



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: 2568A

ANNO: 2024

A P P U N T I

STUDENTE: Liaci Giulia

**MATERIA: Tecnologie e materiali polimerici - Prof. Frache,
Arrigo, Sangermano**

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 STUDENTI E NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

Sommario

1. ADDITIVI E CARICHE.....	3
ADDITIVI.....	3
CARICHE FUNZIONALI	5
CARICHE RIEMPITIVE	6
NANOFILLER.....	9
RINFORZO AD ALTO MODULO: FIBRE	10
2. BLEND POLIMERICI	12
3. REOLOGIA	18
REOMETRIA.....	25
REOLOGIA E MICROSTRUTTURA.....	30
POLIMERI ADDITIVATI	33
POLIMERI CARICATI.....	33
4. ESTRUSORI	36
COMPOUNDING	36
ESTRUSORE MONOVITE.....	37
MIXING	41
ESTRUSORE BIVITE.....	43
PROGETTAZIONE VITI.....	45
PARAMETRI PROCESSO	47
SIMULAZIONE DEL PROCESSO DI COMPOUNDING	49
REACTIVE PROCESSING	50
FORMAZIONE MULTILAYER.....	52
5. PRODUZIONE OGGETTI.....	53
ESTRUSIONE TUBI	53
ESTRUSIONE LASTRE	53
ESTRUSIONE FILM.....	54
ESTRUSIONE FILM IN BOLLA	54
ADDITIVE MANUFACTURING (FFF)	55
STAMPAGGIO AD INIEZIONE	56
STAMPAGGIO A COMPRESSIONE	61
INJECTION BLOW MOLDING	62
TERMOFORMATURA	64
FILATURA.....	65
DEPOSIZIONE LBL.....	65
ESPANSIONE (FORMAZIONE SCHIUME).....	65

6. REOLOGIA PROCESSI	70
7. POST FORMATURA	75
PRODOTTI VERNICIANTI	76
ADESIVI	86

1. ADDITIVI E CARICHE

ADDITIVI

Sono inseriti in quantità comprese tra 0,1 e 1%. Si distinguono in base al momento svolgono la loro azione (alcuni possono svolgere entrambe le funzioni):

Di processo: facilitano e proteggono il polimero durante la sua trasformazione. Possono essere:

- COADIUVANTI DI PROCESSO
Sono molecole organiche che distanziano le macromolecole attorcigliate perché sono incompatibili col polimero, in questo modo si formano meno entanglements → si facilita lo scorrimento. La loro funzione primaria è quella di miglioramento della scorrevolezza del compound e/o di fungere da lubrificanti e distaccanti.
Si usano a bassi dosaggi (<1%); quantità eccessive possono portare a infragilimento dei pezzi, problemi estetici e diminuzione delle proprietà barriera.
Alla fine rimangono nel manufatto, migrano in superficie --> si può creare un effetto oleoso oppure possono accumularsi e creare dei difetti superficiali (sfogliature del manufatto o cricche, che abbassano le proprietà meccaniche).
- STABILIZZANTI DI PROCESSO/ANTIOSSIDANTI
Sono dei sistemi utilizzati per ridurre i fenomeni di degradazione e ossidazione che possono portare ad una diminuzione delle PM. Infatti, il polimero è lavorato ad alta T per un intervallo di tempo più o meno lungo, questo potrebbe portare a degradazione → è necessario inserire degli stabilizzanti.

Di prodotto: agiscono durante l'utilizzo del manufatto finito. Tra questi:

- STABILIZZANTI TERMICI
Hanno la stessa funzione degli stabilizzanti di processo (proteggono il polimero dalle alte T), ma in questo caso operano quando il materiale è in esercizio. Devono agire per un periodo di tempo molto maggiore, ma a T inferiori.
- STABILIZZANTI ANTI UV
Riducono la fotodegradazione dei polimeri costituenti manufatti che devono operare costantemente esposti alla luce solare. Salvaguardano totalmente e/o parzialmente il colore e le proprietà meccaniche.
Le percentuali di utilizzo di questi additivi sono molto basse (di solito <0,5%).
- ADDITIVI ANTISTATICI
Evitano l'accumulo superficiale di carica --> evitano l'accumulo di polvere.
- RITARDANTI DI FIAMMA
Gli additivi antifiamma vengono introdotti nel polimero per migliorare la sua resistenza all'ignizione; si vuole ritardare la fiamma per non arrivare a combustione completa. Utilizzati soprattutto per i materiali con applicazioni elettroniche. Il PVC è già antifiamma. Sono sistemi a comportamento intumescente: al riscaldamento, si crea una schiuma che protegge il materiale. affinché funzionino devono essere inseriti in % analoghe a quelle delle cariche.
- AGENTI NUCLEANTI
Possono essere additivi sia di processo (demolding facilitato) sia di prodotto (maggiori zone cristalline e quindi diverse proprietà).
Sono particelle inorganiche (Sali di Ca, Na o Li), che generano punti eterogenei di nucleazione intorno ai quali le catene si organizzano.

CARICHE FUNZIONALI

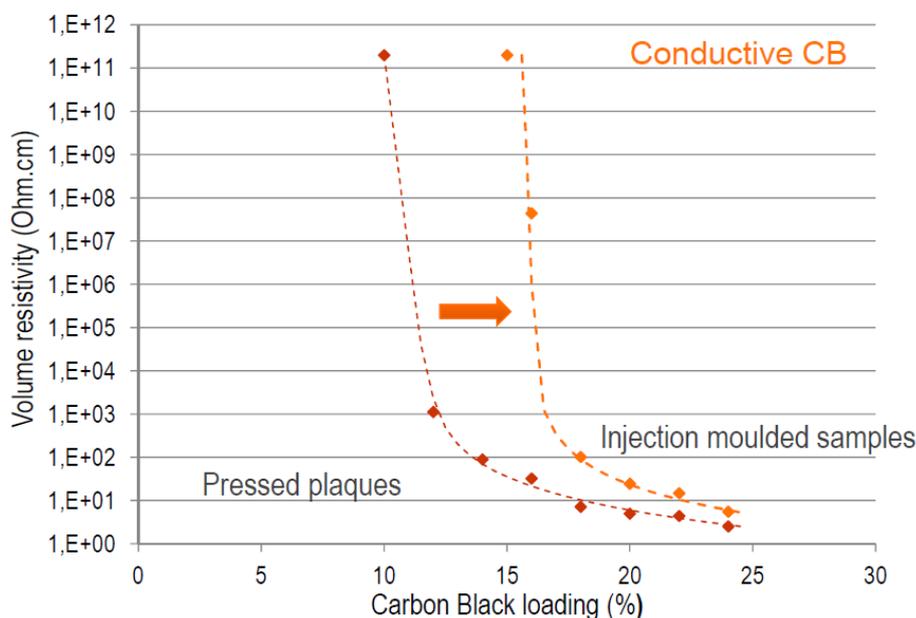
Sono come gli additivi di prodotto, ma contenuti in quantità maggiori. Ad esempio gli additivi antifiamma possono essere considerati cariche funzionali.

Possono:

- Avere funzione battericida; a tale scopo solitamente si utilizzano particelle di argento o zinco.
- Conferire conducibilità al manufatto; a tale scopo si utilizza carbon black oppure metalli. Per ottenere conduzione termica e/o elettrica è necessario che le particelle siano disperse in modo tale da costituire un cammino continuo, si deve arrivare a percolazione. In questo modo si garantisce il passaggio di elettroni o fononi all'interno del materiale.

Il CB ha una doppia funzione a seconda della percentuale. In piccole quantità è utilizzato come colorante nero inorganico. Se si inseriscono % maggiori di particelle molto piccole di C amorfo (aspect ratio 1 e dimensioni molto minori di quelle viste finora), può essere utilizzato come cariche che permette di avere conducibilità elettrica.

Resistività in funzione della % di CB:



La resistività diminuisce all'aumentare della % di CB (quindi la conducibilità aumenta).

Inoltre, le curve di diminuzione della resistività sono diverse a seconda del processo a cui il materiale è sottoposto. Ad esempio se si esegue pressatura è necessaria una % minore di CB per raggiungere la soglia di percolazione.

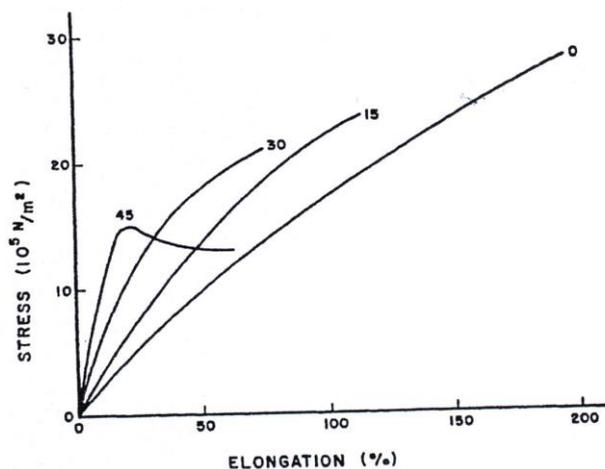
I metalli hanno performance migliori perché hanno una struttura molto ordinata, che riesce a trasportare elettroni o fononi. Per raggiungere la percolazione è necessario aggiungere tanta carica --> si perdono i vantaggi dati dal polimero (ad esempio la facile processabilità). Il costo dell'oggetto aumenta.

EFFETTI SULLE PROPRIETÀ MECCANICHE

MODULO ELASTICO

Aumentando la quantità di cariche minerali, si assiste ad un incremento del modulo (pendenza), perché si inseriscono dei materiali con rigidità intrinseca maggiore rispetto a quella del polimero.

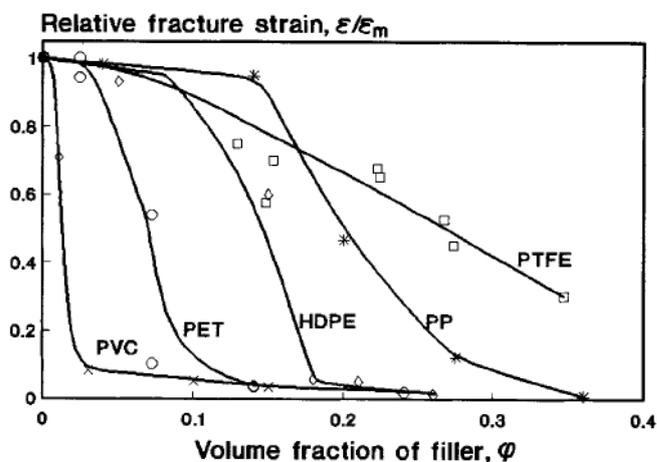
Il modulo aumenta a discapito dell'allungamento a rottura della resilienza (capacità di assorbire urti ed essere tenace).



Curve sforzo deformazione di una gomma poliuretanicca caricata con polvere minerale

ALLUNGAMENTO A FRATTURA RELATIVO

Grafico dell'allungamento a frattura relativo (rapporto tra allungamento del polimero caricato e di quello puro) in funzione della frazione in volume di filler:



Aggiungendo frazione in volume di carica si ha una leggera diminuzione graduale dell'allungamento fino ad un valore soglia di frazione in volume (tipico del polimero). Oltre questo valore si ha un crollo netto dell'allungamento (si perdono fino a due ordini di grandezza).

Ad esempio, confrontando PET con PP si osserva che il PP resiste di più. Per il PVC puro basta una piccolissima quantità di filler per far crollare l'allungamento a rottura.

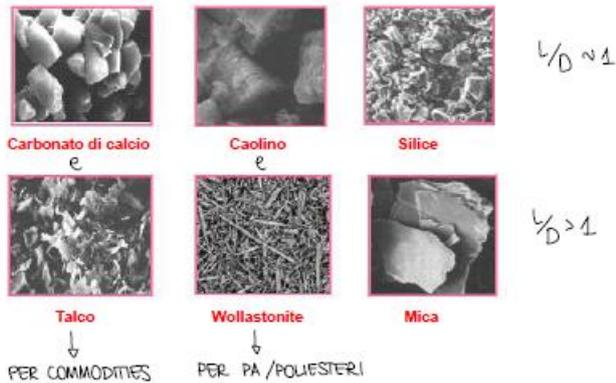
YIELD STRESS RELATIVO

Lo yield stress è il valore di sforzo massimo che il materiale può sopportare prima di iniziare a perdere di dimensione in modo irreversibile (deformazione plastica). Il rapporto tra quello del polimero caricato e quello puro è lo yield stress relativo. Il rapporto tra i due sforzi è al massimo pari ad 1 →

aggiungendo cariche riempitive, non si riesce ad aumentare la forza del materiale.

Dipende dalla capacità di adesione della carica al polimero (α) e dalla frazione in volume di filler

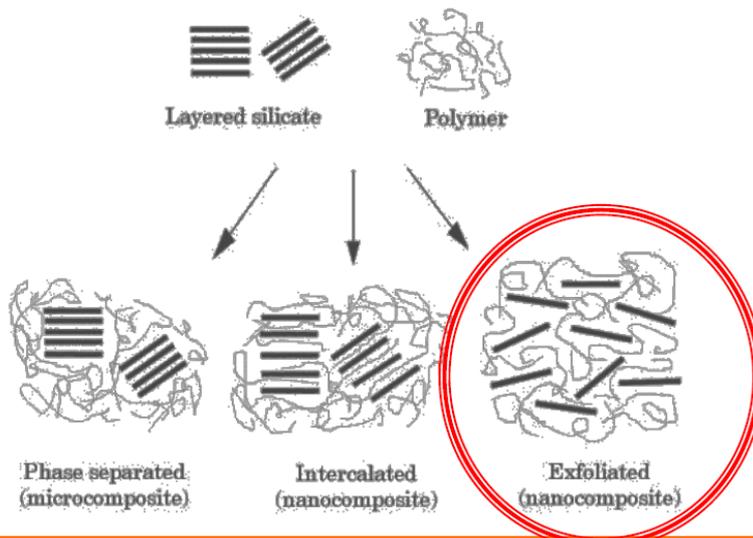
ESEMPI



Quelle con rapporto di forma circa 1 migliorano meno le proprietà rispetto a quelle sotto -> sono utilizzate sulle commodities.

NANOFILLER

Le nanoparticelle si presentano sotto forma di aggregati (migliaia di lamelle messe insieme) —> dimensione micrometrica. Se la particella micrometrica rimane tale dopo che è stata mescolata col polimero —> si ottiene un materiale caricato a frazione micrometrica. In questo caso si ha superficie di contatto minima.



Se le lamelle sono separate in dimensione nanometrica —> si ha una buona dispersione (immagine al centro). Se si ottimizza anche la distribuzione, la superficie di contatto polimero-carica è massima —> si sfruttano al massimo le proprietà della carica —> si hanno massime funzionalità.

