



centroappunti.it

CORSO LUIGI EINAUDI, 55/B - TORINO

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2468A

ANNO: 2020

A P P U N T I

STUDENTE: Salvador Denis

MATERIA: Tecnologia dei materiali polimerici - Prof. Frache

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Tecnologia dei materiali polimerici

contrario se applico un carico con velocità elevata, il gomitollo risponderà come se fosse un "pezzo unico o rete elastica", agisco sui nodi fisici--> avrò la risposta tipica di un solido elastico.

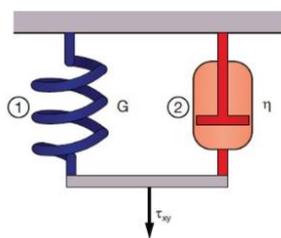
Modello per studiare il comportamento viscoelastico--> parto dai due estremi:

Comportamento elastico (molla): eq. di Hooke ($\sigma_n = E\varepsilon$; $\sigma_T = G\gamma$), il materiale recupera la sua forma indeformata quando si rimuove lo sforzo.

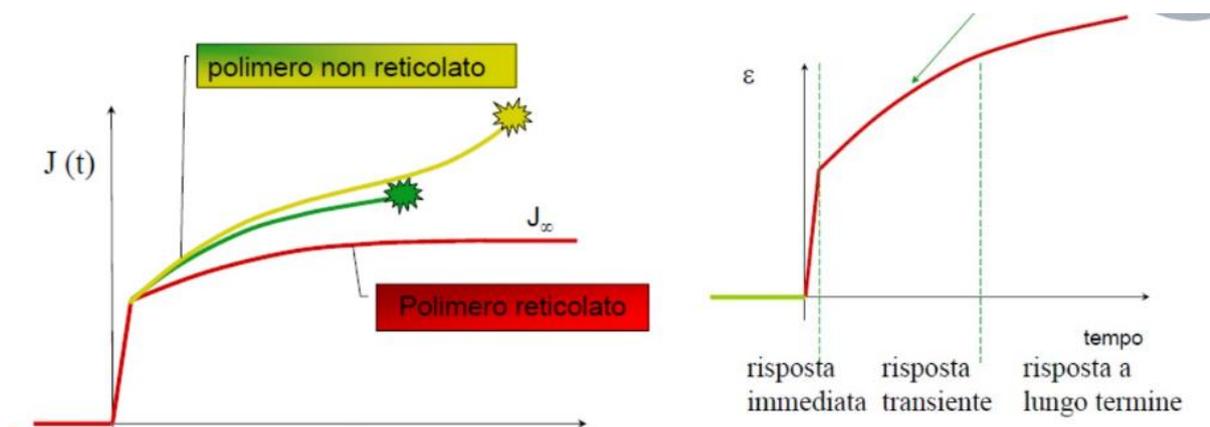
Comportamento viscoso (dashpot/dissipatore viscoso/pistone): legge di Newton ($\sigma_T = \eta\dot{\gamma} = \eta\frac{d\varepsilon}{dt}$), il materiale rimane deformato in maniera permanente anche dopo che viene rimosso il carico. La viscosità è una proprietà che rappresenta la resistenza alla deformazione continua.

Comportamento viscoelastico: modello a metà.

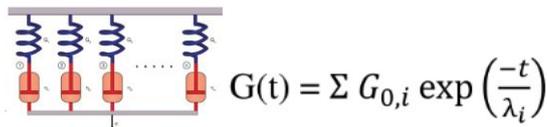
Modello di Voigt ($\sigma = E\varepsilon + \eta\frac{d\varepsilon}{dt}$): molla e dissipatore in parallelo--> deformazione uguale ad entrambi, sforzo di taglio ripartito dai due.



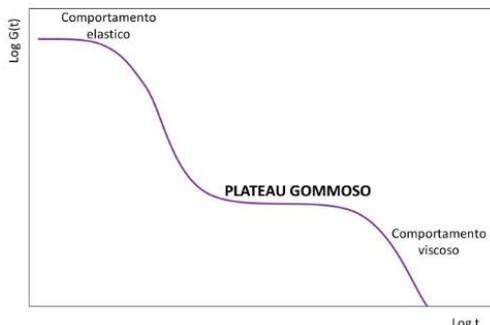
Con questo posso modellizzare le prove di creep--> risposta suddivisa in due parti (risposta elastica maggiore di un solido elastico lineare e risposta dipendente dal tempo). Cedevolezza: inverso del modulo elastico ($J = \frac{1}{E}$)--> funzione del tempo--> polimero non reticolato aumenta via via fino a rottura, mentre se è reticolato raggiunge un plateau. La risposta transiente è funzione di un esponenziale negativo caratterizzato da un tempo caratteristico ($\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} [1 - e^{-\frac{t}{\tau}}]$ con $\tau = \frac{\eta}{E}$).



Modello di Maxwell ($\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$): molla e dissipatore in serie--> la deformazione è ripartita tra i due elementi. Questo modello tiene conto anche della "storia del materiale", quindi può



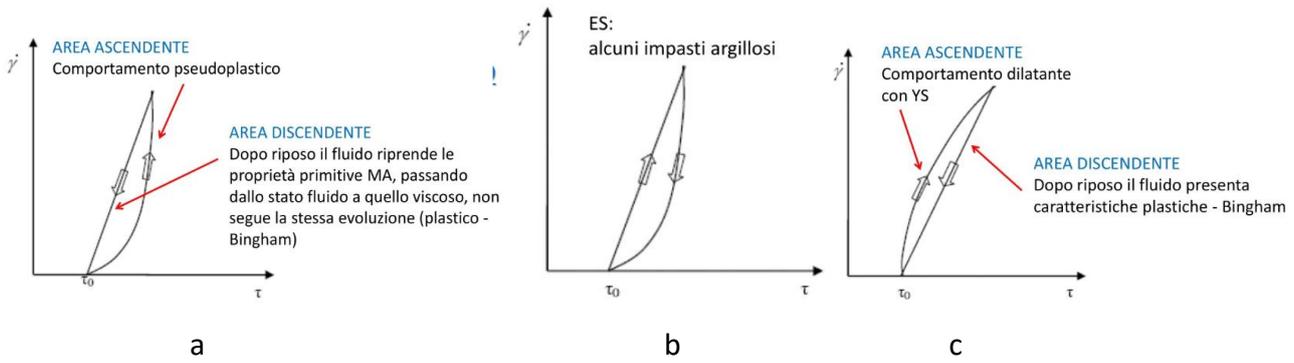
Costruendo la curva totale ottengo che per tempi bassi ho comportamento elastico, per tempi lunghi ho comportamento viscoso e nel mezzo si ha **plateau gommoso**.



Per l'ottenimento della curva sperimentale sopracitata si necessitano tempi molto lunghi di misura. Per ovviare a questo problema si sfrutta il principio dell'**equivalenza tempo-temperatura**, cioè vengono prodotte delle prove ad alta temperatura che comportano gli stessi risultati che otterrei effettuando la prova per tempi lunghi. Effettuo delle prove condotte a diverse temperature, ma per la stessa durata di tempo, e traslando orizzontalmente tutte le curve ottenute a temperature diverse ottengo la **master curve** (modello di W-L-F) --> attraverso questo modello ottengo un fattore di shift funzione della temperatura T e quella di riferimento, e due costanti tabulate per ogni polimero. Questo modello vale per $T \leq T_g + 100$ e per solo i polimeri amorfi (in realtà con altri modelli posso modellizzare semicristallini, avrò uno shift orizzontale ed uno verticale).

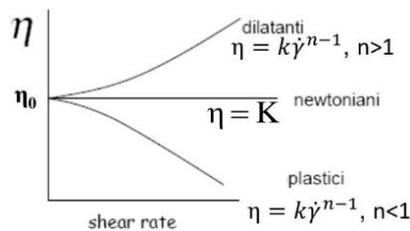
COMPORAMENTO REOLOGICO

Analizziamo ora esclusivamente polimeri allo stato fuso (completamente plastificati). Come già detto, esso viene descritto dalla legge di Newton e sfruttando il modello a due piatti piani paralleli (uno fermo e uno avente velocità v, attraverso uno sforzo tangenziale). Il fluido contenuto tra i piani si metterà in movimento: in particolare il filetto aderente al piano fermo rimarrà fermo, viceversa quello aderente al superiore si muoverà con velocità v; nel mezzo ho una variazione della velocità tra i vari filetti di fluido --> gradiente di velocità ($\dot{\gamma}$), in funzione dell'altezza ($\dot{\gamma} = \frac{v}{h}$). In questo modo definisco la viscosità di taglio pari al rapporto tra lo sforzo di taglio e il gradiente di velocità ($\eta_s = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$).



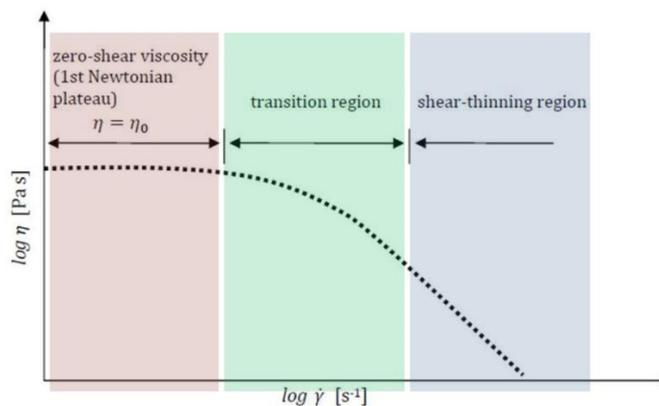
La maggior parte dei fusi polimerici sono pseudoplastici.

Curva di flusso di un pseudoplastico (η vs shear rate)--> η_0 viscosità newtoniana (zero shear viscosity) di un fluido (per bassi gradienti di velocità/velocità di deformazione) e poi andamento decrescente della viscosità all'aumentare della velocità di deformazione (shear thinning-->caduta più o meno ripida).

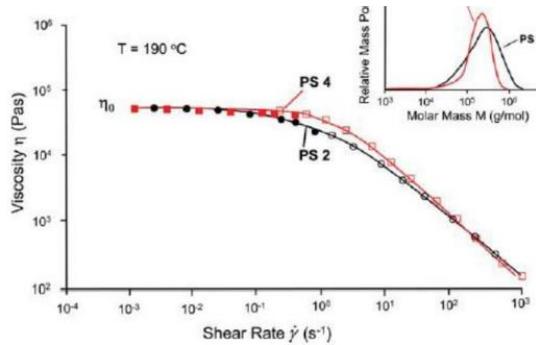


Il comportamento non newtoniano è dovuto alla presenza degli entanglements--> basse velocità di deformazione ho un equilibrio termodinamico tra le giunzioni che si sciolgono e quelle che si formano, mentre per alte velocità di deformazione quelli che si sciolgono sono di più rispetto a quelli che si formano e quindi ho una diminuzione crescente dei punti di attrito viscoso, e quindi la viscosità (fino a che tutte le macromolecole sono tutte allineate).

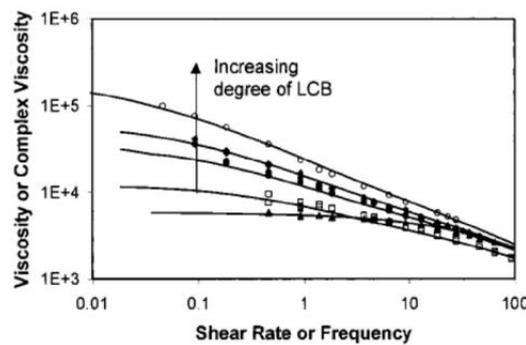
In particolare, si trovano tre diverse zone: bassi gradienti di deformazione-->zona newtoniana (zero shear viscosity), medi gradienti di deformazione-->zona di transizione (di raccordo) in cui cominciano a sciogliersi più entanglements di quelli che si formano, altri gradienti di deformazione--> zona di shear thinning in cui ho notevole diminuzione della viscosità.



Distribuzione dei PM (a parità di PM medio)--> la differenza sta nell'estensione del plateau newtoniano e quindi zona di transizione diversa (più è stretta la distribuzione più esteso è il plateau newtoniano e quindi minore estensione dello shear thinning).



Contenuto ramificazioni lunghe--> aumento η_0 , aumento comportamento non newtoniano, diminuisco plateau newtoniano, all'aumentare della quantità di ramificazioni lunghe.

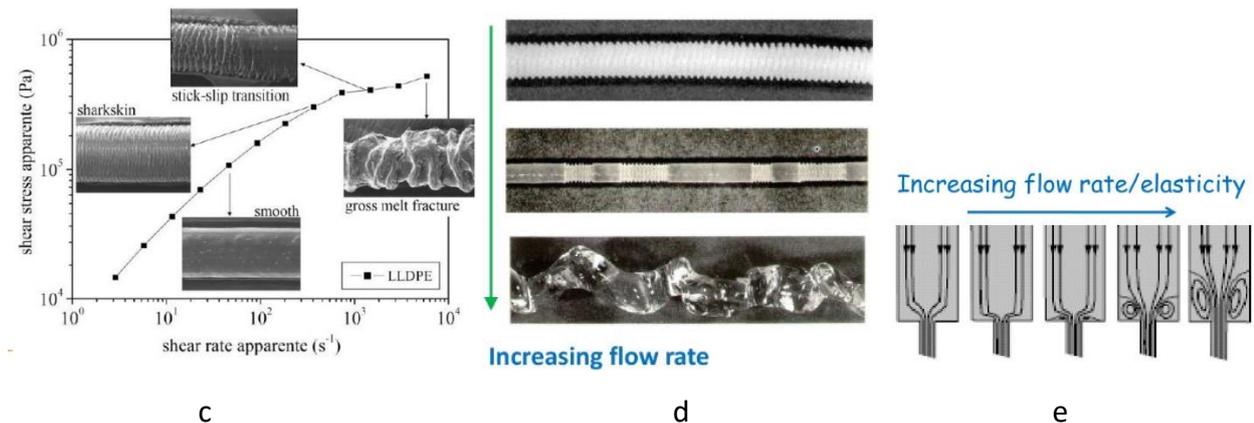


Quindi la reologia viene utilizzata per riconoscere un polimero dalla curva di flusso o viceversa.

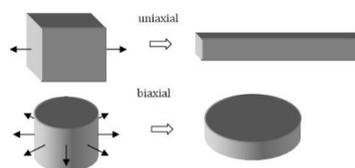
Dipendenza della viscosità dalla temperatura (funzione decrescente). Per i materiali polimerici però è più complesso perché influisce sia sul comportamento a basse velocità di deformazione che nella zona di transizione. Se aumento T: diminuisco η_0 (viscosità newtoniana, analogamente ai fluidi "normali") e la zona di transizione si sposta verso maggiori shear rate (aumento della zona di plateau newtoniano)--> amplio l'intervallo di shear rate che mi permetta di avere un comportamento newtoniano. Quest'ultimo comportamento si ha poiché, aumentando la mobilità delle macromolecole, si riformano più velocemente gli entanglements che si sono sciolti--> l'equilibrio dinamico viene garantito per maggiori valori di shear rate--> diminuzione del tempo di rilassamento all'aumentare della temperatura.

un certo gradiente critico. Le irregolarità sono delle increspature che danno opacità che peggiorano via via (shark-skin-->transizioni stick-slip--> melt fracture (rottura continua del fuso)). Vale per qualunque sezione, non solo per quella circolare.

Un fenomeno simile, sempre riconducibile agli sforzi normali, è l'instabilità di flusso costretto a passare attraverso una brusca contrazione di volume (e)--> si generano dei continui ricircoli continui di fluido che creano zone morte (anche in questo caso è legato alla velocità di flusso).



Flusso elongazionale (ad es. filatura, filmatura a bolla (elongazionale biassiale), ma anche lo stesso stampaggio o estrusione)-->deformazione del polimero nella stessa direzione del gradiente di velocità (nel flusso di taglio erano ortogonali).



Quindi posso definire una **viscosità elongazionale**, che sarà la costante di proporzionalità tra lo sforzo e il gradiente di velocità (paralleli in questo caso). Per i fluidi Newtoniani: in caso di flusso mono-assiale $\eta_{el} = 3\eta_0$ (legge di Triton), in caso biassiale $\eta_{el} = 6\eta_0$.

