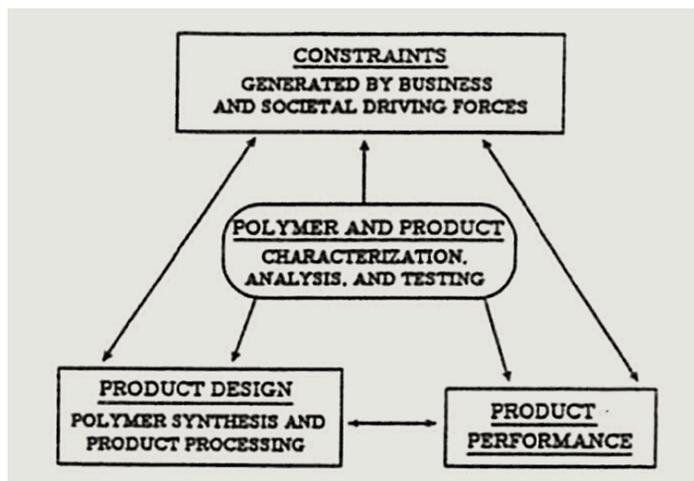


Application Note

Analisi dei polimeri: la parola al SEM

Fig. 1 - Schema apparso nel 1990 nella prefazione del volume "Characterisation of Polymers" della serie *Advances in Chemistry* dell' American Chemical Society. I concetti espressi sono ancora estremamente attuali e ben rappresentano il ruolo chiave della caratterizzazione dei polimeri. [1]



Introduzione

La caratterizzazione dei polimeri nello studio e nello sviluppo di un prodotto ne guida l'ingegnerizzazione, permette il controllo delle prestazioni del materiale e del prodotto stesso, risponde alle richieste e alle necessità che provengono dal mercato e dalla società.

I materiali polimerici possono avere una struttura e una morfologia molto complesse che dipendono dalle unità costituenti e dalle interazioni tra le stesse. Lo studio di tali interazioni a livello micro e talvolta nanoscopico, risulta fondamentale per prevedere e comprendere le proprietà macroscopiche che il materiale finale possiederà, tenendo ben presente che esse risultano migliorate rispetto a quelle dei componenti puri non sulla base di semplici regole additive, ma piuttosto grazie a molteplici effetti sinergici che dipendono dalla composizione della miscela polimerica e dalla metodologia di lavorazione.

Lo studio di queste proprietà richiede un approccio multidisciplinare che comprende aspetti reologici, dinamico-meccanici e morfologici. Il controllo morfologico sulla struttura interna del materiale mediante analisi di microscopia elettronica SEM e TEM durante la preparazione di una miscela polimerica è un aspetto chiave nella produzione di nuovi materiali, poiché permette di individuare le azioni da intraprendere nei processi di produzione per migliorare le proprietà finali dei materiali sviluppati. Le caratteristiche morfologiche delle miscele possono essere studiate approfonditamente mediante SEM grazie alla diretta visualizzazione delle fasi: generalmente una fase continua (la matrice) e una o più fasi disperse corrispondenti ai componenti minoritari.

La forma, la dimensione e la distribuzione delle fasi sono indicative non soltanto delle effettive interazioni tra i polimeri e gli additivi presenti in miscela, ma anche delle proprietà finali, con particolare riferimento alle proprietà meccaniche, termiche e reologiche.

Requisiti del campione per l'analisi al SEM

La formazione dell'immagine al microscopio elettronico a scansione, a differenza del TEM che utilizza elettroni trasmessi, avviene ad opera degli elettroni secondari (SE) o degli elettroni retrodiffusi (BSE, *back-scattered*). Questo permette di analizzare campioni di qualsiasi spessore, senza dover ricavare sezioni ultrasottili. Il range di dimensioni spazia da pochi mm² fino a diversi cm². È possibile osservare anche campioni non perfettamente piani riuscendo a mettere a fuoco contemporaneamente superfici diverse, grazie all'elevata profondità di campo del SEM.

I campioni da analizzare possono essere ottenuti per fratturazione dopo raffreddamento del materiale in azoto liquido, in modo da osservare la superficie di frattura (*cross section*) e studiarne la struttura interna.

Essendo i polimeri materiali isolanti, per l'osservazione al SEM si consiglia di ricoprire la superficie con un materiale conduttivo come l'oro tramite uno *Sputter Coater* (Coxem SPT-20), o in alternativa lavorare in condizioni di basso vuoto (LV, *Low Vacuum*), sfruttando l'accessorio per il vuoto variabile, al fine di ridurre l'eccesso di carica indotto dal fascio elettronico incidente.

Informazioni ottenibili al SEM

L'analisi al SEM permette di ottenere immagini dall'aspetto tridimensionale, in grado di fornire informazioni sulla morfologia e sulla struttura interna del materiale con un potere risolutivo che può arrivare fino all'ordine dei nanometri. L'analisi con sonda EDX (*Energy Dispersive X-ray*) risulta invece efficace per la determinazione delle cariche inorganiche presenti nel campione e della loro distribuzione all'interno della matrice polimerica mediante mappe chimiche.