Le cariche hanno una funzione solo se sono esattamente a contatto con polimero. Solo gli atomi sulla superficie delle cariche sono a contatto col polimero e hanno funzione attiva. Dividendo le particelle in nanoparticelle, tutti gli atomi sono in contatto col polimero —> tutti hanno funzione attiva. Per garantire occupazione totale del volume si deve inserire: il 30-60% in peso di cariche oppure meno del 5% in peso di carica nanometrica.

inserendo nanofiller si ottiene un materiale in cui non si distingue più polimero e carica; è come se si avesse un materiale nuovo con performance non ricavabili matematicamente con le relazioni tipiche dei materiali caricati.

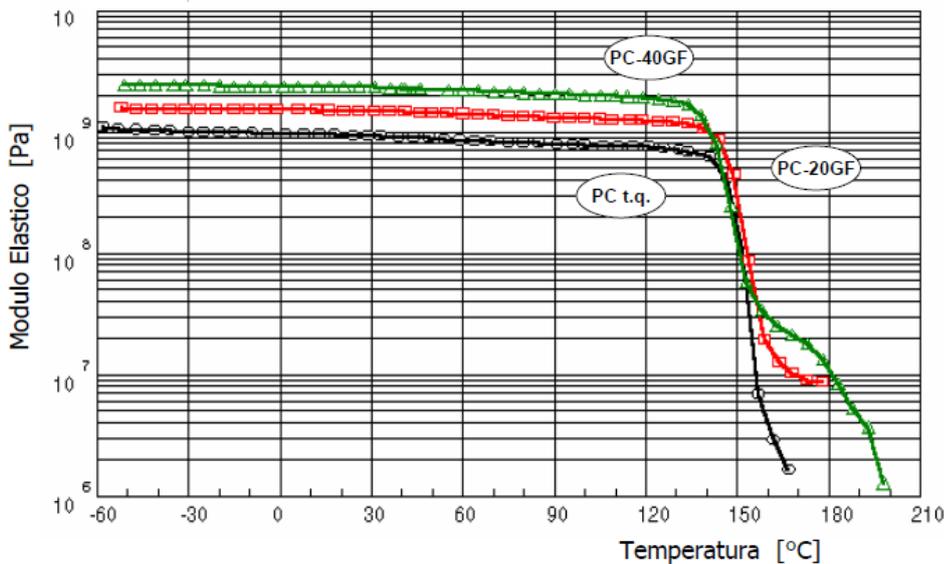
PROBLEMATICHE legate all'utilizzo delle nanocariche:

1. Distribuzione e dispersione sono difficili

La dispersione è la fase più difficile, perché a parità di grandezza dell'aggregato iniziale, a differenza delle

Curva E-T per materiale amorfo (PC) caricato con vibre di vetro:

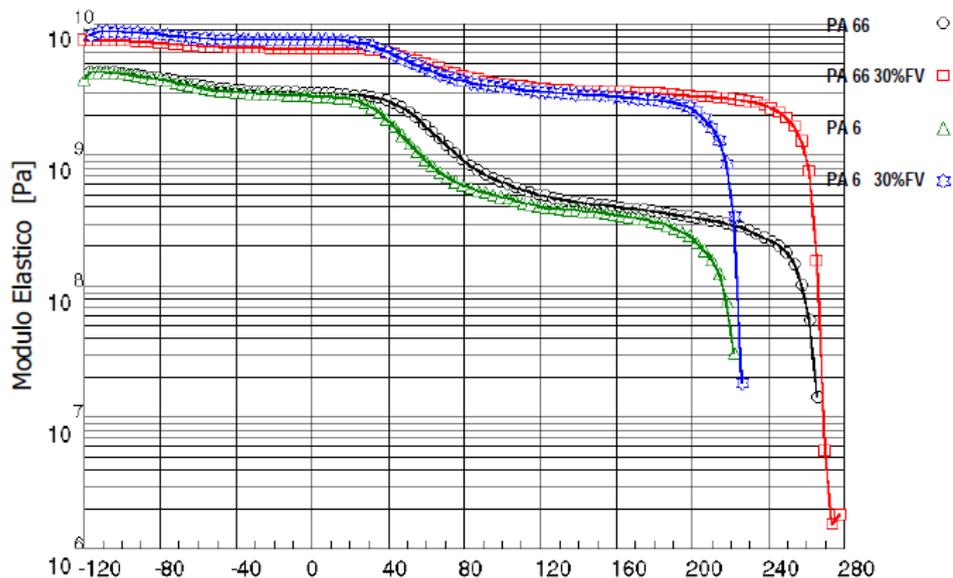
PC - Modulo vs. Temperatura



Aggiungendo GF si ha un aumento del modulo perché si aggiungono particelle rigide. Ma questo non comporta variazioni nella Tg. Le fibre di vetro sono rigide, quindi fino alla Tg danno rinforzo. Poi il materiale in cui sono immerse è gommoso → si perde l'effetto di rinforzo.

Curva E-T per materiali semicristallini (PA6 e PA66) caricati con fibre vetro:

PA - Modulo vs. Temperatura



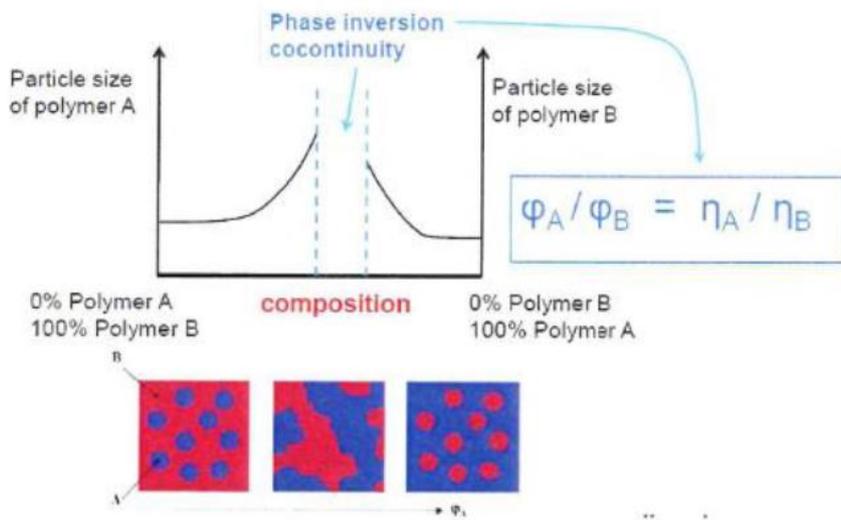
La PA66 ha proprietà migliori rispetto alla PA6.

Intorno alla Tg si ha una prima discesa del modulo: le parti cristalline rimangono rigide → il materiale può ancora essere utilizzato. Intorno alla Tg si ha una diminuzione del modulo elastico E minore rispetto a quella che si ha per gli amorfici. Aggiungendo GF (nelle regioni amorfiche, perché nelle cristalline creano difetto) si ha un decremento ancora minore, perché le fibre fanno da ponte tra le parti amorfiche gommosi e mobili e quelle cristalline rigide bloccate.

Anche passata la Tg si ha un modulo complessivo maggiore rispetto a quello che si avrebbe per il polimero non caricato a T ambiente.

Superata la T di fusione le fibre di vetro non agiscono più, infatti le curve si comportano allo stesso modo.

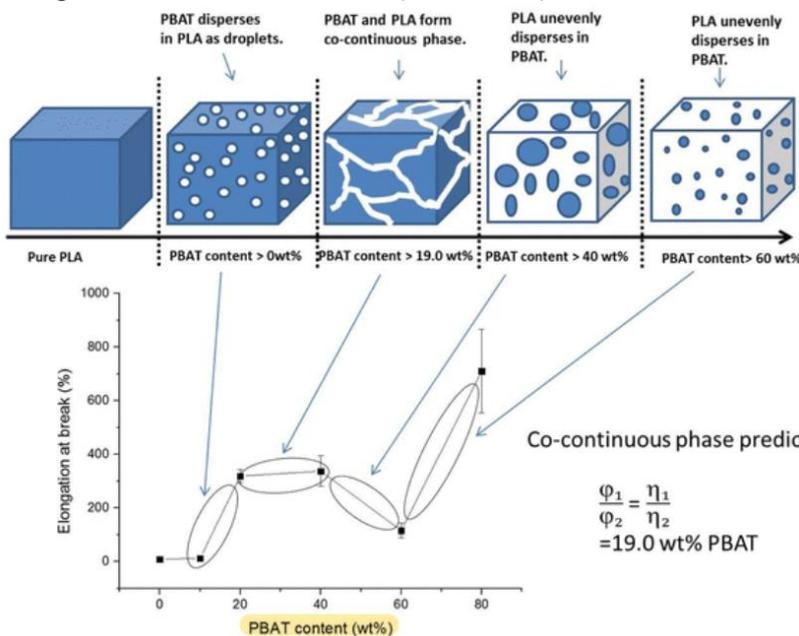
Dimensione dei componenti (morfologia del blend) aumentando progressivamente la quantità che se ne inserisce:



Il polimero maggiormente presente è la matrice, l'altro è ospite. L'andamento è qualitativamente simile, ma non speculare perché dipende dalla viscosità dei polimeri. Maggiore viscosità → maggiore difficoltà ad inserirsi.

Entrambi tendono ad aumentare le dimensioni fino ad arrivare ad una morfologia co-continua: non si capisce qual è ospite e quale matrice. Non è una condizione che si trova a metà concentrazione, ma dipende dalla viscosità dei polimeri.

Allungamento a rottura del blend (PLA + PBAT):



Il comportamento meccanico del materiale all'aumentare del contenuto di fase dispersa è spiegato attraverso la morfologia cinetica del sistema.

Nel primo tratto, PBAT disperso nella miscela; si assiste ad un aumento lineare dell'allungamento a rottura. Nella situazione di co-continuità l'effetto è annullato e rimane costante finché si è in questa struttura. Perché il PBAT fa percorsi continui con il PLA → questo da effetti maggiori rispetto a quelli che dati dalla concentrazione.

Poi si ha un'inversione: le particelle di PLA sono grandi → punti di difetto rispetto all'allineamento della matrice → allungamento a rottura simile a quello che si ha con poche particelle di PBAT.

Le particelle di PLA sono poche e piccole → si riprende l'andamento interrotto nel primo pezzo.

METODI DI ANALISI

- Metodo ottico

Permette di sapere se il sistema è omogeneo o meno.

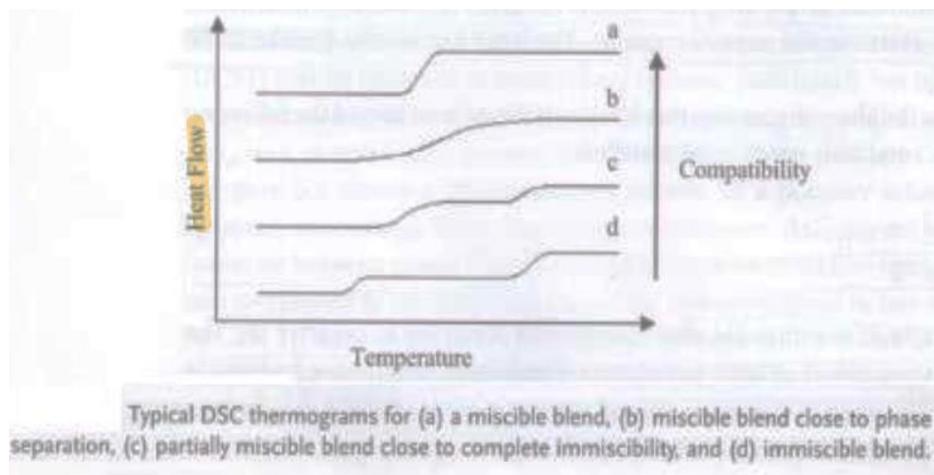
Si può usare solo se i due polimeri sono completamente amorfi, perché è necessario che all'inizio sia trasparente (parti cristalline diffondono la luce). Si osserva quando il sistema diventa opaco a causa dell'inserimento delle particelle.

- Analisi termiche

Si valuta la miscibilità del sistema attraverso una misura della Tg. La Tg non è di per sé una misura della miscibilità, bensì dello stato di dispersione di quel determinato sistema che stiamo osservando in quelle condizioni. Non dipende solo dallo stato iniziale e finale di T e P, ma è funzione di molti altri parametri.

Se i polimeri sono immiscibili, si registrano due Tg (quelle dei polimeri puri); se la miscela è omogenea si assiste ad uno spostamento della Tg; se i polimeri sono completamente miscibili si ha una sola Tg.

DSC



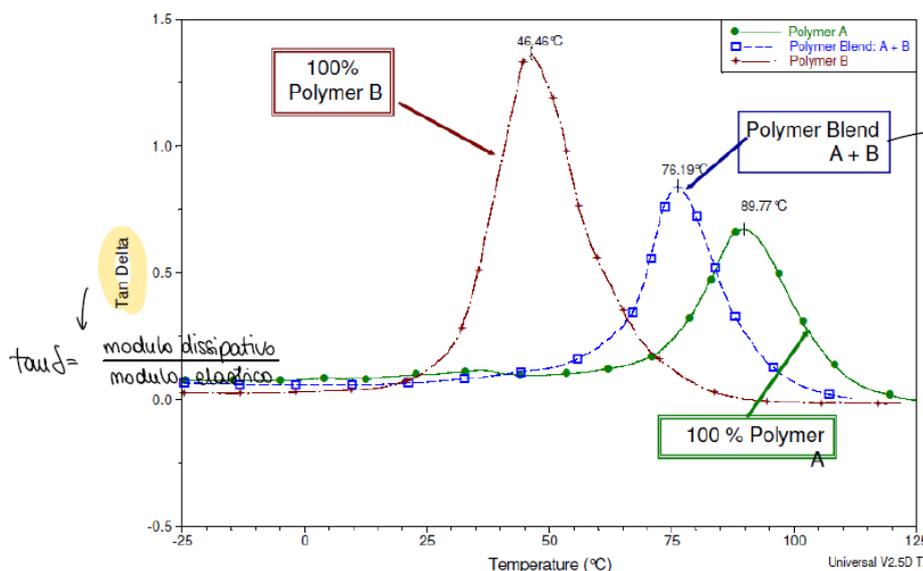
Limitazioni:

La differenza tra i valori di Tg dei componenti polimerici della miscela deve essere di almeno 10 °C;

La tecnica è sensibile nel osservare domini di dimensioni superiori ai 100 nm (1000 Å).