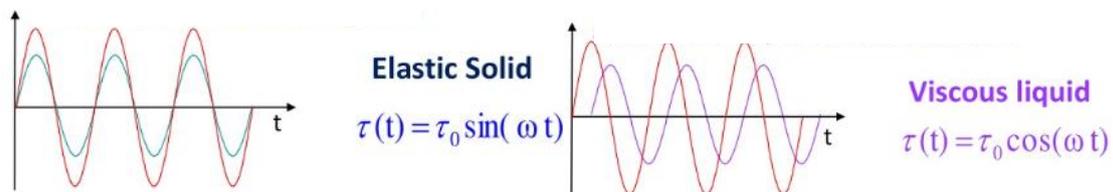
Ma NON è possibile definire/costruire una curva di flusso elongazionale poiché non raggiunge mai una situazione di regime (cosa che accade per il flusso di taglio poiché la macromolecola arriva a distendersi lungo una direzione e poi non variando più la velocità, e quindi non è più presente una forza, tende a riformare il gomitolino--> il flusso di taglio genera un moto rotazionale, non orienta le macromolecole poiché attraverso transitori anisotropi, il flusso rimane isotropo!). Le macromolecole, dopo essersi allineate con il flusso, continuano ad essere stirate fino ad arrivare a rottura.

ramificato a catena corta il fenomeno si verificherebbe a determinate/opportune velocità di deformazione.

Tutto questo discorso è valido in condizioni isoterme--> in realtà durante le operazioni di trasformazione la temperatura cambia (durante l'elongazione) (poiché ad es. è a $T > T_g$ o T_f ma poi va a contatto con aria a T_{amb}), devo quindi definire due parametri in più per accurare la previsione: la forza massima cui il polimero può essere sottoposto al flusso elongazionale prima di arrivare a rottura e quello di deformazione massima raggiungibile (estensibilità)--> **Melt Strength (MS)**, e il rapporto fra la velocità di stiro a rottura e la velocità di estrusione--> **Breaking Stretching Ratio (BSR)**.

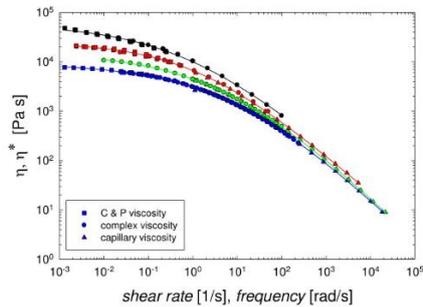
Questi due valori si diagrammano in funzione della shear rate (la prima aumenta e l'altra diminuisce all'aumentare di $\dot{\gamma}$ e del peso molecolare). Tanto più sono elevati questi valori tanto più il materiale può essere sottoposto a flusso elongazionale non isoterma.

La modalità di prova per conoscere il comportamento reologico di un materiale polimerico è la risposta ad uno shear oscillatorio di piccola ampiezza (SAOS). La deformazione varia secondo un andamento sinusoidale ($\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$)--> la risposta avrà lo stesso andamento ma: se avessi un materiale elastico la risposta in termini di sforzo è proporzionale alla deformazione applicata, mentre se avessi un liquido viscoso ideale la risposta avrà identica frequenza ma sfasata di 90° rispetto alla deformazione.



Di conseguenza un materiale viscoelastico risponderà in maniera intermedia: stessa frequenza ma sfasata di un angolo compreso tra 0 e 90° . La costante di proporzionalità tra lo sforzo e la deformazione, in questo caso è definita **modulo complesso (G^*)**, scomponibile in una componente reale (G' -->storage modulus-->energia elastica immagazzinata nel materiale polimerico) ed una immaginaria (G'' -->loss modulus-->energia dissipata durante lo scorrimento del materiale); la risposta è come se fosse la somma di una τ' in fase (componente elastica) ed una τ'' sfasata (componente viscosa).

viscosità complessa calcolata attraverso la prova SAOS uguale a quella calcolata misurando la viscosità in funzione della velocità di deformazione ($\dot{\gamma}$).



REOMETRIA

Parte della reologia che si occupa di capire come le grandezze reologiche possono essere misurate. Nella pratica la misura della viscosità e delle altre grandezze reologiche vengono misurate attraverso degli apparecchi chiamati reometri. Ciò si basa sulla misurazione di due grandezze simultanea: una cinematica ed una dinamica-->vanno correlate attraverso l'equazione del reometro/viscosimetro (in base allo strumento) (NON DA SAPERE).

Classificazione dei reometri--> ad es. in base al flusso che si instaura durante la misura: **drag flow** (scorrimento relativo di due superficie)-->ci sono diverse geometrie--> es. reometri rotazionali; **pressure driven flow** (differenza di pressione tra ingresso e uscita)-->reometri non rotazionali.

I più utilizzati sono quelli rotazionali.

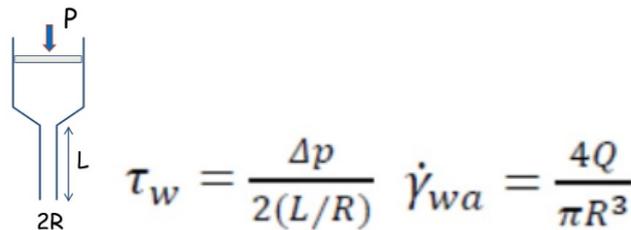
Nella pratica non posso usare piatti piani paralleli (non sono infiniti! E poi la forza cambierebbe via via, producendo degli sforzi non regolari)--> impongo delle traiettorie circolari: traslazione rotatoria di due superfici relative-->producendo sempre le caratteristiche di flusso desiderato. Applico una coppia, riconducibile al trovo lo sforzo di taglio--> trovo/misuro il gradiente di velocità attraverso un trasduttore (controllo di sforzo); oppure applico una velocità angolare, riconducibile al gradiente di velocità-->misuro attraverso un trasduttore misuro la coppia (controllo di deformazione). Attraverso l'equazione del reometro calcolo poi la viscosità!

Viscosimetro di Couette--> moto del fluido attraverso movimento relativo rotatorio di due cilindri coassiali (uno dentro l'altro-->nel gap metto il fluido), usato per basse viscosità (bassissimo PM, resine termoindurenti prima della cura, miscele polimeriche ecc.)-->ottengo misure consistenti anche a velocità di deformazione molto bassa (NON posso usarlo per liquidi molto viscosi--> effetto Weissenberg).

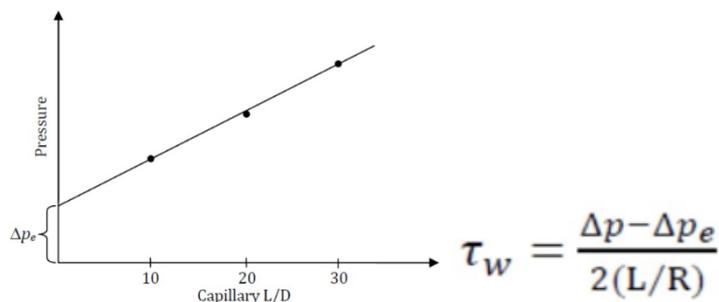
- Si prepara per stampaggio a compressione un provino a forma di cilindro avente diametro pari a quello dei piatti del reometro e spessore di circa 1 mm
- Si riscalda lo strumento ad una temperatura maggiore della T_m o T_g del polimero
- Si effettua una calibrazione del gap fra i due piatti impostando lo 0 gap
- Si introduce il campione e si attende che la temperatura raggiunga il valore di set point
- Si inizia la prova dopo aver impostato il metodo (frequency sweep).

Prima devo fare la prova preliminare SAOS (strain sweep--> per la zona di viscoelasticità lineare--> scelgo un valore di strain).

Viscosimetro a capillare--> sfrutto il flusso per differenza di pressione--> gradienti di velocità tipici dei processi di produzione--> costituito da un barrel (cilindro riscaldato) e un capillare--> il polimero viene costretto a passare attraverso il capillare applicando una pressione--> calcolo la viscosità in base alla pressione all'imbocco (attraverso trasduttore di pressione) e allo sbocco (atmosferica) del capillare--> sotto opportune approssimazioni riesco ad esprimere il gradiente di velocità in funzione della portata e delle caratteristiche geometriche--> dalla misura della differenza di pressione calcolo lo sforzo di taglio--> mettendo insieme queste due grandezze ricavo la viscosità.



Devo però effettuare delle correzioni per calcolare il valore vero e reale della viscosità (altrimenti sovrastimo lo sforzo di taglio--> considererei anche le perdite di pressione dovute ai disturbi di flusso (vortici: quando ho brusche variazioni di sezione, zone morte) poiché aumenta la pressione rilevata all'imbocco del capillare)--> **Correzione di Bagley**: dipende dal rapporto L/D --> faccio più prove a diverse, poi effettuo una regressione lineare dei dati e all'intersezione dell'asse delle y trovo la perdita di pressione che va sottratta alla differenza di pressione calcolata.



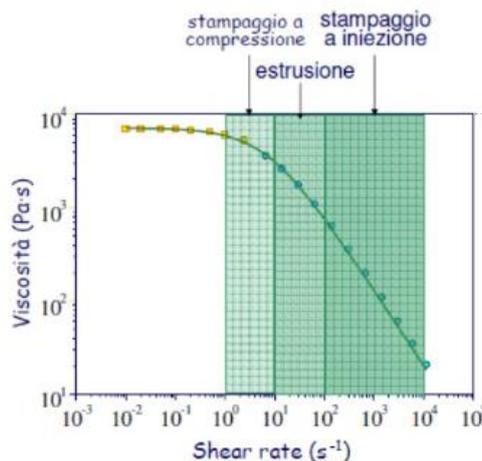
Correzione di Rabinowitsch: tiene conto che il profilo di velocità non è perfettamente parabolico a causa della componente elastica del comportamento viscoelastico--> moltiplicare il gradiente di

zona di shear thinning)--> in termini energetici meglio movimentare liquidi con viscosità minima possibile, all'uscita (zero shear viscosity) il materiale prima di solidificare rischia di "colare sotto il proprio peso", quindi viscosità alta a zero shear (materiale spiccatamente non newtoniano-->plateau newtoniano breve e ripido decadimento della viscosità--> non newtoniano prevalentemente). Alti PM (aumenta lo zero shear viscosity), distribuzione ampia dei PM ed elevata presenza di ramificazione a catena lunga(crescono gli entanglements--> elevato shear thinning). Però queste caratteristiche portano ad un comportamento spiccatamente elastico--> aumentando la velocità di deformazione aumenta il fenomeno di die-swell e i fenomeni di irregolarità superficiale. Devo trovare quindi un compromesso!

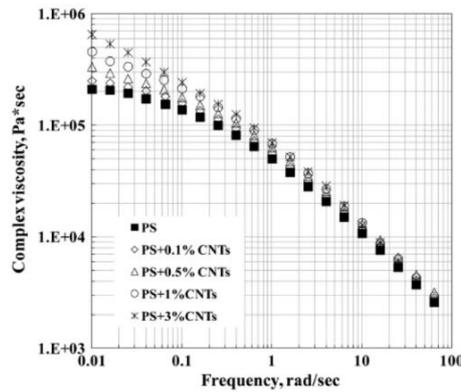
Ovviamente posso operare l'estrusione con polimeri a bassi PM giocando però su altri parametri (T, vite ecc.).

Co-estrusione: più estrusori in parallelo --> devo fare attenzione alle distorsioni interfacciali dovute alle differenze notevoli di viscosità tra i polimeri (effetto fiore (inglobamento), flussi secondari ecc.)--> devono avere valori di viscosità simili e componente elastica (flussi secondari)

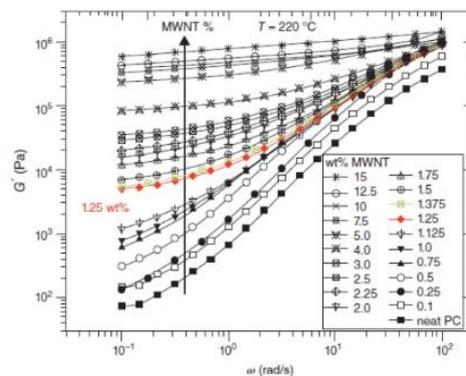
Stampaggio ad iniezione--> è un'estrusione con allo sbocco una camera di iniezione (stampo)--> due fasi: estrusione + riempimento stampo (non riesco se ha elevata viscosità) (entrambi prediligono la bassa viscosità), inoltre la componente elastica potrebbe deformare la forma del profilo di velocità (deve essere minima)--> comportamento newtoniano accentuato (prevalentemente)-->basso PM, stretta distribuzione dei PM e architetture lineari.



Filmatura in bolla--> flusso elongazionale (non isoterma)--> estensione dell'estrusione con filiera anulare (tubo) a 90° rispetto all'asse della vite, dove viene insufflata aria compressa (sia internamente che esternamente) (creo la bolla e si autosostiene), poi viene trainata in verticale--> deve presentare il fenomeno dello strain hardening (buon numero di ramificazioni a catena lunga-->salita ripida della viscosità a causa degli entanglements) e quindi non newtoniano--> inoltre deve



Per materiali nanocompositi, per valutare la bontà della dispersione vado ad analizzare la curva dei moduli più che quella reologica: studio la curva di G' in funzione della frequenza--> un polimero puro (a basse frequenze) ha una pendenza pari a 2, inserendo in modo crescente la quantità di carica nanometriche fanno sì che (sempre nelle zone a basse frequenze) ottengo una diminuzione graduale della pendenza (fino ad arrivare ad un valore costante/piatta) ed inoltre di ha un aumento di G' --> **soglia di percolazione reologica** (% critica di particelle) che modifica il comportamento reologico del materiale--> quando G' diventa indipendente dalla frequenza (transizione liquid like--> solid like)--> si forma una rete 3D nanometrica che percola completamente la massa fusa polimerica.



Miscela/Blend polimerica

Mescola di due o più polimeri per avere proprietà intermedie--> fase continua e fase dispersa (in base alle quantità, se sono molto sbilanciate), oppure miscela co-continua ad inversione di fase (morfologia interpenetrata).

Leggi di mescolamento (per calcolare la viscosità):

$$\eta^n = \eta_A^n \phi + \eta_B^n (1 - \phi)$$

$n=1$ --> mescolamento lineare, $n \rightarrow 0$ --> media aritmetica, $n=-1$ --> mescolamento lineare dell'inverso della viscosità.

II

STAMPAGGIO AD INIEZIONE

Si parte da un polimero sotto forma di pellets (granuli) o polvere--> dalla sintesi arriva così
Importanti le operazioni preliminari (per i termoplastici soprattutto): controllo della presenza di umidità--> problematiche fisiche/estetiche (bolle o striature) ma anche chimiche (degradazione)--> portano a problemi in prestazioni meccaniche--> devo fare un trattamento di essiccazione prima di qualunque processo. In base alla polarità del polimero cambierà l'affinità con l'umidità (es. PE vs poliammide). Devo sempre controllare la quantità di acqua-->essa cambia in funzione della temperatura (aumenta con essa), materiale che devo lavorare ed umidità relativa percentuale.

Apparecchiature per l'essiccamento: circolazione di aria calda forzata (elimina umidità residua presente nei granuli), deumidificazione dell'aria (con aria secca), forni sottovuoto (per sistemi più delicati, alta qualità). Devo anche essiccare le eventuali cariche!

Tramogge su misura e a tenuta per evitare contatto con l'aria dopo che ho effettuato l'essiccamento, durante il trasporto al processo successivo.

Controllo attraverso apparecchi sofisticati: "Karl Fischer"--> titolazione sostanza che vengono liberate a 100°C e con un sistema quantitativo restituisce la quantità di acqua presente-->attraverso reazione chimica con l'H₂O.

Controllo più veloce: "termo-gravimetrico" quantità volatili quando arrivo a 100°C--> però libero anche parte di additivi/altre sostanze ecc.

Tutti i materiali commerciali hanno una descrizione dettagliata sul trattamento di essiccamento, compreso il limite di %/ppm di H₂O presente nel polimero (per evitare degradazione).

Moltissimi oggetti--> macchine piccole, medie e grandi

Tipicamente le macchine sono posizionate in serie (con diversi stampi)-->vengono poi assemblati o comunque garantiscono una notevole produzione--> lo stampo costa e quindi devo avere una produzione elevata dello stesso tipo di oggetto.