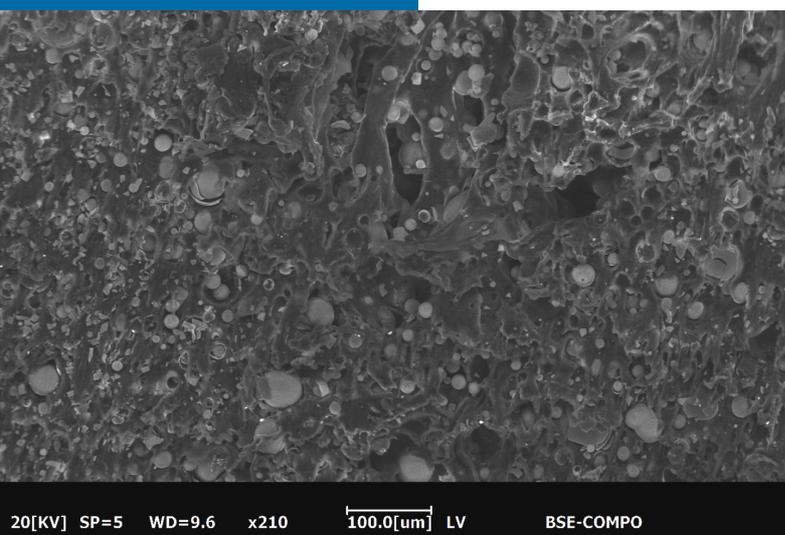


Fig. 2-3 - Immagini SEM-BSE su campione di PP caricato con filler inorganici. (Coxem CX-200plus, 20 kV, LV)

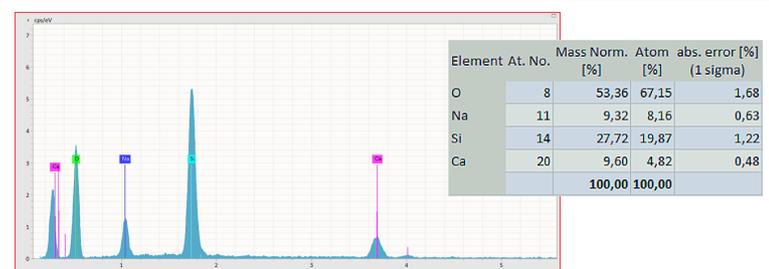
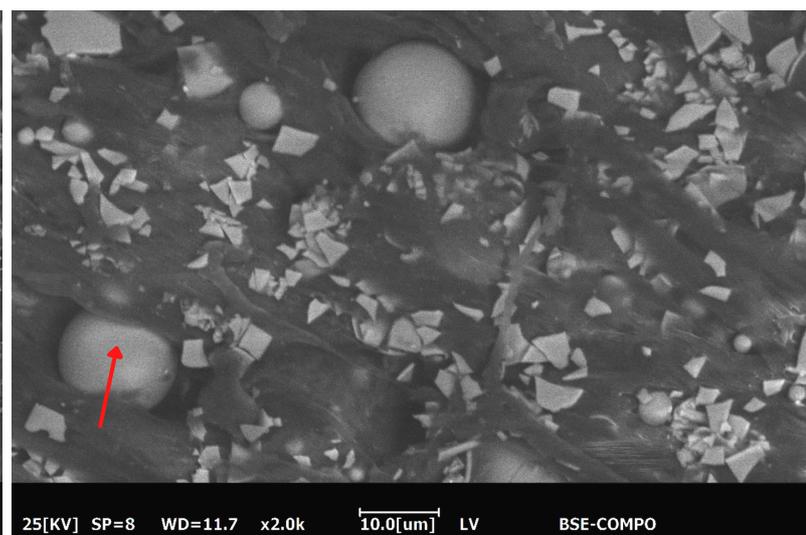


Fig. 4 - Spettro EDX registrato a 15 kV su una particella di silicato utilizzato come filler.

