

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

**La reologia applicata al processo di
estrusione**



Relatore

Dott. Rossella Arrigo

Candidato

Riccardo Rolfini

Ottobre 2018

INDICE

INTRODUZIONE.....	5
Capitolo 1: ESTRUSIONE.....	7
1.1 Introduzione.....	7
1.2 Estrusore monovite.....	7
1.3 Estrusore bivate.....	12
1.4 Descrizione impianto Hutchinson.....	15
1.5 Estrusione di tubi.....	15
1.6 Coestrusione.....	17
1.7 Problemi legati al processo.....	19
Capitolo 2: REOLOGIA.....	23
2.1 Il concetto di reologia.....	23
2.2 Viscosità.....	23
2.3 Viscoelasticità.....	27
2.4 Comportamento reologico dei polimeri.....	31
2.5 Reometria.....	34
2.5.1 Reometri.....	34
2.5.2 Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura.....	37
2.6 Applicazione all'estrusore.....	38
Capitolo 3: MATERIALI.....	41
3.1 Polipropilene.....	41
3.2 Elastomeri termoplastici.....	47
3.2.1 Proprietà.....	47
3.2.2 Elastomeri termoplastici olefinici (TPO).....	48
3.2.3 Elastomeri termoplastici vulcanizzati (TPV).....	50
Capitolo 4: MATERIALI HUTCHINSON.....	53
4.1 NY18097.....	53
4.2 NY22326.....	53
4.3 NY22327.....	54
4.4 NY18098.....	54
4.5 NY13405.....	55
4.6 PRO369.....	55
4.7 PRO369/A.....	56

Capitolo 5: STRUMENTAZIONI E METODI.....	57
5.1 DSC.....	57
5.2 TGA	58
5.3 IR.....	59
5.4 Reologia.....	60
5.5 Dinamometro.....	64
Capitolo 6: ANALISI DEI RISULTATI.....	67
6.1 Problema 1.....	67
6.1.1 Introduzione.....	67
6.1.2 DSC.....	67
6.1.3 TGA.....	70
6.1.4 IR.....	72
6.1.5 Reologia.....	73
6.1.6 Dinamometro.....	84
6.2 Problema 2.....	85
6.2.1 Introduzione.....	85
6.2.2 DSC.....	85
6.2.3 TGA.....	88
6.2.4 IR.....	91
6.2.5 Reologia.....	92
6.2.6 Dinamometro.....	102
6.3 Verifica in linea di estrusione.....	103
6.3.1 Problema 1.....	103
6.3.2 Problema 2.....	104
CONCLUSIONI.....	107
BIBLIOGRAFIA.....	109

INTRODUZIONE

Il processo di estrusione rappresenta una delle tecnologie di lavorazione dei materiali polimerici più importanti, sia nell'ambito della ricerca che nella produzione industriale; la versatilità del processo assicura una vasta variabilità di forme, dimensioni e proprietà dei prodotti finali, che risultano componenti a sezione costante come tubi, lastre e film [1]. La coestrusione, in particolare, permette di combinare le caratteristiche di più polimeri producendo una struttura multistrato [2]. Il principale punto di forza di questa tecnica è proprio la possibilità di ottenere risultati difficilmente raggiungibili con l'impiego di un singolo materiale, così da poter rispondere positivamente alle nuove e sempre più articolate richieste del campo industriale, come ad esempio il food packaging, il campo medico, l'elettronica e l'automotive. Nonostante siano superiori i costi dovuti alla complessità delle linee e la formazione dei tecnici, questi vengono giustificati dall'opportunità di soddisfare esigenze come resistenza meccanica, effetto barriera e permeabilità controllata ai gas quali ossigeno, vapore acqueo e anidride carbonica, resistenza alle alte temperature, a diverse sostanze chimiche, e all'irraggiamento ultravioletto, colori multipli e capacità di termosaldatura [3]. Sono però molteplici i difetti e le problematiche che possono verificarsi durante il processo, sia riguardanti l'estetica che le effettive prestazioni del prodotto finale; è quindi da valutare con particolare attenzione la problematica dell'adesione tra i vari strati, al fine di limitare ed evitare eventuali fenomeni di distorsione e delaminazione. A tal proposito, l'ottimizzazione dei parametri di processo durante l'operazione di coestrusione, gioca un ruolo chiave nell'ottenimento di un manufatto di buona qualità, idealmente privo di difetti. In particolare, la scelta dello spessore relativo degli strati dei diversi materiali o la lunghezza del tratto della matrice in cui questi vengono giuntati sono dei parametri che rivestono un'importanza fondamentale durante l'operazione di lavorazione [3].

Inoltre, fondamentale per un'ideale progettazione dell'operazione di lavorazione risulta essere la conoscenza del comportamento reologico del materiale polimerico da processare. Le proprietà viscoelastiche dei fusi polimerici, infatti, governano il flusso del materiale quando questo viene sottoposto a lavorazione allo stato fuso. Dalle proprietà reologiche del materiale, dipende la processabilità del polimero stesso, ovvero l'insieme delle caratteristiche del polimero che lo rendono adatto ad un particolare processo di trasformazione. Dunque, dato il legame esistente fra reologia e variabili di processo, il comportamento reologico dei polimeri rappresenta un parametro fondamentale per una corretta coestrusione.

Lo scopo del presente lavoro di tesi è stato lo studio di due differenti problematiche industriali reali legate al processo di coestrusione, attraverso un'approfondita analisi del comportamento reologico dei materiali polimerici da sottoporre a lavorazione, e la successiva verifica della soluzione proposta sulla base dello studio reologico sulla linea di estrusione. Il lavoro è stato svolto in collaborazione con l'azienda Hutchinson (stabilimento di Rivoli), una multinazionale francese del gruppo Total, che lavora principalmente nel settore automotive, aerospaziale ed energetico.

In particolare, sono state affrontate due diverse problematiche industriali; la prima relativa ad una formulazione bistrato costituita da un elastomero termoplastico (a base di polipropilene ed EPDM (Ethylene-Propylene Diene Monomer)) e poliammide 12, in cui lotti diversi dello stesso elastomero davano risposte molto diverse durante la lavorazione. La seconda problematica affrontata si riferisce invece ad un bistrato polipropilene – olefina termoplastica in cui l'analisi reologica si è rivelata fondamentale per corretta scelta fra tre diverse tipologie di polipropilene provenienti da diversi fornitori. Le successive verifiche effettuate sulla linea di estrusione hanno confermato l'importanza dello studio reologico effettuato, in quanto i manufatti prodotti risultano privi di difetti legati ad errata distribuzione e concentricità degli strati, e mostrano ottime proprietà finali.

1. L'ESTRUSIONE

1.1 Introduzione

La tecnologia di estrusione è uno dei processi cardine nell'industria dei polimeri, e si fonda sul costringere il materiale a fluire in continuo e in condizione stazionarie attraverso una filiera o testa di estrusione opportunamente sagomata, così da realizzare una certa forma del componente finale [4]. Ogni estrusore è composto da un grosso cilindro cavo, in cui una o due viti ruotano, permettendo principalmente lo spostamento e la plastificazione attraverso attrito e riscaldamento indotto dall'esterno del polimero, che viene introdotto in forma di pellet, polveri o granuli, insieme a tutta una serie di altre sostanze (quali additivi, cariche e coloranti ecc.) a seconda della formulazione richiesta. Queste ultime possono essere inserite anche in un secondo momento, dipendentemente dalle esigenze del materiale [5]. La vite può svolgere inoltre il compito del degasaggio e del compounding. Una volta inserito all'interno dell'estrusore, il materiale viene spinto in una zona in cui viene riscaldato fino a diventare una massa viscosa, e successivamente forzato dalla vite attraverso il resto del corpo dell'estrusore [6]. Dopo la formatura, il pezzo viene raffreddato in aria, acqua o a contatto con una superficie fredda, ottenendo così un semilavorato con una geometria stabile; con impianti industriali di grandi dimensioni, è possibile raggiungere produttività anche di 1000 Kg/h. Per profili particolarmente complicati è anche possibile combinare più teste di alimentazione contemporaneamente, così da realizzare componenti multimateriale e con caratteristiche specifiche. Esistono due principali classi di estrusori: l'estrusore monovite e quello bivite, che a sua volta può essere classificato come co-rotante o contro-rotante a seconda che le viti ruotino nello stesso senso o in verso opposto [1].

1.2 Estrusore monovite

L'estrusore monovite inizia ad essere studiato a partire dagli anni '50, e rappresenta la versione più semplice e più utilizzata nel settore industriale; è inoltre lo strumento più impiegato in assoluto per la lavorazione dei polimeri [5]. Come anticipato, i pellet di polimero vengono introdotti nella macchina attraverso una tramoggia che può essere dotata di un sistema di soffiaggio di aria calda se il materiale necessita di un preriscaldamento [7], la vite plastifica e spinge il fuso verso la filiera dove viene impartita la forma del componente; in uscita si richiede un raffreddamento più uniforme possibile per inibire eventuali deformazioni e distorsioni del pezzo (fig.1.1).

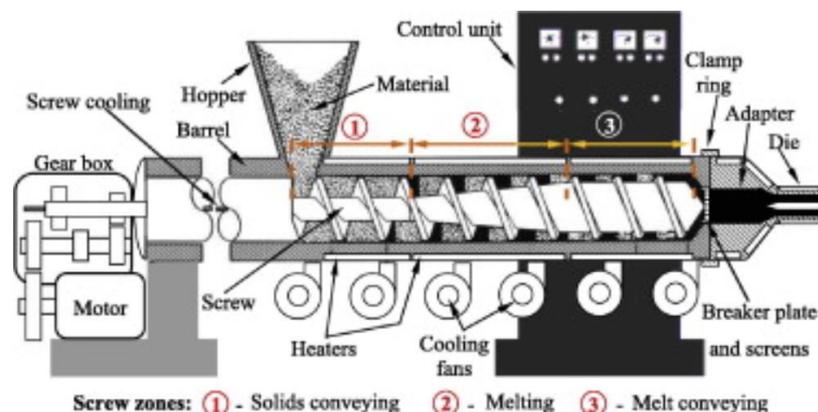


Figura 1.1: Schema di processo estrusore monovite [8]

È inoltre necessario progettare accuratamente la testa di estrusione, in quanto il polimero è soggetto al fenomeno del rigonfiamento in uscita dall'estrusore detto "die swell", dovuto alle sue intrinseche caratteristiche viscoelastiche, descritte in dettaglio nel capitolo seguente. Il polimero si muove grazie all'attrito tra vite e cilindro; molto spesso la superficie interna del cilindro metallico è liscia, ma è possibile trovare impianti che presentano marcate scanalature, che possono essere sagomate a spirale o longitudinali, con un passo opposto rispetto al filetto della vite. Lo scopo delle scanalature è proprio quello di trattenere i granuli di materiale in modo da incrementare le forze di attrito del sistema, il calore aggiuntivo così generato viene bilanciato da un sistema di raffreddamento. In questo modo è possibile diminuire la velocità di rotazione della vite ottenendo una temperatura in uscita inferiore, ma a causa dell'attrito decisamente superiore si va comunque incontro ad un'usura maggiore del sistema rispetto alla versione liscia [9]. La vite riveste un ruolo fondamentale nel processing, e determina il risultato finale in combinazione con il suo accoppiamento con il cilindro. Infatti, il movimento del polimero è dovuto all'azione del filetto della vite sulla parete interna del cilindro, e questi possono comportarsi come se fossero due piatti paralleli. Se il materiale si attacca alla canna il flusso procede bene perché il materiale ruota più lentamente della vite e viene spostato, se si attacca alla vite e scivola sulla canna si interrompe il funzionamento e il polimero non esce dall'estrusore ma ruota insieme alla vite senza spostarsi. Questa condizione è determinata da coefficienti di attrito tra materiale e canna e tra materiale vite: se il primo è superiore al secondo, allora si verifica la condizione di funzionamento efficace e la portata cresce, viceversa il contrario. La vite è caratterizzata da diversi parametri i cui valori vengono scelti in base al materiale da processare (fig.1.2) [4]:

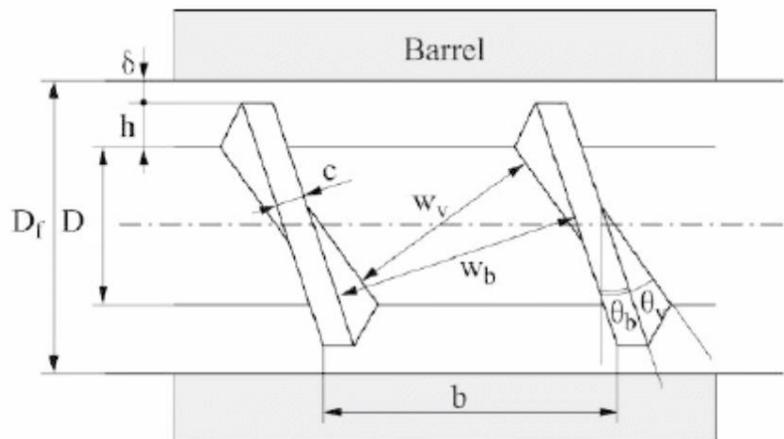


Figura 1.2: Componenti della vite [9]

- passo della vite (b)
- diametro nominale del cilindro (D_f) e del nocciolo (D)
- altezza del filetto (h)
- distanza tra filetto e superficie interna del cilindro (δ)
- orientazione (θ) e spessore del filetto (c)

La vite standard presenta alcune relazioni costitutive essenziali. Ad esempio, la sua lunghezza è generalmente compresa in un intervallo tra le 20 e 30 volte il valore del diametro di nocciolo D .

Si definisce "a passo quadro" quando il valore del passo è uguale a quello del diametro D , e tipicamente lo spessore del filetto risulta $0,1D$.

Il rapporto L/D è un parametro molto importante nella descrizione dell'estrusore, e in genere assume valori tra 24 e 34, con casi anche fino a 5 o 40.

Si può suddividere la vite in zone funzionali, che ricoprono ciascuna un ruolo ben preciso durante la lavorazione (fig.1.3):

- zona di trasporto solido: il polimero è per l'appunto in fase completamente solida sotto forma di pellet o polvere
- zona di fusione: il materiale plastifica e passa in fase fluida viscosa
- zona di dosaggio (o pompaggio): tutti i granuli sono fusi

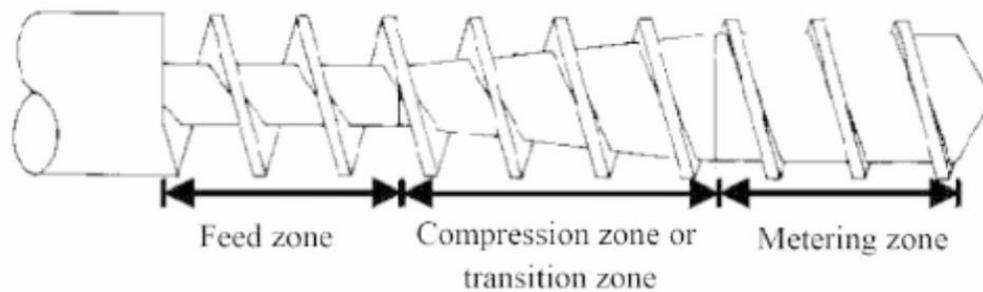


Figura 1.3: Zone funzionali della vite [9]

Oltre che per la sua funzionalità, nella vite si evidenziano caratteristiche geometriche che si evolvono in parallelo con la classificazione prima esposta:

- zona di alimentazione: lo spessore del nocciolo rimane costante e la lunghezza del tratto è di circa $4D-8D$
- zona di compressione: la sezione cresce progressivamente
- zona di dosaggio: il nocciolo è nuovamente costante ma più spesso rispetto alla prima zona, e la lunghezza del tratto è circa $6D-10D$

Nella zona di trasporto solido (o di alimentazione), i granuli polimerici vengono introdotti attraverso una tramoggia che tipicamente lavora "a bocca piena", ovvero i pellet entrano nella vite in virtù del loro peso. Esistono anche le varianti ad alimentazione "affamata", utilizzando appositi dosatori se l'estrusore ha capacità limitata, oppure con il polimero forzato nella vite quando questo mostra impedimenti [1]. Il materiale viene gradualmente riscaldato fino a formare un sottile film superficiale di materiale fuso, che rappresenta l'inizio della fusione dei pellet che verrà completata nella zona successiva; nello stesso tempo si verifica la densificazione dei granuli. Si può ulteriormente suddividere in tre sottozone: zona di compattazione, zona con "flusso a pistone" determinato da forze di attrito, zona con "flusso a pistone" determinato da forze viscosive. La zona di compattazione è la prima che incontra il materiale quando ha la più bassa densità apparente, e inizia la densificazione con velocità variabile in base alla granulometria e all'agglomerazione iniziale dei granuli. Nella zona con "flusso a pistone" determinato da forze di attrito il polimero arriva già compresso, e a contatto con il cilindro, a causa proprio dell'attrito, la pressione e la temperatura crescono notevolmente fino al raggiungimento della temperatura di fusione.

