23 - Vista frontale e in sezione del giunto DLJ: geometria di saldatura a punti (a) e geometria di saldatura a griglia, c) ammassaggio con mollette (b) [29].

Le piastrine di polimero trasparente ed assorbente (alle diverse percentuali di filler) vengono parzialmente sovrapposte (per una lunghezza di 8 mm, **Figura 3.23a,b**) e bloccate mediante l'utilizzo di due mollette fermacarte (**Figura 3.23c**), aventi il compito di esercitare la forza necessaria per la realizzazione di un buon processo di saldatura.

È stato, infatti, già verificato che solo con un'adeguata pressione si può assicurare una corretta ed efficace trasmissione dell'energia laser attraverso gli strati polimerici e quindi una saldatura efficiente [99].

Con il laser a diodi sono state create due tipi di geometrie: a *punti* (**Figura 3.24a**) e a *griglia* (**Figura 3.24b**) al fine di definire la migliore geometria di saldatura per una giunzione meccanicamente resistente [4].

L'esecuzione della saldatura è basata sul fenomeno della fusione localizzata del materiale sul punto di impatto del fascio laser. Il materiale vaporizza, formando una zona in cui sono contenuti i vapori che si generano, detta keyhole. Il materiale fuso, in seguito si raffredda, originando il cordone di saldatura. Indipendentemente dalla loro saldabilità, infatti, non tutti i materiali si comportano allo stesso modo quando sono sottoposti all'azione del fascio laser. Questo effetto dipende proprio dalla natura del materiale; dalla dispersione e distribuzione delle nanoparticelle all'interno della matrice; dal potere di assorbimento all'interfaccia; dalla conducibilità termica del polimero di partenza/nanocomposito; che comportano una differente soglia di vaporizzazione e ionizzazione dei materiali [26].

Per tali motivi, i tempi d'irraggiamento per creare la saldatura mediante il laser a diodi, variano in un range di circa 10-35 secondi (materiale drogato con NC) ad un range temporale di circa 120-150 secondi (materiale drogato con NAg e NTiO).

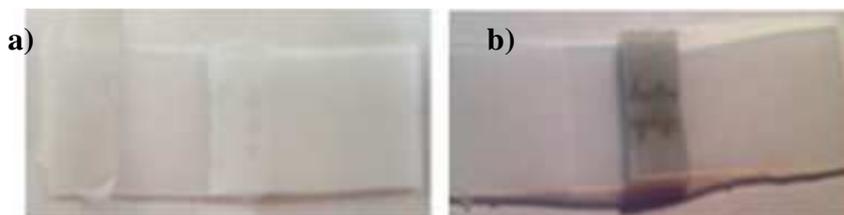


Figura 3.24 - Giunti con saldatura punti (a) e griglia (b) ben visibile.

È stata tracciata, mediante la prova di trazione, una curva di taratura della forza che esercita la molletta fermacarte al variare della sua apertura:

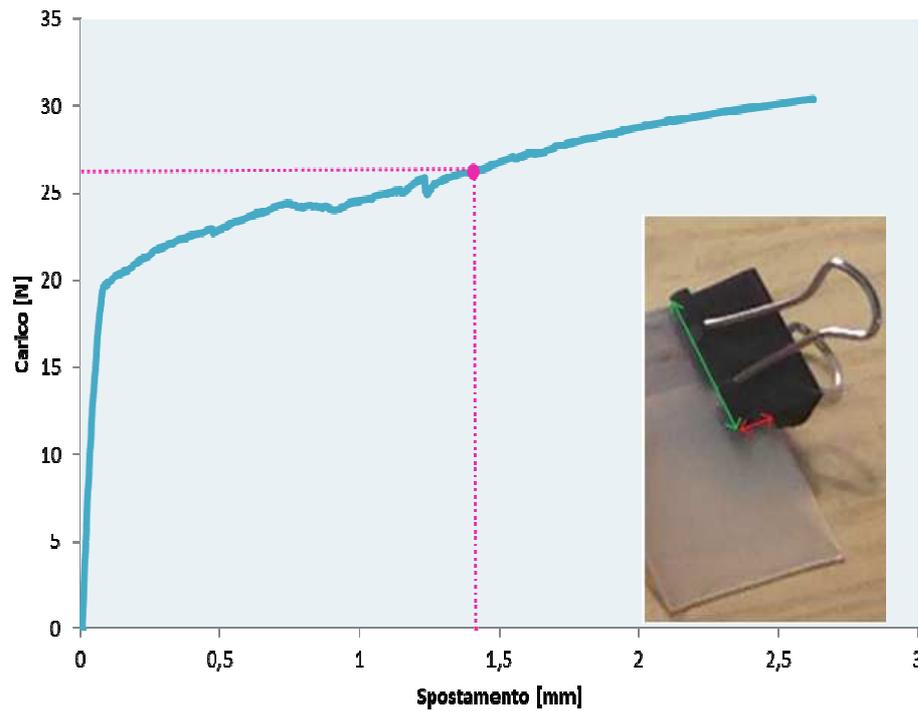


Figura 3.25 - Caratteristica meccanica delle mollette e immagine dell'area considerata.

Poiché lo spessore dei due componenti sovrapposti è 1.5 mm, la forza esercitata da una singola molletta (che si ricava per estrapolazione dal grafico) è 26.78 N.

Infatti, l'area e la pressione presente all'interfaccia sono:

$$A = 5,4 \text{ mm} \cdot 13,9 \text{ mm} = 75,6 \text{ mm}^2 \quad (3.3)$$

$$P = \frac{F}{A} = \frac{26,78}{75,06} = 0,3568 \frac{N}{\text{mm}^2} = 35,7 \text{ MPa} \approx 36 \text{ MPa} \quad (3.4)$$

Dove le dimensioni dell'area considerata sono evidenziate nell'inserito di **Figura 3.25** con gli indicatori colorati. In particolare la superficie presa in esame è quella in cui avviene il contatto tra la molletta e la lastrina polimerica.

3.3.5 CAMPIONI OTTENUTI

E' stata operata un'indagine su quale fosse la migliore combinazione realizzabile, in termini di percentuale di nanoparticelle di carbonio, di biossido di titanio e di argento da disperdere nella matrice di polietilene, al fine di ottimizzare le proprietà fisico-meccaniche della zona saldata. Nella **Tabella 3.4** sono riportati i codici identificativi, le immagini fotografiche e le composizioni dei polimeri drogati con nanoparticelle di



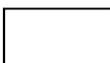
carbonio: come si può osservare, il quantitativo di filler di NC varia tra 0-1% in peso. I film cambiano colore da bianco/quasi bianco a nero in base al contenuto del riempitivo.

Tabella 3.4 - Caratteristiche dei nanocompositi con filler NC.

NANOCOMPOSITI: CARATTERISTICHE DEL FILLER		
Codice	Foto	Quantità di filler (%)
UHNC		0
UHNC0003		0.003
UHNC0016		0.016
UHNC0025		0.025
UHNC025		0.25
UHNC05		0.5
UHNC1		1

Nella **Tabella 3.5** sono riportati i codici identificativi, le immagini fotografiche e le composizioni dei polimeri drogati con nanoparticelle di biossido di titanio: come si può osservare, il quantitativo di filler di NTiO varia tra 1-6% in peso. I film rimangono di colore bianco in base al contenuto del riempitivo.

Tabella 3.5 - Caratteristiche dei nanocompositi con filler NTiO.

NANOCOMPOSITI: CARATTERISTICHE DEL FILLER		
Codice	Foto	Quantità di filler (%)
UHNTiO1		1
UHNTiO2		2
UHNTiO4		4
UHNTiO6		6

Nella **Tabella 3.6** sono riportati i codici identificativi, le immagini fotografiche e le composizioni dei polimeri drogati con nanoparticelle di argento: come si può osservare, il quantitativo di filler di NAg varia tra 1-4% in peso. I film cambiano di colore da bianco a quasi/bianco in base al contenuto del riempitivo.

Tabella 3.6 - Caratteristiche dei nanocompositi con filler NAg.

NANOCOMPOSITI: CARATTERISTICHE DEL FILLER		
Codice	Foto	Quantità di filler (%)
UHNAg1		1
UHNAg2		2
UHNAg4		4

3.4 ASSORBIMENTO OTTICO

La presenza di filler all'interno del UHMWPE, rende i nanocompositi poco trasparenti all'aumentare della percentuale di concentrazione di filler e quindi altamente assorbente alla luce laser incidente allo spessore di 0.5 mm. Il polietilene puro UHMWPE è un materiale trasparente alla luce nel range del visibile.

Nella **Figura 3.2a** è mostrata la variazione del coefficiente di assorbimento della luce della lampada ad Hg(Ar) (calcolato tramite l'**equazione 2.1, Paragrafo 2.1**) nel polimero puro e drogato alle diverse percentuali in peso (0.003%, 0.016%, 0.025%, 0.25%, 0.5%, 1%) di nanoparticelle di carbonio.

Dalla **Figura 3.2b,c** si osserva come il coefficiente di assorbimento della luce nel polimero, ad esempio, alla lunghezza di 545 nm, cresce con il crescere del quantitativo di nanostrutture di carbonio disperse secondo l'ordine:

UHMWPE < UHNC0003 < UHNC0016 < UHNC0025 < UHNC025 < UHNC05 < UHNC1

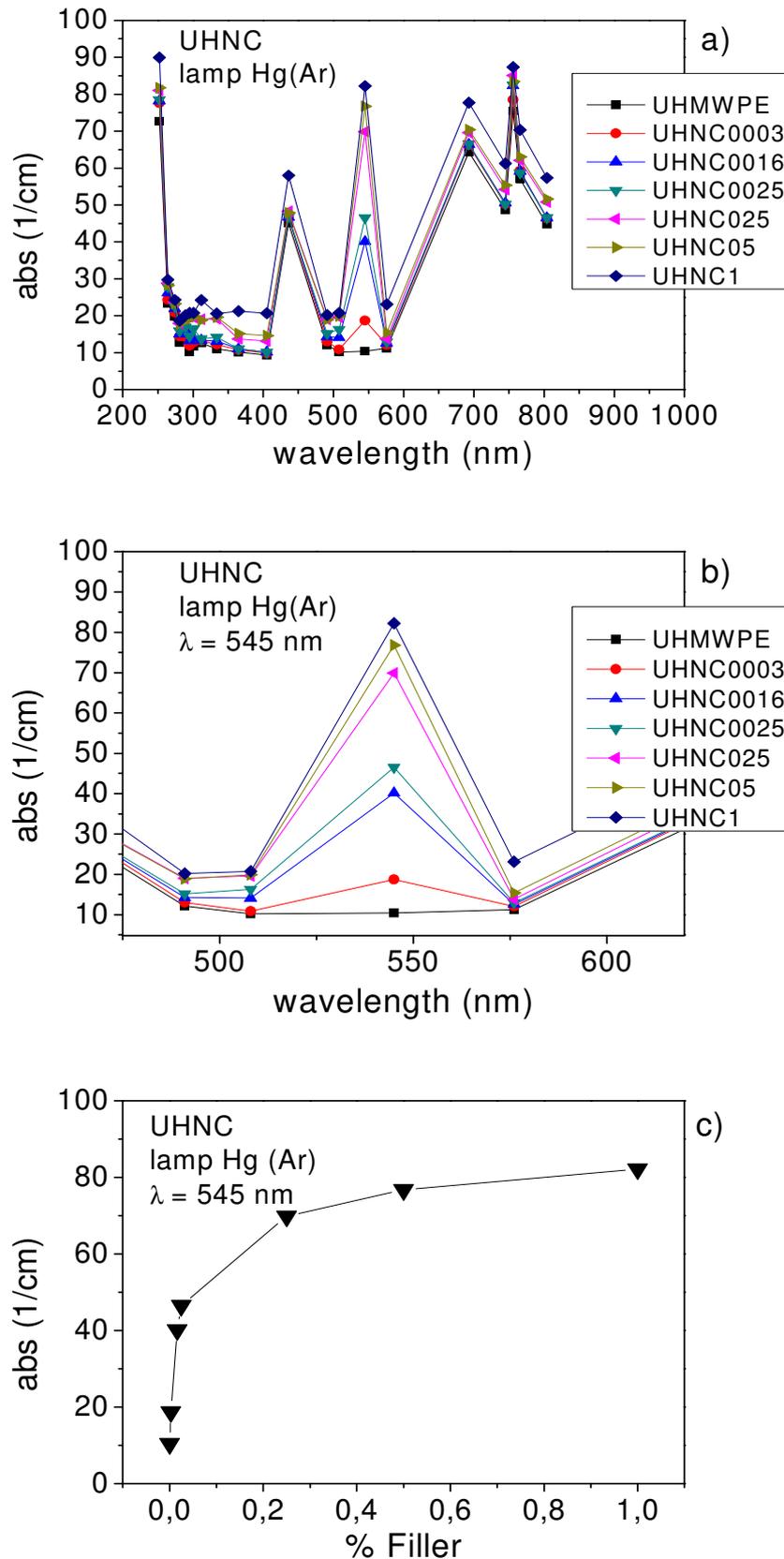


Figura 3.26 - Misura del coefficiente di assorbimento di UHMWPE e UHNC: spettro completo (a), spettro parziale alla $\lambda=545 \text{ nm}$ b) e andamento in funzione della percentuale di filler di NC (c) [96].

Nella **Figura 3.27a** è mostrata la variazione del coefficiente di assorbimento della luce nel polimero puro e drogato alle diverse percentuali in peso (1%, 2%, 4%, 6%) di nanoparticelle di biossido di titanio.

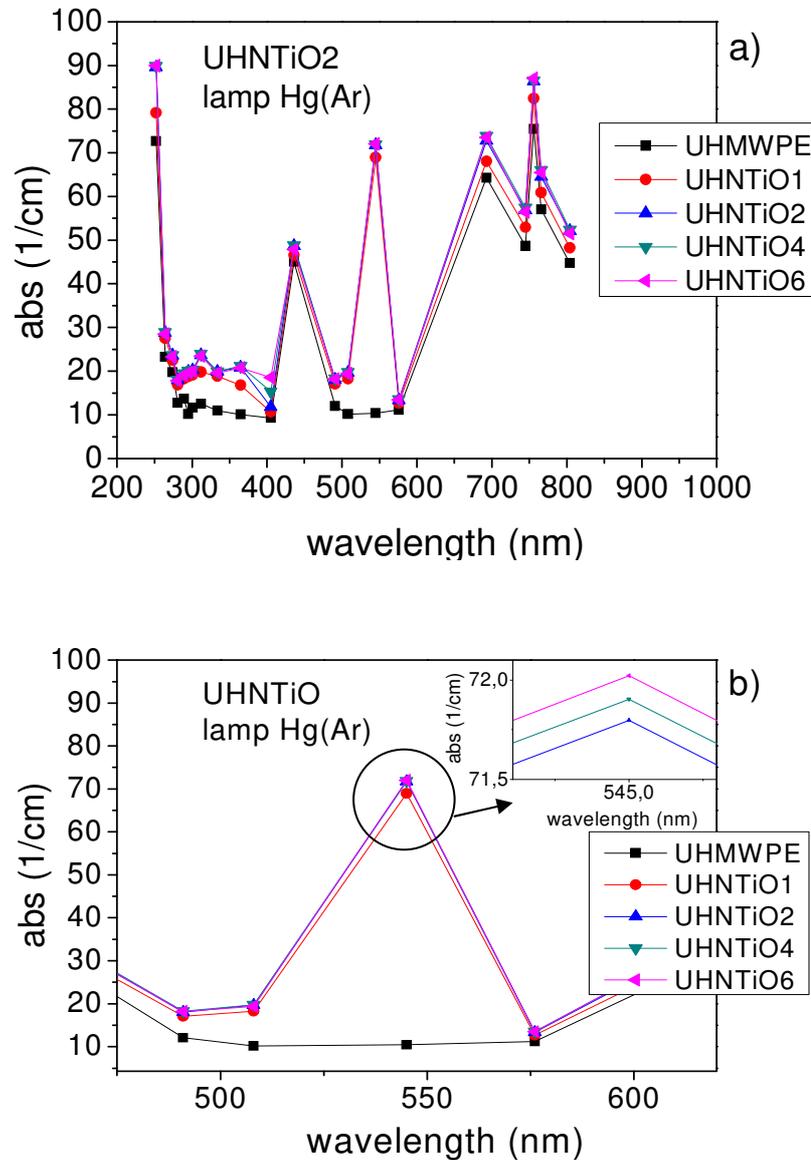


Figura 3.27 - Misura del coefficiente di assorbimento del polietilene puro e drogato con NTiO (a), misura del coefficiente di assorbimento alla $\lambda=545$ nm (b).

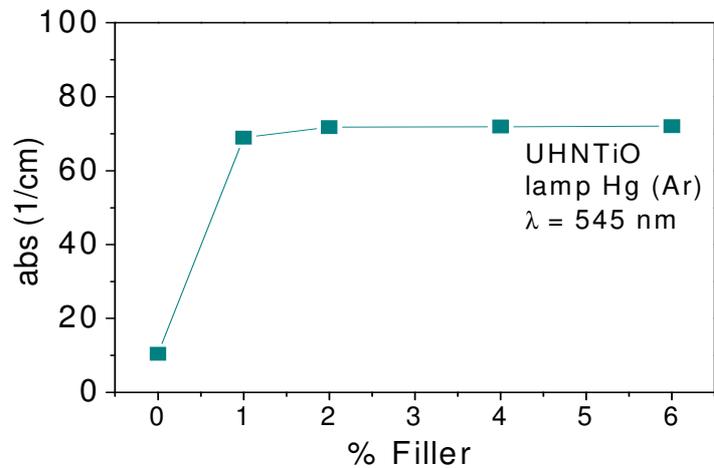


Figura 3.28 - Misura del coefficiente di assorbimento alla $\lambda=545$ nm in funzione della percentuale di filler di NTiO.

Dalla **Figura 3.27b e 3.28** si osserva come il coefficiente di assorbimento della luce nel polimero, ad esempio alla lunghezza di 545 nm, cresce con il crescere del quantitativo di nanostrutture di biossido di Titanio disperse secondo l'ordine:

$$\text{UHMWPE} < \text{UHNTiO1} < \text{UHNTiO2} < \text{UHNTiO4} < \text{UHNTiO6}$$

Nella **Figura 3.29** è mostrata la variazione del coefficiente di assorbimento della luce nel polimero puro e drogato alle diverse percentuali in peso (1%, 2%, 4%) di nanoparticelle di argento.

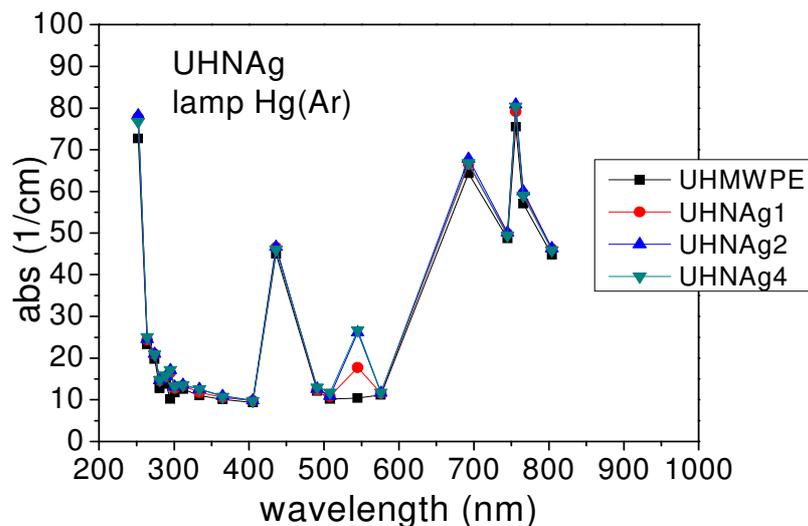


Figura 3.29 - Misura del coefficiente di assorbimento del polietilene puro e drogato con NAg.

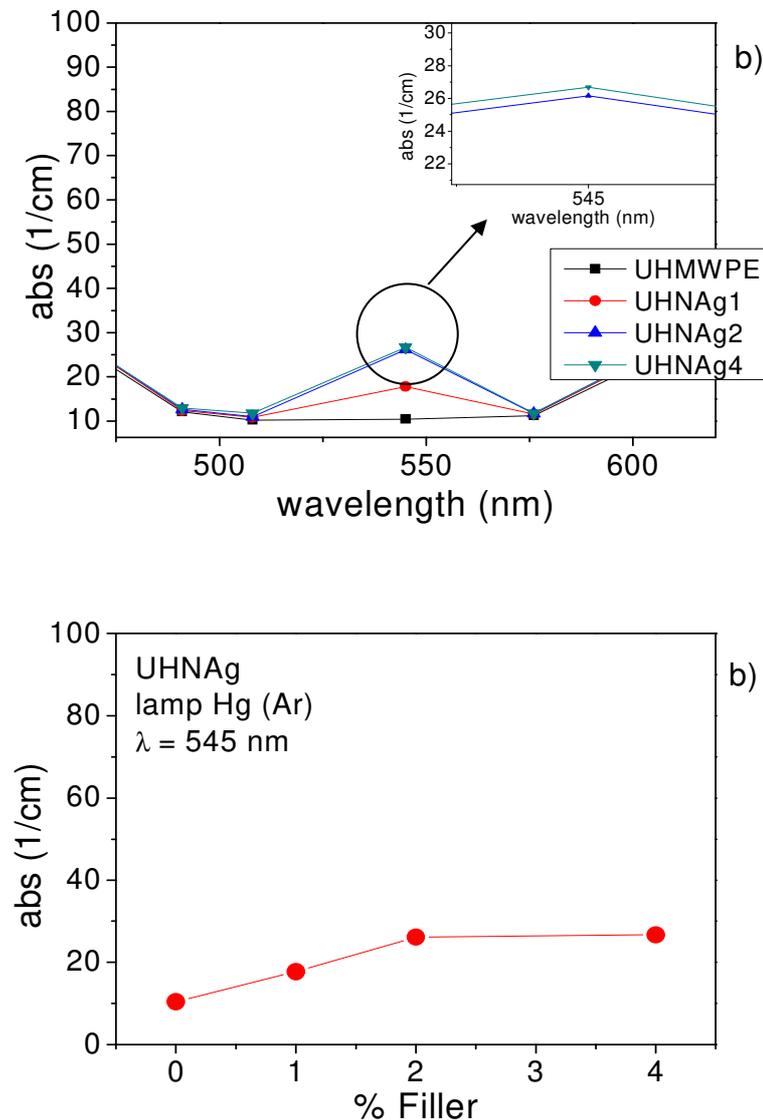


Figura 3.30 – Misura del coefficiente di assorbimento alla $\lambda=545$ nm (a) e in funzione della percentuale di filler di NAg (b).

Dalla **Figura 3.30a,b** si osserva come il coefficiente di assorbimento della luce nel polimero, ad esempio alla lunghezza di 545 nm, cresce con il crescere del quantitativo di nanostrutture di Titanio disperse secondo l'ordine:

$$\text{UHMWPE} < \text{UHNAg1} < \text{UHNAg2} < \text{UHNAg4}$$

Da come si evince dalla **Figura 3.31**, una maggiore concentrazione di riempitivo migliora l'assorbanza del laser poiché il coefficiente di assorbimento della luce aumenta. A parità di quantità di riempimento (ad esempio 1%), il NC presenta il più alto assorbimento tra i tre considerati, nell'ordine: $\text{NC} > \text{TiO}_2 > \text{Ag}$.

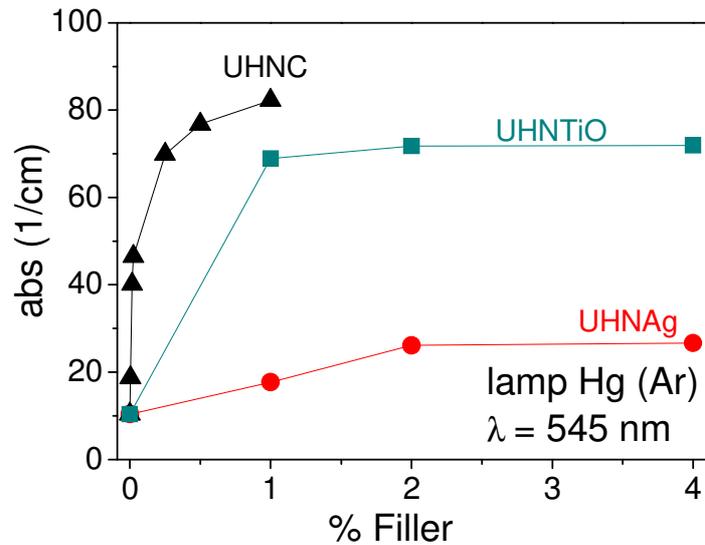


Figura 3.31 – Misura del coefficiente di assorbimento a $\lambda = 545$ nm del polietilene puro e dopato con nanoparticelle.

Considerando che la conduttività termica dell'argento, del carbonio e del biossido di titanio è di 422 W/mK, 114 W/mK e 12 W/mK, rispettivamente, il potere di assorbimento dei nanocompositi non sembra dovuto alla conduttività del filler. Invece potrebbe essere dovuto alla dimensione del riempitivo e quindi alla loro dispersione all'interno della matrice polimerica. In effetti, la dimensione del nanofiller di carbonio è compresa nell'intervallo di decine di nanometri mentre gli altri filler (Ag e TiO₂) sono più grandi, dell'ordine di centinaia di nanometri. La dimensione del riempitivo cresce nello stesso ordine di assorbimento del riempitivo. Questo aspetto rappresenta, a parità di metodo di preparazione chimica, una migliore dispersione di nano di carbonio nella matrice polimerica isolante (la conduttività termica del PE è di 0.42 W/mK) rispetto alle particelle di biossido di argento o di titanio.

3.5 PROVE DI TRAZIONE

Le prove di trazione sono state eseguite per valutare la resistenza di adesione dei giunti. La forza di adesione dei giunti è stata valutata mediante sollecitazione a taglio. Per ciascun tipo di giunto, caratterizzato da una certa percentuale di nanoparticelle di carbonio, biossido di titanio e argento sono state condotte sei prove di trazione al fine di ottenere il valore medio delle curve carico/spostamento delle giunzioni sollecitate durante il movimento di trazione. La prova è stata eseguita in condizioni standard,

ovvero alla temperatura di 25 °C e alla pressione di 1 bar, con una velocità di avanzamento trasversale di 5 mm/min e una cella di carico di 500 N. La prova è stata ritenuta conclusa una volta avvenuta la rottura in corrispondenza della saldatura. Al termine di tutte le prove, sulla base dell'esperienza acquisita, è stata scelta per ciascun giunto la curva carico-spostamento più rappresentativa.

In **Figura 3.32** sono visibili le condizioni di prova cui sono stati sottoposti i vari provini. Le rotture si sono generalmente verificate nell'area di saldatura, preferibilmente sul lato della seconda saldatura, tipicamente all'interfaccia tra il terzo e il secondo strato (**Figura 3.32d**), mentre il primo e il secondo foglio rimangono ancora saldati (**Figura 3.32e,f**).

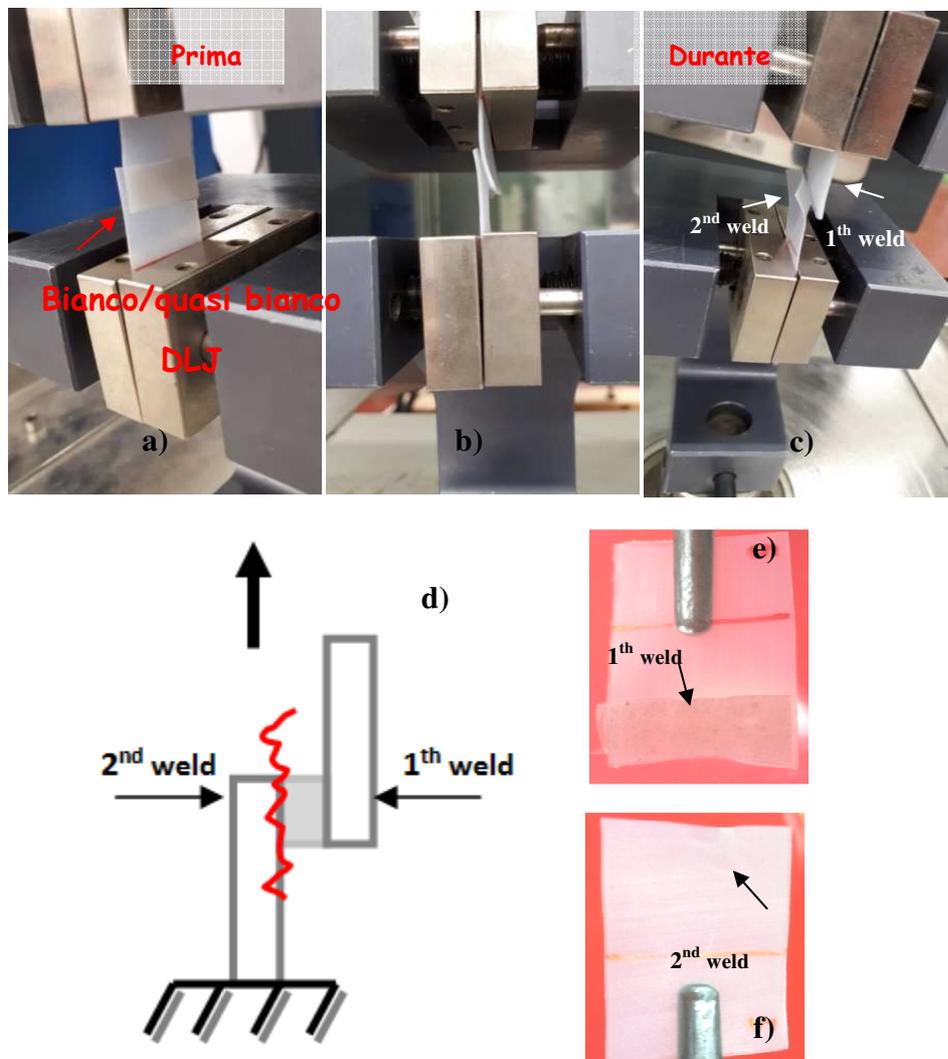


Figura 3.32 - Fotografie di un giunto prima (a) e durante (b,c) il test di trazione; schema e immagini della rottura del giunto dopo il test di trazione (d-f) [29].

3.5.1 GIUNTI UHNC

Le curve rappresentative delle prove statiche a trazione dei giunti in UHMWPE con le percentuali di nanoparticelle di carbonio sono mostrate in **Figura 3.33** e i valori numerici sono riportati in dettaglio in **Tabella 3.7**.

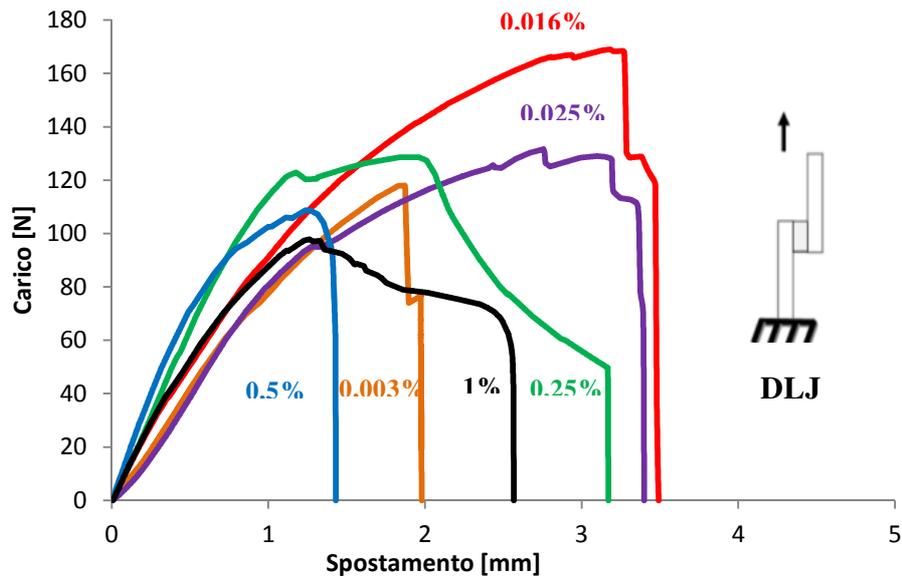


Figura 3.33 - Curve rappresentative carico-spostamento dei giunti UHNC [91].

In questo studio, i giunti UHNC, al variare della percentuale di NC, hanno mostrato una forza massima di adesione, nel range 98-169 N non proporzionale al contenuto di filler. In effetti, il carico più elevato di 169 N, così come la massima deformabilità di 3.49 mm, è stato raggiunto dal giunto UHNC0016.

Tabella 3.7 - Caratteristiche a trazione dei giunti UHNC.

PROVE DI TRAZIONE UHNC			
CODICE MATERIALE	CARICO MASSIMO [N]	ϵ_r [mm]	LAVORO A ROTTURA [J]
UHNC0003	118 ± 5	1.98 ± 0.1	0.137 ± 0.01
UHNC0016	169 ± 4	3.49 ± 0.2	0.400 ± 0.03
UHNC0025	132 ± 5	3.40 ± 0.2	0.311 ± 0.03
UHNC025	128 ± 4	3.17 ± 0.1	0.278 ± 0.02
UHNC05	109 ± 6	1.43 ± 0.1	0.109 ± 0.01
UHNC1	98 ± 5	2.57 ± 0.2	0.179 ± 0.01

Tale comportamento meccanico potrebbe essere probabilmente dovuto ad una quantità adeguata di filler assorbente e ad un grado di dispersione ottimale all'interno della matrice polimerica. Un eccesso di riempitivo potrebbe agglomerarsi in cluster di nanoparticelle generando fenomeni di coalescenza delle particelle che alterano la struttura macromolecolare, agendo da inclusioni, mentre una quantità inferiore di NC (minori dello 0.016% in peso) potrebbe essere insufficiente per un apprezzabile processo di saldatura [101]. Tenendo conto che i dati della letteratura sulla resistenza generalmente vanno da 205 N (con un carico di riempimento dello 0.2% in peso) e 212 N (con un carico di riempimento dello 0.5% in peso) [4], il valore di circa 170 N mostrati dal DLJ UHNC0016 (con un carico di riempimento dello 0.016% in peso) studiato in questa tesi, si è dimostrato apprezzabile. Questo risultato suggerisce anche che una buona azione adesiva può essere raggiunta con una bassa quantità di materiale adsorbente, come lo 0.016% in peso, che rende il giunto di plastica saldato di colore bianco chiaro molto vicino al tipico colore bianco del UHMWPE puro [102].

In **Figura 3.34** si riporta l'andamento del carico massimo in funzione della percentuale di filler sopra discussa.

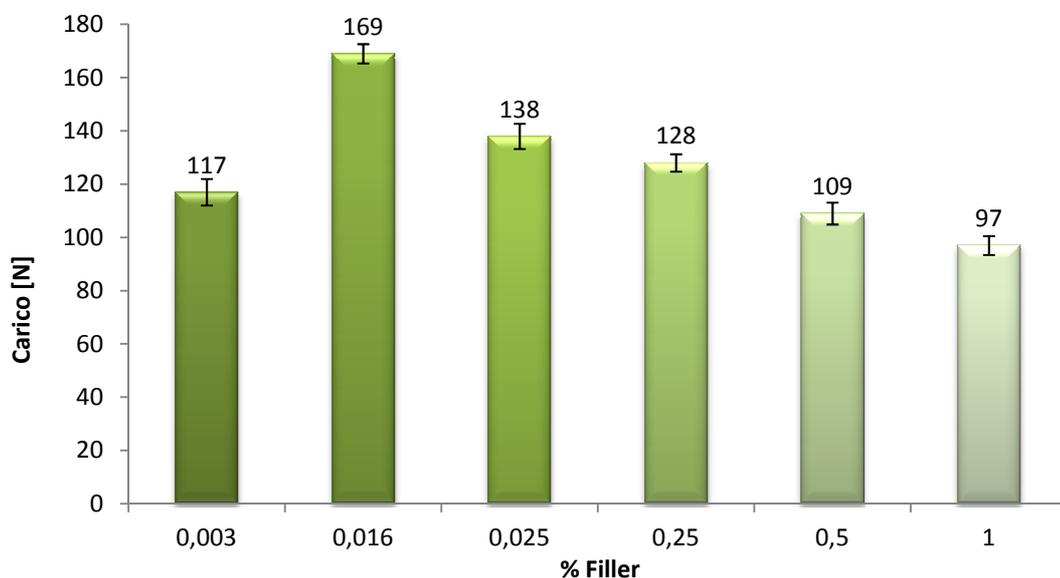


Figura 3.34 - Relazione tra i carichi massimi UHNC.

Tale grafico visualizza che il giunto saldato contenente il nanocomposito con lo 0.016% di filler carbonioso risulta quello con la migliore resistenza meccanica, confermando quanto detto in precedenza.

3.5.2 GIUNTI UHNTiO₂

Le curve rappresentative delle prove statiche a trazione dei giunti in UHMWPE con le percentuali di nanoparticelle di biossido di titanio sono mostrate in **Figura 3.35** e i valori numerici sono riportati in dettaglio in **Tabella 3.8**.

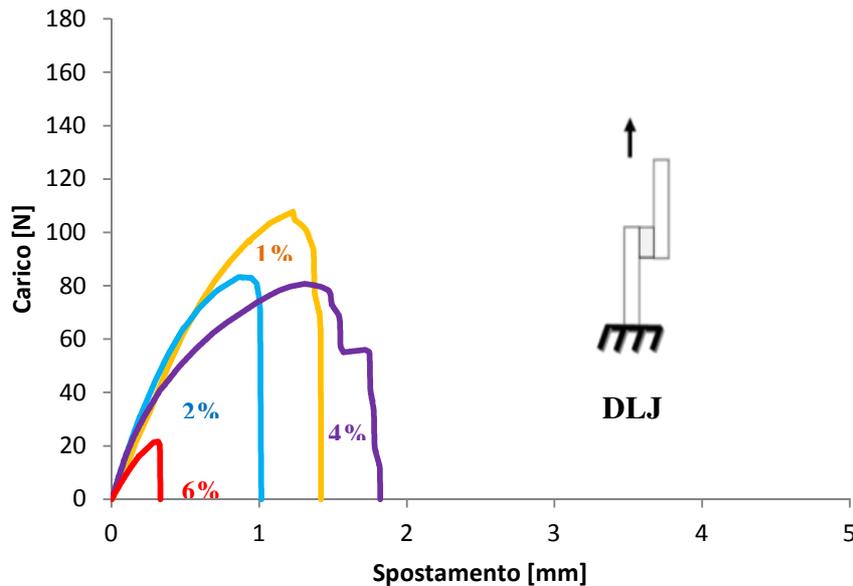


Figura 3.35 - Curve rappresentative carico-spostamento dei giunti UHNTiO.

Al variare della percentuale di TiO₂, la forza massima di adesione risulta essere inversamente proporzionale al contenuto di filler, infatti il carico più elevato di 108 N con una deformabilità di 1.42 mm è stato raggiunto dal giunto UHNTiO1.

Tabella 3.8 - Caratteristiche a trazione dei giunti UHNTiO.

PROVE DI TRAZIONE UHTiO			
CODICE MATERIALE	CARICO MASSIMO [N]	ϵ_r [mm]	LAVORO A ROTTURA [J]
UHNTiO1	108 ± 5.3	1.42 ± 0.09	0.34 ± 0.01
UHNTiO2	83 ± 6.9	1.02 ± 0.04	0.14 ± 0.02
UHNTiO4	81 ± 2.3	1.82 ± 0.08	0.20 ± 0.03
UHNTiO6	28 ± 1.6	0.33 ± 0.01	0.0035 ± 0.01

Il grafico di **Figura 3.36** descrive l'andamento decrescente del carico max (N) in funzione della percentuale di filler di nano particelle di biossido di titanio. Il valore più

alto del carico max (108 N) si ottiene alla percentuale più bassa di TiO₂ (UHNTiO1), a causa di una dispersione ottimale del riempitivo nel materiale (come indicato nei frame di **Figura 3.36**), mentre il valore più basso è attribuito relativamente al giunto UHNTiO6 (28 N). Una quantità maggiore di riempitivo riduce la resistenza meccanica del giunto. Piccole quantità di TiO₂ (0.25% e 0.5% in peso) non sono sufficienti a dare un rinforzo al materiale e a creare adesione e dunque la saldatura del giunto.

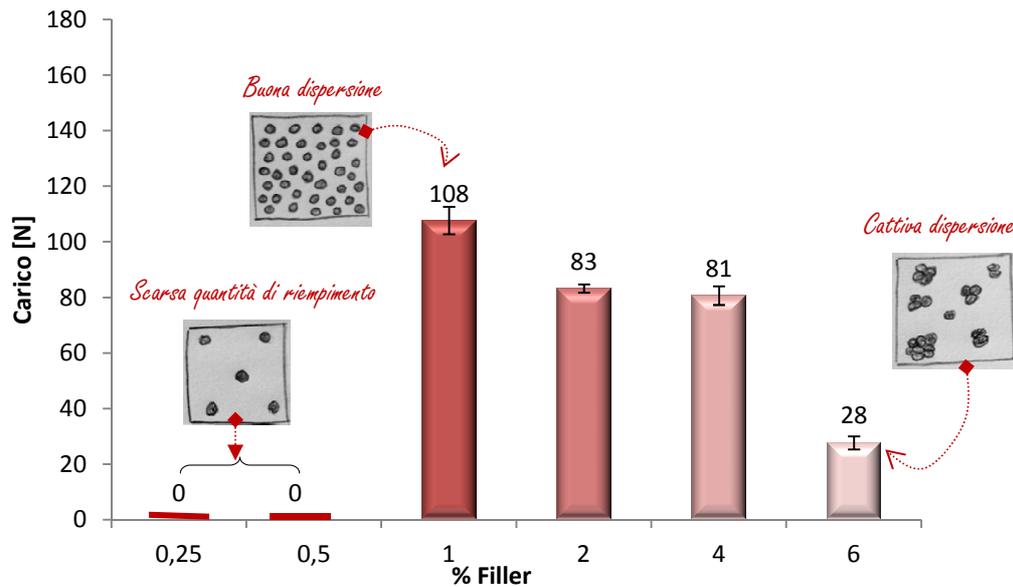


Figura 3.36 - Relazione tra i carichi massimi dei giunti UHNTiO con l'indicazione della dispersione di riempimento ad ogni concentrazione, nei frame.