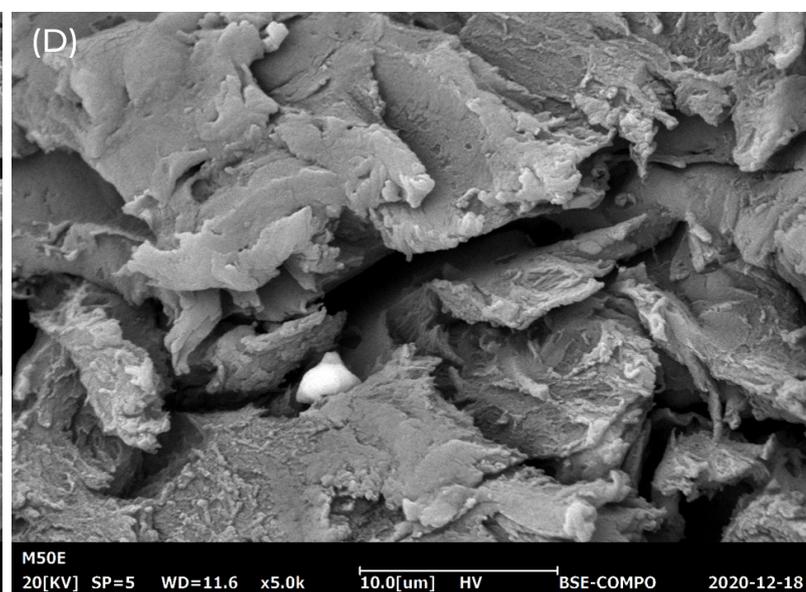
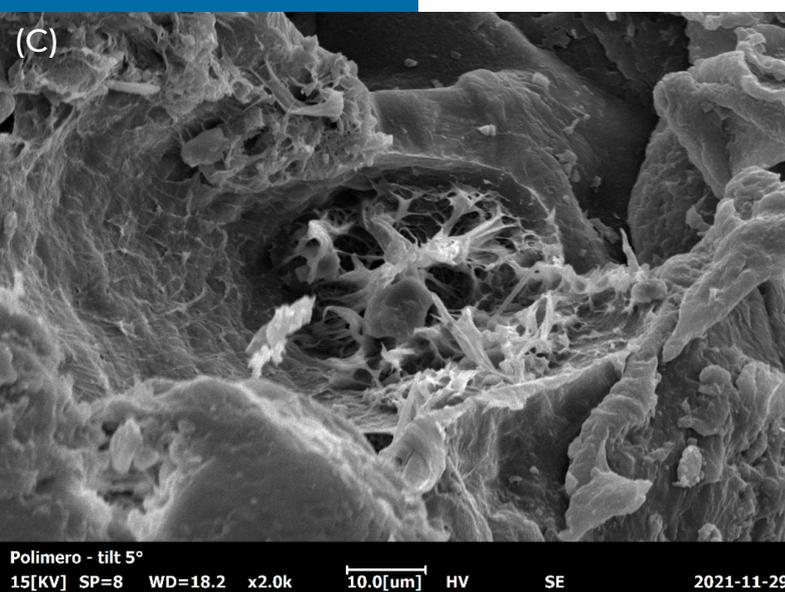
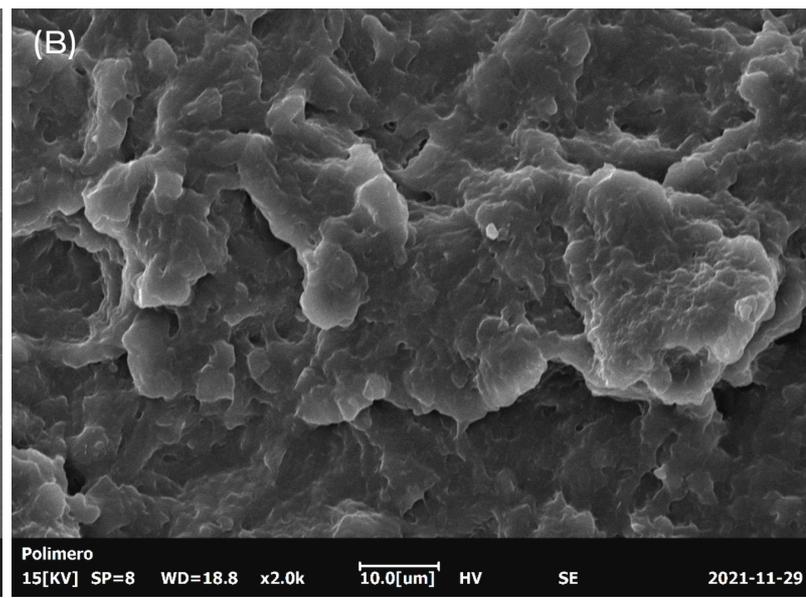
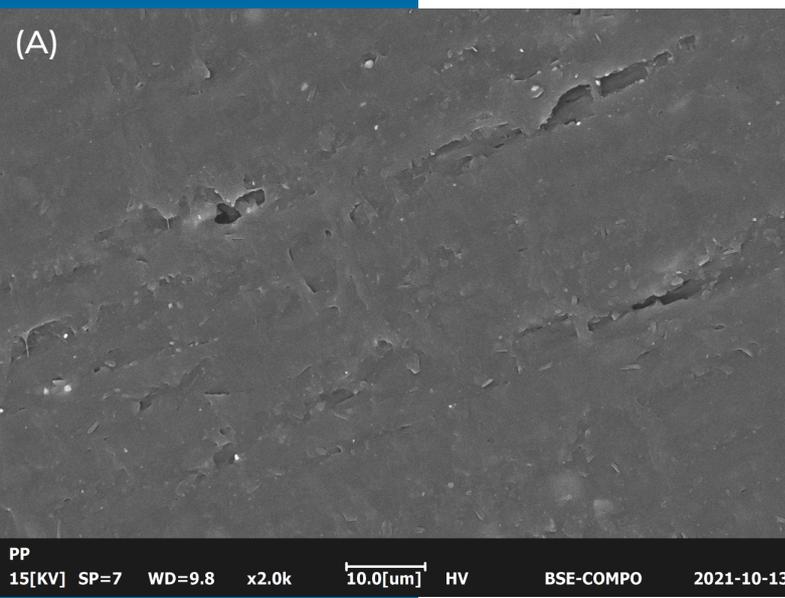
In questa Application Note si vuole fornire una panoramica di alcuni dei molteplici aspetti del nostro polimero che il SEM ci può aiutare a comprendere.

1. Uso di compatibilizzanti nelle miscele eterogenee

Quando le miscele sono costituite da polimeri miscibili tra loro, al SEM si osserva una sostanziale omogeneità delle fasi, mentre nel caso di miscele di polimeri immiscibili, si osserva una morfologia eterofasica, con un'adesione interfacciale più o meno buona, a seconda della presenza o meno di additivi compatibilizzanti. Dal punto di vista delle applicazioni, miscele con fasi poco adese tra loro hanno scarse proprietà meccaniche, ma l'aggiunta di un opportuno compatibilizzante (ad esempio un polimero aggraffato, un copolimero a blocchi o anche una specifica carica inorganica) può modificare completamente la morfologia del materiale.

L'analisi al SEM permette di valutare il grado di compatibilità delle diverse frazioni e prevedere il comportamento meccanico e termico del materiale. I parametri morfologici da considerare in questo tipo di analisi sono la forma e il diametro della fase dispersa e lo spessore dell'interfase, ovvero di quella frazione polimerica che costituisce l'interfaccia e che garantisce l'adesione tra le fasi.

Figg. 5-8 Miscele di polimeri con diverso grado di miscibilità: (A),(B) fasi omogenee; (C),(D) morfologia eterofasica. (Coxem EM-30AXN).