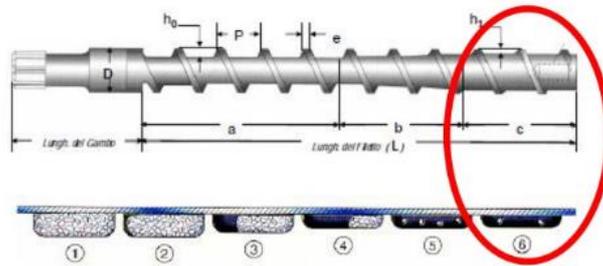
Questa tecnica fornisce dei pezzi finiti con certe dimensioni.

Le macchine sono classificate per **tonnellaggio**-->forza di chiusura della pressa (circa 1, da 10 a 100/200, da 1000-1500--2000 tonnellate, in base a cosa devo produrre)

Stampo: una parte maschio e una femmina.

Produzione molto veloce!

Si calcola il tempo di stazionamento all'interno del cilindro per evitare fenomeni di degradazione/punti neri.



Molto importante è il rapporto L/D (circa 18-20). Il diametro è correlato alla portata di materiale processato. Il rapporto di compressione (differenza di altezza del filetto tra la zona di alimentazione e quella di dosaggio--> circa 2-3,5/4).

Importante conoscere bene le condizioni di lavorazione dei materiali--> comunicazione tra chi sintetizza e chi processa per ottimizzare qualità di prodotto (chi sintetizza da i parametri di processo e il tipo di macchina da utilizzare).

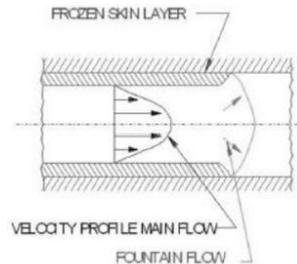
Diversi disegni del filetto della vite: universale (per uso generico), a barriera (doppio filetto-->miglior controllo del punto di fusione del materiale-->blocca i granuli ancora allo stato solido-->arrivo al fondo con materiale fuso in maniera omogenea), oppure avere nella parte finale un disegno che mi permette di avere un'area ad alta compressione obbligando la massa a fondersi in maniera omogenea (ottimizzazione ed omogeneità ancora superiori).



In fondo, sul puntale della vite c'è una **valvola di non ritorno**--> serve per dosare la quantità di materiale utile per la stampa--> può essere in due configurazioni differenti: avanzata o arretrata--> nel primo caso permette il passaggio del materiale nella zona dell'ugello (la vite è tornata indietro), nel secondo caso invece impedisce ulteriore aggiunta di materiale (sta avvenendo la stampa/iniezione) (la vite è andata avanti).

Il così detto **cuscino di materiale** è la parte di materiale che rimane tra stampo e puntale della vite che mi serve per dare pressione al materiale interno alla zona in prossimità dell'ugello (è la quantità di materiale appropriata per effettuare lo stampo).

temperature maggiori. Fase di riempimento dello stampo: il materiale viaggerà con un andamento tipo a fontana e tenderà a solidificare la parte a contatto con lo stampo (perché è più freddo del materiale stesso)--> **pelle fredda**, tipicamente velocità di raffreddamento molto veloce (si può creare una zona amorfa mentre all'interno sarà presente una fase semicristallina!) (devo evitarlo!)-> per questo motivo è importante la temperatura dello stampo e quindi il sistema di condizionamento--> compromesso tra produttività e qualità del prodotto finale.



Ciclo pressa--> non ha un punto di inizio e di fine ovviamente.

A: stampo chiuso e la vite sta spingendo il materiale all'interno dello stampo (NON ruota in questa fase--> trasla solamente (prende il nome di vite punzonante)-->comprime il materiale), ovviamente la valvola di non ritorno sarà chiusa.

B: lo stampo è completamente pieno, si ha un mantenimento in pressione (la vite comprime sul cuscino di materiale rimasto continuando a esercitare pressione)

C: all'ingresso del canale di iniezione il materiale inizierà a solidificarsi, non ho più bisogno della vite che esercita pressione e quindi essa inizia a tornare indietro ruotando--> si apre la valvola, il materiale può fluire nella zona vicino all'ugello. Il materiale intanto solidifica nello stampo.

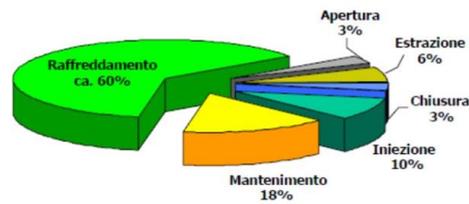
D: quanto il pezzo è stato estratto, la vite si trova nella posizione più arretrata del processo per poi traslare orizzontalmente in modo da comprimere nuovamente il materiale nello stampo.

Il ciclo è caratterizzato da diverse tempistiche--> è importante conoscere il tempo ciclo (tempo tra una stampata e l'altra): somma tra il tempo di chiusura, tempo di raffreddamento e il tempo di estrazione. In realtà quello predominante e che domina il processo è quello di raffreddamento. E' possibile misurarlo attraverso diverse formule differenti in base alla geometria del pezzo (proporzionale al quadrato dello spessore o del diametro) (la temperatura media di estrazione è quella che mi garantisce di non deformare il materiale durante l'estrazione--> T_D).

$$t_{\text{cooling}} = \frac{h^2}{\pi\alpha} \ln\left(\frac{8}{\pi^2} \frac{T_m - T_w}{T_D - T_w}\right) \quad t_{\text{cooling}} = \frac{D^2}{23.14\alpha} \ln\left(0.692 \frac{T_m - T_w}{T_D - T_w}\right)$$

Lastra

Cilindro

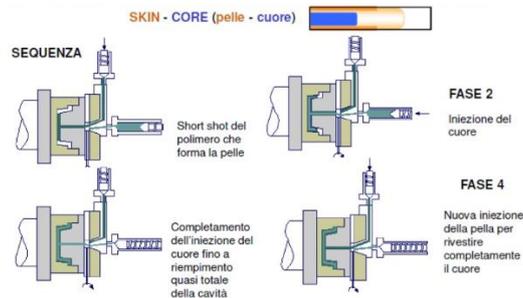


SVILUPPO DI TECNOLOGIE (metodi avanzati)

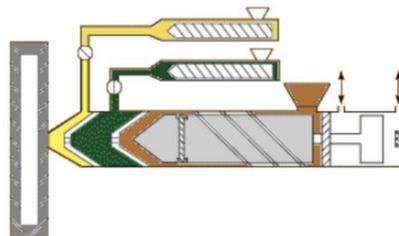
Co-iniezione/Co-stampaggio

Ho almeno due materiali differenti-->arrivano da due viti differenti. Posso produrre una struttura pelle-cuore (inietto prima la pelle, poi il cuore e poi nuovamente la pelle) -->es. materiale rigido-gommato oppure rigido-schiumato ecc.

Co-iniezione a sandwich--> un materiale all'interno di una pelle costituita da un altro materiale.



Iniezione bi-materiale/multi-materiale-->iniezioni in serie che in sequenza mettono diversi materiali uno sopra l'altro.



Iniezione assistita da fluidi-->se devo stampare un pezzo (anche grosso) cavo internamente (es. maniglie del frigo, armadi ecc.)--> il materiale inserito nello stampo è iniettato in quantità minore, successivamente con un sistema opportuno, inietto gas invece che materiale--> spinge il materiale fino al fondo dello stampo--> all'interno ho una variazione di spessori non omogenea (non troppo importante per questi pezzi ed applicazioni)-->risparmio di materiale e diminuisco il peso (diminuisce anche la forza della pressa (e il tempo di mantenimento), non devo compensare i ritiri del materiale perché il vuoto viene riempito dal gas).

termini di tempo ciclo poiché l'iniezione avverrà con meno materiale e viene praticamente annullata la fase di mantenimento in pressione, dato che il gas andrà a compensare il vuoto derivante dalla contrazione volumetrica. Quindi in definitiva ho molteplici vantaggi ulteriori: costi di produzione minori (meno materiale, pressa più piccola e con minor forza), minore T di plastificazione, diminuzione della viscosità e quindi ottimizzazione del flusso (ho il gas internamente), minore stress sullo stampo (posso usare Al), presse di minor tonnellaggio (sono richieste pressioni di iniezioni inferiori), aumento produttività, riduzione degli spessori di pareti non strutturali.

Ho anche vantaggi in termini di qualità: elimino risucchi e deformazioni (grazie alla presenza del gas), miglio tolleranze (50-70% in più), planarità e deformazioni residue, rispetto delle dimensioni più accurate, non ho punti neri.

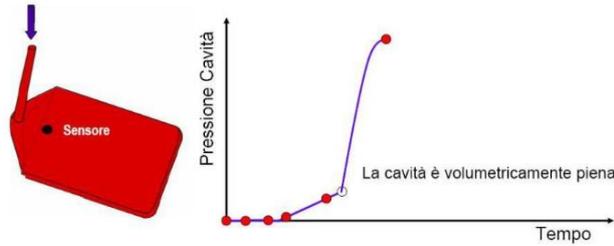
Un aspetto negativo di questa tecnologia è che in superficie possono rimanere delle zone opache o con dei colori continui (usata quindi per lo più in pezzi non a vista--> prediligo deformazioni e tolleranze migliori e peso minore).

Heat and cool (Roctool)

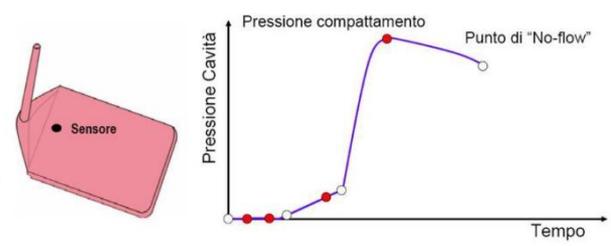
Riscaldamento puntuale dello stampo attraverso induzione elettromagnetica. La profondità di penetrazione del campo magnetico dipende dalla resistività elettrica e della permeabilità del materiale e dalla frequenza. Inserisco all'interno dello stampo degli induttori in modo da regolare in maniera selettiva (o su tutto lo stampo) la temperatura dello stesso--> in modo da evitare la formazione di pelle fredda e stato amorfo in superficie--> il polimero che entra nello stampo incontra una temperatura prossima alla propria o comunque molto alta--> il riscaldamento con questo sistema è molto più rapido rispetto all'uso di resistenze o fluidi. Il raffreddamento avviene sempre ad acqua (canali di raffreddamento). Il ciclo di stampaggio viene ottimizzato in funzione del polimero--> ad es. riscaldamento dei punti specifici per avere risultati estetici diversi ad esempio. La temperatura elevata dello stampo viene mantenuta anche durante una parte del mantenimento, poi viene lasciato raffreddare. Ho un aumento della lunghezza di flusso, riempimento di spessori sottili, riduzione della pressione di iniezione, riduzione dei risucchi ed aumento stabilità dimensionale. Inoltre, ottengo delle qualità superficiali molto elevate in quanto limiterò molto il fenomeno della pelle fredda--> lucentezza simil metallo--> evito il passaggio della verniciatura (miglioro anche qualità di texture e superfici goffrate). Assenza di linee di giunzione.

Le prestazioni meccaniche aumentano in quanto avrò maggiore presenza di materiale semicristallino (raffreddamento più lento-->aderisce perfettamente allo stampo).

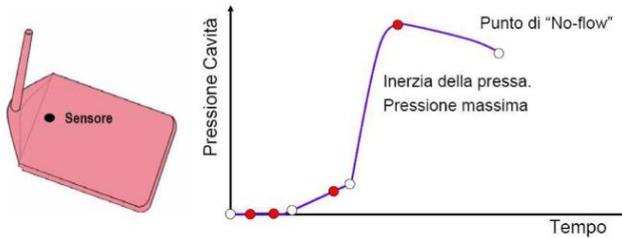
3. Quando la cavità è piena avviene il passaggio dalla pressione di iniezione a quella di mantenimento



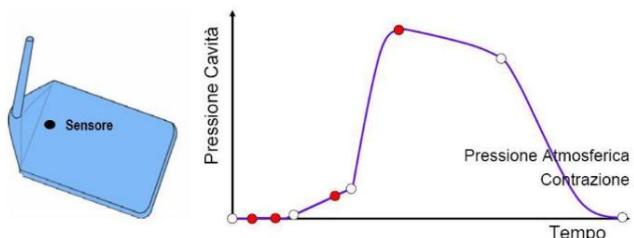
4. Durante la prima fase di raffreddamento del materiale fuso nella cavità il suo volume cambia e viene compensato dalla compressione e da materiale fuso aggiuntivo spinto nella cavità stessa



5. Il materiale fuso del punto di iniezione è già raffreddato ed impedisce il riflusso del materiale dalla cavità. Il tempo di post-pressione dovrebbe essere limitato a questo punto (Punto di Congelamento)

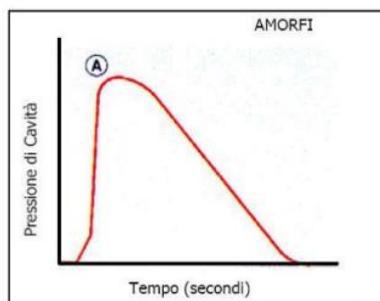


6. Viene raggiunta la pressione atmosferica, ma il ritiro del manufatto continua fin quando non raggiungerà la temperatura ambiente

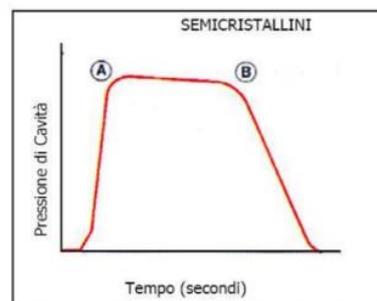


Un polimero amorfo non ha variazione di fase--> punto massimo e poi diminuzione progressiva della pressione.

Un polimero semicristallino invece presenta un plateau durante la solidificazione, per poi arrivare velocemente a Patm (ho un tempo maggiore, perché ho contrazione maggiore).



La pressione decresce continuamente durante la fase di raffreddamento. Il raggio di curvatura del punto **A** è funzione della geometria del pezzo e delle condizioni di trasformazione

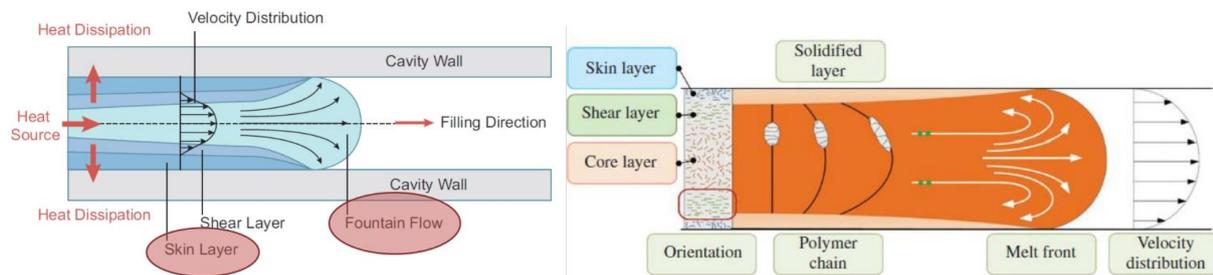


Il raggio di curvatura del punto **A** è funzione della geometria del pezzo e delle condizioni di trasformazione. La riduzione della pressione è evidenziata dal punto **B** che mostra il momento del "congelamento" della fase cristallina

Come già detto, ho diverse problematiche: due flussi differenti si incontrano portano a linee di giunzione (può verificarsi se ho più punti di iniezione oppure se ho un foro), intrappolamenti di aria/bruciature, formazione di bave, sbilanciamento dello stampo, errore dimensionamento del sistema di alimentazione--> lo stampo costa, devo ottimizzare il tutto--> simulazione attraverso software (geometria canali, forma ecc.). La simulazione porta a minori interventi (e di minore entità), minori tempi di progettazione, messa a punto dei parametri di processo accelerata (es. le

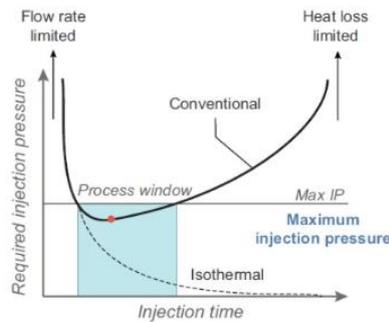
sezione disponibile per lo scorrimento del fuso) e si sviluppa una tipologia di flusso a fontana (abbastanza lontano dal punto di iniezione).