Inizia da questo punto la zona con "flusso a pistone" determinato da forze viscosive, con la formazione di un gradiente di velocità che induce sforzi di taglio nel materiale che lo fanno avanzare nella cavità dell'estrusore [9]. I fattori essenziali coinvolti in questa zona, come ad esempio la portata volumetrica, la pressione interna, il profilo di temperatura nel cilindro, e il

confine tra la zona di trasporto solido e quella di fusione, vengono condizionati evidentemente da alcuni elementi; quali le proprietà del materiale, le condizioni di processo (temperatura e velocità di rotazione), e caratteri geometrici del cilindro e della vite stessa. Tuttavia, risulta molto complicato lo studio di questi parametri. È vero infatti che le termocoppie e gli altri sensori disposti lungo il cilindro per monitorare i parametri fondamentali del processo non lavorano bene con il materiale ancora solido, a causa dell'aria intrappolata tra i granuli che falsifica il risultato della misura; inoltre è decisamente complesso risalire ad un valore preciso del coefficiente di attrito tra il polimero e il cilindro metallico per tutto il profilo di temperature presente.

La zona di fusione è utile a far omogeneizzare la massa plastica, e rappresenta la sezione in cui tutto il polimero fonde una volta raggiunta la giusta temperatura, attraverso due meccanismi principali: fusione per dissipazione, e fusione per conduzione. Il primo meccanismo è il più importante, ed è determinato principalmente dalla viscosità del materiale piuttosto che dalla sua granulometria. Si realizza grazie alla formazione del film viscoso superficiale di fuso a ridosso della superficie metallica del cilindro riscaldato, che risulta marcatamente distinto dal resto del materiale, e gli sforzi di taglio agenti sul film generano calore per dissipazione viscosa. Una volta raggiunto un certo spessore, si produce una certa pressione, che aumenta notevolmente quando lo spessore del materiale fluido è maggiore della distanza tra il filetto e la canna [1]. Il calore si estende quindi fino al cuore della massa solida polimerica fino a completa fusione e raggiunto un valore sufficiente di pressione per deformare la materia ancora solida si arriva alla formazione di una "pozza di fusione"; per convenzione da quando lo spessore del film superficiale raggiunge i 5 micron. Con un movimento rotativo della massa viscosa, anche le zone vicine allo strato fluido vengono riscaldate, ma dal momento che la conducibilità termica del materiale è bassa, la fusione rimane comunque un processo lungo e strettamente legato alle caratteristiche fisiche dei granuli. Il secondo meccanismo consiste proprio nel trasferimento di calore per conduzione dal polimero fuso esterno ai pellet ancora solidi interni, ingrandendo la pozza di fusione. Una volta che questi raggiungono un valore di dimensione soglia, per convenzione quando L/D è di circa 20, la massa polimerica non è più in grado di restare compatta [9]. La fusione può essere velocizzata aumentando la rotazione della vite o riscaldando il cilindro, ma è necessario un accurato controllo del polimero per evitare prematura degradazione.

La zona di dosatura è la parte finale della vite, il materiale è quindi finalmente tutto allo stato fuso, e con la giusta pressione scorre attraverso la matrice con una certa velocità di uscita dall'estrusore, che si comporta come una vera e propria pompa, così da garantire un'alimentazione costante.

Accettando le ipotesi semplificative che la portata dell'estrusore sia costante, che ci sia un flusso isoterma e che si possa trascurare il flusso del polimero nella zona tra filetto e cilindro, ammettendo inoltre che il materiale si comporti come un fluido newtoniano incompressibile, e che l'altezza del filetto sia piccola rispetto a D , è possibile definire la portata come nella equazione (1.1):

$$Q = AN - (B/\eta)\Delta P \quad (1.1)$$

in cui il primo termine, detto Q_d , rappresenta la "portata di trascinamento" agente sul polimero spingendolo all'uscita della testa di estrusione, e il secondo termine, detto Q_p , rappresenta la portata dovuta alla pressione che preme il materiale in senso discorde a quello del primo termine, ed è inversamente proporzionale alla viscosità [1]. I parametri A e B nella formula sono legati a parametri geometrici dell'estrusore (D , rapporto di compressione, angolo filetto), N è un parametro di processo (legato alla velocità di rotazione della vite), η è la viscosità, e ΔP la differenza di pressione.

Quando Q_p/Q_d vale $1/3$, il profilo di velocità longitudinale assume il valore massimo tra quelli sempre positivi; in questo modo si realizza la condizione migliore per limitare il ristagno di pellet a lungo nel cilindro e conseguente degradazione del materiale polimerico. Quando invece si superano i $10D-15D$ di lunghezza, la pressione cresce notevolmente, e il contributo negativo alla portata favorisce il ritorno indietro del materiale. Dal momento che il materiale fuso non può fuoriuscire lateralmente dal filetto, il profilo della velocità trasversale provocherà esclusivamente circolazione di materia all'interno del filetto stesso. Si osserva quindi lungo la vite un profilo di pressione che cresce dalla tramoggia fino alla testa di estrusione. Entrando nella filiera, il materiale deve incontrare una pressione sufficiente per essere espulso; in queste condizioni la portata viene messa in relazione alla caduta di pressione attraverso la legge di Poiseuille (1.2):

$$Q_{fil} = k(\Delta P/\eta) \quad (1.2)$$

con k fattore geometrico relativo alla testa e alla viscosità del materiale [9]. Questo termine è simile al Q_p ma positivo, e ricordando l'equazione precedente si può scrivere la (1.3)

$$Q = (kAN)/(k+B) \quad (1.3)$$

Queste equazioni rappresentano le caratteristiche di vite e filiera, e il loro incrocio fornisce il punto di lavoro dell'estrusore (fig.1.4); chiaramente la situazione ideale prevede una portata alta, ma è da controllare il valore della pressione per scongiurare il rischio di degradazione.

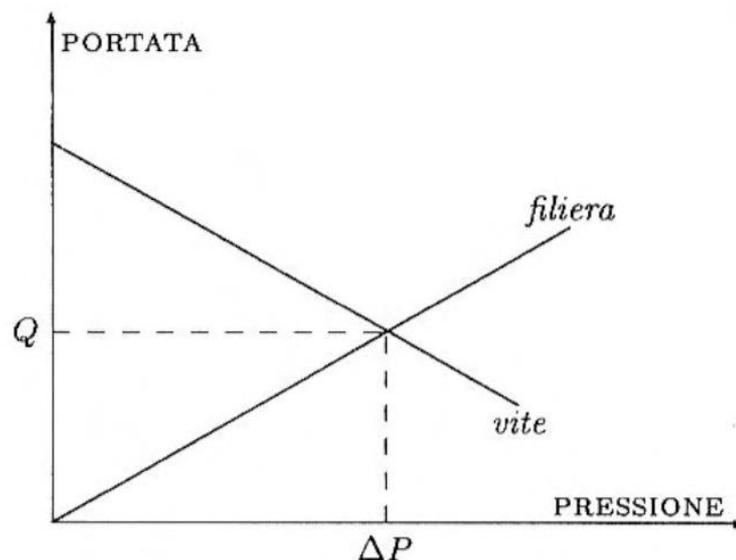


Figura 1.4: Caratteristiche di vite e filiera [1]

È possibile modificare la portata del sistema agendo sul diametro della vite, sulla sua velocità di rotazione e sulla sua temperatura. Si registra infatti una diminuzione di portata associata ad un aumento dell'altezza del filetto della vite, e incrementando il numero di giri il punto di lavoro si sposta in alto verso portate superiori; contestualmente aumenta però anche la pressione, quindi tale parametro va calibrato in modo da ottimizzare il processo (fig.1.5a). La temperatura può essere modificata sia nella vite che nella filiera. Se si aumenta quella della filiera a parità di temperatura nell'estrusore, cresce la portata nella filiera stessa grazie ad una viscosità del polimero inferiore, innalzando il punto di lavoro della macchina e definendo la condizione ideale; se si aumenta solo la temperatura della vite, diminuiscono viscosità ma anche pressione

finale inclinando ulteriormente la sua curva caratteristica, abbassando quindi il punto di lavoro (fig.1.5b).

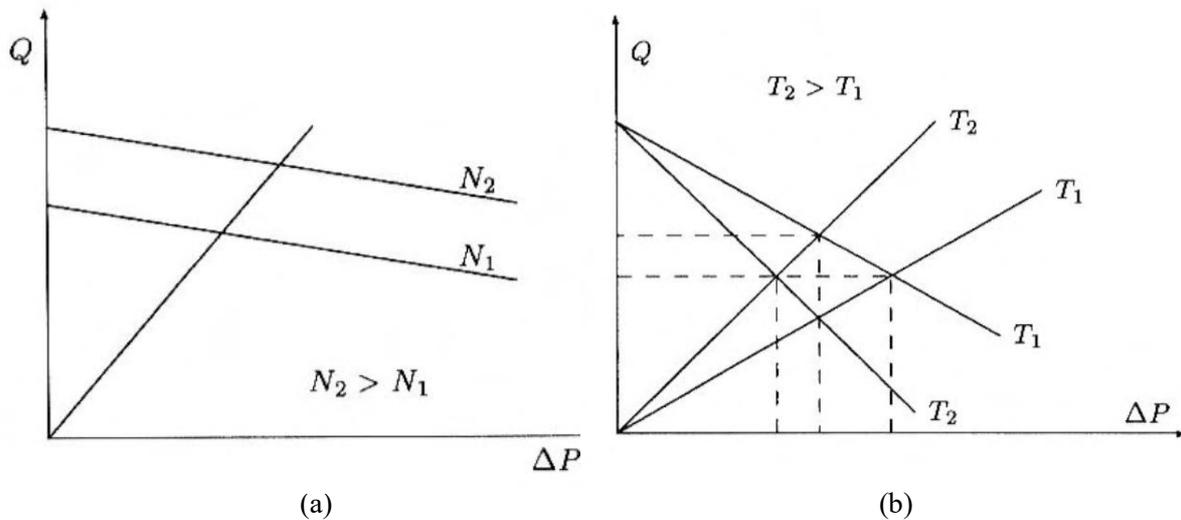


Figura 1.5: Punto di lavoro variando velocità vite (a), temperatura (b) [1]

Sul mercato sono disponibili numerose tipologie di viti, ognuna con uno scopo tecnologico preciso. In particolare:

- vite a passo variabile: può essere a passo crescente o a passo decrescente, così da programmare accuratamente le zone in cui è maggiore la compressione sul polimero [10]
- vite barriera: introdotta per la prima volta nel 1959, consiste nell'aggiunta di un secondo filetto tra la zona di alimentazione e quella di fusione, in modo da dividere fisicamente materiale solido e fuso. Questo si realizza se la distanza tra i filetti aggiuntivo e il cilindro è diversa rispetto a quella tra il filetto della vite e il cilindro, così da far passare il materiale plastificato e non i pellet ancora integri. Tra le viti barriera è possibile osservare varianti per quanto riguarda l'angolo dei filetti e la loro altezza; con un angolo del filetto aggiuntivo superiore si ottiene ad esempio una riduzione più rapida di materia solida. In ogni caso, nella parte iniziale della vite il canale dedicato al passaggio dei granuli solidi è massimo e quello per la massa fusa minimo; spostandosi verso l'uscita la situazione si inverte [9]
- vite degasante: l'estrusore viene progettato in modo da lasciare aperture nel cilindro in corrispondenza di un diametro del nocciolo della vite inferiore, in cui i gas possono uscire. Questo passaggio assume un'elevata importanza specie per quei materiali che svolgono sostanze volatili e vapor d'acqua che andrebbero a influire negativamente sulla qualità del componente in uscita. Esiste anche un'ulteriore variante detta "vite di degasaggio a due stadi", in modo da allontanare gli eventuali additivi di processo prima che la massa fusa arrivi alla testa di estrusione [10]

1.3 Estrusore bivate

Il sistema bivate viene scelto quando si richiedono performance superiori rispetto a quelle ottenibili con la versione monovite, e rappresenta la risposta ad alcuni problemi riscontrati con l'utilizzo di questa seconda tipologia, quali ad esempio la scarsa velocità di flusso e la ridotta capacità di "compounding", ovvero la miscelazione del polimero con cariche ed additivi di diverso genere [9].

Sviluppato agli inizi del ventesimo secolo, rispetto al sistema precedente presenta quindi una coppia di viti nel cilindro di estrusione unico e sagomato ad otto, che possono essere co-rotanti o contro-rotanti (fig.1.6 (a)-(b)).

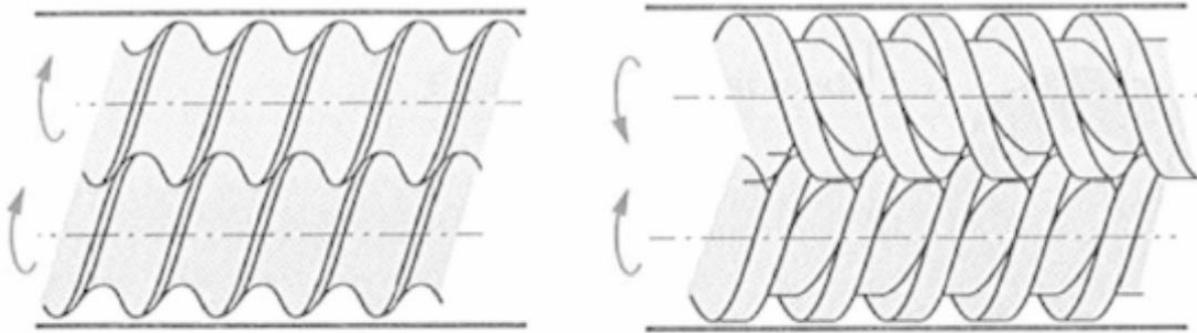


Figura 1.6: Viti co-rotanti (a), contro-rotanti (b) [9]

Quando sono co-rotanti le due viti ruotano in verso concorde, e viene scelta questa alternativa quando è richiesta una precisione particolarmente elevata. Le viti contro-rotanti ruotano in verso opposto, e permettono l'ottimizzazione del compounding. In generale, è vero che la scelta dell'estrusore bivate porta vantaggi tecnologici importanti, quali la riduzione del tempo di lavorazione e di permanenza del polimero all'interno della camera limitando quindi eventuali fenomeni di degradazione, la possibilità di autopulizia delle viti e il fatto che il movimento di materiale non avviene per trascinamento ma attraverso trasporto forzato [5]. Una seconda classificazione si basa sulla compenetrazione delle viti, che si verifica o meno a seconda che i filetti di una si accoppino con quelli dell'altra, completamente o parzialmente (fig.1.7 (a)-(b)).

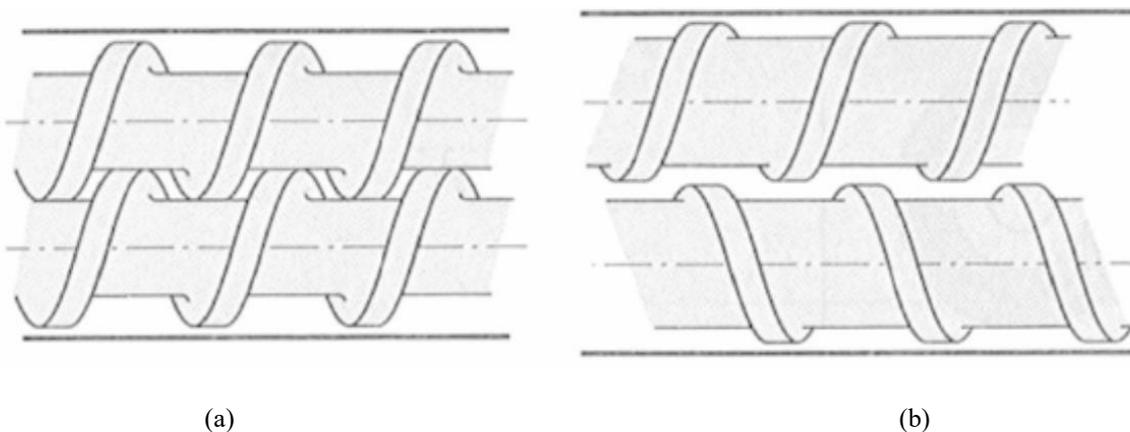


Figura 1.7: Viti compenstrate (a) e non compenstrate (b) [9]

Inoltre, esistono gli estrusori "conici", in cui la vite non è perfettamente cilindrica ma è affusolata. Le viti co-rotanti ad alta velocità trovano applicazione principalmente nel compounding e nella rimozione di eventuali solventi per devolatilizzazione, se invece ruotano a velocità ridotte sono tipicamente utilizzate, come le contro-rotanti, per la produzione di profilati e tubi [11]. Un'altra differenza risiede nella diversa configurazione del flusso di materiale che scorre tra le viti: ad esempio, nel caso del compentrato contro-rotante, il materiale ricircola in una zona a "C", senza passare frequentemente sull'altra vite. Al contrario nel caso co-rotante, si osserva un flusso di polimero tra le due viti continuo seguendo un percorso che ricorda un otto; spesso si valutano soluzioni intermedie.

Nel percorso ad otto si notano differenze di pressione a seconda delle zone della vite, si alternano infatti aree ad alta e bassa pressione (fig.1.8a). Nel caso della vite contro-rotante (fig.1.8b) invece si registrano alte pressioni nel punto di contatto dei flussi polimerici, e basse nella zona opposta.