2. Proprietà meccaniche: prove a trazione e test di abrasione

Qualsiasi materiale sottoposto all'azione di una forza (carico) subisce una deformazione la cui entità dipende dal valore della forza applicata e dalla resistenza del materiale stesso.

La **prova a trazione** consiste nel sottoporre un provino normato del materiale in esame a uno sforzo assiale, gradatamente crescente fino a provocarne la rottura. Esistono materiali *fragili* che si rompono senza deformazione plastica e materiali *duttili* che si rompono dopo una deformazione più o meno evidente. La frattura avviene a seguito della propagazione di una cricca (o fessura), ed è quindi molto influenzata dalla presenza di microcricche, pori, inclusioni di particelle o incisioni dovute a difetti di fabbricazione o di progettazione.

L'osservazione al SEM della superficie di frattura di un provino sottoposto a prova di trazione permette di individuare le cause della rottura: nel campione mostrato nelle Figg.9-10 l'innesco proviene da un'inclusione presente nel materiale, mentre in Fig.11 si osservano diverse cavità nella matrice polimerica formatesi in fase di lavorazione. Nelle immagini è anche possibile apprezzare la deformazione plastica subita dal materiale durante il test a trazione.



Figg. 9-11 - Osservazione al SEM della superficie di frattura di un provino in PP dopo essere stato sottoposto a prova di trazione.
(Coxem CX-200plus, 15 kV)

La **resistenza all'abrasione** è la capacità di un materiale plastico di sottostare ad azioni meccaniche, quali raschiature, sfregamenti ed erosioni, che tendono progressivamente a rimuovere materiale dalla superficie. Fattori che influenzano la resistenza all'abrasione, oltre ovviamente alle condizioni operative, sono la durezza e la resilienza del materiale e il tipo di additivo eventualmente aggiunto.

L'osservazione al SEM della superficie di un provino sottoposto a test di abrasione può fornire indicazioni sulle reali conseguenze delle sollecitazioni applicate al materiale, consentendo così un ulteriore sviluppo del materiale o controlli di qualità nelle fasi finali della filiera.

Utilizzando metodi di ricostruzione 3D a partire da immagini SEM (stereo o *shade-from-shading*), è possibile analizzare profili di rugosità secondo la normativa ISO 25178 e verificare la profondità dei graffi prodotti sul materiale durante i test.

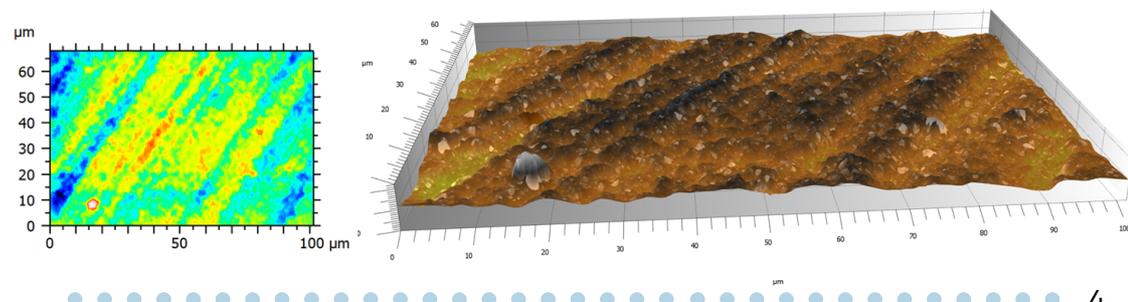


Fig. 12 - Ricostruzione topografica in 3D di una superficie a partire da due immagini SEM stereo ottenute sul campione a diverso angolo di tilt.

3. Prototipazione rapida: ottimizzazione dei parametri di stampa 3D

La prototipazione rapida mediante stampa 3D è una tecnologia ampiamente diffusa per la realizzazione di oggetti tridimensionali a partire da un disegno digitale (modello CAD). Per produrre oggetti 3D di buona qualità, la scelta degli opportuni parametri di stampa è cruciale. A tale scopo si possono eseguire prove meccaniche, termiche e morfologiche su provini ottenuti variando parametri quali ad esempio il pattern, la velocità di stampa, la densità e la temperatura del filo polimerico o apportando eventuali modifiche alla sua composizione. Nello studio riportato in [5], si è potuto osservare che il PLA (acido polilattico) rinforzato con fibra di carbonio presenta un modulo di Young più alto (e dunque proprietà meccaniche migliorate) rispetto al PLA puro, ma il processo di stampa va ottimizzato controllando in particolar modo la temperatura dell'ugello e la percentuale di riempimento, al fine di evitare la formazione di pori e cavità all'interno della matrice polimerica che provocherebbero spazi vuoti tra i layer stampati (ben visibili in Fig. 14) e dunque possibili inneschi per crepe e rotture.

Fig. 13 - Materiale composito CFRP (*carbon fiber reinforced plastic*) contenente il 10% di fibra di carbonio. In evidenza la presenza di pori nella matrice polimerica [4].

Fig. 14 - Immagini SEM a 57x e 250x di un oggetto in PLA ottenuto con stampa 3D alla velocità di 70 mm/s, in cui sono ben visibili dei vuoti d'aria tra i layer di stampa [5].