3.5.3 GIUNTI UHNAg

Le curve rappresentative delle prove statiche a trazione dei giunti in UHMWPE con le percentuali di nanoparticelle di biossido di argento sono mostrate in **Figura 3.37** e i valori numerici sono riportati in dettaglio in **Tabella 3.9**.

Tabella 3.9 - Caratteristiche a trazione dei giunti UHNAg.

PROVE DI TRAZIONE UHAg			
CODICE MATERIALE	CARICO MASSIMO [N]	ϵ_r [mm]	LAVORO A ROTTURA [J]
UHNAg1	41.24 ± 2.3	0.91 ± 0.06	0.030 ± 0.01
UHNAg2	61.68 ± 3.6	1.71 ± 0.09	0.15 ± 0.02
UHNAg4	78.93 ± 2.1	2.85 ± 0.04	0.22 ± 0.01

Come si evince dalla Tabella, al variare della percentuale di nano particelle di argento, la forza massima di adesione risulta essere proporzionale al contenuto di filler. Infatti il carico più elevato (di 79 N) con una deformabilità massima di 2.85 mm è stato raggiunto dal giunto UHNAg4.

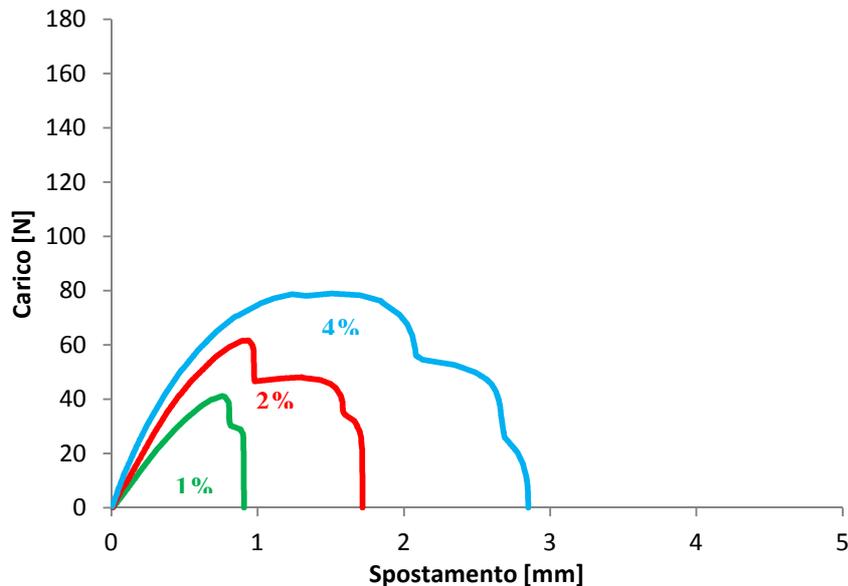


Figura 3.37 - Curve rappresentative carico-spostamento dei giunti UHNAg.

Il grafico di **Figura 3.38** descrive l'andamento crescente del carico max (N) in funzione della percentuale di filler di nano particelle di argento.

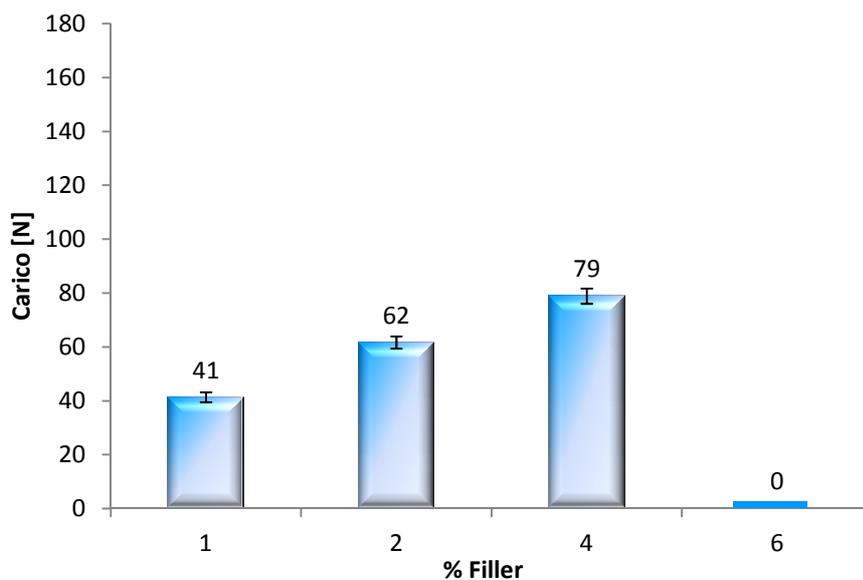


Figura 3.38 - Relazione tra i carichi massimi dei giunti UHNAg.

Il valore più alto del carico max (79 N) si ottiene alla percentuale più alta di filler di argento (UHNAg4) mentre il valore più basso è attribuito al giunto UHNAg1 (41 N) che ha anche la percentuale più bassa di riempitivo. Maggiori quantità di nano particelle di argento (6% in peso) non sono sufficienti a creare le condizioni per creare la saldatura del giunto.

3.5.4 CONFRONTO DEI GIUNTI

La sperimentazione sin qui effettuata, ha indicato che la quantità ottimale di filler è di 0.016% in peso di NC, 1% in peso di TiO₂ e 4% in peso di Ag. Il valore di carico corrispondente per ciascun tipo di giunto nanocomposito è riportato in **Figura 3.39**. Generalmente la rottura si è verificata nell'area di saldatura, preferenzialmente nel lato della seconda saldatura (vedi schema di **Figura 3.32d**). Tutti i giunti presentano una buona resistenza meccanica, all'interno del range 79-169 N. Il miglior comportamento meccanico è stato raggiunto nel giunto UHNC, che contiene un riempitivo, in quantità molto piccole (0.016 %) e di dimensioni ridotte (150 nm). Invece, il nanocomposito UHNAg, la cui quantità di filler introdotta è molto più alta (4%) e di dimensioni maggiori (200 nm) rispetto a quella carboniosa, ha dimostrato di essere il nanocomposito con le più basse prestazioni meccaniche. I valori di resistenza statica di questi giunti sono comunque apprezzabili, rispetto al comportamento meccanico di altri giunti polimerici simili [5].

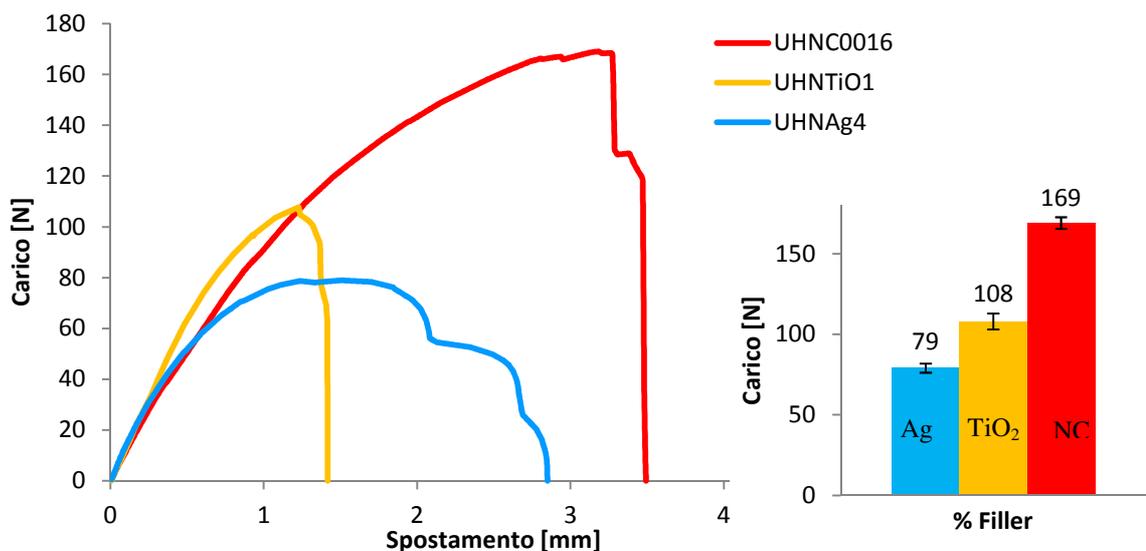


Figura 3.39 - Curve carico/spostamento e relazione tra i carichi massimi dei giunti con le quantità ottimali di filler.

3.6 MICROSCOPIA OTTICA ED ELETTRONICA

I giunti ottenuti in laboratorio sono stati osservati al microscopio ottico e al SEM per analizzarne la morfologia in prossimità del cordone di saldatura, in quanto l'energia laser fonde i materiali, modificandone le caratteristiche di partenza.

Di seguito si producono le immagini che consentono di compiere un'indagine superficiale, relative ai giunti UHNTiO1 saldato con geometria a punti, e UHNC0016 (che mostra la migliore resistenza meccanica statica) saldato con geometria a griglia.

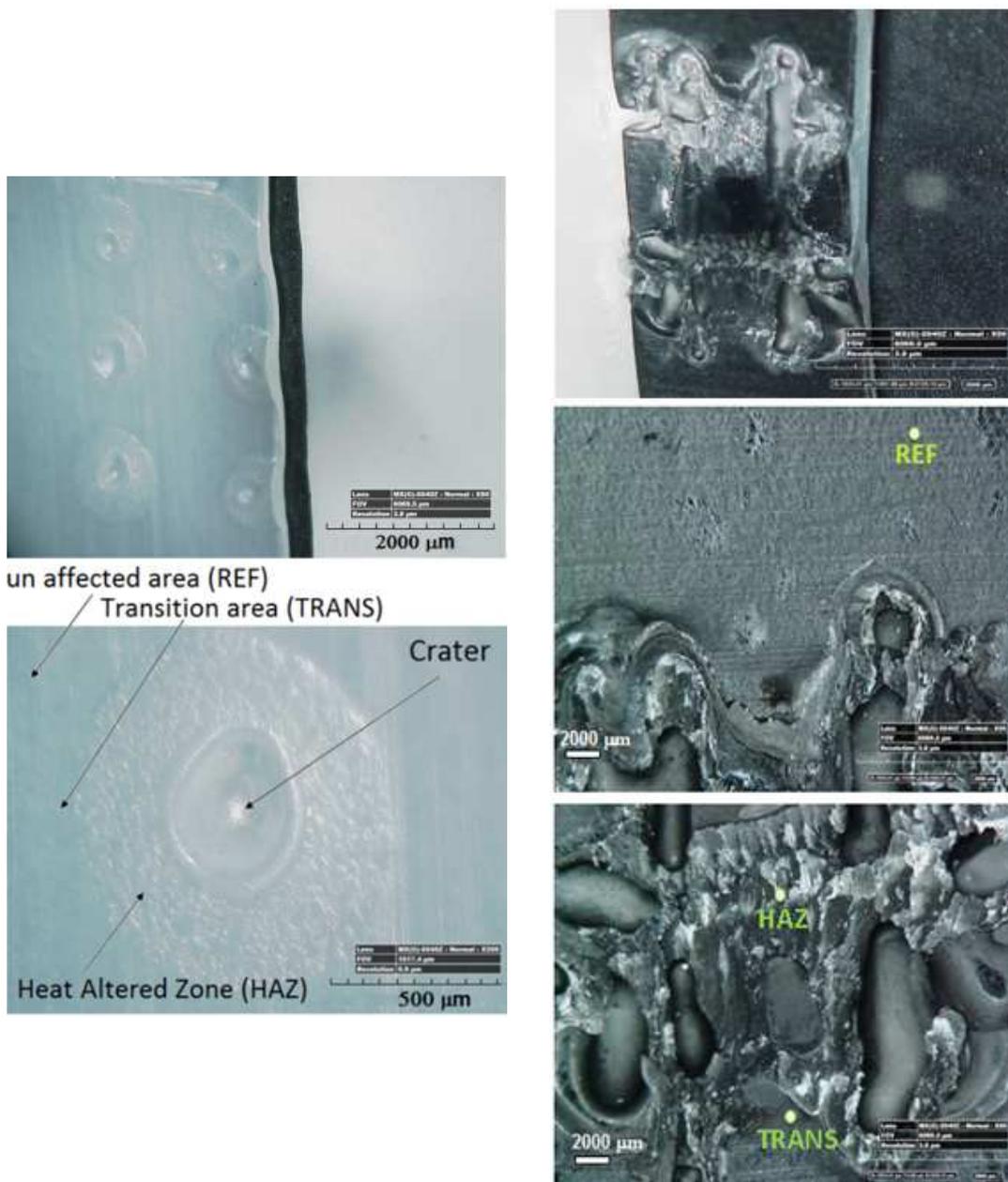


Figura 3.40 - Immagini al microscopio ottico del giunto saldato a punti UHNTiO1 e del giunto saldato a griglia UHNC0016 con ingrandimento 50x.

Nello specifico, dalle immagini di **Figura 3.40** e dallo schema in sezione della zona laserata in **Figura 3.41** è possibile individuare tre aree:

- una zona di materiale inalterato (REF), ovvero non sottoposto all'azione del laser e tipicamente liscia;
- un'area termicamente alterata (HAZ²¹), prossima alla traccia lasciata dal laser o al cratere centrale (dove il laser ha impattato con il polimero), con elevata rugosità;
- una zona di transizione (TRANS) distante circa 1.5 mm dalla zona HAZ, in cui il laser influisce meno sulla superficie del materiale.

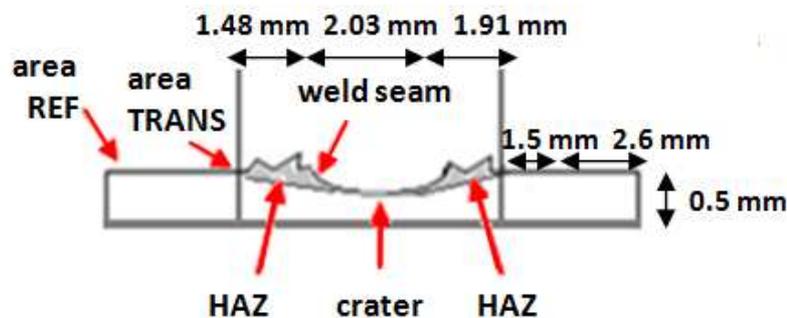


Figura 3.41 - Schema in sezione della zona laserata.

Una valutazione della superficie di frattura nel giunto UHNC0016 rotto dopo la trazione è mostrata in **Figura 3.42a** dove vengono visualizzate le immagini al microscopio ottico, con ingrandimento 50x, di entrambe le controparti.

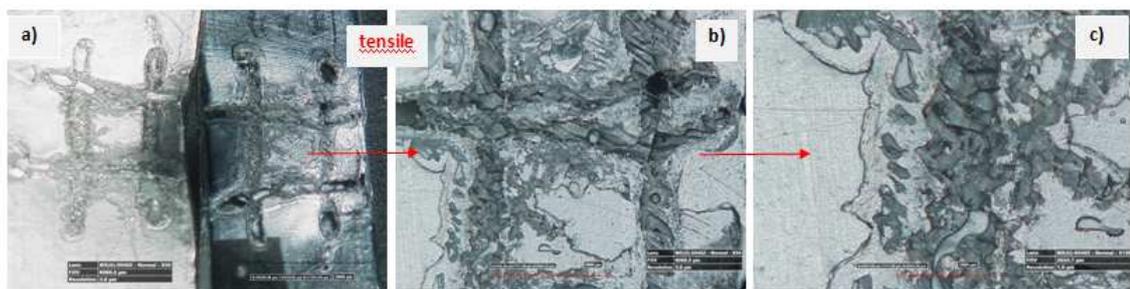


Figura 3.42- Immagini al microscopio ottico di UHNC0016 del giunto rotto dopo il test di trazione ad ingrandimento di 50x (a,b) e 100x (c).

Le **Figure 3.42b,c** mostrano un particolare (ingrandito a 50x-100x, rispettivamente) della superficie del nanocomposito che indica la presenza di lacerazioni all'interno del

²¹ La HAZ, “Heat-Affected Zone”, è la zona, modificata dal calore, che si trova tra la zona fusa e il limite del materiale base; più la diffusività è alta, più il raffreddamento è veloce e la HAZ è ridotta.

campione sottoposto a sollecitazione di taglio. L'assorbimento di energia del laser cambia la superficie liscia, caratteristica dei nanocompositi, la cui morfologia diventa irregolare, con frammentazioni e buchi tipici di un processo di fusione intenso e forte (**Figure 3.43c e 3.43d**).

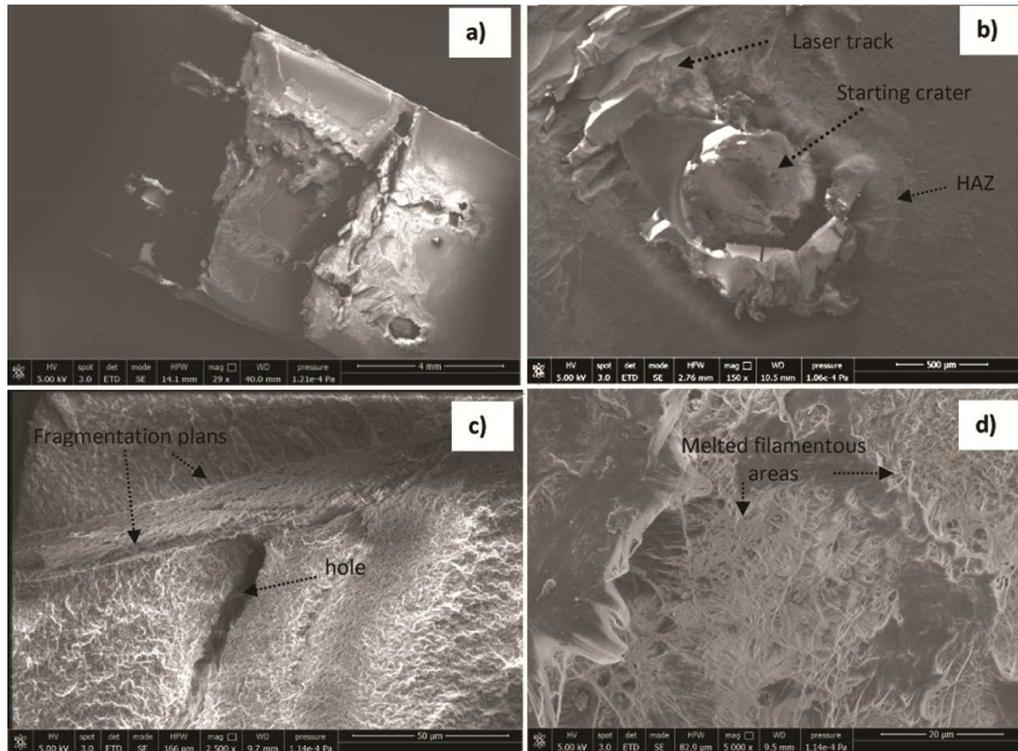


Figura 3.43- Micrografi SEM del nanocomposito UHNC0016: vista frontale (a), un particolare di un punto di contatto della fibra (b), un particolare a 2.500x (c) e a 5.000x della superficie irradiata (d).

L'impossibilità di un raffreddamento controllato inoltre, ostacola la riorganizzazione ordinata delle macromolecole polimeriche, determinando una perdita dell'ordine cristallino [103]; quindi, nella zona alterata dal calore, la rigidità del polimero diminuisce. La grande modificazione morfologica indica una profonda compenetrazione tra i fogli polimerici che confermano una buona azione di saldatura, in accordo con i risultati meccanici. La zona termicamente alterata HAZ è caratterizzata dai cambiamenti più evidenti nella rugosità superficiale, a causa della vicinanza con la sorgente laser. In prossimità dell'area HAZ, a circa 1.5 mm di distanza, vi è l'area di transizione che mostra un profilo appiattito, a causa di un effetto concettualmente simile all'effetto "onda d'urto". La sorgente laser, infatti, fonde il polimero nel punto di contatto della fibra sul substrato lasciando un foro profondo (**Figura 3.43b**) e una scanalatura (**Figura 3.43a**) circondata dalla HAZ. Il materiale fuso ablato viene ridistribuito nell'area

circostante (TRANS), ricoprendola con un polimero morbido fuso e rendendola addirittura meno irregolare della superficie polimerica non interessata dal fascio laser, REF. Micrografie SEM dell'area saldata dopo la sollecitazione di taglio meccanica sono mostrate anche in **Figura 3.44**.

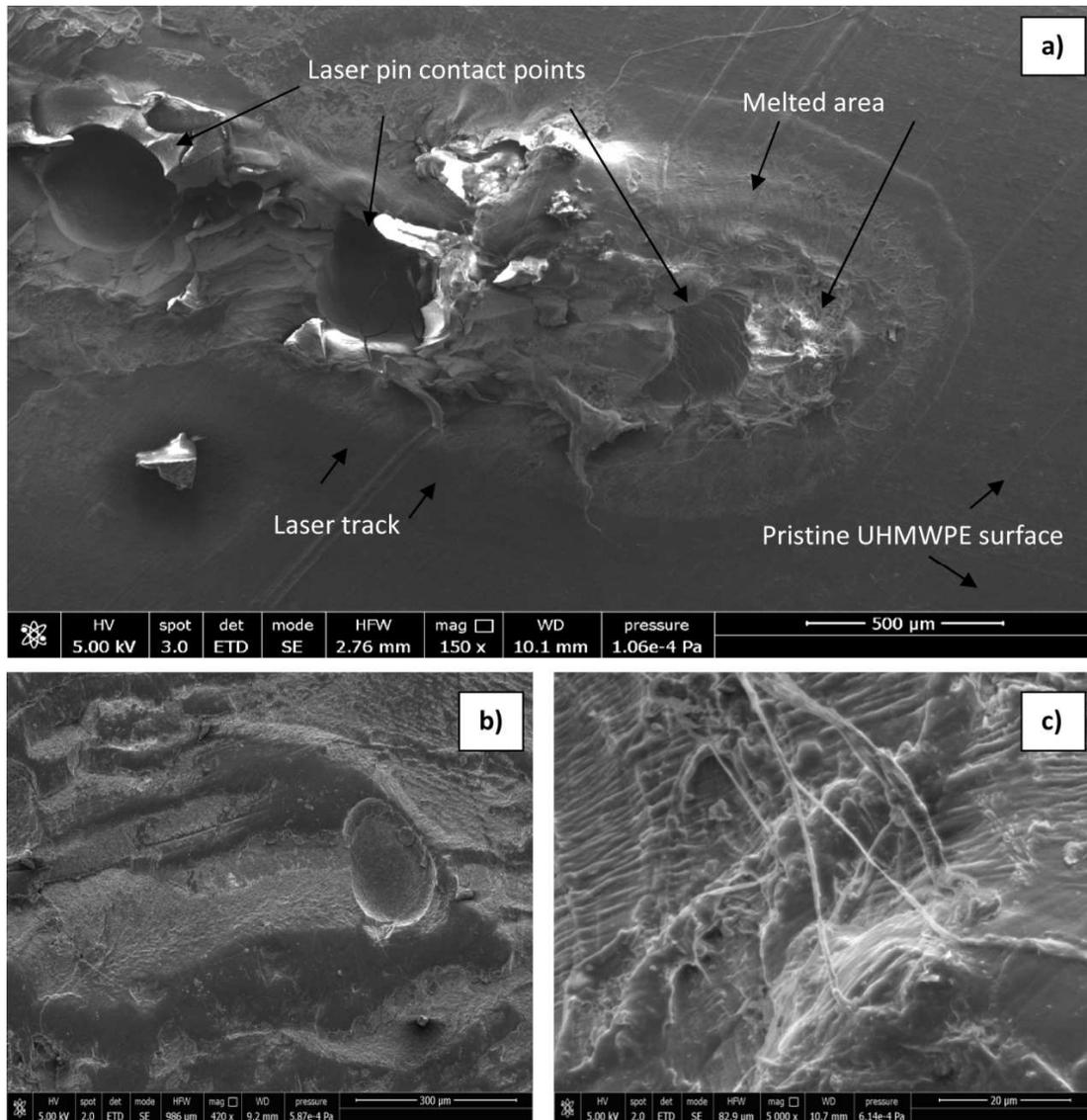


Figura 3.44 - Micrografie SEM di un giunto UHNC0016 dopo il test di taglio meccanico con ingrandimenti bassi (a) e ingrandimenti superiori (b,c).

In particolare, la traccia laser con i fori generati dal contatto della fibra laser iniziale con la superficie polimerica è illustrata in **Figura 3.44a**. L'area fusa dopo il distacco meccanico presenta una morfologia superficiale diversa rispetto a quella del puro UHMWPE, tipicamente levigata. Gli ingrandimenti SEM più alti mostrano una superficie ruvida (**Figura 3.44b**) con diversi filamenti (**Figura 3.44c**) tipici di una



fusione e di un successivo processo di raffreddamento, suggerendo un'intima compenetrazione di materiale polimerico avvenuta nell'area lacerata all'interfaccia lastre. Il livello di compenetrazione dipende dalla profondità/ampiezza dell'area fusa ed è regolato da diversi parametri, come la quantità di filler e il suo grado di dispersione all'interno della matrice polimerica.

3.7 MISURE DI DUREZZA SHORE D

Le misurazioni di durezza superficiale Shore D sono state eseguite nella zona REF e TRANS dei giunti.

I valori di durezza dei giunti UHNC sono riportati nella **Tabella 3.10** ed indicano un irrigidimento progressivo nella zona non saldata, dove la durezza cresce al crescere del contenuto di filler.

Tabella 3.10 - Durezza Shore D UHNC.

DUREZZA SHORE D UHNC			
CODICE MATERIALE	ZONA REF	ZONA TRANS	Δ SHORE D (ZONA REF-ZONA TRANS)
UHMWPE	71.85 \pm 0.40	-	-
UHNC0003	73.72 \pm 0.23	54.86 \pm 0.64	18.86
UHNC0016	75.38 \pm 0.13	57.55 \pm 0.91	17.83
UHNC0025	77.04 \pm 0.18	57.3 \pm 0.41	19.74
UHNC025	79.54 \pm 0.82	55.32 \pm 1.62	24.22
UHNC05	81.08 \pm 0.26	54.66 \pm 0.77	26.42
UHNC1	81.40 \pm 0.24	52.66 \pm 0.62	28.74

L'assorbimento dell'energia laser causa una grande variazione nella microdurezza superficiale che diminuisce nella zona TRANS rispetto a quella REF (da ~ 73-81 Shore D a ~ 52-57 Shore D). Il campione identificato dal codice UHNC0016 ha presentato un valore di durezza pari a 57.55 Shore D nella zona saldata, il più alto se confrontato con gli altri campioni caratterizzati da diverse percentuali di filler. Di contro, tale giunto, tra tutti i campioni, ha mostrato un minor cambiamento di durezza tra la zona REF e TRANS, con un delta pari a 17.83 e quindi una diminuzione del 27% rispetto alla zona non interessata dal laser. Pertanto, la quantità di riempitivo dello 0.016% sembra

garantire un soddisfacente assorbimento e dispersione dell'energia laser all'interno della matrice polimerica, con conseguenti caratteristiche meccaniche apprezzabili del suo giunto. Il valore di durezza più basso è stato attribuito al giunto UHNC1 dove, in corrispondenza della saldatura, si è riscontrato un valore pari a 52.66 Shore D. Inoltre in questo caso si è riscontrato il delta più alto, con un valore di 28.74.

Nel grafico in **Figura 3.45** sono rappresentati, per ciascun tipo di giunto, i valori di durezza Shore D dell'area saldata e non, così da poter operare visivamente un confronto qualitativo immediato tra i vari provini.

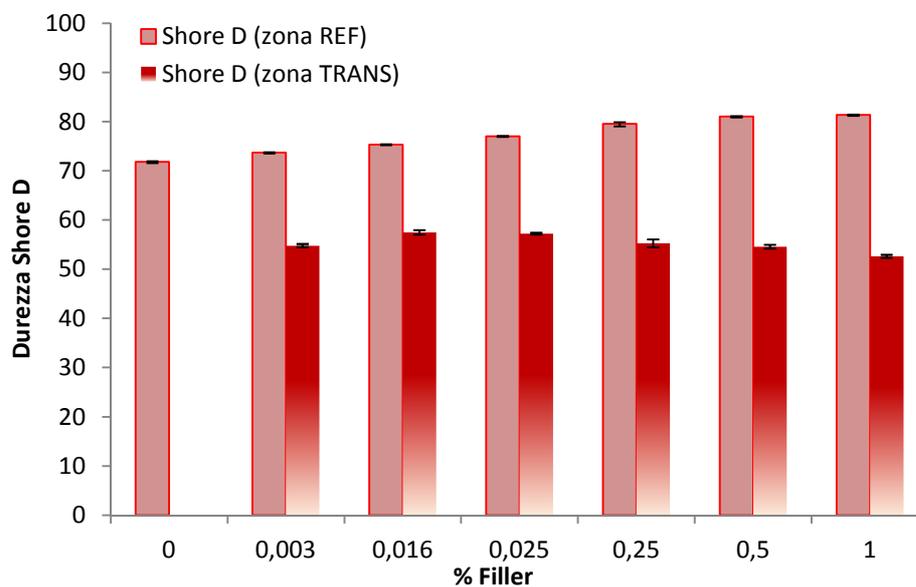


Figura 3.45 - Confronto tra i valori di durezza Shore D UHNC.

I valori di durezza dei giunti UHNTiO sono riportati nella **Tabella 3.11** ed indicano che nella zona REF la durezza decresce al crescere del contenuto di filler (~ 82-74 Shore D), mentre nella zona TRANS, l'assorbimento dell'energia laser provoca un incremento della microdurezza (~ 55-61 Shore D). Il campione identificato dal codice UHNTiO1 ha presentato un valore di durezza pari a 60.87 Shore D nella zona TRANS, il più alto se confrontato con gli altri campioni caratterizzati dalle diverse percentuali di filler e, mostrando altresì il minor cambiamento della durezza (da 82.38 a 60.87 Shore D) con una diminuzione del 20% rispetto alla zona REF. Il valore di durezza più basso è stato attribuito al giunto UHNTiO6 dove, in corrispondenza della saldatura, si è riscontrato un valore pari a 54.60 Shore D. Inoltre in questo caso si è riscontrato il maggior cambiamento di durezza, con il delta più alto (paria a 27.78).

Tabella 3.11 - Durezza Shore D UHNTiO.

DUREZZA SHORE D UHNTiO			
CODICE MATERIALE	ZONA REF	ZONA TRANS	Δ SHORE D (ZONA REF-ZONA TRANS)
UHMWPE	71.85 ± 0.40	-	-
UHNTiO1	82.38 ± 0.31	60.87 ± 0.67	13.90
UHNTiO2	80.87 ± 0.67	59.00 ± 0.15	20.97
UHNTiO4	79.97 ± 0.65	55.22 ± 0.14	25.65
UHNTiO6	74.77 ± 0.53	54.60 ± 0.44	27.78

Il grafico della **Figura 3.46** mostra che la durezza cambia prima e dopo l'assorbimento del laser, per ciascun tipo di giunto, diminuendo sia nella saldatura e sia nella zona di riferimento. Tal effetto aumenta con il carico di riempimento grazie al maggiore assorbimento di energia del laser. Ciò significa che la natura e la quantità dei cristalliti o dei riempitivi all'interno della matrice possono influenzare indirettamente il processo di saldatura laser.

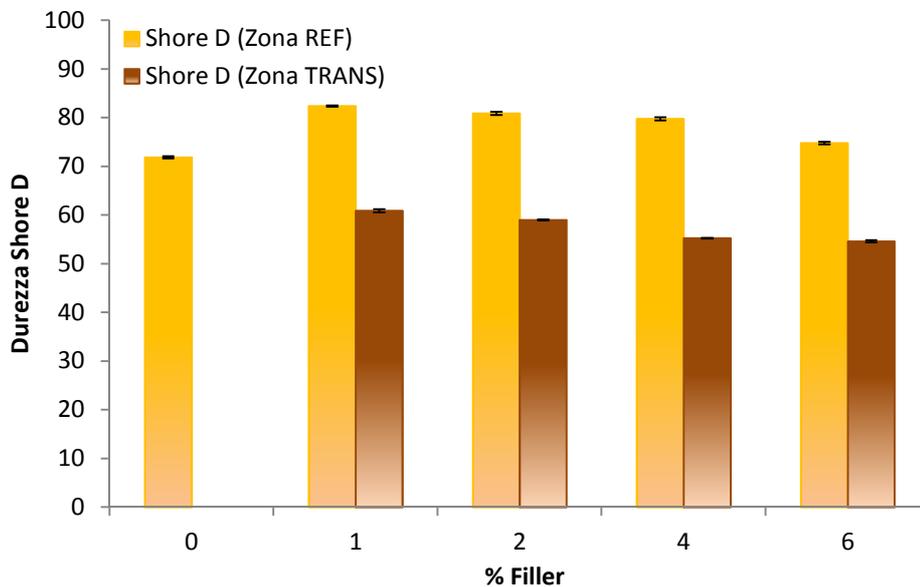


Figura 3.46 - Confronto tra i valori di durezza Shore D UHNTiO.

Durante la saldatura si ottengono infatti, condizioni di cristallizzazione non isotermeche. La saldatura laser avviene mediante fusione dei fogli polimerici alla loro interfaccia e il suo processo di raffreddamento molto veloce inibisce la crescita della struttura cristallina. Ghorbel et al. [103] ha studiato il gradiente termico che si verifica nella

saldatura del polietilene durante il suo riscaldamento, identificando tre zone all'interno della zona interessata dal calore (HAZ) di una saldatura. Microstrutture diverse possono essere osservate in ciascuna zona a causa delle diverse temperature raggiunte, cambiando la microstruttura polimerica. La temperatura più alta viene raggiunta nella zona interna e diminuisce verso le zone esterne. Quando la temperatura di saldatura supera il punto di fusione del polimero, la fusione completa rimuove i cristalli sferulitici iniziali. La successiva ricristallizzazione durante il raffreddamento può sviluppare solo un numero limitato di nuclei ma con dimensioni maggiori. Le proprietà del polimero sono dunque influenzate dalla struttura cristallina e dalla morfologia stabilite durante la fase di raffreddamento del processo di giunzione termica [104]. L'ammorbidimento del polimero saldato suggerisce che l'energia laser assorbita dal polimero cambia la sua struttura macromolecolare e quindi la struttura cristallina. I cambiamenti delle disposizioni cristalline modificano, di conseguenza, la durezza del materiale. Inoltre, la dimensione e la quantità del filler influenza la sua dispersione nella matrice polimerica, determinando la qualità meccanica del giunto.

I valori di durezza dei giunti UHNAg sono riportati nella **Tabella 3.12**.

Tabella 3.12 - Durezza Shore D UHNAg.

DUREZZA SHORE D UHNAg			
CODICE MATERIALE	ZONA REF	ZONA TRANS	Δ SHORE D (ZONA REF-ZONA TRANS)
UHMWPE	71.85 \pm 0.40	-	-
UHNAg1	74.68 \pm 0.39	56.71 \pm 0.72	17.97
UHNAg2	75.48 \pm 0.74	57.06 \pm 0.95	18.42
UHNAg4	76.96 \pm 0.17	59.30 \pm 0.84	17.66

L'assorbimento dell'energia laser causa una grande variazione nella microdurezza superficiale che diminuisce nella zona TRANS rispetto a quella REF (da ~ 75-77 Shore D a ~ 57-59 Shore D). Il campione identificato dal codice UHNAg4 ha presentato un valore di durezza pari a 59.30 Shore D nella zona saldata, il più alto se confrontato con gli altri campioni caratterizzati da diverse percentuali di filler.

Tale giunto ha mostrato un delta Shore D tra la zona REF e quella TRANS pari a 17.66 con una diminuzione del 25% rispetto alla zona non interessata dal laser. Pertanto tale

saldatura sembra garantire una maggiore resistenza alla deformazione permanente. La resistenza al taglio migliora con il carico di riempimento come la durezza superficiale. Questo risultato suggerisce che le caratteristiche meccaniche di massa dei nanocompositi in argento sono influenzate in modo simile dal contenuto di riempitivo sia nella massa che nelle superfici.

Il valore di durezza più basso è stato attribuito al giunto UHNAg1 dove, in corrispondenza della saldatura, si è riscontrato un valore pari a 56.71 Shore D.

Nel grafico in **Figura 3.47** sono rappresentati, per ciascun tipo di giunto, i valori di durezza Shore D dell'area saldata e non, così da poter operare visivamente un confronto qualitativo immediato tra i vari provini.

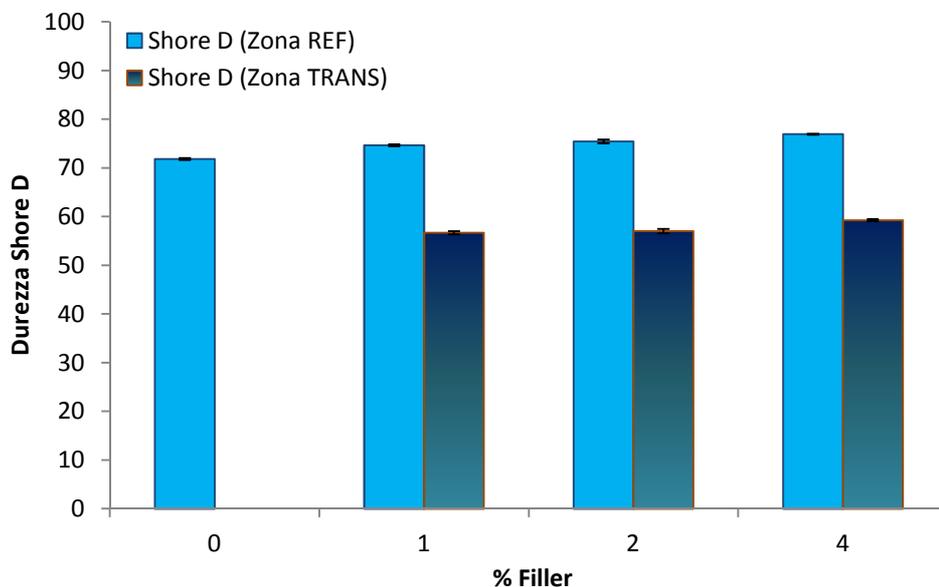


Figura 3.47 - Confronto tra i valori di durezza Shore D UHNAg.

3.8 MISURE DI RUGOSITÀ E DI BAGNABILITÀ

Le proprietà superficiali dei polimeri e dei giunti nanocompositi, prima e dopo il processo di laser welding, sono state misurate in termini di rugosità superficiale²² di bagnabilità²³. I risultati sperimentali hanno dimostrato che maggiore è la quantità di filler, maggiore è la rugosità del nanocomposito polimerico. Infatti la rugosità superficiale cresce con il contenuto di riempitivo all'interno del nanocomposito, secondo

²² Calcolata mediante l'equazione 2.2 (Paragrafo 2.3).

²³ L'angolo di contatto di Wenzel e di Young è stato determinato tramite le equazioni 2.4 e 2.5, rispettivamente (Paragrafo 2.4).

i dati di letteratura [102]. Di conseguenza, l'angolo di contatto diminuisce perché la goccia di fluido è rotta dalle asperità della superficie [105]. Come mostrato dalle misure dell'angolo di contatto (plottate nella **Figura 3.48**), i valori di teta nell'area REF diminuiscono con la quantità di riempimento, indipendentemente dalla natura chimica dei fluidi (acqua inorganica, sangue organico e SSF) poiché le tre curve di **Figura 3.48b** sono molto simili (**Tabella 3.13**).

La superficie del polimero è levigata dall'energia laser assorbita in modo che le curve della **Figura 3.48b** nell'area TRANS mostrano uno spostamento verso sinistra o verso una rugosità inferiore, e i valori di teta migliorano.