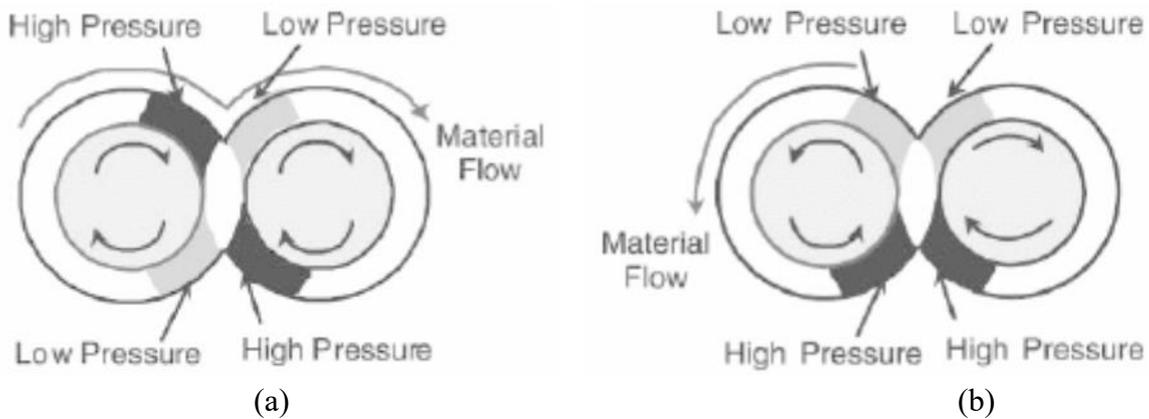


Figura 1.8: Distribuzione di pressioni vite co-rotante (a) e contro-rotante (b) [11]

A differenza del monovite, nella zona di trasporto solido la rotazione delle due viti fa sì che l'estrusore si comporti come una pompa che spinge avanti il materiale, potendo trascurare così l'effetto dell'attrito tra vite e cilindro. La zona di fusione prevede un meccanismo molto diverso rispetto al caso del monovite, e il processo viene influenzato da parametri geometrici delle viti e dalle condizioni di lavoro. Invece che generare un film fluido superficiale che si espande verso il cuore della massa solida, nell'estrusore bivate non si osserva mai una così netta distinzione tra materia solida e materia fusa. I granuli a contatto con la canna riscaldata infatti iniziano a plastificare, e i restanti solidi costituiscono una sorta di sospensione con il polimero fuso; gradatamente la pressione cresce e le dimensioni dei pellets rimasti diminuiscono fino ad ottenere materiale completamente fluido viscoso [9]. Canali di sfiato sono inoltre utilizzati per eliminare vapori e umidità dal cilindro. Una volta fuso, il materiale viene spostato in avanti nel cilindro da elementi di trasporto. I parametri principali che devono essere controllati durante il processing sono: la temperatura del cilindro, il carico dell'estrusore, la velocità della vite, la pressione e la temperatura del fuso.

Come anticipato, una delle applicazioni principali del sistema bivate è il compounding, al fine di realizzare un sistema a base polimerica caricato e con specifiche proprietà meccaniche, termiche e fisiche; per fare questo, il profilo della vite viene modificato con l'aggiunta di elementi che aiutano a migliorare il mescolamento e la dispersione. Tali componenti comprendono gli elementi di masticazione, dischi di mescolamento ed eccentrici. Esistono inoltre due tipi principali di miscelazione: miscelazione distributiva (o estensiva), che distribuisce le particelle nel fuso, e miscelazione dispersiva (o intensiva), che risulta efficace nel rompere gli agglomerati di particelle aventi dimensioni maggiori, sottoponendoli ad una forza meccanica e riducendoli in agglomerati via via più piccoli. La miscelazione distributiva non modifica la struttura delle fasi presenti, quindi non interferisce con la forza coesiva che tiene insieme particelle diverse; la miscelazione dispersiva invece ha come obiettivo l'ottenimento di dimensioni della carica che siano le più piccole possibili, in modo da massimizzare l'area interfacciale di contatto con la matrice nel sistema composito finale [11]. Infine, un'ulteriore valida applicazione dell'estrusore bivate consiste nel suo utilizzo come reattore chimico, quando i materiali lo consentono, in modo tale da sfruttare un sistema più flessibile e semplice da gestire e programmare rispetto ai tradizionali reattori.

1.4 Descrizione impianto Hutchinson

L'impianto utilizzato da Hutchinson è composto da 5 estrusori dotati di 5 coni con scanalature adatte al passaggio del fuso polimerico e alla sua corretta distribuzione e omogenizzazione, che confluiscono in un'unica filiera dalla quale esce il tubo che viene diretto verso il calibratore. Il sistema è quindi idoneo alla coestrusione, con il primo e il quinto estrusore di dimensioni più grandi, e utilizzati per la verifica definitiva dei risultati sperimentali. Questi due estrusori sono caratterizzati da viti barriera, mentre gli altri tre da viti tradizionali. La temperatura del polimero viene monitorata attraverso l'impiego di termocoppie, una per estrusore, che vengono posizionate dopo la vite e prima della filiera finale; la misura è più precisa in quanto la misura avviene direttamente nel fuso, e non semplicemente sulla superficie del tubo in uscita. La calibrazione del tubo avviene per mezzo del vuoto, e il raffreddamento avviene in acqua demineralizzata per evitare attacchi verso il polimero, in una linea di circa 25 metri di lunghezza. L'acqua viene mantenuta ad una temperatura di circa 12 °C attraverso un sistema a circuito chiuso che la filtra e la raffredda ciclicamente.

1.5 Estrusione di tubi

Il processo di estrusione può essere utilizzato sia per compounding, sia per la realizzazione di componenti a sezione costante, simmetrici ed asimmetrici. Ad esempio, sono comuni le produzioni di tubi cavi o pieni, lastre piatte, film, fili e funi di vario genere e profilati a C, L, e T [4]. Numerose sono le matrici utilizzate per conferire la forma finale al componente; e tipicamente si classificano in matrici a piastra o affusolate. Le matrici a piastra consistono in una superficie metallica cilindrica posta in uscita dell'estrusore con il profilo desiderato; il materiale che arriva spinto dalla vite subisce un'improvvisa deformazione e diminuzione di sezione del flusso. Nonostante siano più economiche, disponibili in più forme e dimensioni, e più semplici da produrre e modificare, possono provocare il ristagno e successiva degradazione del materiale a causa della brusca variazione di forma, che impone bassi valori di flusso di materiale in uscita dalla testa di estrusione. Le matrici affusolate invece sono progettate in modo da diminuire la sezione del flusso di materiale in modo costante e graduale, limitando il problema del ristagno. Esistono infine soluzioni ibride nate per combinare esigenze e costi, come matrici a piastra multiple disposte in successione con aperture decrescenti, che rappresentano attualmente l'alternativa più comune in campo industriale. Le teste vengono inoltre definite "a squadra" o "dritte", a seconda che il materiale ne esca perpendicolarmente rispetto all'ingresso oppure parallelamente.

La produzione di tubi è senza dubbio una delle più frequenti, per rispondere alle esigenze del campo industriale, medico, dell'edilizia e del trasporto di fluidi e di drenaggio, con prodotti rigidi e flessibili, piccoli e grandi; e un tipico impianto è riportato in figura 1.9, per tubi di dimensioni piccole-medie è sufficiente un estrusore monovite [11].

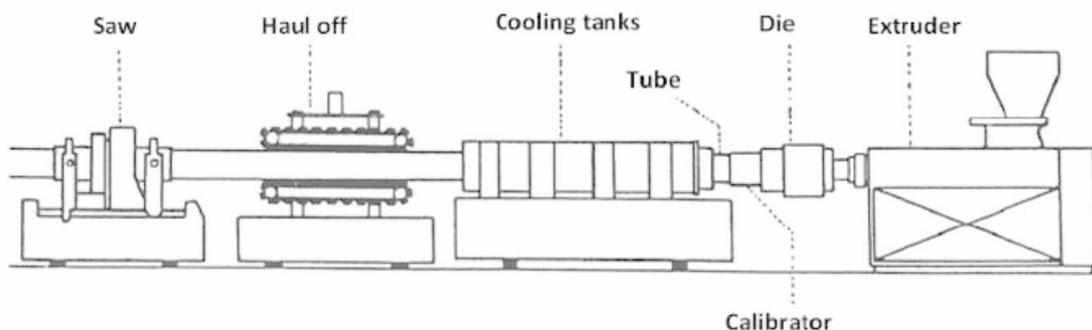


Figura 1.9: Impianto di estrusione per tubi [9]

Come si può osservare, il materiale in uscita dall'estrusore entra nella matrice che ne impartisce la forma tubolare voluta; questa passa attraverso un calibratore posto subito dopo che regola le dimensioni finali del tubo e lo raffredda, prima che raggiunga la temperatura finale scorrendo in diversi recipienti di raffreddamento. Risulta evidente che la potenzialità operativa dell'estrusore viene condizionata quasi esclusivamente dalla capacità di raffreddamento dell'impianto, per evitare di produrre tubi con velocità superiore rispetto a quella richiesta per irrigidirsi a sufficienza [7]. Viene utilizzato un banco di traino per tirare il polimero dalla matrice al calibratore, e da questo alle vasche di raffreddamento; è necessario fornire una trazione costante e omogenea per mantenere costante il diametro del tubo. È inoltre possibile inserire un elemento laser di controllo per il diametro, l'ovalità e lo spessore del tubo durante il raffreddamento. Infine viene tagliato con seghe o altri strumenti anche manuali a seconda dell'esigenza dell'azienda, e imballato per la conservazione in magazzino. Per matrici grosse sono richiesti supporti per resistere al loro peso e limitare la distorsione del cilindro dell'impianto. Le matrici più comuni per la realizzazione di tubi sono quelle dette "a zampa di ragno", ovvero un meccanismo basato su un mandrino ancorato al centro del cilindro grazie ad alette sottili che ricordano le zampe di un ragno (fig.1.10).

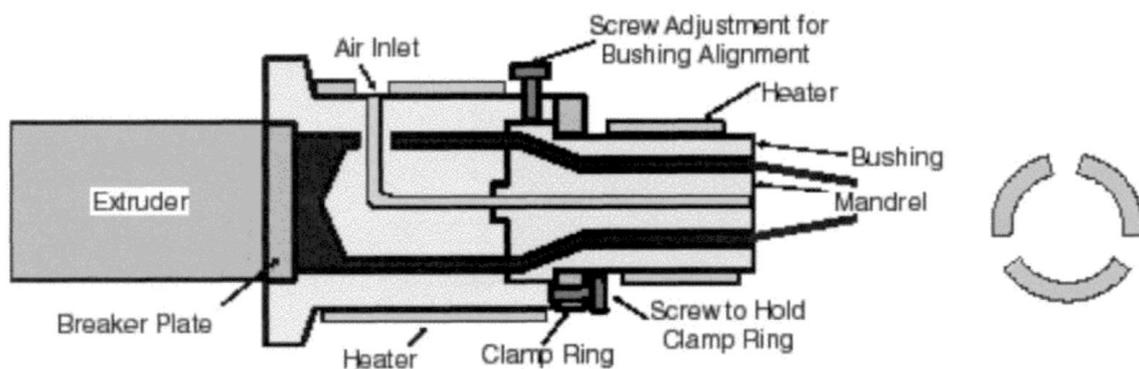


Figura 1.10: Matrice a zampa di ragno [11]

Il polimero entra nel mandrino e viene successivamente convogliato in queste alette che lo portano verso l'ultima regione a sezione costante a valle da cui uscirà il tubo. Le zampe sopportano il peso e la pressione del fuso sul mandrino, e con un numero superiore di alette è possibile ridurre le dimensioni, ma si aumentano i flussi di materiale che dovranno incontrarsi generando più difetti a causa delle linee di giunzione. Il tubo in uscita dalla matrice si dirige verso il calibratore, ma percorre prima un piccolo tratto in aria così da formare un primo strato più resistente superficiale. È importante sottolineare che il mandrino determina solo la forma del tubo, mentre le dimensioni finali vengono definite dal calibratore. Se il mandrino non è centrato correttamente, il tubo mostrerà difetti di errata concentricità (spessore disomogeneo nelle due parti); inoltre, in uscita dalla matrice deve esserci abbastanza spazio affinché il polimero possa rilassarsi e le sue catene si ridistendano e ripristino le giuste proprietà meccaniche. Tuttavia, studi recenti propongono l'utilizzo di mandrini disposti eccentricamente rispetto alla matrice, così da compensare la gravità che provocherebbe un aumento di spessore della parte inferiore del tubo [12].

Spesso si interviene esclusivamente sul diametro esterno del tubo in uscita, ma sul mercato sono disponibili numerosi tipi di calibratori, i più comuni sono: calibratori a piastre, calibratori ad aria compressa, calibratori in vuoto, calibratori interni [9].

- calibratori a piastre: è il più semplice, due piastre metalliche accolgono e modellano il polimero in uscita dall'estrusore; un sistema di raffreddamento ad acqua diminuisce la temperatura del fuso, e un rivestimento di teflon ne migliora lo scorrimento
- calibratori ad aria compressa: viene soffiata aria compressa all'interno del tubo così da spingerlo contro la superficie interna del mandrino e regolarne il diametro finale; principalmente in ambito biomedicale per tubi molto sottili che non devono presentare occlusioni, la pressione interna è garantita da una spina ed esternamente rimane la pressione ambiente
- calibratori in vuoto: si sfrutta il vuoto invece che l'aria compressa, sul calibratore vengono praticati piccoli fori dai quali si genera il vuoto che attrae il polimero sulla superficie interna del mandrino
- calibratori a mandrino prolungato: un mandrino aggiuntivo mantenuto freddo definisce il diametro interno finale del tubo e partecipa al raffreddamento del materiale, mostra superficie rugosa e leggermente conica per evitare l'adesione del polimero durante il raffreddamento [7]

Gli stress subiti dal materiale in questa fase possono danneggiarlo e influenzare le sue proprietà in esercizio, quindi per rilassare le tensioni interne residue è consigliato procedere con un post-trattamento termico. In ogni caso, il tubo in uscita dal calibratore mostra proprietà meccaniche e l'indeforabilità sufficiente per affrontare le successive operazioni di raffreddamento nelle vasche, senza perdere le dimensioni determinate con le tolleranze raggiunte. Il controllo della temperatura dell'acqua è infine fondamentale per la gestione della velocità di raffreddamento, parametro decisivo per la percentuale di cristallinità dei polimeri e degli stress residui.

1.6 Coestrusione

La coestrusione viene proposta sul mercato per la prima volta negli anni '50 per la produzione di fibre, e i primi sistemi industriali complessi vengono proposti verso gli anni '70 [13]. Consiste nella realizzazione di un sistema multistrato, ottenuto alimentando la testa dell'estrusore con più di un materiale, ciascuno proveniente da un diverso cilindro. Passando attraverso la filiera, i diversi flussi si organizzano e compongono i diversi strati del tubo; uscito dalla matrice, il tubo si comporta come per l'estrusore tradizionale (fig.1.11).

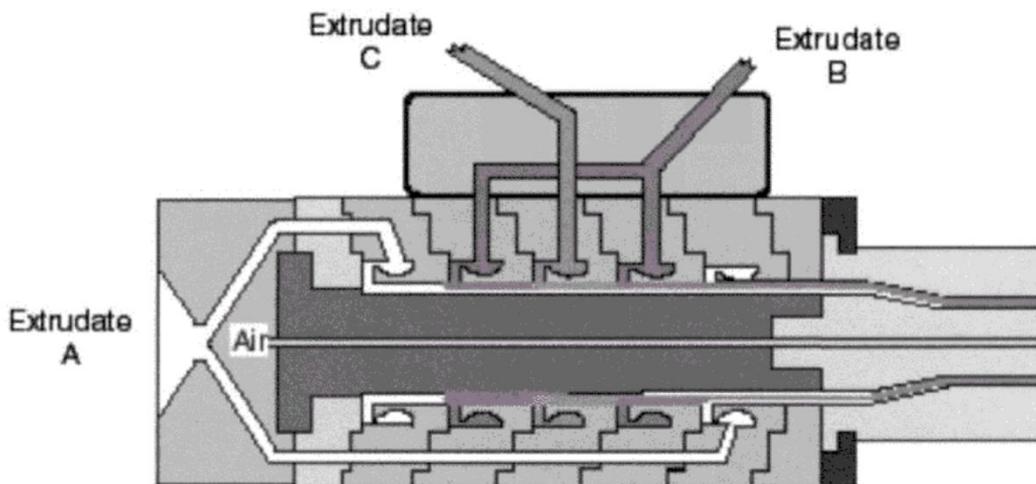


Figura 1.11: Impianto per coestrusione di tubi [11]

A livello fisico questo è garantito dalla viscosità dei polimeri, che impedisce il mescolamento e permette la distribuzione omogenea di un materiale sull'altro.

Come per l'estrusione semplice, i polimeri devono plastificare e scorrere senza degradare, quindi i profili di pressione e temperatura necessitano un accurato controllo; inoltre il tempo di residenza del materiale nel cilindro deve essere il più limitato possibile [3].

Come già anticipato, sono molteplici i vantaggi ottenibili con questa tecnologia e le applicazioni in cui viene impiegata, con un mercato in crescita parallelamente alle nuove possibilità che la tecnica offre. Dal settore degli imballaggi "traspiranti" e il campo medico, ai rivestimenti barriera per cibo e bevande e al trasporto di fluidi in automotive, da due fino alla sovrapposizione di più di dieci strati, la coestrusione rappresenta una delle alternative migliori per produrre componenti ad elevate prestazioni. Vengono combinate proprietà come resistenza termica e all'umidità e all'ossigeno, proprietà meccaniche, estetiche, e di isolamento da gusti ed odori, così da realizzare componenti funzionali dalle grandi potenzialità. Si può inoltre ottenere un risparmio non indifferente grazie alla possibilità di produrre componenti con buona parte di materiale riciclato, e limitare il vergine o quello funzionalizzato e colorato di alto valore solo per gli strati superficiali [11].