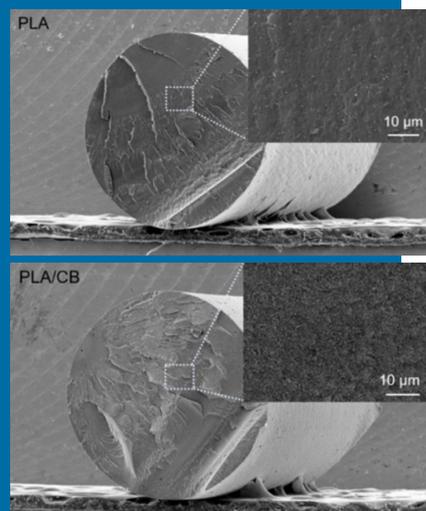
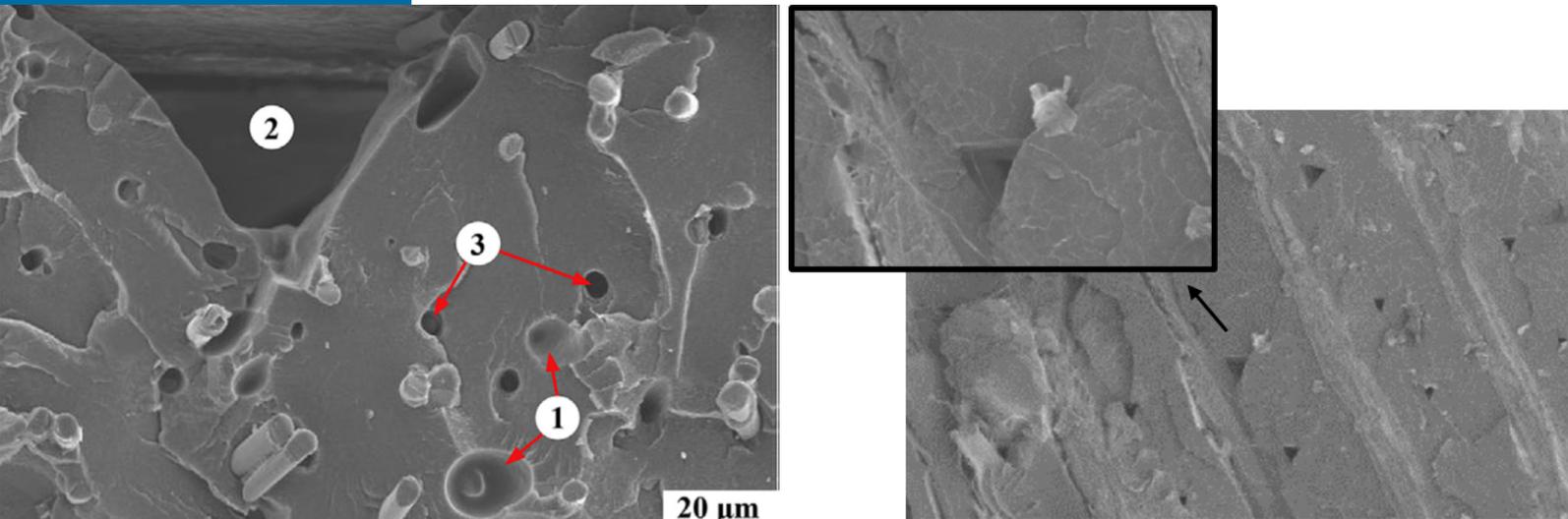
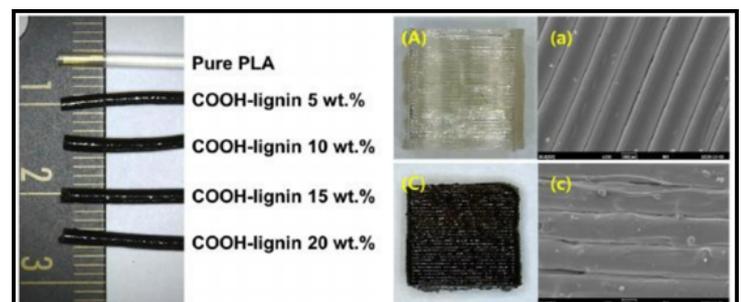


Fig. 15 - Micrografie in cross-section su filamenti in PLA con e senza Carbon Black. (Coxem CX-200TM) [6].

Fig. 16 - Confronto tra stampa con PLA puro (A) e PLA con il 10% di lignina (C). (Coxem EM-30, 10 kV) [7].

L'analisi al SEM dei filamenti impiegati per la stampa 3D è un valido supporto anche nell'ambito dello sviluppo di nuovi materiali a basso costo. Oltre alle fibre di carbonio, infatti, la ricerca è orientata verso riempitivi organici biodegradabili come lo è il PLA, per garantire l'ecosostenibilità dell'intero oggetto stampato e al contempo abbassare i costi della materia prima. Buoni risultati sono stati ottenuti impiegando la lignina (biopolimero aromatico presente nelle pareti cellulari vegetali) modificata chimicamente con anidride maleica [7]. L'osservazione al SEM su fratture del filo in PLA ottenute dopo aver congelato il campione con azoto liquido, e su sezioni di oggetti stampati in 3D-FDM (modellazione a deposizione fusa) ha permesso di valutare l'integrazione del riempitivo nella matrice polimerica e gli effetti di diverse concentrazioni di lignina (dal 5% al 20%) sulla qualità finale dell'oggetto stampato (Fig. 16).



4. Analisi gomme EPDM

Le gomme EPDM sono una famiglia di gomme sintetiche ottenute dalla copolimerizzazione di Etilene, Propilene e da un Monomero Diene, caratterizzate da una spiccata resistenza al calore, agli agenti atmosferici e all'aggressione dei fluidi idraulici polari ma non agli idrocarburi e agli oli. Grazie alle eccellenti proprietà di isolamento elettrico e termico sono impiegate in svariati settori, dall'automotive a quello degli elettrodomestici. L'osservazione al SEM in modalità SE e BSE e l'analisi con sonda EDX permettono di valutare il comportamento del materiale in seguito a invecchiamento o dopo contatto prolungato con specifici agenti chimici. Nel caso del campione di Figg. 16-18, la degradazione del materiale, visibile dalla presenza di accrescimenti e cricche, è stata indotta dalla segregazione di ioni metallici in prossimità della superficie.