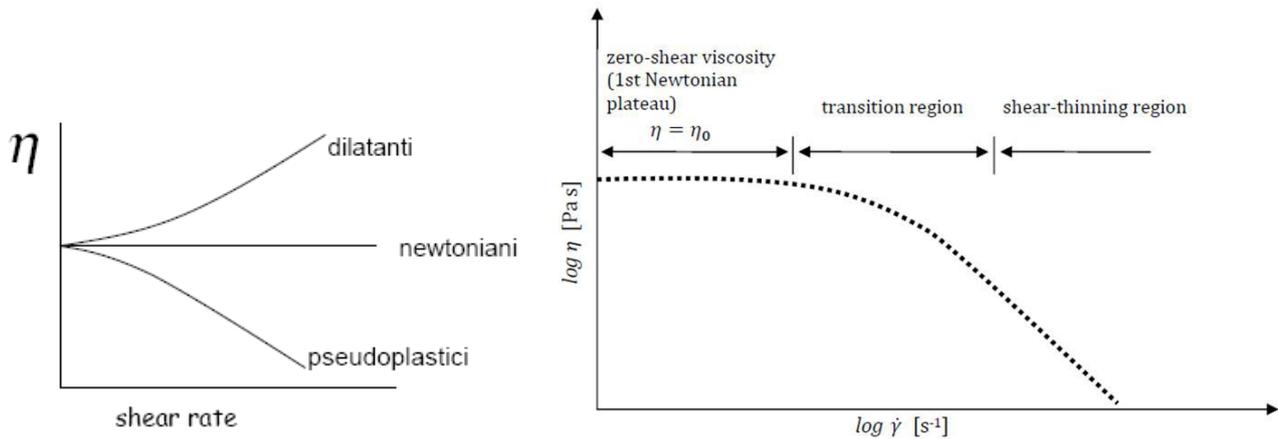
DMTA

Questa tecnica è in grado di discriminare la miscibilità ad una scala molto minore, mostrando un secondo rilassamento sia sul modulo dissipativo che sulla tangente di δ .



Il valore di $\tan \delta$ della miscela è più vicino a quello di A -> la matrice è A. Il polimero B è completamente disperso, perché non si hanno deviazioni nel comportamento (da gommoso a vetroso) tipiche del polimero B.

Curve di flusso $\eta - \dot{\gamma}$ (grafico bilogaritmico):



Un materiale polimerico allo stato fuso ha comportamento pseudoplastico. Gli entanglements (nodi fisici tra macromolecole) sono i responsabili del comportamento reologico del materiale, perché sono dei punti in cui l'attrito viscoso è massimo. Sono i punti che si oppongono alla movimentazione del fluido, quindi una loro variazione di numero implica una variazione nella viscosità del fuso polimerico.

Più entanglements = maggiore viscosità.

In condizioni di quiete le macromolecole del polimero tendono ad assumere la condizione a minore energia, ovvero si raggomitano a generare un gomitolato statistico. Sottoponendo il gomitolato ad uno sforzo di taglio, si ha uno srotolamento delle macromolecole, che tendono a scorrere le une sulle altre.

Per materiale pseudoplastico:

- A basse deformazioni il fuso tende ad avere un comportamento newtoniano → la curva tende a mostrare un plateau. Il valore di viscosità costante che ha in questo intervallo di shear rate è indicata con η_0 ed è detta viscosità di zero shear.
La viscosità rimane costante perché il numero di entanglements non è variato. Si ha la viscosità massima possibile.
- Aumentando le velocità di def si passa in una zona di transizione in cui la viscosità diminuisce lentamente all'aumentare dello shear rate.
Le macromolecole iniziano ad allinearsi col flusso.
- Ad elevati gradienti di deformazione, il materiale ha comportamento di shear thinning: la viscosità diminuisce rapidamente in funzione del gradiente di deformazione.
Le macromolecole sottoposte a sforzo di taglio si srotolano → meno entanglements → meno punti di attrito → diminuzione della viscosità. Il fenomeno di shear thinning è più accentuato se all'inizio si ha un numero maggiore di entanglements.
- Idealmente alla fine le macromolecole sono srotolate, non si ha più un contributo cooperativo → non cambia la viscosità in funzione dello shear rate → secondo plateau newtoniano.

MODELLI MATEMATICI VISCOSITÀ FLUIDI PLEUDOPLASTICI

In generale la viscosità è data dal rapporto tra sforzo di taglio e velocità di deformazione.

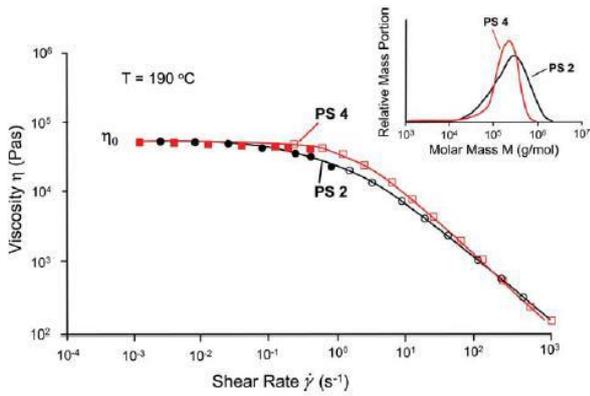
Esistono una serie di modelli matematici, che permettono di plottare i dati sperimentali:

1. Modello legge di potenza:

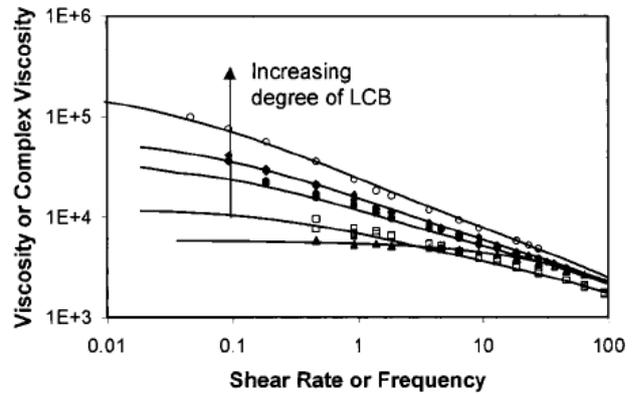
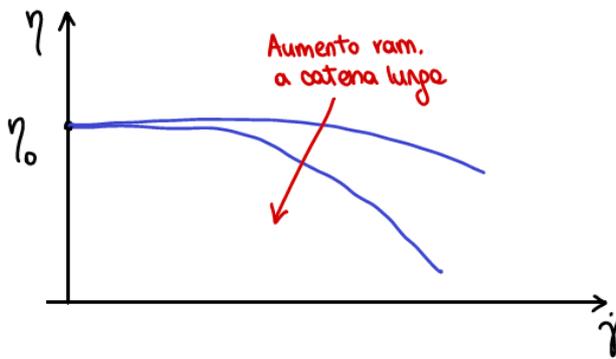
Si può generalizzare quanto visto prima : $\tau = k\dot{\gamma}^n \rightarrow \eta = k\dot{\gamma}^{n-1}$ dove $n < 1$ per pseudoplastici; $n = 1$ per newtoniani e $n > 1$ per dilatanti.

riesce a descrivere solo il plateau newtoniano e lo shear thinning; la zona di transizione non è descritta → inutile per fusi polimerici.

La distribuzione dei PM influisce in modo marginale. Un aumento dell'ampiezza della distribuzione porta ad avere un maggior numero di catene lunghe, di conseguenza si ha un incremento nel numero di entanglements -> ci si allontana leggermente dal comportamento newtoniano.

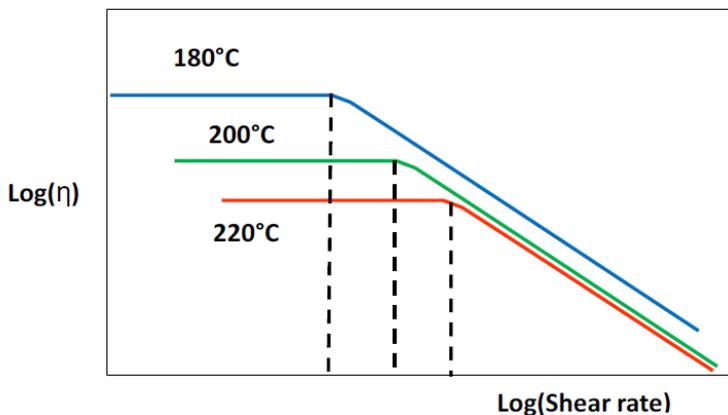


Aumento il numero di ramificazioni a catene lunghe -> maggior numero di entanglements -> shear thinning più accentuato. Se il PM non si mantiene costante -> si ha anche una maggiore viscosità a zero shear.



Aumento T:

- Diminuzione della viscosità
Maggiore energia cinetica alle molecole -> più facile movimentarle -> sistema meno viscoso -> curve shiftate verso il basso
- Espansione del plateau newtoniano
Il tempo di rilassamento delle molecole decresce con la T: le molecole impiegano un minor tempo per tornare a gomitolato statistico -> si amplia il range di shear rate per cui il numero di entanglements è costante -> ampliamento della zone di plateau newtoniano -> shear thinning spostato a valori di shear rate maggiori -> curve shiftate a dx.



- Irregolarità nel flusso

Si verificano quando il polimero è costretto a fluire con una brusca contrazione. Si creano dei vortici nella sezione in prossimità di quella in cui si ha la forte contrazione → si hanno delle zone morte, in cui il polimero è costretto a rimanere ad elevate T per tempo maggiore rispetto a quello previsto da progetto.

FLUSSO ELONGAZIONALE

In questo flusso, il gradiente di velocità e la direzione del fluido polimerico coincidono.

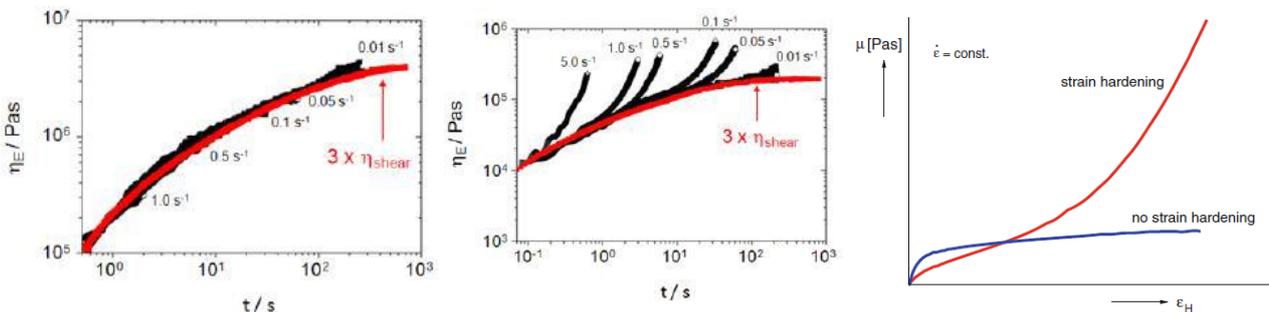
Flusso fondamentale perché domina alcune importanti operazioni: filatura (il fuso è passato attraverso una filiera e poi l'estruso è stirato uniaxialmente fino al raggiungimento del diametro desiderato per la fibra); filmatura in bolla (tubo stirato lungo l'asse principale, poi viene insufflata aria compressa che sottopone il tubo a flusso elongazionale in direzione radiale).

Con il flusso elongazionale è possibile allineare le macromolecole. Il gomitolato sottoposto a flusso elongazionale si srotola e quando le molecole sono allineate si ha che due punti della stessa molecola hanno velocità differenti → la macromolecola non torna indietro → si ha orientamento delle molecole lungo la direzione di stiro (è un flusso anisotropo). Quando tutte le macromolecole sono stirate, se si continua a stirare si passa a sollecitare i legami interni → si può arrivare a rottura dei legami C-C della catena principale. Non si raggiunge mai uno stato stazionario.

VISCOSITÀ ELONGAZIONALE E STRAIN HARDENING

Anche per il flusso elongazionale (come per quello di taglio) è possibile definire una viscosità elongazionale come il coefficiente di proporzionalità tra lo sforzo e il gradiente di velocità.

Con il flusso di taglio si raggiungeva la condizione di stazionarietà che consentiva di monitorare la viscosità in funzione del gradiente/velocità di def (curve di flusso). Il flusso elongazionale non raggiunge mai lo stato stazionario → la viscosità elongazionale può essere rappresentata in funzione del tempo:



Le curve sono ottenute facendo una serie di prove a velocità di deformazione crescente.

Per un materiale lineare (HDPE):

Le curve per i vari valori di velocità di deformazione seguono l'andamento previsto dalla legge → viscosità è 3 volte quella di shear: $\eta_{EL} = 3\eta_{SH}$ (se fosse flusso biassiale, sarebbe 6 volte quella di shear).

Il materiale ha un comportamento elongazionale tipicamente newtoniano.

Per materiale ramificato a catena lunga (LDPE):

A velocità basse di deformazioni si ottengono curve coincidenti con quelle del corrispondente materiale newtoniano. Da una certa velocità di deformazione in cui si ha un incremento della viscosità → STRAIN HARDENING.

È un fenomeno dovuto al fatto che srotolando la molecola: si orienta prima la catena principale, poi si ha un aumento dello sforzo necessario ad allineare le ramificazioni a catena lunga lungo la stessa direzione di flusso elongazionale.

Fenomeno fondamentale per i processi in cui è coinvolto il flusso elongazionale (filatura, filmatura in bolla e formazione schiume). Permette di garantire la stabilità dimensionale del manufatto dopo la sua produzione.

REOMETRIA

In funzione della tipologia di moto stabilito nel reometro si hanno due categorie di strumenti:

- a drag flow, si simulano delle condizioni di flusso di taglio pari a quelle dell'esperimento con i piatti piani paralleli (questo esperimento non è praticabile). Si sfrutta la rotazione reciproca di due superfici o di due piatti. Il materiale polimerico viene sottoposto ad uno sforzo di taglio su orbite circolari. Sono i reometri più utilizzati, possono essere a piatti piani paralleli o a cilindri coassiali (per fluidi a bassa viscosità). I reometri rotazionali danno informazioni sulla microstruttura del materiale, perché scansionano intervalli a basse frequenze.
- a pressure driven flow, si sfrutta un flusso a pressione. In particolare, si sfrutta il fatto che ci sia una differenza di pressione tra entrata e uscita dal dispositivo. I più comuni sono i reometri a capillari. Più utile conoscere il comportamento reologico del materiale durante la sua lavorazione (i gradienti di deformazione sono quelli che si hanno durante estrusione o filmatura ecc).

Solitamente analisi a reometro a piatti piani paralleli e analisi a reometro a capillare vengono abbinate, perché permettono di effettuare le prova a valori di gradienti differente (la prima fino a circa 100 radianti/s o s⁻¹ la seconda per valori di gradiente maggiori).

REOMETRO A CAPILLARE

Strumento standard per la misura della viscosità a taglio nelle condizioni di processo. Si ha un barrel, alimentato da solidi o liquidi. Attraverso un pistone si comprime il polimero (per eliminare i vuoti), lo si porta a temperatura e viene costretto a passare attraverso il capillare finale. Il polimero fuoriesce e si misura la differenza di pressione (attraverso un trasduttore di pressione) a cui il materiale è sottoposto durante la prova stessa. Da questa differenza di pressione si ricava la viscosità.

Lo sforzo di taglio è direttamente proporzionale alla differenza di pressione.

Il gradiente di deformazione è determinato dalla portata e da fattori geometrici del reometro.