La progettazione dell'impianto per la coestrusione passa attraverso l'analisi della distribuzione del flusso di materiale al suo interno: per realizzare componenti con uno spessore il più uniforme possibile è necessario un flusso omogeneo nella filiera. Quando si vogliono coestrudere due polimeri miscibili, una volta accoppiati e forzati a scorrere insieme, oltre la temperatura di transizione vetrosa si osserva una mutua interdiffusione; in questo modo, trascorso un tempo sufficientemente lungo, le due superfici parallele affacciate dei due materiali spariscono e si genera un'unica fase omogenea. Questo fenomeno si verifica in modo differente a seconda che si considerino condizioni stazionarie oppure di flusso di taglio come quello dell'estrusore. Quando infatti le catene polimeriche diffondono espandendo la fase omogenea, possiedono una certa orientazione che influenza la velocità del processo [13]. Nel caso invece di due polimeri non miscibili, è necessario disporre uno strato di un ulteriore materiale tra i due da coestrudere, ad esempio un polimero funzionalizzato, senza il quale non potrebbe esserci adesione e si perderebbe la funzionalità del componente; l'obiettivo di questa procedura è quello di poter utilizzare di nuovo per gran parte dello spessore del componente un materiale meno costoso, e riservare quello migliore per lo stato superiore. La scelta del terzo materiale è molto importante, al fine di realizzare un certo grado di legame chimico con i polimeri del multistrato. Può inoltre essere necessario utilizzare profili di temperatura differenti a seconda dei materiali da coestrudere. Se ad esempio i polimeri sono caratterizzati da temperature di fusione molto diverse, si correrebbe il rischio di degradare il più basso fondente mentre l'altro non è ancora rammollito; può inoltre essere differente la temperatura della testa di estrusione rispetto a quella dei singoli cilindri da cui arrivano i materiali, provocando un flusso non isoterma e con profili di velocità diversi a seconda delle viscosità dei polimeri.

Per quanto riguarda la coestrusione di tubi, la corretta riuscita della tecnologia dipende fortemente dai materiali utilizzati e del design dell'impianto; i polimeri devono plastificare, scorrere nei cilindri ed accoppiarsi con le giuste temperature, nei giusti rapporti di spessore relativo degli strati, e soprattutto con un moto laminare. Se questa condizione non si verifica, si osserva un mescolamento randomico delle fasi invece che un multistrato, dovuto alla differenza di viscosità dei polimeri. Ci sono tre principali attrezzature che combinano i diversi flussi di materiale per completare una coestrusione efficace [11]:

- blocchi di alimentazione collegati ad una matrice complessa con più ugelli
- matrice complessa senza blocchi di alimentazione
- blocchi di alimentazione connessi con più matrici complesse

I blocchi di alimentazione sono raccordi composti da aperture che raccolgono i diversi polimeri prima del loro ingresso nella matrice per la formatura finale. Vengono usati principalmente nella produzione di film e fogli polimerici, e il loro vantaggio risiede nel fatto che la composizione del multistrato viene completata prima dell'ingresso nella matrice, semplificandone il design. Tuttavia, aumenta il tempo di residenza nell'impianto, favorendo fenomeni degradativi e di insorgenza di instabilità all'interfaccia. La seconda alternativa consiste nella matrice complessa, composta da fessure laterali o in coda di forma circolare o rettangolare in cui arrivano i flussi polimerici dai diversi cilindri; questi vengono organizzati insieme in modo da realizzare il multistrato nell'ordine desiderato. Nella produzione di tubi coestrusi, vengono utilizzate matrici particolari; il fuso viene distribuito attraverso un mandrino con gambe di ragno in modo da assumere una forma tubolare prima che i diversi materiali si combinino. In questo modo, anche se si abbinano polimeri con valori di viscosità nelle condizioni di lavoro leggermente diversi, non c'è tempo a sufficienza per innescare fenomeni negativi come l'incapsulamento. La terza possibilità è rappresentata dai blocchi di alimentazione connessi con più matrici complesse, così da orientare efficientemente le catene polimeriche e raggiungere elevati livelli di proprietà fisiche, chimiche e funzionali, e durabilità. Per materiali elastomerici l'alimentazione viene spesso completata a mano dall'operatore a causa della difficoltà del sistema nel controllare tutti gli elementi della ricetta; si aggiungono in questo stadio additivi e agenti vulcanizzanti, ma è un processo che consuma quindi diverso tempo e può essere necessario ripeterlo [14].

1.7 Problemi legati al processo

In aggiunta alle problematiche descritte nei paragrafi precedenti, è necessario ora considerare anche quelle legate all'accoppiamento tra i materiali; ad esempio la compenetrazione tra i diversi strati è un difetto tipico, che può essere limitato prevedendo la giusta lunghezza del tragitto che i diversi polimeri percorrono insieme nell'estrusore, che generalmente deve essere più corta possibile [3]. I problemi principali legati al processo di coestrusione riguardano le interfacce tra gli strati, in particolare la loro deformazione ed instabilità [13]. Le interfacce tra i diversi materiali giocano un ruolo determinante per la corretta riuscita del multistrato; un'instabilità estesa infatti compromette il risultato finale, provocando distorsioni e disaccoppiamento tra i flussi polimerici. L'instabilità all'interfaccia è un difetto interno e si manifesta tipicamente attraverso effetti a zigzag od ondulati [11].

- zigzag: deformazioni a forma di V che si generano dall'uscita dalla matrice a prescindere dal numero di strati che compongono il tubo e il loro spessore, e dal tipo di polimero. Spesso si verificano quando i materiali accoppiati sono caratterizzati da viscosità molto differenti nelle condizioni di lavoro, e sono estrusi con profili di pressione molto diversi
- instabilità ondulata: risulta come una sorta di insieme di parabole tra loro parallele allineate nella direzione del flusso; frequenti quando si estrudono polimeri con elasticità molto diversa, con velocità e spessori relativi molto diversi, e si può intervenire aumentando lo spessore dello strato

Il modo più semplice per limitare questo tipo di difetto sarebbe quello di ridurre la portata del sistema, peggiorando però fortemente la produttività dell'impianto. Altre soluzioni al problema descritto riguardano la riduzione degli sforzi di taglio agenti, l'aumento dello spessore degli strati e l'aumento dell'apertura della matrice [15]. Oltre a difetti estetici, che comunque influenzano non poco le dinamiche industriali, problemi legati a disuniformità di spessore e delaminazione sono tra i più comuni quando si coestrudono forme tubolari. Errato design delle matrici, mandrini non centrati e flussi di materiale insufficienti sono tra le prime cause che

provocano tubi con spessori non costanti. Quando due o più flussi di materiale si incontrano si produce uno stress di taglio agente su tutte le superfici coinvolte; quando si supera un certo valore soglia i differenti comportamenti dei polimeri non sono più abbinabili e nasce così la distorsione. Questo valore è certamente influenzato anche dallo spessore relativo dei vari strati, e si verifica persino quando si vogliono combinare due materiali uguali.

Inoltre vanno considerate anche le caratteristiche geometriche dell'impianto e dei canali, per esempio la già descritta lunghezza del tratto che i materiali percorrono sovrapposti [3]. Inoltre, un eccessivo mismatch di viscosità dei polimeri provoca diverse conseguenze negative sul coestruso in uscita dalla matrice. Oltre che una condizione di flusso turbolento invece che laminare, l'effetto predominante è un'estesa incapsulazione del materiale a più alta viscosità da parte di quello a più bassa viscosità; tale effetto è maggiormente visibile all'aumentare della differenza di viscosità fra i due polimeri (fig.1.12).

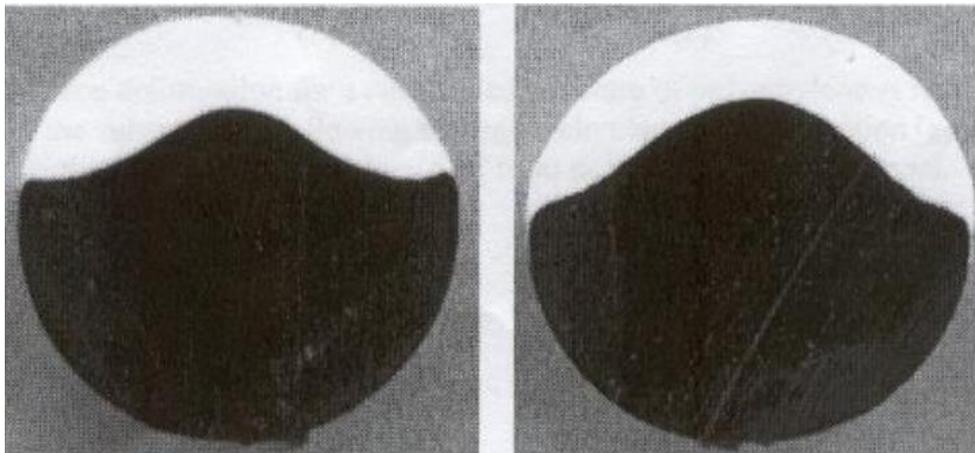


Figura 1.12: Difetto di incapsulamento [16]

In aggiunta, se la temperatura del fuso non è omogenea, la viscosità assume valori locali differenti, e ciò può portare a variazioni più o meno evidenti di spessore degli strati. Se infatti un fuso scorre più agevolmente di un altro, lo strato relativo a quel materiale sarà più spesso rispetto a quello del polimero che si muove con più difficoltà.

Difetti superficiali che possono emergere durante l'estrusione di tubi sono: la vaiolatura, la rugosità periodica spinta delle superfici interne ed esterne (sharkskin), decolorazione ed ovalizzazione. La vaiolatura può insorgere quando il tubo viene raffreddato in acqua ed è causata dall'effetto di bolle d'aria che agiscono sulla superficie [7]. A causa di umidità o di sporcizia presente nello strumento, la difettosità delle superfici aumenta, con comparsa di rugosità e perdita di lucentezza; inoltre, la superficie diventa distorta e non perfettamente liscia, specie quando si supera un valore di sforzo critico agente sul materiale. Quest'ultimo fenomeno, in particolare, si produce a partire dall'uscita dalla matrice, a causa dello slittamento (fig.1.13) [15].

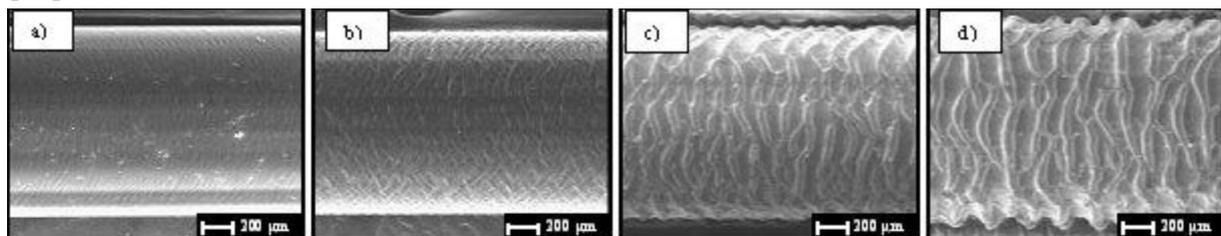


Figura 1.13: Aspetto dell'estruso di un polietilene lineare a shear rate di 92 s^{-1} (a), 184 s^{-1} (b), 368 s^{-1} (c) e 736 s^{-1} (d) [16]

Se uno o più strati degradano per un'errata progettazione dell'impianto e dei profili di temperatura e di pressione si può osservare la decolorazione del tubo, mentre l'ovalizzazione si verifica se il calibratore è usurato o se il materiale non è ad una temperatura idonea. Quando si raggiungono valori di shear maggiori, si possono poi osservare instabilità ancora più evidenti come lo "stick-slip", ovvero un vero e proprio slittamento macroscopico della superficie. Per valori più elevati di velocità di deformazione, si verifica infine la cosiddetta "gross melt fracture" (fig.1.14).

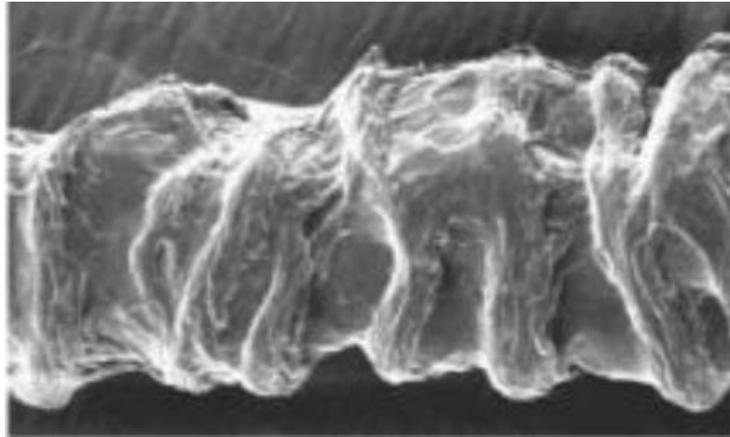


Figura 1.14: Difetto di gross melt fracture [16]

Una possibile soluzione al problema delle irregolarità superficiali consiste nell'utilizzo di fluoropolimeri, capaci di incrementare lo slittamento delle superfici sulle pareti del cilindro e ridurre in questo modo i difetti derivanti da tale problematica [16]. Tuttavia, l'aspetto reologico rimane quello fondamentale per la comprensione dei problemi legati a questa tecnologia; soprattutto è stato dimostrato che la viscosità dei polimeri rappresenta il parametro più importante per la determinazione e, quindi, la soluzione delle problematiche [3].

2. LA REOLOGIA

2.1 Il concetto di reologia

I polimeri, a differenza dei solidi rigidi, possono più o meno deformarsi a seconda della loro natura e delle loro caratteristiche quando vengono sollecitati con sforzi adeguati [17]. Se lo sforzo viene applicato molto lentamente si osserva una deformazione della massa solida, dovuta allo scorrimento delle macromolecole; se la sollecitazione è invece repentina, il materiale risponde come un blocco solido e unico e giunge facilmente alla rottura [18]. La reologia comincia a svilupparsi nel 1929 a Columbus in Ohio, grazie agli studi di scienziati quali Bingham e Reiner [19], ed è proprio la scienza che studia la natura del legame che intercorre tra la sollecitazione applicata e la deformazione mostrata dal materiale in esame. Il termine arriva dal greco “ρειν”, che significa appunto “fluire”, e viene più comunemente associato allo studio di liquidi o sostanze simili come vernici e tinture, fluidi corporei, e soluzioni polimeriche. Risaltano due aspetti fondamentali: la necessità di elaborare relazioni che dimostrino il legame tra il comportamento reologico dei materiali e la loro composizione, struttura, temperatura e pressione, e la necessità di scrivere equazioni costitutive che leghino la forza e la deformazione agente sul polimero [20]. L’obiettivo della reologia è quindi quello di definire parametri quantitativi che descrivano come i materiali si deformano in funzione di stress, tempo, e orientazione spaziale [21].

2.2 Viscosità

La viscosità può essere definita come la resistenza allo scorrimento di un fluido sotto l’azione di forze di taglio continue; quindi a parità di scorrimento, il materiale caratterizzato da una viscosità superiore richiederà l’applicazione di uno sforzo maggiore per cominciare a fluire. Non è una grandezza collegata alla quantità assoluta di deformazione, ma piuttosto alla velocità con cui la deformazione stessa viene indotta; per tale ragione, la viscosità è una proprietà tipica delle sostanze che scorrono, piuttosto che dei solidi elastici [20].

Il concetto di viscosità si oppone in qualche modo a quello di elasticità, ovvero la proprietà che assicura il recupero totale della formazione una volta rimossa la fonte della sollecitazione (fenomeno modellabile con l’ausilio di una molla ideale, che si comporta secondo la legge di Hooke. A livello matematico, si fa riferimento alla situazione di “flusso di scorrimento”, in cui un materiale polimerico è inserito tra due piatti piani paralleli distanti h che si comportano come due superfici rigide; quello superiore viene messo in movimento con una forza tangenziale F ad una certa velocità v , e si definiscono un gradiente di deformazione e uno sforzo tangenziale nel polimero (fig.2.1) [17].