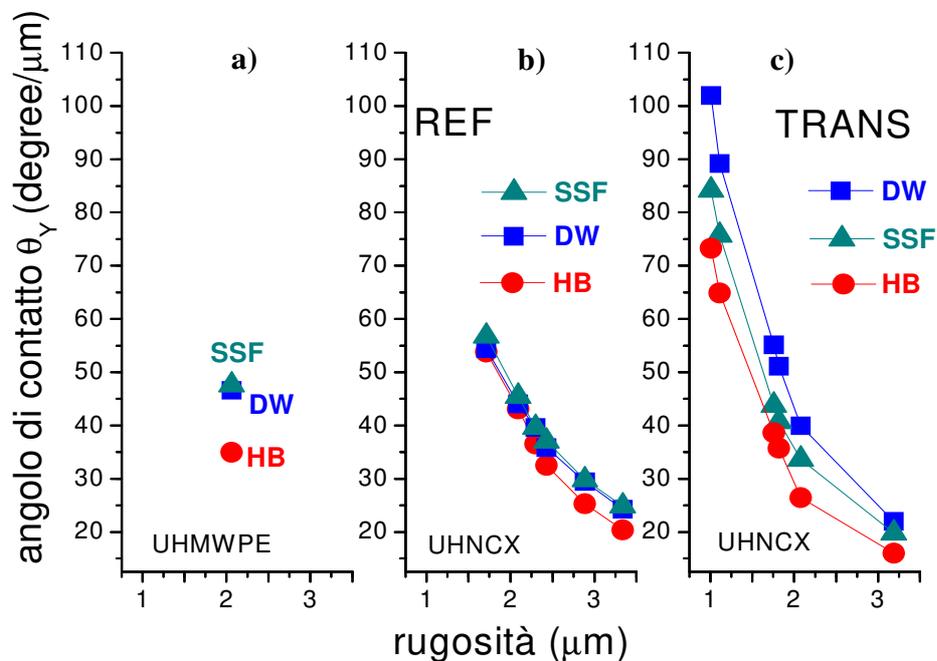


Figura 3.48 - Andamento dell'angolo di contatto Young θ_Y rispetto alla rugosità del polietilene puro (a) e dei nanocompositi UHNCX (dove X indica la diversa percentuale di filler) nell'area REF (b) e nell'area TRANS (c) per tre liquidi biologici: SSF (liquido sinoviale simulato o Simulated Synovial Fluid), DW (acqua distillata o Distilled Water), HB (sangue umano o Human Blood).

Inoltre, nella stessa **Figura 3.48b** possiamo vedere che, a parità di rugosità superficiale, cresce la bagnabilità dei nanocompositi all'aumentare della densità del fluido nell'ordine: DW < SSF < HB (dal valore di 997 Kg/m³ di DW fino a 1054 Kg/m³ di HB (**Tabella 3.14**).

La tensione della goccia diminuisce quando c'è un'affinità chimica tra il substrato e il fluido. Infatti, la bagnabilità del fluido organico HB sull'organico nanocomposito è molto favorita in quanto la sua tensione superficiale è la più bassa tra le tre studiate (62



10^{-3} N/m) (Tabella 3.14). Al contrario, la bagnabilità di DW (che è un fluido inorganico) sullo stesso substrato organico è la più bassa per la loro scarsa affinità chimica.

Tabella 3.13 – Rugosità e angolo di contatto UHNC nelle zone REF e TRANS per le tre tipologie di liquidi (SSF, acqua distillata (DW) e sangue (HB)).

RUGOSITÀ E ANGOLO DI CONTATTO UHNC								
FILLER (%)	Zona REF				Zona TRANS			
	R (μm)	θ _w SSF (°)	θ _w DW (°)	θ _w HB (°)	R (μm)	θ _w SSF (°)	θ _w DW (°)	θ _w HB (°)
0	2.06	98	96	72				
0.003	1.71	97	94	92	1.01	85	103	74
0.016	2.09	95	93	90	1.11	84	99	72
0.025	2.3	91	91	84	1.76	77	97	68
0.25	2.43	90	87	79	1.82	74	93	65
0.5	2.89	86	85	73	2.08	70	83	55
1	3.34	83	81	68	2.97	63	70	51

Tabella 3.14 - Proprietà fisiche²⁴ dei liquidi biologici utilizzati per le misurazioni dell'umidità a T =22°C.

LIQUIDI BIOLOGICI	DENSITÀ (kg/m ³)	TENSIONE SUPERFICIALE (10 ⁻³ N/m)	VISCOSITÀ (cP)
DW	997.8	72.22	1
SSF	1026	89	4.149
HB	1054	62	3.490

Questo è visibile nelle immagini della Figura 3.49, dove i profili di rugosità delle superfici dei nanocompositi UHNC0003, UHNC05 e UHNC1 nell'area TRANS sono mostrati insieme alle immagini delle goccioline DW, SSF e HB depositate su di essi. I profili di rugosità diventano visibilmente più irregolari all'aumentare del contenuto di riempitivo del nano composito. Di conseguenza, le goccioline sono ancora più schiacciate sulla superficie polimerica, in particolare la goccia rossa di sangue umano, chimicamente simile al nanocomposito.

I nostri risultati sono in accordo con quelli di Reznickova et al. [106] che hanno controllato la produzione di polimero ablatato dopo l'irradiazione di polimeri

²⁴ Le misure di densità, tensione superficiale e viscosità sono state effettuate tramite il procedimento descritto nel Paragrafo 2.15.

termoplastici (PE, PP, PET, PTFE²⁵) con un laser a impulsi F₂. Gli autori hanno osservato un cambiamento della morfologia superficiale, una diminuzione della rugosità superficiale e dell'angolo di contatto al crescere del numero d'impulsi laser. Anche Lawrence e Li [107] hanno osservato come le caratteristiche dell'angolo di contatto del PMMA²⁶ cambino a seconda del laser utilizzato (CO₂, Nd:Yag, eccimero KrF e laser a diodi ad alta potenza - HPDL). Hanno evidenziato l'importanza di controllare e/o modificare la superficie di alcuni materiali polimerici tipicamente difficili da bagnare, specialmente in campo biomedico. In effetti, il PMMA è un altro polimero ampiamente utilizzato in chirurgia come cemento osseo.

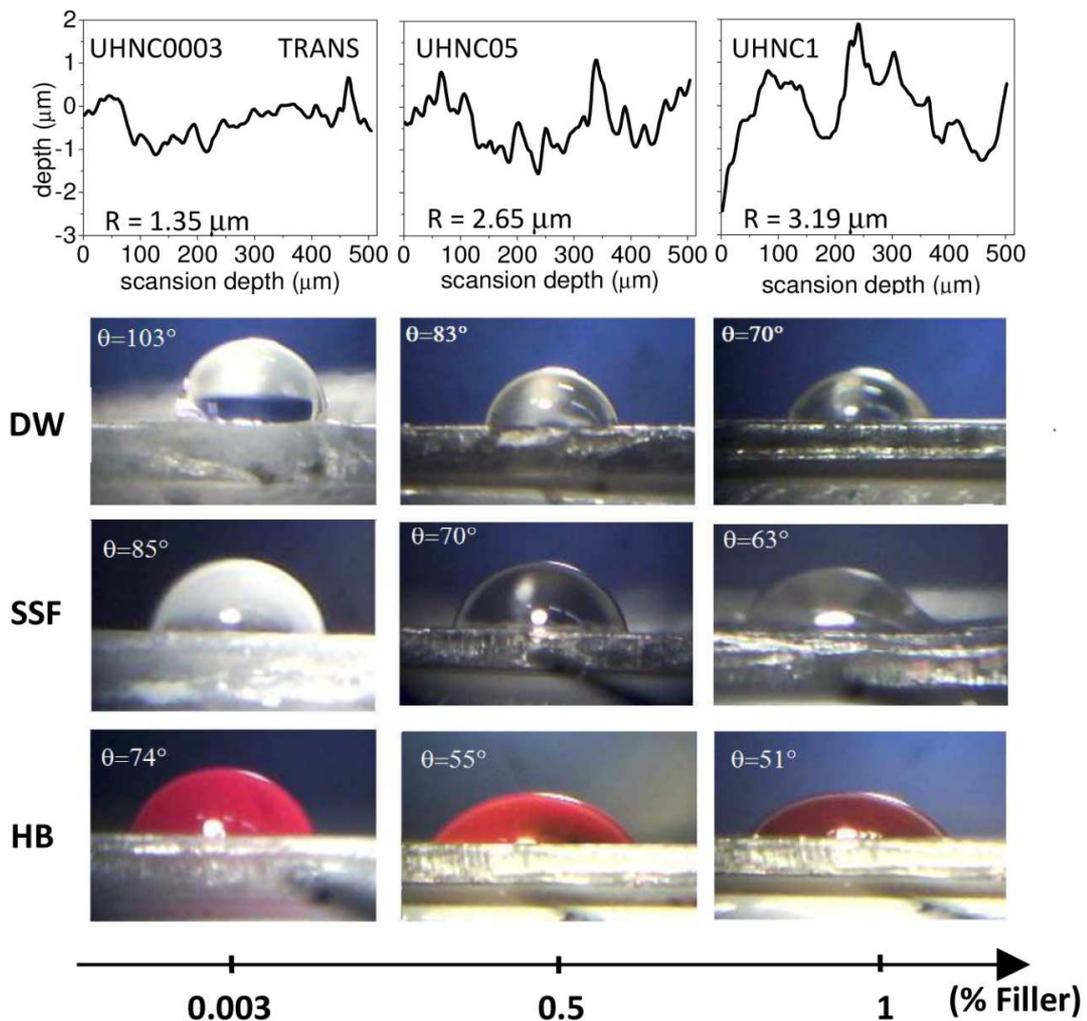


Figura 3.49 - Profili di rugosità e immagini di goccioline DW, SSF, HB della superficie dei giunti nanocompositi UHNC nella zona TRANS.

²⁵ PE – polietilene; PP – polipropilene; PET – polietilene tereftalato; PTFE – politetrafluoroetilene.

²⁶ PMMA - polimetilmetacrilato

Nel grafico di **Figura 3.50a** sono tracciati l'angolo di contatto di Young θ_Y rispetto alla rugosità nelle zone REF e TRANS dei giunti UHNC, UHNTiO e UHNAg.

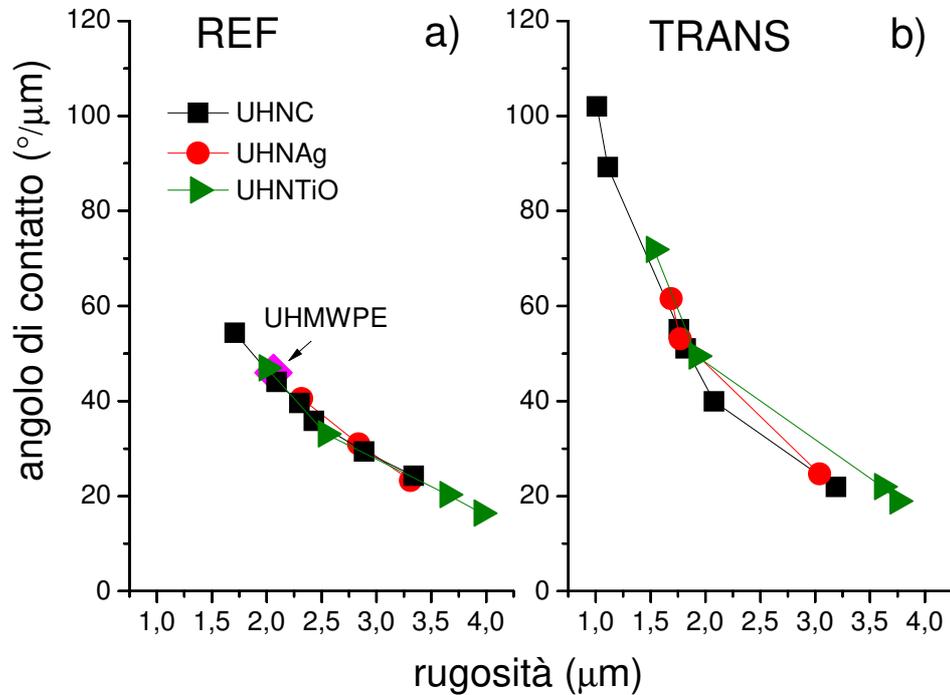


Figura 3.50 - Angolo di contatto di Young θ_Y di acqua distillata rispetto alla rugosità superficiale delle zone REF (a) e TRANS (b) dei giunti UHNC, UHNTiO e UHNAg.

I valori di teta delle gocce di acqua distillata (**Tabella 3.13, 3.15-3.16**) diminuiscono con l'aumentare della rugosità superficiale di tutti i nanocompositi nell'area REF e nell'area TRANS. L'energia laser assorbita leviga le superfici polimeriche: infatti, nella **Figura 3.50b** possiamo vedere uno spostamento dell'angolo di contatto verso valori di rugosità inferiori misurati nell'area TRANS.

Tabella 3.15 - Angolo di contatto di acqua distillata e rugosità di UHNTiO prima (REF) e dopo la saldatura laser (TRANS).

RUGOSITÀ E ANGOLO DI CONTATTO UHNTIO				
FILLER (%)	Zona REF		Zona TRANS	
	θ_w	R	θ_w	R
	(°)	(μm)	(°)	(μm)
0	96	2.06	-	-
1	94	2.00	110	1.53
2	84	2.54	95	1.92
4	74	3.65	79	3.61
6	65	3.96	71	3.75

Tabella 3.16 - Angolo di contatto di acqua distillata e rugosità di UHNAg prima (REF) e dopo la saldatura laser (TRANS).

RUGOSITÀ E ANGOLO DI CONTATTO UHNAg				
FILLER (%)	REF		TRANS	
	θ_w (°)	R (μm)	θ_w (°)	R (μm)
0	96	2.06	-	-
1	93	2.32	104	1.69
2	88	2.84	101	1.77
4	77	3.31	75	3.04

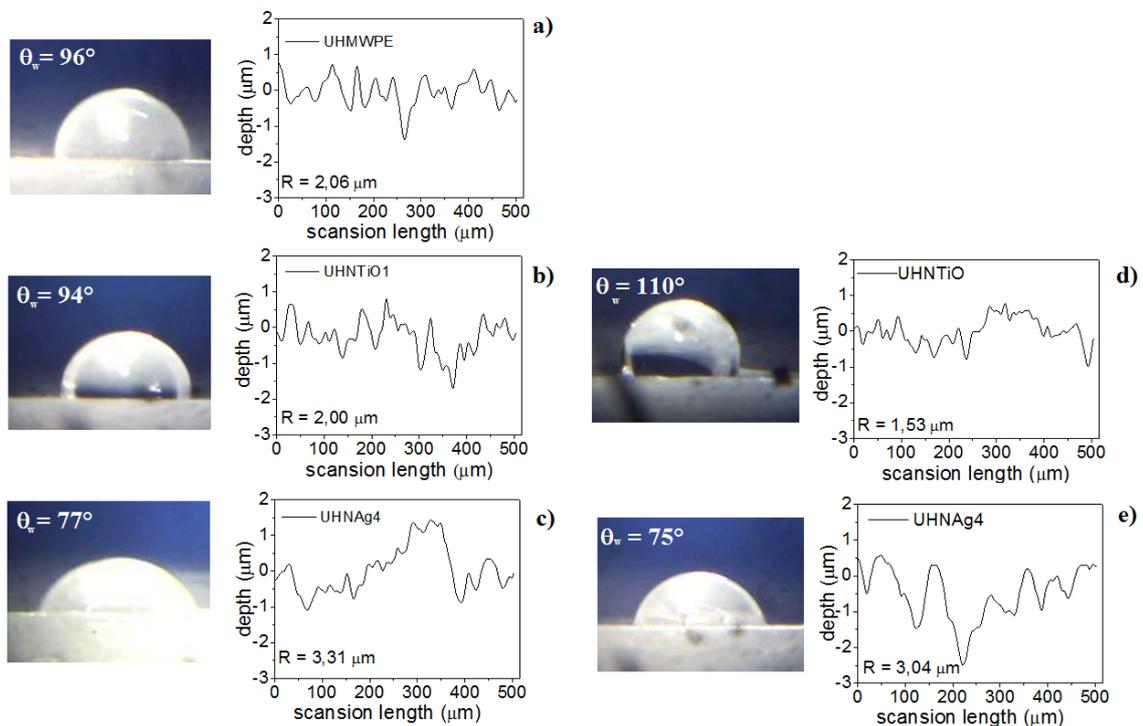


Figura 3.51 - Immagini di gocce di acqua distillata (con relativo valore dell'angolo di contatto θ_w) e dei profili di rugosità nella zona REF di UHMWPE puro (a), UHNTiO1 (b) e UHNAg4 (c) e nella zona TRANS di UHNTiO1 (d) e UHNAg4 (e).

L'effetto levigante dipende principalmente dal tempo d'irradiazione: ad esempio, la superficie dei nanocompositi con TiO_2 è la più appiattita a causa di un tempo di contatto più prolungato utilizzato per realizzare la giunzione forte (150 sec). Si deve tenere conto del fatto che un tempo di contatto laser troppo elevato può essere irreversibile e danneggiare la superficie polimerica, quindi deve essere scelto un compromesso [4]. Questi risultati suggeriscono che al di fuori dell'area HAZ ci sono i cambiamenti nella rugosità della superficie per un effetto di appiattimento generale. La sorgente laser,

infatti, scioglie il polimero nel punto di contatto della fibra sul substrato, lasciando un cratere e l'HAZ circostante (vedi immagine di **Figura 3.40**) e quindi ridistribuisce il materiale fuso ablato oltre l'HAZ (area TRANS), coprendolo con il polimero fuso. I valori dell'angolo di contatto dell'acqua distillata (fluido inorganico) e dei fluidi organici (SSF e sangue), misurati sulla superficie dei nanocompositi polimerici organici (UHNTiO1, UHNC0016, UHNAg4, considerati i migliori giunti) nelle zone REF e TRANS, sono mostrati nella **Figura 3.52**, e riassunti in **Tabella 3.17**.

Tabella 3.17 – Angolo di contatto θ_w dei nanocompositi nella zona REF e nella zona TRANS per tre diversi liquidi biologici.

ANGOLO DI CONTATTO							
GIUNTO	CONDUTTIVITÀ TERMICA (W/m·K)	Zona REF			Zona TRANS		
		θ_w SSF (°)	θ_w DW (°)	θ_w HB (°)	θ_w SSF (°)	θ_w DW (°)	θ_w HB (°)
UHNTiO1	12	98	94	93	89	110	85
UNNC0016	114	95	93	90	84	99	72
UHNAg4	422	82	77	70	77	94	59

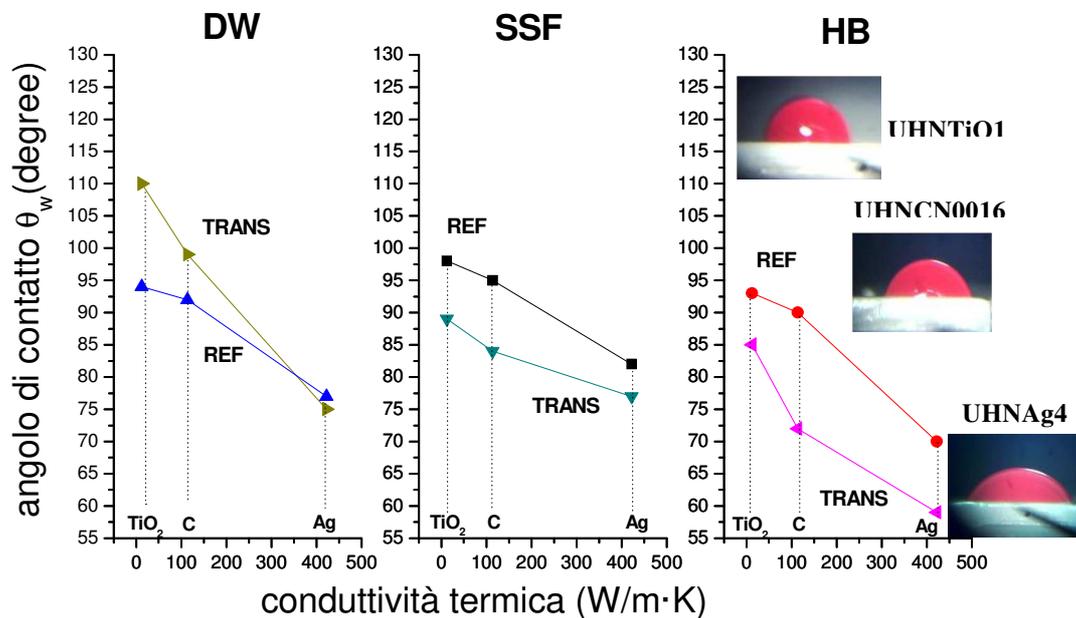


Figura 3.52 - Andamento dell'angolo di contatto θ_w rispetto alla conduttività termica dei nanocompositi UHNTiO-UHNC-UHNAg nella zona REF e nella zona TRANS per tre diversi liquidi biologici.

Nelle stesse immagini, come esempio, sono presenti anche le immagini delle goccioline di sangue depositate sulla superficie dei nanocompositi. Ricordando che l'angolo di



contatto è inversamente proporzionale alla bagnabilità, i risultati sperimentali mostrano che:

i) la bagnabilità di tutti i fluidi cresce con la conduttività termica dei filler nell'ordine: $Ag > NC > TiO_2$. I filler conduttori diffondono l'energia del laser e favoriscono la capacità di saldatura degli strati polimerici. Il riempitivo controlla di conseguenza le caratteristiche fisiche della superficie del polimero che subisce una variazione oltre l'HAZ. Pertanto quest'aspetto deve essere preso in considerazione quando si definisce l'area da saldare. Inoltre, la dimensione e la quantità del filler influenza la sua dispersione nella matrice polimerica, determinando la qualità meccanica del giunto.

ii) La bagnabilità cambia a seconda della distanza dalla zona HAZ. Infatti lo studio morfologico dell'area saldata ha mostrato che l'energia assorbita dal laser produce un effetto termico che supera l'area termicamente alterata (HAZ). L'effetto è un lisciamento della superficie nell'area di transizione (a una distanza di circa 1.5 mm dalla HAZ). Il polimero fuso è ablato dal cratere profondo creato dal contatto della fibra laser con la superficie polimerica, verso la parte esterna. Inoltre, la rugosità della superficie diminuisce nella stessa area in cui migliora l'idrofilia e la permeabilità del fluido biologico.

iii) La bagnabilità dei fluidi organici sui nanocompositi è più elevata di quella inorganica dell'acqua a causa della loro affinità chimica.

3.9 CONCLUSIONI

La tecnica della saldatura laser in trasmissione (TLW) è stata applicata al polietilene ad altissimo peso molecolare (UHMWPE). L'interesse speciale per questo specifico tipo di polietilene deriva dalle sue peculiari proprietà chimiche e fisiche e dalla resistenza meccanica. Il polimero è bianco, semitrasparente e semicristallino e ha un basso coefficiente di assorbimento alla luce visibile. Al fine di aumentarne l'assorbimento, l'UHMWPE è stato riempito con diverse quantità di pigmenti nanometrici laser-assorbenti (C, TiO_2 , Ag)

I risultati sperimentali fin qui mostrati hanno evidenziato la promettente possibilità di realizzare delle saldature di colore bianco/quasi bianco, molto vicino al tipico colore bianco latte del polietilene.



I test meccanici hanno mostrato che la quantità ottimale per una migliore resistenza al taglio meccanica (di 169 N) è stata ottenuta dai giunti con filler carbonioso allo 0.016% mentre la minore resistenza (78 N) è stata raggiunta da quello riempito con il 4% di Ag, a causa di un potere di assorbimento del riempitivo inferiore e, di conseguenza, di una minore adesione all'interfaccia tra i polimeri. I valori di resistenza meccanica di questi giunti sono comunque apprezzabili ed in linea con il comportamento meccanico di altri giunti polimerici simili [5].

I risultati ottenuti hanno mostrato come l'energia del laser modifica le caratteristiche della superficie del polietilene in modo diverso a seconda della conduttività termica del riempitivo mentre le caratteristiche della massa sembrano essere principalmente dovute alla dimensione del riempitivo e quindi al loro grado di dispersione all'interno della matrice polimerica. Pertanto tutti i cambiamenti di superficie devono essere considerati all'atto della progettazione della saldatura laser di un giunto, specialmente se il dispositivo saldato polimerico deve essere immerso o in contatto con fluidi. Come evidenziato da Kurella e Dahotre, infatti, le caratteristiche della superficie sono molto importanti soprattutto per i biomateriali utilizzati per le applicazioni protesiche, come ad esempio l'UHMWPE biomedico, poiché un cambiamento nelle caratteristiche chimiche e/o fisiche può influenzare profondamente la sua biocompatibilità [108]. I fenomeni di degradazione (ossidazione, corrosione, usura, affaticamento), infatti, iniziano precisamente sulla superficie del materiale biomedico. Per tali motivi, i giunti polimerici a base di polietilene nano rinforzati presentano caratteristiche superficiali ed estetiche rilevanti.

Possibili sviluppi futuri potrebbero essere condotti verso lo studio dello spessore del film assorbente e dell'interazione termo-meccanica all'interfaccia; delle geometrie di saldatura in termini di superficie saldabile interessata e geometria del cordone di saldatura da applicare ai fini di una ottimale resistenza meccanica del materiale saldato. Interessante potrebbe essere ottimizzare le condizioni sperimentali per la realizzazione delle saldature laser tra il polietilene ed altri materiali, quali metalli, leghe, ceramici, etc per ulteriori applicazioni avanzate. Inoltre si potrebbe pensare di automatizzare il processo di saldatura laser, in modo da ottenere dei giunti caratterizzati da geometrie controllate e ripetibili.



4 REALIZZAZIONE DI GIUNTI CON ADESIVI SIGILLANTI A BASE DI POLIETILENE



4.1 ATTIVITÀ DI RICERCA

Secondo quanto indicato nella norma UNI EN 923:2016, un adesivo è una sostanza in grado di unire diversi materiali mediante l'adesione superficiale [109]. La ricerca scientifica è rivolta alla produzione e allo studio di nuovi materiali adesivi che possono essere utilizzati con successo come sigillanti in tutte le applicazioni in cui è richiesta una buona adesione con vetro, metalli, altri polimeri, ecc. I polimeri a base di poliolefine possono essere utilizzati come materiali sigillanti in cui la materia plastica forma uno strato e crea un legame forte in grado di unire altri materiali [110]. Un processo di giunzione di alta qualità con materiali polimerici è particolarmente richiesto nella progettazione di celle solari per sigillare i due vetri conduttori e proteggere i materiali conduttivi interni, evitando i fenomeni degradanti (in particolare la penetrazione dell'acqua) e la perdita di potenza in uscita, con conseguente calo dell'efficienza delle celle [111].

L'attività di ricerca è stata focalizzata sullo studio di materiali polimerici adesivi che possono essere utilizzati con successo come materiali sigillanti in dispositivi fotoelettrici come DSSC o cella di Grätzel²⁷ (**Figura 4.1**).

Tali materiali, infatti, devono possedere i requisiti di resistenza ai raggi solari, resistenza alla degradazione fotoossidativa, stabilità termica nell'intervallo di applicazione (generalmente da temperatura ambiente a circa 80 °C), e buona resistenza meccanica. Tali materiali devono, altresì, avere un buon carattere adesivo con i vetri utilizzati per la realizzazione delle celle solari al fine di sigillare le due controparti vetrose e proteggere la cella dall'ingresso di umidità e/o di gas. Questi ultimi fattori potrebbero inficiare negativamente sulla resa della cella fotovoltaica compromettendone la resa.

²⁷ La cella di Grätzel è una cella solare di terza generazione a basso costo costituita da un anodo fotosensibilizzato, un mediatore elettrolitico e un controlettrodo o catodo.

L'obiettivo dell'attività di ricerca è stato quello di caratterizzare e confrontare le proprietà chimiche, fisiche e meccaniche di due film polimerici basati su polietilene a bassa densità (LLDPE). In particolare l'attività di ricerca ha riguardato:

- la realizzazione dei giunti vetro/adesivo/vetro;
- la messa a punto delle condizioni di sollecitazione statica per la caratterizzazione meccanica dei giunti a taglio;
- la caratterizzazione meccanica a tre diverse temperature (temperatura ambiente nel periodo di misurazione – circa 28 °C - T=40 °C e T=80 °C) per definire il potere sigillante degli adesivi e comparali tra loro;
- la caratterizzazione termica tramite analisi DSC (Differential Scanning Calorimetry);
- la caratterizzazione termica tramite analisi TGA (Termo Gravimetric Analysis) in aria ed in inerte;
- la caratterizzazione della bagnabilità superficiale tramite test dell'angolo di contatto;
- la caratterizzazione delle proprietà di adsorbimento di superficie tramite test di assorbimento di gas (azoto).

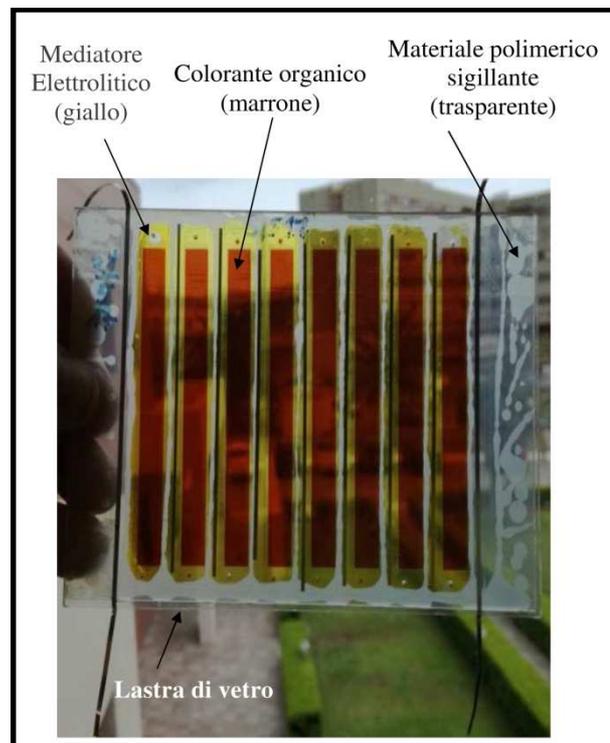


Figura 4.1 – Descrizione di un modulo DSSC sviluppato presso il CNR-IPCF di Messina.

4.2 MATERIALI

Gli adesivi sigillanti utilizzati in questa tesi sono due materiali commerciali (Bynel 4164 e Surlyn 1702) entrambi prodotti dalla Dupont e utilizzati nelle celle solari di terza generazione per la loro sigillatura.

Un aspetto importante di questi film adesivi è la loro trasparenza, che permette un ottimale funzionamento delle celle solari. Entrambi sono a base di LLDPE opportunamente modificato.

I film polimerici sono basati su:

- Polietilene Lineare a Bassa Densità (LLDPE) puro, fornito da Polimeri Europa SpA, ($\rho=990 \text{ kg/m}^3$, aspetto: trasparente, $M_w \approx 10^5 \text{ g/mol}$), spessore $100 \mu\text{m}$;
- Poli-Etilene Lineare a Bassa Densità (LLDPE) modificato con Anidride Maleica (codice: PE-MAH), fornito da Dupont (Bynel 4164, spessore $60 \mu\text{m}$);
- Copolimero di Acido MetAcrilico Etilenico (codice: EMAA) in cui i gruppi acidi sono parzialmente neutralizzati con zinco o ioni sodio, fornito da Dupont (Surlyn 1702, spessore $25 \mu\text{m}$).

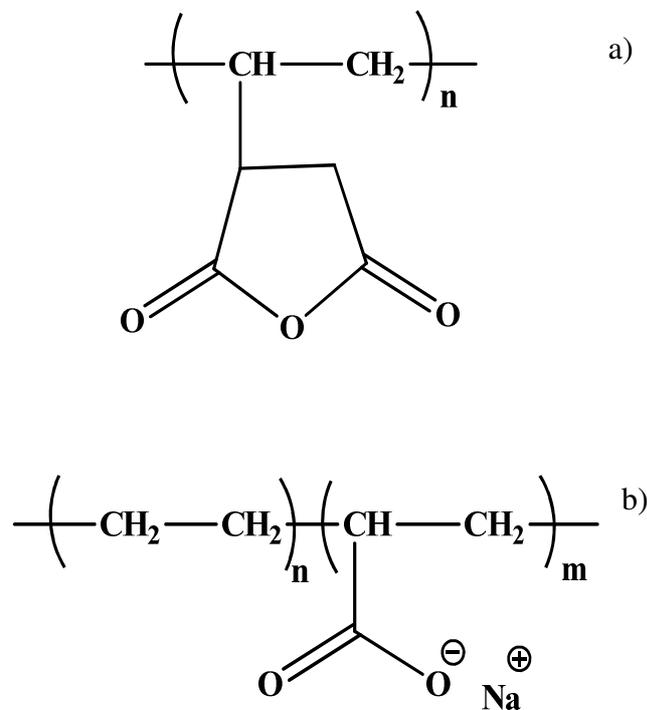


Figura 4.2 - Formula chimica del PE-MAH (a); formula chimica dell'EMAA (b).



4.2.1 SCHEDE TECNICHE DEGLI ADESIVI SIGILLANTI

Adesivo PE-MAH: densità di 0,93 gr/cm³; punto di fusione di 127 °C; punto di rammollimento di 110 °C.

Description	
Product Description	BYNEL® Series 4100 series resins are anhydride-modified, linear low-density polyethylene (LLDPE) resins. All BYNEL Series 4100 series resins are available in pellet form for use in conventional extrusion and coextrusion equipment designed to process polyethylene resins.
Restrictions	
Material Status	• Commercial: Active
Typical Characteristics	
Characteristics / Benefits	Physical properties of BYNEL Series 4100 resins are typical of linear low-density polyethylene resins with similar density and melt index values. Use of these adhesive resins in coextruded PE/barrier structures offers improved thermal resistance over that of ethylene vinyl acetate-based adhesive resins.
Applications	BYNEL 4100 series resins adhere to a variety of materials. They are most often used to adhere to EVOH, polyamide, PE and ethylene copolymers. Series 4100 resins can be used in coextrusion processes including: blown film cast film/sheet blow molding melt and solid phase thermoforming sheet and tubing LLDPE resins are known for their temperature resistance, clarity and toughness. These physical properties make the 4100 series resins work well in applications such as: boil-in-bag structures blow molded containers in which drop strength is important bag-in-box films film where LLDPE is the heat seal layer.

Adesivo EMAA: densità di 0.95 g/cm³; punto di fusione di 94 °C; punto di rammollimento di 65 °C.

Description	
Product Description	DuPont™ Surlyn® 1702 is an ionomer of ethylene acid copolymer. The resin can be processed in conventional extrusion coating, blown film, cast film, sheet extrusion and coextrusion equipment designed to process polyethylene and ethylene copolymer type resins.
Restrictions	
Material Status	• Commercial: Active
Typical Characteristics	
Composition	Zinc Ionomer

4.2.2 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE LLDPE

Per la realizzazione del film polimerico di LLDPE, è stato impiegato uno stampo circolare con diametro interno di 6 cm e di spessore 0.01 cm. La quantità di pellets di polimero da inserire nello stampo dipende dalla densità del LLDPE stesso.



Figura 4.3 – Pellets di LLDPE (a); immagine dello stampo in acciaio (b) e film di LLDPE ottenuto (c).

Il Volume è stato calcolato considerando la geometria circolare dello stampo:

$$V = \pi \cdot 3^2 \text{ cm}^2 \cdot 0.01 \text{ cm} = 0.28 \text{ cm}^3 \quad (4.1)$$

Quindi considerando il valore della densità dell'LLDPE (0.918 gr/cm^3), il giusto quantitativo di pellets è pari a:

$$m = \rho \cdot V = 0.918 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0.28 \text{ cm}^3 = 0.26 \text{ gr} \quad (4.2)$$

Il materiale polimerico è dunque inserito all'interno dello stampo, interposto tra due fogli di teflon, racchiuso dal coperchio in acciaio e posto all'interno della pressa per la termoformatura: è mantenuto a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ed a pressione atmosferica per 4 minuti; quindi si pressa il materiale a 20 MPa per 16 minuti. In tal modo, infatti, nei primi 4 minuti, i pellets si sciolgono, e, quando si va ad aumentare la pressione, il foglio di teflon non sarà deformato, e la superficie del polimero risulterà liscia. Aumentando progressivamente la pressione come per i polimeri in polvere, i fogli di teflon si deformerebbero a causa dei vuoti tra i pellets, e la superficie finale risulterebbe irregolare. Segue poi un processo di raffreddamento ad acqua sino a temperatura ambiente.

4.3 PREPARAZIONE DEI GIUNTI

Seguendo la normativa ISO 13445:2003 [112], sono stati preparati in totale circa N. 75 campioni costituiti ciascuno da due pezzi di vetro di geometria $25 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ di spessore, sovrapposti nella parte centrale per 10 mm al cui interno è stato posizionato l'adesivo polimerico trasparente da testare (**Figura 4.4a**). Per tenere fermo il giunto ed evitare il disallineamento dell'asse verticale dei vetrini all'interno della pressa, è stato utilizzato dell'alluminio scotch (**Figura 4.4b,c**), che è rimosso una volta che il giunto viene termoformato (**Figura 4.4b**).

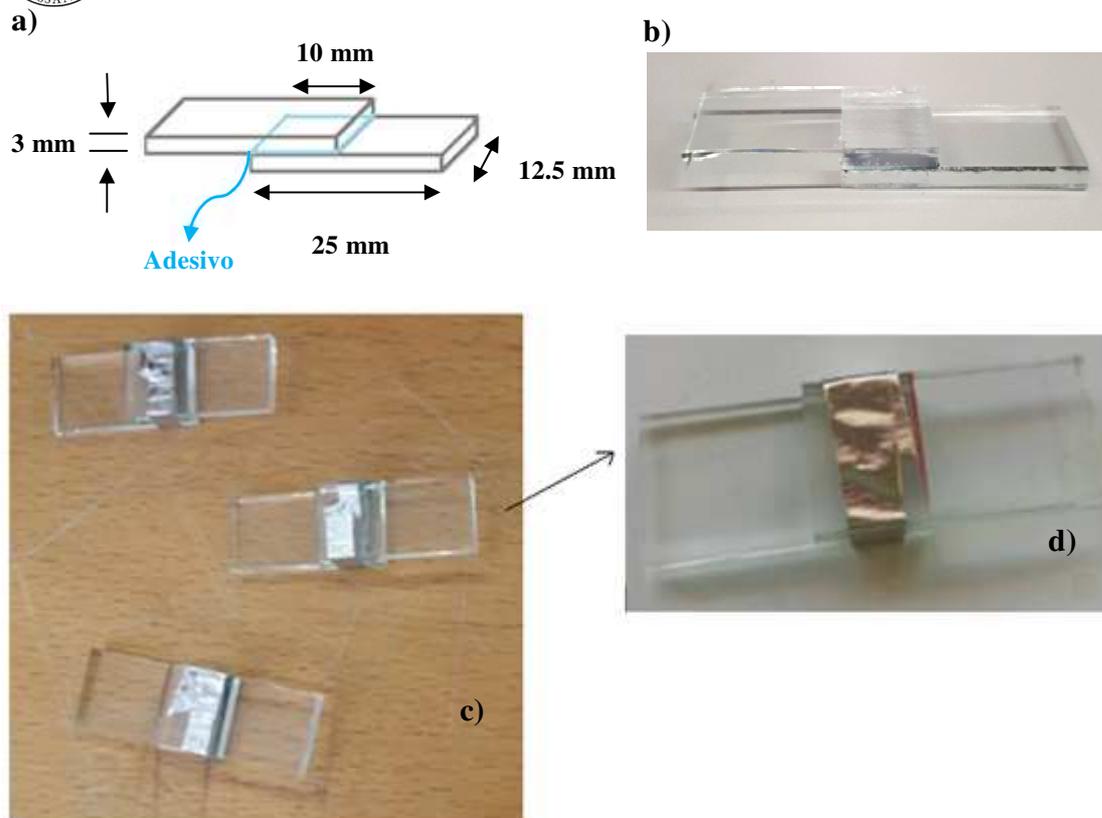


Figura 4.4 – Campioni di giunti vetro/polimero adesivo/vetro: schema geometrico (a); immagine del giunto termoformato (b); giunti non termoformati (c); particolare ingrandito (d).

Alla realizzazione dei giunti, segue la loro termoformatura, per fare aderire il polimero al vetro. Durante tale processo si è tenuto conto della natura fragile del vetro e delle diverse temperature di fusione dei due adesivi polimerici. Il giunto è stato inserito all'interno della pressa idraulica; attraverso il pistone manuale, di cui è dotata la macchina, i due piatti che costituiscono la pressa, vengono avvicinati in modo tale che, il piatto superiore fisso sia appoggiato al giunto e in tali condizioni la pressione misurata è di 0 bar. A causa della fragilità del vetro, è infatti impossibile imporre una pressione maggiore alla pressa, in quanto questo comporterebbe la rottura di tipo fragile del vetro. Per permettere la fusione dell'adesivo, che garantisce l'unione dei due aderenti di cui è costituito il giunto, il provino permane all'interno della pressa per 15 minuti. Passato tale lasso di tempo, il piatto mobile della pressa viene allontanato da quello fisso, per permettere la rimozione del giunto e il suo raffreddamento a temperatura ambiente. Viene quindi rimosso l'alluminio scotch e controllata l'effettiva fusione dell'adesivo.



Nel processo di termoformatura del PE-MAH la pressa è stata portata alla temperatura di 130°C, in quello dell'EMAA a 100°C. Le due diverse temperature sono state determinate attraverso test calorimetrici DSC/TGA.

4.4 PROVE DI TRAZIONE

Per le prove a trazione dei giunti è stato progettato e realizzato un supporto per il giunto articolare in modo tale da sollecitare i campioni esclusivamente mediante la forza di taglio ed evitare possibili torsioni e quindi il guasto prematuro dei campioni. La progettazione è stata realizzata con un apposito programma (Solidworks®)(**Figura 4.5**). L'alloggio è stato realizzato tramite due ganci identici appositamente creati per i giunti in vetro (**Figura 4.6**), posti in posizione verticale, poiché nella morsa di cui è dotata la macchina a trazione, avveniva rottura del provino in fase di ammorsaggio, a causa della natura fragile del vetro, o scivolamento del provino stesso. La resistenza adesiva dei giunti vetro/adesivo/vetro è stata valutata mediante prove di taglio, eseguite mediante il dinamometro LLOYD LR 10K, dotato di una cella di carico 500N, con una precisione dello 0,5% per la trazione dei campioni, e forno di riscaldamento per le prove a temperatura variabile ($T=28\text{ °C}$ o temperatura ambiente, 40 °C , 80 °C). La sezione resistente è $10 \times 12.5\text{ mm}^2$ e si considera un precarico di 5 N per mettere il provino in tensione e poter, così, calcolare la deformazione; il tratto utile dei provini, invece, per tutte le prove effettuate è stato considerato non definito. La ganaschia si sposta ad una velocità costante di 5 mm/min, impostata tramite computer. Lo stop alla macchina avviene quando il provino si rompe e i due vetri che costituiscono il giunto si separano.