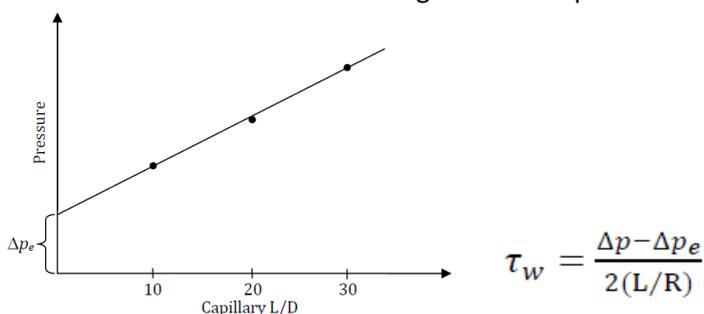
$$\tau_w = \frac{\Delta p}{2(L/R)} \quad \dot{\gamma}_{wa} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

Il polimero (viscoelastico) è costretto a passare attraverso un capillare, quindi risente di una brusca contrazione, che provoca creazione di vortici/instabilità di flusso/zone morte nella zona subito precedente all'uscita -> zona in cui si misura la differenza di pressione, quindi si con questa misura si considerano anche tutte le perdite di flusso extra dovute all'instabilità del flusso.

Se il polimero ha componente elastica bassa (poco viscoso o ha struttura prevalentemente lineare) —> fenomeni poco significativi.

Se il polimero ha componente elastica spiccata (alto PM o molte ramificazioni a catena lunga)—> fenomeni di instabilità di flusso sono via via più significativi -> si devono fare una correzione (di Bagley).

Le perdite di carico sono localizzate all'imbocco, idealmente per quantificarle si deve effettuare la prova con capillare di lunghezza lunga -> impossibile, quindi si effettuano una serie di prove con capillari di lunghezze differenti. Si plotta la differenza di pressione misurata in funzione dei diversi capillari; interpolando i dati si ottiene una stima delle perdite di carico. Inoltre, si osserva che i fenomeni di instabilità del flusso aumentano all'aumentare della lunghezza del capillare.



utilizzati in laboratorio per la caratterizzazione dei fusi polimerici.

Vantaggi: necessità di avere a disposizione poco materiale → poco spreco e strumento facile da pulire. I due piatti sono racchiusi in un forno in cui si può controllare facilmente la T attraverso termocoppie.

Svantaggio: costo.

2. A piatti piani paralleli

Entrambe le superfici dei piatti sono piane. Funzionamento analogo a quella piatto-cono → stessi vantaggi e svantaggi.

Il sistema di piatti all'interno del quale si posiziona il campione è all'interno di un forno, nel quale si stabilisce un flusso ad aria compressa. Si preriscalda con delle resistenze elettriche, fino ad una T superiore rispetto a quella di fusione o di transizione vetrosa del materiale che si sta analizzando. Sono presenti delle termocoppie che consentono di monitorare la T. La T dev'essere quella a cui si deve processare il materiale (sempre superiore alla fusione perché il reometro lavora con fuso).

Per effettuare una prova di questo tipo si deve:

- Preparare il campione con 20/25 mm di diametro e spessore di 1 mm (solitamente con stampaggio a compressione).
- Portare il reometro alla T di prova (il materiale dev'essere fuso) e si aspetta che il sistema sia omogeneamente a quella T
- Fare una calibrazione del gap tra i piatti
- Inserire il campione. Il piatto superiore viene fatto scendere finché non si misura una forza normale positiva, che garantisce un buon contatto tra piatti e provino.
- Si chiude il forno e si aspetta che tutto il volume del provino sia a quel valore di T
- Si fa partire la misura.

CARATTERIZZAZIONE VISCOELASTICITÀ (PROVE SAOS AL REOMETRO A PIATTI PIANI PARALLELI)

Quando il materiale polimerico è deformato con deformazione lineare → si ottiene la viscosità di shear. Si ottengono delle curve di viscosità in funzione della velocità di deformazione.

Per determinare il comportamento viscoelastico dei materiali polimerici è più opportuno effettuare delle prove in frequenza: si sottopone il campione ad una deformazione che varia secondo una funzione sinusoidale del tempo: $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$.

Il polimero è viscoelastico, ovvero ha un comportamento intermedio tra i due:

- Comportamento elastico
Per un materiale solido elastico sottoposto a deformazione vale la legge di Hooke: lo sforzo è proporzionale alla deformazione secondo il modulo elastico. Quindi lo sforzo è una funzione sinusoidale di identica frequenza della deformazione con cui è stato sollecitato.
- Comportamento viscoso
Governato dalla legge di Newton: lo sforzo è proporzionale alla velocità di deformazione → lo sforzo ha risposta con identica frequenza, ma sfasato di 90° rispetto alla deformazione con cui si è sollecitato.

Quindi la risposta del polimero è sinusoidale con uguale frequenza, ma sfasata con angolo δ compreso tra 0° e 90°.

Dal rapporto tra lo sforzo e la deformazione si ricava una grandezza fondamentale G^* , il **modulo elastico complesso del fuso viscoelastico**. Che descrive la rigidità complessiva del materiale.

$$G^* = \frac{\tau_{xy}(t)}{\gamma_{xy}(t)} = G' + iG'' \qquad \text{Loss factor: } \tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

G' : **storage modulus o modulo conservativo**, indica quanta energia elastica è immagazzinata dal flusso

Quindi per la viscosità effettuare una prova di shear o una prova SAOS è analogo a bassi shear.
 I dati collezionati dalle prove in frequenza e da quella di shear sono coincidenti. Questa coincidenza è definita dalla legge empirica di Cox-Merz: $\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})$.

Le curve G' e G'' in funzione della frequenza danno un'indicazione del comportamento prevalente del materiale viscoelastico (se più viscoso o elastico).

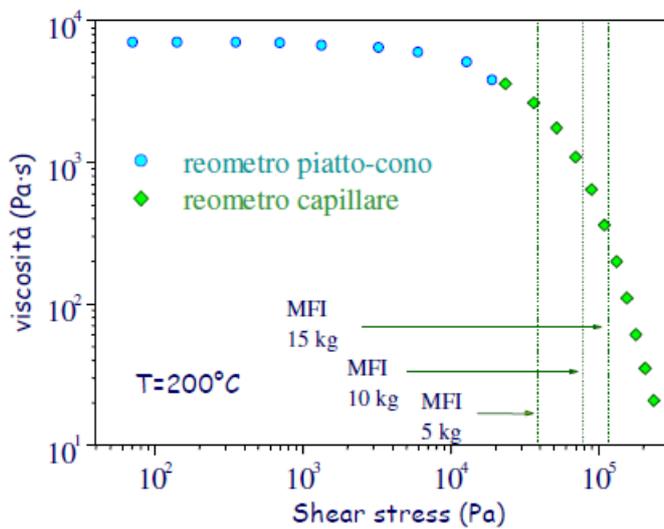
Solitamente (come nel grafico), per bassi valori di frequenza G'' ha valori maggiori rispetto a quelli di G' → il materiale ha comportamento prevalentemente viscoso.

Poi le curve dei due moduli variano con pendenza diversa finché non si incrociano per un valore di frequenza detto di crossover. Questa frequenza è data dal reciproco del tempo di rilassamento medio del materiale: $\omega_c \lambda = 1$ (modello Maxwell).

Il polimero ha comportamento terminale se la pendenza delle curve a basse frequenze è 2 per G' e 1 per G'' . Cioè G' ha dipendenza quadratica e G'' lineare in funzione della frequenza.

Il polimero ha comportamento terminale perché in quelle condizioni di prova (T e intervallo di frequenza) le macromolecole si rilassano completamente.

CONFRONTO ZONE CURVA ANALIZZATE CON VARIE PROVE:

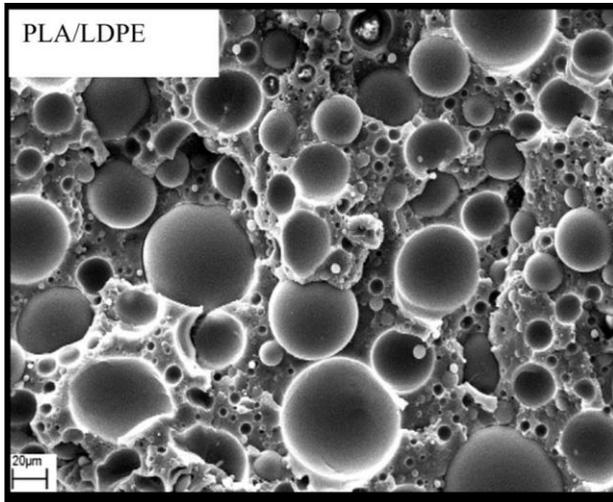


COMPORTAMENTO ELASTICO BLEND

I blend polimerici sono viscoelastici, ma con comportamento elastico molto spiccato, perché:

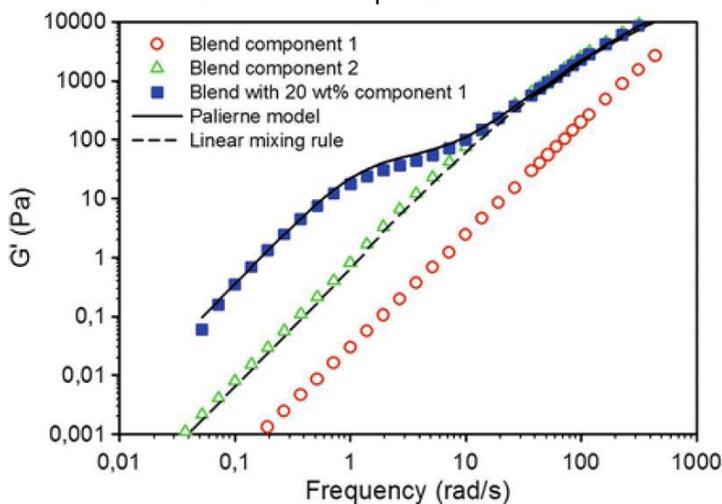
- Gli elementi aggiunti sono tutti intrinsecamente viscoelastici
- Se le miscele sono immiscibili -> si genera un'interfaccia. se il materiale è sottoposto a sforzo di taglio, allora si deve vincere anche l'interfaccia per riuscire a deformarlo -> contributo elastico aggiuntivo.

Ad esempio, miscela immiscibile di PLA e LDPE (fase dispersa, perché in minore quantità):



i due polimeri sono estremamente immiscibili, infatti le inclusioni di LDPE sono quasi perfettamente sferiche (minore contatto possibile con la matrice). Sono presenti dei vuoti (impronte lasciate dalle inclusioni di LDPE durante la preparazione del campione) -> non si hanno interazioni forti all'interfaccia matrice-disperso.

Sperimentalmente per capire la componente elastica si effettua una prova di frequency sweep. Si registra la curva di G' in funzione della frequenza.



Ad alte frequenze, la curva reale (con quadrati blu) è in accordo con la legge di composizione lineare -> i valori di modulo G' è circa data dalla media pesata dei G' dei singoli componenti.

Verso basse frequenze, G' assume valori decisamente superiori rispetto a quello di entrambi i componenti della mix -> maggiore elasticità. Inoltre, la curva della miscela ha una gobba (le altre sono monotone), perché si ha il contributo di elasticità dovuto alla formazione dell'interfaccia netta.

Il modello di Palierne riesce a fittare i valori sperimentali ottenuti per miscele immiscibili. G^* è funzione delle proprietà viscoelastiche dei componenti, della composizione del blend e della morfologia.

POLIMERI ADDITIVATI

Gli additivi:

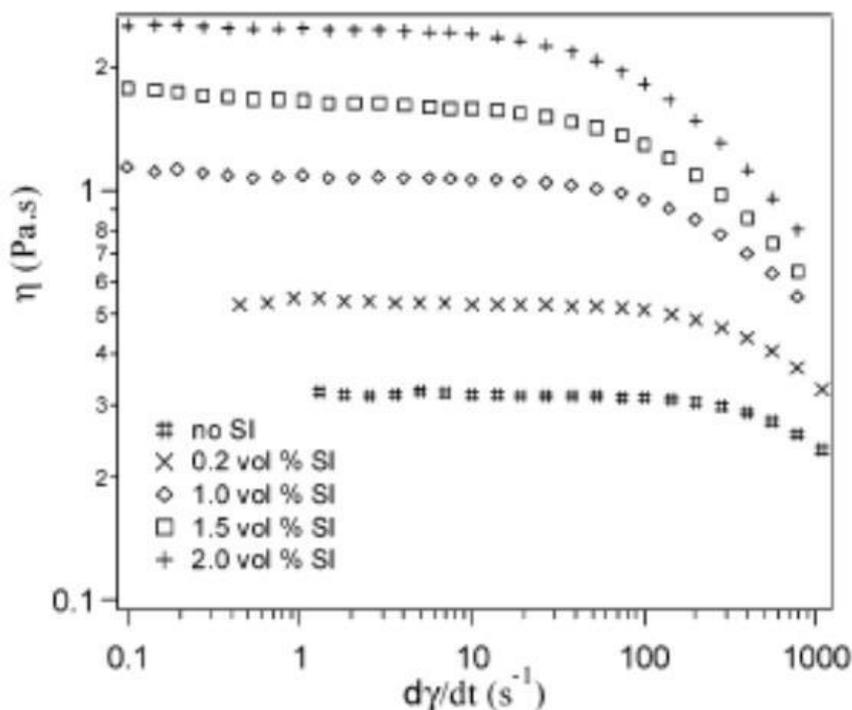
- Abbassano il PM apparente del sistema
Perché sono molecole piccole, hanno PM molto minore del polimero in cui sono dispersi.
- Diminuiscono la viscosità
Perché si interpongono tra le macromolecole polimeriche allontanandole, quindi aumenta il volume libero -> si ha maggiore spazio per il movimento delle macromolecole -> minore resistenza al flusso -> minore viscosità.
Non fanno cambiare la curva di flusso (non cambia il comportamento reologico), ma viene shiftata verso il basso (in base alla quantità di additivo aggiunto).

POLIMERI CARICATI

FILLER MICROMETRICI (COMPOSITI TRADIZIONALI)

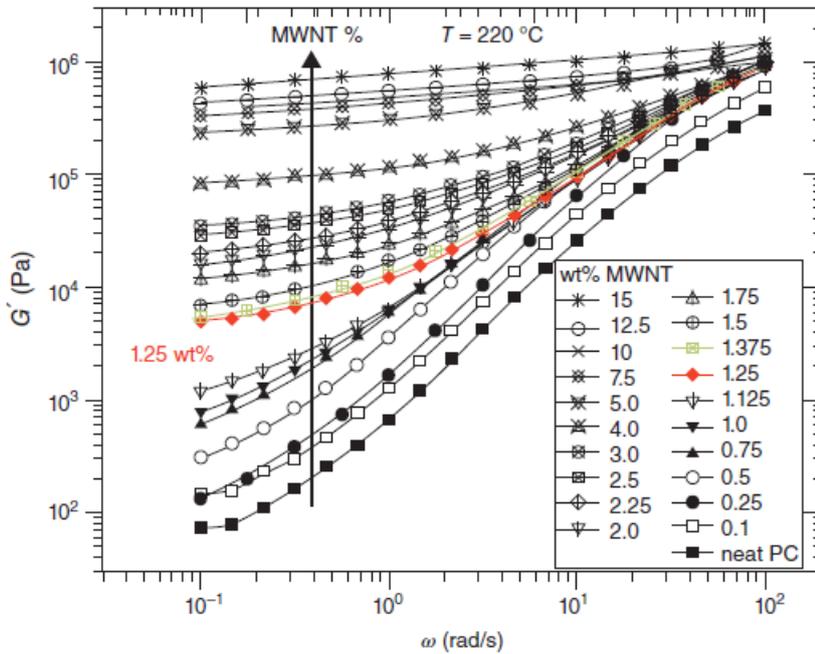
I filler che solitamente si aggiungono sono caratterizzati da tre diverse geometrie: flakes, sfere o fibre. Le sfere hanno basso fattore di forma (circa 1); flakes e soprattutto fibre hanno aspect ratio più elevato. L'area interfacciale di contatto tra filler e polimero è più elevata se il fattore di forma è alto. Maggiore area interfacciale —> maggiore influenza del filler sulle proprietà del composito.