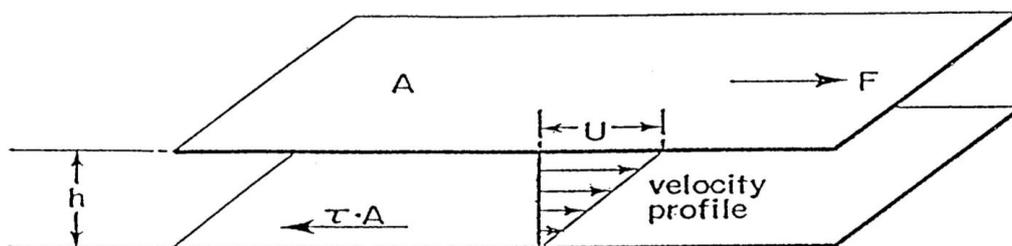


Figura 2.1: Flusso tra piatti paralleli [15]

Se la distanza percorsa dalla superficie superiore è pari ad s , si definisce la deformazione a cui il materiale è sottoposto in tutti i suoi punti come nella (2.1):

$$\gamma = s/h \quad (2.1)$$

Tuttavia, è importante aggiungere la relazione che intercorre tra la deformazione e la velocità che impiega il polimero a spostarsi; si ottiene così il gradiente di deformazione $\dot{\gamma}$, detto shear rate. Inoltre, si definisce lo sforzo tangenziale partendo dalla forza necessaria per lo spostamento dei piatti, che dipende dalle caratteristiche geometriche dei piatti stessi (2.2):

$$\sigma = F/A \quad (2.2)$$

La viscosità si può scrivere quindi come il rapporto tra lo sforzo di taglio e il gradiente di scorrimento, e assume il pascal per secondo come unità di misura nel sistema internazionale; l'acqua mostra un valore di 10^{-3} Pa.s, mentre i tipici fusi polimerici per l'estrusione tra i 10^2 e 10^3 Pa.s. Il metodo più semplice per rappresentare dati di viscosità è quello di riportarli in un grafico sforzo/gradiente di deformazione, chiamato curva di flusso. I diversi materiali mostrano curve di flusso molto differenti, e si identificano due principali comportamenti detti comportamento newtoniano e non newtoniano [17]. Il comportamento newtoniano è tipico di sostanze come l'acqua e liquidi monofasici a basso peso molecolare, ed è rappresentato da una curva rettilinea a pendenza costante. Dal momento che la viscosità è stata definita come il coefficiente di proporzionalità tra sforzo e gradiente di scorrimento, nei materiali a comportamento newtoniano questa rimane costante e dipende solo dalle condizioni di temperatura e pressione, ma non dal gradiente di deformazione. Tuttavia, i polimeri rientrano fra i materiali a comportamento non newtoniano, in cui non si ha più una relazione lineare nella curva di flusso e la viscosità può dipendere dal tempo e dallo shear rate secondo l'equazione (2.3)

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (2.3)$$

Tra i materiali a comportamento shear dependent, le due classi più importanti sono i fluidi a comportamento pseudo-plastico (shear thinning) come ad esempio il succo d'arancia concentrato, e quelli a comportamento dilatante (shear thickening) come le sabbie mobili o le dispersioni di solidi in solventi. Il citoplasma è stato il primo fluido pseudo-plastico ad essere stato caratterizzato, mentre i tessuti animali e la pelle i primi dilatanti [21]. La maggior parte dei fusi polimerici rientra nella categoria shear thinning, per cui si osserva una diminuzione della viscosità all'aumentare dello sforzo; viceversa per i materiali a comportamento dilatante in cui la viscosità cresce all'aumentare dello sforzo. I materiali dilatanti risultano meno frequenti rispetto a quelli pseudo-plastici, e il loro comportamento meccanico può essere attribuito all'organizzazione delle strutture nel fluido ad alti shear. Nel caso dei fusi polimerici, il comportamento pseudo-plastico risulta essere un vantaggio nel campo della produzione industriale, in quanto le forze da applicare al materiale diminuiscono se crescono le velocità di scorrimento. Un'ulteriore alternativa è offerta da cosiddetti fluidi di Bingham, in cui la viscosità è costante come per i fluidi newtoniani, ma si osserva una deformazione apprezzabile solo dopo il superamento di un valore soglia di sollecitazione, sotto il quale si comportano come materiali solidi; per definizione hanno viscosità infinita a bassi shear e non mostrano plateau newtoniano. È questo un esempio di viscoplasticità, e ne sono un esempio materiali come i dentifrici o molti polimeri quando sono caricati. La soglia di scorrimento può esistere anche per gli pseudo-plastici, superata la quale si comportano come la loro controparte tradizionale (fig.2.2) [19].

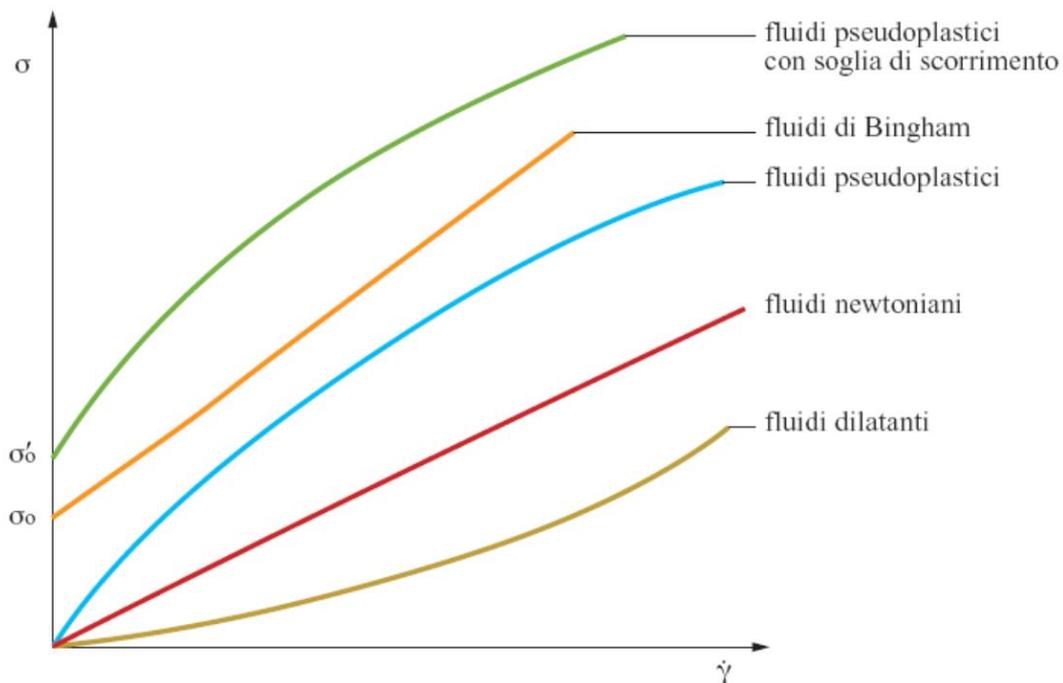


Figura 2.2: Curve di flusso dei materiali [19]

Tuttavia, non tutti i fluidi newtoniani reagiscono immediatamente quando deformati, ma alcuni di loro mostrano un transitorio in cui lo sforzo cresce progressivamente fino al valore finale [20]. Questi sono i *time dependent*, ovvero quei fluidi in cui la viscosità è funzione del tempo, e tra i più importanti si trovano i materiali a comportamento tissotropico, antitissotropico, e reopectico; la causa di questo comportamento può essere fatta risalire ad una modifica della struttura del materiale in virtù del flusso. I tissotropici, come ad esempio le vernici, mostrano una natura pseudo-plastica quando sollecitati, ma durante il riposo recuperano le proprietà iniziali senza ripercorrere la curva tracciata durante la fase di carico; essi quindi non mostrano un comportamento completamente reversibile, e si ottiene un ciclo di isteresi; in sostanza la viscosità diminuisce sotto sforzo, cessato il quale ritorna a crescere grazie alle interazioni intermolecolari in un tempo più o meno lungo. I materiali antitissotropici come le sospensioni di amido di mais seguono un comportamento opposto rispetto ai precedenti, con un ciclo di isteresi invertito [22]. I reopectici mostrano a loro volta un ciclo di isteresi, ma con tratto d'andata a natura shear thickening e tratto di ritorno newtoniano, con la viscosità che quindi aumenta quando cresce il tempo di applicazione dello sforzo.

Per poter osservare meglio questi fenomeni, spesso ci si riferisce non alla curva di flusso ma alla relazione tra il gradiente di scorrimento e la viscosità stessa, riportata in doppia scala logaritmica visto che le variazioni delle due grandezze sono molto significative, anche ordini di grandezza. Per quanto riguarda i materiali pseudo-plastici, si evidenzia un tratto iniziale per valori bassi di shear rate in cui la viscosità resta costante, che viene definito plateau newtoniano, in cui il materiale mostra una configurazione isotropa; la sua lunghezza dipende principalmente dal polimero e dal valore di viscosità iniziale del plateau, più questo valore è elevato più il tratto è corto. Il tempo impiegato per imporre la deformazione è superiore di quello impiegato dal polimero per ritornare alla sua configurazione. Aumentando il gradiente di scorrimento, la viscosità inizia a diminuire, fino a raggiungere un secondo tratto lineare. La forma della curva di flusso per un materiale polimerico può essere spiegata richiamando il fenomeno degli entanglements, ovvero dei nodi fisici che si formano in seno alla massa fusa di polimero, che rappresentano i punti in cui è concentrato l'attrito di scorrimento viscoso fra le macromolecole. In particolare, per bassi valori del gradiente di deformazione, il numero di entanglements è elevato e rimane costante; all'aumentare della velocità di deformazione è più elevato il numero

di entanglements che vengono distrutti, rispetto a quello degli entanglements che si riformano. Diminuisce, così, il numero di entanglements, e le macromolecole tendono ad orientarsi nella direzione del flusso e diminuisce in maniera importante anche la viscosità. Per alcuni polimeri, può anche accadere che tale zona in cui la viscosità decresce in funzione del gradiente di deformazione (detta “shear thinning”) sia seguita da un ulteriore plateau a viscosità costante [19]. Quest’ultimo tratto della curva di flusso corrisponde ad una situazione in cui tutte le macromolecole sono orientate nella direzione del flusso e, scorrendo parallelamente l’una all’altra, non hanno la possibilità di formare entanglements. Nel primo plateau, a bassi valori del gradiente di deformazione, la viscosità viene spesso chiamata “viscosità a sollecitazione nulla”, mentre nel secondo, per alti valori del gradiente, “viscosità a sollecitazione infinita” (fig.2.3).

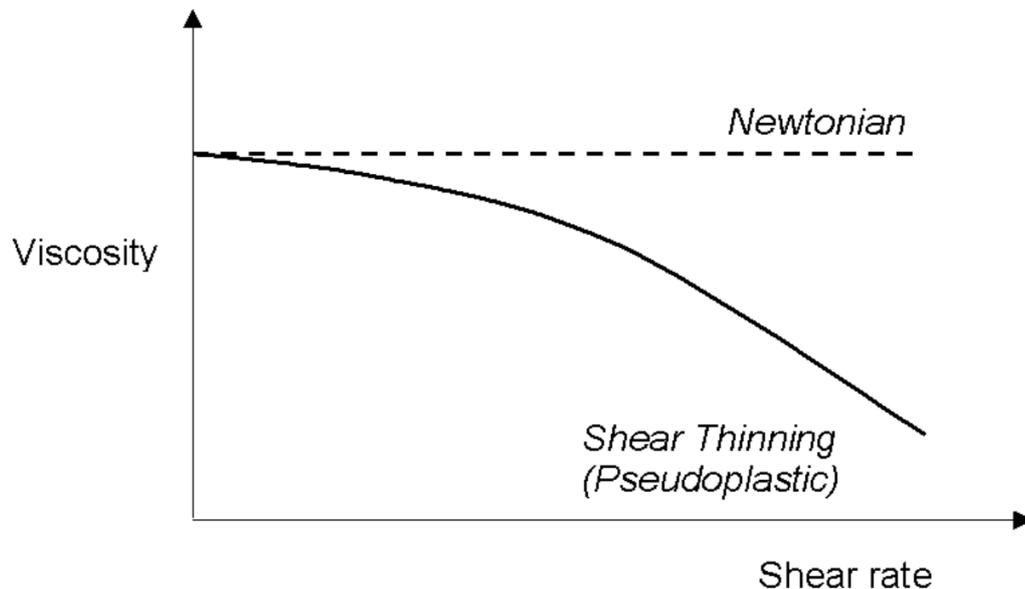


Figura 2.3: Comportamento pseudo-plastico [15]

A differenza del caso newtoniano in cui il valore di viscosità resta costante per tutta la curva, la determinazione di tale valore nei fluidi non newtoniani risulta più complicata, ma ugualmente essenziale per i test reologici sui materiali. Per questo motivo, diverse teorie e modelli sono stati elaborati per fornire relazioni in grado di restituire i valori di viscosità dei fluidi; tra questi i più utilizzati sono quelli di Ellis, Cross, Carreau e Yasuda [17]. La rappresentazione “a legge di potenza” ad esempio, nasce dal fatto che spesso le applicazioni tecnologiche dei polimeri impiegano valori di shear così alti da ricadere nel secondo tratto lineare della curva degli pseudo-plastici, ed essendo una curva in scala logaritmica si può scrivere (2.4):

$$\eta = K\dot{\gamma} \cdot (n-1) \quad (2.4)$$

con K consistenza ed n indice di flusso. Il modello di Ellis esprime la viscosità come (2.5):

$$\eta = \eta_0 / (1 + \tau \dot{\gamma}) \cdot (1-n) \quad (2.5)$$

e conferma l’esistenza del plateau newtoniani per bassi shear (η_0), ma descrive il passaggio da comportamento newtoniano a non newtoniano piuttosto improvviso. Il modello di Cross complica la trattazione, descrivendo anche il secondo plateau dopo la zona a legge di potenza (η_∞) (2.6):

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\tau \dot{\gamma}) \cdot (1-n)) \quad (2.6)$$

Nel modello di Carreau viene risolta la questione del passaggio brusco da newtoniano a non newtoniano, aggiungendo un parametro a , con la (2.7):

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\tau \dot{\gamma}) \cdot a) \cdot ((1-n)/a) \quad (2.7)$$

In questo modo posso valutare se la velocità imposta restituisce un valore di viscosità adatto alla lavorazione del materiale o no. Se questa equazione viene modificata trascurando il secondo plateau si ottiene infine il modello di Yasuda.

2.3 Viscoelasticità

I materiali polimerici presentano un comportamento meccanico viscoelastico che può essere pensato come la combinazione di un comportamento viscoso e un comportamento elastico. I polimeri infatti, quando si trovano in fase completamente solida, sono caratterizzati da un comportamento elastico comune a tutti i solidi; tuttavia analizzando una tipica curva sforzo-deformazione si notano delle deviazioni dal comportamento puramente elastico, dovute all'insorgenza di componenti viscosi. Allo stesso modo, quando si trovano allo stato fuso essi mostrano un comportamento prevalentemente viscoso, ma il già citato fenomeno "die swell" è indice di insorgenza di componenti elastiche. In particolare, il "die swell" può essere spiegato considerando che dopo l'uscita dalla matrice dell'estrusore le catene polimeriche non sono più vincolate in uno spazio ridotto e rigonfiano anche di 1,5-2,5 volte il diametro iniziale per recuperare in parte le dimensioni che possedevano in precedenza; per di più se la testa di estrusione non è circolare il materiale in uscita mostra anche una variazione di forma. Tale fenomeno si può contrastare ad esempio aumentando la lunghezza della matrice dell'estrusore. Inoltre, sia la natura elastica che quella viscosa non rappresentano un valore costante, ma sono influenzate dalle condizioni di lavoro del materiale. Per questi materiali si parla di "memoria obsolescente", ovvero la caratteristica tipica dei fusi polimerici di ricordare parzialmente la forma assunta in precedenza ma di dimenticarla una volta trascorsa una certa quantità di tempo a causa dello scioglimento dei nodi fisici nella struttura. I polimeri reticolati al contrario hanno un'ottima memoria, infatti grazie al loro network chimico permanente recuperano agevolmente la configurazione iniziale.

Nell'ambito della trattazione sul comportamento meccanico dei materiali polimerici, per cercare di quantificare il concetto di memoria obsolescente, si introduce il concetto di numero di Deborah "De" [23]. Il nome di questo parametro deriva da Markus Reiner, e richiama la storia della profetessa Deborah che nella Bibbia dichiara che "anche le montagne fluirono prima di Dio" [16]. Questo parametro rappresenta il rapporto tra il tempo caratteristico di rilassamento del materiale λ e il tempo del processo di deformazione Λ (2.8); se viene applicata una deformazione molto rapida De assume valori alti, e quindi il materiale si comporta principalmente come un solido elastico, viceversa nel caso in cui venga applicata una deformazione molto lenta.

$$De = \lambda / \Lambda \quad (2.8)$$

Dal momento che il tempo di raffreddamento concesso durante i processi di lavorazione è in genere molto breve, il polimero non riesce a rilassare completamente, e conserva una parte di stress residui al suo interno [23]. Analogamente, al diminuire della temperatura le dinamiche di rilassamento vengono rallentate, e quindi prevale la natura elastica del polimero. Un esempio pratico è offerto dalle vetrate di alcune chiese gotica vecchie di mille anni: lo spessore è superiore in fondo, come prova del fatto che nei secoli c'è stato un flusso verso il basso

provocato dalla gravità. Un'altra dimostrazione di viscoelasticità risale agli anni '40 ed è il cosiddetto "effetto Weissenberg" o "rod climbing", osservabile immergendo all'interno di un fluido un'asta. Se il fluido è newtoniano la superficie libera mostra una depressione, se il fluido è polimerico si nota una sorta di arrampicamento del fuso messo in rotazione dall'asta sull'asta stessa [16]. Nei materiali newtoniani il vortice che si genera allontana il fuso per forza centrifuga, nei polimeri invece la differenza di sforzi normali è superiore a quelli di taglio, e più il materiale viene agitato più sale.