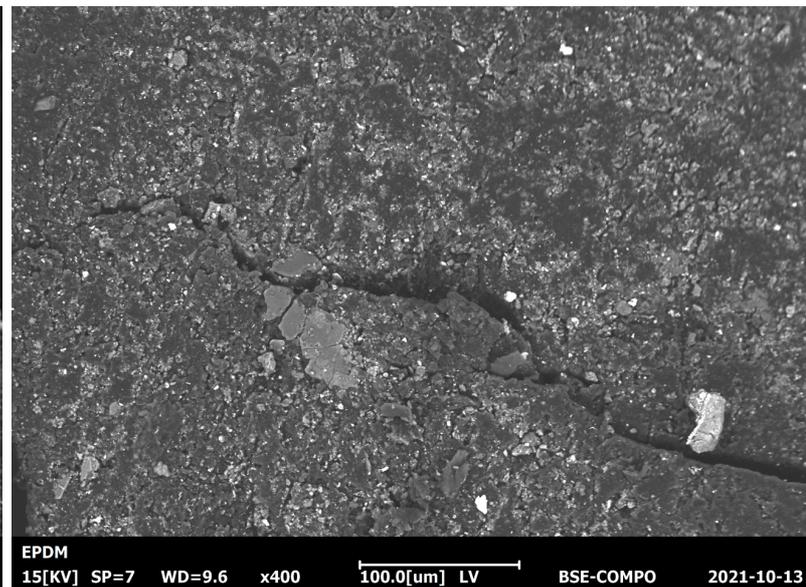
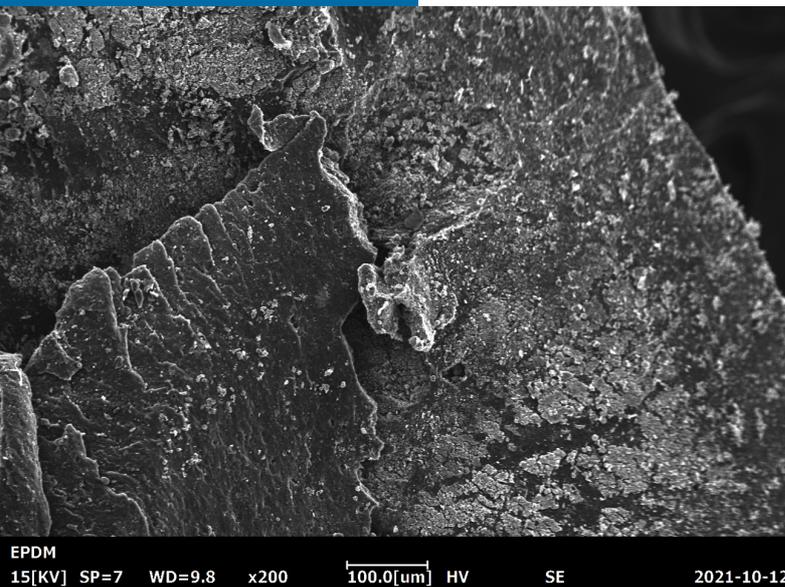
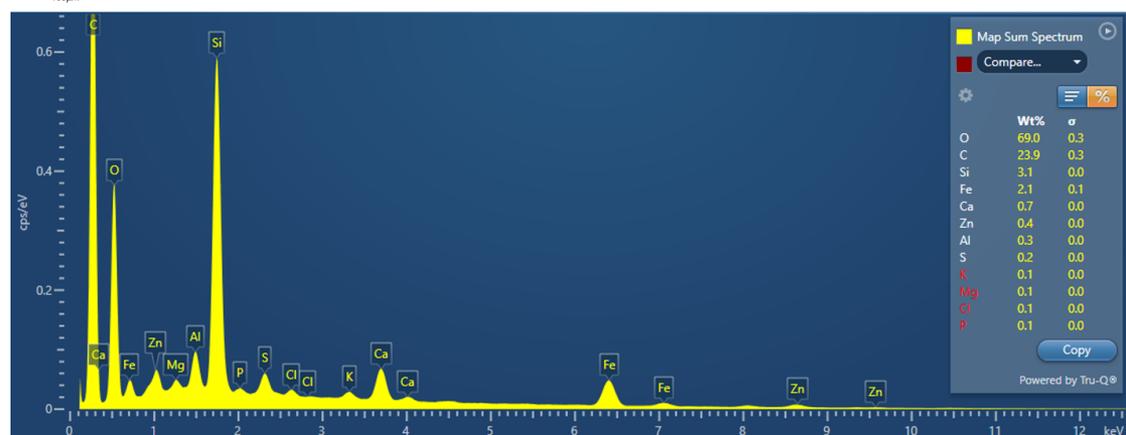
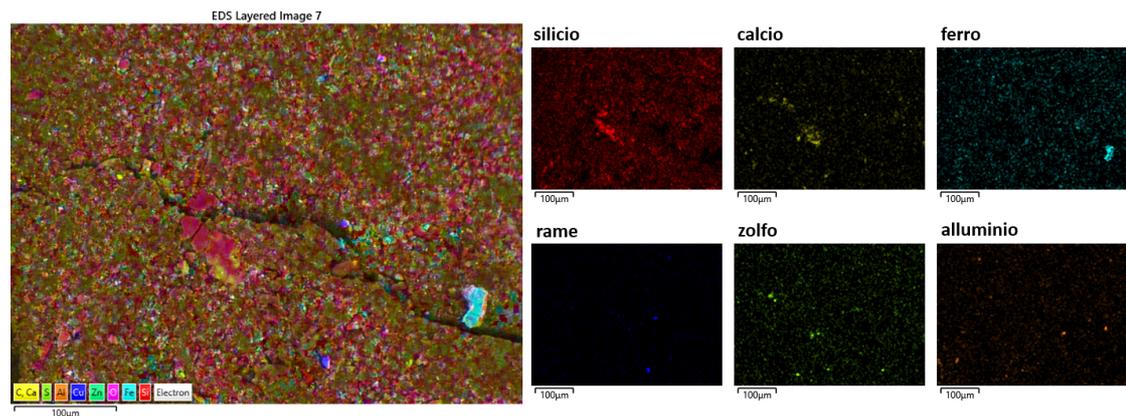