Curve di flusso all'aumentare della qtà di filler aggiunti (fino a massimo 20%):

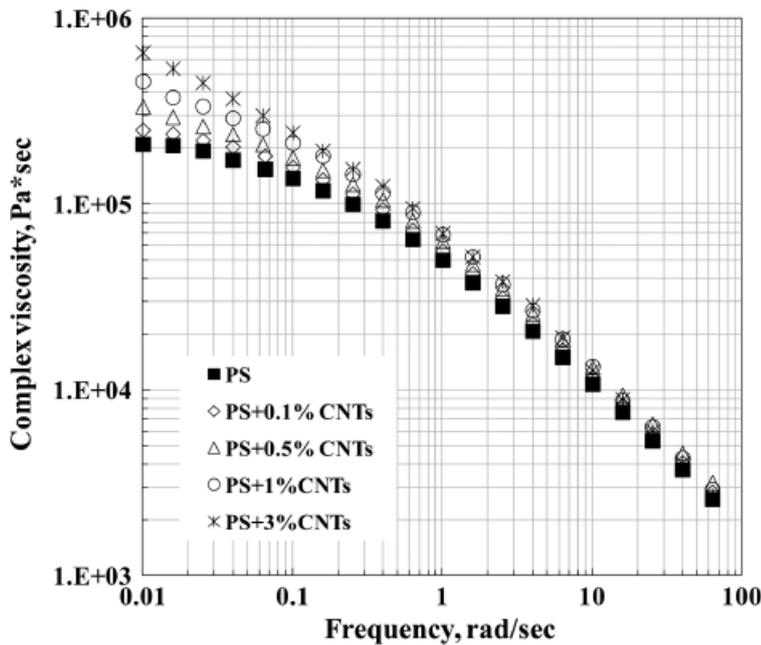


All'aumentare della quantità di filler:

- si ottiene uno spostamento verso l'alto della curva di viscosità del polimero puro.
Perché aggiungendo solidi si ha un maggiore sforzo viscoso con cui il sistema resiste allo scorrimento. Inoltre, si ha un fattore fluidodinamico: all'aumentare della % di filler, si toglie polimero fuso e lo si sostituisce con quantitativi progressivamente maggiori di filler solido indeformabile.
- si anticipa lo shear rate a cui inizia lo shear thinning



Se si inseriscono % crescenti di nanofiller, si ha un aumento dei valori di G' a basse frequenze. Si arriva ad un valore di concentrazione di filler (soglia di percolazione) a cui si ha una variazione istantanea della pendenza. Poi la pendenza delle curve tende a diminuire, ovvero G' tende a diventare maggiormente indipendente dalla frequenza (frequency independent). Si dice che il comportamento del polimero tende verso un comportamento solid like (materiale diventa sempre più elastico).



A bassi shear rate si hanno modifiche molto evidenti.

Ad alte frequenze si ha un comportamento analogo a quello della matrice stessa, perché se si va ad elevati valori di velocità di deformazione, si distrugge la rete di interazioni (filler-fillers e filler-catene) → le molecole tendono a scorrere più facilmente → la viscosità crolla.

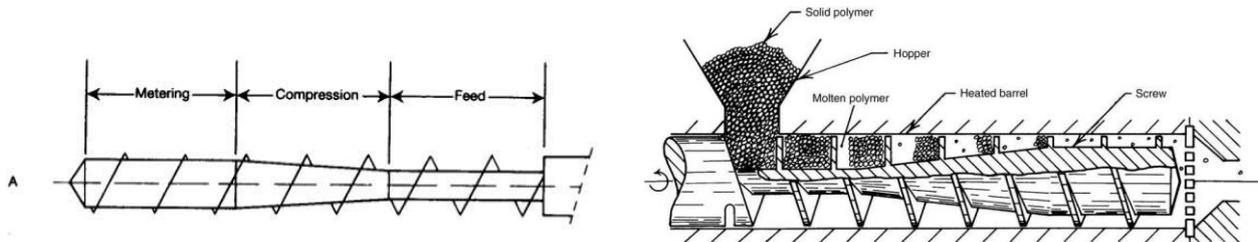
La viscosità può essere modellizzata utilizzando il modello di cross, al quale si somma un termine che tenga conto del fenomeno di yield stress.

ESTRUSORE MONOVITE

L'estrusore monovite è utilizzato per la produzione di oggetti continui; quello bivate per il compound dei materiali.

Il materiale è inserito nella tramoggia, che è mantenuta sempre piena -> si lavora a pieno carico. Il materiale passa all'interno di un cilindro riscaldato, che contiene una vite, al quale è messa in rotazione da un motore elettrico. Un circuito di acqua o di aria compressa permette di mantenere la T adeguata alle varie zone dell'impianto. La T non è costante. In uscita si ha un filo di materiale continuo, che viene tagliato per riformare granuli di materiale compoundato. Se ho messo troppa carica -> il materiale non riesce a tenere gli sforzi fino alla taglierina -> si effettua taglio in testa, appena esce (il materiale molto caricato è sufficientemente viscoso). È necessario un sistema di spruzzatori di acqua per non far impastare il sistema che taglia.

La vite ha un filetto infinito; il diametro interno non è costante lungo l'estrusore; si possono distinguere tre zone della vite:

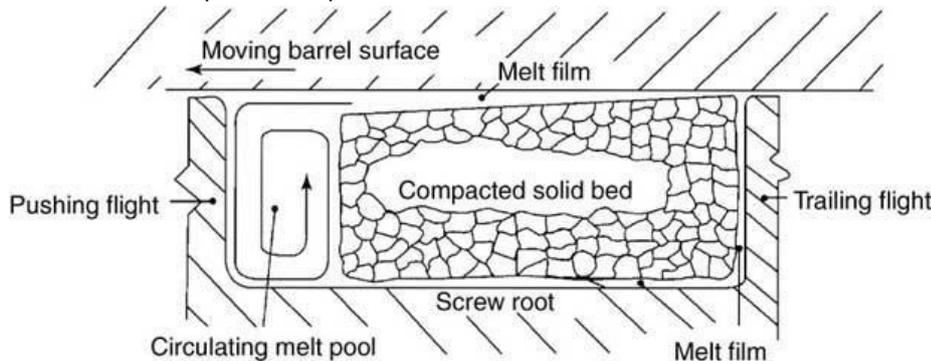


- Alimentazione

All'inizio lo spazio libero dev'essere sufficiente ad accettare il materiale in entrata -> il diametro interno è minore e costante.

- Compressione

Nella zona centrale si vuole avere una compressione, che permette di far diminuire la viscosità (aumentando lo sforzo applicato) -> il diametro interno aumenta progressivamente. Poi il materiale rammollito occupa meno spazio.



In questa zona, i primi granuli sono già stati fusi/rammolliti. Solo la superficie esterna del cilindro è riscaldata -> non tutto è istantaneamente riscaldato in modo omogeneo. Il materiale fuso è accumulato sul fondo (direzione opposta a quella di moto del polimero) e spinge quello solido in avanti.

- Espulsione

Nell'ultima parte di espulsione, il polimero con condizioni reologiche ottimali dev'essere spinto a passare attraverso la testa. Il diametro è al massimo e costante.

TIPOLOGIE DI VITI

Se la vite è regolare --> la distanza tra le due creste è costante per tutta la lunghezza della vite.

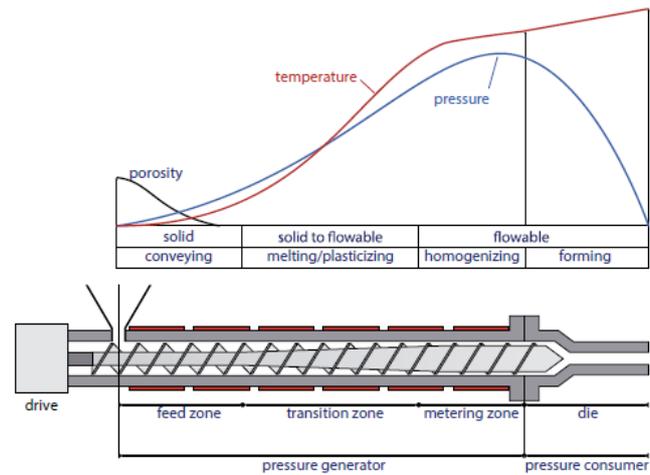
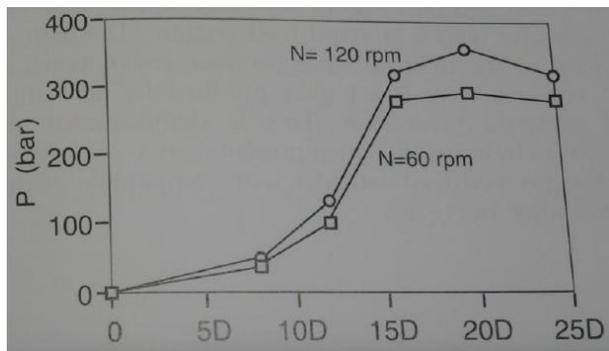
La vite standard è A PASSO QUADRO: la distanza tra i due filetti della vite è pari al diametro della vite ($B=D$). questa condizione si verifica se il filetto ha angolo di inclinazione pari a $17,66^\circ$.

Parametri costruttivi vite più importanti:

- Diametro vite
- Rapporto di compressione
Definito come il rapporto tra diametro finale e iniziale della vite.
Solitamente è un valore compreso tra 2 e 4.
Diminuendo il rapporto di compressione, si comprime meno → si stressa meno (Es: PVC, bassi valori di compressione altrimenti il materiale degrada).
- Rapporto L/D
La lunghezza di tali estrusori di solito è espressa in numero di diametri, secondo il rapporto L/D (lunghezza diviso diametro interno del cilindro).
Tali rapporti L/D variano da circa 5 a 40 e più comunemente con valori da 24 a 34.
A seconda del tipo di materiale è necessario utilizzare estrusori più o meno lunghi. La lunghezza totale di una vite standard per estrusore monovite è 20-30 volte il diametro (40D per il bivate). Normalmente i primi 5D sono dedicati all'alimentazione. Poi compressione e pompaggio sono di lunghezza simile e più lunghi della prima zona.
- Frequenza passo

PORTATA

La pressione influenza il moto del fuso polimerico nell'estrusore e varia lungo la lunghezza della vite -> pressione rispetto all'avanzamento dell'estrusore:



All'inizio il materiale è solido → P bassa.

Nella zona di compressione (10-15D) la pressione aumenta a causa della compressione.

Nella zona di dosaggio la P rimane alta e circa costante.

In base alla velocità della vite si ha una P differente: aumentando gli rpm aumenta la P.

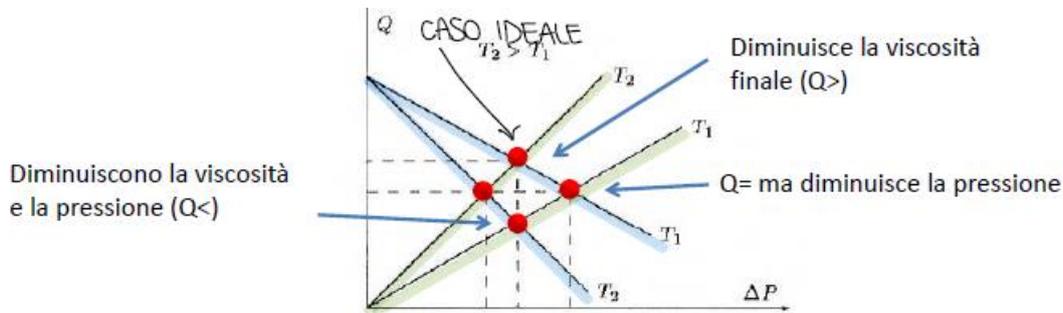
La PORTATA TOTALE DELLA VITE è data dalla somma di due termini: portata di trascinamento e portata opposta:

$$Q = A \cdot N - \frac{B}{\eta} \Delta P$$

La portata di trascinamento spinge il fuso polimerico in avanti. Data dal prodotto tra A ed N.

Dipende da:

- Fattori geometrici (attraverso A)
La portata nella vite aumenta con forte dipendenza dal diametro (A direttamente proporzionale D²)



La T della filiera e della vite sono indipendenti → ne possono variare una e mantenere l'altra costante:

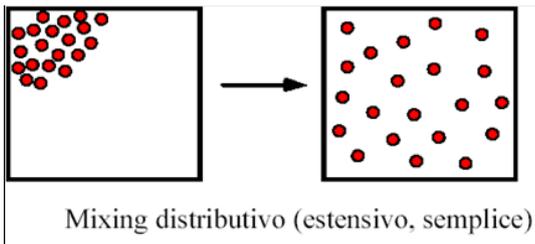
- T filiera costante e T vite aumentata (celeste)
La T aumenta → la viscosità diminuisce → si aumenta il termine di portata dovuto al retroflusso → il materiale torna indietro con più facilità → la Q diminuisce.
- T filiera aumentata e T vite costante (verde)
La viscosità diminuisce → Q aumenta e P diminuisce.

In generale, se aumento la T → diminuisco sempre la P perché il materiale è meno viscoso.

Il caso ideale è quello con minore T per vite e maggiore T per filiera, ma si deve garantire che il materiale in uscita abbia una viscosità tale da mantenere la forma → c'è un limite di T della filiera.

MIXING

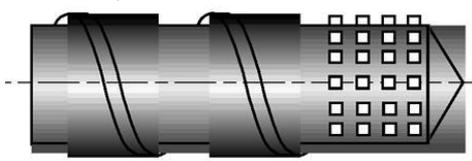
DISTRIBUTIVO



L'obiettivo è ottenere una distribuzione uniforme nello spazio di additivi. Non agisce sulla struttura dei componenti e quindi non deve vincere alcun tipo di resistenza coesiva (non deve rompere aggregati). Gli additivi sono solitamente organici, quindi distribuirli è sufficiente per avere una condizione di omogeneità; mentre le cariche devono essere precedentemente disperse (vedi mixing dispersivo).