Quindi non posso modellare il flusso in termini di flusso di pressione fra due piatti piani paralleli (il profilo di velocità quindi non è parabolico) --> pelle fredda e non sono in condizioni isoterme e quindi i filetti di fluido tra loro adiacenti non sono alla stessa temperatura e quindi hanno viscosità diversa: Flusso a fontana--> il fuso che si trova sul fronte di avanzamento del fuso tenderà a tornare indietro al contrario--> non ho un avanzamento omogeneo del fronte del fuso--> le macromolecole esterne hanno velocità minore perché la loro viscosità è più alta rispetto a quelle centrali--> tendono ad essere "trattenute" (resistenza che si oppone al movimento) e quindi tendono a tornare indietro.



Quindi in definitiva avrò un'orientazione delle macromolecole del fuso (ho una componente di flusso elongazionale che tende a stirarle mentre raggiungono il fronte di avanzamento) nella zona esterna del flusso (contemporaneamente è sottoposto a flusso di shear, elongazionale e ad un profilo di velocità diverso trasversalmente (shear trasversale) ---> ho due componenti di shear e una elongazionale di flusso)--> inoltre vicino alla parete dello stampo la temperatura è minore--> vengono "congelate" nella configurazione orientata. Accanto allo strato della pelle amorfa avrò un secondo strato caratterizzato dal forte orientamento delle macromolecole.

Lontano dal fronte (che è uno stato transitorio) sono in una condizione stazionaria di flusso laminare--> tuttavia anche in questo caso ho la formazione di uno strato avente le macromolecole orientate (shear layer): le condizioni non isoterme fanno sì che anche il flusso laminare possa orientare le macromolecole poiché il gradiente di temperatura (e quindi di viscosità) fa sì che ad un certo punto esse non riescano più a seguire il flusso laminare (ciò accade nei punti dove la velocità di raffreddamento è superiore al tempo di rilassamento medio delle macromolecole, quindi esternamente, appena sotto la pelle fredda). Se ciò accade in tutto il flusso, quindi anche nel cuore, avrò un'orientazione delle macromolecole in tutto il prodotto polimerico finale--> questo dipende dalle dinamiche di rilassamento del polimero stesso (se il tempo è basso la non "isotermicità" non influenza il flusso laminare--> non ho orientazione nel core--> polimero amorfo).

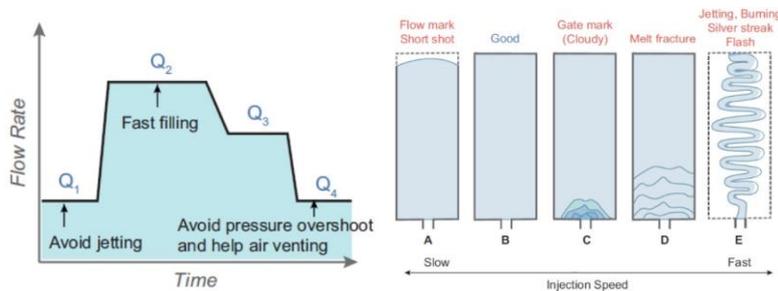


Portata

Il fronte di avanzamento del fuso deve essere il più regolare possibile con una velocità costante per tutta la cavità--> attraverso un'iniezione multi-step fino a quando lo stampo non è completamente riempito. Tipicamente all'inizio cerco di avere bassa portata per evitare fenomeni di jetting, successivamente aumento la portata ad un valore massimo (cerco di garantire una velocità costante per la maggior parte del tempo), e poi diminuisco gradualmente (favorisco l'allontanamento dell'eventuale aria intrappolata presente).

Però non esiste uno schema perfetto per qualsiasi manufatto--> la portata ottimale multi-step è funzione della geometria della cavità e della posizione del punto di iniezione.

Fenomeni di jetting: il polimero non riesce ad espandersi liberamente--> esso viene confinato in una serpentina.



Devo anche considerare che il polimero è costretto a passare in un capillare a piccola sezione (gate) e quindi possono insorgere fenomeni di instabilità di flusso che comportano imperfezioni superficiali (fino ad arrivare al melt fracture).

Spessore della parete

Al diminuire dello spessore avrò un raffreddamento più veloce--> maggiore viscosità--> pressione di iniezione più elevata (cresce la probabilità di avere fenomeni di gittata corta--> ad es. la pelle fredda può ostruire tutta la sezione se è tanto piccola).

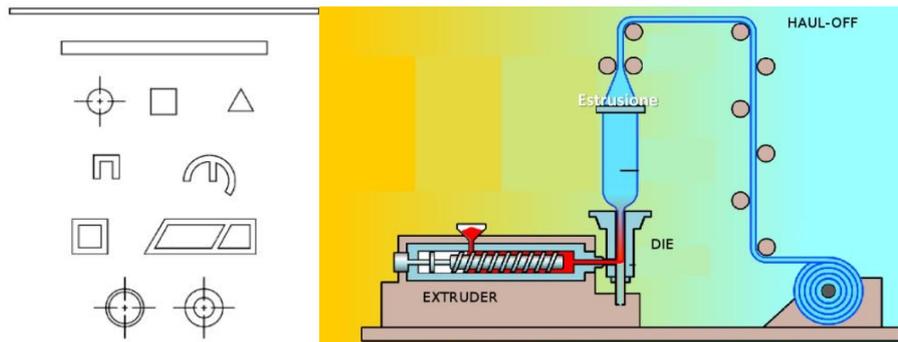
Inoltre, può verificarsi il fenomeno dello racetrack (nelle superfici di spessori tanto ridotti): a causa delle dis-uniformità nello spessore si ha l'intrappolamento di bolle d'aria con conseguente riempimento insufficiente dello stampo--> non riesce a fuoriuscire dalla cavità dello stampo.

III

ESTRUSIONE

Con estrusione intendiamo la produzione continua di un prodotto uniforme a sezione costante--> film (sotto 300-440 micron), lastre, tubi e diversi altri profili ecc.

La macchina è formata da tre blocchi: estrusore (plastificazione/fusione del polimero--> simile ma differente da quello di iniezione), testa di estrusione (cambia in base al prodotto) ed il sistema di trascinamento.

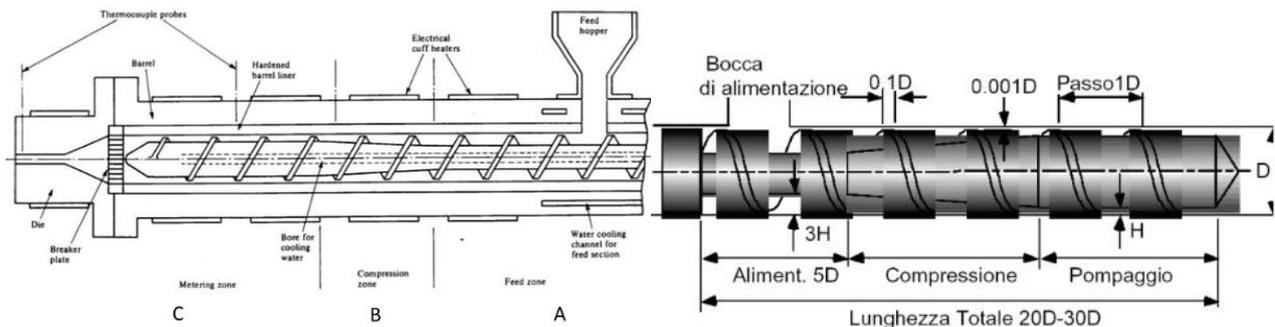


Estrusore

È composto da una tramoggia che contiene il materiale solido e di un corpo cilindrico termoregolato (in esso ho la vita di estrusione).

La vite è divisa in tre sezioni: alimentazione, compressione e dosaggio (circa 1/3, 1/3, 1/3, al massimo ho l'alimentazione un po' più piccola)--> il diametro interno della vite aumenta via via--> diminuisce l'altezza del filetto rispetto al cilindro interno. La vite è lunga tra i 20D-30D (diametri). Il materiale non starà mai fermo all'interno della vite/del processo. Il filetto ha un passo quadro (il passo è uguale al diametro del cilindro esterno), e ha spessore di 0.1D.

La profondità del canale di alimentazione è compresa tra 0.1-0.15D. Il rapporto di compressione (rapporto tra diametro iniziale e finale) è tra 2-4.



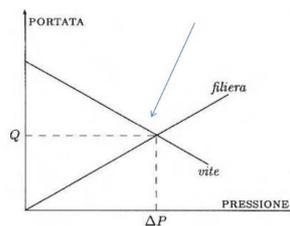
L'angolo $\theta = 17,65^\circ$ (dell'elica)--> il filetto ha una pendenza/angolatura rispetto alla verticale.

Il profilo di velocità effettivo risulta funzione del rapporto di questi due fattori ($\frac{Q_p}{Q_d}$).

Quando il materiale arriva in prossimità della testa, in essa si avrà il medesimo salto di pressione (in senso opposto, l'uscita è a pressione atm) ma in un tratto inferiore--> questa ΔP favorisce il fuso polimerico a passare attraverso la testa--> avrà una portata di filiera (uguale all'altro ma positivo e con un fattore geometrico k). (Equazione di Poissille--> $Q_{fil} = k \frac{\Delta P}{\eta}$)

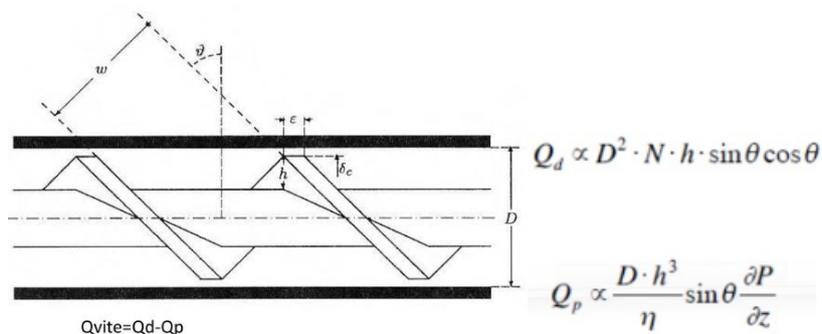
Le due portate devono coincidere--> punto di intersezione (PUNTO DI LAVORO DELLA MACCHINA) tra le due portate (nel grafico portata-pressione).

Il punto di lavoro dipende quindi dalla portata, che è funzione delle caratteristiche geometriche dell'estrusore, della velocità della vite e della temperatura (cambia la viscosità).



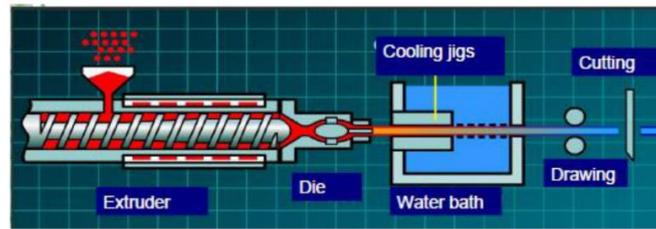
Q_d dipende, oltre che da N , da D^2 , h .

Q_p dipende, oltre che da P e da η , da D , h^3 .



Quindi la portata aumenta con il diametro e diminuisce con l'altezza del filetto.

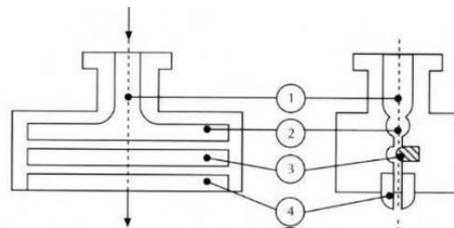
La migliore condizione sarebbe quella di mantenere costante la temperatura della vite costante e aumentare la temperatura della filiera (tipicamente invece aumentando entrambe le temperature avrò a parità di portata una pressione minore, anche questo è da tenere conto per evitare di avere pressioni troppo elevate!).



Estrusione di lastre

(la testa è molto differente dalla precedente ovviamente--> la lastra in uscita entra a contatto con rulli di acciaio che raffreddano la lastra e imprimono un effetto di stiro)

La testa della lastra ha difficoltà maggiore di sviluppare il materiale da un diametro di 10-15cm in un'ampiezza anche molto elevata--> filiera a testa piana. Distribuzione del fuso omogenea in tutta la larghezza della lastra (lo spessore deve essere omogeneo)--> inserimento su tutta la linea di sviluppo della testa di sensori (pistoncini, perdite di carico) (sistema a calandra) che diminuisce lo spazio di passaggio permesso al fuso polimerico--> crea una differenza di pressione lungo la larghezza--> in uscita dell'estrusione la pressione sarà maggiore quindi il materiale ci metterà di più ad uscire, viceversa sui lati--> cambia la pressione in base alla distanza dal centro--> i filetti escono tutti contemporaneamente riproducendo la lastra.



Testa per lastre alveolari e per profili--> non ho una lastra compatta, ma ho una geometria interna allo spessore della stessa--> la testa avrà dei canali di uscita con geometria specifica (disegno diverso della testa, ma il sistema di sensori è analogo).

Estrusione di film (cast)

Sono lastre con spessori inferiori al millimetro circa--> devo utilizzare pressioni maggiori al flusso in uscita dall'estrusore (zona centrale della testa) poiché lo spessore è maggiormente ridotto--> risulta essere più complicato, e quindi posso utilizzare una testa ad attaccapanni (in aggiunta)--> impedimento del flusso di materiale nella zona centrale (per permettere ulteriormente le perdite di carico)--> due lastre parallele una delle quali (tipicamente della inferiore) non è piatta curva (stile attaccapanni).

flusso esterno di aria (altro/basso grado di raffreddamento rispettivamente--> cambia appunto l'altezza della linea di gelo). Altri parametri importanti sono anche il flusso di aria interno, la velocità di estrusione--> il rapporto di stiro longitudinale (DR) è dato dal rapporto fra la velocità di stiro e quella di estrusione (se aumenta DR sto orientando maggiormente la macromolecole nella direzione longitudinale, di conseguenza in questa direzione avrò migliori proprietà meccaniche), mentre il rapporto di soffio (BUR, tipicamente tra 1,5-4) è dato dal rapporto fra il raggio finale della bolla di film e quello della filiera (in questo caso, se lo aumento, avrò maggiori proprietà meccaniche in direzione trasversale).

Il prodotto di questi due parametri mi dà la deformazione totale subita dal polimero.

Questi due parametri operativi come detto influenzano le proprietà meccaniche (aumento modulo e tensione a rottura, diminuisce l'allungamento a rottura) (il discorso della resilienza dipende anche dal rapporto dei due parametri)--> modificati attraverso la temperatura del fuso e la portata.

Materiali utilizzati: PE (in particolare LDPE--> flessibilità e tenacità ottimali) (HDPE invece presenta una più alta linea di gelo--> materiale più resistente ma più fragile), PP (difficoltà di stabilità della bolla stessa), PA (normalmente usata come co-estruso del PE--> maggiore stabilità termica) (deve essere essiccata prima, molto sensibile all'umidità).

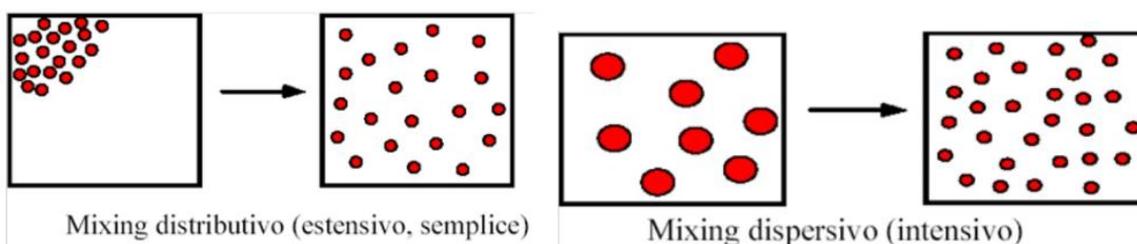
Spessori da 3 a 30 micron circa.

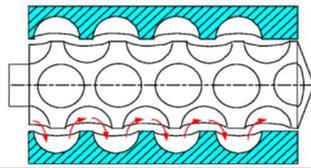
COMPOUNDING

Utilizzare l'estrusore per ottenere un materiale: additivare al polimero di base delle cariche/additivi--> rinforzanti, plastificanti, lubrificanti, coloranti/pigmenti, agenti rigonfianti, stabilizzanti, induritori o inibitori ecc.