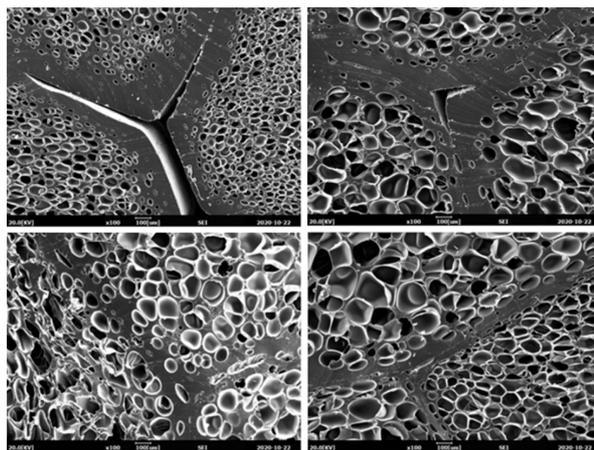
Fig. 16-17 - Immagini SEM ottenute con SE e BSE su campione invecchiato di gomma EPDM. Visibili cricche e segregazioni sulla superficie. (Coxem EM-30AXN, 15 kV).

Fig. 18 - Mappe e spettro EDX per l'identificazione della composizione chimica delle segregazioni presenti sulla superficie in prossimità della cricca.



5. Sviluppo di nuovi materiali

Fig. 19 - Lastre sottili di schiuma preparate con poliuretano termoplastico espanso con CO₂ supercritica in diverse condizioni di processo (75 bar, 90/100/105/110°C): analisi SEM della struttura interna (*cross section*) della schiuma polimerica, per la successiva correlazione con le proprietà meccaniche finali del materiale [8]. Le immagini sono state ottenute con un SEM Coxem EM-30 a 20 kV in modalità HV.



Nuovi processi per l'Automotive

Le schiume polimeriche, in particolare EPP (*Expanded Polypropylene*) ed ETPU (*Expanded ThermoPlastic Polyurethane*), sono ampiamente utilizzate per realizzare componenti automotive leggeri, grazie alle loro proprietà meccaniche, alla bassa conduzione termica

e alle buone proprietà di assorbimento degli urti.

Il processo noto come *steam-chest molding* è indiscutibilmente il miglior processo per lo stampaggio di granuli espansi, ma a causa degli elevati costi degli impianti, la sua applicabilità generale è limitata. Questo spinge la ricerca verso nuovi metodi, come lo stampaggio a compressione (*compression molding*), in cui l'ottimizzazione dei parametri di processo, in particolare pressione e temperatura, diventa di fondamentale importanza [8].

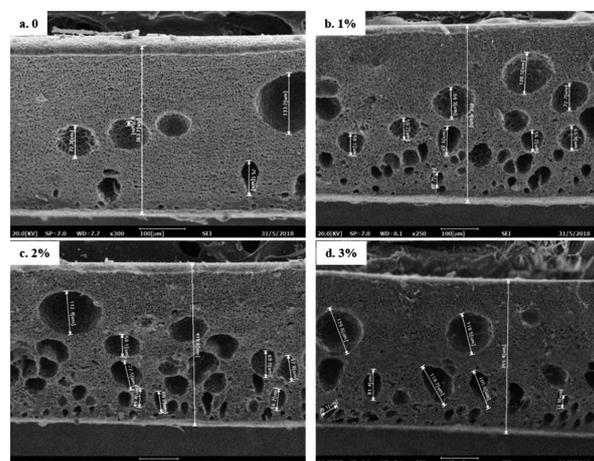
L'analisi al SEM della morfologia dei materiali prodotti in impianti pilota permette di prevederne le proprietà meccaniche e individuare le condizioni di processo che portano ai risultati migliori, velocizzando così le fasi di ricerca & sviluppo e il passaggio alla produzione su scala industriale.

Fig. 20 - Immagini SEM in cross section di film in poliuretano con diversi dosaggi (0-3%) del filler biopolimerico HBD (*hyperbranched buffering dust*) [9]. Le immagini sono state ottenute con un SEM Coxem EM-30AXplus a 20 kV.

Filler biopolimerici per pelli sintetiche

La pelle sintetica è un materiale plastico che simula la composizione e la struttura della pelle naturale. La superficie della pelle sintetica è tipicamente rivestita con un film di poliuretano (PU) microporoso.

L'aggiunta di riempitivi (*filler*) a basso costo nella composizione di questo film, oltre a ridurre i costi, contribuisce a modificare la struttura microporosa del film in PU, ed influisce dunque sulle proprietà finali del materiale, come ad esempio la permeabilità all'aria e all'acqua e l'isolamento termico. Lo sviluppo di nuovi riempitivi ecosostenibili è molto importante per la produzione e il miglioramento delle prestazioni della pelle sintetica e la riduzione dei rifiuti tossici di processo. Nello studio mostrato in Fig. 20 l'aggiunta del 2% di un particolare biopolimero con struttura fibrosa ha permesso di ottenere un materiale con una maggiore permeabilità all'acqua rispetto ai riempitivi tradizionalmente utilizzati, caratteristica che garantisce una migliore pulizia ed igienizzazione della superficie della pelle sintetica [9].