Le principali caratteristiche meccaniche ottenute dalle curve di prova a trazione sono:

- Lo spostamento massimo, espresso in mm, ovvero la deformazione massima raggiunto dal campione durante la prova di trazione.
- Il carico massimo per unità di larghezza (ossia il carico normalizzato dividendo il valore dei Newton per 12.5 mm), espresso in N/mm ;

La rigidità del giunto, espressa in N/mm²;

- Il lavoro alla rottura, espresso in J, che rappresenta è la quantità totale di energia meccanica necessaria per portare il campione alla frattura.

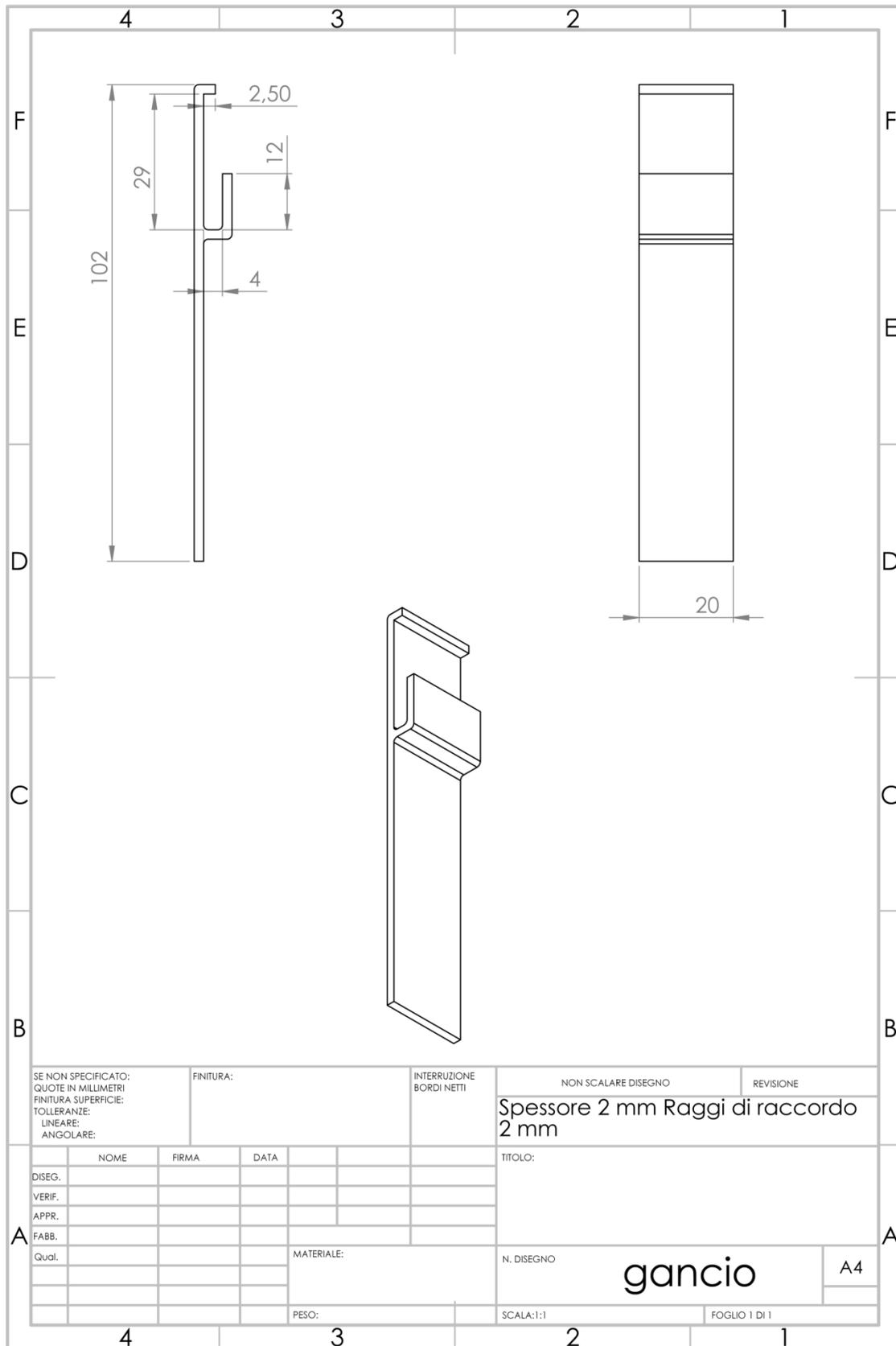


Figura 4.5 - Foglio di progetto dei due ganci (identici) che costituiscono l'alloggio per i giunti.

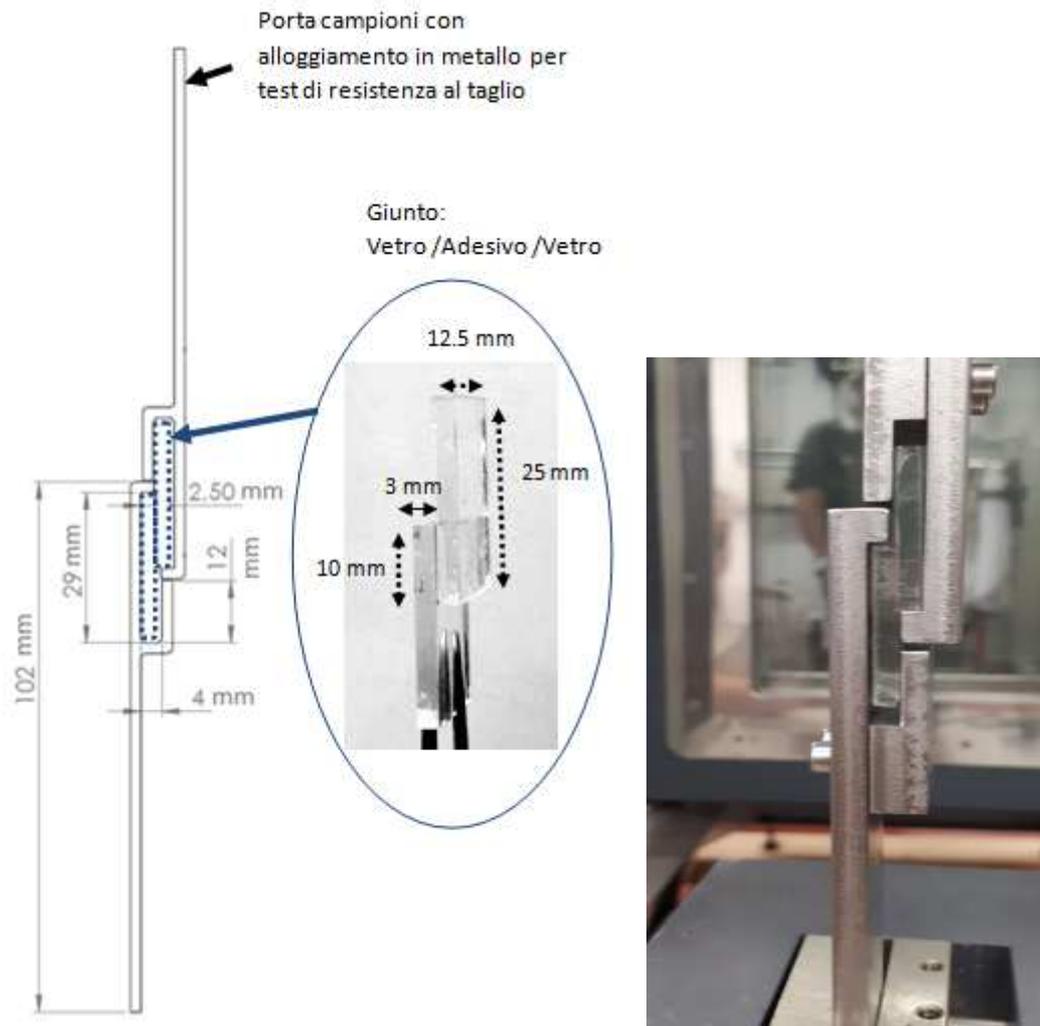


Figura 4.6 - Alloggio realizzato per contenere e trazionare con sollecitazione di taglio i giunti in vetro.

In **Figura 4.7** è mostrata un'immagine di un giunto rotto durante il test meccanico dalla sollecitazione a taglio cui è sottoposto.

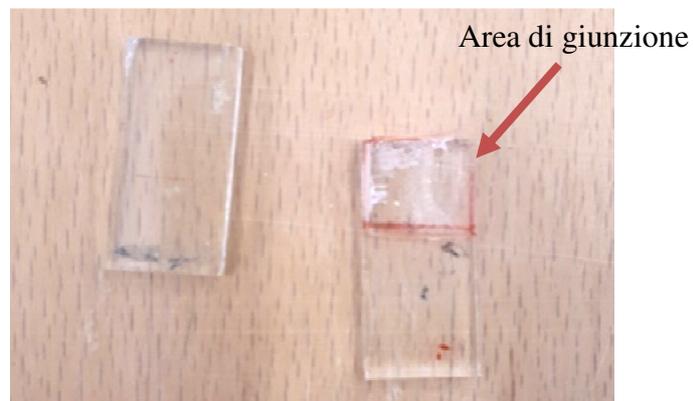


Figura 4.7 - Immagine di un giunto rotto a taglio in seguito alla trazione.

L'LLDPE puro non aderisce al vetro. Invece, LLDPE funzionalizzato esibisce caratteristiche di adesione verso il vetro, i metalli (come l'alluminio) e i polimeri chimicamente simili [113], [114].

Le curve meccaniche di carico/spostamento sono solitamente composte da due parti: una prima tendenza lineare, che riflette il comportamento elastico del materiale e una successiva caduta del carico, a causa della rottura del giunto (**Figura 4.8a,b,c**).

Il carico meccanico massimo per unità di larghezza (N/mm) di PE-MAH è di circa 100 N/mm alla temperatura ambiente di 28 °C (**Figura 4.8a**). Questo valore di carico è ridotto a ~ 54 N/mm a 40 °C (- 46%, vedi **Figura 4.8b**) e a ~ 26 N/mm alla temperatura di prova più alta di 80 °C (-74%, vedi **Figura 4.8c**).

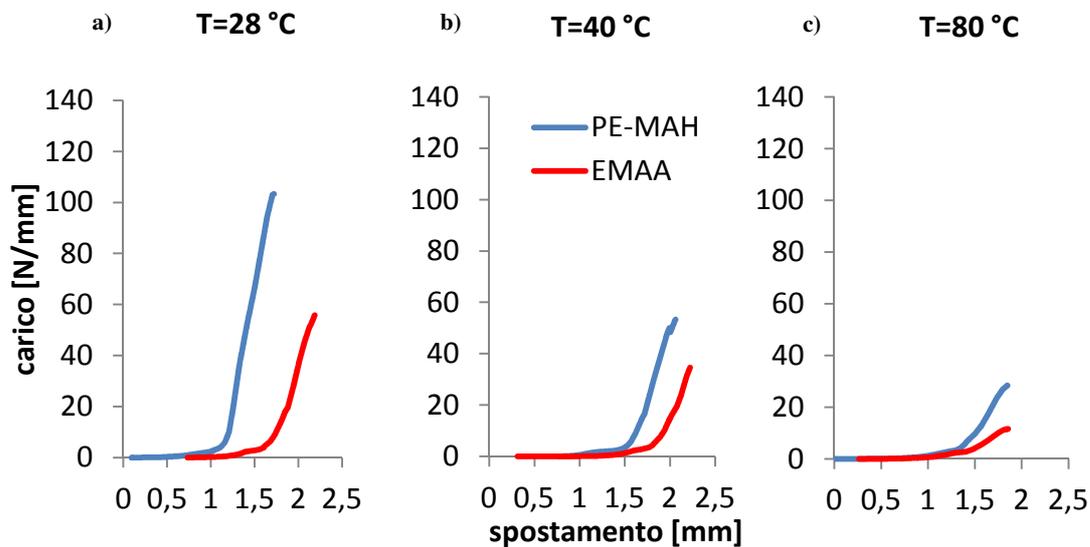


Figura 4.8 - Curve carico/spostamento di PE-MAH ed EMAA alle temperature di 28 °C (a), 40 °C (b) e 80 °C (c).

I valori numerici relativi alle caratteristiche a trazione dei giunti PE-MAH ed EMAA alle varie temperature sono riportati in dettaglio in **Tabella 4.1**.

Il test di adesione meccanica è stato ripetuto a temperatura superiore a quella dell'ambiente (e cioè a 40 °C ed 80 °C) perché i dispositivi a celle solari potrebbero raggiungere questi valori nelle condizioni climatiche che si verificano nelle stagioni estive esposte alla luce solare diretta dalla Sicilia (come a Messina). D'altra parte, EMAA ha mostrato carichi che corrispondono a metà di quelli di PE-MAH a parità di temperatura (53 N/mm a 28 °C, 32 N/mm a 40 °C e 12 N/mm a 80 °C) . La progressiva

riduzione del carico in EMAA (-40% a 40 °C e del -77% a 80 °C) era simile a quella osservata in PE-MAH.

Tabella 4.1 - Caratteristiche a trazione dei giunti PE-MAH ed EMAA.

PROVE DI TRAZIONE GIUNTI PE-MAH				
TEMPERATURA [°C]	CARICO MASSIMO [N/mm]	SPOSTAMENTO MASSIMO [mm]	RIGIDEZZA [N/mm ²]	LAVORO A ROTTURA [J]
28	103.26 ± 6.2	1.86 ± 0.07	195.04 ± 10.3	0.55 ± 0.01
40	53.34 ± 5.9	2.17 ± 0.02	120.32 ± 6.7	0.23 ± 0.01
80	26.47 ± 3.4	2.15 ± 0.05	65.05 ± 2.3	0.18 ± 0.02

PROVE DI TRAZIONE GIUNTI EMAA				
TEMPERATURA [°C]	CARICO MASSIMO [N/mm]	SPOSTAMENTO MASSIMO [mm]	RIGIDEZZA [N/mm ²]	LAVORO A ROTTURA [J]
28	55.75 ± 4.2	2.29 ± 0.09	142.62 ± 21.2	0.24 ± 0.02
40	34.51 ± 2.7	2.32 ± 0.07	120.52 ± 13.4	0.11 ± 0.01
80	11.60 ± 1.5	2.17 ± 0.06	25.34 ± 1.9	0.07 ± 0.01

I risultati dei test meccanici indicano un progressivo allentamento della forza di adesione con l'aumento della temperatura che si verifica in modo simile nei due materiali sigillanti. Come previsto, è dovuto a un miglioramento della mobilità della catena macromolecolare e, quindi, a una maggiore deformabilità plastica dei polimeri. Ad ogni modo, il PE-MAH mostra sempre un'adesione meccanica più elevata dell'EMAA a tutte le temperature studiate. Allo stesso modo, la flessibilità di PE-MAH è superiore a quella di EMAA, indipendentemente dalla temperatura di utilizzo. A 28 °C, infatti, il lavoro a frattura è di 0.55 J in PE-MAH e di 0.24 J in EMAA e poi diminuisce all'aumentare della temperatura di prova (di circa -50% a 40 °C, e di circa -70% a 80 °C).

4.5 MISURE DI DSC, XRD, TGA

Il comportamento termico (DSC/TGA) dei film polimerici PE-MAH e di EMAA è stato confrontato con quelli del LLDPE puro. In particolare, le analisi DSC e XRD sono state utili per conoscere il grado di ordine cristallino del polimero che costituisce un parametro strutturale importante per le proprietà “barriera” del materiale. E’ infatti, ben

noto come l'ordine cristallino ostacola la diffusione di umidità e/o gas all'interno delle catene polimeriche, viceversa, al crescere del grado di disordine o di materiale amorfo. Generalmente, LLDPE ha una struttura cristallina e presenta una permeabilità superiore rispetto all'HDPE ma inferiore all'LDPE [56]; di conseguenza, il PE-MAH, la cui struttura di base è composta da catene di LLDPE legate a ponte con l'anidride maleica, ha un orientamento moderato o un basso grado di cristallinità e presenta un'ampia distribuzione delle dimensioni delle lamelle cristalline, poiché la presenza di anidride maleica limita i movimenti delle catene macromolecolari. Il grado di cristallinità dell'EMAA è molto più basso ($\approx 2-11\%$) perché un copolimero ha una struttura tipicamente non ordinata.

Le curve DSC di EMAA mostrano due picchi endotermici a $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_g) e $89\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_m) a causa della sua natura ionomerica, molto inferiore al picco singolo di PE-MAH e di LLDPE ($125\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $126\text{ }^{\circ}\text{C}$, rispettivamente) (Figura 4.9a).

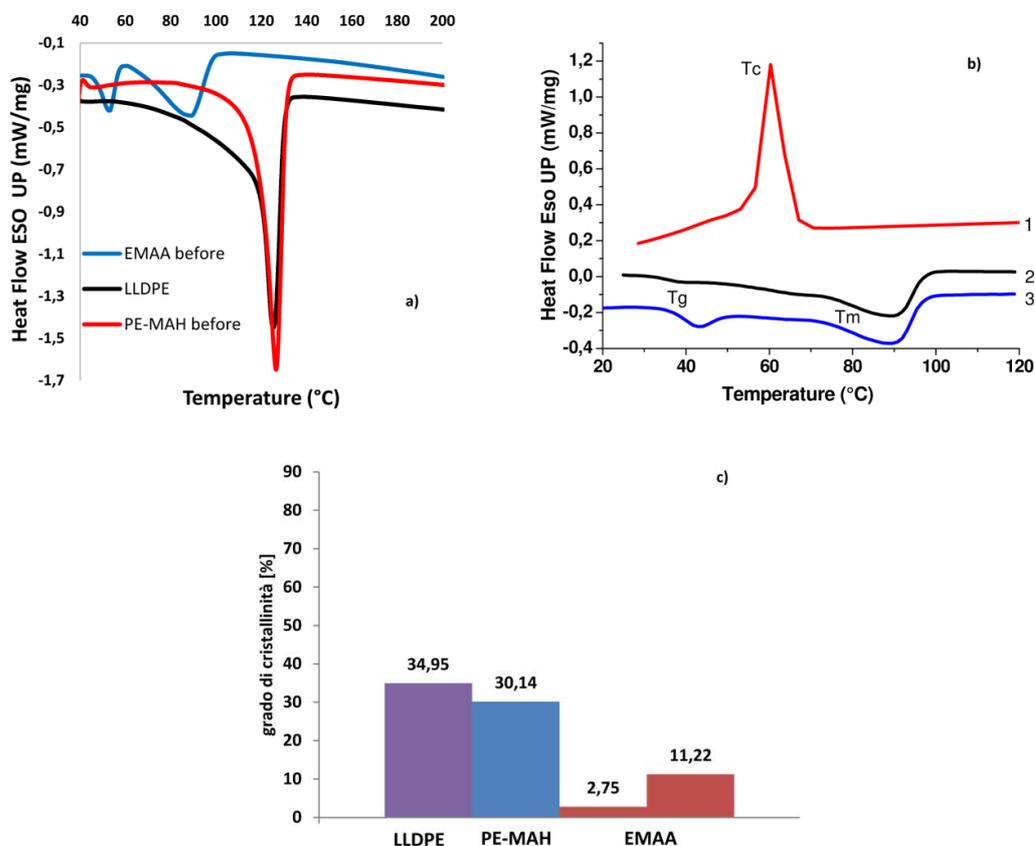


Figura 4.9 –Curve DSC di LLDPE, EMAA e PE-MAH (a); Raffreddamento DSC (1), riscaldamento dopo il primo ciclo (2) e alcune ore più tardi (3) termogrammi di EMAA (b); grado di cristallinità di LLDPE, PE-MAH ed EMAA (c).

I termogrammi EMAA mostrano una tendenza, già presente in letteratura [115], che evidenzia i picchi relativi a T_g, T_m e T_c a causa di transizioni ordine-disordine, fusione e cristallizzazione, rispettivamente. In particolare, la T_g in ionomero è associata all'interazione catena ionica con conseguente aumento della fase disordinata (vedi **Figura 4.9b** e vedi la formulazione chimica di EMAA in **Figura 4.12**).

Dopo il primo ciclo termico (curva nera in **Figura 4.9b**), il valore della T_g è molto attenuato ma il picco endotermico si riforma alcune ore dopo, a causa del riordino degli aggregati ionici (curva blu nella stessa figura). T_m e T_c sono attribuiti rispettivamente alla fusione e alla cristallizzazione delle catene di polietilene. Invece, lo spessore lamellare²⁸ e il grado di cristallinità²⁹ di PE-MAH (14.54 nm e 30%, rispettivamente) sono simili a quelli di LLDPE (10 nm e 35%, rispettivamente, **Figura 4.9c** e **Tabella 4.2**).

Questi risultati confermano come la presenza del gruppo funzionale (anidride maleica) cambi un po' l'ordine cristallino polimerico di LLDPE, producendo una quantità inferiore di cristalli, ma di forma più grande. In ogni caso, l'ordine cristallino e quindi le caratteristiche di barriera di PE-MAH, sono superiori a quelli di EMAA.

Tabella 4.2 - Parametri calorimetrici di LLDPE, PE-MAH ed EMAA.

MATERIALE	T _m (°C)	L _c (nm)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
LLDPE	125.3	10.13	101.7	34.95
PE-MAH	126.5	14.54	87.7	30.14
EMAA	53.2-89.3	3.01-4.94	8.02 - 32.6	2.75-11.22

Le curve DSC di **Figura 4.10** sono state registrate prima (pure) e dopo il trattamento termico eseguito dal processo di stampaggio a compressione a 110/130 °C.

Esse mostrano come il trattamento termico modifica qualitativamente la composizione chimica dell'EMAA che mostra solo tre picchi invece di due (**Figura 4.10b**).

²⁸ Calcolato mediante l'equazione 2.7 (Paragrafo 2.8).

²⁹ Calcolato mediante l'equazione 2.6 (Paragrafo 2.8).

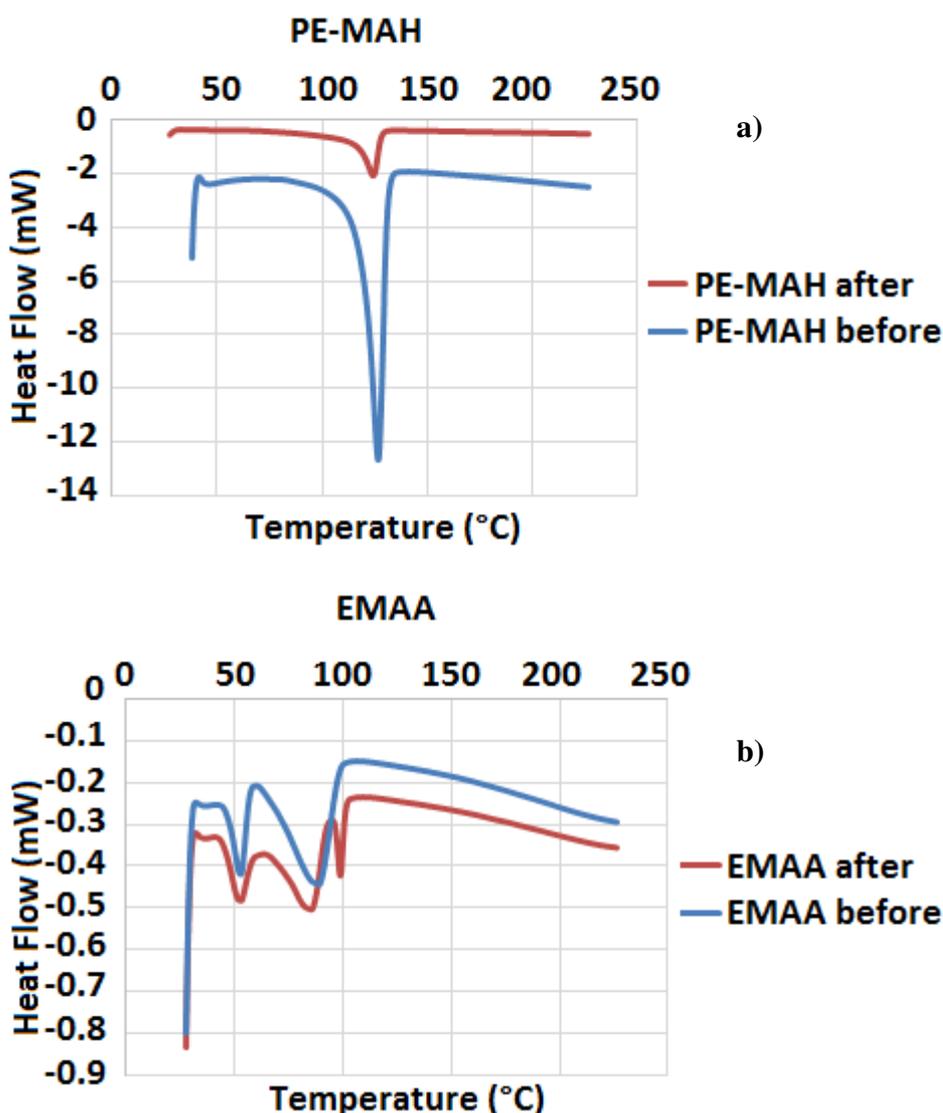


Figura 4.10 - Confronto tra le curve DSC dell'adesivo PE-MAH (a) e EMAA (b) prima e dopo il trattamento termico.

Il pattern di diffrazione XRD dei tre materiali in analisi è mostrato in **Figura 4.11**.

I risultati sono in accordo con i dati calorimetrici poiché LLDPE ha la più alta risoluzione di picco a causa di un ordine cristallino più alto, il PE-MAH è intermedio tra LLDPE ed EMAA (che ha il più basso ordine cristallino tra i campioni studiati). Il segnale ampio a 20.7° del copolimero EMAA è correlato alla sovrapposizione dei segnali di diffrazione assegnati alla fase di polietilene [116].

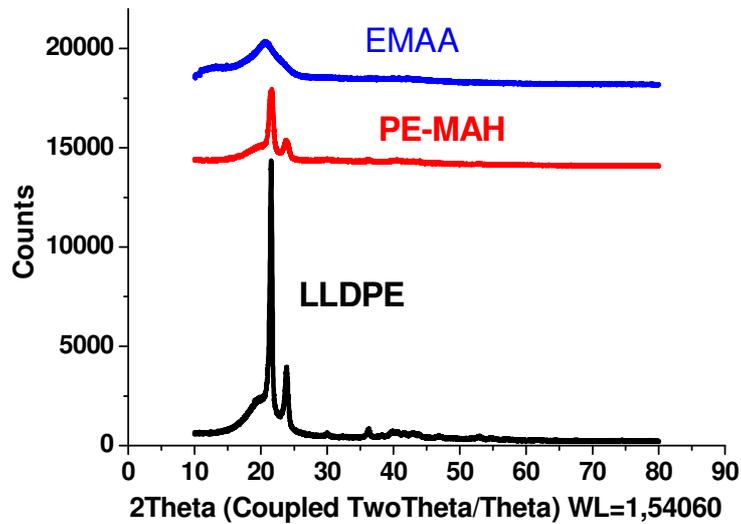


Figura 4.11 - Curve XRD di LLDPE, EMAA e PE-MAH.

L'analisi TGA ha permesso di studiare la stabilità dei materiali in aria e sotto un gas inerte al fine di verificare la resistenza alla degradazione termica e ossidativa dei materiali. Le curve TGA dei film puri, eseguite in ambiente inerte, hanno indicato che entrambi i materiali adesivi iniziano a perdere peso e si decompongono dopo i 400 °C (**Figura 4.12**): LLDPE e PE-MAH hanno mostrato un singolo step di decomposizione a 470 °C mentre l'EMAA ha rilevato due steps a 445 °C e 463 °C, secondo la sua natura copolimérica già mostrata anche dai due picchi DSC (**Figura 4.12b**).

Confrontando le due curve della perdita di peso, l'EMAA inizia a perdere peso sempre prima del PE-MAH, suggerendo quindi una resistenza termica inferiore (**Figura 4.12a**). Entrambi i materiali sono meno stabili nell'aria rispetto all'atmosfera inerte, infatti, mostrano un aumento del numero di picchi di decomposizione. Infatti, l'EMAA inizia prima la sua decomposizione a 300 °C e più velocemente rispetto a PE-MAH e LLDPE, a causa della degradazione ossidativa con ossigeno (**Figura 4.12c,d**).

Il PE-MAH, è termicamente più stabile dell'EMAA, ragionevolmente per la sua struttura reticolata. I risultati della caratterizzazione sono, infatti, strettamente correlati alla formulazione chimica dei due polimeri: il PE-MAH mostra una buona stabilità termica e le migliori caratteristiche meccaniche (anche a temperature più elevate) dell'EMAA i cui gruppi ionici perdono le loro forze di attrazione che portano alla

formazione di catene libere, e l'abbassamento delle prestazioni meccaniche (**Figura 4.13**).

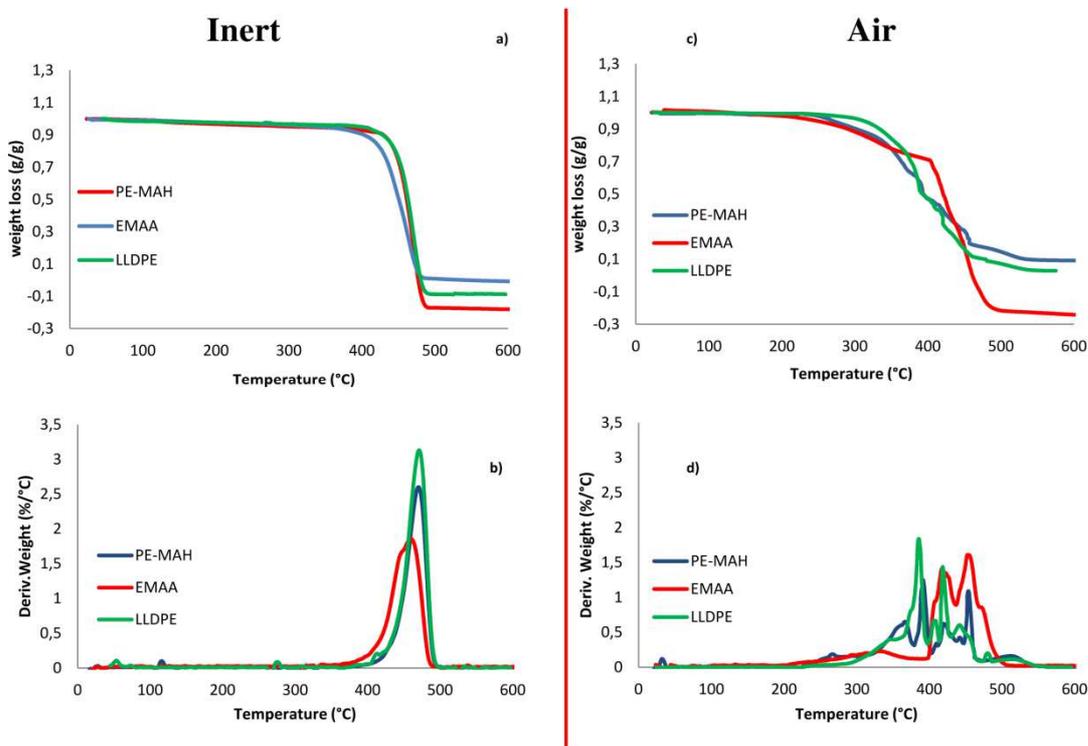


Figura 4.12 - Curve TGA di LLDPE, EMAA e PE-MAH in atmosfera inerte (a,b) e in aria (c,d).

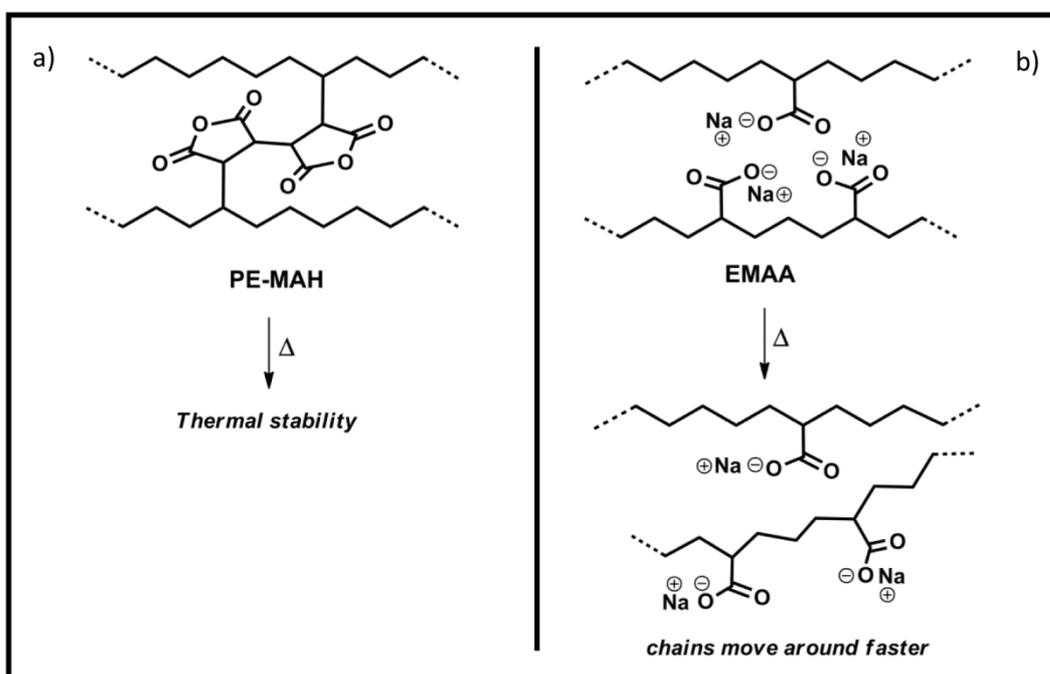


Figura 4.13 - Formulazione e modifica chimica dopo il trattamento termico di PE-MAH (a) ed EMAA (b).



La resina ionomerica EMAA è un copolimero [poli (acido etilene-co-metacrilico)] che contiene sia unità ripetute non ioniche e sia una piccola quantità di ioni contenenti unità ripetute (meno del 15% del polimero). La neutralizzazione della frazione di acido metacrilico con NaOH porta ai corrispondenti sali di sodio. Le attrazioni ioniche risultanti influenzano fortemente le proprietà del polimero poiché i gruppi ionici polari sono attratti l'un l'altro. Tuttavia, gli ionomeri non sono polimeri reticolati; quando vengono riscaldati, i gruppi ionici perderanno le loro attrazioni e le catene si muoveranno liberamente (cross linker reversibile). Questo effetto conferisce al polimero le proprietà di un elastomero e la capacità di processo di un termoplastico (elastomeri termoplastici). In PE-MAH, a differenza di EMAA, l'agente reticolante è legato in modo covalente alle catene poliolefiniche in un processo reattivo con perossidi. L'esposizione a temperature elevate attiva l'anidride che migliora la capacità di adesione di questa resina adesiva.

4.6 MISURE DI BAGNABILITÀ E RUGOSITÀ

Sono state eseguite le misure di bagnabilità dell'acqua distillata per confrontare l'azione di barriera dell'umidità dell'LLDPE e dei due adesivi.

I valori dell'angolo di contatto (θ_Y) di Young³⁰ rispetto alla temperatura di LLDPE, PE-MAH ed EMAA sono riportati in **Figura 4.14**. I valori θ_Y sono stati normalizzati al valore di rugosità di ciascuna superficie (**Figura 4.14b**). Alla temperatura di 30 °C, i valori di teta di Young di LLDPE, EMAA e PE-MAH sono superiori a $> 90^\circ$ (101° , 98° , 107° , rispettivamente) tipici dei materiali idrofobi. L'aumento della temperatura cambia la bagnabilità di tutti i film perché gli angoli di teta Young diminuiscono progressivamente. In particolare θ_Y è 80° e 81° a $T=80^\circ\text{C}$ nel puro LLDPE e nei film EMAA, rispettivamente, diventando idrofilo, mentre θ_Y è 95° in PE-MAH, mantenendo il carattere idrofobo di partenza (**Figura 4.14a**). La bagnabilità in EMAA è molto simile a quella dell'LLDPE e cambia con la temperatura da idrofobo a idrofilo mentre il PE-MAH presenta il carattere idrofobo anche alla temperatura più elevata.

³⁰ Calcolato mediante l'equazione 2.5 (Paragrafo 2.4).

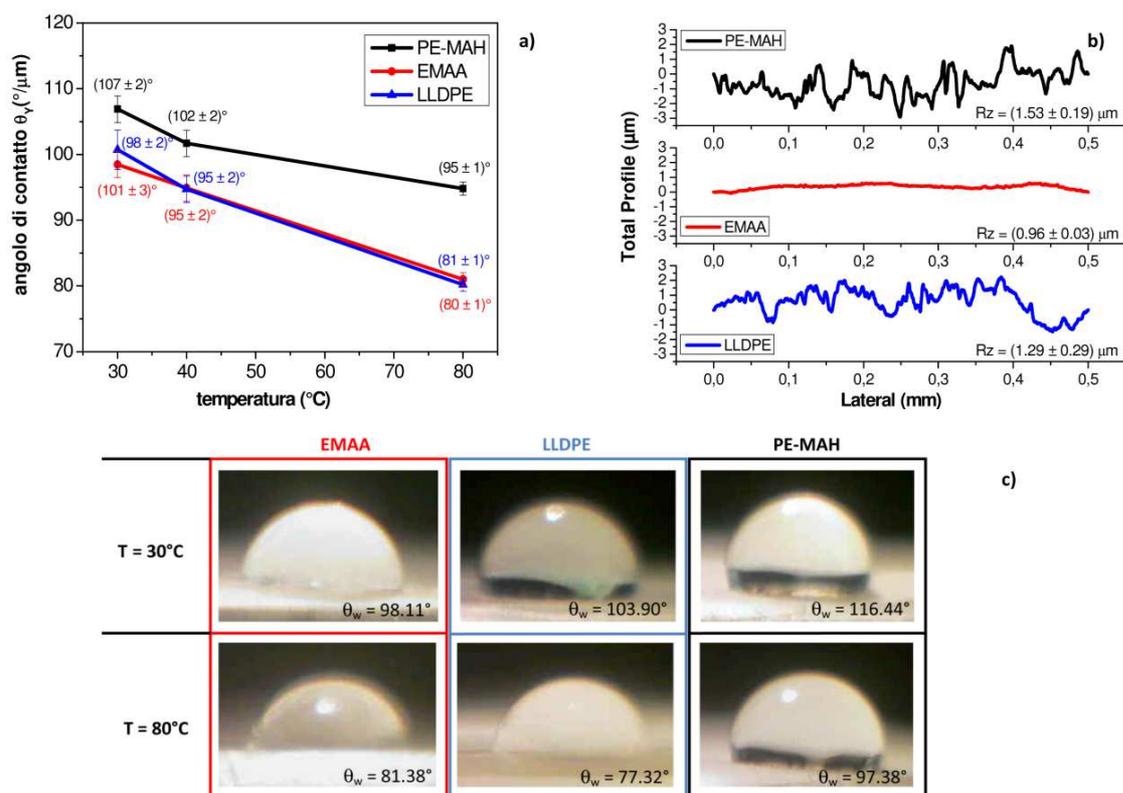


Figura 4.14 – Angolo di contatto di Young vs. temperatura (a) e profilo di rugosità superficiale di PE-MAH, EMAA e LLDPE (b); immagine di gocce d'acqua su EMAA, LLDPE e PE-MAH (con valori di θ_w^{31}) a $T=30^\circ\text{C}$ e a $T=80^\circ\text{C}$ (c).

Questa evidenza sperimentale è in accordo con la diversa struttura chimica dei materiali prima discussa. In effetti, la struttura reticolata del PE-MAH nasconde l'inserimento della goccia d'acqua all'interno della struttura macromolecolare; in LLDPE e nella resina ionomerica EMAA, l'aumento della temperatura migliora la mobilità delle catene macromolecolari, favorendo l'inserimento delle gocce d'acqua all'interno della loro struttura ramificata (o, più esattamente, lineare con una struttura ramificata breve). La **Figura 4.14c** mostra le immagini delle gocce d'acqua su ciascun substrato (PE-MAH, EMAA e LLDPE) a bassa (30°C) e temperatura più alta (80°C) con il valore dell'angolo di teta Wenzel. Le immagini visualizzano i diversi cambiamenti della forma delle gocce d'acqua sui diversi film, come sopra spiegato e discusso.

³¹ Calcolato mediante l'equazione 2.4 (Paragrafo 2.4).



4.7 DIFFUSIONE DI GAS AZOTO

Per valutare le caratteristiche della barriera ai gas dei materiali studiati in questa tesi, e per verificare la durabilità del sigillante durante le condizioni di stress ambientale, è stata studiata la diffusione di piccole molecole di gas, come l'azoto (peso molecolare 28 e diametro cinetico di 364 picometri). Le misurazioni di diffusione dell'azoto sono state eseguite a temperature diverse, all'interno del range 23 °C - 32 °C ed è stato impiegato l'apparato speciale, descritto nel **Paragrafo 2.13**, utilizzando un gradiente di pressione applicato a un sottile foglio polimerico micrometrico degli adesivi sigillanti di LLDPE e misurando la riduzione del gradiente in funzione del tempo e della temperatura.