I tipici test utilizzati per la verifica del comportamento viscoelastico dei polimeri e il suo studio quantitativo sono quelli di cedevolezza (creep), di rilassamento degli sforzi (step strain) e di deformazione oscillatoria. Il test di creep è basato sull'applicazione immediata di uno sforzo costante ad un polimero con una certa lunghezza iniziale frapposto tra i due piatti paralleli, si valuta la risposta del campione in termini di allungamento (fig.2.4a). Se in un materiale completamente elastico si sarebbe osservata una deformazione istantanea e costante dovuta alla sollecitazione, e un analogo recupero della stessa, e in un materiale completamente viscoso la deformazione sarebbe stata lineare nel tempo e mantenuta anche una volta rimosso lo sforzo, nel caso di un materiale viscoelastico si verifica un comportamento intermedio. In un primo momento si verifica una deformazione rapida del polimero dovuta al legame più debole seguita da un andamento lineare. La deformazione continua a crescere anche con sforzo costante, perché nel tempo tutte le catene si risistemano tenendo conto della sollecitazione applicata anche se piccola (fig.2.4b) [24]. Rimosso lo sforzo si ha solo un recupero parziale della stessa e non totale come nel caso del solido elastico. Ulteriori differenze emergono quando si confrontano polimeri reticolati e polimeri non reticolati: nel primo caso a causa dei legami chimici le catene possono allungarsi solo fino ad un certo punto e poi si arriva a rottura, per i non reticolati si potrebbe verificare la rottura anche con sforzi molto bassi, purché si lasci tempo sufficiente al materiale per cedere.

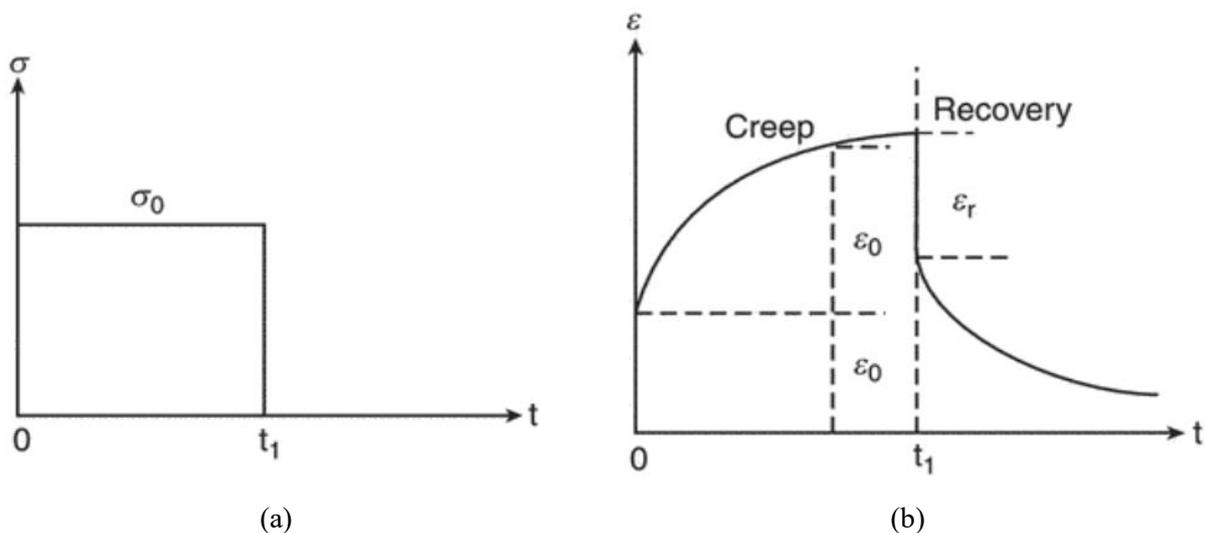


Figura 2.4: Test di creep, distribuzione sforzo (a) e deformazione (b) [25]

Il test di rilassamento degli sforzi rappresenta l'inverso di quello di cedevolezza: al materiale viene imposto una deformazione istantanea e si mantiene questa condizione monitorando la variazione nel tempo dello sforzo che si oppone ad esso (fig.2.5a). Con questo test è nuovamente palese come il comportamento del polimero sia intermedio tra quello puramente elastico, che reagisce alla deformazione con l'insorgere di uno sforzo ad essa proporzionale che rimane invariato per tutta l'applicazione della deformazione, e quello puramente viscoso, che risponde alla deformazione con un valore di sforzo tendente all'infinito che si azzerà nel

momento in cui la deformazione risulta costante. In virtù della deformazione, il materiale mostra un certo valore di sforzo [17]; questo valore però non resta costante ma decresce esponenzialmente all'aumentare del tempo tendendo a zero durante la prova (fig.2.5b). Anche in questo test è possibile osservare differenze tra i polimeri reticolati e quelli non reticolati: a differenza dei secondi, nei primi si conserva una certa quantità di sforzo che dipende dal grado di reticolazione, e quindi il valore non si azzerava nel tempo ma tende ad un plateau [24].

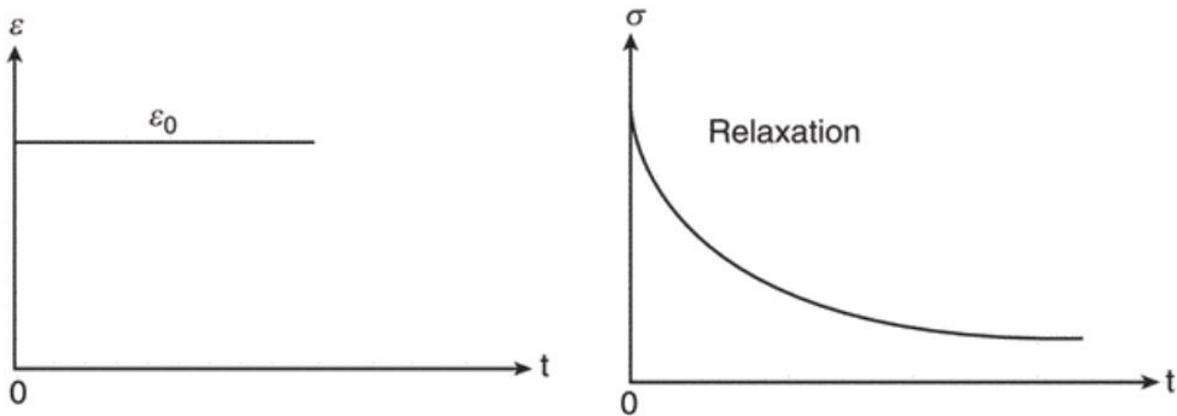


Figura 2.5: Test di rilassamento degli sforzi, distribuzione deformazione (a) e sforzo (b) [25]

La deformazione oscillatoria si realizza sottoponendo il polimero ad uno stimolo oscillatorio, attraverso lo spostamento sinusoidale di uno dei due piatti tra cui è interposto (2.9).

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

con γ_0 deformazione massima e ω frequenza di oscillazione. Alla temperatura appropriata, i polimeri sono in grado di smorzare vibrazioni elevate, ed ingenti quantità di energia. La risposta del materiale sarà uno sforzo misurato in funzione della deformazione, che oscilla a sua volta sinusoidalmente con una frequenza analoga a quella della deformazione, ma con un angolo θ di sfasamento compreso tra 0° e 90° , detto “phase lag”. Questi risultati potrebbero essere rappresentati con relazioni tra ampiezza, sfasamento e frequenza, ma tipicamente si scrivono con grandezze che vengono direttamente calcolate dagli strumenti di misura [20]. È vero quindi che lo sforzo registrato nel polimero è la somma di un contributo elastico e di uno viscoso, e riscrivibile come (2.10):

$$\sigma/\gamma_0 = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (2.10)$$

con G' modulo conservativo, in quanto il contributo di sforzo adesso relativo viene recuperato, e G'' modulo dissipativo o di smorzamento. In genere la misura dello sfasamento si indica con $\tan(\theta)$, ovvero il rapporto tra il modulo dissipativo e quello elastico [26]. I due moduli tengono conto rispettivamente delle caratteristiche elastiche e viscosi del materiale, e rimanendo nel campo lineare dipendono solo dalla frequenza della deformazione. Risulta quindi che in un materiale completamente elastico, caratterizzato dall'assenza di dissipazioni viscosi, il ritardo è nullo e il non è presente il modulo dissipativo; al contrario per un fuso completamente viscoso non c'è conservazione di energia e G' è pari a zero. Quando la temperatura si avvicina a quella di transizione vetrosa il comportamento viscoelastico prevale, per temperature inferiori prevale l'elasticità. Quando la frequenza cresce molto invece, anche oltre il limite misurato dagli strumenti a disposizione, il comportamento è prettamente elastico, caratterizzato da un aumento di G' tale che si raggiunge il cosiddetto “modulo vetroso” G_g [20].

Inoltre, dal concetto di modulo complesso si arriva alla definizione della viscosità complessa, ovvero il valore che verrà indagata nei test reologici che verranno esposti nei prossimi capitoli. Il primo modello matematico ideato per tentare di riassumere tutto i risultati analizzati è stato il modello di Maxwell, il cui il polimero viscoelastico viene considerato come un complesso detto “unità di Maxwell”, composto da due elementi in serie rappresentati ciascuno uno dei due comportamenti fondamentali del materiale (fig.2.6).

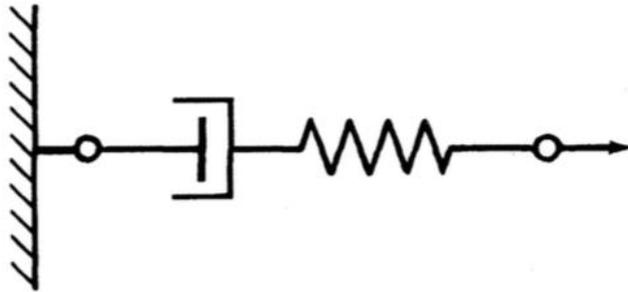


Figura 2.6: Unità di Maxwell [20]

Sono quindi presenti una molla che rappresenta la sua natura elastica, tale che (2.11):

$$\sigma = G\gamma \quad (2.11)$$

con G modulo di taglio, e uno smorzatore viscoso (o pistone) che tenga conto dei processi irreversibili della sua natura viscosa, secondo la legge di newton (2.12) tale che:

$$\sigma = \eta(dy/dt) \quad (2.12)$$

con η viscosità. Dal momento che i due elementi sono collegati in serie, lo sforzo in ciascuna unità è il medesimo, mentre la deformazione totale è data dalla somma dei due contributi; si scrive in questo modo l'equazione rappresentativa del modello (2.13) come:

$$\eta\dot{\gamma} = \tau(d\sigma/dt) + \sigma \quad (2.13)$$

con $\tau = \eta/G$ che prende il nome di tempo di rilassamento [17]. Questo fornisce un'indicazione della tendenza del materiale a recuperare la conformazione iniziale: se il tempo è piccolo allora il rilassamento è veloce, se è grande allora basta poca sollecitazione per variare la viscosità e il rilassamento è più lento. Il modello fornisce una descrizione abbastanza veritiera del comportamento dei materiali viscoelastici, ma è conveniente convertirlo in uno spettro continuo quando ci si riferisce ai fusi polimerici, che necessitano di più di un tempo di rilassamento. La modifica si completa facendo in modo che la quantità di unità nel modello iniziale cresca senza imporre limiti, sovrapponendole in modo che il modulo G possa essere descritto con una funzione continua; si ottiene così uno “spettro discreto dei tempi di rilassamento”.

Esiste anche la versione in parallelo, che prende il nome di modello di Voigt. In seguito all'applicazione di una sollecitazione, l'estensione della molla non è immediata causa della presenza dello smorzatore, e la situazione opposta si verifica rimosso lo sforzo. In questo modello è la deformazione ad essere uguale per le due unità, mentre lo sforzo complessivo è dato dalla somma dei due contributi. In ogni caso, la migliore approssimazione del comportamento reale dei polimeri è data dal modello a più elementi, come ad esempio quello

di Jeffrey, in cui molla e smorzatore in parallelo vengono messi in serie con altre coppie dei due elementi in parallelo [18].

2.4 Comportamento reologico dei polimeri

A livello microscopico, i polimeri sono composti da catene molto lunghe e flessibili che, a seconda della loro libertà rotazionale, si possono trovare e mutare in un numero enorme di diverse configurazioni dipendente esponenzialmente dal peso molecolare. Isolando una catena singola, per esempio in una soluzione, si può osservare come la condizione di equilibrio che prevedrebbe un aggrovigliamento detto gomitolato statistico (random coil) a causa della sovrapposizione delle molecole venga modificata sotto l'applicazione di uno sforzo che riesce a trasmettersi attraverso le interazioni tra le singole catene e segmenti molecolari [27]. Dalla situazione quiescente in cui il gomitolato assumerebbe una conformazione sferica con un raggio che dipende dal peso molecolare, il flusso allunga la catena in una direzione. In questo modo, l'orientazione media dei singoli piccoli segmenti costituenti l'intera catena cresce notevolmente, fino a provocare per sollecitazioni superiori una vera e propria distensione della catena nella direzione di applicazione della forza, contrastata dall'agitazione termica che vorrebbe ripristinare la situazione iniziale. Se infatti la sollecitazione diventa nulla, la catena recupera una condizione di equilibrio, indice di un comportamento elastico (elasticità entropica). In ogni caso il recupero non è istantaneo, ma viene smorzato a causa dei fenomeni di attrito tra i singoli segmenti e con le altre catene sempre presenti nel caso reale di fuso polimerico; più le catene sono lunghe più è facile che ruotino e si aggroviglino. In questa situazione, le singole catene mostrano una libertà rotazionale decisamente più limitata rispetto alla soluzione diluita precedente; i nodi tra le macromolecole sono veri e propri impedimenti fisici per il moto, sono composti da legami deboli tra le catene ma molto numerosi e vengono chiamati entanglements [17].

Quando si raggiunge un valore di sforzo critico, la deformazione della catena diventa tale che la resistenza opposta al moto diminuisce, e la forza di ritorno perde la diretta proporzionalità con la sollecitazione esterna. Questo effetto è alla base della natura pseudo-plastica dei fusi polimerici, e spiega l'andamento della curva viscosità/shear; l'inverso dello shear rate in cui la viscosità inizia a cadere può essere quindi considerato come una buona approssimazione del tempo più lungo che mostra il polimero per rilassare, e diminuisce con l'aumento di temperatura a causa dell'agitazione termica che diventa più importante. In condizioni di temperatura superiori infatti la curva si modifica, il valore di viscosità del plateau diminuisce e il ginocchio risulta traslato verso shear rate maggiori. La temperatura influenza quindi la transizione tra comportamento newtoniano e non newtoniano (fig.2.7) [20].

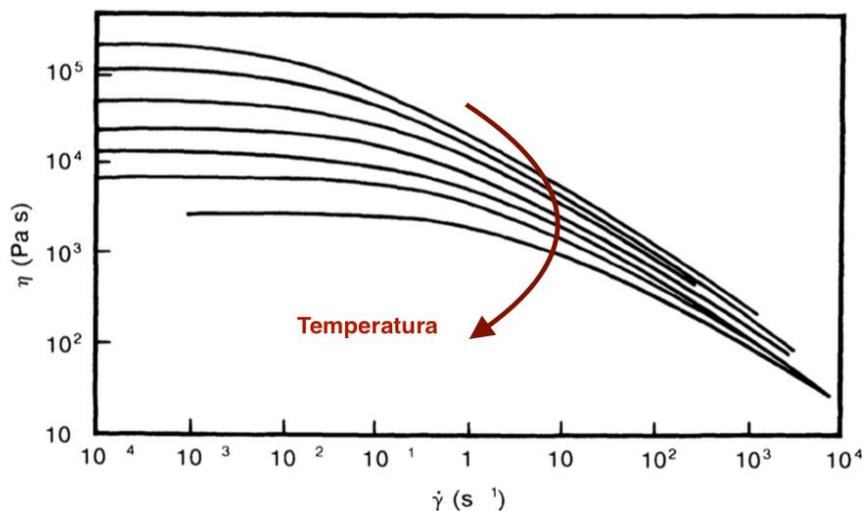


Figura 2.7: Dipendenza dalla temperatura della viscosità [20]

I fusi polimerici reali non sono composti da catene di uguale lunghezza, ma mostrano una distribuzione dei pesi molecolari che ne influenza le proprietà e la reologia. È vero infatti che tracciando un grafico in cui si relazionano la viscosità di diversi fusi polimerici nella zona newtoniana con il loro peso molecolare, si evidenzia un valore soglia che dipende principalmente dalla rigidità delle catene, e sotto il quale si ha risposta lineare unitaria tra le due grandezze, e superato il quale la curva incrementa notevolmente la sua pendenza seguendo una legge tipo (2.14)

$$\eta \propto M^{3,4} \quad (2.14)$$

Al di sotto di tale valore, il comportamento evidenziato dai fusi è causato dall'assenza o comunque dalla facilità con cui i nodi presenti tra le catene si sciolgono [17]. Il valore critico rappresenta il punto in cui la lunghezza delle catene è tale da non poter trascurare l'impedimento degli entanglements come se il polimero fosse in condizione di estrema diluizione, il sistema va considerato come un polimero reticolato e la viscosità diventa sempre più dipendente dallo shear; l'attrito cresce notevolmente e di conseguenza la viscosità (fig.2.8).