Mescolazione distributiva--> ottengo una uniformità di concentrazione della carica/additivo stesso: non agisce sulla struttura dei componenti, non deve vincere alcun tipo di resistenza coesiva

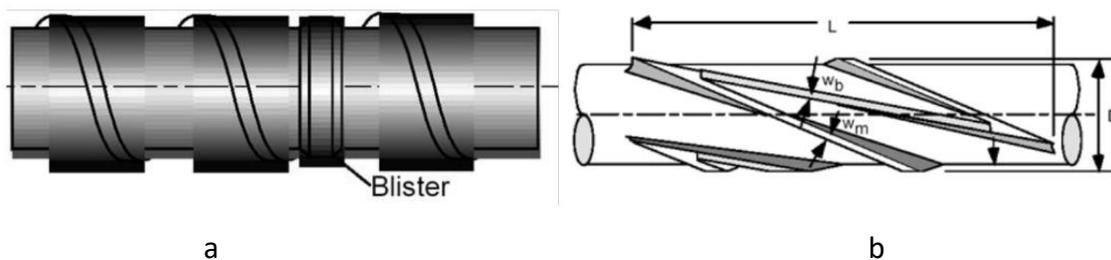
Mescolazione dispersiva--> disperdere una carica: rompere gli aggregati con cui si presenta per rompere le cariche stesse (le cariche/additivi cambiano dimensione)--> sforzo minimo a cui devono essere sollecitate--> sforzo di taglio critico





Se però ho la presenza di cariche/additivi tipicamente devo avere una miscelazione dispersiva (la geometria delle stesse fa variare la facilità/complessità della rottura per arrivare alla particella primaria) (gli sforzi da applicare sono anche funzione della dimensione iniziale degli aggregati, NON devo degradare il polimero di base).

Lo sforzo viscoso viene massimizzato attraverso campi elongazionali (non è solo più orientazione)--> faccio passare le particelle attraverso campi di flusso che induce la rottura in particelle più piccole. In questo caso ho bisogno di elementi come l'anello Blinster (variazioni positive di pressioni--> tutto il materiale deve passare attraverso una sezione più piccola) oppure miscelazione a Z (Zorro) (il materiale è costretto ad essere sollecitato da sforzo elongazionale--> non deve bloccarsi per troppo tempo il polimero-->degradazione).



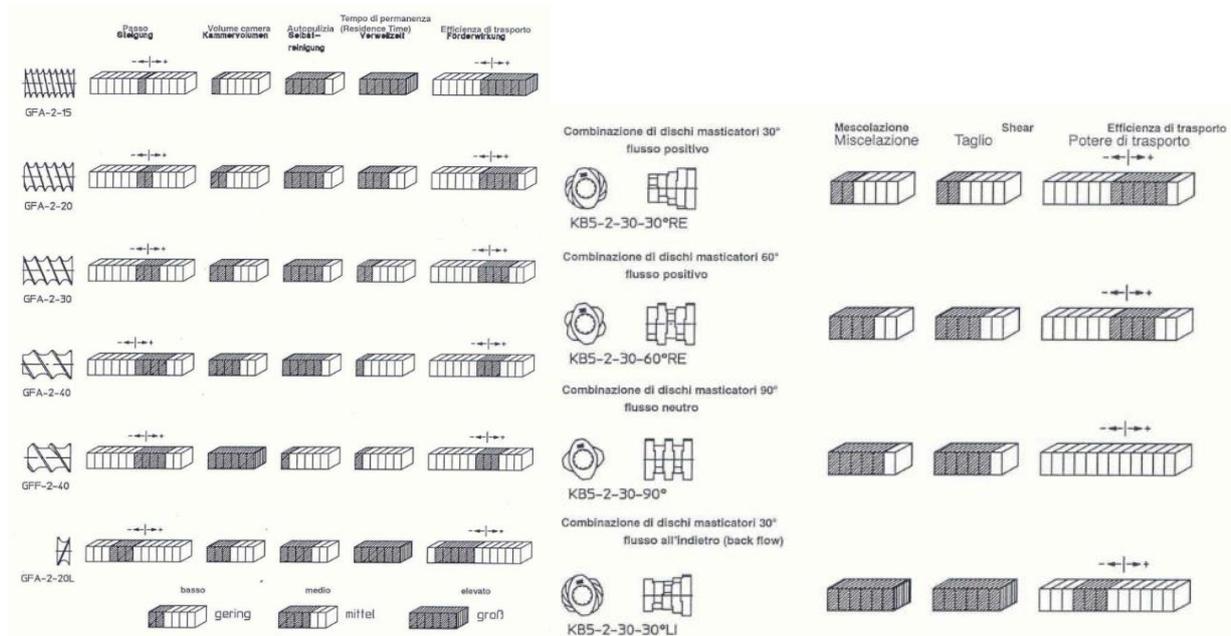
Estrusore bivate

Tuttavia, si hanno dei limiti in questo campo--> attualmente per fare compounding devo per forza usare un estrusore bivate (aumentare significativamente gli sforzi agenti sul polimero).

Prestazioni superiori rispetto a quelli monovite con gli elementi visti primi. Le due viti sono gemelle e hanno un diametro di nocciolo costante, inseriti in un unico cilindro a forma di 8--> esse possono essere co-rotanti o contro-rotanti--> inoltre l'estrusore può essere compenetrante tangenziale: vengono modificati notevolmente gli sforzi applicati. Quindi si hanno diverse geometrie possibili.

Dimensioni importanti del macchinario.

Il maggior sforzo si ha con il sistema co-rotante compenetrante (detti anche autopulenti).



Elementi di trasporto

Elementi di masticazione

Es. progettuale della vite: nella zona di alimentazione ho elementi di trasporto con passo della vite che diminuisce--> successivamente ho la zona di fusione in cui si hanno elementi di masticazione, per fondere il polimero (30°, poi 60°, poi 90°, sforzo elongazionale e di taglio progressivamente maggiore)--> dopo ho un'altra zona di trasporto nella quale viene alimentata dalla carica (ingresso laterale--> NON ho una sola alimentazione)--> successivamente di ha una successione di elementi di trasporto e di masticazione/dispersione in modo da non sollecitare troppo il polimero (può arrivare a degradazione) ma allo stesso tempo favorire la dispersione della carica--> prima dell'uscita ho una zona di degasaggio (elemento di trasporto ad ampio passo) dove vengono fatti fuoriuscire i gas prodotti eventualmente durante l'estrusione--> in ultimo ho il pompaggio.

La testa di estrusione ha due fori (escono due spaghetti) e il materiale viene poi fatto passare in una vasca con acqua/aria per il raffreddamento (successivamente poi sono tagliati da una taglierina--> ottengo granuli come quelli di partenza ma con all'interno della carica--> successivamente faccio una lavorazione di stampaggio ad iniezione o estrusione ad es.)

Gli elementi di trasporto sono classificati dal numero di principi (filetti) e dal passo della vite--> quindi cambia il passo, il volume della camera (quanto materiale ci sta), autopulizia, il tempo di residenza del materiale, l'efficienza di trasporto (con tutte queste variazioni è ovvio che il flusso in uscita sarà oscillatorio e non continuo/costante).

Per quanto riguarda gli elementi di masticazione, invece, varia lo sfasamento--> cambia il potere di mescolazione e di taglio, diminuendo via via l'efficienza di trasporto (quello a 90° è nullo--> il fuso va avanti per pressione esercitata dal materiale che arriva).

Tuttavia ci sono dei software che provano a simularla (es. Ludovic)--> analizzo piccoli tratti però (es. se ho un elemento di retro-flusso ho un aumento della pressione-->vedo i profili di pressione intorno all'elemento) (es. come si distribuiscono le particelle dopo che vengono immesse dal punto di iniezione a seconda di diversi elementi di masticazione utilizzati--> M30 rispetto M90 ha una distribuzione maggiore, non sto considerando la dispersione!--> nel primo caso sono in superficie maggiormente e quindi sono più veloci nella distribuzione, nel secondo caso invece sono immerse nella matrice e quindi ho maggiore miscibilità ma minore distribuzione)--> simulo per ottimizzare la distribuzione e la dispersione delle particelle.

Sviluppi di tecnologie di estrusore (al posto di monovite o bivate)

Strumenti di laboratorio: mini-estrusore--> bivate corte (cilindriche corotanti) composte da soli elementi di trasporto--> tuttavia tendono ad aumentare il rapporto di compressione nella zona finale--> il grado di miscelazione sarebbe troppo basso--> attraverso un canale interno effettuo più volte il ricircolo, quando sono soddisfatto apro la valvola e faccio smettere il ricircolo. Posso miscelare per valutare la compatibilità chimica o chimica di base (limitare il numero di possibili cariche).



Tecnologia Buss--> un mix di estrusore monovite e bivate--> miscelazione a bocca piena (volume completamente occupato) però con un'alternanza di elementi di masticazione/miscelazione e trasporto su una sola vite--> gioca sugli spazi tra vite e cilindro. O due cilindri che si vanno ad intersecare: in uno inserisco polimero ed additivi, effettuo il melting (aumento della compressione) e la miscelazione (la vite oscilla anche)(ho anche la zona di degasaggio, prima di inserire la carica e alla fine) e poi inserisco la miscela nel secondo cilindro che agirà come una pompa, comprimerà solamente il materiale che permetterà la pellettizzazione in uscita (con taglio in testa o con il taglio standard)--> i due processi sono in semicontinuo (il primo cilindro ha dei tempi di residenza del polimero maggiore rispetto ad un estrusore normale--> ho anche un effetto punzonante--> aumenta il tempo di residenza a causa delle oscillazioni della vite)--> comunque anche qui il riempimento non è completo in ogni punto! (lavora a bocca affamata). Come detto il secondo cilindro ha solo la

distribuzione del PM--> gli alti PM mi aumentano la viscosità del polimero--> rottura puntuale attraverso dei radicali), la rigradazione (opposta alla precedente--> aumentare il PM, ad esempio nel campo del riciclo), il blending reattivo (creo all'interfaccia un gruppo funzionale che sia in grado di far unire due polimeri immiscibili-->facilitare la miscelazione).

(Ad es. Inserisco uno o più liquidi, oltre che al polimero e alla carica--> posso complicare tanto il sistema--> creo diversi step di reazione)

Grafting e funzionalizzazione

Il PP è apolare e idrofobo--> per inserire una carica inorganica (che tipicamente è polare ed idrofila) posso miscelarle dopo aver funzionalizzato il PP inserendo un gruppo più polare nella catena--> inserisco un sistema che è in grado di generare dei radicali--> strappa degli H sulla catena (ad es.)--> rende la catena un radicale--> a questo punto vengono a legarsi delle molecole opportunamente scelte ed inserite (ad esempio l'anidride maleica--> sfrutto il doppio legame) (--> chiamato PPgMA). Ogni tot sulla catena funzionalizzata avrò dei gruppi polari. Tuttavia, i radicali rompono anche le catene sul legame C-C--> quindi abbasso il PM in uscita! --> viene poi inserito insieme al polimero di base e alla carica fungendo da "ponte" (poiché è compatibile sia con uno che con l'altro)--> facilito la dispersione di una carica polare all'interno di un polimero apolare.

Altro esempio può essere la modificazione di catene laterali--> parto dal EVA, dopo che lo plasticizzo aggiungo un alcol alifatico--> ottengo EVOH: ottime proprietà di barriera rispetto all'O₂ (sostituisco parte del gruppo acetale con il gruppo OH) (reazione di trans-esterificazione) --> avrò un copolimero EVA-EVOH (ovviamente c'è un tratto di degasaggio per prodotti secondati gassosi).

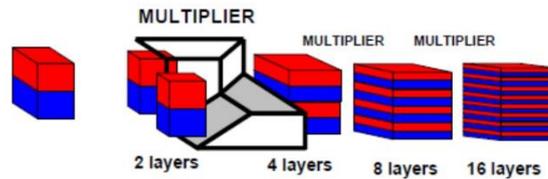
Degradazione controllata

Inserisco delle sostanze che promuovono la formazione di radicali che mi permettono di rompere le catene (C-C), attraverso la creazione di doppi legami. Ho un restringimento della curva della distribuzione dei PM.

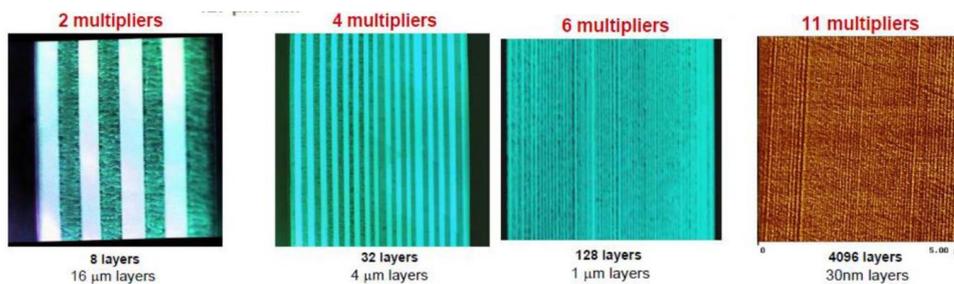
Reactive blending

Utilizzo dei polimeri che reagiscono tra loro (policondensazione) oppure utilizzo un polimero inerte con uno reattivo (funzionalizzo il polimero inerte in modo che possa reagire con il polimero reattivo) oppure utilizzo due polimeri inerti (funzionalizzo entrambi i polimeri per aumentarne la compatibilizzazione).

Il moltiplicatore funziona in questo modo: c'è un pezzo con una lama (o anche 3 per aumentare il numero di strati, velocizzo il processo) che separa in due il tratto di film--> essi viaggeranno su due altezze diverse--> poi vengono fatti passare in uno spazio che ha lo spessore pari alla metà dello spessore dello strato iniziale: in modo che vengano appiattiti e vengano poi ricongiunti uno sopra l'altro--> in uscita avrò nello stesso spessore molti strati che compongono il multistrato! (numero di strati è 2^{n+1}).



Ottingo un multistrato avente uno spessore di ogni singolo strato piccolissimo! (anche dell'ordine dei nm) --> la divisione degli strati è netta e continua (distinguo perfettamente la suddivisione degli strati). Praticamente ottengo che il materiale finale è tutto interfaccia tra i due polimeri! (in partenza posso avere anche spessori relativi differenti tra i materiali costituenti lo strato--> gli strati avranno spessori differenti a seconda del materiale).



Ovviamente sono molto importanti gli aspetti reologici--> la viscosità dei polimeri deve essere simile nelle condizioni di lavoro--> il cammino dei singoli layer deve essere costante--> altrimenti non riuscire a ricongiungerli insieme. Allo stesso modo non possono avere viscosità troppo bassa (rischio miscelazione) o troppo alta (scorrevolezza troppo bassa). Ci sono delle condizioni ideali per le diverse coppie/insieme di polimeri--> non tutti sono compatibili ovviamente.

Quando lo spessore dei singoli layer inizia ad essere dell'ordine dei 10 nm, la Tg tende ad essere una sola (ognuno risente la presenza dell'altro polimero) che è intermedia alle Tg dei due materiali di partenza--> quindi ho praticamente un nuovo materiale--> interfase continua! (caratteristiche davvero particolare) (effetti barriera altissimi, anche di polimeri amorfi).

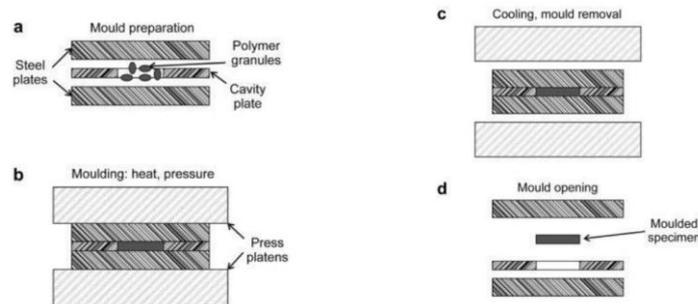
IV

Altre tecnologie di trasformazione

Alcune di queste tecniche che vengono fatta a valle di un processo di estrusione/stampaggio ad iniezione, altre invece costituiscono un processo in sé.