Le misurazioni della pressione nella camera a gas di riferimento V_0 sono state registrate in funzione del tempo dall'apertura della valvola V_2 , per un dato polimero a una temperatura fissa. Un esempio dei risultati ottenuti nei due polimeri investigati a 23 °C (temperatura ambiente) è riportato in **Figura 4.15a**.

È evidente che il polimero EMAA mostra un processo di diffusione significativo perché la pressione del gas nella camera di riferimento diminuisce e si riduce di circa lo 0.4% dopo 90 minuti. Il polimero PE-MAH, invece, non mostra un effetto diffondente perché la pressione nella camera di riferimento rimane costante per 90 minuti di esame. Pertanto, il coefficiente di diffusione dell'azoto nel polimero EMAA è maggiore rispetto al polimero PE-MAH.

Aumentando la temperatura del polimero fino a 32 °C, il processo di diffusione è più evidente e entrambi i polimeri diventano più permeabili al gas azoto, come mostrato dai dati riportati in **Figura 4.15b**.

In questo caso, entrambi i polimeri mostrano una riduzione significativa della pressione con il tempo di diffusione che è stato valutato del 38.5% nel polimero EMAA, con uno spessore di 25 micron e del 2.4% nel PE-MAH, con uno spessore di 60 micron. Questo risultato indica che la diffusione del gas di azoto nei due polimeri sta crescendo con la temperatura ma che la loro struttura è molto diversa perché con solo nove gradi centigradi di aumento della temperatura l'EMAA viene rapidamente espulso per essere permeato dal gas.

Nei sei casi analizzati a 23 °C, 27 °C e 32 °C per due polimeri PE-MAH ed EMAA, è possibile valutare il coefficiente di diffusione (D) utilizzando l'equazione 2.16. Questa procedura fornisce i valori di D con i valori del grado cristallino (χ_c) elencati nella **Tabella 4.3**.

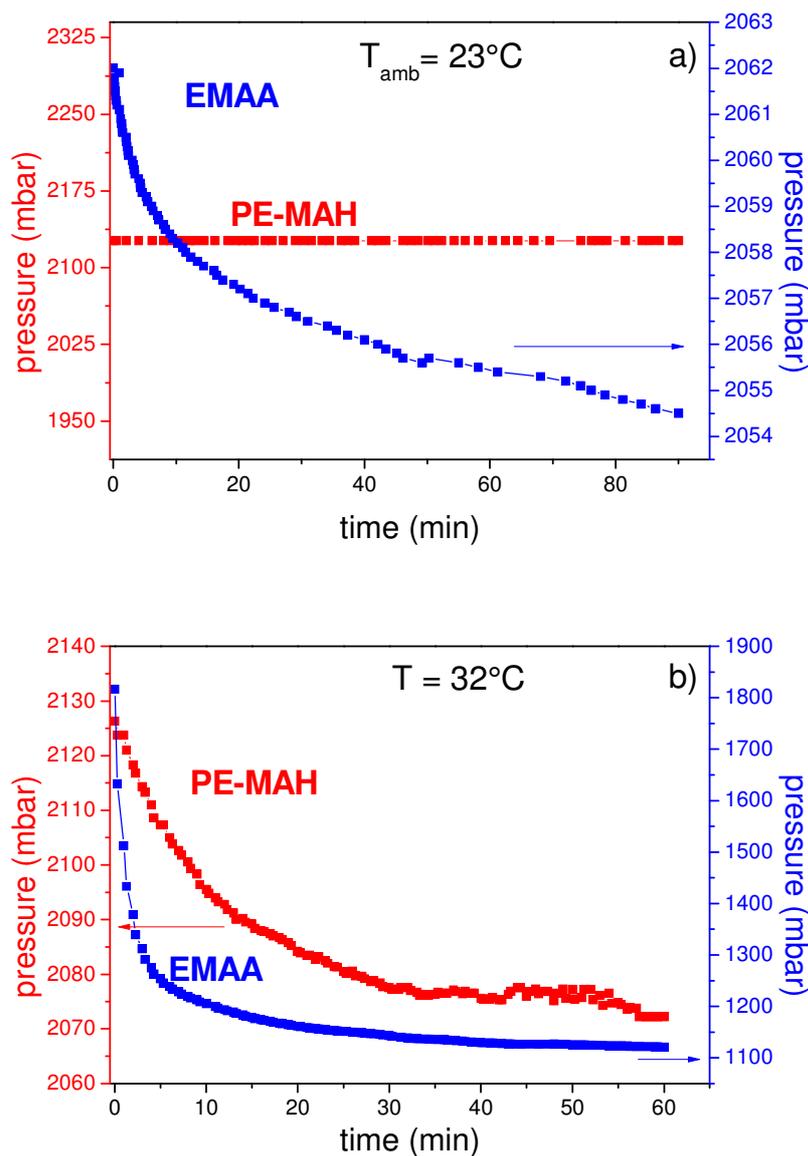


Figura 4.15 - Pressione del gas N_2 nel volume di riferimento rispetto al tempo per i due polimeri a 23 °C (a) e 32 °C (b).

Tabella 4.3 - Grado cristallino (χ_c) e coefficienti di diffusione dell'azoto nei due adesivi.

MATERIALI	χ_c (%)	D ($\cdot 10^{-7}$ cm ² /s)		
		T= 23 °C	T= 27 °C	T= 32 °C
PE-MAH	30.14	0.01	0.8	114
EMAA	2.75-11.22	5	50	750

Il coefficiente di diffusione dell'azoto nell'EMAA è sempre molto più alto rispetto a quello del PE-MAH indipendentemente dal valore della temperatura, secondo i grafici di **Figura 4.14**. Generalmente, la diffusione del gas nei polimeri termoplastici cresce all'aumentare della temperatura. Infatti, come teoricamente previsto, la diffusione di N₂ nei due adesivi polimerici è molto bassa a temperatura ambiente di 23 °C in EMMA e trascurabile in PE-MAH; in seguito, la diffusione aumenta significativamente con l'aumento della temperatura di soli 9 °C (a 32 °C). In dettaglio, cresce di circa 4 ordini di grandezza in PE-MAH ($114 \cdot 10^{-7}$ cm²/s) e di circa un fattore 150 (due ordini di grandezza) nell'EMAA ($750 \cdot 10^{-7}$ cm²/s), mettendo in evidenza come la struttura polimerica dell'EMAA cambia molto con le temperature. Pertanto, il polimero EMMA è più sensibile alla temperatura e diventa facilmente permeabile al gas di azoto a soli 32°C sotto il gradiente di pressione a circa 80 mbar/ μ m di spessore.

Come noto, il grado di cristallinità è il parametro più importante da prendere in considerazione poiché le regioni cristalline fungono da barriere fisiche per impedire il flusso di gas. Le barriere dipendono sia dall'orientamento macromolecolare sia dalla dimensione delle molecole di gas permanenti [117]. Le molecole penetranti devono aggirare gli ostacoli impermeabili seguendo un percorso più tortuoso; inoltre, i cristalliti agiscono come cross-linking, limitando i movimenti delle catene coinvolte nel processo di diffusione [56]. La permeabilità di gas e vapori nelle poliolefine è altamente considerato nella letteratura scientifica per l'imballaggio alimentare e per le membrane micro porose impiegate in diverse applicazioni (come la microfiltrazione, l'ossigenazione del sangue e la dialisi) [57], [58]. La permeabilità, la diffusione e la solubilità dei gas nei polimeri dipendono dalla natura e dalla struttura del materiale [60].

Le misurazioni effettive hanno dimostrato che i coefficienti di diffusione misurati in questa tesi si allineano con i valori presentati dagli altri polietileni a varie densità, dell'ordine di 10^{-7} cm²/s [118]. In dettaglio, i coefficienti di diffusione misurati

corrispondono a 10^{-9} cm²/s in PE-MAH e a $5 \cdot 10^{-7}$ cm²/s in EMAA, per il loro diverso ordine cristallino. Il PE-MAH, infatti, ha un grado cristallino inferiore rispetto a LLDPE ($\chi_c = 30\%$ e 40% , rispettivamente) e l'EMAA ha il valore più basso ($\chi_c \approx 3-11\%$) a causa della sua natura copolimérica di [poly (acido etilen-co-metacrilico)].

Il basso grado cristallino di PE-MAH ed EMAA rispetto a LLDPE è dovuto alla presenza del gruppo funzionale e alla struttura tipica di questi adesivi, mostrata in **Figura 4.16**.

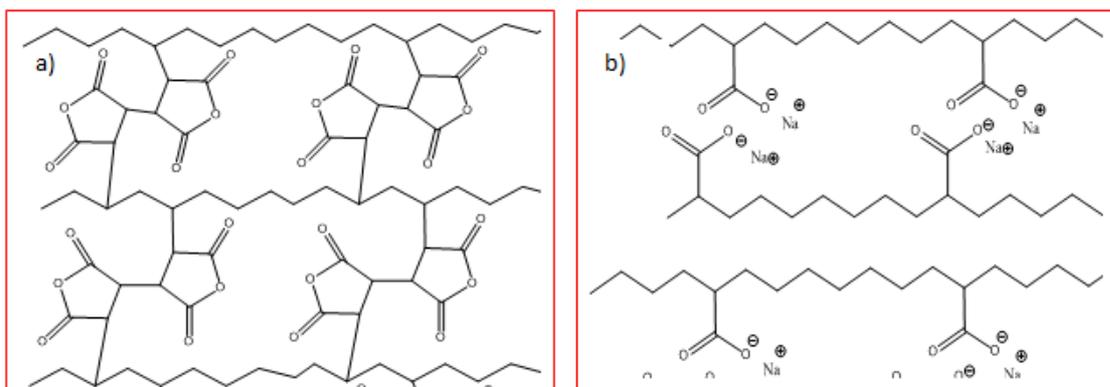


Figura 4.16 - Struttura chimica del PE-MAH (a) and EMAA (b).

In PE-MAH, l'anidride maleica è legata in modo covalente alle catene poliolefiniche a causa di un processo reattivo con perossidi (**Figura 4.16a**). La resina ionomerica (EMAA) è un copolimero in cui i gruppi ionici si sono incrociati l'un l'altro con legami polari più deboli rispetto ai forti legami covalenti del PE-MAH reticolato (**Figura 4.16b**). Pertanto, nell'EMAA il volume libero è molto più alto che nel PE-MAH, che è stabile anche all'aumentare della temperatura. Invece, l'EMAA migliora il suo volume libero con la temperatura: i gruppi ionici perdono le loro forze di attrazione ottenendo una maggiore mobilità e portando alla formazione di catene libere.

Il plot di Arrhenius analizza l'effetto della temperatura sui tassi di diffusione dell'azoto [87]. Per un processo termicamente attivato a velocità limitata, un grafico di Arrhenius fornisce una linea retta, da cui è possibile determinare l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale descritto dall'**equazione 2.13**. La **Figura 4.17a** riporta i coefficienti di diffusione misurati N₂ nei due polimeri studiati in funzione della temperatura. Gli errori delle misure sono entro il 5%. La **Figura 4.17b** riporta i nostri dati nel grafico di Arrhenius relativo ai due polimeri usando l'**equazione 2.18** vs la temperatura espressa in

scala assoluta e rappresentata come $1000/T$. La misura dell'energia di attivazione ha dimostrato che l'energia per attivare il meccanismo di diffusione in PE-MAH è di circa 7.9 eV, un fattore 1.7 in più rispetto a quanto necessario per attivare la diffusione in EMAA (4.6 eV). Questo risultato conferma che la resina EMAA è più sensibile alla temperatura per la diffusione dell'azoto nella sua struttura, secondo i dati di **Figura 4.16**. Invece, il PE-MAH è un materiale meno diffusivo e deve essere attivato con un'energia più elevata, di circa un doppio rispetto all'altra resina. Questo risultato conferma che la struttura del PE-MAH è più resistente al calore dell'EMAA, in accordo con i risultati prima discussi.

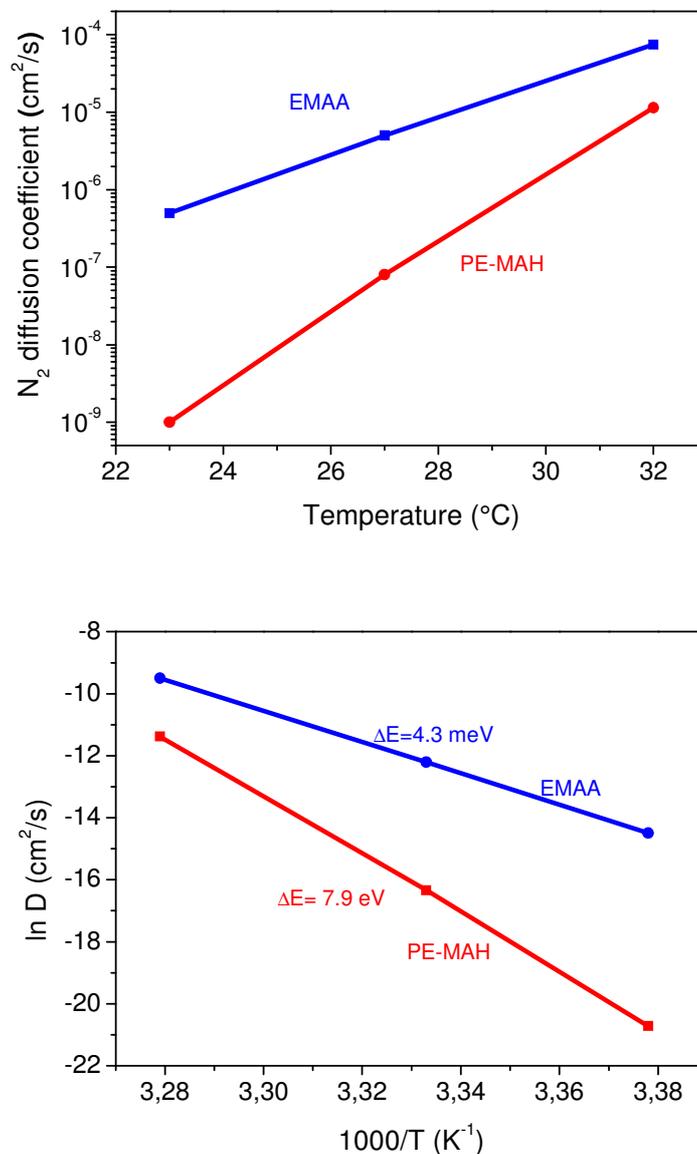


Figura 4.17 - Coefficiente di diffusione di N_2 rispetto alla temperatura (a), e diagramma di Arrhenius con energia di attivazione relativa (b), per PE-MAH ed EMAA.



4.8 CONCLUSIONI

Il lavoro sviluppato in questo ambito è un esempio di applicazione del polietilene modificato con molecole funzionali quale adesivo sigillante nei confronti del vetro. La funzionalizzazione della superficie del polietilene mediante l'inserimento di gruppi chimici selezionati, permette di migliorarne le sue caratteristiche chimiche, termiche, e di aumentarne soprattutto l'attività superficiale migliorando così i processi di ancoraggio tipici dei giunti adesivi.

Nel dettaglio, si è scelto di caratterizzare e confrontare il potere adesivo e le caratteristiche fisiche-chimiche-meccaniche del polietilene LLDPE funzionalizzato con l'anidride maleica (PE-MAH) e del copolimero di acido metacrilico etilenico (EMAA). Tali materiali sono tipicamente trasparenti e utilizzati come adesivi sigillanti nelle celle solari fotovoltaiche in cui sono inseriti. Sono stati realizzati dei sistemi adesivi vetro/polimero adesivo/vetro al fine di simulare una cella solare.

I risultati sperimentali della caratterizzazione dei materiali fin qui mostrati hanno evidenziato come:

- (i) i gruppi funzionali migliorano la forza di adesione del polietilene verso il vetro nell'ordine: PE-MAH > EMAA;
- (ii) la forza di adesione diminuisce in modo simile in entrambi gli adesivi con l'aumento della temperatura (fino a 80 °C) a causa di un miglioramento della mobilità delle catene macromolecolari;
- (iii) il PE reticolato (o PE-MAH) ha mostrato un potere adesivo e una flessibilità meccanica migliore rispetto alla resina ionomerica (EMAA), oltre a una maggiore stabilità termica, a causa dei legami covalenti più forti presenti nella struttura reticolata rispetto ai legami polari più deboli presenti nella resina ionomerica;
- (iv) tutti i film hanno mostrato un carattere idrofobico a temperatura ambiente, ma il PE-MAH ha mostrato una maggiore azione barriera contro l'umidità rispetto all'EMAA e al LLDPE puro. Alla temperatura più alta (80 °C), EMAA e LLDPE cambiano il loro comportamento con l'acqua diventando idrofilici a causa della loro struttura polimerica lineare a ramificazione corta mentre il PE-MAH mantiene il tipico comportamento idrofobico per la sua struttura reticolata;
- (v) l'EMAA ha una permeabilità al gas molto più elevata rispetto al PE-MAH. Con l'aumentare della temperatura, infatti, la differenza tra i due materiali è minore: in



particolare è di due ordini di grandezza a 23 °C (da 0.01 a $5 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec), dell'ordine di una grandezza a 27 °C (da 0.8 a $50 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec) e sei volte più alto a 32 °C (da 114 a $750 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec). L'energia di attivazione è risultata circa doppia in PE-MAH rispetto all'EMAA ed ha confermato che l'EMAA è più sensibile alla temperatura per diffusione di azoto rispetto al PE-MAH. Pertanto, la struttura reticolata del PE-MAH è molto più stabile e resistente al calore rispetto a quella della resina ionomerica EMAA. Il minore volume libero e, quindi, l'impacchettamento macromolecolare inferiore consentono una più facile diffusione di gas azoto rispetto a PE-MAH. I dati della letteratura confermano che la bassa diffusione dell'azoto e degli altri gas è correlata alla fase di cristallinità elevata del polimero, quindi l'alta diffusività dell'azoto nell'EMAA, di $5 \cdot 10^{-7}$ cm²/sec può essere dovuta alla bassa cristallinità del polimero che va dal 3 all'11%. La maggiore cristallinità riduce il coefficiente di diffusione di circa un ordine di grandezza.

Per le caratteristiche sopra descritte, i film dell'adesivo PE-MAH sono adatti per applicazioni di sigillatura.

I risultati ottenuti e l'interesse scientifico su questi materiali, suggeriscono ulteriori sviluppi ed implementazioni nelle proprietà barriera sul polietilene funzionalizzato che ha mostrato le migliori prestazioni, ossia (il PE-MAAH), cercando miratamente di definire la permeabilità di ossigeno ed umidità e di definire nuove formulazioni (con l'aggiunta di filler inorganici, ad esempio, che adsorbano l'ossigeno, oppure incrementando miratamente il grado di cristallinità del polietilene, oppure con ulteriori gruppi funzionali rispetto all'anidride maleica che ne aumenti la forza adesiva nei confronti del vetro) in modo tale da ottimizzare la resa e la durata nel tempo delle celle solari a base di coloranti organici naturali. Il prossimo passo di questa ricerca potrebbe comprendere anche il test di ulteriori adesivi commerciali a base polimerica e adesivi a base epossidica o acrilica creati in laboratorio al fine di verificarne l'igroscopicità, la trasmittanza, la degradazione termica e paragonarli in efficienza. La bontà di questi nuovi adesivi potrebbe essere testata e caratterizzata meccanicamente sottoponendola a prove statiche di trazione con sollecitazione taglio a diverse temperature (Tamb, 40°C e 80°C) e altresì effettuare misure di permeabilità all'acqua ed all'ossigeno, misure di bagnabilità e analisi calorimetriche (DSC e TGA).



5 REALIZZAZIONE DI MATERIALI NANOCOMPOSITI CON INCREMENTATE PROPRIETÀ DI RESISTENZA ALL'USURA A BASE DI POLIETILENE



5.1 ATTIVITÀ DI RICERCA

Il polietilene ad altissimo peso molecolare biomedico (UHMWPE) è comunemente usato in protesi articolari totali, come protesi di spalla, ginocchio e anca, in combinazione con metalli. UHMWPE è considerato la parte più debole a causa della sua degradazione durante il tempo di utilizzo e della sua conseguente interazione con fluidi biologici, nonostante la tipica inerzia chimica. Pertanto, le caratteristiche meccaniche di UHMWPE sono fattori chiave che devono essere tenuti in considerazione durante il tempo di servizio.

L'attività di ricerca svolta è stata finalizzata allo studio delle variazioni superficiali del UHMWPE di grado biomedico immerso in liquido sinoviale simulato (SSF) al variare della temperatura ($T=20\text{ °C}$, 37 °C , 100 °C) e dei campioni di nanocompositi basati su UHMWPE con filler di nano carbonio (CNF) (0.5 -1.0% in peso) e olio di paraffina (2% in peso), immersi anche questi in SSF, ma per 60 giorni a 37 °C .

L'obiettivo dell'attività di ricerca è stato quello di riprodurre le condizioni di un'articolazione reale e di dimostrare che il nanocomposito di UHMWPE rinforzato con nanofiller di carbonio mostra una maggiore resistenza all'usura e alla degradazione dell'SSF rispetto al campione di riferimento (UHMWPE puro). L'immersione di UHMWPE in SSF per periodi lunghi invecchia il polimero, indurendo la superficie e migliorando la ruvidità della superficie e la bagnabilità. Questo perché l'SSF penetra progressivamente all'interno del polimero inducendo la degradazione ossidativa. Il CNF, distribuito omogeneamente nella matrice polimerica, agisce da lubrificante interno prevenendo così l'azione di usura. Inoltre, chiude i pori tra i bordi dei grani della matrice UHMWPE, ostacolando l'inserimento SSF al suo interno e la sua azione degradante. Sono stati quindi eseguiti e discussi i test di invecchiamento, l'usura, la densità, misure

di trazione, la durezza Shore D, le misure calorimetriche DSC, le misure SEM-EDX e microscopio ottico, la bagnabilità, la rugosità, i test FTIR.

5.2 MATERIALI

5.2.1 MATRICE POLIMERICA

Il polimero di riferimento è la polvere di UHMWPE GUR1020³² (peso molecolare medio di $3 \cdot 10^6$ g/mol, $\rho=930$ kg/m³ senza stearato di calcio, fornito da Ticona, Sulzbach, Germania, codice "UH").

5.2.2 CARBON NANO FILLER

I Carbon Nano Filler (CNF) sono nano particelle di carbonio ottenute per frantumazione al Ball Milling di Nanofibre di Carbonio, fornite da Zoltek, Bridgeton, Missouri-U.S.A.

L'osservazione al SEM (**Figura 5.1**) ha mostrato che le particelle di CNF ottenute sono composte da particelle di forma irregolare, che variano tra ~ 100 nm e ~ 10 μ m di ampiezza.

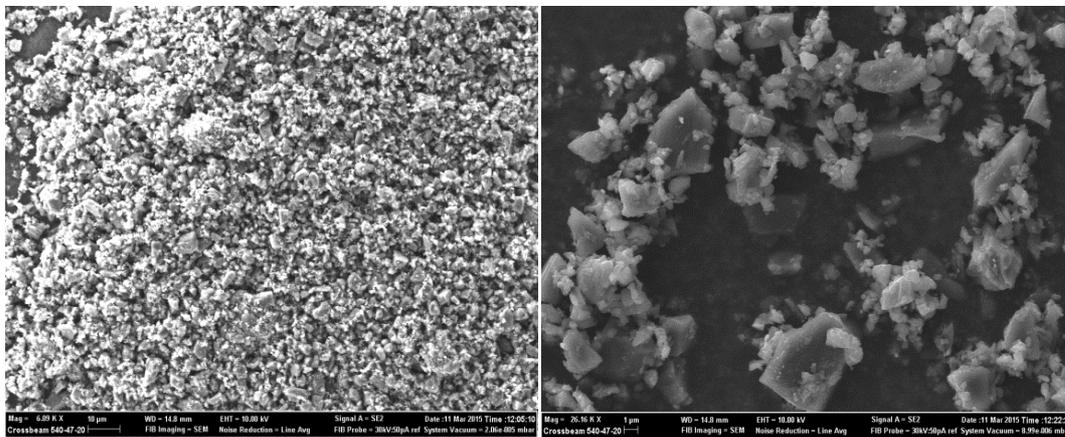


Figura 5.1 - Analisi SEM delle strutture delle nanofibre di carbonio: a) 6 kx e b) 43 kx [49].

La scelta di tale trattamento per tale filler carbonioso risiede nella necessità di ottenere una polvere sottile aggiunta ai campioni da testare in percentuali diverse, per poi sceglierne la quantità ottimale riguardo alle proprietà finali del nanocomposito.

Si è scelto di adoperare una quantità di filler pari in peso allo 0.5 e 1%.

³² L'UHMWPE è stato trattato nel **Paragrafo 3.2.1**.

5.2.3 LIQUIDO SINOVIALE BOVINO E SIMULATO

Il *Liquido Sinoviale Bovino (BSF)* utilizzato è stato prelevato dal Medico Veterinario ed estratto da 2 tipi di articolazioni di n. 3 vitelli da carne. Dopo la raccolta, i liquidi esenti da contaminazione del sangue sono stati congelati e conservati a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\approx 24\text{ ml}$ di BSF).

Il *Liquido Sinoviale Simulato (SSF)* utilizzato per la degradazione dei nanocompositi è stato prodotto presso il laboratorio del Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche e Ambientali dell'Università di Messina. L'SSF è ottenuto sciogliendo l'acido ialuronico (HA) allo 0.3% in peso in soluzione salina tamponata con fosfato (PH 7.4). La composizione del Liquido Sinoviale Simulato è mostrata in **Tabella 3.1**. Entrambi i materiali sono stati ampiamente descritti nel **Paragrafo 3.2.3**.

5.2.4 OLIO DI PARAFFINA

L'Olio di Paraffina o olio di vaselina (codice "PO") "*Pharmaceutical and Chemical Laboratory degli Stati Uniti*", fornita dal laboratorio farmaceutico e chimico di Sella, Schio (Vi), è utilizzata al fine di abbassare la viscosità del polietilene e migliorare sia la sua lavorabilità che la dispersione delle CNF.



Figura 5.2 - Olio di paraffina "*Pharmaceutical and Chemical Laboratory degli Stati Uniti*".

5.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

5.3.1 BALL MILLING

Il *Ball Milling Retsch MM301*, è un dispositivo atto alla macinazione e miscelazione in polvere finissima di diversi tipi di materiale. Il macchinario, mostrato in **Figura 5.3**, gode dell'ausilio di due involucri cilindrici cavi realizzati in acciaio e internamente rivestiti da materiali resistenti all'abrasione come l'acciaio al manganese o la gomma.

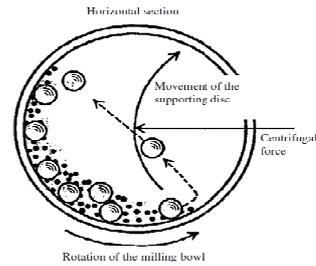


Figura 5.3 - Ball Milling Retsch MM301 e schematizzazione del processo all'interno del cilindro.

I cilindri vibrano sul proprio asse e quest'ultimo può essere orizzontale o possedere una lieve inclinazione, essi vengono parzialmente riempiti con i campioni da polverizzare e al loro interno viene inserita una piccola sfera sempre in materiale metallico. Una volta azionata la macchina, all'interno, si genera una forza centrifuga che permette la perfetta frantumazione e miscelazione delle polveri ottenute.

Pertanto, per ottenere la polvere di CNF, le nanofibre di carbonio sono state sottoposte a macinatura al Ball Milling a 30 cicli di 10 minuti e a 50 rpm per ogni ciclo.

La polvere di CNF (colore nero) ottenuta è stata pesata opportunamente in modo da aggiungere un quantitativo pari allo 0.5% e 1% in peso alla matrice di UHMWPE (colore bianco).

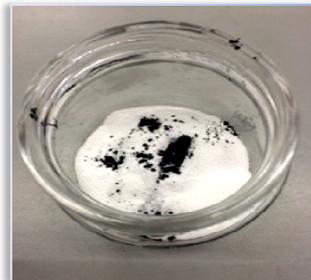


Figura 5.4 - Polvere nera di CNF aggiunta in peso alla matrice di UHMWPE.

Il trattamento successivo consiste nel miscelare il macinato di CNF allo 0.5%-1% con l'opportuna quantità di UHMWPE attraverso l'utilizzo del Ball Milling a 20 hertz per 30 minuti.

5.3.2 MAGNETIC STIRRING

Il composto UHMWPE e CNF sono stati miscelati utilizzando la piastra riscaldante *Arex Heating Magnetic Stirrer Velp Scientifica* e la barra di agitazione magnetica per 30 minuti a 1200 giri/min senza riscaldamento per produrre una polvere grigia.

Successivamente, il 2% di PO è stato aggiunto alla polvere e miscelato usando sempre il magnetic stirring per 4 min a 850 rpm a 120 °C per assorbire la PO nell'UHMWPE e produrre una polvere grigia bagnata.

I nanocompositi di questa sperimentazione sono stati ottenuti miscelando UH puro con il 2% in peso di olio di paraffina di grado farmaceutico (con 0.5% in peso e 1.0% in peso di Carbon Nano Filler (codice: "UH-0.5CNF "e" UH-1.0CNF ", rispettivamente).

5.3.3 PREPARAZIONE DELLO STAMPO E TERMOFORMATURA

Gli stampi usati per la realizzazione delle lastre di polimero presentano un foro interno di geometria 60 x 60 x 1 mm e 2 mm di spessore. Il corretto quantitativo di polvere da inserire all'interno dello stampo è stato calcolato utilizzando il procedimento già commentato nel **Paragrafo 3.32**.

Per eseguire i test di usura, i campioni sono stati termoformati con uno stampo di 2 mm di spessore determinando la quantità di polvere ottimale di ≈ 7.8 gr. Per effettuare le misure di trazione, i campioni sono stati termoformati con uno stampo di 1 mm di spessore determinando, tramite le **equazioni 3.1** e **3.2**, la quantità di polvere ottimale di ≈ 3.9 gr. Il materiale polimerico, in polvere, è inserito all'interno dello stampo e racchiuso tra le due lastre di ottone. Tra le lastre è inserito un film di Teflon[®] di circa 0.1 mm di spessore atto al distaccamento dello spessore. Il composto ottenuto è poi inserito in pressa idraulica per 20 minuti a 200 °C fino ad una pressione di 200 bar con successivo raffreddamento in acqua, fino alla temperatura ambiente per la preparazione del campione finale sul quale sono stati effettuati i test.



Figura 5.5 - Stampo utilizzato in pressa e campione ottenuto.

5.3.4 FUSTELLATRICE E PREPARAZIONE DEI PROVINI

I provini da sottoporre alle prove di trazione uniassiale sono stati realizzati tagliando con opportuno macchinario della *Ray-Ran*, mostrato in **Figura 5.6** la sezione di composito ottenuta successivamente all'utilizzo della pressa e secondo la geometria citata nella norma ASTM D638 M-3 (lunghezza totale di 60 mm, lunghezza utile di 10 mm, larghezza minima di 2.5 mm, spessore di 1 mm).

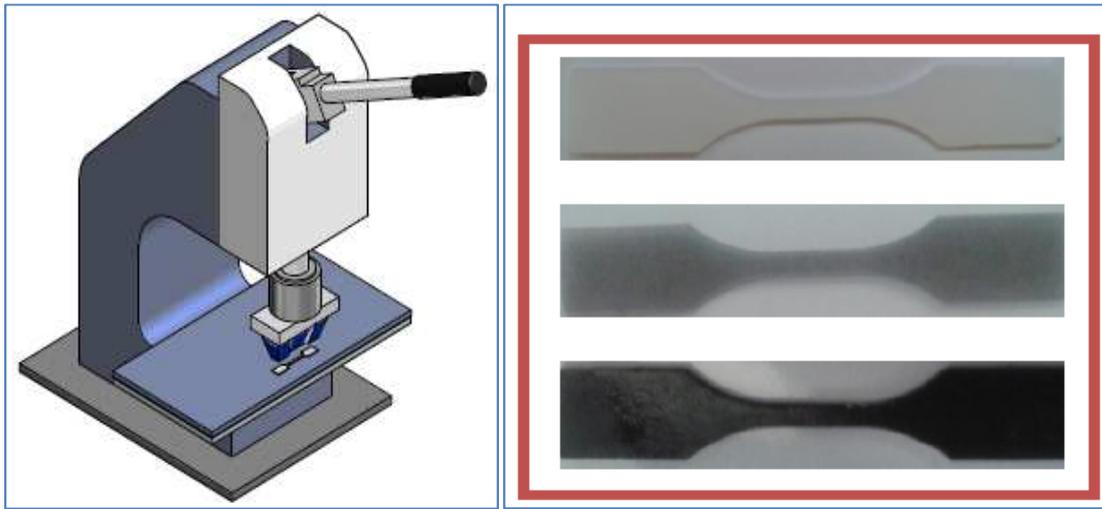


Figura 5.6 - Fustellatrice e provino ad osso di cane successivamente ottenuto.

Il relativo osso di cane realizzato a norma è riportato in **Figura 5.7** con dimensioni espresse in mm.

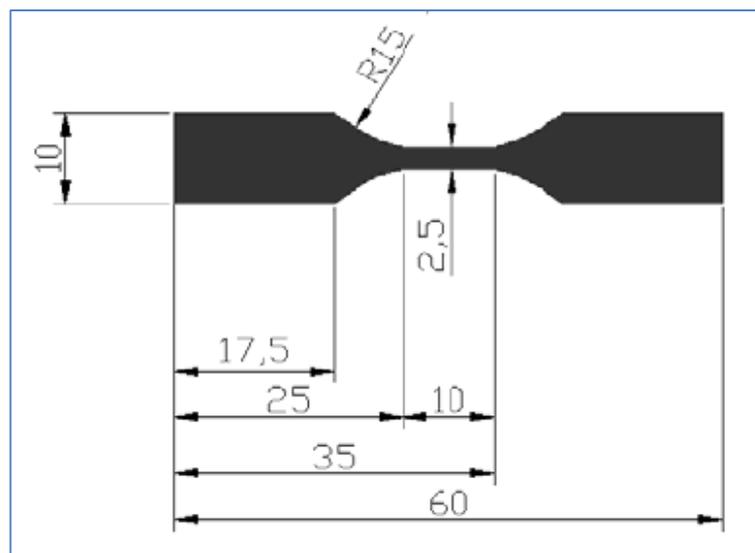


Figura 5.7 - Provino a sezione rettangolare "a doppio T".

Il metodo preparativo dei nanocompositi sopra descritto è schematizzato nella **Figura 5.8**.

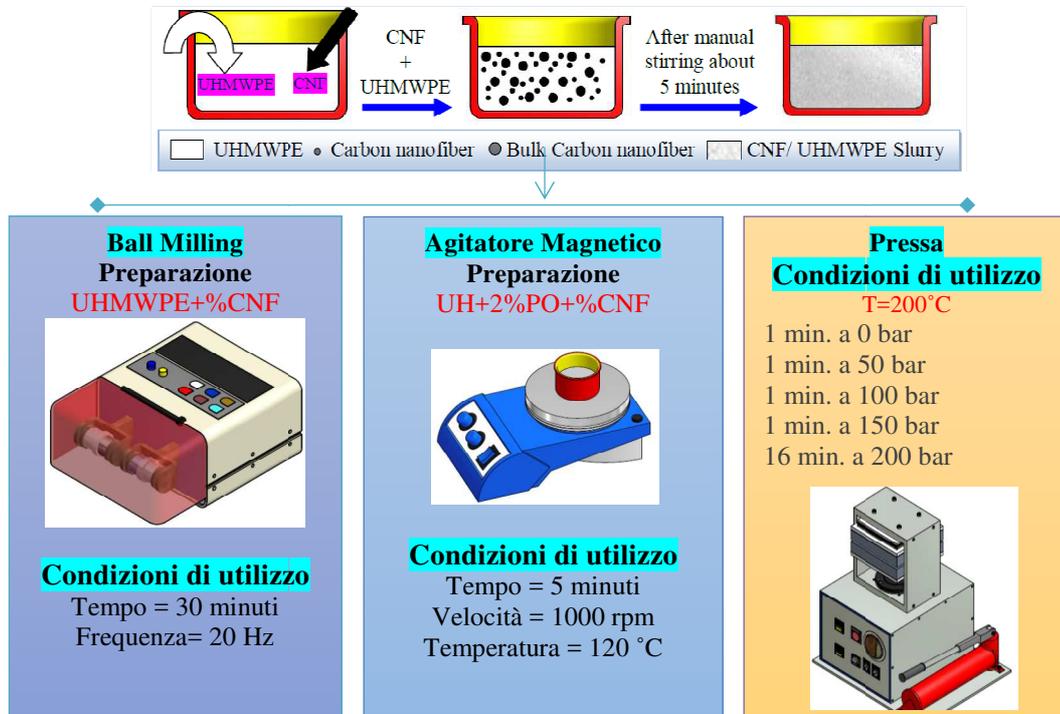


Figura 5.8 - Diagramma di flusso della preparazione dei campioni nanocompositi.

5.4 CARATTERIZZAZIONE FISICA E MECCANICA DI UHMWPE PRIMA E DOPO L'AGEING AL VARIARE DEL TEMPO DI IMMERSIONE

5.4.1 TEST DI INVECCHIAMENTO ACCELERATO

I campioni di polietilene UH e di forma quadrata (60 mm × 60 mm, 1 mm di spessore, o "tipo B", illustrato in **Figura 5.9a**) sono stati saturati in SSF. Per verificare la completa saturazione del film polimerico su SSF sono stati effettuati test di assorbimento secondo lo Standard ASTM D570 sul campione di tipo B immerso in 100 ml di SSF a tre diverse temperature (20 °C, 37 °C e 100 °C), in un bagno di olio di paraffina, che ne garantiva la costanza della temperatura attorno a tutto il campione, con agitazione magnetica a 200 rpm (velocità al minuto) e umidità relativa (RH) del 54% (**Figura 5.9b**). Sebbene la temperatura di fusione del UHMWPE sia di circa 135 °C (e quella di SSF sia di circa 146 °C), il test a 120 °C non ha avuto alcuna rilevanza scientifica perché, a temperature

superiori a 100 °C, il foglio polimerico è diventato altamente plastificato mediante l’inserimento di SSF all’interno. Pertanto, UHMWPE è diventato altamente instabile impedendo una corretta valutazione del coefficiente di diffusione. Le condizioni sperimentali di esecuzione sono state descritte nel **Paragrafo 2.19**.

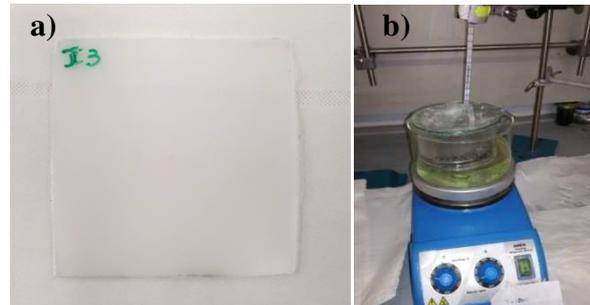


Figura 5.9 - UHMWPE campioni di film di spessore 1 mm di spessore per test di adsorbimento (a); impostazione sperimentale per test di adsorbimento (b).

In **Figura 5.10** sono tracciate le curve di assorbimento SSF durante 420 minuti e con tre diverse temperature. Come previsto, il coefficiente di diffusione D migliora con l'aumento della temperatura, da $9.4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{sec}$ (a temperatura ambiente), a $16.4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{sec}$, a 37 °C e a $19.3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{sec}$, a 100 °C.

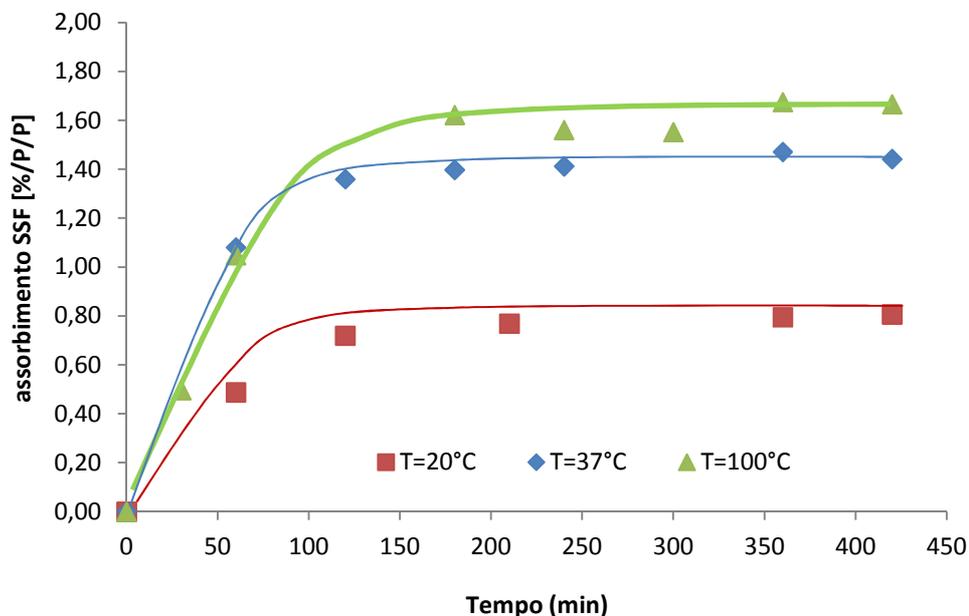


Figura 5.10 - Assorbimento di SSF nei campioni UHMWPE a diverse temperature (ASTM D570).