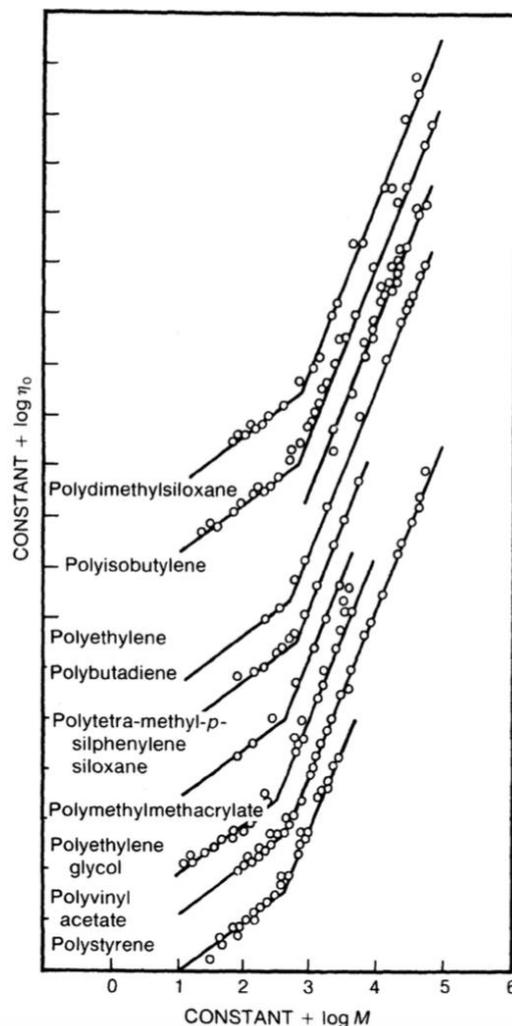


Figura 2.8: Viscosità di alcuni materiali polimerici in relazione al peso molecolare [20]

Per convenzione si definisce questo peso molecolare critico come 2 o 3 volte il peso molecolare medio tra gli entanglements, che è relativo esclusivamente alla chimica del materiale.

Le ramificazioni inoltre offrono un contributo rilevante: ciascun ramo mostra un peso molecolare ridotto e spesso inferiore al valore critico. Polimeri con un peso molecolare superiore sono caratterizzati da viscosità di plateau superiore, ma diminuzione della stessa più precoce a parità di temperatura. Oltre alla temperatura, e al peso molecolare, anche la distribuzione dei pesi molecolari influenza la curva di viscosità/shear rate, nonostante tutte convergano sempre in un punto comune una volta sciolti gli entanglements. Fusi con distribuzioni centrate su pesi molecolari superiori mostrano infatti più entanglements e partono da valori più alti di viscosità, ma sono i primi che incontrano il ginocchio e la diminuzione della stessa. Inoltre, polimeri con distribuzione più stretta mantengono la viscosità di plateau più a lungo rispetto a quelli con distribuzione più larga, a causa del fatto che questi ultimi possiedono anche un alto numero di catene più corte che si sbrogliano facilmente (fig.2.9a) [28].

In aggiunta al peso molecolare, un'altra variabile che impatta sul comportamento reologico dei polimeri è la loro organizzazione strutturale. Le tecnologie produttive sono in grado di realizzare polimeri composti da catene lineari, ma anche caratterizzati da ramificazioni estese e morfologie articolate come quelle ad anello. Le ramificazioni modificano la risposta del polimero alle sollecitazioni esterne: con gli entanglements, le strutture ramificate sono più viscosose e mostrano un tempo di rilassamento superiore [17]. Superato il ginocchio però le più ramificate sono caratterizzate da un valore di viscosità inferiore perché tenderanno stare più lontane ed essere molto meno dense rispetto alle versioni non ramificate (fig.2.9b).

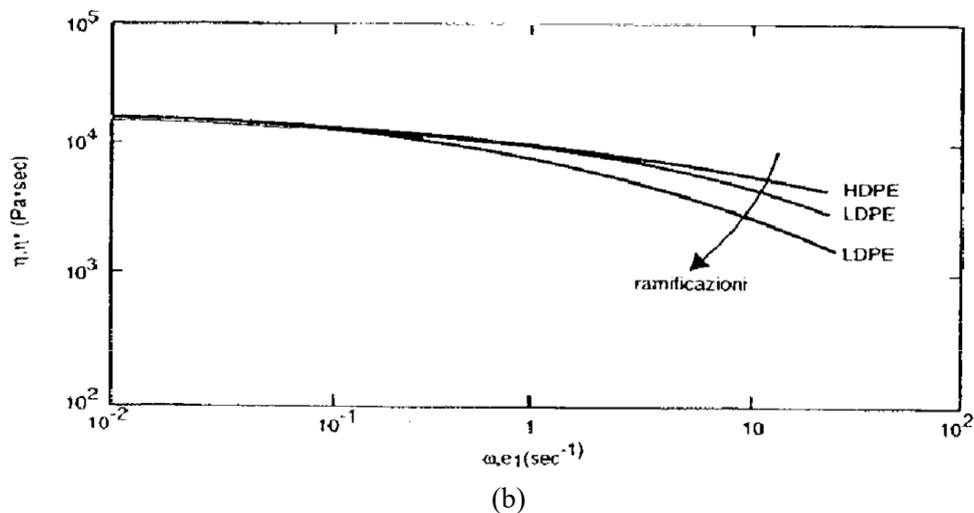
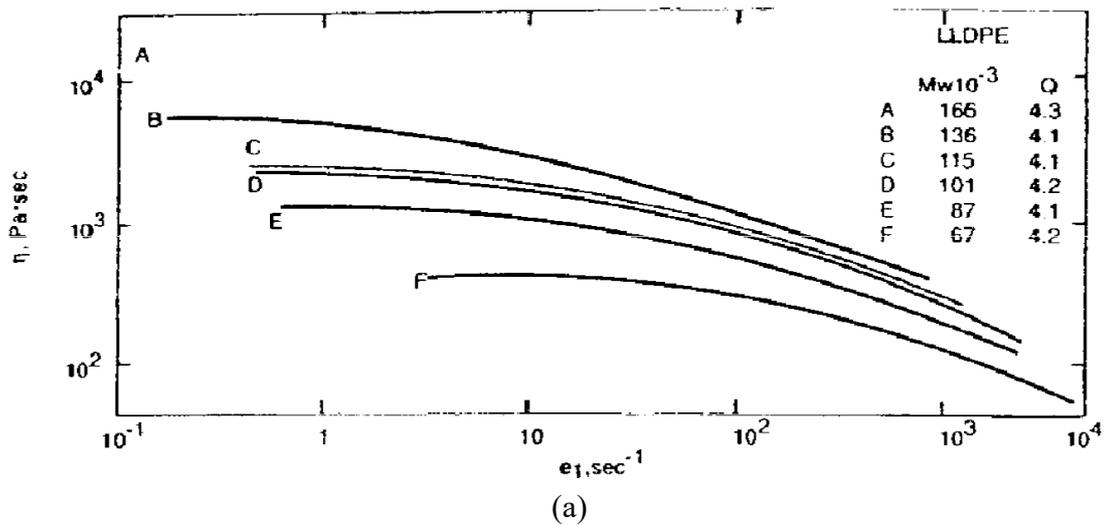


Figura 2.9: Influenza sulla viscosità del peso molecolare (a), e delle ramificazioni (b) [28]

Molti polimeri sono caratterizzati da ramificazioni che superano in lunghezza quella critica, e quindi influenzano notevolmente le proprietà reologiche del fuso in base alla loro lunghezza e geometria. Una ramificazione superiore induce inoltre una più ampia distribuzione dei pesi molecolari, e quindi modifica la viscosità del plateau [20].

Inoltre, quando il polimero viene caricato è possibile notare differenze dalle sue curve caratteristiche; l'aggiunta del filler ad esempio incrementa la viscosità e tende a sostituire il plateau newtoniano con un tratto lineare a bassi shear. Il motivo di quest variazione risiede nell'aggregazione tra le particelle di carica, che provoca un comportamento del materiale più simile a quello tipo Bingham rispetto che allo shear-thinning. Gli elastomeri termoplastici vulcanizzati mostrano proprietà reologiche analoghe a quelle dei polimeri con grandi percentuali di filler; una volta reticolati G' è sempre maggiore di G'' e tende ad un valore costante; si nota l'assenza del plateau newtoniano a bassi shear. Una volta rotto il network però la viscosità torna a cambiare come in uno pseudo-plastico tradizionale e le proprietà dipendono principalmente dalla matrice [29]. Un riassunto dell'influenza dei diversi parametri sulla curva shear/viscosità è dato in figura 2.10.

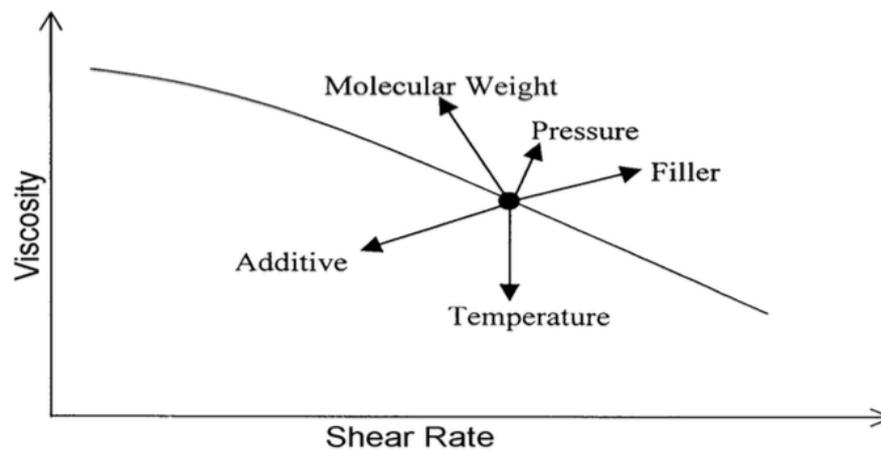


Figura 2.10: Effetto di diverse variabili sulla viscosità [15]

2.5 Reometria

2.5.1 I reometri

La reometria è l'insieme delle tecniche utilizzate per calcolare le proprietà reologiche dei materiali, attraverso attrezzature chiamate reometri; danno valenza matematica alla fluidità del materiale. Questi sistemi restituiscono equazioni costitutive che correlano una grandezza cinematica, come ad esempio velocità o portata, ed una dinamica, come ad esempio forza o coppia. I tipici meccanismi si fondano sulla possibilità di far percorrere al polimero traiettorie chiuse, quindi ripetibili nel tempo senza variare il valore dello sforzo applicato; sono quindi definiti reometri rotazionali. Queste macchine presentano due meccanismi di funzionamento principali: deformazione controllata o sforzo controllato. I reometri a deformazione controllata sono i primi ad essere stati proposti, e presentano generalmente un costo superiore [17]. Si registra il valore della coppia attraverso un trasduttore, mentre un motore esterno di elevata potenza determina il gradiente di velocità; non sono adatti per studiare i fenomeni di creep, e di snervamento. I reometri a sforzo controllato calcolano invece la velocità di rotazione, mentre il motore determina sia il moto che la coppia; ciò nonostante la temperatura e la velocità di deformazione non sono perfettamente uniformi nel campione. Tra le numerose configurazioni geometriche possibili, le principali sono il reometro a cilindri coassiali (Couette), piatto-cono e

quello piatto-piatto, ed è importante confrontare i risultati ottenuti solo con quelli ricavati con lo stesso sistema, altrimenti ci saranno sicuramente delle incoerenze.

- i reometri a cilindri coassiali sono composti da un recipiente esterno che contiene un cilindro, nell'intercapedine tra i due viene inserito il materiale del quale si vuole conoscere la viscosità. Il cilindro viene messo in rotazione e il materiale oppone una certa resistenza e impone una rotazione al recipiente esterno, la cui velocità angolare viene misurata ed è proporzionale proprio alla viscosità del mezzo [23]. Rappresenterebbero in teoria la geometria migliore tra i reometri rotazionali, grazie al fatto che se il gap tra i cilindri è molto ridotto si può assumere costante lo shear rate. Il procedimento è da controllare accuratamente per evitare l'effetto Weissenberg, e questi reometri sono principalmente utilizzati per materiali a bassa viscosità, altrimenti l'aumento di temperatura a causa dell'attrito può complicare la misura. Un'altra complicazione risiede nel caricamento, nella pulizia della macchina, e nell'assicurare la concentricità dei cilindri [20]. Il reometro lavora a shear massimi di 100s-1
- i reometri piatto-cono sono i più utilizzati per lo studio delle proprietà viscoelastiche dei fusi. Il polimero viene disposto per l'appunto tra una superficie piana e un cono tagliato al vertice per impedire il contatto con il piatto, assemblati su un asse di simmetria comune, ed uno di questi viene messo in moto rotativo controllato in una piccola camera in cui si può anche lavorare in atmosfera inerte; è anche possibile utilizzare il sistema opposto. Viene scelto quando si indaga il valore di viscosità del materiale soffermandosi su bassi shear, da 10-2 a 1000s-1; si trova in questo modo il punto di ginocchio, ma non i valori dove la viscosità crolla [18]. La deformazione non deve superare il limite di elasticità, altrimenti il materiale non torna indietro ed esce dalla risposta elastica. In ogni caso il vantaggio più evidente è rappresentato dalla possibilità di realizzare un gradiente di deformazione omogeneo, e quindi sollecitare il polimero, che richiede solo la preparazione di un piccolo campione, con uno sforzo di taglio costante in tutti i suoi punti. Sono però presenti anche delle problematiche, ad esempio la difficoltà nel mantenere costante il gap tra piatto e cono per tutta la prova (fig.2.11a)
- i reometri piatto-piatto si scelgono grazie ad un caricamento più agevole, uno spessore del campione più libero ed un su preparazione più semplice, e una regolarità del flusso superiore. Lavorano in un intervallo di shear rate analogo a quello dei reometri piatto-cono, ed è di fondamentale importanza la scelta del gap tra i piatti. Tuttavia, lo sforzo di taglio non è costante su tutto il campione, ma esistono correzioni specifiche che ne tengono conto durante la misura. Una variante è offerta dalla geometria a dischi eccentrici, con i due piatti paralleli leggermente sfasati di una quantità nota (fig.2.11b) [20].

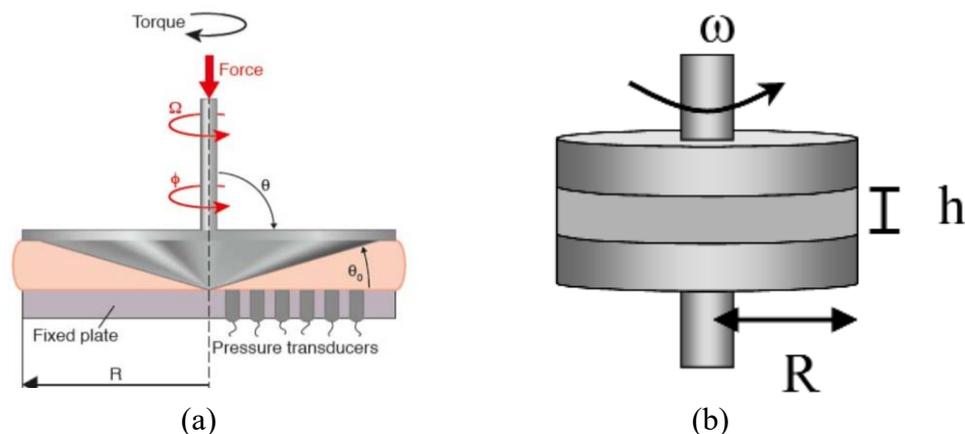


Figura 2.11: Reometro rotazionale piatto-cono [23] (a) e piatto-piatto (b) [30]

Per calcolare la viscosità dei fusi polimerici è inoltre disponibile il reometro a capillare, specialmente quando si vogliono valutare le proprietà del materiale ad elevati valori di shear e quindi della seconda parte della curva, in particolare tra 1 e 107s⁻¹. Il sistema è composto da una camera in cui il fuso viene forzato attraverso un pistone o una differenza di pressione a scorrere in un capillare intercambiabile a sezione circolare o rettangolare con una certa velocità; conoscendo la portata del materiale, e misurando la differenza di pressione alle due estremità del capillare, si ricava la viscosità. Dal momento che la viscosità viene influenzata dalla pressione, e all'interno dello strumento è presente un gradiente di pressione, il valore di viscosità non sarà costante in tutti i punti della macchina. L'alimentazione può anche essere solida, e considerata la struttura della macchina, è possibile impiegare elevati valori di sforzo tramite il pistone, e quindi si possono studiare polimeri dotati di elevata viscosità (fig.2.12).