Stampaggio a compressione

Tipicamente utilizzato per termoindurenti (per compositi). C'è uno stampo in acciaio che riproduce la forma da ottenere (anche per provini di laboratorio--> quindi piccoli e geometria semplice) che viene inserito tra due piastre riscaldate e già portate in temperatura--> avvicino i piani caldi al materiale (in granuli) per fonderlo--> effettuo compressione--> in modo ciclico per garantire degasaggio--> successivamente raffreddo ad acqua o in aria (preventivamente posso utilizzare un distaccante o un foglio di Al--> per favorire il distacco).



Blow molding (soffiaggio)

Opera su un manufatto che è stato preformato con un estrusione (estrusion blow molding) o con uno stampaggio ad iniezione (injection blow molding)--> insufflaggio di un gas (aria) in pressione all'interno di una preforma cava (parison) (mantenuta a temperatura sufficientemente alta)--> l'espansione della preforma in uno stampo femmina fa sì che essa assuma la forma desiderata. (il parison deve essere abbastanza viscoso da non gocciolare ma non troppo per poter essere formato) (lo stampo femmina strappa la quantità opportuna di materiale dalla testa dell'estrusore ed effettua il soffiaggio a parte).

Dalla parte opposta di dove insufflo aria devo chiudere la preforma (effettuare una saldatura).

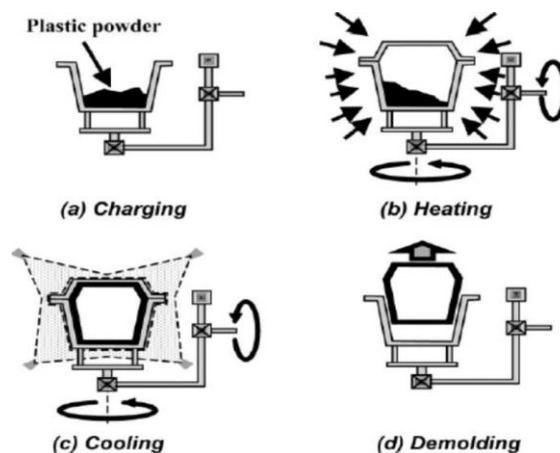
Le problematiche derivano dalla difficoltà di controllare gli spessori totali e locali nel manufatto (al fondo sarà più spesso-->forza di gravità e inoltre devo tenere conto del rigonfiamento all'uscita dall'estrusione, die swell)--> proprietà reologiche, temperatura, gradiente di velocità e geometria del die.

Materiali per queste tecniche: HDPE, PET, PP (tutti termoplastici ovviamente) principalmente (seguono PVC, PS, ABS).

Stampaggio rotazionale

Oggetti di grandi dimensioni cavi. Posso avere spessori differenti delle pareti (ottimizzando le velocità di rotazione). Basso costo degli stampi e bassi sfridi e sbavature, però lungo tempo ciclo di lavorazione ed elevato costo dovuto alla manodopera--> non posso inoltre inserire nervature (posso inserire inserti metallici).

Ci sono 4 fasi: riempimento stampo con la resina (in polvere fine), poi riscaldamento e viene fatto ruotare--> il materiale occupa tutto il disegno dello stampo, poi si ha il raffreddamento ed in ultimo l'estrazione.



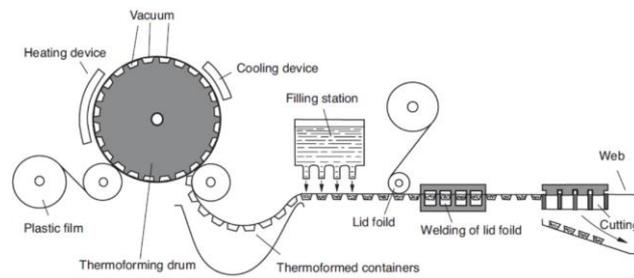
Importanza della rotazione planetaria--> uniformità di disposizione del polimero--> devo avere un profilo continuo ed uniforme (scorrimento del materiale sulle pareti), anche se internamente avrò sempre delle asperità. La rotazione è molto lenta (non devo avere forza centrifuga!). Raffreddamento ad aria/acqua, ma non troppo veloce per evitare tensioni residue che possono portare a danneggiamento. Tempo ciclo lungo.

Lo stampo è composto da due parti: uno è il coperchio per poi poter estrarre il pezzo. Lo stampo costa meno perché non ho i canali di alimentazione e condizionamento e non ho il sistema per garantire la pressione durante il mantenimento.

Lo stampo deve contenere degli sfiati per evitare sovrappressioni date dal riscaldamento interno dell'aria e inoltre deve essere trattato internamente con dei distaccanti (evitare adesione troppo forte sulle pareti--> tipicamente stearati o siliconi).

Per ottimizzare il tempo:

-->**macchine a carosello con più bracci/stampi** (a) (tipicamente 6--> anche indipendenti).

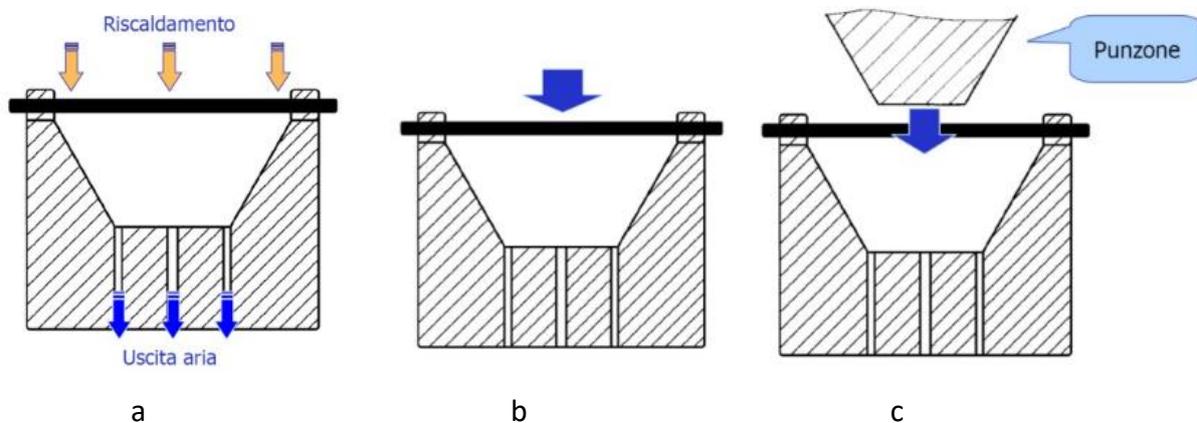


Polimeri utilizzati principalmente: PS, PVC, PET, PP, PC, (ABS, PMMA).

Vantaggi: basso costo del macchinario e dell'utensileria, possibilità di multistrato, formatura di composti con elevate prestazioni, possibilità di avere pezzi di grandi dimensioni e posso verniciare il foglio di partenza.

Svantaggi: scarti (devo rifinire il pezzo), tipicamente ho la definizione corretta solo su una superficie del pezzo (quella a contatto con lo stampo) e spessore non uniforme della parete.

Tipologie per effettuare la termoformatura: con vuoto (depressione nello stampo, che può essere maschio o femmina--> cambia che la rifinitura migliore sarà interna od esterna--> aspiro l'aria da dei fori), con pressione (posso anche fare una termoformatura libera--> non uso uno stampo, ma ottengo un'onda con una determinata curvatura) oppure con azione meccanica (ho due stampi accoppiati→ rifinitura di entrambe le superfici). In ogni caso devo fare rifinitura del pezzo!

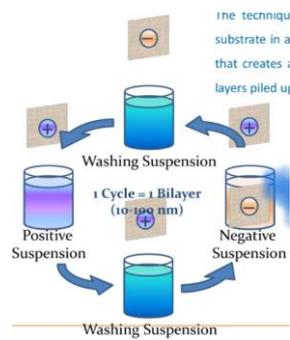


Filatura

Produzione di fibre naturali, artificiali e sintetiche (polimeriche--> filamenti ottenuti per filatura chimica).

Ho un'estrusione--> la testa genera delle fibre (attraverso gli spinneret) che vengono avvolte e fatte raffreddare (i rulli danno l'effetto di stiro--> velocità di raccolta maggiore a quella di estrusione--> migliori proprietà meccaniche).

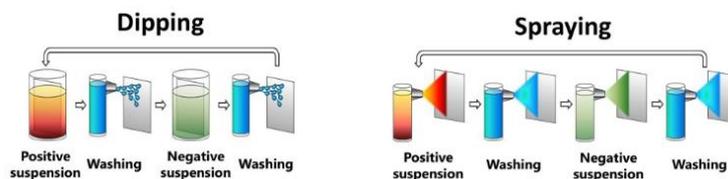
quante volte voglio (ogni strato è nanometrico--> seguono le deformazioni--> non ho distacco)--> deposizione layer by layer.



Il potenziale zeta è perfettamente alternato anche dopo diversi strati.

Ampio range di substrati su cui posso depositare questo coating (anche con forme complesse). L'attivazione superficiale avviene attraverso attivazione chimica, attivazione per fiammatura, trattamento corona, etching via plasma ecc.--> pretrattamento.

Può essere svolta sia attraverso immersione (dipping--> copertura maggiore e quindi prestazioni migliori) che attraverso spraying: nel primo caso ho un processo più controllato (più letteratura a disposizione) ma più lento e la concentrazione delle soluzioni potrebbe cambiare (anche negli strati), nel secondo caso invece il tempo è minore, posso trattare solo uno strato e la concentrazione della sospensione è teoricamente costante (ma può non essere uniforme in tutto lo strato), però è un campo nuovo!



Posso ottenere migliori proprietà barriera (ad es. all'ossigeno) solo sull'esterno, dove serve lo concentro maggiormente! --> riduzione della permeabilità.

Posso anche cambiare le proprietà idrofobiche ed idrofiliche! --> cambia l'angolo di contatto.

Lucidatura: con delle cere e poi faccio una rettifica della stessa--> effetto lucido sulla superficie

Plasma: all'interno di reattori al plasma (aria o gas diversi)--> decomposizione del gas--> specie reattive--> modifica superficiale chimico-fisica (es. l'O₂ si formano dei radicali che strappano degli atomi dalla superficie--> utilizzato per poi depositarci inchiostro oppure un adesivo)

Metallizzazione: Si applica un sottile strato metallico che conferisce al pezzo un aspetto lucido e metallico--> normalmente al plasma (faccio un plasma di materiale metallico--> decompongo il metallo in fase vapore--> strato molto sottile al max 1 micron) (è lo stesso processo che viene utilizzato per analizzare i provini al SEM) oppure può essere galvanica (deposizione chimica in una vasca galvanica).

Verniciatura: verniciare un oggetto--> sia cambiare il suo aspetto estetico e sia proteggerlo dalla corrosione, graffio ecc.

- Tecniche di assemblaggio

Di pezzi stampati--> posso usare il metodo chimico (adesivi), il metodo termico (saldatura--> avvicino e riscaldo molto localmente) o il metodo meccanico (inserti e viti--> devo fare prima foratura ovviamente).

COATINGS

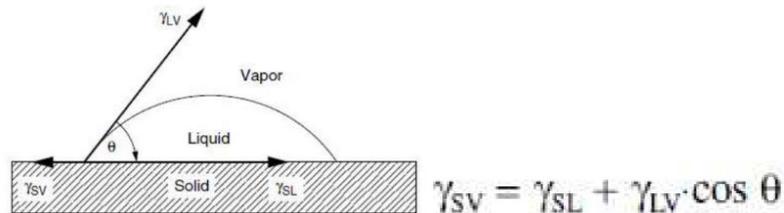
La funzione principale è quella di proteggere il substrato oppure semplicemente essere funzionale/estetico (oppure autoriparante/traspirante)--> film sottile continuo e ben adeso alla superficie del substrato--> il prodotto verniciante (PV) è una formulazione (miscela di composti chimici in forma liquida o in polvere) capace di formare una pellicola solida, continua e aderente. Il film che deposito può essere opaco (estetico/funzionale--> pittura) (nasconde i difetti superficiali) o trasparente (protettivo--> vernice).

Componenti/Ingredienti della formulazione

Legante (Resina polimerica): funge da legante--> costituisce l'agente filmogeno--> durante il processo di essiccamento avviene reticolazione indotta, termica oppure UV--> termoindurenti.

Classi differenti--> alchidiche, poliesteri, poliacriliche, epossidiche (altamente impiegate--> elevata inerzia chimica e comportamento termomeccanico molto elevato--> parto da bisfenolo A diglicil-etero (è tossico, sta diventando un problema però è difficile trovare alternative con simili proprietà) --> molto rigido--> l'induritore è un'ammina), poliuretani, a base formaldeide (non più usate)

il tutto (tempo di immagazzinamento--> non ho fenomeni di aggregazione e precipitazione)(anche in questo caso un'alta viscosità porta a ritardare questi fenomeni--> mobilità ridotta) attraverso carica superficiale delle particelle (stabilizzazione elettrostatica) oppure attraverso ingombro sterico (gruppi alchilici lunghi sulla superficie delle particelle) oppure sfruttando entrambi i meccanismi (migliore--> maggiore distanza) oppure inserisco tensioattivi (legata alle interazioni idrofobiche--> dipende dalla natura della resina e dei fillers).

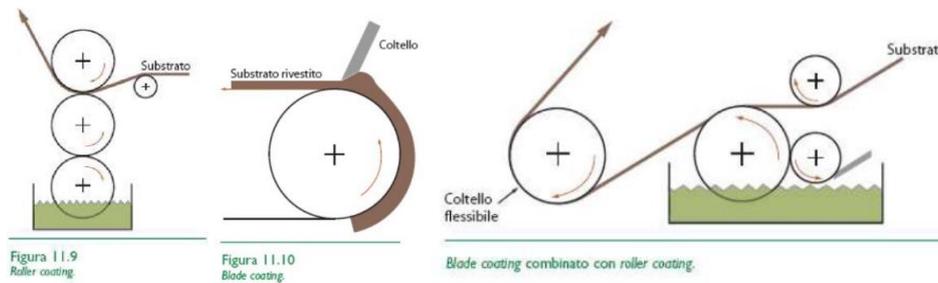


Additivi: suddivisi in quelli usati in fase di preparazione (coadiuvanti di processo--> tensioattivi--> aiutano bagnabilità e evitano agglomerazione--> usati anche per eliminare bolle d'aria) oppure quelli che impartiscono particolari caratteristiche al film (modificatori di proprietà--> es. per alta idrofobicità oppure antibatterica (sali d'ammonio quaternari) oppure che ritardano la fiamma (a base di fosforo) e così via ecc.--> in base alle proprietà finali che voglio)

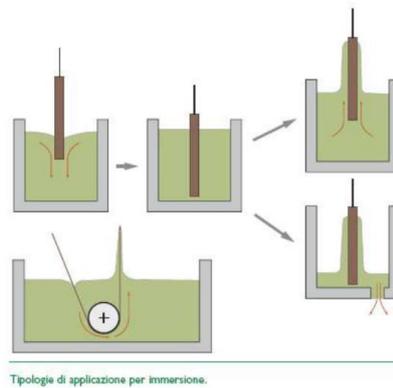
Solventi: organici (viene fatto evaporare--> inquinamento) o acqua (non ho problemi durante l'evaporazione ma ho problemi perché la T di evaporazione è maggiore, perché si separa se miscelato con i composti organici, devo usare tensioattivi che poi mi daranno effetti di tensione superficiale sul prodotto finale) (spesso si va verso compromessi/miscele)--> azione fondamentale che è quella di regolare la viscosità.

Deposizione del film

Esistono tre fasi--> trasferimento del prodotto verniciante sullo strumento di applicazione (es. vernice sul pennello), trasferimento dallo strumento alla superficie e in ultimo la formazione del film. In questi tre passaggi gioca un ruolo fondamentale la viscosità (nel contenitore devo avere alta viscosità per ritardare l'agglomerazione, ma non troppo altrimenti renderei difficoltoso il prelievo e la deposizione--> non riesco ad farlo uniformemente--> compromesso)--> utilizzo degli agenti tissotropanti (caduta della viscosità, a causa della pseudoplasticità se sottopongo la miscela a sforzi di taglio)--> gli sforzi di taglio agiscono sia quando mescolo e sia quando applico con il pennello la vernice--> quando smetto si riformano gli entanglements--> comportamento pseudoplastico e tissotropico.