Di conseguenza, il valore di M_{∞} cresce da circa 0.8% a circa 1.6%, a 20 °C e a 100 °C, rispettivamente. La quantità di SSF assorbita cresce con la temperatura perché le catene macromolecolari migliorano la loro mobilità nella parte amorfa dell'UHMWPE in cui la SSF può penetrare e diffondersi all'interno.

Comunque il SSF raggiunge il suo punto di ebollizione quando la temperatura di prova è a 100 °C sotto agitazione, in modo che evapori facilmente dalla superficie UHMWPE. Pertanto l'effetto degradante dell'SSF a 100 °C può essere inferiore al previsto.

5.4.2 MISURE DI DUREZZA, BAGNABILITÀ E ANALISI DSC

Durante l'invecchiamento accelerato per circa sette ore (420 minuti) l'SSF leviga progressivamente la superficie polimerica all'aumentare della temperatura: come si può vedere in **Figura 5.11** e in **Tabella 5.1**, il valore Rz^{33} diminuisce da 2.09 μm a 0.99 μm a 100 °C.

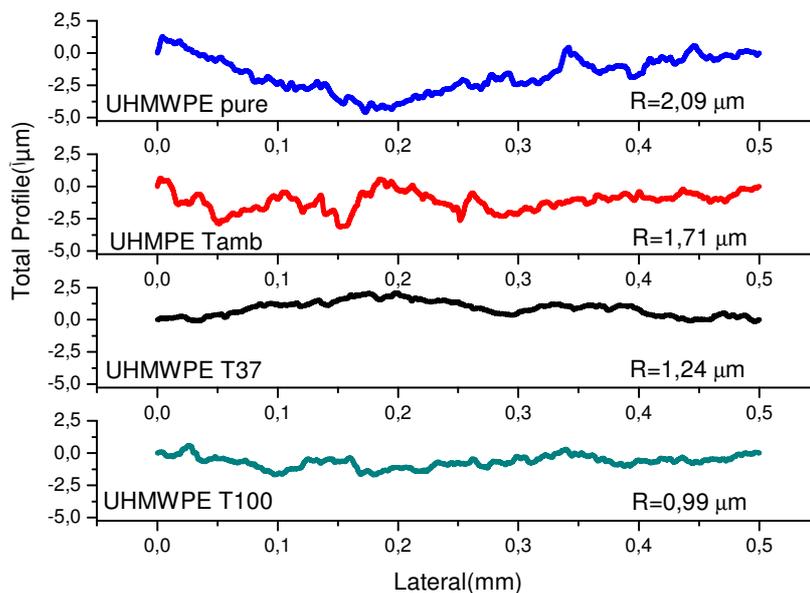


Figura 5.11 - Rugosità di UH prima e dopo immersione in SSF a 20 °C, 37 °C e 100 °C

L'angolo di contatto Wenzel³⁴ di UHMWPE (**Figura 5.12**) è superiore a 90°, tipico per il materiale idrofobico.

³³ Calcolato tramite l'equazione 2.2 (Paragrafo 2.3).

³⁴ Calcolato tramite l'equazione 2.4 (Paragrafo 3.2.1).

Dopo l'invecchiamento a 20 e 37 °C il carattere idrofobico cresce ancora di più, arrivando ad un valore di 107°. Quindi θ_w diminuisce a 101° a 100 °C, probabilmente a causa dell'azione destabilizzante della temperatura elevata sulla matrice polimerica.

Tabella 5.1 - Durezza, bagnabilità e analisi dei dati DSC di UH prima e dopo l'immersione in SSF a 20 °C, 37 °C e 100 °C

CODICI CAMPIONE	SHORE D (HD)	$\theta_Y^{(*)}$ (degree/ μm)	T_m (°C)	$L_c^{(**)}$ (nm)	ΔH_m [J/g]	$\chi_c^{(***)}$ (%)
UH	60.88 ± 0.08	93	135.17	26.4	149.09	51.23
UH@20	60.46 ± 0.08	96	134.5	24.8	150.2	51.62
UH@37	60.18 ± 0.05	104	135.5	27.2	146.21	50.24
UH@100	59.02 ± 0.08	101	133.33	22.5	152.53	52.42

(*) Calcolato tramite l'equazione 2.5 (Paragrafo 2.4).

(**) Calcolato tramite l'equazione 2.7 (Paragrafo 2.8).

(***) Calcolato tramite l'equazione 2.6 (Paragrafo 2.8).

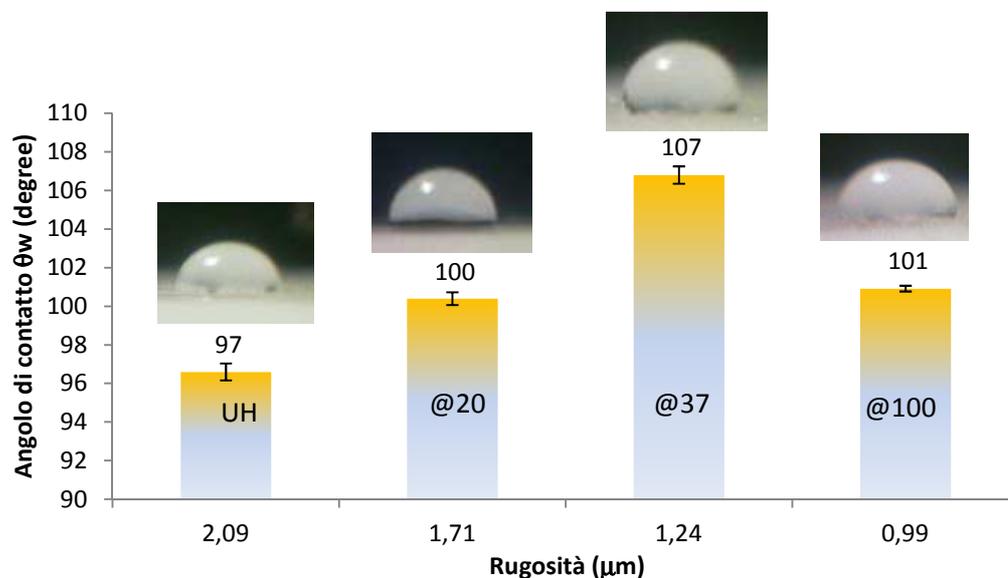


Figura 5.12 - Angolo di contatto θ_w di SSF vs rugosità in UH prima e dopo immersione in SSF a 20 °C, 37 °C e 100 °C.

I dati di analisi calorimetrica DSC sono riportati in dettaglio nella **Tabella 5.1**. La temperatura di fusione (il cui picco è mostrato in **Figura 5.13**) e il trend dello spessore lamellare del UH puro diminuisce, in generale, con l'aumento della temperatura di ammolto, suggerendo un ordine strutturale che distrugge.

Il grado cristallino diminuisce dal 51.23% in UH puro al 50.24% in UH@37. Il miglioramento nel UH@100 si conferma nuovamente poiché l'effetto di degradazione dell'SSF a 100 °C è inferiore al previsto perché evapora prima di dare l'effetto dell'invecchiamento.

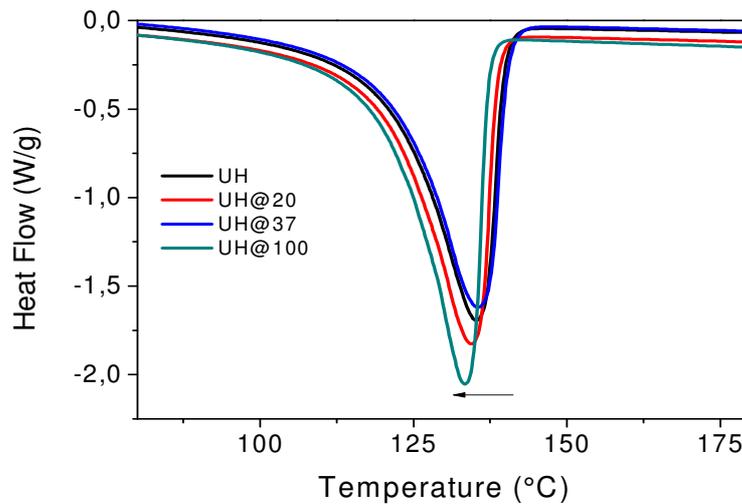


Figura 5.13 – Picchi DSC di UH prima e dopo immersione in SSF a 20 °C, 37 °C e 100 °C.

5.5 CARATTERIZZAZIONE FISICA E MECCANICA DI UH E DEI NANOCOMPOSITI PRIMA E DOPO L'AGEING AL VARIARE DEL TEMPO DI IMMERSIONE

5.5.1 TRATTAMENTO DI INVECCHIAMENTO IN SSF

Tutti i campioni (UH puro e i due nanocompositi UH-0.5CNF e UH-1.0CNF) sono stati sottoposti ad un invecchiamento biologico con una soluzione contenente acido ialuronico (HA) per studiare il cambiamento delle sue prestazioni meccaniche durante un periodo di 60 giorni. L'HA è un mucopolisaccaride composto da diverse migliaia di residui di zucchero amminico. È la macromolecola diffusa principale che esiste nel liquido sinoviale umano. L'elevata polarità di HA e, di conseguenza, la sua elevata solubilità in acqua, induce un'azione lubrificante da tale acido nel polimero. La reazione di dissoluzione è stata eseguita a 37 °C in liquido sinoviale simulato (SSF) per approssimare l'ambiente chimico di un'articolazione umana. Tale degradazione in SSF è stata eseguita presso il Dipartimento di Scienze Chimiche, Biologiche, Farmaceutiche e Ambientali dell'Università di Messina (responsabile Prof.ssa Antonina Saija, Dott.ssa Mariateresa Cristani). Tutti i campioni a forma di osso di cane sono stati sterilizzati mediante filtri in polycarbonato da 0.22 μm e alcol etilico. Ogni campione è stato immerso in provetta con 15 ml di SSF sotto cappa sterile e conservato per 7, 14, 28 e 60 giorni in un sistema termostato a 37 °C (**Figura 5.14**) durante i quali sono stati

prelevati per testarli meccanicamente e per osservarne le modifiche superficiali e di bulk. Il mantenimento della sterilità è stato valutato osservando visivamente l'assenza di torbidità.



Figura 5.14 - Fotografia della Cappa sterile (a); provette in cui sono stati immersi i campioni (b); sistema Termostato (c).

5.5.2 MISURE DI DENSITÀ

I valori della densità del polietilene puro e dei nanocompositi a diversi tempi d'immersione, determinati tramite l'equazione 2.23 (Paragrafo 2.15), sono mostrati in **Tabella 5.2**.

Tabella 5.2 - Valori di densità di UHMWPE puro e dei nanocompositi a diversi tempi di immersione.

TEMPO DI INVECCHIAMENTO (GIORNI)	DENSITÀ (g/ml)		
	UH	UH-0.5CNF	UH-1.0CNF
0	0.866 ± 0.002	0.844 ± 0.008	0.862 ± 0.004
7	0.866 ± 0.004	0.849 ± 0.004	0.865 ± 0.003
14	0.871 ± 0.003	0.856 ± 0.009	0.869 ± 0.007
28	0.877 ± 0.008	0.861 ± 0.004	0.870 ± 0.009
60	0.878 ± 0.006	0.867 ± 0.004	0.873 ± 0.005

La densità aumenta con l'aumentare del tempo d'invecchiamento. In particolare la densità di UH puro migliora da 0.866 a 0.878 g/ml, quella di UH-0.5CNF da 0.844 a 0.867 g/ml e quella di UH-1.0CNF da 0.862 a 0.873 g/ml.

5.5.3 TEST DI USURA

Il test di usura pin-on-disc è stato utilizzato per valutare il comportamento tribologico dei nanocompositi e del campione UH, a temperatura ambiente, in presenza di diversi

lubrificanti (aria, acqua distillata, SSF, SBF) e durante il periodo d'invecchiamento in SSF, utilizzato come lubrificante al fine di approssimare l'ambiente chimico di un giunto umano. I campioni hanno geometria quadrata (20 mm × 20 mm e 2 mm di spessore). Per ottenere una significativa perdita di peso e migliorare la precisione del risultato finale, è stata eseguita una "prova di usura accelerata" con un perno molto ruvido realizzato in rubino corindone (M.2145), di 3 mm di diametro. Il pin on disc, i suoi componenti e le condizioni di prova sono descritti nel **paragrafo 2.10**.

Il confronto tra lo specific wear rate (W_s) del campione di riferimento (UH puro) e dei due nanocompositi in diversi materiali lubrificanti (**Figura 5.15**) ha mostrato che l'azione lubrificante cresce nell'ordine: BSF>SSF>acqua>aria.

successivamente all'applicazione del test.

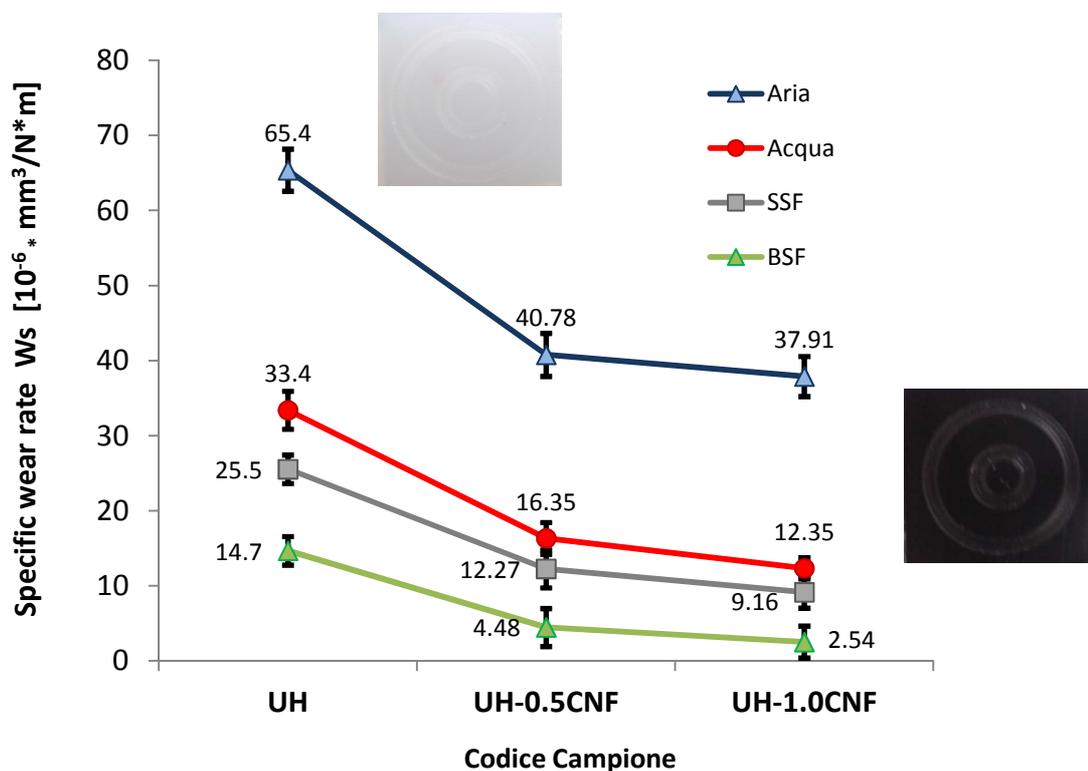


Figura 5.15 - Tasso di usura specifico dei campioni UH, UH-0.5CNF, UH-1.0CNF senza invecchiamento in aria, acqua, SSF e BSF (due ore di test); immagine dei solchi di usura nei provini di UH (bianco) e UH-1.0CNF (nero).

La riduzione maggiore avviene nel lubrificante naturale BSF, con una diminuzione del 77.52% nel campione UH di riferimento (da $65.4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ a $14.7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) di -89,01% (da $40.78 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ a $4.48 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) nel campione UH-0.5CNF e -93.29% (da $37.91 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ a $2.54 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) nel campione UH-1.0 CNF.



Nella parte successiva, abbiamo verificato i cambiamenti indotti sulla superficie dall'azione d'invecchiamento in SSF durante 60 giorni di immersione a 37 °C.

E' stato scelto come lubrificante artificiale l'SSF poiché le minime quantità prelevate del BSF non erano sufficienti per lo svolgimento di tutte le prove.

I risultati sperimentali determinati sono presentati nella **Figura 5.16** la quale mostra che:

1. I nanocompositi mostrano una resistenza all'usura molto più elevata rispetto all'UH puro: maggiore è il carico di CNF, maggiore è la riduzione del tasso di usura, dall'inizio a dopo il periodo di invecchiamento di 60 giorni, a causa dell'azione lubrificante del CNF [46]. In percentuale, il nanocomposito UH-1.0CNF mostra il tasso di usura più basso a 0 giorni, non invecchiato ($9.16 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), che è circa del 65% inferiore rispetto all'UH puro ($25.55 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$). Allo stesso modo, dopo 60 giorni di invecchiamento in SSF, la riduzione dell'usura nel nanocomposito UH-1.0CNF è di circa il 70% (da $41.28 \cdot 10^{-6}$ a $12.39 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

2. Il valore del tasso di usura specifico in SSF (W_s) di ciascun campione aumenta durante il tempo di invecchiamento; comunque, l'aumento è minore con l'aumento della quantità di CNF nel nanocomposito. Dopo 60 giorni di invecchiamento in SSF, infatti, il W_s nell'UH puro migliora del +64% (da $25.55 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ fino a $41.28 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), mentre nei nanocompositi UH-0.5CNF e UH-1.0CNF cresce del +65% (da $12.27 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ fino a $20.33 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) e del +35% (da $9.16 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ fino a $12.39 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), rispettivamente.

Pertanto, il campione UH-1.0CNF è stato selezionato per le successive indagini; il campione UH invece è stato utilizzato come campione di riferimento.

A parità di quantità di CNF (1% in peso), i nanocompositi preparati da Panin et al. [119] (senza PO) ha mostrato una riduzione dell'usura di circa -54% in aria, inferiore a quella del nostro campione UH-1.0CNF preparato con la tecnica di miscelazione assistita PO (-65%). Ciò suggerisce che la presenza di olio di paraffina è importante per disperdere meglio il filler nella matrice polimerica durante l'elaborazione del nanocomposito e migliorare l'azione lubrificante del CNF.

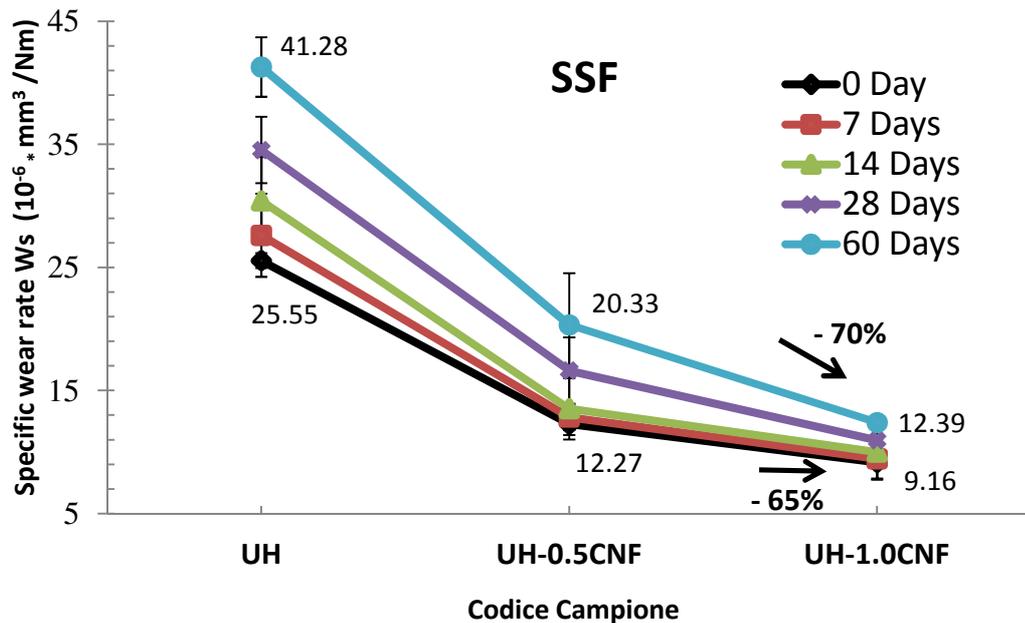


Figura 5.16 - Tasso di usura specifico dei campioni UH, UH-0.5CNF, UH-1.0CNF dopo 60 giorni di invecchiamento in SSF.

5.5.4 ANALISI SEM-EDX

Gli effetti dell'invecchiamento indotti dal trattamento in SSF possono essere visti in termini di cambiamenti morfologici grazie all'analisi SEM in **Figura 5.17**. Nei due materiali, l'effetto è diverso: la superficie dell'UH prima dell'invecchiamento è rugosa (**Figura 5.17a**): queste irregolarità diventano più sottili con la crescita del tempo di invecchiamento (**Figura 5.17b**) fino alla forma filamentosa (**Figura 5.17c**). Dopo 60 giorni, i filamenti scompaiono e alcuni punti di rottura sono visibili nell'immagine (si veda il cerchio in **Figura 5.17d**); inoltre, nella stessa foto, micro screpolature della superficie sono visibili come conseguenza dell'effetto dell'invecchiamento dell'SSF. La superficie nanocomposita, invece, è molto liscia ed omogenea (**Figura 5.17e**); nessun filamento si forma sulla sua superficie dopo l'invecchiamento (**Figura 5.17f-h**), ma solo piccole particelle bianche sono evidenziate (probabilmente a causa di tracce di stearato di calcio nell'UHMWPE durante la sua preparazione commerciale, come rivelato dall'analisi puntuale EDX). Le osservazioni morfologiche sono in accordo con i risultati di usura perché evidenziano come un materiale omogeneo, come il nanocomposito, è più resistente allo stress di un'azione di usura in SSF rispetto al puro UH, la cui superficie è altamente irregolare.

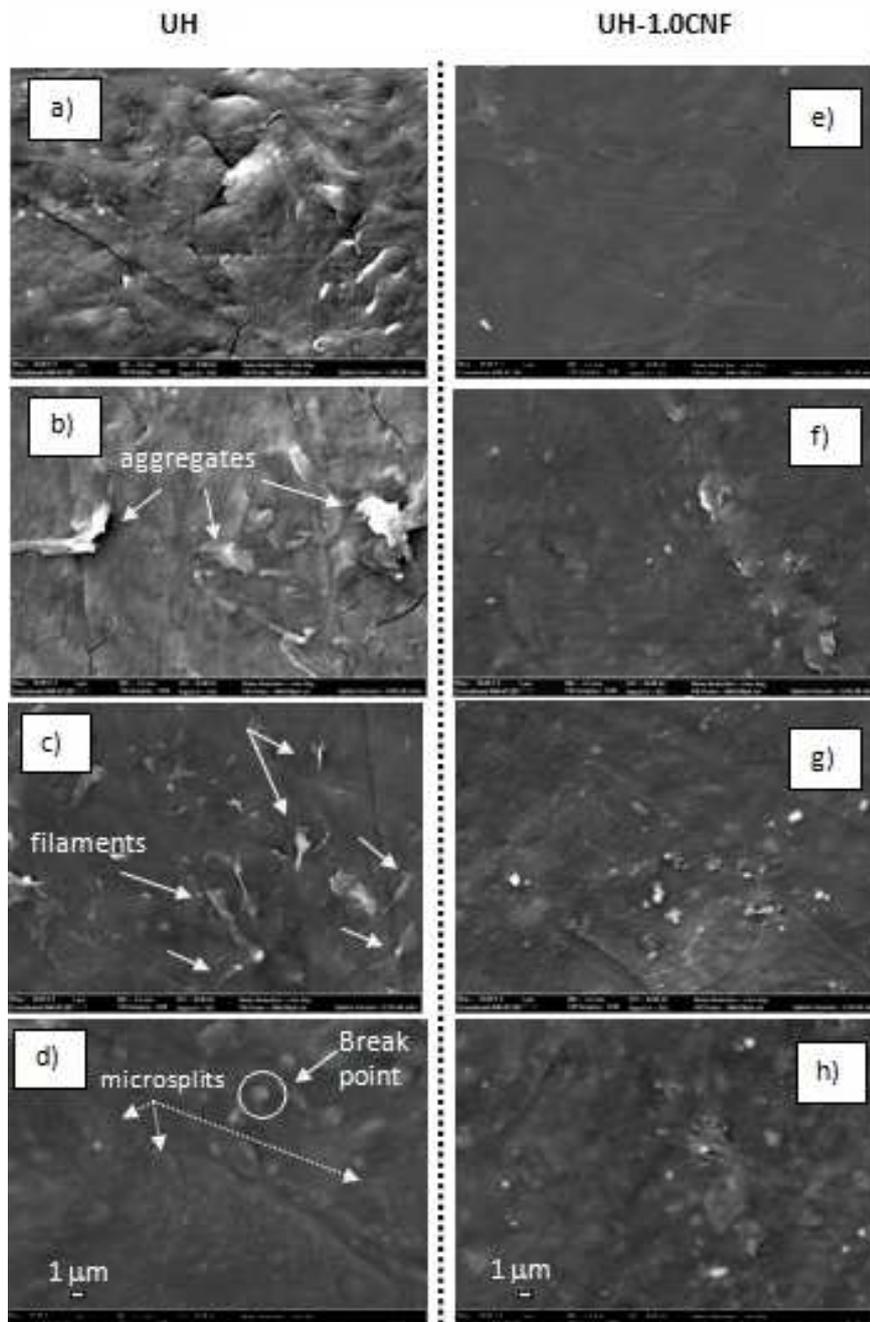


Figura 5.17 - Micrografie SEM a 30 kx della superficie esterna di UH (a sinistra) e UH-1.0CNF (a destra) dopo 0 (a,e), 7(b,f), 28 (c,g) e 60 (d,h) giorni d'immersione in SSF.

L'analisi elementare EDX della superficie esterna di UH-1.0CNF è stata eseguita prima (**Figura 5.18a**) e dopo 60 giorni di invecchiamento (**Figura 5.18b**), esattamente nell'area rettangolare segnata nelle immagini. Sono presenti prima dell'invecchiamento (**Figura 5.18a**): il picco $K\alpha$ del carbonio a 0.277 KeV, il picco $K\alpha$ dell'ossigeno a 0.525 KeV e il picco $K\alpha$ del cromo a 5.411 KeV (a causa dello strato di polverizzazione

depositato sul materiale polimerico per l'analisi SEM). L'analisi quantitativa riportata nel frame dell'immagine **5.18a** indica il 93.9% di carbonio e una quantità molto scarsa di ossigeno (6.1%), che è quasi trascurabile. Dopo 60 giorni di invecchiamento, l'analisi EDX (**Figura 5.18d**) rivela la presenza degli stessi picchi, ma in quantità diverse: questa volta, infatti, il carbonio è 43.7%, l'ossigeno è circa il 40% e il silicio è il 15.7%. La valutazione quantitativa EDX dopo il periodo d'invecchiamento, suggerisce un considerevole aumento di ossigeno nella superficie del campione (dal 6.1% al 40.6%) a causa di un'ossidazione indotta dall'azione di degradazione dell'SSF per 60 giorni.

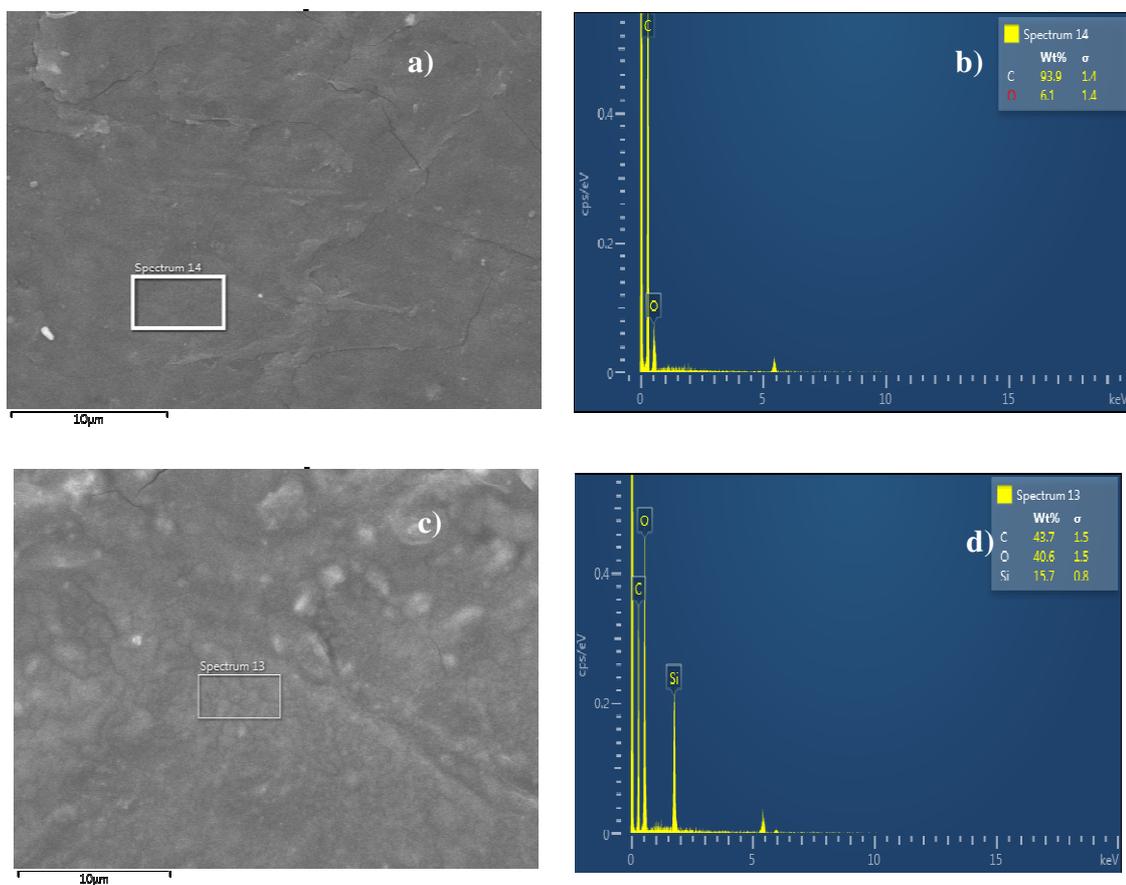


Figura 5.18 - Analisi SEM e relativo EDX della superficie esterna UH-1.0CNF di UH prima (a,b) e dopo (c,d) l'invecchiamento.

L'osservazione SEM (a 5 kx) ha permesso di analizzare i cambiamenti morfologici indotti dall'azione dell'usura sui materiali studiati prima dell'invecchiamento (**Figura 5.19**). La superficie del nanocomposito UH-1.0CNF è più liscia e con meno difetti del puro UH, che consiste in più graffi e vaiolature (**Figura 5.19a,c**). Questo è tipico di un'usura abrasiva perché la superficie polimerica è investita dal perno di pietra di maggiore durezza. Le crepe partono dalle irregolarità della superficie, e quindi si

propagano sulla superficie per la deformazione ripetuta del carico applicato. Piccole particelle sono prodotte e quindi unite insieme in trucioli dal calore generato come risultato dell'attrito e dello scivolamento tra il campione e il perno di pietra. Entrambe le superfici di UH e di UH-1.0CNF appaiono danneggiate con percorsi interrotti discontinui e con particelle molto sottili, larghe pochi micron, disposte casualmente tra un percorso e l'altro; comunque il danno è visibilmente molto più alto nel puro UH rispetto al nanocomposito (**Figura 5.19b.d**). Questi risultati sono in accordo con i dati della letteratura che affermano che il polietilene solitamente soffre di danni da fatica (vaiolatura e delaminazione), usura adesiva e abrasiva. L'usura adesiva e abrasiva sono i principali processi responsabili della maggior parte dei detriti da usura, che quindi causano l'osteolisi e l'allentamento [47], [120].

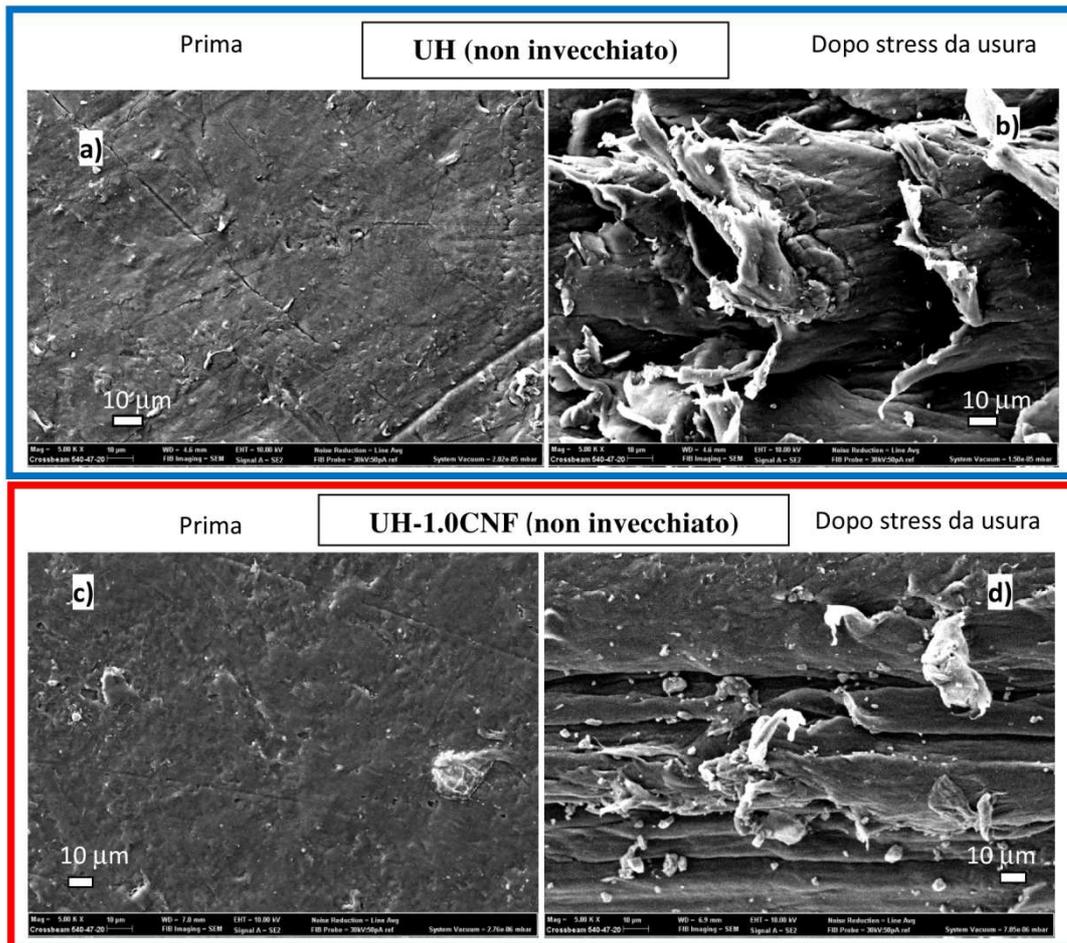


Figura 5.19 - Micrografie SEM a $5K \times$ delle superfici esterne non invecchiate di: UH puro prima (a) e dopo (b) lo stress da usura; pristine UH-1.0CNF prima (c) e dopo (d) lo stress da usura.

Durante il processo d'invecchiamento, la superficie dell'UH puro è diventata più morbida a causa della penetrazione dell'SSF; questo aumenta il tasso di usura per l'azione abrasiva del perno di pietra dura con l'aumento del tempo di invecchiamento. Ciò è visibile nelle micrografie SEM della **Figura 5.20a,c**, che mostrano i cambiamenti morfologici dell'intera traccia di usura nel nanocomposito puro UH e UH-1.0 CNF (non invecchiato). Corde di detriti, separate l'una dall'altra, si formano all'interno del percorso di usura. Pure UH mostra una traccia di usura in cui i bordi esterni sono corrugati con ampie aree di detriti che sono il risultato della raccolta dei detriti. La traccia di usura nell'UH-1.0CNF è visibilmente meno pronunciata rispetto a quelli in UH puro, prima e dopo l'invecchiamento in SSF per 60 giorni (**Figura 5.20b,d**).

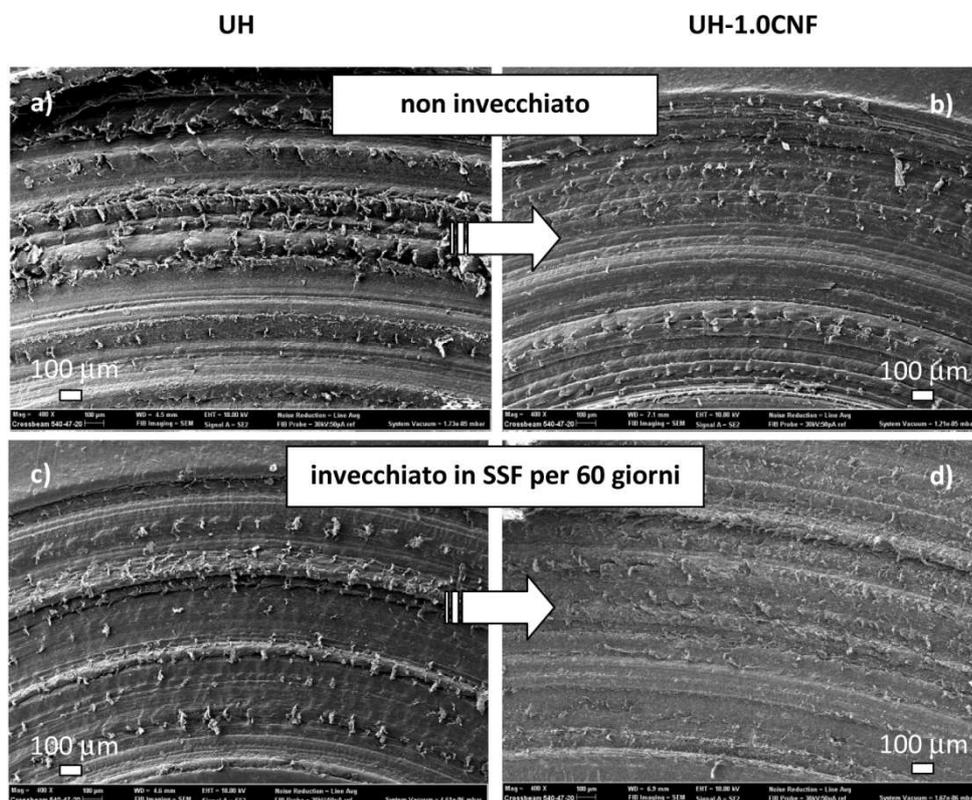


Figura 5.20 - Micrografie SEM a 400× di tracce di usura di UH (a sinistra) e UH-1.0 CNF (a destra) prima (a), e dopo (b) 60 giorni di immersione in SSF.

L'usura tipica dell'adesivo e dell'abrasivo è, infatti, fortemente ridotta nel nanocomposito rispetto al puro UH. La penetrazione di SSF è invece nascosta dal CNF, che chiude la porosità di UHMWPE e impedisce all'SSF di penetrare all'interno della matrice polimerica (**Figura 5.20b,d**) [33]. Questo risultato suggerisce che in entrambi i casi, il nanocomposito è più resistente all'usura rispetto a UH, specialmente dopo



l'invecchiamento in SSF. Queste osservazioni sono in accordo con i risultati di usura presentati nella **Figura 5.16**.

5.5.5 ANALISI FTIR

Picchi di assorbimento caratteristici dei legami chimici molecolari sono stati rilevati secondo la descrizione fornita nella **Tabella 5.3** [121].

Tabella 5.3 - Segnali FTIR e assegnazione della struttura.

STRUTTURA	LUNGHEZZA D'ONDA (CM ⁻¹)	ASSEGNAZIONE
ALCANI	2850	CH stretch (RCH ₂ CH ₃)
	1450-1470	CH ₂ and CH ₃
	720-725	Modi di piegamento
ALCOLI	1050	C-O stretch (RCH ₂ OH)
	1100	C-O stretch (R ₂ CHOH)
ETERI	1070-1150	C-O stretch (R-OR)

L'indagine FTIR conferma la presenza di un processo di ossidazione dopo 60 giorni in SSF. Gli spettri FTIR completi del campione UH-1.0CNF prima (0 giorni) e dopo (60 giorni) di invecchiamento sono riportati nella **Figura 5.21**.

L'assegnazione dei picchi (**Tabella 5.3**) identifica un allungamento e flessione del CH (a circa 2850 cm⁻¹, 1450-1470 cm⁻¹ e 1050 cm⁻¹, rispettivamente) e alcossi CO stiramento di alcol (a 1050 e 1100 cm⁻¹) e/o nuova struttura di etere formata dopo l'invecchiamento (a 1070 - 1150 cm⁻¹) [121].

Come meglio visibile nelle due aree espanse di **Figura 5.21b,c**, l'ampiezza del segnale C-H a 2847 e 2915 cm⁻¹ diminuisce dopo 60 giorni mentre appaiono nuovi picchi nell'intervallo 800-1300 cm⁻¹ a causa dello stiramento degli alcoli CO ed esteri. Pertanto, il processo di degradazione ossidativa sembra essere allo stadio iniziale dell'ossidazione mentre il gruppo acido carbossilico non è ancora visibile [35]. I dati EDX e FTIR discussi sopra dimostrano qualitativamente che l'SSF induce la degradazione ossidativa.