6. Caratterizzazione dei materiali plastici da riciclo

Grazie all'introduzione delle **normative UNI 10667** ad opera della commissione tecnica Uniplast, sono stati definiti i requisiti e i metodi di prova da applicare sulle materie plastiche derivanti dalla raccolta dei rifiuti o da sottoprodotti di lavorazione, e destinate ad essere utilizzate come materie prime secondarie. La norma UNI 10667-16 ad esempio definisce i requisiti delle miscele eterogenee a base di poliolefine di riciclo (R-POMIX).

Il primo controllo da eseguire riguarda la composizione: il materiale plastico, miscelato con eventuali cariche minerali, additivi e pigmenti, non deve contenere una percentuale maggiore dell'1% di elementi metallici (escluso l'alluminio, per il quale va prevista un'analisi più approfondita). Un approccio rapido ed efficace consiste nell'analizzare al SEM i residui dopo incenerimento di una frazione rappresentativa del rifiuto plastico macinato: in questo modo gli elementi inorganici presenti vengono concentrati e possono essere quantificati più agevolmente grazie alla microanalisi elementare con sonda EDX. I valori espressi in % peso andranno poi riscaldati per la percentuale di ceneri ottenute dalla pirolisi, per conoscere il contenuto di metalli sul totale del campione in esame. L'osservazione al SEM con detector BSE permette inoltre di determinare la dimensione dei frammenti di alluminio, per verificare la conformità del materiale ai requisiti riportati nel prospetto della norma.



COXEM SELPA



COXEM EM-30AXN



COXEM CX-200plus

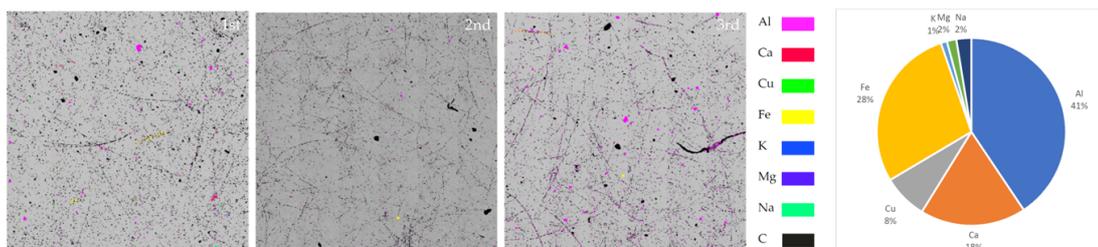


Fig. 21 - Analisi automatizzata SEM-EDS per l'identificazione delle particelle inorganiche costituenti il residuo dopo incenerimento di imballaggi plastici del settore agricolo. L'analisi è stata eseguita con un SEM Coxem SELPA [10].

Bibliografia

- [1] AA.VV. (2016). Caratterizzazione di materiali polimerici. Tecniche per polimeri fusi e allo stato solido. Testi AIM - Scienze dei polimeri. Edizioni Nuova Cultura.
- [2] Vicini, S.; Princi, E. (2013). Tecniche di caratterizzazione dei polimeri. Testi AIM - Scienze dei polimeri. Edizioni Nuova Cultura.
- [3] Gennaro, A. (2012). Materie plastiche: testing fisico-meccanici. Biblioteca Tecnica Hoepli.
- [4] Blanco, I. (2020). "The Use of Composite Materials in 3D Printing." Journal of Composites Science. 4. 42.
- [5] Abeykoon, C.; Sri-Amphorn, P.; Fernando, A. (2020). "Optimization of Fused Deposition Modeling Parameters for Improved PLA and ABS 3D Printed Structures." International Journal of Lightweight Materials and Manufacture, p. 284-297.
- [6] Jeon, J.G.; Hong, G.-W.; Park, H.-G.; Lee, S.K.; Kim, J.-H.; Kang, T.J. (2021) "Resistance Temperature Detectors Fabricated via Dual Fused Deposition Modeling of Poly(lactic Acid) and Poly(lactic Acid)/Carbon Black Composites." Sensors, 21, 1560.
- [7] Hong, S.-H.; Park, J.H.; Kim, O.Y.; Hwang, S.-H. (2021) "Preparation of Chemically Modified Lignin-Reinforced PLA Biocomposites and Their 3D Printing Performance." Polymers 2021, 13, 667.
- [8] Zhang, T.; Lee, S.-J.; Yoo, Y.H.; Park, K.-H.; Kang, H.-J. (2021) "Compression Molding of Thermoplastic Polyurethane Foam Sheets with Beads Expanded by Supercritical CO₂ Foaming." Polymers 2021, 13, 656.
- [9] Jie, L.; Feifei, Z.; Zhendi A.; Wanpeng S.; Hong L. (2021) "Novel bio-based filler: hyperbranched polymer modified leather buffing dust and its influence on the porous structure and mechanical properties of polyurethane film." RSC Adv., 2021, 11, 27183.
- [10] Kim, T.-H.; Choi, B.-H.; Yoon, C.-S.; Ko, Y.-K.; Kang, M.-S.; Kook, J. (2022) "Automated SEM-EDS Analysis of Transition Metals and Other Metallic Compounds Emitted from Incinerating Agricultural Waste Plastic Film." Atmosphere 2022, 13, 260.