Dip coating--> se devo rivestire un oggetto di forma complessa (prima solo film some substrati)--> immersione e poi fatto riemergere tipicamente--> c'è un'espressione che correla lo spessore alla viscosità, alla velocità di immersione/emersione (U), alla densità della formulazione attraverso una costante ($h = C_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g}\right)^{0.5}$)--> il limite è però la quantità di prodotto verniciante che devo preparare (vasche di grosse dimensioni se il prodotto è grande)--> ovviamente posso usarla per più pezzi.



Curtain coating--> attraverso un ugello esce la formulazione che si deposita su superfici planari nuovamente--> lo spessore è regolato dalla velocità di movimento e dalla fenditura.

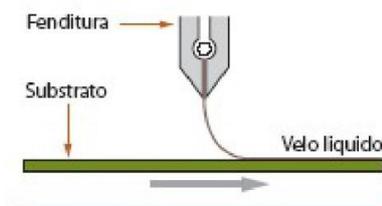


Figura 11.13
Curtain coating.

Spray coating--> spruzzatura attraverso aria compressa della formulazione--> un'elevata quantità di prodotto verniciante viene dispersa/sprecata--> posso però sfruttare l'interazione elettrostatica (dato che i fillers nella formulazione possono essere stabilizzazione attraverso carica elettrostatica) sfruttando la carica opposta della superficie da verniciare (solo i metalli, i polimeri non sono apolari).

superiore alla temperatura di processo in cui sto facendo avvenire la reticolazione--> non è detto che tutti i gruppi funzionali abbiano reagito, dipende dalla velocità con cui sta avvenendo la reazione)--> indurimento di tipo chimico (vero e proprio indurimento) (in contemporanea ho l'evaporazione del solvente (questo discorso ovviamente vale anche per l'indurimento fisico), dopo la vetrificazione non lo può più fare perché ho diminuito il volume libero e non può più diffondere--> devo assicurarmi che essa avvenga prima della vetrificazione altrimenti potrei avere del solvente intrappolato--> difetti ottici sulla superficie)--> devo fare attenzione ai parametri di processo.

La maggior parte dei film si ottengono per indurimento chimico--> la reticolazione dona maggiori proprietà meccaniche (quelli per indurimento fisico sono dei polimeri termoplastici).

Alternativa ai solventi organici:

Vernici all'acqua

Elimino il solvente organico e lo sostituisco con acqua--> abbattimento dell'impatto ambientale--> ma ho il problema che le resine di partenza sono tipicamente insolubili in acqua e quindi devo utilizzare dei tensioattivi per effettuare la dispersione (in sospensione o in emulsione--> l'iniziatore è solubile nel solvente oppure nel polimero rispettivamente--> nelle particelle di resina stabilizzata in acqua avviene la polimerizzazione--> si forma un lattice (dispersione del polimero in acqua)--> inizialmente ho gocce di resina in acqua e arrivo ad una soluzione opaca/lattiginosa--> quando l'acqua evapora le particelle iniziano ad avere fenomeni di coalescenza--> creazione del film)--> inoltre ho il problema della filmatura perché l'evaporazione del solvente in questo caso avviene a temperature maggiori e inoltre c'è un problema di trasferimento del solvente attraverso la superficie (ho tensione di vapore elevata--> l'evaporazione avviene a temperatura maggiore--> devo eliminare il vapore via via dalla superficie)--> posso usare dei cosolventi per abbassare la temperatura di evaporazione e velocizzare il processo, oppure posso aumentare la temperatura che però comporta tipicamente la formazione di uno strato solidificato molto velocemente che blocca l'acqua perché non riesce a passare questo strato molto viscoso--> difetti del film notevoli.

La temperatura sotto la quale una sospensione polimerica non è più in grado di formare un film continuo dopo l'evaporazione dell'acqua è definita come temperatura minima di formazione del film (T_g del film).

Vernici in polvere

Eliminare completamente il solvente--> sistema completamente solido--> sono dei sistemi reticolati (termoindurenti)--> però ho una resina ad altro PM (già solida--> tipicamente epossidiche (però

Oltre al foto-iniziatore e al diluente reattivo, inserisco la resina e gli additivi vari.

Vantaggi di queste vernici: bassissimo impatto ambientale (bassa presenza di VOC) ed importante risparmio energetico (bastano pochi secondi di irraggiamento--> filatura molto più rapida--> risparmio economico ed ambientale), molto più veloce il processo di indurimento, il substrato viene scaldato molto poco (non devo usare forni)

Svantaggi: la reazione di reticolazione UV indotta è legata all'intensità della radiazione--> decadimento esponenziale lungo lo spessore del film (inoltre i fillers e pigmenti competono con l'assorbimento della radiazione), inoltre ho problemi legati alla geometria del substrato (zone d'ombra). I materiali sono più costosi (soprattutto i foto-iniziatori) --> limitazioni per applicazioni.

Parametri che controllano il processo: intensità della lampada, tempo di esposizione e il foto-iniziatore deve essere esposto e compatibile con la lampada UV a disposizione.

Il substrato passa sotto una serie di lampade UV (prima però rimuovo eventuali solventi organici--> spesso non sono 100% vernici UV) --> anche abbastanza lunga.

ADESIVI E SIGILLANTI

Adesivo: è un materiale polimerico che tiene insieme due superfici--> le fa aderire in modo permanente

Sigillante: a volte può svolgere anche il compito di barriera protettiva

I materiali per gli adesivi devono avere delle proprietà--> liquidi che bagnano bene la superficie (uniformemente/omogeneamente in entrambe le superfici)--> formare una superficie forte--> successivamente passano ad uno stato solido (all'interfaccia tra le due superfici) che deve essere in grado di sopportare gli sforzi e trasferirli uniformemente--> devono avere un certo comportamento viscoelastico in modo da dissipare una buona quota parte della sollecitazione.

Vantaggi: il peso è minore rispetto all'assemblaggio meccanico (alleggerire), evito lavorazioni meccaniche (soprattutto per quanto riguarda i materiali polimerici), tecniche di assemblaggio rapide ed economiche, gli aderenti non sono influenzati dal calore (se devo forare devo fare attenzione al calore generato), distribuzione di stress uniforme (se uso viti e bulloni ho concentrazione degli stress in quel punto), posso giuntare materiali differenti e pezzi grossi oppure molto sottili, possono essere progettati in modo da essere impermeabili a gas/liquidi (es. adesivi siliconici), non ho pericolo di corrosione, posso avere buone proprietà smorzanti (perché materiale polimerico viscoelastico).

Forza coesiva è legata al lavoro che devo compiere per avere una frattura all'interno dell'adesivo ($W_c = 2\gamma$, dove γ è la tensione superficiale dell'adesivo coinvolto).

Forza adesiva invece è più complessa ed è definita dal lavoro di adesione ($W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$).

La forza di adesione finale non è semplice da calcolare--> definisco un valore pratico--> lavoro di adesione sommato ad un fattore legato alle proprietà viscoelastiche dell'adesivo. Per massimizzare questo effetto devo avere una perfetta bagnabilità (angolo di contatto 0°), viceversa la forza di adesione tende a 0 quando l'angolo di contatto tende a 90° .

Teorie di adesione--> non c'è né una sola

Teoria dell'adsorbimento: legami tra la superficie e l'adesivo (devono essere molto a contatto, contatto molecolare--> minore di 5 \AA)--> adsorbimento superficiale--> l'adesivo deve bagnare uniformemente il substrato, deve spandersi bene--> deve fluire sulle rugosità della superficie. La tensione superficiale del solido deve essere maggiore di quella del liquido (gli adesivi sono dei polimeri--> funzionano bene con i substrati metallici ma non con quelli plastici, soprattutto apolari) (eventualmente devo effettuare trattamenti superficiali come già visto per i coating).

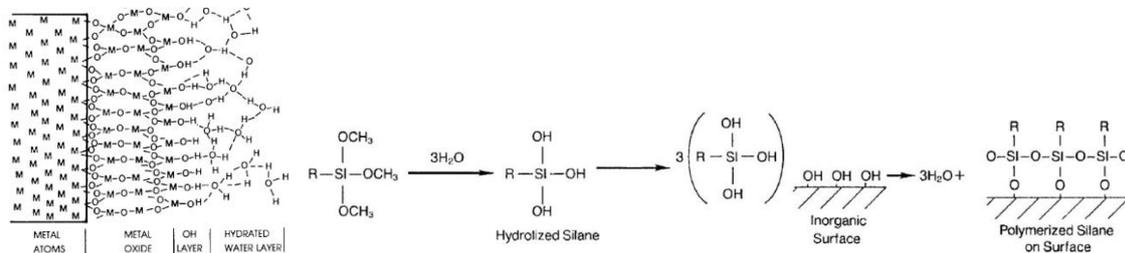
Teoria meccanica--> l'adesivo riempie i pori e quando passa da liquido a solido il substrato viene tenuto insieme meccanicamente i due pezzi--> deve riempire le asperità (come detto nella precedente teoria--> modificare la rugosità cambia le proprietà di superficie)

Teoria elettrostatica--> in alcuni casi, è legata ad interazioni elettrostatica--> l'adesivo polimerico deve avere una certa polarizzazione così come il substrato, oppure entrambi devono essere apolari (interazioni di London) --> si massimizzano al diminuire della distanza--> come detto nella prima teoria

Teoria della diffusione-->praticabile solo per materiali polimerici--> diffusione di entanglements tra il substrato e l'adesivo (entrambi polimerici) --> questa teoria diventa importantissima nell'ambito della saldatura di materiali polimerici (contatto tra le superfici, riscaldamento oltre T_g --> elevata mobilità, interdiffusione delle macromolecole--> tengo insieme i pezzi)

Teoria del legame chimico--> non ho semplice adsorbimento ma ho proprio un chemi-assorbimento--> un vero e proprio legame chimico che dà la forza per l'adesione--> teoria molto valida per i substrati metallici (tratto chimicamente la superficie del metallo--> alcossilani con gli stessi gruppi funzionali del polimero che utilizzo per fare l'adesivo--> si può creare un legame tra metallo e polimero).

creo un interfaccia chimica e solidale tra le due parti. I primer sono liquidi (lo deposito prima) (tipicamente cambiano solo le proprietà superficiali, ma possono anche reagire) e garantiscono una protezione alla superficie trattata del metallo, inibiscono la corrosione (anche quando è in uso il pezzo--> fanno da barriera all'H2O), migliorano la bagnabilità, possono migliorare la forza dell'adesivo ecc (migliorano la qualità del giunto).



Possono utilizzare dei veri e propri promotori di adesione--> possono anche essere miscelati nella formulazione--> si attivano durante la reticolazione.

Promotori--> promuovono delle reazioni superficiali--> sono delle molecole molto piccole che da una parte hanno compatibilità chimica con il substrato (gruppo R che partecipi alla reticolazione, sia compatibile con l'adesivo polimerico) e dall'altra con l'adesivo--> alcossisilani--> idrolisi--> silanoli--> silani

Non c'è una netta differenza tra promotori e primer.

Substrati polimerici

(alcuni fenomeni di stampaggio possono portare ad avere una superficie differente dal bulk)

Bassa energia superficiale--> trattamento importante per aumentare la tensione superficiale del substrato (come per i coatings)--> preparazione attiva--> anche in questo caso devo però prima pulire la superficie (solventi che rimuovano gli inquinanti superficiali dovuti alle lavorazioni--> es. distaccanti)--> dopo appunto faccio una preparazione attiva della superficie--> trattamento corona, al plasma, fiammatura.

Classificazione degli adesivi

Posso farlo in modi diversi, seguendo diverse strade.

- In base alla funzione--> come già visto, strutturali e non strutturali.
- In base alla composizione chimica--> può essere termoplastico (tipicamente non strutturale, eccezioni sono le poliammidi e il polivinilcol--> questa tipologia di adesivi sono un polimero ad alto PM, se miscelato in un solvente--> poi faccio evaporazione, oppure riscaldamento e raffreddamento sfruttando il suo comportamento) (sono meno resistenti al creep), termoindurente (tipicamente

Oppure posso far avvenire la reticolazione attraverso radiazione luminosa--> fotoreticolazione, con fotoiniziatore--> ci sono dei limiti perché se i substrati sono assorbenti verso la radiazione non riesco a fare arrivare la radiazione--> devo usare substrati trasparenti oppure sfrutto il tempo di latenza di inizio prima che la reazione parta per unire i substrati (i vantaggi ho con questo tipo di reticolazione sono la velocità della stessa).

Per alcuni polimeri posso aver bisogno di un catalizzatore (tipicamente metallico, es. Cu)--> sfrutto i substrati metallici, la superficie (tipicamente non uso il primer)--> fanno partire la reticolazione (alcuni si basano su reticolazione anaerobica, parte quando ho % di ossigeno minore)

Eliminazione del solvente

Termoplastico solubilizzato in un solvente o in acqua--> stessa cosa dei coating--> coalescenza delle particelle, polimerizzazione--> solidificazione (se ho un termoindurente avviene anche la reticolazione) --> oppure posso aver solubilizzato un polimero già formato e faccio avvenire l'evaporazione. Devo solubilizzare bene il polimero.

Altri termoplastici possono sfruttare la pressione--> sviluppare le interazioni per favorire le adesioni--> non è un adesivo permanente (es. scotch).

Raffreddamento da fuso

Ultima categoria di adesivi termoplastici sono quelli in cui si sfrutta il raffreddamento da fuso (è già un polimero ad alto PM) --> solidificano molto velocemente (spesso sfruttati su substrati metallici) --> inoltre possono anche essere reattivi: ho gruppi funzionali reattivi e quindi partono delle reazioni di reticolazione (pre-polimero termoplastico--> passo a termoindurente).

Giunzione di materiali plastici

Posso usare una strategia differente--> unisco direttamente i due substrati attraverso una saldatura--> il concetto base è sfruttare la mobilità delle due interfacce--> interdiffusione di due superfici a contatto (possibile solo per termoplastici!) --> si formano degli entanglements--> giunzione.

La saldatura/giunzione può avvenire in diversi modi:

Riscaldamento diretto--> attraverso pistole riscaldanti (locale--> porto quasi a fusione), utilizzando del gas caldo, delle resistenze elettriche, dei laser (molto potente, veloce e puntuale) oppure in ultimo utilizzando radiazioni IR (lampade--> riscaldamento superfici più ampie ma meno potenti)

Riscaldamento indiretto--> utilizzando una fonte energetica diversa--> per induzione elettromagnetica (utilizzo delle griglie metalliche) (molto localizzato--> solo la parte in cui è soggetta al campo elettromagnetico) oppure utilizzando effetti dielettrici (sfruttando microonde ad esempio)

VI

CARICHE RIEMPITIVE

I polimeri di base vengono comunque additivati o con altri polimeri oppure con cariche attraverso la tecnica di compounding vista nelle precedenti lezioni. Le cariche possono essere riempitive, rinforzanti, modificanti/funzionalizzanti e additivi (di prodotto o di processo--> se serve per il processo o per peculiarità del prodotto, ma accade che alcuni di processo donano caratteristiche anche poi al prodotto finale).

Gli scopi delle cariche ad es. possono essere la riduzione del costo, il miglioramento delle caratteristiche meccaniche, modificare la densità e il comportamento reologico (aumento della viscosità). Posso avere problemi di omogeneizzazione, usura delle macchine, fenomeni di anisotropia (se hanno un fattore di forma particolare/elevato). Inoltre, in alcuni casi devo adottare degli accorgimenti per non avere impatto ambientale importante, soprattutto se sto utilizzando sostanze pericolose (igiene ambientale nel luogo di lavoro).

Ovviamente tipicamente si aumenta il modulo, ma diminuzione dell'allungamento a rottura. Diminuisce il ritiro poiché diminuisce il CTE, e si aumenta l'HDT.

Maggiori cariche minerali utilizzate: allumina, carbonato di calcio, caolino, mica, nero fumo, wollastonite e fibre di vetro.

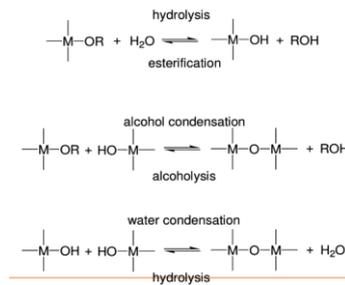
Fattori chiave delle cariche minerali: forma, dimensione (anche la sua distribuzione), area superficiale (rapporto di forma--> quanta area viene a contatto con il polimero) e la compatibilità chimica con la matrice polimerica (eventualmente devo compatibilizzarlo).