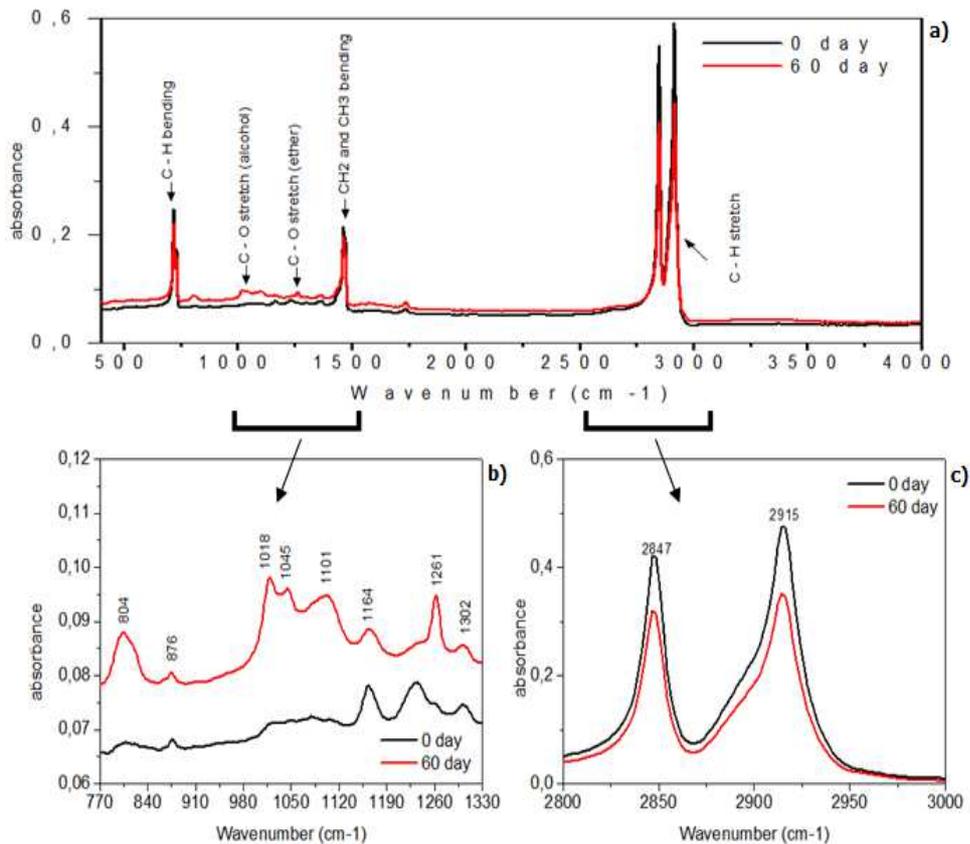


Figura 5.21 - Analisi FTIR di UH-1.0CNF prima (0 giorni) e dopo (60 giorni) di invecchiamento in SSF: spettro intero 400-4000 cm^{-1} (a); particolare 770-1400 cm^{-1} (b) e 2800-3000 cm^{-1} (c).

5.5.6 MISURE DI DUREZZA E DI TRAZIONE

Le misure di durezza effettuate sui campioni di UH e UH-1.0CNF hanno mostrato che la durezza Shore D del campione UH puro è sempre superiore a quella del nanocomposito UH-1.0CNF in tutti i tempi di invecchiamento. Ciò si traduce in una maggiore fragilità rispetto al campione rinforzato.

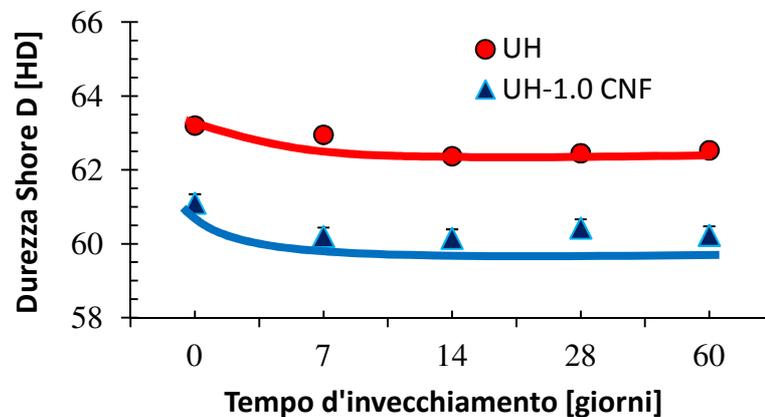


Figura 5.22 - Durezza Shore D dei campioni UH e UH-1.0CNF durante i 60 giorni di invecchiamento.

Tabella 5.4 - Valori di usura/durezza del nanocomposito e del campione di riferimento.

CODICE CAMPIONE	DENSITÀ [g/cc]		SPECIFIC WEAR RATE [10 ⁻⁶ mm ³ N ⁻¹ m ⁻¹]			DUREZZA SHORE-D [HD]	
	non-aged	aged	Aria	Acqua	SSF	non-aged	aged
UH (riferimento)	0.866	0.878	65.4	33.4	25.5	63.2	62.3
UH-1.0CNF	0.862	0.873	37.9	12.35	9.16	61.1	60.1
Δ (%)	0,46	0,57	42,05	63,02	64,08	2.1	2.2

La durezza Shore D del nanocomposito UH-1.0CNF (61.1 HD) è sempre inferiore a quella del campione UH (63.2 HD) in tutto il tempo d'invecchiamento (**Tabella 5.4**) a causa dell'azione di plastificazione dell'olio di paraffina [49] e diminuito fino a 60.15 HD ed a 62.37 HD, rispettivamente, dopo 14 giorni (**Figura 5.22**). La durezza, quindi è costante dopo tutto il periodo d'invecchiamento in SSF in entrambi i campioni (Δ% è molto vicino, ≈ 2). La tendenza abbastanza parallela delle due curve indica che le modifiche avvengono in modo simile nei due materiali, solo riguardo alla matrice polimerica.

Le curve rappresentative di sforzo-deformazione, ottenute mediante le prove statiche di trazione durante l'invecchiamento in SSF, sono tracciate nei grafici di **Figura 5.23**. I risultati del test di trazione confermano che l'SSF si diffonde all'interno del bulk polimerico, ammorbidendo il materiale. Infatti, i campioni UH modificano solo l'allungamento a rottura durante i 60 giorni, dal 630% al 780% (+24%).

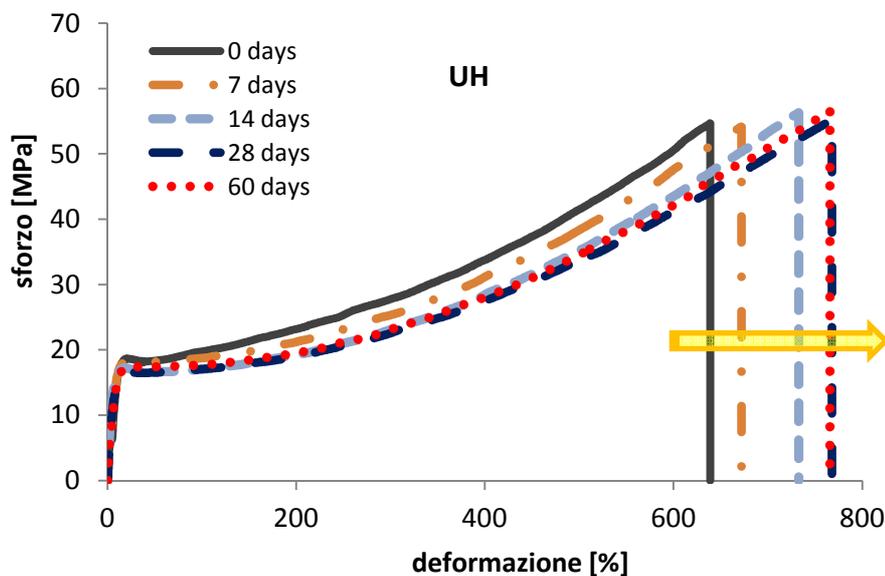


Figura 5.23 - Curve rappresentative di sforzo-deformazione di UH durante i 60 giorni di immersione.

Invece, le curve dei campioni UH-1.0CNF (**Figura 5.24**) non cambiano così tanto nello sforzo durante il periodo di invecchiamento (dal 794% all'836%, crescendo del +5%), mostrando maggiore omogeneità e stabilità del campione, rispetto al modulo di UH puro.

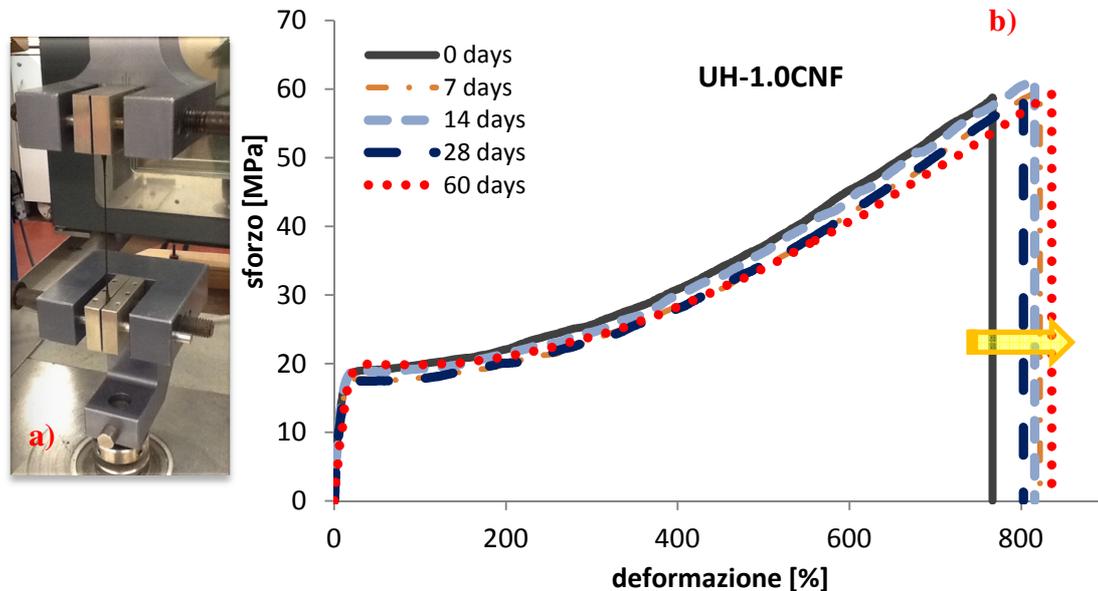


Figura 5.24 – Immagine del campione UH-1.0CNF durante la trazione (a); curve rappresentative di sforzo-deformazione di UH-1.0CNF durante i 60 giorni di immersione (b).

Inoltre, possiamo osservare la tendenza parallela dei parametri meccanici durante tutto il periodo d'invecchiamento (**Figura 5.25**).

Ciò suggerisce che l'azione dell'SSF si verifica in modo simile nei due materiali, coinvolgendo principalmente la matrice di polietilene. L'olio di paraffina diminuisce la rigidità del UHMWPE puro (da 357 MPa a 272 MPa), aumentando la sua duttilità [49]. Inoltre facilita la dispersione omogenea del filler al suo interno, altrimenti difficile dall'elevata viscosità di UHMWPE. Pertanto, la presenza del filler (CNF, 1% in peso) aumenta la rigidità del nanocomposito, come in genere ci si può aspettare da un nanofiller di carbonio (da 272 MPa a 287 MPa). Il modulo di trazione del nanocomposito, quindi prima dell'invecchiamento (287 MPa) è inferiore a quello di UH puro (357 MPa), **Figura 5.25a**. Entrambi i valori dei moduli diminuiscono con l'aumentare del tempo di invecchiamento: dopo 60 giorni sono diventati rispettivamente 236 MPa e 324 MPa, rispettivamente nel nanocomposito e nel UH puro. La resistenza allo snervamento, la tensione di snervamento, e lo stress a rottura di UH e UH-1.0CNF sono circa 19 MPa, 41% e 59 MPa, rispettivamente prima dell'immersione; questi

parametri sono sempre superiori a quelli del UH puro (circa 18 MPa, 22% e 55 MPa) (Figura 5.25b-d).

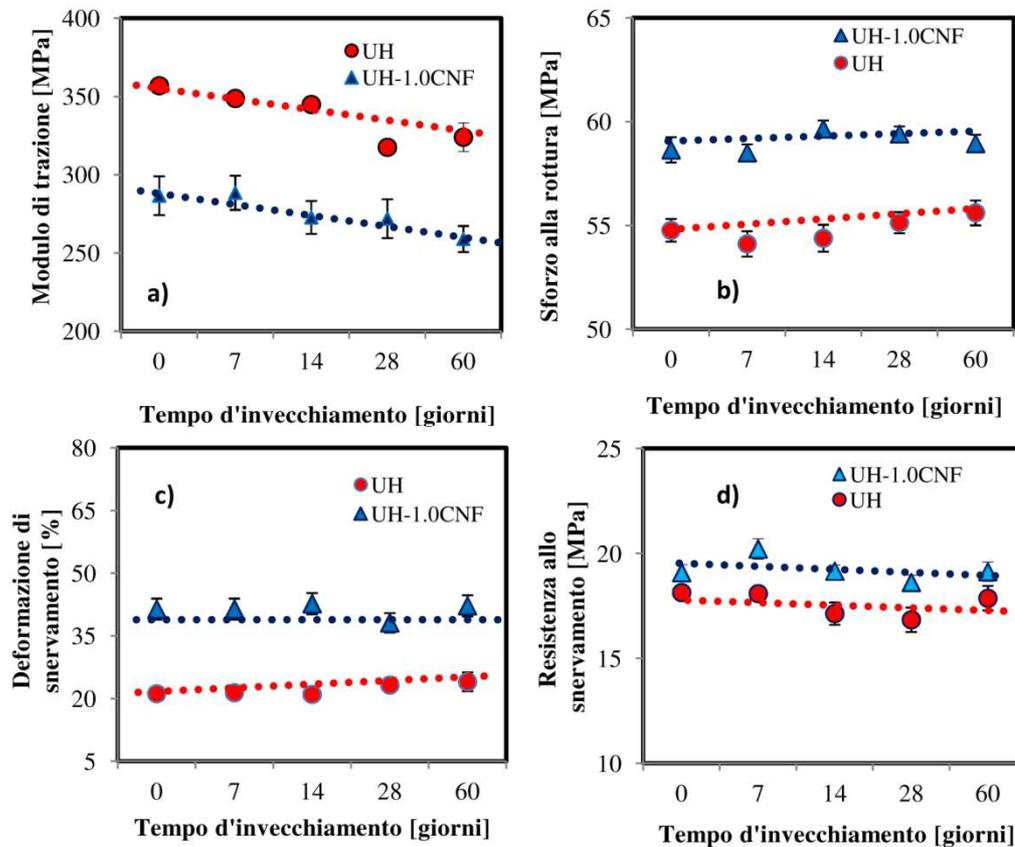


Figura 5.25 –Modulo di trazione (a), sforzo alla rottura (b), deformazione di snervamento (c) e resistenza allo snervamento (d) dei campioni UH e UH-1.0CNF durante i 60 giorni di invecchiamento.

5.5.7 MISURE DI RUGOSITÀ E BAGNABILITÀ³⁵

La resistenza all'usura dell'UHMWPE è influenzata, oltre che dalle proprietà meccaniche del polimero stesso, anche dal sistema di lubrificazione adoperato. Anche se l'UHMWPE presenta un basso attrito durante il processo di scorrimento esso possiede anche una bassa affinità tra il fluido sinoviale e la superficie del polietilene. Tale affinità concerne la superficie di bagnabilità descritta dall'inclinazione della goccia sul provino rinforzato con filler carboniosi.

I risultati sperimentali della rugosità superficiale e della bagnabilità dei campione UH puro e dei nanocompositi UH-1.0CNF, sono riassunti in **Tabella 5.5**. L'SSF interagisce

³⁵ La descrizione degli strumenti e delle condizioni di prova sono descritte nei **Paragrafi 2.3** e **2.4**, rispettivamente.

con la matrice polimerica ammorbidendola, mentre l'irregolarità superficiale cresce progressivamente durante i 60 giorni di immersione, in entrambi i campioni di 1.15 μm nel nanocomposito e di 0.78 μm nel campione di riferimento (**Figura 5.26** e **Tabella 5.5**) [49]. La rugosità superficiale dei nanocompositi è, infatti, superiore al polimero UH di riferimento a causa della presenza del CNF.

Tabella 5.5 – Angolo di contatto di Wenzel /Young e valori di rugosità dei campioni.

UH			
INVECCHIAMENTO (GIORNI)	θ_w (degree)	θ_y (degree/ μm)	Roughness (μm)
0	94	96	0.62
7	92	92	0.75
14	88	88	0.94
28	83	84	1.14
60	78	81	1.40
Δ (0-60)	15.78	14.73	[0.78]
UH-1.0 CNF			
INVECCHIAMENTO (GIORNI)	θ_w (degree)	θ_y (degree/ μm)	Roughness (μm)
0	98	100	0.78
7	94	94	0.98
14	93	92	1.28
28	85	86	1.45
60	80	85	1.93
Δ (0-60)	18.09	15.2	[1.15]

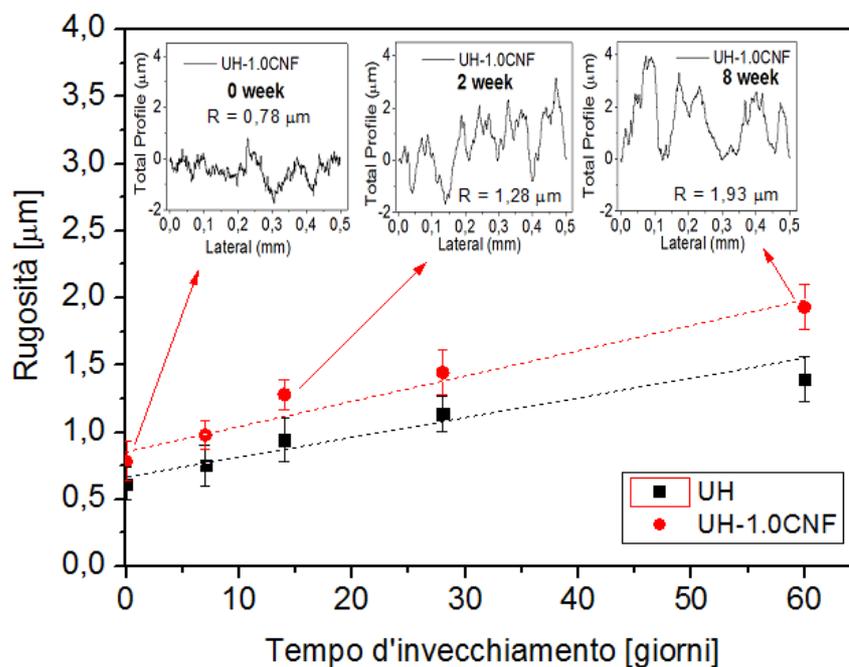


Figura 5.26 - Rugosità rispetto al tempo d'invecchiamento.

L'immagine della **Figura 5.27** mostra la morfologia superficiale del nanocomposito UH-1.0CNF durante il tempo di immersione in SSF. La tipica superficie levigata del

campione puro (0 giorni) è diventata progressivamente più ruvida con l'aumentare del tempo di immersione.

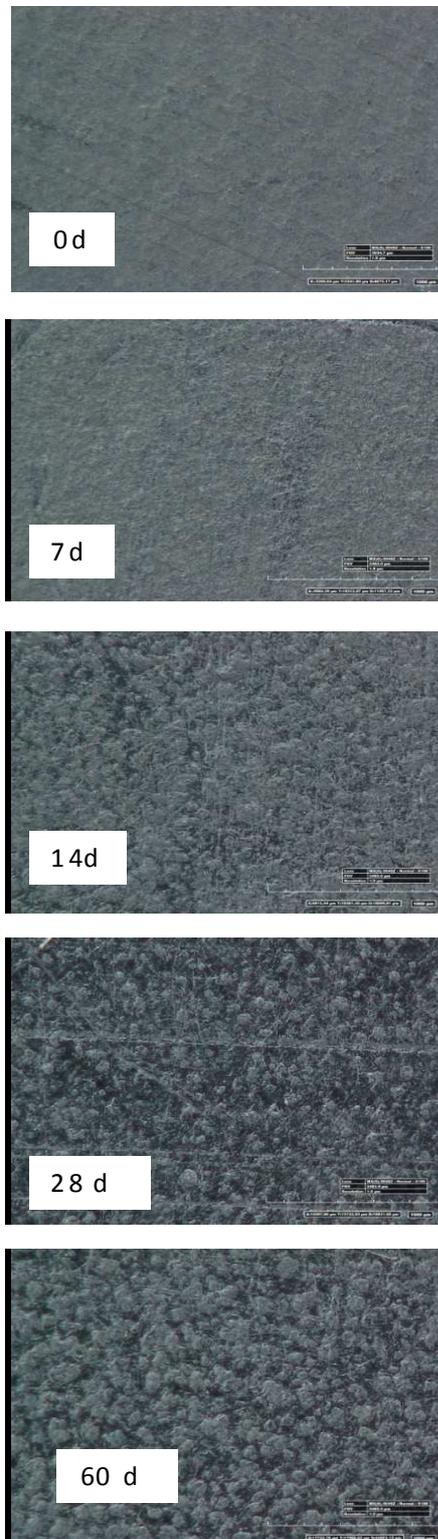


Figura 5.27 - Morfologia superficiale dei campioni UH-1.0CNF durante i 60 giorni di invecchiamento.

L'SSF cambia la morfologia esterna del materiale nanocomposito. In particolare, la morfologia superficiale cambia poiché le aggregazioni di materiali si separano all'interno del nanocomposito. Queste forme di aggregazione sono simili a "isole" in una matrice polimerica "mare". Questo è diventato ancora più visibile con l'aumentare del tempo d'immersione che ha un'azione d'invecchiamento, soprattutto dopo 28 e 60 giorni.

I risultati del test dell'angolo di contatto hanno suggerito che i campioni sono "SSF-fobici" prima di immergersi nel fluido da $\theta > 90^\circ$ (in entrambi i valori dell'angolo di contatto determinato, ovvero di Wenzel e Young). Quindi, durante il tempo di immersione, l'angolo teta diminuisce progressivamente in modo simile in entrambi i campioni **Tabella 5.5** e **Figura 5.28**). In ogni caso, il carattere fobico SSF nel campione di riferimento (UH) è mantenuto per due settimane diminuendo al di sotto di 90° dopo 14 giorni. Il nanocomposito perde invece il suo carattere fobico SSF dopo un periodo più lungo perché $\theta < 90^\circ$ dopo 28 giorni (entrambi i valori di teta Wenzel e Young).

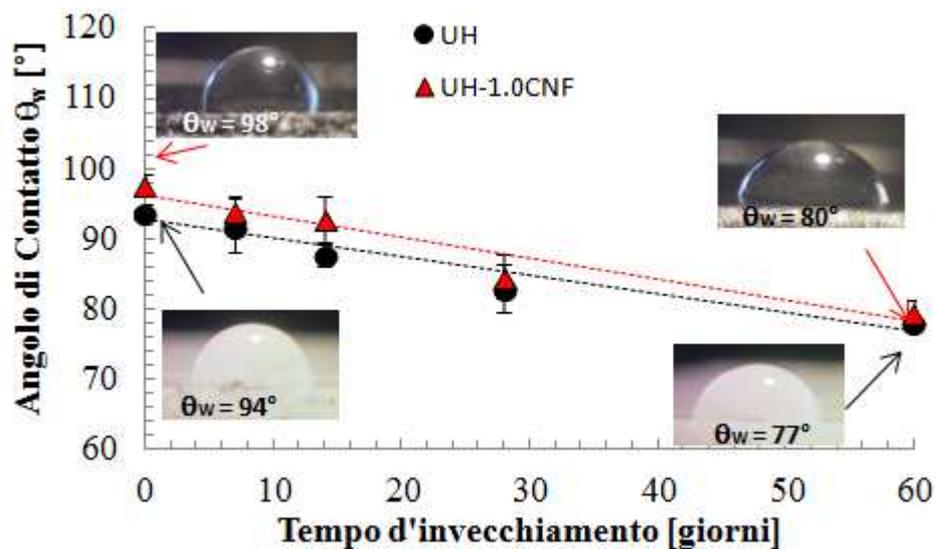


Figura 5.28 – Angolo di contatto di Wenzel vs il tempo d'invecchiamento.

Questo risultato suggerisce che il nanocomposito è meno permeabile all'SSF rispetto al campione di riferimento. La bagnabilità nel nanocomposito è, infatti, sempre inferiore al campione di controllo grazie al CNF che è distribuito omogeneamente tra i grani polimerici depositati all'interno dei bordatori del grano e che chiudono i pori superficiali. Ciò limita la permeabilità dei fluidi nel nanocomposito meglio del puro UH [52], [53].

5.5.8 MISURE CALORIMETRICHE DSC

I picchi DSC dei campioni UH puro e del nanocomposito UH-1.0CNF durante i 60 giorni di invecchiamento in SSF sono mostrati in **Figura 5.27** e riassunti in **Tabella 5.6**.

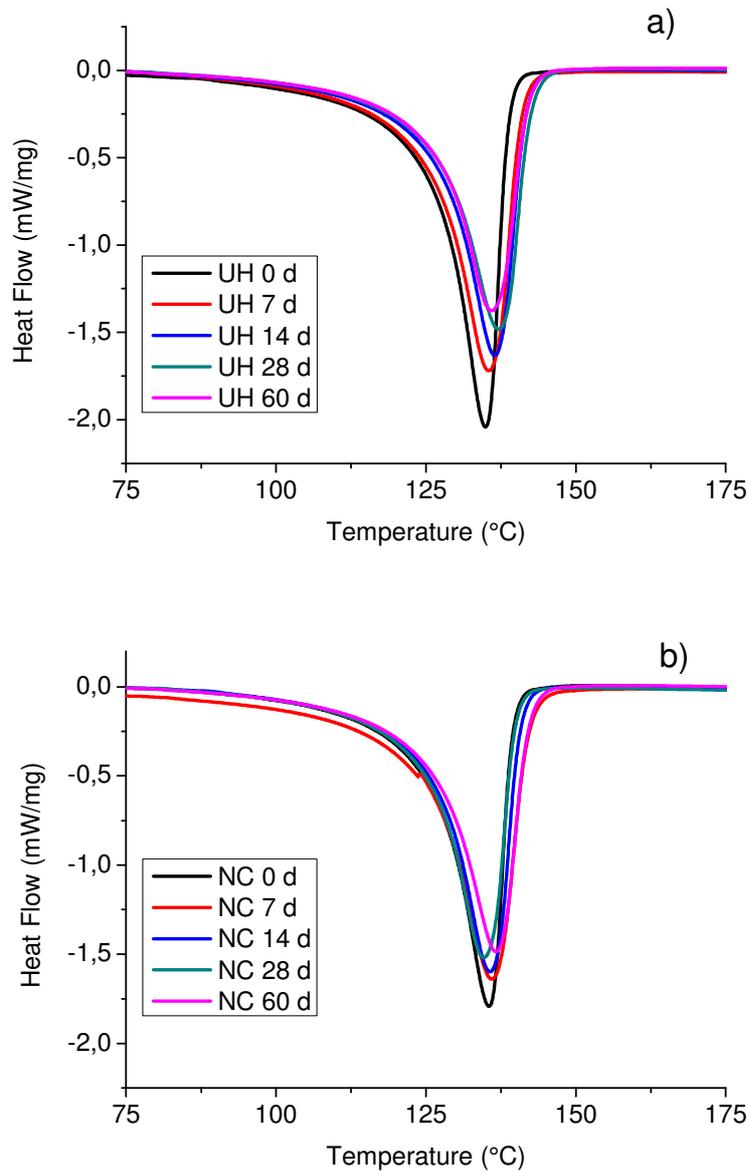


Figura 5.29 - Picchi DSC dei campioni UH (a) e UH-1.0CNF (b) durante i 60 giorni di invecchiamento in SSF.

Il nanocomposito non invecchiato ha mostrato una diversa organizzazione in termini di grado di cristallinità (51.2%) rispetto al UH puro (50.3%) [119]. Questo perché il CNF agisce come agente nucleante eterogeneo per facilitare la ricristallizzazione dell'UHMWPE e migliorarne l'ordine strutturale [122].

Tabella 5.6 – Dati Calorimetrici DSC di UH e UH-1.0CNF UH durante i 60 giorni di invecchiamento in SSF.

UH INVECCHIAMENTO (GIORNI)	T_m (°C)	ΔH_m [J/g]	χ_c^{***} (%)
0	134.88	147.5	50.3
7	135.46	151	51.89
14	136.46	137.2	47.15
28	137.11	131.8	45.29
60	135.94	148	50.86
UH-1.0 CNF INVECCHIAMENTO (GIORNI)	T_m (°C)	ΔH_m [J/g]	χ_c^{***} (%)
0	135.52	145.4	51.2
7	135.96	153.8	54.49
14	135.66	130.4	46.20
28	134.68	131.9	46.73
60	136.65	131.5	46.59

L'ordine cristallino del nanocomposito rimane sempre un po' più alto del UH puro durante tutto il tempo di invecchiamento (**Figura 5.30**). Entrambi i campioni diminuiscono in modo simile: l'SSF inizia a diffondersi all'interno della matrice polimerica, aumentando il disordine. I valori diminuiscono progressivamente fino a un valore del 46.5% (nanocomposito) e del 44.7% (UH puro) a 60 giorni di immersione.

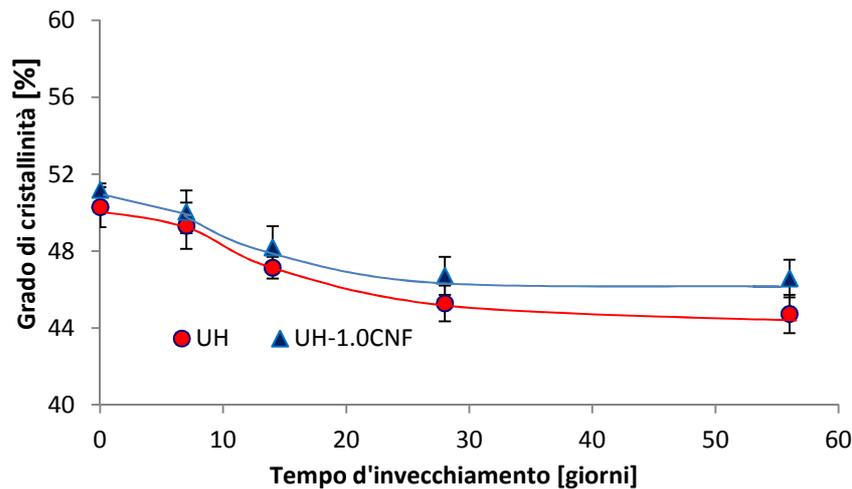


Figura 5.30 - Grado di cristallinità dei campioni UH e UH-1.0CNF durante i 60 giorni di invecchiamento in SSF.

S. Ge et al. [32] hanno osservato che l'SSF penetra nella struttura del UHMWPE inducendo un gonfiore e un aumento di peso. Di conseguenza, il disordine interno aumenta con l'indebolimento e la distruzione dei legami secondari macromolecolari tra



le catene di coesione del polietilene, diminuendo la sua coesione meccanica complessiva.

In accordo con questi Autori, è stato osservato un miglioramento del peso (quindi in densità, vedi **Tabella 5.2**) e una diminuzione della rigidità della massa del materiale. Ciò conferma che le molecole di SSF si diffondono nella matrice polimerica; di conseguenza, la rigidità diminuisce mentre la deformabilità migliora. L'effetto d'invecchiamento nel nanocomposito è simile a quello del campione UH puro poiché tutte le modifiche avvengono nella matrice polimerica. Questo è facilmente visibile dal comportamento parallelo.

È necessario tenere conto del fatto che gli effetti dell'invecchiamento sono altamente accelerati dallo stress cracking tradizionale, durante l'azione congiunta al contatto con il liquido sinoviale simulato in esame. L'*Environmental Stress Cracking*, (ESC) è una causa comune di cedimento dei materiali plastici durante il loro utilizzo in ambiente biologico [123]; è dovuto all'azione sia di stress che di sostanze tensioattive, note come "agenti anti-stress", come i lubrificanti, che accelerano il processo di formazione macroscopica di incrinature [124]. Si vengono a instaurare delle interazioni tra il fluido, stress meccanico e matrice polimerica ovvero: inizialmente si genera uno snervamento locale con assorbimento localizzato del fluido, in seguito si generano la plasticizzazione della zona con formazione delle cricche e la loro propagazione per terminare il processo con la frattura del materiale. Generalmente, l'ESC comporta un maggiore assorbimento dello stress, permeazione, cedimento locale, cavitazione, fibrillazione e frattura. Sotto stress, le cavità delle aree cedute e le aree fibrillate diventano crepe (*crazes*).

Nell'*Environmental Crazing* il provino cede a causa della presenza di solchi e microlesioni in presenza del fluido organico. Tale fluido accelera soltanto il meccanismo che avverrebbe comunque per solo sforzo meccanico. Infatti, modesti livelli di stress applicati per lunghi periodi temporali inducono una degradazione puramente meccanica sotto forma di "crazes" e di "cracks"[125]; questa è la causa fondamentale di degradazione del polimero e che intercorre nel comportamento da duttile a fragile del campione

In polimeri ad alto peso molecolare (tali UHMWPE) le crepe formate possono progredire fino alle cricche (*cracks*); in polimeri a minor peso molecolare, invece, la



formazione di cricche avviene direttamente, senza alcuna formazione di crepa [126]. I polimeri semi-cristallini, come UHMWPE, sono più resistenti alla diffusione del fluido, rispetto a quelli amorfi. L'assorbimento del fluido ammorbidisce il polimero e riduce la resistenza allo snervamento. In questa tesi non è stato osservato alcun cambiamento rilevante della resistenza allo snervamento, suggerendo la necessità di test d'invecchiamento a lungo termine.

5.6 CONCLUSIONI

Nel presente studio si è posta l'attenzione al miglioramento del comportamento tribologico del polietilene ad altissimo peso molecolare UHMWPE in termini di resistenza all'usura.

UHMWPE è dal 1961, il materiale più utilizzato nella realizzazione delle superfici di scorrimento delle protesi articolari perché presenta una straordinaria resistenza all'usura/all'abrasione, una buona resistenza alla fatica meccanica e una buona biocompatibilità [120]. Ad ogni modo, si deve tenere conto del fatto che il UHMWPE, nell'ambiente biologico, subisce un deterioramento a causa di reazioni chimiche che accelerano i meccanismi di usura [32].

Pertanto, per renderlo più resistente all'usura, è stato realizzato un nanocomposito innovativo, basato su UHMWPE rinforzato con nano fibre di carbonio (CNF) allo 0.5-1% in peso, che funge da lubrificante. L'olio di paraffina (PO, 2% in peso) è stato aggiunto al nanocomposito per ridurre la formazione dei bordi di grano nella microstruttura del UHMWPE, favorendo una migliore prestazione meccanica. I nanocompositi sono stati invecchiati in liquido sinoviale simulato (SSF) per 60 giorni a 37 °C, al fine di osservare l'effetto dell'ageing artificiale nell'ambiente organico di un'articolazione artificiale.

I risultati sperimentali sopra discussi hanno suggerito che:

- (i) la resistenza all'invecchiamento dei nanocompositi è superiore a quella dell'UHMWPE puro e migliora al crescere del contenuto di CNF;
- (ii) l'SSF penetra nella struttura dell'UHMWPE inducendo un aumento di peso con riduzione della sua coesione meccanica complessiva, dell'ordine cristallino e della rigidità;



- (iii) l'olio di paraffina e i CNF migliorano l'omogeneità del nanocomposito rispetto all'UH puro: chiudono la porosità dell'UHMWPE, impedendo all'SSF di penetrare all'interno della matrice polimerica;
- (iv) il campione UH-1.0CNF presenta una resistenza all'usura superiore in SSF di circa il 65% (prima dell'invecchiamento) e di circa il 70% (dopo 60 giorni di invecchiamento), rispetto al UHMWPE puro;
- (v) la resistenza all'usura a secco (prima dell'invecchiamento) è superiore a quella ottenuta senza PO (in confronto anche con i dati della letteratura). Quindi la miscelazione assistita con PO è utile per la preparazione di nanocompositi.

I risultati promettenti sopra discussi hanno dimostrato che l'impiego di tale formulazione di materiale nanocomposito dà risultati migliori in termini di stabilità del materiale, specialmente in SSF, rispetto al UHMWPE puro. Tutti i risultati discussi hanno evidenziato anche che, l'olio di paraffina insieme ai CNF, sono importanti per una migliore resistenza all'usura dei nanocompositi basati sull'UHMWPE di uso biomedico.

Per quanto riguarda la biocompatibilità o citotossicità dei materiali che costituiscono il nanocomposito, bisogna precisare che, il PO è un olio minerale utilizzato nei cosmetici e per altri scopi medici. Quindi, il PO ha una buona compatibilità con tutto il corpo umano [127]. Invece, il nanofiller di carbonio potrebbe essere pericoloso, dal momento che potrebbe migrare nel corpo umano. La grafite è la più pericolosa per i suoi legami di carbonio esterni alla catena macromolecolare (altamente reattivi) e per possibili tracce di catalizzatori residui. Fullereni e nanotubi di carbonio a parete singola sono invece considerati più sicuri. Ad ogni modo, fino ad ora, uno studio dettagliato e ben sperimentato su questo aspetto non è ancora stato pubblicato [128]. Nell'applicazione dell'usura dei nanocompositi comunque, l'eventuale migrazione del riempitivo è strettamente correlata alle caratteristiche di usura del sistema. Quanto maggiore è la resistenza ad usura del materiale, tanto minore, in proporzione, sarà la quantità potenziale di riempitivo di carbonio che può andare nell'ambiente biologico. Quindi, un notevole miglioramento della resistenza all'usura sugli impianti può sicuramente ridurre il rischio di effetti avversi sul corpo umano.

Molti altri aspetti di questa ricerca devono essere studiati e per questo possibili sviluppi futuri possono riguardare la valutazione del comportamento tribologico dei



nanocompositi con carichi CNF più elevati e dell'azione del SSF durante uno stress da usura a lungo termine. Ovviamente, e conseguentemente sarà di fondamentale importanza definire un filler che sia ben ancorato e stabile all'interno della matrice polimerica limitando al minimo il suo possibile rilascio. Inoltre, il prossimo passo di questa ricerca potrebbe essere dedicato all'uso di ulteriori filler, come il grafene o l'ossido di grafene, che per la loro natura chimica e fisica sono considerati molto promettenti per quanto riguarda sia la resistenza all'usura che la biocompatibilità per le applicazioni studiate [129], [130].

Infine, considerando che le proteine sono assenti nella formulazione dell'SSF, un futuro studio sulla migliore resistenza dei nanocompositi deve essere ripetuto nel siero bovino (lubrificante naturale). In questo modo, è possibile distinguere l'effetto di HA (presente in SSF) da quello delle proteine sull'UHMWPE. Infatti, è noto che UHMWPE è altamente influenzato dallo strato proteico poiché le biomolecole sono adsorbite e diffuse al suo interno e non è ancora ben chiaro il ruolo delle proteine/lipidi nel meccanismo di usura di UHMWPE [131].



6 RIFLESSIONI CONCLUSIVE E PROSPETTIVE

In questa tesi è descritta la mia Attività di Ricerca, svolta con entusiasmo, diligenza e fervente dedizione presso il laboratorio dei Materiali Polimerici del Dipartimento di Ingegneria dell'Università di Messina, incentrata nel settore dei materiali macromolecolari. In particolare, le tematiche dell'attività di ricerca e sperimentazione affrontate, hanno riguardato principalmente tre diverse possibili applicazioni del polietilene in ambito industriale, energetico e biomedico e l'ottenimento conseguente di materiali innovativi e con specifiche proprietà funzionali.

Il polietilene (PE) è un polimero molto interessante, conosciuto ed impiegato da molto tempo a livello industriale, che ha rivoluzionato il campo dei materiali. E' un solido semicristallino di colore bianco oppure trasparente a densità variabile tra 0.855-0.960 g/cm³. La corrente classificazione, che si basa sulla densità, ma dalla quale sono correlabili anche le caratteristiche fisiche del materiale, suddivide il PE in quattro famiglie principali: LDPE (PE a bassa densità, 0.915-0.930 g/cm³); LLDPE (PE lineare a bassa densità, 0.915-0.940 g/cm³); HDPE (PE ad alta densità, 0.960-0.970 g/cm³), UHMWPE (PE ad altissimo peso molecolare, 0.930-0.958 g/cm³).

La grande popolarità del polietilene risiede nel fatto che esso, oggigiorno, sia considerato sicuro e quindi apprezzato in vari settori di produzione. Infatti, le sue eccellenti caratteristiche, quali la sua leggerezza, la buona resistenza meccanica, la duttilità, la proprietà di barriera chimica, la facilità di fabbricazione, la biocompatibilità, una relativamente bassa energia superficiale a causa della sua natura non polare, l'inerzia chimica e il suo costo relativamente basso l'hanno reso molto competitivo con gli altri materiali in molti settori commerciali e ingegneristici quali l'industria automobilistica, motociclistica, al settore degli elettrodomestici, campo edile, al packaging, alle ricoperture in campo agricolo, al settore alimentare, al settore biomedico, ed altro. Tuttavia, l'uso del polietilene non è limitato solo a queste applicazioni.

Se da una parte, le enormi potenzialità scientifiche e tecnologiche di tale materiale sono state oggetto di studio nella letteratura scientifica in svariate applicazioni, dall'altra la



ricerca scientifica si sta ora dirigendo verso la creazione di sistemi polimerici avanzati con le migliori *performances* e dalle proprietà sempre più mirate.