La capacità di mixing decade esponenzialmente lungo l'estrusore (/in funzione della deformazione di taglio). In particolare, quando si arriva ad una condizione di parallelismo, le macromolecole non sono più sottoposte a sforzi e passano sopra ai filetti della vite senza risentirne → è necessario riorientare le particelle → si inserisce un ELEMENTO MESCOLATORE. Può essere di varie tipologie:

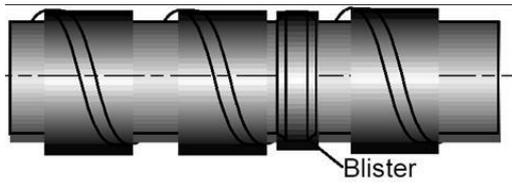
- A PIN
Il filetto è interrotto e sono inseriti dei pin, che obbligano le particelle a ruotare → in uscita si avranno delle particelle disorientate e probabilmente in parte rotte. Si crea un mixing distributivo, perché si fa variare il profilo di velocità del fluido.



- DULMAGE
Creato da una serie di filetti paralleli interrotti. Favorisce un'azione ripetuta di deviazioni e

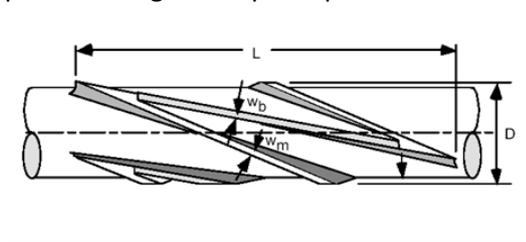
- ANELLO BLISTER

Anello liscio inserito sulla vite principale; occupa tutta la superficie della vite -> tutte le particelle sono costrette a passarci sopra -> sono sottoposte a sforzo elongazionale. Tutto il volume tra i due filetti è sottoposto a passare. Il materiale non passa attraverso la fessura per trascinamento ma per pressione e cioè grazie ad un gradiente positivo di pressione generato, dalla vite, a monte.



- ZORRO

Il materiale finisce in una zona piccola -> è costretto a passare sopra al filetto -> elongazione. Si ottiene un aumento del tempo di permanenza e degli angoli forzati (filetto di travaso molto piccolo), ma non avendo la possibilità di tornare indietro (a differenza del caso UC) si hanno meno possibilità che il polimero degradi. Si passa più facilmente la zona di basso spessore, senza avere rischi di ristagni.



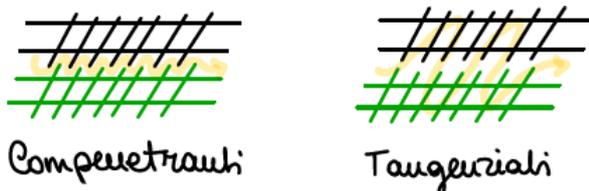
ESTRUSORE BIVITE

Il monovite solitamente è utilizzato per la produzione di oggetti. Il bivate permette di applicare sforzi elongazionali maggiori, che migliorano l'effetto dispersivo delle cariche -> solitamente si utilizza il bivate per compounding.

Macchinari caratterizzati da un cilindro con sezione a forma di 8, nei cui lobi sono alloggiati due viti identiche. Le viti hanno il diametro costante per tutta la lunghezza (solitamente lunghi 40D) -> può essere modulato, ovvero si possono inserire pezzi differenti in base alle lavorazioni che si vogliono effettuare (ottimizzazione del profilo vite). Le due viti possono ruotare nello stesso verso (co-rotante) oppure opposto (controrotante). La velocità è la stessa.

Possono avere due configurazioni in base alle posizioni reciproche dei filetti delle viti:

- Compenetranti, se il filetto di una vite passa nella zona cava dell'altra. Sono autopulenti. Il materiale è sempre sollecitato (sia nelle creste sia nella onda piana) -> sottopongono il materiale a shear maggiore rispetto a quelli tangenziali.
- Tangenziali, se i due filetti sono allineati.



Giocando sul modo in cui si posizionano le viti e in base al verso di rotazione si ottengono dei gradi di elongazione differenti.

Tra viti co-rotanti o controrotanti quelle che spingono di più il materiale ad assottigliarsi è l'assetto co-rotante. Il materiale nel mezzo subisce uno sforzo che lo stira nelle due direzioni.

PROGETTAZIONE VITI

ESEMPIO GENERALE, VITE CLASSICA POLIMERO + CARICHE INORGANICHE:

Il materiale (polimero principale) entra dalla tramoggia iniziale.

Si hanno tre blocchi di elementi di trasporto, quelli iniziali hanno passo maggiore, perché i granuli devono entrare tra i filetti altrimenti rimbalzerebbero e non entrerebbero nella vite.

Gli elementi di trasporto a passo sottile sono introdotti per sottoporre al materiale uno sforzo via via maggiore (non si può passare da sforzo minimo a massimo repentinamente).

La T cresce lungo il cilindro; all'inizio non si deve avere subito fusione, perché si rischia di bloccare l'ingresso ad altro materiale.

Si passa nella zona di plastificazione/fusione, nella quale si mettono degli elementi di masticazione.

Idealmente prima un blocco di 30° poi 60° e poi 90° oppure 30-60-60. Per accelerare la fusione oltre ad aumentare la T si mettono elementi di masticazione, che applicano shear e fanno fondere.

Dopo la fusione si mettono elementi simili a quelli iniziali → il materiale è caricato di sforzo ed è necessario farlo rilassare. Così non si degrada. Inoltre è necessario che il passo sia largo perché si inserisce la carica sotto forma di aggregati. La carica dev'essere dispersa nel polimero → elementi di masticazione che fanno rompere gli aggregati per dare le particelle primarie. Le masticazioni sono alternate ad elementi di trasporto.

Si effettua degasaggio, perché le cariche essendo organiche contengono sicuramente acqua (sono molto affini ad essa).

Infine la zona di trasporto è costituita da blocchi con passo che diminuisce → si effettua pompaggio.

ESEMPIO, 90% POLIMERO + 10% CARICA:

Obiettivo: avere alto shear, così da avere una buona dispersione. Si lavora con polipropilene con all'interno poca carica (90% polimero e 10% carica) → è carica funzionale.

11 blocchi nell'estrusore. Si deve scegliere la T di esercizio e che elementi inserire in ogni blocco:

Blocco 1:

Trasporto largo e T 100°C. La T non dev'essere già quella di fusione, perché se si porta tutto subito a fusione si può bloccare l'entrata.

Blocchi 2-4:

Si deve fondere il polimero → si deve alzare la T e applicare uno shear tale da aiutare la fusione. La T dell'ultimo blocco è 190°C → si scalda gradualmente, ad esempio: 140-170-190.

Si mette un primo blocco di trasporto a passo piccolo per non stressare di colpo il polimero. Dipende dal peso molecolare → se alto → catene lunghe → può essere necessario mettere già dei blocchi di masticazione.

Gli altri due sono necessariamente di masticazione, ad esempio: 30-60 e 90-30L.

Blocco 5:

Si fa entrare la FF dall'alto sotto forma di aggregato → si inserisce trasporto largo. T più alta perché inserendo le cariche fredde si abbassa → 200/210 °C. La carica incontra il polimero fuso. Lo scopo è quello di disperdere.

Blocco 6-7:

Si deve masticare. Il polimero non rischia di degradare perché è già fuso → si può già partire da 60 → esempio: 60-90 e 90-30L.

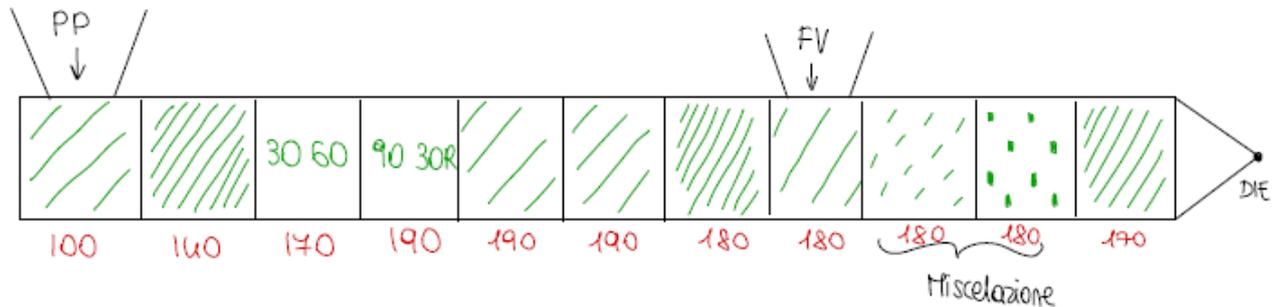
T = 210-190 °C. La T dev'essere tale perché non si deve abbassare troppo la viscosità, così il polimero riesce ad applicare sforzi all'aggregato e quindi si riesce a rompere.

Blocco 8:

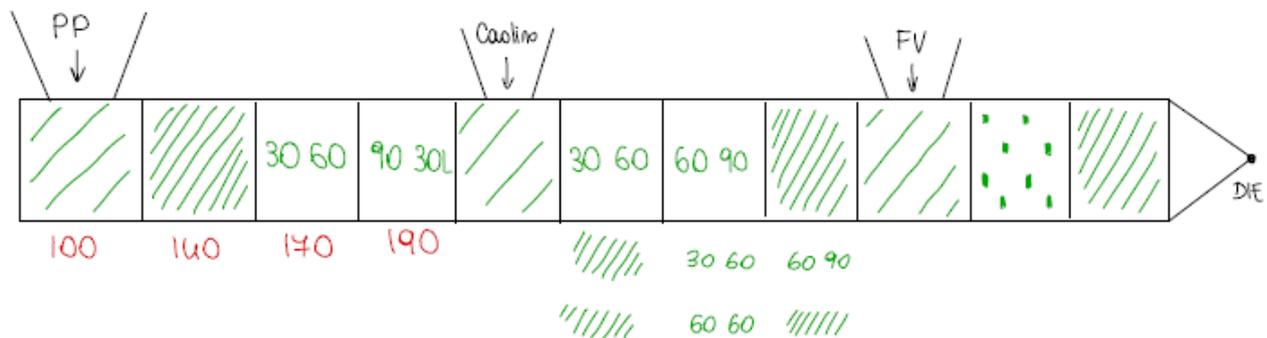
Trasporto fine. La T rimane costante.

ESEMPIO, PP + FIBRE VETRO (70-30):

Le fibre vetro sono inserite con lo scopo di migliorare le proprietà meccaniche, quindi devono essere distribuite e necessariamente non masticate -> sono inserite quanto più al fondo dell'estrusore possibile (fanno meno passaggi in vite e il materiale ha una viscosità tale da inglobarle bene). Se la viscosità è bassa le fibre di vetro riescono a disperdersi bene. (Opposto rispetto a quando si usa una carica a basso fattore di forma). La dispersione delle fibre non è un problema, perché sono già separate tra loro.



ESEMPIO, PP + CAOLINO + FIBRE VETRO (55-15-30):



PARAMETRI PROCESSO

Si può controllare il processo mentre avviene senza sprecare del materiale, lo si può fare studiando:

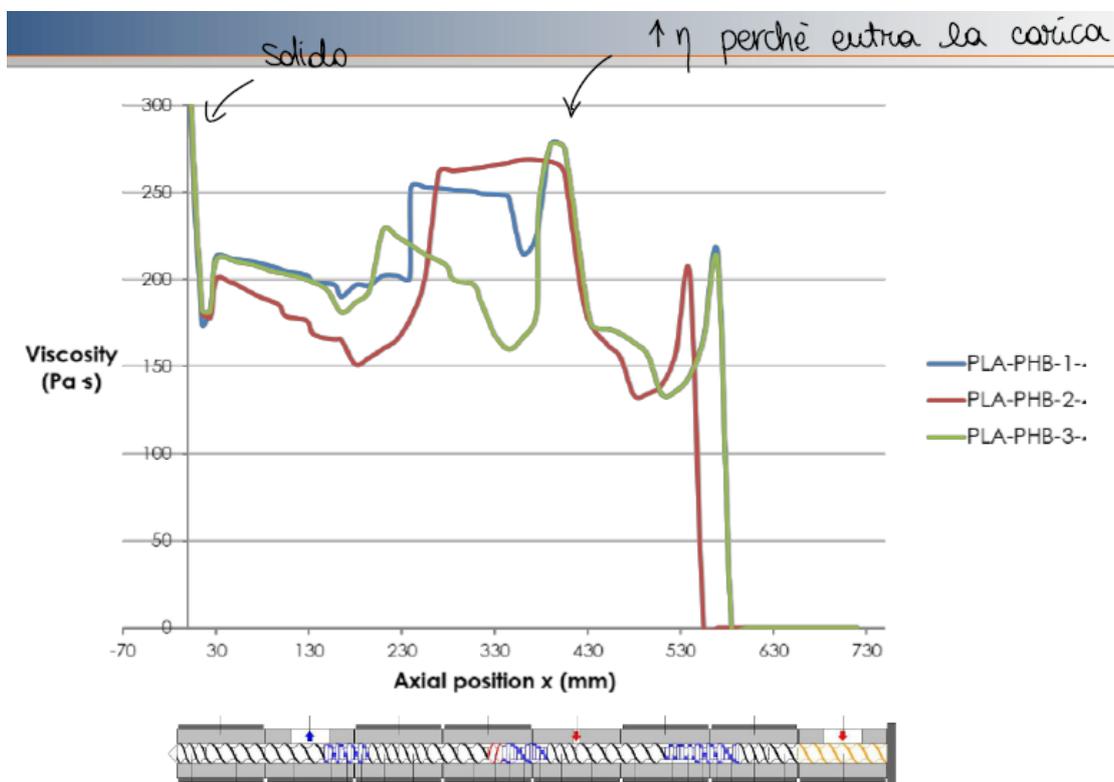
- T di uscita del fuso polimerico
Se la T è troppo elevata per il polimero → degradazione → no proprietà meccaniche → si blocca il processo.
- Coppia motrice rilevata
Espressa in % di coppia che il motore sta esercitando per ottenere quella portata. Unico elemento sperimentale che permette di conoscere lo sforzo che si applica sul materiale.
- Pressione in testa
È un controllo della sicurezza del processo non tanto della qualità. Se la P è maggiore di quella che si vorrebbe → si potrebbe star creando del gas indesiderato oppure il polimero potrebbe essere troppo spinto.
- Tempo di residenza
Troppo tempo potrebbe far riaggregare le particelle di cariche che si erano distribuite.
Si recupera materiale lungo la vite dell'estrusore per studiarne la microstruttura e per sapere se è necessario far variare il tempo di residenza. È molto un intervallo di tempo molto variabile. Gli rpm fanno variare molto il tempo.
Non esiste un sistema automatico per calcolare il tempo → il metodo più semplice è quello di inserire un tracciante (granulo colorato) e si misura il tempo che questo granulo passa nell'estrusore (effettuato in condizioni di regime).