Forma--> sfera, cubo (entrambi rapporto di forma=1), blocco, particelle lamellari (piattello/flake--> 2 dimensioni molto maggiori rispetto alla 3, spessore), ago e fibre (entrambe con direzione preferenziale--> elevato rapporto di forma).

Rapporto di forma--> rapporto tra la lunghezza media e il diametro medio (L/D) --> rapporto tra la dimensione più grande e quella più piccola. Questo aspetto è importante per il trasferimento degli sforzi tra carica e matrice--> cerco di avere un "aspect ratio" maggiore possibile, ma anche un'**area superficiale** maggiore (ricerco dimensioni più piccole delle particelle).

Dimensione--> diametro o diametro equivalente sferico (calcolabile attraverso varie tecniche di laboratorio per esempio)--> valore medio. Inoltre, è molto importante sapere la distribuzione delle dimensioni--> per avere informazioni sulle particelle più grandi perché potrebbero dare problemi, comportarsi come difetti se troppo grosse.

praticamente una polimerizzazione per successione di reazioni di condensazione--> avviene in tutte le direzioni dello spazio 3D. Ho maggiore precisione e posso avere dimensioni minori--> faccio partire la reazione in più punti.



Tipologie di cariche

Carbonato di calcio

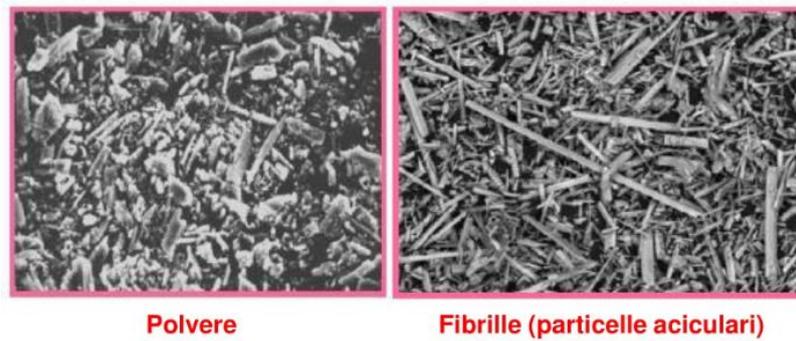
Basso costo, usato ad alta concentrazione (serve per densificare--> come riempitivo--> inoltre abbasso il costo perché uso meno polimero). Per migliorare lo scorrimento all'interno delle tramogge si fanno dei trattamenti superficiali con stearati e cere(inoltre spesso per migliorare la compatibilità si tratta con silani).

Uso prevalente su poliolefine e PVC.

Si può trovare in varie forme e di può suddividere in naturale (romboedrico, prismatico o aragonitico--> possono essere particelle fini o ultra fini) o precipitato (forme molto particolari e caratteristiche, tipo dendritiche--> strutture ultra fini, ancora più piccole di quelle naturali--> rapporto di forma comunque sempre circa 1).



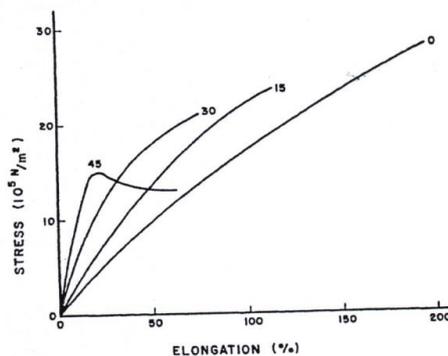
Talco (silicato di magnesio idrato)



Tutti hanno densità simili--> dell'ordine di circa il doppio o il triplo dei polimeri.
 Durezza simile. Ordine di grandezza della dimensione (micron, fino a qualche decina)
 Silice e nero fumo vengono utilizzate principalmente nelle gomme.
 Le cariche metalliche vengono utilizzate per migliorare la conducibilità elettrica.

Effetto delle cariche sulle proprietà meccaniche

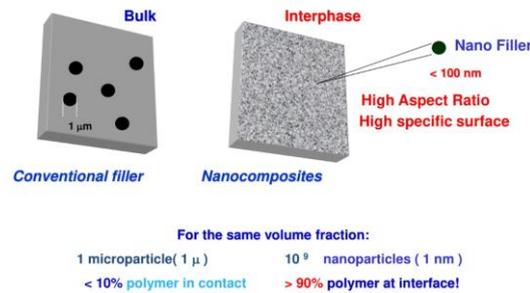
Aumenta il modulo elastico, si abbassa lo sforzo e l'allungamento a rottura.
 Ricorda che lo scopo di cariche riempitive non è migliorare le proprietà meccaniche, ma comunque vengono modificate.



Sforzo di rottura--> $\frac{\sigma}{\sigma_m} = 1 - 1,21\Phi^{2/3}$

Allungamento a rottura--> dipende molto dalla matrice polimerica, ma ha comunque un andamento a step--> si ha un brusco crollo a una certa percentuale di carica (in base alla matrice cambia la % a cui avviene il salto).

Sforzo di snervamento--> in generale ha andamento $\frac{\sigma_y}{\sigma_{ym}} = 1 - 1,21\alpha\Phi^{2/3}$ --> però cambia a seconda dell'adesione tra particelle e matrice--> se aumenta molto arrivo a mantenere inalterato il valore dello sforzo di snervamento.



Generalmente ho un cambiamento radicale e significativo di proprietà--> aumenta la sua rigidità, aumenta molto la stabilità termica, aumenta/modifica la struttura cristallina, aumentano molto le proprietà barriera nei confronti dei gas (essendo dimensioni nanometriche mantengo la trasparenza), effetti importanti sul ritardo alla fiamma, migliore finitura superficiale, proprietà ottiche e processabilità/lavorabilità (ad altro shear si comporta come il polimero puro).

Fibre

Cariche di rinforzo--> aumentare le proprietà meccaniche: modulo elastico e sforzo a rottura/snervamento. Utilizzo rinforzi ad altro modulo (elevata rigidità) --> tipicamente fibre continue di vetro o di carbonio, oppure fili tagliati di vetro (fibre corte--> introdotte nell'estrusore -> compounding).

(Caratteristiche generali delle fibre di vetro: lunghezza 3-4 mm, diametro 10-17 μ m, rapporto di forma 50-150).

Se faccio stampaggio ad iniezione avrò una riproduzione del flusso a fontana e allineamento sulle superfici.

Diversi tipi di vetro: E (ottimo compromesso prestazioni e costi), S, C (alti carichi ed alto modulo--> per fibre termoindurenti) ecc.

Anche le fibre di C possono essere oltre che continue, usate in tessuti o come fibre tagliate.

(Caratteristiche generali delle fibre di carbonio: filo continuo o tessuto, ogni fibra è costituita da microfilamenti dal diametro di 5-8 μ m) --> usate per polimeri ad alte prestazioni tipicamente.

All'aumentare del rapporto di forma delle cariche, aumentano le prestazioni garantite dal rinforzo (a parità di quantità di carica) --> questo effetto aumenta maggiormente se aumento la quantità di carica--> aumento la quantità di carica che va a contatto con il polimero--> ho maggiore trasferimento degli sforzi.

Posso avere insieme alle fibre vetro delle cariche minerali per avere migliori qualità superficiali a scapito però del miglioramento delle proprietà meccaniche--> risparmio anche dal punto di vista del costo--> posso raggiungere comunque proprietà meccaniche.

--> se è più viscoso, aumenta), **rapporto di deformazione, l'energia specifica** (coppia del processo--> sforzo che realmente vado ad applicare), **configurazione dell'estrusore** (tipo, profilo vite, configurazione dei dosatori e modalità di additivazione).

Se utilizzo le fibre di vetro, cerco di inserire le cariche il più dopo possibile (perché altrimenti le rompere, diminuendo il rapporto di forma) --> ingresso del materiale non subito dopo la fusione del materiale, ma messo molto più a valle dell'estrusione (la distribuzione avviene molto velocemente perché non sono tenute insieme da un'elevata adesione, ma solo da un trattamento per maneggiarle--> voglio staccarle fra di loro, non romperle). Inoltre, favorisco anche un'orientazione casuale della carica.

Cambia quindi completamente il tipo di processo di estrusione ideale per le cariche ad altro rapporto di forma.

Posso avere una perdita di brillantezza--> maggiore rugosità--> questo effetto è maggiore all'aumentare della viscosità del polimero base--> perché se è meno viscoso le fibre riescono a distribuirsi meglio.

Quindi voglio avere una notevole distribuzione soprattutto per quanto riguarda le particelle con alto fattore di forma--> non devo romperle.

FIBRE NATURALI (BIOFIBRE)

Ultimamente ha preso piede per via del problema dell'impatto ambientale. Quindi si ricerca una sostenibilità ambientale (verso i biodegradabili), sviluppo verso i paesi del terzo mondo (fare attenzione però al cash crop) (nei paesi poveri potrebbero utilizzarli senza pagare il trasporto), e in ultimo sviluppo verso la biomimetica.

Ovviamente il trasporto di queste cariche ha un costo--> inoltre per il discorso ambientale, bisogna produrli vicino a dove vengono usate.

A volte vengono fatti dei trattamenti per migliorare alcune proprietà. Inoltre, bisogna analizzare completamente il ciclo di vita di queste cariche e bisogna tenere conto degli aspetti biologici (stagionalità, variabilità di proprietà ecc.).

Le opportunità principali sono di utilizzare scarti agricoli e industriali, di avere un basso impatto ambientale ecc.

Esistono svariate cariche naturali--> diversa chimica e proprietà fisiche/geometriche (densità, diametro, proprietà meccaniche ecc.) --> diverse proprietà ricavabili.

Morfologia e dimensione variabile anche qui--> distribuzione ampia. La silice è stata inserita attraverso un estrusore bivate in un polimero bio (PLA). Ho un livello di dispersione e distribuzione non ottimale, ma comunque le particelle piccole sono abbastanza da garantirmi un aumento delle proprietà meccaniche--> confrontabile con i risultati ottenuti con la cellulosa. Aumento del modulo (in maniera più importante rispetto al caso precedente), mantenimento dell'allungamento a rottura, abbassamento carico massimo (bassa compatibilità tra matrice e carica--> evito di fare trattamenti per compatibilizzare perché altrimenti perdo il mio scopo di ridurre i costi). Miglioramento delle proprietà barriera ma in termini minori rispetto al caso precedente. All'aumentare della % inserita, il materiale tende a scurirsi ed opacizzarsi.

(Se usassi direttamente la pula di riso avrei un aumento della permeabilità dei gas)

In ultimo, potrei creare dei compositi alternando dei film di polimero con dei substrati continui di fibre naturali (es. cotone--> trattato superficiale per migliorare l'adesione--> ottimizzazione ed efficienza) --> miglio le performance meccaniche del polimero base.

Quindi in definitiva le fibre naturali sono un'altra classe che posso aggiungere ai miei materiali polimerici.

ADDITIVI

Differenza tra carica e additivi: cambia la percentuale in peso in cui vengono utilizzate--> additivi in piccolissima %.

Gli additivi si suddividono in due macrocategorie: di processo (utili durante la sua trasformazione--> facilito produzione e aumento la resa) o di prodotto (conferiscono caratteristiche particolari). In alcuni casi un additivo di processo può essere poi utile anche sul pezzo finale.

Additivi di processo--> facilitare il processo di produzione, aumentando la resa, aumento di produttività/ aumento della qualità ecc.--> migliorare la scorrevolezza del compound e/o fungere da lubrificanti/distaccanti--> usati a bassi dosaggi (<1%) perché potrebbero portare a infragilimento o problemi estetici. I più diffusi sono stearati metallici oppure cere paraffiniche (polimeri a basso PM).

Ciò che succede è andare ad interporre tra le varie macromolecole in modo da diminuire le interazioni fra esse e permettere lo scorrimento relativo--> quindi abbasso la viscosità--> plastificante/lubrificante di processo. Il suo eccesso o la sua mancata dispersione può portare ad incompatibilità, sfogliature sul manufatto, difficile stampaggio e riduzione delle proprietà meccaniche--> concentrazione e modalità additivante ottimizzate (es. 0,5-1%).

Oleochimica--> si parte da oli vegetali o grassi--> trigliceridi splittati con l'acqua--> ottengo glicerolo e una serie di acidi grassi (a lunghezza di catena variabile--> settore dei polimeri da C18 a C22).

Rapporto fra cristallinità e polarità--> i prodotti devono migrare verso la superficie: preferisco polimeri meno cristallini e maggiore polarità (meno affinità con il polimero).

Scivolanti--> i polimeri base esibiscono elevata frizione che crea problemi in fase di lavorazione/produzione.

Slip--> movimento relativo di due superfici, deve essere alto per avere bassa frizione--> misurato attraverso il COF (coefficiente di frizione).

Blocking--> forza di adesione tra due superfici polimeriche a contatto.

Servono a ridurre la frizione tra due superfici--> possono essere migranti come quelli che vedremo oppure no--> raggiungono la superficie e compiono il loro lavoro.

Sono ammidi di acidi grassi (relativamente piccole rispetto alle catene polimeriche)--> possono essere sature (tende ad impaccarsi--> struttura cerosa che previene il blocking) o insature (film lubrificante)--> quindi tra anti-blocking e anti-slip cambia solo la presenza o meno del doppio legame (i primi sono saturi, i secondi insaturi).

Posso anche avere delle ammine secondarie--> ho due acidi grassi.

Una molecola con PM più basso migrerà più velocemente o più facilmente--> l'effetto della migrazione fa sì che lo scivolamento aumenta nel tempo!--> in base all'additivo cambia la velocità con cui avviene questo cambiamento, ma cambia anche la quantità dell'effetto sul prodotto finale (valore di COF minore)--> potere di slip.

Quantità di additivare--> percentuali molto basse--> se diminuisco lo spessore del film devo aumentare la concentrazione di additivo--> quello che mi interessa è la concentrazione sulla superficie (l'area superficiale è uguale)--> devo ottimizzare la quantità ed evitare di metterne troppo!! (cambia anche in base al tipo di additivo).

Altro esempio (differente, non su film) può essere l'impiego di additivi nel PET--> se ho meno attrito superficiale posso inserire più preforme nello stesso contenitore ed inoltre aumenta la resistenza al graffio.

Anti-graffio→ sempre ammidi che vanno sulla superficie e che aumentano lo slip. Prove per misurare la resistenza al graffio→ se sulla superficie ho una sorta di lubrificazione, l'azione di graffio viene evitata poiché l'oggetto scorre sulla superficie→ inoltre se si riesce a fare il graffio si vede meno (meno blooming).

VII

BLEND POLIMERICI

L'obiettivo è di produrre dei materiali con proprietà apparentemente inconciliabili tra loro: es. alto E e buona resistenza all'impatto oppure facilità di lavorazione ma alta T di esercizio. Questi risultati posso ottenerli mediante opportune mescole (caratteristiche medie) → composte da due polimeri amorfi, uno amorfo e uno semicristallino oppure entrambi semicristallini.

Da punto di vista della miscela: interazione tra le catene dei due polimeri → ho sempre una zona amorfa → perché le parti cristalline ordinate comunque non potranno essere condivise con due polimeri diversi. Se ho un sistema costituito da due polimeri amorfi potrei avere completa miscelazione (sistema monofasico) oppure avere un sistema bifasico poiché ho segregazione da parte di uno dei due polimeri → la morfologia di queste miscele è regolata dalla termodinamica e dalla cinetica dei processi di miscelamento/smiscelamento. Se uno dei due ha delle zone cristalline il discorso è ancora più complesso poiché due polimeri diversi non possono co-cristallizzare in maniera ordinata ed alternandosi → quindi avrò segregazione di fasi cristalline di un solo polimero e la miscibilità sarà confinata solamente nella zona amorfa.

Le miscele di due polimeri amorfi esistono in uno stato completamente omogeneo se i segmenti molecolari di ogni polimero sono mescolati a livello proprio della catena molecolare, altrimenti si ha segregazione di una fase nell'altra. Le miscelazioni omogenee possono subire separazione/segregazione di fase in conseguenza di un abbassamento/innalzamento della temperatura → se avviene in raffreddamento avrò una temperatura critica di miscibilità superiore (UCST), se avviene in riscaldamento avrò una temperatura critica di miscibilità inferiore (LCST).
(tipo gli eutettici nelle leghe metalliche)