Proprio per risposta a queste nuove esigenze, l'attività di ricerca svolta durante il mio dottorato di ricerca è stata incentrata sullo studio, l'analisi, la realizzazione e la caratterizzazione fisica-meccanica-calorimetrica di materiali polimerici innovativi a base di polietilene per applicazioni ingegneristiche avanzate.

La scelta, tra le svariate forme del polietilene, è ricaduta solo su alcune di esse, di cui sono state studiate le possibili applicazioni. In particolare sono stati realizzati dei:

(i) nanocompositi a matrice di UHMWPE con diversi filler nanometrici (C, TiO₂, Ag) per l'ottenimento di giunti polimerici “double lap” saldati tramite laser di colore bianco/quasi bianco per applicazioni industriali;

(ii) giunti in vetro con all'interno degli adesivi sigillanti basati di LLDPE modificato con gruppi funzionali chimici come l'anidride maleica (PE-MAH) e del copolimero di acido metacrilico ionomero (EMAA) per applicazioni energetiche;

(iii) nanocompositi a matrice di UHMWPE con olio di paraffina (PO) e nano fibre di carbonio (CNF) con incrementate proprietà all'usura per applicazioni biomediche.

In questa tesi è stato dimostrato come le proprietà chimiche e fisiche del polietilene nella forma UHMWPE, possono essere modificate incorporando diverse nanostrutture nella sua massa. Le nanostrutture cristalline (C, TiO₂, Ag) ed altre specie (come ad esempio i nanotubi di carbonio, gli ossidi metallici o i pigmenti colorati) possono essere inserite a diverse concentrazioni nel materiale polimerico durante la fase di preparazione di film e fogli sottili. Le proprietà meccaniche, ottiche, termiche e chimiche possono essere modificate in modo significativo a seconda della concentrazione del riempitivo. Il coefficiente di assorbimento a diverse radiazioni può essere controllato dalla quantità di struttura dopante. Nella regione visibile, ad esempio, l'elevata trasparenza del polietilene puro può essere fortemente ridotta da basse concentrazioni di nanoparticelle di carbonio, argento e biossido di titanio. Il colore, la resistenza meccanica, l'usura, la bagnabilità del polietilene e altri parametri possono essere modificati dalle specie dopanti al fine di preparare dispositivi speciali utili per molte applicazioni. Le giunzioni di materiali termoplastici possono essere realizzate mediante un processo di saldatura laser che presenta numerosi vantaggi rispetto ai



metodi tradizionali (quali saldatura a lama calda, saldatura ad ultrasuoni, saldatura a vibrazioni e saldatura ad induzione), tra cui la precisione geometrica dell'area di giunzione; il riscaldamento infatti è localizzato tra i due strati polimerici che, fondendo, saldano tra loro le controparti all'interfaccia. È da considerare che, maggiore è la quantità di filler impiegata, più alto è il potere di assorbimento del nanocomposito, ma un eccesso di filler può danneggiare il giunto in sede di saldatura, a causa di alte concentrazioni di calore localizzate. Al fine di ottenere una buona performance meccanica dunque, è stato necessario impiegare delle quantità ottimali di filler, in termini di percentuale in peso, e disperderlo omogeneamente all'interno della matrice polimerica. Poiché le giunzioni così realizzate cambiano il colore originale del polimero, manifestandosi rosse, grigie o nere, a seconda del tipo di filler e della quantità impiegata, un obiettivo importante della ricerca sperimentale in questo campo è quello di ottenere una saldatura che non modifichi il colore della plastica priva di riempitivo, ciò per ovvie ragioni estetiche. Questo significa riuscire ad ottenere ad esempio delle giunzioni bianco/bianco per i polimeri semicristallini o delle giunzioni trasparente/trasparente per quelli amorfi.

Per tale motivo, nella presente tesi, sono state preparate delle piastrine di nanocomposito di UHMWPE e nanoparticelle di carbonio, di argento e biossido di titanio a basse percentuali in peso, dal 6% in peso allo 0.003% in peso. Tali piastrine sono state saldate con un laser a diodi (970 nm di lunghezza d'onda) ottenendo dei giunti a doppio strato di colore bianco/quasi bianco dalle notevoli e promettenti proprietà funzionali.

L'ampia disponibilità di gradi commerciali, unita a una vasta gamma di proprietà meccaniche e termiche, consente al polietilene di soddisfare requisiti più esigenti per altri settori tecnologici. Molte di queste applicazioni tecniche richiedono valori di energia superficiale elevate per ottenere vernici, rivestimenti, giunti di adesione stabili con altri materiali, ecc.

Poiché il polietilene è caratterizzato da un marcato comportamento idrofobo derivante dalla sua natura non polare quando a contatto a superfici molto lisce, è necessario in molti casi eseguire un precedente trattamento chimico (acidi, ossidanti, monomeri, ...) o miscelarlo con materiali più complessi (che possono essere organico, inorganico, ibrido) per aumentare le proprietà di adesione del substrato. I componenti della miscela



adesiva di solito sono determinati dalla necessità di soddisfare determinate proprietà di fabbricazione dell'adesivo, o proprietà richieste nel giunto finale.

Film polimerici sottili di polietilene, sono usati in ambito energetico come materiali adesivi per incapsulare e sigillare le due controparti in vetro di una cella solare fotovoltaica sensibilizzata a colorante. E' risaputo che il polietilene costituisce un'eccellente barriera all'umidità, ma presenta deboli proprietà barriera nei confronti di solventi e ossigeno gassoso. I film di polietilene trovano, infatti, una vasta gamma di applicazioni per la conservazione di qualità del cibo ma la possibilità di trattenere i liquidi per effetto barriera può favorire lo sviluppo di microorganismi. La permeabilità di vapori e gas nel polietilene è stata largamente presa in considerazione nella letteratura scientifica, per il confezionamento del cibo mentre la micro porosità delle membrane viene impiegata in diverse applicazioni (come la microfiltrazione, ossigenazione del sangue e dialisi).

L'LLDPE è un materiale adatto per questa applicazione per la sua elevata flessibilità e l'effetto barriera contro l'acqua. Il suo scarso carattere adesivo è migliorato mediante gruppi funzionali chimici che gli permettono di raggiungere una buona adesione con altri materiali diversi, in particolare con il vetro.

Per verificare il carattere adesivo del polietilene con il vetro, in questa tesi è stato scelto di testare due materiali polimerici basati su LLDPE con molecole chimiche funzionali: uno è un polietilene reticolabile (PE-MAH) e l'altro è una resina polietilenica ionomerica (EMAA). Al fine di simulare una cella solare e studiarne le caratteristiche dell'incapsulante testandone l'efficacia adesiva e compararne le proprietà meccaniche, si è scelto di realizzare dei sistemi adesivi vetro/ polimero adesivo/vetro.

I risultati mostrati in questa tesi hanno dimostrato che l'adesivo PE-MAH, a causa della sua struttura reticolata, ha mostrato la migliore potenza adesiva, la migliore stabilità termica, la minore bagnabilità (resistendo quindi più a una possibile azione idrolitica dell'acqua) e la minore permeabilità ai gas, rispetto all'EMAA e per questo, è risultato essere un ottimo adesivo incapsulante adatto per le celle solari ed un ottimo materiale per la sigillatura.

Un'applicazione in cui il polietilene è notevolmente utile e maggiormente impiegato è in ambito biomedico, dove fondamentale è la richiesta dei requisiti di biocompatibilità e



inerzia chimica. Il polietilene nella forma UHMWPE è il biomateriale utilizzato moltissimo nell'interfaccia delle articolazioni mobili, come le protesi dell'anca e del ginocchio, insieme ai metalli come acciaio o leghe di Titanio. La coppa acetabolare in metallo, ad esempio, è generalmente coperta da un foglio di UHMWPE, al fine di ridurre l'attrito con la testa del femore artificiale. Tuttavia, la frizione tra le parti mobili, determina l'usura del UHMWPE con liberazione di detriti e frammenti che, rimanendo all'interno dell'organismo attorno alla protesi, determinano il rigetto dei materiali estranei da parte dell'organismo e inducono l'osteolisi (riassorbimento dell'osso), riconosciuta come una delle principali cause di fallimento prematuro della sostituzione totale dell'articolazione.

Obiettivo raggiunto di questa tesi è stato quello di formulare un innovativo materiale nanocomposito costituito da UHMWPE di grado biomedico, nanofiller carbonioso e olio di paraffina, con incrementate proprietà di resistenza all'usura. La degradazione dei materiali polimerici è stata eseguita in liquido sinoviale simulato (SSF) a 37 °C, durante determinati periodi (1-2-4-8 settimane) al fine di riprodurre le condizioni di una articolazione mobile e per valutarne l'evoluzione nel tempo "in vitro".

La necessità di lavorarlo insieme ad additivi quali l'olio di paraffina ed il filler carbonioso è nata dal fatto che l'olio di paraffina ne facilita la lavorabilità in quanto ne abbassa l'estrema viscosità ed inoltre elimina i difetti reticolari nel cristallo polimerico incrementandone grado di ordine e conseguentemente, proprietà meccaniche. Inoltre la presenza del filler carbonioso implementa la resistenza meccanica dell'UHMWPE quando esso viene disperso mediante la tecnologia del Ball Milling, che assicura una interna miscelazione tra polimero ed agente di rinforzo. In termini ingegneristici ciò indica che il tempo d'impiego di una protesi con questa nuova formulazione in situ potrebbe essere incrementato rispetto alle protesi comunemente utilizzate.

Tutti i risultati mostrati in questa tesi, avvalorati dalla teoria, la rafforzano e integrano la letteratura già esistente, aggiungendo dei tasselli in più al progresso della conoscenza del polietilene e della sua versatilità in ambito ingegneristico.

L'attività di ricerca svolta durante il Dottorato è stata molto stimolante, e mi ha permesso di approfondire molti aspetti derivanti dall'uso dei polimeri che meritano ulteriori approfondimenti. In effetti, gli argomenti trattati finora non li considero conclusi, ma mi auguro possano rappresentare un inizio, una straordinaria opportunità di



ricerca. Spero che il lavoro svolto negli anni del mio Dottorato, riassunto in questa tesi, possa essere utile e, spero, nel mio futuro prossimo, di poter continuare a lavorare nel mondo della ricerca per avere l'opportunità di confrontarmi con ricercatori di fama nazionale e internazionale e di fornire, con serietà e competenza, il mio contributo nella ricerca scientifica.

Lavorare con la Prof. Annamaria Visco è stata un'esperienza meravigliosa e una grande opportunità di crescita in termini personali e professionali, in un ambiente vivace e intellettualmente stimolante in cui ho rafforzato legami professionali che già esistevano stabilendone di nuovi e creando partnership che presumibilmente continueranno in futuro.

L'Attività di Ricerca svolta durante il Dottorato ha portato ad oggi, oltre che alla tesi di Dottorato, alla pubblicazione di n. 5 contributi in riviste internazionali con referee con fattore d'impatto, n. 10 proceeding in extenso in riviste internazionali con referee con fattore d'impatto, n. 2 partecipazioni a congressi internazionali con n. 4 contributi poster nonché a n. 1 contributo in extenso su Atti di congresso internazionale. Ulteriori dati sperimentali saranno oggetto di stesura di lavori e/o comunicazioni a congresso da presentare nell'anno corrente.



BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] M. Vert *et al.*, “Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, no. 2, pp. 377–410, 2012.
- [2] L. Dosser, K. Hix, K. Hartke, R. Vaia, and M. Li, “Micromachining of carbon nanocomposites with Nd:YAG and Nd:YVO 4 frequency-converted solid state lasers,” *Phot. Process. Microelectron. Photonics III*, vol. 5339, p. 27, 2004.
- [3] L. Torrisci, F. Caridi, A. M. Visco, and N. Campo, “Polyethylene welding by pulsed visible laser irradiation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2567–2575, 2011.
- [4] A. M. Visco, G. Galtieri, L. Torrisci, and C. Scolaro, “Properties of Single- and Double-Lap Polymeric Joints Welded by a Diode Laser,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 20, no. 5, pp. 442–456, 2015.
- [5] G. Galtieri, A. Visco, D. Nocita, L. Torrisci, G. Ceccio, and C. Scolaro, “Polyethylene laser welding based on optical absorption variations,” *J. Instrum.*, vol. 11, no. 4, 2016.
- [6] E. Radin, S. Simon, R. Rose, and I. Paul, “Biomeccanica in ortopedia e traumatologia,” pp. 11–32.
- [7] Donald R. Askeland, F. Haddleton, P. Green, and H. Robertson, *The Science and Engineering of Materials*, 3 Ed. University of London, 2001.
- [8] William D. Callister Jr, *Scienza E Ingegneria dei Materiali. Una introduzione*, 2nd ed. 2007.
- [9] Andrew J. Peac, *Handbook of Polyethylene - Structure, Properties, and Applications*, 1st ed. New York - Basel, 2000.
- [10] S. S. Brückner *et al.*, *Scienza e tecnologia dei materiali polimerici*, 3 Ed. 2016.
- [11] M. P. McDaniel, *A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization*, 1st ed., vol. 53, no. C. Elsevier Inc., 2010.
- [12] William F. Smith, *Scienza e tecnologia dei materiali*. Milano, 1993.
- [13] J. B. P. Soares and T. F. L. McKenna, *Polyolefin Reaction Engineerin*, 1st ed. 2012.
- [14] Birnkraut HW., “Synthesis of UHMWPE,” in *Ultra-high molecular weight polyethylene as a biomaterial in orthopedic surgery*, H. Willert, G. Buchtorn, and P. Eyerer, Eds. Hogrefe & Huber Publishers, 1991.
- [15] Steven M. Kurtz, *UHMWPE Biomaterials Handbook*, Second. MA-USA: Academic Press, 2009.
- [16] K. SM., O. Muratoglu, M. Evans, and AA. Edidin, “Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty.,” *Biomaterials*, vol. 20, pp. 1659–88, 1999.



- [17] A. Bellare, H. Schnablegger, and R. Cohen, “A small-angle x-ray scattering study of high-density polyethylene and ultra-high molecular weight polyethylene.,” *Macromolecules*, vol. 17, pp. 2325–33, 1995.
- [18] S. M. Kurtz, *The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement*, 1st ed. London, Uk, 2004.
- [19] ISO 5834-1/2, “Implants for surgery – Ultra-high-molecular-weight polyethylene – Part 2: Moulded forms,” 2014.
- [20] A. M. Visco, V. Brancato, N. Campo, L. Torrisi, F. Caridi, and M. Cutroneo, “Modification in polyethylene-iron oxide joints induced by laser irradiation,” *Appl Surf. Sci.*, vol. 272, pp. 99–103, 2013.
- [21] H. Potente, G. Fiegler, H. Haferkamp, M. Fargas, A. Von Busse, and J. Bunte, “An approach to model the melt displacement and temperature profiles during the laser through-transmission welding of thermoplastics.,” *Polym. Eng. Sci.*, pp. 1565–1575, 2006.
- [22] A. Olowinsky and A. Rosner, “Laser Welding of Polymers: Established process but still not at its best,” *Laser Tech. J.*, vol. 9, no. 2, pp. 52–56, 2012.
- [23] S. Katayama and Y. Kawahito, “Laser direct joining of metal and plastic,” *Scr. Mater.*, vol. 59, pp. 1247–1250, 2008.
- [24] S. T. Amancio-Filho and J. F. dos Santos, “Joining of Polymers and Polymer–Metal Hybrid Structures: Recent Developments and Trends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, pp. 1461–1476, 2009.
- [25] S. Glaser, “Colorants and special additives for laser welding,” *Join. Plast.*, no. April, pp. 1–5, 2006.
- [26] A. M. Visco, V. Brancato, M. Cutroneo, C. Scolaro, F. Caridi, and L. Torrisi, “Applications of laser welding for the joint of plastic materials,” in *Proceedings Congresso Nazionale: III° Workshop Plasmi, Sorgenti, Biofisica ed Applicazioni*, 2012.
- [27] “Laser Welding and Laser Marking of plastics.” [Online]. Available: <https://treffert.eu/product-expertise/laserwelding-lasermarking-plastic/>.
- [28] L. Torrisi, A. M. Visco, N. Campo, and F. Caridi, “Pulsed laser treatments of polyethylene films,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 268, pp. 3117–3121, 210AD.
- [29] A. Visco and C. Scolaro, “White/light white polyethylene joints obtained by diode laser welding process,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 23, no. 4, pp. 354–361, 2018.
- [30] Zifeng NI and Guomei C. ., “Wettability and water absorption of irradiation cross-linked UHMWPE,” *Adv Mat Res*, pp. 287–290: 1402–1405, 2011.
- [31] G. Sui, W. H. Zhong, X. Ren, X. Q. Wang, and X. P. Yang, “Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 115, pp. 404–412, 2009.
- [32] S. Ge, X. Kang, and Y. Zhao, “One-year biodegradation study of UHMWPE as artificial joint materials: Variation of chemical structure and effect on friction and



- wear behavior.,” *Wear*, vol. 271, pp. 2354–2363, 2011.
- [33] S. Yousef, “In Carbon Nanotubes–Current Progress of Their Polymer Composites,” in *Polymer Nanocomposite Artificial Joints*, M. Berber, Ed. London, UK: InTechOpen, 2016, pp. 253–273.
- [34] D. Pokorny, M. Slouf, F. Vesely, P. Fulin, D. Jahoda, and A. Sosna, “Distribution of UHMWPE wear particles in periprosthetic tissues of total hip replacements,” *Acta Chir. Orthop. Tr.*, vol. 77, pp. 87–92, 2010.
- [35] A. M. Visco, N. Campo, V. Brancato, and M. Trimarchi, “Influence of α -Tocopherol Load and Annealing Treatment on the Wear Resistance of Biomedical UHMWPE Irradiated with Electron Beam,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 18, pp. 545–556, 2013.
- [36] P. Bracco., V. Brunella, M.P. Luda, E. M. B. de. Prever, M. Zanetti, and L. Costa., “Oxidation behavior in prosthetic UHMWPE components sterilized with high-energy radiation in the presence of oxygen,” *Polym. Degr. Stabil.*, vol. 91, pp. 3057–3064, 2006.
- [37] S. Yoshinori, M. Teruo, and C. Jian, “Effect of synovia constituents on friction and wear of ultra-high molecular weight polyethylene sliding against prosthetic joint materials.,” *Wear*, vol. 216, pp. 213–219, 1998.
- [38] Y. Xue, W. Wu, O. Jacobs, and B. Schädel, “Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes,” *Polym. Test.*, vol. 25, pp. 221–229, 2006.
- [39] H. Akadama and M. Mizuno, “TA simulated synovial fluid for wear characterization of artificial hip joints by a hip joint simulator,” *Key Eng. Mater.*, pp. 309–311, 1273–1276, 2006.
- [40] M. Roba, M. Naka, E. Gautier, and N. D. Spencer, “Crockett, R. The adsorption and lubrication behavior of synovial fluid proteins and glycoproteins on the bearing-surface materials of hip replacements,” *Biomaterials*, vol. 30, pp. 2072–2078, 2009.
- [41] E. A. Balazs, D. Watson, I. F. Duff, and S. Roseman, “Hyaluronic acid in synovial fluid. I. Molecular parameters of hyaluronic acid in normal and arthritis human fluids.,” *Arthritis Rheumatol.*, vol. 10, pp. 357–376, 1967.
- [42] M. P. Gispert, A. P. Serro, R. Colaço, and B. Saramago, “Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants,” *Wear*, vol. 260, pp. 149–158, 2006.
- [43] Y. Yan, A. Neville, and D. Dowson, “Biotribocorrosion of CoCrMo orthopaedic implant materials—Assessing the formation and effect of the biofilm,” *Tribol. Int.*, vol. 40, pp. 1492–1499, 2007.
- [44] A. M. Visco, N. Campo, L. Torrisi, M. Cristani, D. Trombetta, and A. Saija, “Electron beam irradiated UHMWPE: Degrading action of air and hyaluronic acid,” *Bio-Med. Mater. Eng.*, vol. 18, pp. 137–148, 2008.
- [45] G. B. Cornwall, C. M. Hansson, A.J. Bowe, and J. T. Bryant, “Surface degradation features and microstructural properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE),” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 8, pp. 303–



309.

- [46] A. M. Azam, A. Ali, H. Khan, T. Yasin, and M. S. Mehmood, “Analysis of degradation in UHMWPE a comparative study among the various commercial and laboratory grades UHMWPE.,” in *Proceedings of the 14th International Symposium on Advanced Materials (ISAM 2015), National Centre for Physics, Islamabad, Pakistan, 12–16 October 2015*, 2016, p. 012025.
- [47] J. C. Baena, J. Wu, and Z. Peng, “Wear performance of UHMWPE and reinforced UHMWPE composites in arthroplasty applications: A review,” *Lubricants*, vol. 3, pp. 413–436, 2015.
- [48] S. Affatato, *Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints*, 1st ed. Cambridge, UK, 2012.
- [49] A. Visco, S. Yousef, G. Galtieri, D. Nocita, and J. Njuguna, “Thermal, Mechanical and Rheological behaviors of nanocomposites based on UHMWPE/Paraffin Oil/Carbon Nano filler obtained by using different dispersion techniques,” *JOM-Springer 2016*, vol. 68, pp. 1078–1089, 2016.
- [50] A. Visco, S. Yousef, C. Scolaro, C. Espro, and M. Cristani, “Tribological Behavior of Nanocomposites Based on UHMWPE Aged in Simulated Synovial Fluid,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 11, p. 1291, 2018.
- [51] S. L. Liu, J. Y. Chen, and Y. Cao, “Effect of solid paraffin on the integrity of welded interfaces and properties of ultra-high molecular weight polyethylene.,” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 57, pp. 168–176, 2015.
- [52] M. C. Galetz, T. Bla, H. Ruckdäschel, J. K. W. Sandler, V. Altstädt, and U. Glatzel, “Carbon nanofibre-reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for tribological applications. J.,” *Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, pp. 4173–4181, 2007.
- [53] W. J. Wood, R. G. Maguire, and W. H. Zhong, “Improved wear and mechanical properties of UHMWPE–carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing process.,” *Compos. Part B*, vol. 42, pp. 584–591, 2011.
- [54] S. W. Kim and Y. Chun, “Barrier property by controlled laminar morphology of LLDPE/EVOH blends,” *KoreanJ.Chem.Eng.*, vol. 164, no. 4, pp. 511–517, 1999.
- [55] J. Xie *et al.*, “Innovative Linear Low Density Polyethylene Nanocomposite Films Reinforced with Organophilic Layered Double Hydroxides: Fabrication, Morphology and Enhanced Multifunctional Properties,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 52, 2018.
- [56] Y. Wang, A. J. Easteal, and X. D. Chen., “Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films,” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 11, pp. 169–178, 1998.
- [57] L. Kubík and S. Zeman, “Determination of oxygen permeability of polyethylene and polypropylene nonwoven fabric foils.,” *Res. Agr. Eng.*, vol. 59, no. 3, pp. 105–113, 2013.
- [58] P. P. Kundu and S. Choe, “Transport of Moist Air Through Microporous Polyolefin Films,” *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 43, no. 2, pp. 143–



- 186, 2003.
- [59] A. Visco, G. Di Marco, C. Scolaro, D. Iannazzo, and L. Torrisi, “Thermo-mechanical and physical characterization of polyolefin based films for photovoltaic cells,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1981, 2018.
- [60] B. Flaconnèche, J. Martin, and M.H. Klopffer, “Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride),” *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP*, vol. 56, no. 3, pp. 261–278, 2001.
- [61] V. Compafi, A. Andrio, M. L. Lôpe, and R. E., “Effect of annealing on the permeation characteristics of gases of coextruded LLDPE films,” *Polymer (Guildf)*, vol. 37, no. 26, p. 5831, 1996.
- [62] C. P. Lee, C. T. Li, and K. T. Ho, “Use of organic materials in dye-sensitized solar cells,” *Mater. Today*, vol. 20, pp. 267–283, 2017.
- [63] A. Visco, C. Scolaro, D. Iannazzo, and G. Di Marco, “Comparison of physical-mechanical features of polyethylene based polymers employed as sealants in solar cells,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 24, no. 2, pp. 97–104, 2019.
- [64] G. Calogero, P. Calandra, A. Irrera, A. Sinopoli, I. Citro, and G. Di Marco, “A new type of transparent and low cost counter-electrode based on platinum nanoparticles for dye-sensitized solar cells,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 1838–1844, 2011.
- [65] A. Morlier, S. Cros, J. P. Garandet, and N. Alberola, “Gas barrier properties of solution processed composite multilayer structures for organic solar cells encapsulation. Sol.,” *Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 115, pp. 93–99, 2013.
- [66] I. Topolniak *et al.*, “Applications of polymer nanocomposites as encapsulants for solar cells and LEDs: impact of photodegradation on barrier and optical properties,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 145, pp. 52–59, 2017.
- [67] A. Lertngim *et al.*, “Preparation of surlyn films reinforced with cellulose nanofibres and feasibility of applying the transparent composite films for organic photovoltaic encapsulation,” *R Soc. Open Sci.*, vol. 4, no. 170792., 2017.
- [68] M. C. C. de Oliveira, A. S. A. C. Diniz, M. M. L. Viana, and V. de Freitas Cunha, “The causes and effects of degradation of encapsulant ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) in crystalline silicon photovoltaic modules: A review,” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 81, pp. 2299–2317, 2018.
- [69] A. Badiee, I. A. Ashcroft, and R. D. Wildman, “The thermo-mechanical degradation of ethylene vinyl acetate used as a solar panel adhesive and encapsulant,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 68, pp. 212–218, 2016.
- [70] F. P. La Mantia, V. Malatesta, M. Ceraulo, M. C. Mistretta, and P. Koci, “Photooxidation and photostabilization of EVA and cross-linked EVA,” *Polym. Test.*, vol. 51, pp. 6–12, 2016.
- [71] H. Pettersson *et al.*, “Parallel-connected monolithic dye-sensitised solar modules,” *Progr. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 18, pp. 340–345, 2010.
- [72] L. Torrisi, C. Scolaro, and N. Restuccia, “Wetting ability of human blood in the presence of gold nanoparticles,” *Gold Bull.*, vol. 51, no. 3, pp. 111–121, 2018.



- [73] C. Scolaro and L. Torrisi, “Wetting ability of biological liquids in presence of metallic nanoparticles,” in *XIX International Conference on Mechanics in Medicine and Biology*, 2014.
- [74] D. Roylance, *Mechanical Properties of Materials*. 2008.
- [75] S. Yousef, “Polymer Nanocomposite Artificial Joints.”
- [76] ASTM D7334-08, “Standard practice for surface wettability of coatings, substrates and pigments by advancing contact angle measurement,” *Am. Soc. Test. Mater.*, vol. 05.06, no. Reapproved, pp. 1–3, 2013.
- [77] A. Marmur, “A Guide to the Equilibrium Contact Angles Maze,” in *Contact angle, Wettability and Adhesion*, K. L. Mittal, Ed. Leiden: Koninklijke Brill NV., 2009, pp. 1–18.
- [78] R. N. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 988–994, 1936.
- [79] R. F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*. New York, 2007.
- [80] ASTM D2240, “Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness,” pp. 1–13, 2015.
- [81] vulcanonline, “Shore A Shore D.” [Online]. Available: <https://www.vulcanonline.it/2017/03/14/shore-a-shore-d/>. [Accessed: 21-May-2019].
- [82] xpolymers, “Scala durezza shore - Polypedia - Proprietà dei polimeri - Fische.” [Online]. Available: <https://www.xpolymers.it/scala-durezze-shore.html>. [Accessed: 21-May-2019].
- [83] B. Bhushan, *Modern Tribology Handbook Volume One*. 2001.
- [84] ASTM G99, “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus,” 2000.
- [85] S. Yousef, A. Visco, G. Galtieri, D. Nocita, and C. Espro, “Wear behaviour of UHMWPE reinforced by carbon nano filler and paraffin oil for joint replacement,” vol. 73, pp. 234–244, 2017.
- [86] Pietro Mazzeo, *Spettroscopia Chimica Analitica*. Roma, 1996.
- [87] H. Mehrer, *Diffusion in solids - Fundamentals, Methods, Materials Diffusion-Controlled Processes*. Heidelberg, New York, 2007.
- [88] ASTM AD570-98, “Standard Test Method for Water Absorption of Plastics,” 1998.
- [89] A. Kootsookos and A. P. Mouritz, “Seawater durability of glass- and carbon-polymer composites,” *Compos Sci Technol*, vol. 64, pp. 1503–1511.
- [90] C. Scolaro, “Study, physical characterization and wetting ability aspects of biomaterials,” PhD Thesis, Doctorate in Physics, University of Messina Publ. (Italy), A.A. 2014.
- [91] S. Spriano *et al.*, “How do wettability, zeta potential and hydroxylation degree affect the biological response of biomaterials?,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 74, pp.



542–555, 2017.

- [92] A. Rostagni, *Fisica Generale, Vol. I*. Torino, 1973.
- [93] R. A. Phillips, D. D. Van Slyke, B. Hamilton, and V. P. Dole, “Measurement of specific gravities of whole blood and plasma by standard copper sulphate solutions,” *J. Biol. Chem.*, pp. 305–330, 1949.
- [94] F. K. Hansen and G. Rodsrud, “Surface Tension by Pendant Drop. I. A Fast Standard Instrument Using Computer Image Analysis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 141, no. I, pp. 1–9, 1991.
- [95] H. Stark and S. Schuster, “Comparison of various approaches to calculating the optimal hematocrit in vertebrates,” *J. Appl. Physiol.*, vol. 113, no. 3, pp. 355–367, 2012.
- [96] A. Visco *et al.*, “Static and dynamic characterization of biomedical polyethylene laser welding using biocompatible nano-particles,” *EPJ Web Conf.*, vol. 167, p. 05009, 2018.
- [97] Lipowitz Alan J., “Synovial Fluid.” [Online]. Available: http://cal.vet.upenn.edu/projects/saortho/chapter_86/86mast.htm.
- [98] B. Alberts *et al.*, *Molecular Biology of the Cell*. 2007.
- [99] C. Scolaro, A. Visco, L. Torrisci, N. Restuccia, and E. Pedullà, “Modification induced by laser irradiation on physical features of plastics materials filled with nanoparticles,” *EPJ Web Conf.*, vol. 167, p. 05008, 2018.
- [100] A. Visco, C. Scolaro, A. Quattrocchi, and R. Montanini, “Response to fatigue stress of biomedical grade polyethylene joints welded by a diode laser,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 86, no. July, pp. 390–396, 2018.
- [101] M. Šupová, G. S. Martynková, and K. Barabaszová, “Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review,” *Sci. Adv. Mater.*, vol. 3, pp. 1–25, 2011.
- [102] A. M. Visco, L. Torrisci, G. Galtieri, and C. Scolaro, “Effect of the filler amount on the optical absorption properties and the surface features of polymeric joints based on biomedical UHMWPE welded by a Nd:YAG laser,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 30, no. 12, pp. 1675–1692, 2017.
- [103] E. Ghorbel, G. Casalino, and S. Abed., “Laser diode transmission welding of polypropylene: Geometrical and microstructure characterization of weld,” *Mater. Des.*, vol. 30, pp. 2745–2751, 2009.
- [104] I. Hadriche, E. Ghorbel, N. Masmoudi, and G. Casalino, “Investigation on the effects of laser power and scanning speed on polypropylene diode transmission welds,” *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 50, pp. 217–226, 2010.
- [105] C. Scolaro, L. Torrisci, M. Cutroneo, and L. Velardi, “Wetting ability modifications in biocompatible polymers induced by pulsed lasers,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 508, no. 1, pp. 1–6, 2014.
- [106] A. Reznickova, A. Chaloupka, J. Heit, Z. Kolska, and V. Svorcik, “Surface properties of polymers treated with F2 laser,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, pp. 296–300, 2012.



- [107] J. Lawrence and L. Li., “Modification of the wettability characteristics of polymethyl methacrylate (PMMA) by means of CO₂, Nd: YAG, excimer and high power diode laser radiation.,” *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. 303, pp. 142–149, 2001.
- [108] A. Kurella and N. B. Dahotre., “Review paper: Surface modification for bioimplants: The role of laser surface engineering,” *J. Biomater. Appl.*, vol. 20, pp. 5–47, 2005.
- [109] G. Sala, L. Di Landro, A. Airoidi, and P. Bettini, “I Materiali Polimerici: Struttura Molecolare e Caratteristiche,” in *Dispense del corso di Tecnologie e materiali aerospaziali*, Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale – Politecnico di Milano, Ed. .
- [110] T. Das and S. Roy, “Heat sensing thermoplastic elastomer base on polyolefins for encapsulation applications,” in *Thermoplastic elastomer-syntesys and application*, Intech, Ed. Cina, 2015, pp. 95–113.
- [111] N.C.Park, J.S.Jeong, B.J.Kang and D.H.Kim, “The effect of encapsulant discoloration and delamination on the electrical characteristics of photovoltaic module,” *Microelectron Reliab.*, vol. 53, pp. 1818–1822, 2013.
- [112] “Forza di adesione - Metodo con giunto a taglio (lap joint) (cod. D.16).” [Online]. Available: http://www.apmlab.com/1/adesione_882732.html.
- [113] H. L. Huang, Z. H. Yao, J. H. Yang, Y. Wang, D. A. Shi, and J. H. Yin., “Morphology, structure, and rheological property of linear low-density polyethylene grafted with acrylic acid,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, pp. 2538–2544, 2001.
- [114] Z. M. O. Rzayev, “Graft copolymers of maleic anhydride and its isostructural analogues: High performance engineering materials,” *Int. Rev. Chem. Eng.*, vol. 3, pp. 153–215, 2011.
- [115] K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, and S. Yano, “Order-disorder Transition of Ionic Cluster in Ionomers,” *Macromolecules*, vol. 22, pp. 226–233, 1989.
- [116] M. Ardanuy, J. I. Velasco, M. L. MasPOCH, L. Haurie, and A. I. Fernandez, “Influence of EMAA Compatibilizer on the Structure and Properties of HDPE/Hydrotalcite Nanocomposites Prepared by Melt Mixing,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, pp. 950–958, 2009.
- [117] V. Compañ, A. Andrio, M. L. López, and E. Riande, “Effect of annealing on the permeation characteristics of gases of coextruded LLDPE films,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 37, pp. 5831–5837, 1996.
- [118] M. Pino, R. A. Duckett, and I. M. Ward, “Single and mixed gas diffusion through polyethylene films,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, pp. 4882–4890, 2005.
- [119] S. V. Panin, L. A. Kornienko, V. O. Nguyen, Duc Anh, Alexenko, and L. R. Ivanova, “Enhancement of mechanical and tribotechnical properties of polymer composites with thermoplastic UHMWPE and PEEK matrices by loading carbon nanofibers/nanotubes,” in *AIP Conference Proceedings Mechanics, Resource And Diagnostics Of Materials And Structures (Mrdms-2017): Proceedings of the 11th International Conference on Mechanics, Resource and Diagnostics of*



- Materials and Structures, Ekaterinburg, Russia, 11–15 Decem, 2017, pp. 1915, 030015.*
- [120] Chakrabarty, V. G., and L. D. M., “Polyethylene in knee arthroplasty: A review,” *J. of Clin. Orthop. trauma*, vol. 6, pp. 108–112, 2015.
- [121] R. M. Silverstein, G.C.Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Third ed. New York, 1974.
- [122] H. T. Chiu and J. H. Wang, “Characterization of the rheological behavior of UHMWPE gels using parallel plate rheometry,” *J. Appl. Polym. Sci*, vol. 70, pp. 1009–1016, 1998.
- [123] M. C. Hough and D. C. Wright, “Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous thermoplastics,” *Polym. Test.*, vol. 15, pp. 407–421, 1996.
- [124] J. Lagaron, J. Pastor, and B. Kip, “Role of an active environment of use in an environmental stress crack resistance (ESCR) test in stretched polyethylene: A vibrational spectroscopy and a SEM study,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, pp. 1629–1636, 1999.
- [125] C. Santulli, “Degradazione polimeri parte 1 2011.” [Online]. Available: https://www.academia.edu/3338314/Degradazione_polimeri_parte_1_2011.
- [126] D. Wright, *Environmental Stress Cracking of Plastics*, 1st ed. Shawbury, UK, 1996.
- [127] Y. Bin, A. Yamanaka, Q. Chen, Y. Xi, X. Jiang, and M. Matsuo, “Morphological, electrical and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene and multi-wall carbon nanotube composites prepared in decalin and paraffin,” *Polym. J.*, vol. 39, pp. 598–609, 2007.
- [128] S. Fiorito, A. Serafino, F. Andreola, A. Togna, and G. Togna, “Toxicity and biocompatibilità of carbon nanoparticles,” *J. Nanosci. Nanotech*, vol. 6, pp. 1–9, 2006.
- [129] Y. Chen, Y. Qi, Z. Tai, X. Yan, F. Zhu, and Q. Xue, “Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites,” *J., Eur. Polym.*, vol. 48, pp. 1026–1033, 2012.
- [130] M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. I. Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, and J. L. Gervasoni, *Graphene.Science Handbook: Applications and Industrialization*., Boca Raton, FL, 2016.
- [131] S. M. Fröhlich, V. Dorrer, V.-M. Archodoulaki, G. Allmaier, and M. Marchetti-Deschmann, “Synovial fluid protein adsorption on polymer-based artificial hip joint material investigated by MALDI-TOF mass spectrometry imaging,” *EuPa open Proteomics*, vol. 4, pp. 70–80, 2014.

RINGRAZIAMENTI ... IN FOTO

A conclusione di questa tesi di Dottorato, ringrazio coloro che mi hanno sostenuto e incoraggiata a raggiungere questo importante traguardo. Intraprendere un secondo Dottorato è stata un'esperienza gratificante perché mi ha permesso di accrescere le mie conoscenze, di legare con nuove persone, di affrontare e riuscire a superare tante sfide quando il proprio orizzonte di vita sembrava ben chiaro e definito da specifiche strade di pensiero.

Per avermi dato l'opportunità di realizzare questo obiettivo, per aver creduto in me e per avermi dato la possibilità di superare me stessa, contribuendo in modo rilevante alla mia formazione personale e professionale grazie alla sua serietà, cordialità e passione per la ricerca scientifica, voglio ringraziare innanzitutto il mio tutor, la Prof. Annamaria Visco.

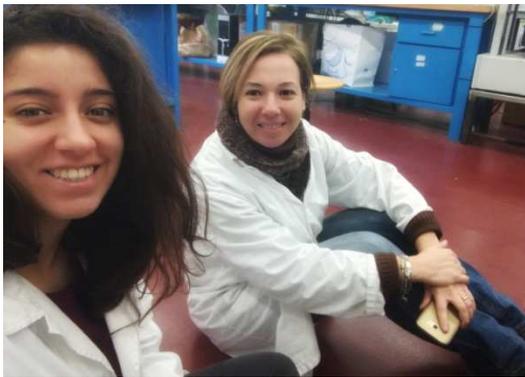
Sono infinitamente grata alla mia grande famiglia per tutti i sacrifici che hanno dovuto affrontare pazientemente, sempre pronti a capirmi e a supportarmi! Grazie!

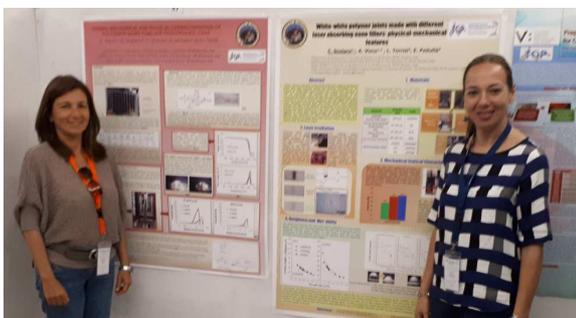
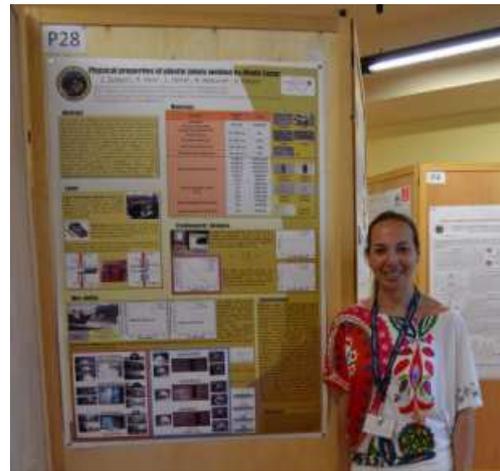
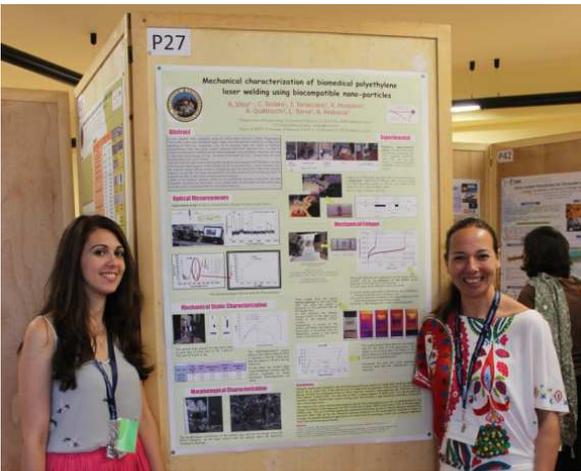
Ringrazio infine tutti i Docenti con i quali ho collaborato, e soprattutto i miei colleghi ed i tesisti che si sono succeduti e che hanno riempito questi anni impegnativi, ma assolutamente appaganti, di momenti di pura amicizia, di gioia e di tantissime risate.











Grazie!