SIMULAZIONE DEL PROCESSO DI COMPOUNDING

Simulazione è complicata. I software sono limitanti. Difficoltà:

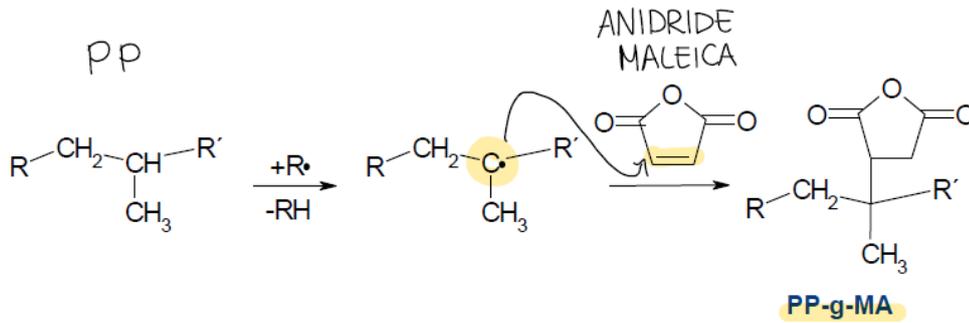
- La velocità del materiale non è costante lungo l'estrusore. Infatti si può osservare come nonostante non esca più materiale dall'estrusore, ci sono delle zone (quelle di masticazione) in cui è ancora presente polimero. Il materiale quando si trova nei masticatori ha delle velocità molto minori (anche dove c'è il retroflusso o il 90°) → il materiale si accumula.
- Il materiale è in stati diversi a seconda della zona. Non si conoscono le porzioni di materiale fuso e solido → non si può conoscere la viscosità perché si hanno delle variazioni di stato durante il movimento.
- La T all'interno del cilindro non è costante. Conosciamo quella del cilindro esterno, ma a seconda dei vari parametri cambia anche la T.
- Il filling non è completo. Non si conosce la distribuzione del materiale all'interno dell'estrusore.

Questi problemi rendono più difficile lo studio del processo di compounding.



Simulazioni dinamiche, descrivono come evolve il campo di moto nel tempo del fluido nell'estrusore.

Simulazioni di mixing, permettono di verificare la capacità di mixing di un elemento. Si osserva come si dispongono le particelle ogni 1/2 giro delle viti.



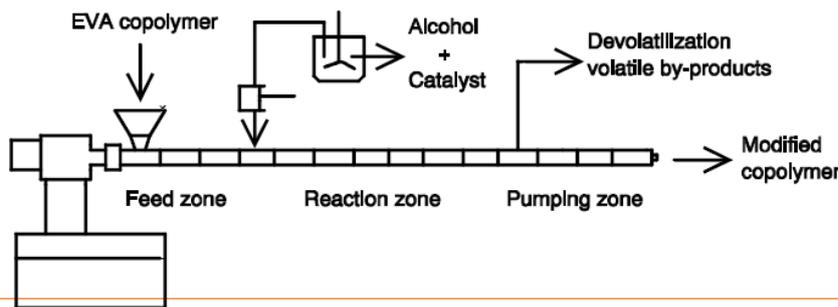
Problema:

Quando si generano le specie radicali → sono instabili e vogliono reagire subito → più spesso si forma il doppio legame con il C vicino → si rompe la catena. Oppure il catalizzatore può rompere un legame C-C della catena → l'anidride si attacca alla fine della catena → meno efficace rispetto al pendaglio.

Se il PP-g-MA viene utilizzato in una seconda estrusione con PP puro + cariche inorganiche → si ottiene un sistema costituito da catene con pendagli apolari, legati alle cariche e catene di PP puro che formano entanglements. Quindi si hanno catene lunghe di PP → proprietà meccaniche medie importanti; tratti corti, che avvicinano le particelle polari di inorganico.

FUNZIONALIZZAZIONE EVA

Permette di migliorare le proprietà di barriera all'ossigeno. Si effettua transesterificazione sull'EVA, si ottiene EVOH (etilvinilalcol).



Si parte da una catena di copolimero: Polietilene + polivinilacetato (EVA). Si inserisce EVA nell'estrusore, che riscalda. Poi si inserisce alcol + catalizzatore. Avviene parziale transesterificazione → si ottengono alcune molecole di copolimero modificate e altre no. Tutti i sottoprodotti che si formano sono eliminati (fase di devolatilizzazione).

DEGRADAZIONE CONTROLLATA PP

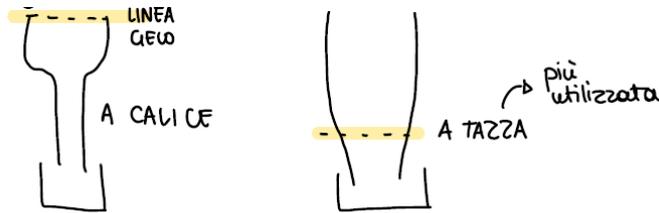
Avere un'ampia distribuzione significa avere nell'estrusore delle catene di lunghezza molto maggiore e molto minore → viscosità molto diverse → difficile inglobare le cariche. Si vuole restringere la curva → si rompono le catene lunghe (perché hanno come punti di tensione gli entanglements) → minore viscosità → maggiore facilità di lavorazione.

- Rapporto di soffio BUR

Rapporto tra raggio del film finale e quello della testa (fisso). Dipende dalla quantità di aria insufflata internamente, che permette di ottenere orientazione trasversale.

- Altezza della linea di gelo

La distanza tra testa dell'estrusore e linea di gelo dipende dalla quantità di aria soffiata esternamente sul tubo --> a seconda dell'aria di raffreddamento si hanno due configurazioni:



A tazza/coppa

Aumentando il flusso d'aria, il materiale raffredda più velocemente --> la freeze line si abbassa --> minore zona di deformabilità del materiale --> rapporto di soffio BUR minore.

A calice

Il materiale è sottoposto a maggiore stiro, ma è più instabile perché la regione deformabile è molto più lunga e la bolla tiene meno.

ADDITIVE MANUFACTURING (FFF)

Procedimento che unisce i materiali strato su strato. I modelli sono disegnati su CAD e poi trasferiti su un software che gestisce la creazione dell'oggetto (numero strati, velocità ecc).

Si fabbrica un oggetto a partire da un filo. Il filamento entra nella testa di estrusione, dove viene rammollito in modo da riuscire a depositarsi, accogliere lo strato successivo, ma raffreddarsi subito dopo.

Il metodo è di stampa 3D, ma passa attraverso un estrusore --> ha MFI diverso da quello che si dovrebbe avere per la stampa --> terminologia non esatta.

Parametri:

- Temperatura dell'ugello e del piatto di supporto
La T dell'ugello coincide con la T della testa di estrusione. La T del piano di supporto e della camera di estrusione è tale da garantire la viscosità adeguata del polimero.
- Velocità di stampa
Al crescere della velocità di uscita del materiale si ha una velocità di raffreddamento maggiore.
- Altezza del salto tra i livelli, che fa variare la risoluzione dell'oggetto
- Velocità della ventola di raffreddamento, che regola la velocità di sollecitazione e le dimensioni dell'oggetto.

Problemi:

- Deformazioni
La deformazione/ritiro del materiale dopo essere depositato è un problema per queste applicazioni (non si utilizzano materiali semicristallini, ma completamente amorfi). I vari strati possono staccarsi tra loro oppure dal piatto di stampa.
Se il materiale nel mezzo è un isolante --> non basta regolare la T del piatto.
- Vuoti
Se l'adesione e il riempimento tra gli strati non è ottimale.

GRUPPO CHIUSURA

Le macchine sono classificate dal tonnellaggio, pari alla forza di chiusura della macchina durante la produzione del pezzo. A seconda della forza di chiusura si possono ottenere oggetti più o meno spessi (meno spessi -> più forza).

Sono presenti almeno due piastre, di cui una fissa e l'altra mobile, che si apre e chiude ad ogni ciclo. La piastra si muove sulle colonne di scorrimento. La piastra di reazione porta ad aprire e chiudere lo stampo. Possono essere presenti più di due piastre (dipende dalla complessità del pezzo).

Il gruppo di chiusura deve sostenere lo stampo al suo interno (ci sono dei fori che permettono di legare lo stampo attraverso viti) e di aprire e chiudere lo stampo durante i cicli.

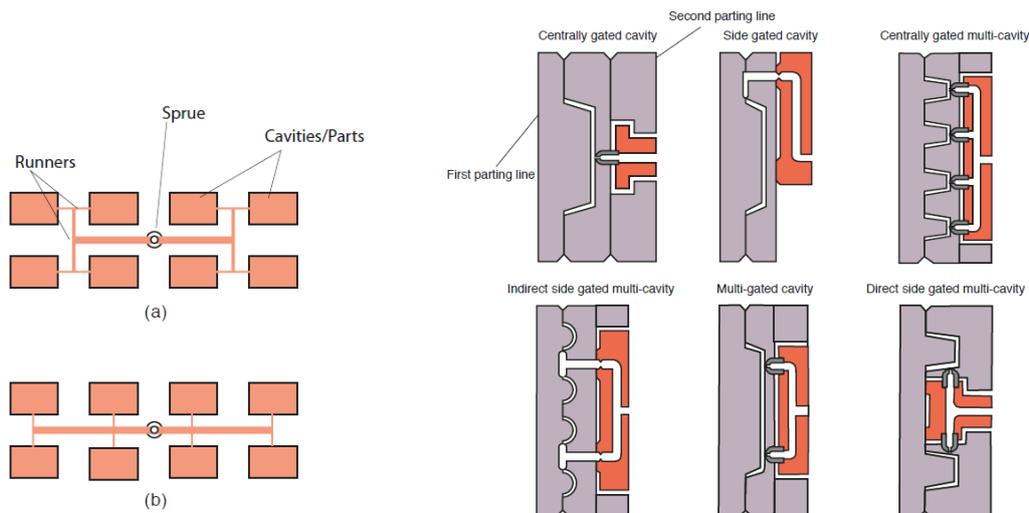
Inoltre il gruppo di chiusura deve avere delle colonne o piastre di estrazione per far uscire il pezzo dopo la solidificazione. C'è un cilindro oleodinamico che spinge il pezzo fuori. Sul pezzo finito ci sono dei punti di estrazione -> difetti estetici che su pezzi ad alto valore non sono presenti. Possono essere eliminati utilizzando stampi differenti.

CANALI DI INIEZIONE

Possono essere caldi o freddi.

Nel sistema tradizionale sono freddi, quindi si ottiene il pezzo attaccato alla materozza. I materiali inutili di scarto solitamente sono macinati e inseriti in percentuali di circa il 20% nella tramoggia.

Lo scarto non dev'essere tanto rispetto all'oggetto finale -> per oggetti piccoli si può usare un sistema alternativo: sistema a canali caldi. In questo sistema i canali di iniezione sono riscaldati quanto il cilindro (dove il materiale è fuso). Quindi si raffredda solo la figura, che viene estratta senza materozza.



STAMPO

TEMPERATURA

Lo stampo dev'essere mantenuto ad una T che garantisca l'uniformità dei pezzi --> dev'essere condizionato in modo da avere una T sempre costante durante i vari stampaggi (altrimenti aumenterebbe progressivamente con le varie iniezioni).

Se la T è bassa -> il tempo ciclo è ridotto (si deve raggiungere la T di estrazione, ovvero quella T più alta alla quale è possibile estrarre il pezzo senza modificarlo).

Più è alta la T dello stampo, più è lento il raffreddamento -> le catene del materiale hanno più tempo per ordinarsi -> migliora la cristallinità -> migliori prestazioni meccaniche.

5. Fase di estrazione

Si è raggiunta una T tale da non avere deformazioni. Per minimizzare il tempo ciclo dev'essere quando più alta possibile.

6. Apertura e chiusura stampo

Lo stampo si richiude e si ricomincia. Il tempo di accumulo della nuova dose di polimero dev'essere uguale a quella di raffreddamento ed estrazione del pezzo.

Tutte le fasi tranne quella di raffreddamento possono essere considerate irrilevanti per il tempo ciclo:

$$t_{ciclo} \approx t_{raff}$$

Per minimizzare il tempo ciclo è necessario ridurre il tempo di raffreddamento.

Il tempo di raffreddamento dipende da:

- Spessore del pezzo (h^2), perché il polimero è un isolante termico, quindi le zone interne raffreddano con più difficoltà.
- Diffusività termica ($1/\alpha$) perché aumentando la diffusività, aumenta la capacità di dissipare calore e diminuisce il tempo di raffreddamento
- Temperature di iniezione, dello stampo e quella di estrazione
Caso ideale: il materiale entra a bassa T e ha una T di estrazione quanto più vicina possibile alla T dello stampo. Ma se si inietta il materiale ad una T troppo bassa → si può non riempire tutto lo stampo. Inoltre, se la T dello stampo è bassa si velocizza il raffreddamento, ma il pezzo può non avere buone proprietà meccaniche.

Diagramma T iniezione – P di mantenimento:

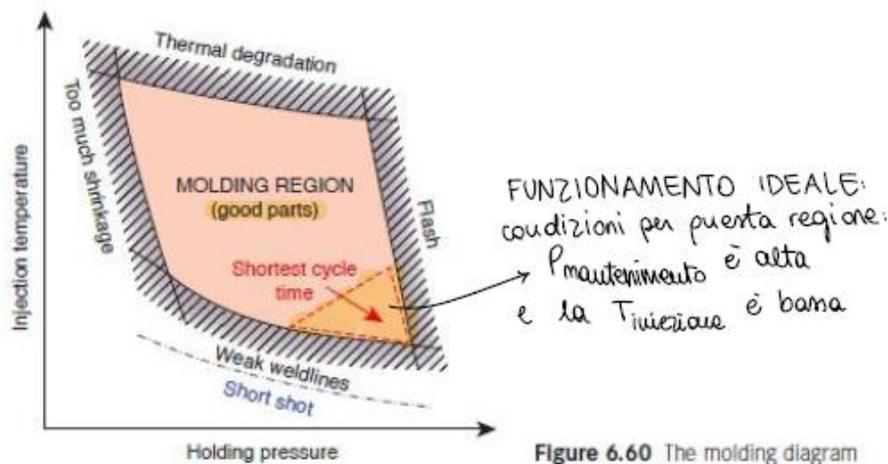


Figure 6.60 The molding diagram

Aumentando la T e diminuendo la P si ha un ritiro volumetrico.

Aumentando la T si può arrivare a degradazione del polimero.

Diminuendo la T si può non riempire completamente lo stampo; si ha short shot, ovvero gettata bassa di materiale e sono ben evidenti le linee di giunzione.

Aumentando la P si hanno dei fenomeni di flash. Il materiale durante l'iniezione è sollecitato molto in alcuni punti, successivamente le tensioni si possono rilassare --> in questi punti si generano dei difetti puntuali.

DIFETTI DELLO STAMPAGGIO AD INIEZIONE:

1. LINEA DI GIUNZIONE: weld line

Linea in cui due flussi di materiale che hanno direzione opposta collidono.

Effetto estetico molto evidente. Inoltre, può essere un difetto meccanico, perché sono dei punti in cui le macromolecole del materiale non sono compenstrate.

La linea di giunzione diminuisce all'aumentare dell'angolo con cui si incontrano i due flussi (a 0° il difetto

Si riescono ad eliminare in parte i problemi legati ai risucchi e alle deformazioni del materiale durante il raffreddamento.

Svantaggi:

Finitura superficiale non estetica: superficie più rugosa perché il gas, quando il materiale esce dallo stampo, tende a fuoriuscire.

Inoltre, se il materiale è caricato —> si hanno delle zone in cui le cariche sono accumulate, perché spinte dal gas in espansione.

- HEAT AND COOL

Si ha riscaldamento dello stampo attraverso induzione elettromagnetica.

Istantaneamente la T dello stampo viene aumentata, si arriva ad una T prossima a quella di iniezione —> il materiale quando entra nello stampo non subisce variazioni di T —> entra senza problemi e riempie perfettamente lo stampo.

Inoltre, a quella T il materiale ha il tempo per riordinarsi e aumentare l'ordine e la cristallinità del pezzo —> migliori proprietà meccaniche e finitura superficiale ottimale.

Quando il pezzo è riempito si toglie il campo magnetico —> si abbassa la T. Il raffreddamento è prodotto con un normale passaggio d'acqua.

Si ottiene un manufatto senza linee di giunzione, con una superficie lucida e con proprietà meccaniche migliorate.

STAMPAGGIO A COMPRESSIONE

Tecnica semplice: due piastre sono riscaldate, all'interno di questa pressa è posizionato uno stampo bidimensionale.

Nello stampo sono inseriti i granuli di materiale (dopo l'eventuale compounding). Le due piastre piane in metallo sono avvicinate —> il materiale all'interno viene plastificato/fuso. Si tiene sotto pressione per garantire la completa fusione e il completo riempimento.

Può essere necessario aprire e chiudere lo stampo in modo da eliminare eventuali presenze di umidità e bolle d'aria —> degasaggio.

Alla fine si raffreddano le piastre ad acqua o ad aria. Si aprono le piastre e si rimuove il pezzo.

Il raffreddamento è molto più lungo, perché non si hanno o dei canali che raffreddano puntualmente vicino al pezzo, ma devono raffreddare tutto il sistema.

Utilizzato se si ha una piccola quantità di materiale. Non si ha scarto. Utilizzato per produrre provini o per la produzione di piccoli prototipi. Si utilizza per la produzione di compositi termoindurenti.

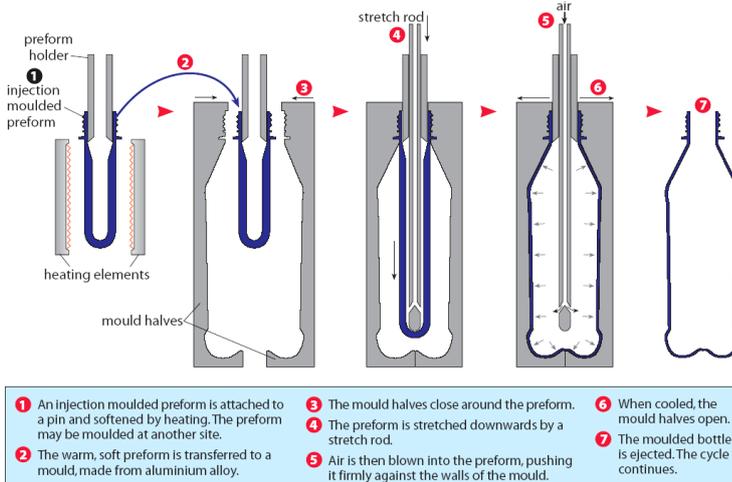
zona di soffiaggio. In questo modo si risparmia energia per riportarlo in temperatura. Si estrae. È un processo molto veloce.

A differenza dell'extrusion BM si ha un punto di iniezione (non una linea di saldatura). Lo spessore è più regolare. La velocità è maggiore rispetto a quello precedente.

STRETCH INJECTION BM

Permette di ottenere oggetti con un'altezza diversa rispetto a quella del parison. Si può applicare uno stress meccanico in direzione longitudinale prima della soffiatura. La preforma è messa nel sistema che la preriscalda dal neck in giù. La si inserisce in uno stampo e poi la si spinge longitudinalmente con un pistone, fino all'altezza finale. Successivamente si insuffla aria. Sul fondo rimane una parte di materiale che non è stata sollecitata → è più doppio.

Si ha uno stiro meccanico longitudinale per la lunghezza e soffio radiale (simile alla filmatura in bolla).



STAMPAGGIO ROTAZIONALE

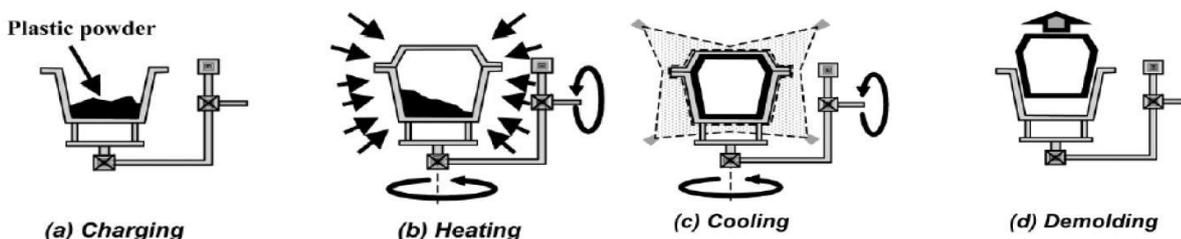
Permette di ottenere oggetti cavi di grandi dimensioni.

Molte operazioni sono manuali → tempo ciclo molto lungo → pochi oggetti. Le forme degli oggetti possono essere anche molto personalizzate, perché gli stampi sono poco costosi. La superficie esterna riproduce correttamente la superficie dello stampo, ma lo spessore dell'oggetto non è distribuito omogeneamente. All'interno il pezzo è liscio → non si possono inserire disegni/nervature all'interno.

La resina in polvere fine viene inserita nello stampo. Se pezzi grandi → operazione manuale. Dev'essere fine, quindi è una tecnica che non può essere effettuata con tutte le resine. Lo stampo è inserito in un sistema che è in grado di fare rotazioni lente su due assi → la polvere si distribuisce sulla superficie dello stampo. La rotazione è molto lenta (2-30 rpm) → non si ha una forza centrifuga che schiaccia la resina sulle pareti, ma il materiale scorre e si distribuisce per effetto della forza di gravità.

Lo stampo è riscaldato. Dopo che tutte le superfici dello stampo sono ricoperte si passa al raffreddamento e all'estrazione del pezzo, che avviene per mezzo di aria o acqua.

Lo stampo per il rotazionale deve possedere appositi sfiati per evitare un eccessivo aumento di pressione che si genererebbe per effetto del riscaldamento. Per evitare che il materiale polimerico aderisca alla superficie dello stampo rendendo difficoltose le operazioni di estrazione del pezzo dalla cavità si utilizzano silicani o stearati.



FILATURA

Il processo prevede un'estrusione del polimero allo stato di liquido viscoso attraverso una serie di piccoli fori della filiera (spinneret) in modo da formare le fibre di lunghezza indefinita. I fili devono scendere parallelamente; è importante valutare il die swell, perché i fili non devono attaccarsi, altrimenti si blocca tutta la produzione. Per ridurre il die swell si deve aumentare il tempo di permanenza del fuso in filiera; lo si può fare aumentando la lunghezza della filiera o diminuendo lo sforzo di taglio a cui il materiale è sottoposto (si aumenta il diametro del capillare o si riduce la portata).

Dopo una lunga distanza, il filo è stirato, raffreddato, recuperato e avvolto in bobine.

Il processo di stiro permette di ottenere delle caratteristiche meccaniche importanti sulle fibre. Si effettua stiro longitudinale: la velocità di raccolta è maggiore di quella di estrusione.

Le macromolecole quando sono stirate si allineano → si ha cristallizzazione indotta dallo shear. Dipende dalla capacità di filatura dei polimeri: se stirando si arriva e supera la MS → si rompe il fuso → il polimero non è filabile. Il diametro finale dipende dal rapporto di stiro.

La solidificazione può avvenire per raffreddamento o per evaporazione del solvente.

DEPOSIZIONE LBL

Tecnologia che può essere utilizzata per film in bolla e termoformati in linea. Può essere utilizzata su substrati con varie geometrie. Si depositano soluzioni di elettroliti negativi e positivi → si ottengono strati di pochi nanometri alternati positivi e negativi.

È necessario pretrattare la superficie. Può essere utilizzata per incrementare la barriera all'ossigeno.

ESPANSIONE (FORMAZIONE SCHIUME)

Il processo di espansione consistente nel generare bolle di gas nel polimero fuso o in un liquido precursore del polimero, farle crescere sino alla dimensione voluta e bloccarle attraverso reticolazione (se TI) o raffreddamento (TP).

Tipologie di espansione:

- Meccanica
Non può essere fatta sui termoplastici.
Il gas viene disperso per via puramente meccanica nel polimero fuso.
- Chimica
Si aggiungono solidi, che per riscaldamento si decompongono liberando gas.
Si può utilizzare bicarbonato di sodio oppure azodicarbammide.
- Fisica
Nel polimero viene aggiunto un liquido inerte solubile ed avente punto di ebollizione di poco superiore alla temperatura ambiente. Si ha espansione per evaporazione del liquido.
Un agente espandente fisico ideale:
 - Dev'essere inerte nella fase liquida
 - Solubile nel polimero
 - Termicamente e chimicamente stabile nella sua forma gassosa
 - Avere bassa pressione di vapore a T ambiente, così la reazione non parte subito.

Esiste una tendenza da parte delle celle alla coalescenza in modo da minimizzare l'area interfacciale. Se si effettua nucleazione eterogenea, l'accrescimento su punti di nucleazione vicini può fermarsi prima perché si incontrino le due bolle.

c. Stabilizzazione dell'espanso

Solitamente, alla formatura segue un periodo detto di maturazione, o stagionatura, durante il quale il polimero espanso si stabilizza (in questo modo si garantiscono le proprietà finali del materiale).

La stabilizzazione avviene quando si raggiunge un punto di gelo, ovvero quando il polimero ha una viscosità (bassa) tale per cui la pressione interna (forza spingente) non supera quella esterna --> si blocca l'accrescimento.

A seconda della velocità di raffreddamento si ha una diversa morfologia delle bolle: minore velocità di raffreddamento e maggiore grandezza delle celle.

d. Solidificazione della schiuma

Durante questa fase alcune pareti troppo sottili possono rompersi. Avviene per raffreddamento, si può avere reticolazione se TI o solidificazione delle mura se TP.

Le celle che si creano possono essere:

- Chiuse:

Le cavità non comunicano tra loro (se ci sono difetti --> il gas può passare).

Materiali rigidi. Maggiore resistenza meccanica.

Il gas viene mantenuto (salvo perdite del polimero) all'interno delle celle --> galleggiabilità e isolamento termico.

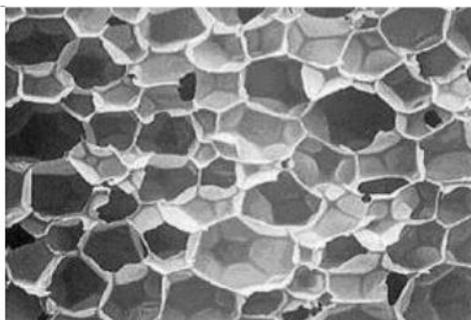
- Aperte

Il bordo della cella è completo ma c'è uno scambio almeno gassoso tra le celle.

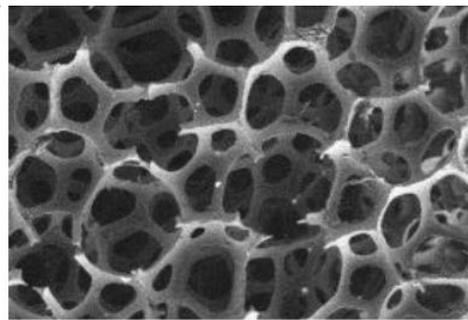
Minore resistenza. La carica può penetrare maggiormente (nelle chiuse può entrare solo superficialmente).

Fatta con materiali flessibili.

Utili per isolamento acustico.



celle chiuse



celle aperte

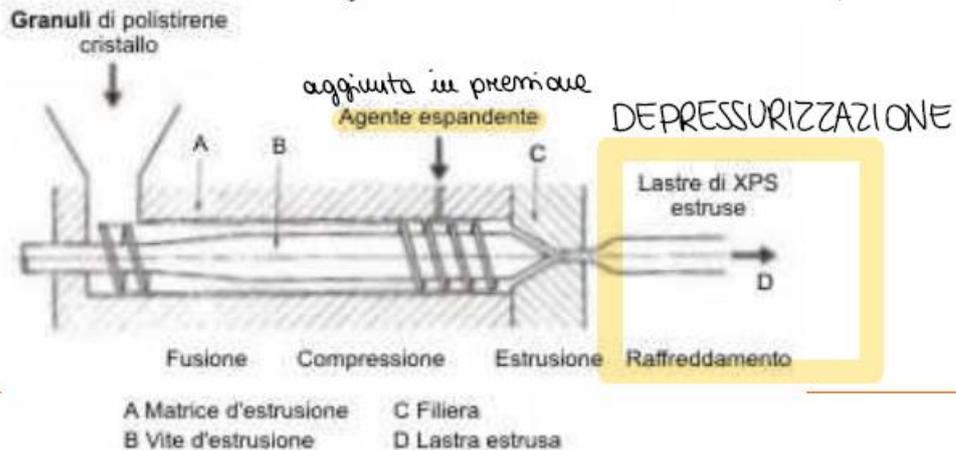
ESPANSIONE PS

Può avvenire attraverso due meccanismi:

- XPS (EXTRUSION)

I granuli vengono alimentati in un estrusore dove il polimero fonde sotto pressione e viene miscelato con gli agenti espandenti.

All'uscita dell'estrusore la miscela, ancora ad alta temperatura, passa attraverso una filiera: all'esterno la pressione è atmosferica --> il gas all'interno si espande. La miscela subisce una forte depressurizzazione, che è la forza motrice dell'espansione.



- EPS

Il PS è polimerizzato in presenza di espandente (solitamente pentano in 4-7%). La polimerizzazione si effettua in sospensione acquosa.

Si ottengono delle particelle quasi sferiche, dette perle di PS impregnate di espandente. Devono essere centrifugate ed essiccate per eliminare l'acqua. Devono essere stoccate a T bassa, < della T evaporazione del pentano e per un periodo di tempo limitato.

Le perle vengono sottoposte ad una pre-espansione. Poi si alza la T per far rammollire il PS e far evaporare l'espandente --> si ha espansione fisica della perla. Si abbassa la T per avere parziale condensazione dell'espandente e stabilizzazione. In uscita sono essiccate per eliminare l'umidità. Successivamente le perle pre-espansive possono essere sottoposte ad un'ulteriore espansione in uno stampo. Si ha quindi espansione delle perle, con conseguente aumento di volume --> sinterizzazione delle perle una contro l'altra.