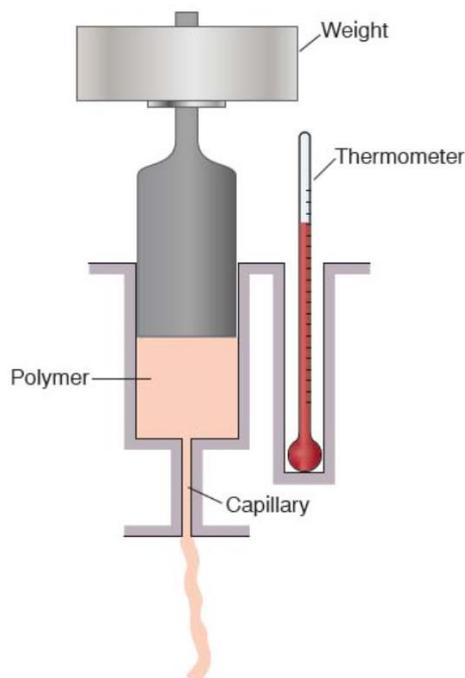


Figura 2.12: Reometro a capillare [23]

Il motivo per cui è necessaria un altro sistema per esaminare la parte della curva ad alti shear è lo sviluppo di flussi secondari e instabilità, e il fenomeno detto “edge fracture”. Quando ad esempio si utilizzano i reometri rotazionali piatto-cono o piatto-piatto, se lo sforzo applicato non supera una certa soglia il campione rimane al suo posto, altrimenti emergono striature a causa degli sforzi normali che provocano una sorta di risucchio, e infine una vera e propria frattura nel materiale che ne causa la fuoriuscita dai piatti o tra piatto e cono [17]. Infine, un’ulteriore strumentazione è il plastometro, ovvero una struttura molto diffusa dato il relativamente basso costo, e dalla quale si ricavano informazioni sulla capacità del materiale di fluire. È composta da un fornello in cui i pellet di polimero vengono plastificati ad una temperatura standardizzata e costretti a scorrere in un capillare per via del loro peso o attraverso l’applicazione di un peso aggiuntivo. In uscita si valuta il melt flow index (MFI), ovvero una misura in grammi in dieci minuti della portata del fuso che fornisce un’indicazione della viscosità del materiale: più il MFI è basso, più il materiale è viscoso. Viene utilizzato come controllo qualità e della degradazione, e per valutare se un materiale è adatto per un processo tecnologico o meno: per l’estrusione si ricercano valori intorno a 1 e 2.

2.5.2 Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura

Dal momento che l'intervallo dei valori di shear è molto vasto, risulta molto complicato studiarlo completamente per un polimero, soprattutto se non si hanno a disposizione contemporaneamente reometri rotazionali e capillare [26]. Tuttavia, le proprietà reologiche sono ampiamente influenzate dalla temperatura, aspetto che permette la completa descrizione del comportamento di un materiale studiandone la risposta in diverse condizioni di temperatura [20]. Come anticipato, l'effetto della temperatura sul fuso polimerico è osservabile come una diminuzione di viscosità del polimero. In ogni caso, la relazione con la temperatura può essere utilizzata per tracciare la cosiddetta "master curve", sfruttando il principio di sovrapposizione tempo-temperatura. Si disegna in questo modo una curva isoterma, ma con i dati relativi a diverse temperature, trasladando le singole curve per costruirne una unica; è però da sottolineare come la procedura sia del tutto empirica. Il modello di Maxwell nel caso di deformazione oscillatoria viene descritto dall'equazione (2.15)(2.16)(2.17)

$$\sigma/\gamma_0 = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (2.15)$$

$$G' = 2G((\tau\omega))/(1+2((\tau\omega))) \quad (2.16)$$

$$G'' = 2G(\tau\omega)/(1+2((\tau\omega))) \quad (2.17)$$

In base alle equazioni dei moduli, risulta che questi dipendano dal prodotto tra tempo di rilassamento e frequenza, e che quindi a parità di questo valore rimangano uguali. Se infatti un fuso ad una temperatura T1 è caratterizzato da una frequenza ω_1 , un tempo di rilassamento t1 e un modulo G1, ad una temperatura T2 raggiungerà il medesimo valore di modulo ad una frequenza ω_2 il prodotto con il tempo di rilassamento t2 sia analogo a quello della condizione iniziale. Si definisce quindi un "fattore di shift" at, tale che (2.18):

$$\omega_2 = (\tau_1/\tau_2)\omega_1 = (1/at)\omega_1 \quad (2.18)$$

Di conseguenza, una curva di un materiale ottenuta ad una temperatura può essere sovrapposta a quella ad un'altra temperatura semplicemente moltiplicando le frequenze per un determinato valore di fattore di shift [17], e il tempo t1 richiesto per ottenere il modulo G1 alla temperatura T1 è pari a t2/ at, con t2 tempo richiesto per osservare lo stesso valore di modulo a T2 [31]. In questo modo è possibile espandere lo spettro delle frequenze in cui effettuare i test di viscoelasticità a parità di temperatura, ottenendo per l'appunto la master curve; per alcuni polimeri esistono però delle limitazioni, ad esempio per il polietilene è necessario rimanere sopra la temperatura di fusione per poter applicare il principio. Infine, il fattore di shift può essere calcolato partendo da modelli empirici: ad esempio relazionando la temperatura con la viscosità (2.19):

$$at = (\eta_0(T))/(\eta_0(T_0)) \quad (2.19)$$

Se si lavora in condizioni vicine alla transizione vetrosa, si può utilizzare il modello WLF (2.20)[20]:

$$\log(at) = (-C1(T-T_0))/(C2+(T-T_0)) \quad (2.20)$$

con C1 e C2 valori empirici. Nello stesso modo si può ricavare la curva non in funzione del modulo ma della viscosità complessa.

2.6 Applicazione all'estrusore

L'obiettivo delle tecnologie moderne è la possibilità di realizzare strutture specifiche scelte in modo da ottenere proprietà reologiche precise, così da prevedere e controllare la lavorabilità e le applicazioni finali [16]. Le condizioni di processo tradizionali possono essere osservate in relazione a viscosità e shear rate (fig.2.13).

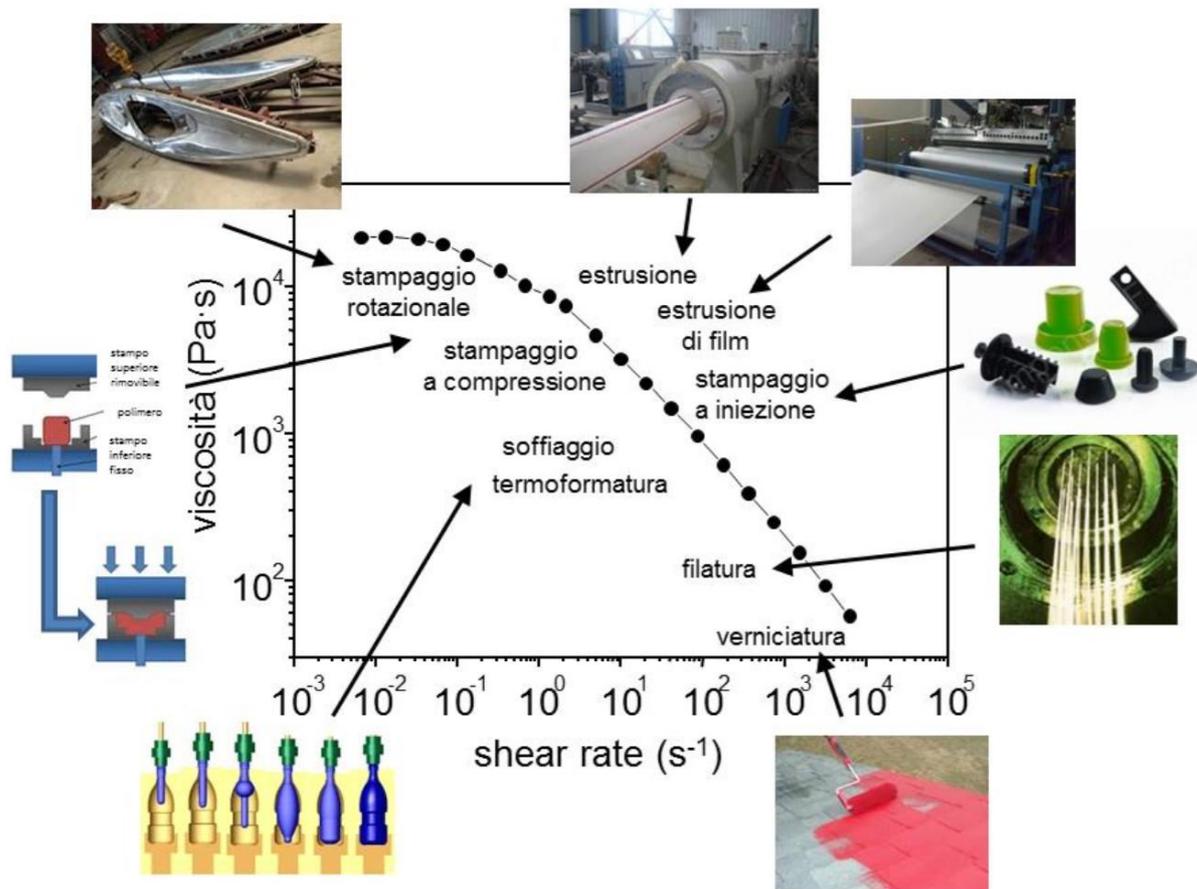


Figura 2.13: Curva di viscosità e principali processi tecnologici [15]

Per bassi valori di shear il materiale oppone una resistenza importante, e conviene quindi sceglierne uno caratterizzato da un numero maggiore di entanglements. Al contrario, più lo sforzo applicato è alto più posso usare polimeri con meno nodi. Nel caso dell'estrusore monovite, si raggiungono shear rate di 200 s^{-1} nel cilindro e con picchi di circa 1000 s^{-1} vicino alla matrice. La portata influenza quindi le proprietà reologiche del polimero: se è bassa, il materiale mostra un comportamento analogo a quello di un fluido newtoniano, con una viscosità costante a prescindere dal suo valore. Crescendo in portata, l'effetto shear-thinning non è più trascurabile e la viscosità crolla anche di diversi ordini di grandezza, provocando possibili problematiche soprattutto nel caso della coestrusione [16]. I test reologici permettono la misura veloce di grandezze come la viscosità e i moduli conservativo e dissipativo che possono essere sfruttati per caratterizzare il materiale e determinarne la processabilità, grazie alla grande sensibilità di questi parametri alla struttura e all'architettura dei materiali. Tengono conto anche delle variazioni indotte dalla presenza dei blend, delle cariche e degli additivi utilizzati; e risultano molto utili nell'analisi delle problematiche relative all'estrusione. Oltre alle già descritte instabilità superficiale e di incapsulamento, la reologia si candida come mezzo di studio vincente per affrontare numerose altre questioni.

Ad esempio il comportamento di due materiali con stessa viscosità e distribuzione di pesi molecolari può risultare molto diverso in estrusione, a causa della presenza di piccole porzioni ad elevato peso molecolare che non si riescono a determinare con le tecniche di misura tradizionali, e che non modificano la viscosità. Per accorgersi della loro presenza è opportuno confrontare le curve dei due materiali relative a G' e G'' , in quanto un modulo conservativo superiore è indice della loro presenza. Test reologici vengono anche impiegati per verificare eventuale degradazione durante il processo, variazioni di spessore del tubo dovute a scarsa elasticità a causa di un modulo G' basso, e la corretta riuscita di un blend controllando i valori di viscosità e la geometria della matrice [15].

3. MATERIALI

3.1 Polipropilene

Il polipropilene è un polimero vinilico termoplastico semicristallino, con un gruppo metilico legato ad un atomo di carbonio ogni due della catena principale, e mostra una temperatura di fusione superiore ai 160°C [32]. Rappresenta uno dei materiali plastici più largamente utilizzati nel campo industriale, secondo solo al polietilene, e da solo ricopre circa il 25% della domanda mondiale di materiali polimerici (fig.3.1).

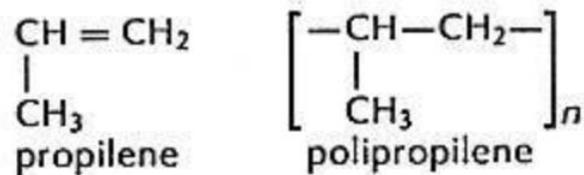


Figura 3.1: Polipropilene [33]

Tipicamente viene utilizzato per la realizzazione di oggetti di uso comune oppure in forma di fibra [34]. Per quanto riguarda il primo caso, rispetto al polietilene presenta maggiori resistenza, rigidità, e temperatura di fusione, ma una minor resistenza agli urti; tra i suoi punti di forza si riscontra inoltre una notevole resistenza chimica dovuta alla sua non polarità, che garantisce il mantenimento delle sue proprietà anche quando si trova a contatto con soluzioni acquose che contengono sali, acidi e alcali forti, fino ad una temperatura di circa 120°C [35]. In qualità di fibra vengono impiegate le sue capacità di essere facilmente colorato e di non assorbire eccessive quantità di acqua, proprietà che vengono sfruttate nella produzione ad esempio di rivestimenti e moquettes per interni ed esterni. È possibile caratterizzare il materiale in base al melt flow index; a seconda del suo valore si ricava un'indicazione anche del peso molecolare del polimero e quindi della sua lavorabilità nelle tecnologie di trasformazione. Ad esempio, per valori di MFI intorno e inferiori a 2 grammi in 10 minuti, la viscosità è tale da rendere il polipropilene adatto al processo di estrusione; salendo a valori tra i 2 e gli 8 grammi per 10 minuti è possibile produrre fibre, e per valori tra gli 8 e i 35 grammi per 10 minuti si riduce il peso molecolare con le catene che diventano più corte e cresce la resistenza al creep, si scende inoltre a viscosità tali da facilitare lo stampaggio a iniezione e il coating per estrusione. Inoltre, diminuendo il peso molecolare si osserva una diminuzione di tenacità del polimero e di resistenza all'urto, ma cresce la temperatura di deflessione sotto carico. Anche la distribuzione dei pesi molecolari influenza le performance finali del materiale, e viene in parte influenzata dalla natura del catalizzatore usato. Se la distribuzione è ampia, spesso questo significa che nel polimero sono presenti catene corte simili tra loro e qualche catena molto lunga; questo materiale risulterà più sensibile alla velocità di deformazione a taglio rispetto ad uno con distribuzione stretta, in cui le catene sono tutte piuttosto omogenee. Di conseguenza, la scelta di polipropilene caratterizzati da un'ampia distribuzione di pesi molecolari è opportuna quando questi dovranno essere lavorati mediante stampaggio a iniezione, mentre l'estrusione o la filatura rimangono più adatte per i gradi a distribuzione più stretta [32]. Questi fluiscono leggermente meno efficacemente ma in compenso mostrano una migliore resistenza alla deformazione e all'impatto.

Il polipropilene garantisce inoltre ottime proprietà barriera verso l'umidità e il vapor acqueo, ma non così elevate per quanto riguarda l'ossigeno [36]. La sintesi del polipropilene si basa sulla polimerizzazione del propilene, ovvero un idrocarburo alifatico insaturo che presenta quindi un doppio legame; questo reagisce e si formano legami singoli con gli atomi di carbonio dei singoli monomeri adiacenti che insieme vanno quindi a formare lo scheletro della catena

principale. A livello industriale il polipropilene viene preparato sfruttando la polimerizzazione di Ziegler-Natta, una reazione che avviene in condizioni di temperatura (tipicamente circa 65°C) e pressione controllate, e sfrutta un composto organometallico a base metallo di transizione che funge da catalizzatore; in questo modo è possibile ottenere un polimero con diverse stericità. Il meccanismo di reazione prende il nome di poliaddizione anionica coordinata, e a differenza di quella tradizionale non è il polimero che si sta formando ad attaccare il monomero da aggiungere, ma è invece il composto organometallico [37]. Questo si offre come luogo in cui procede la reazione e si comporta da controione, determinando così un legame polare con il carbanione; il monomero viene quindi inizialmente orientato nel modo corretto dal catalizzatore, e successivamente il gruppo anionico del polimero si lega al monomero stesso generando un nuovo gruppo anionico che instaura un legame polare con il composto organometallico (fig.3.2). In questo modo i monomeri di propilene vengono aggiunti sfruttando la reazione tra il gruppo funzionale metallo-alchile della catena polimerica che si sta formando e il doppio legame del monomero di partenza.

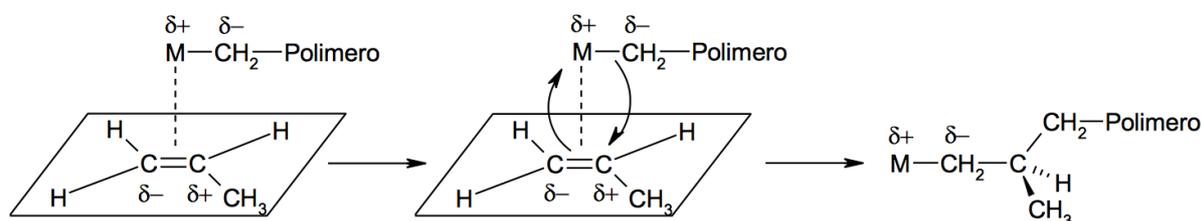


Figura 3.2: Poliaddizione anionica coordinata [37]

I catalizzatori più frequentemente impiegati sono formati da un complesso di alogenuri di metalli di transizione del IV, V, VI gruppo come ad esempio Ti, V, Cr e Co, e da un composto metallorganico con metalli non di transizione del I, II e III gruppo come Be e Al; generalmente si utilizzano $TiCl_3$ e $Al(C_2H_5)_3$. Un ulteriore parametro decisivo per il risultato finale è rappresentato dalla struttura cristallina dell'alogenuro, in particolare la più utilizzata rimane la α - $TiCl_3$ costituita da una struttura esagonale compatta e da un reticolo a strati alternati di Ti e Cl. Nonostante ciascun atomo di Ti sia coordinato a sei atomi di Cl (fig.3.3a), raggiunta la superficie del cristallo si verifica un'interruzione della struttura cristallina stessa, provocando una pentacoordinazione degli ioni Ti^{3+} e un orbitale d vuoto invece che una esacoordinazione (fig.3.3b) [38].

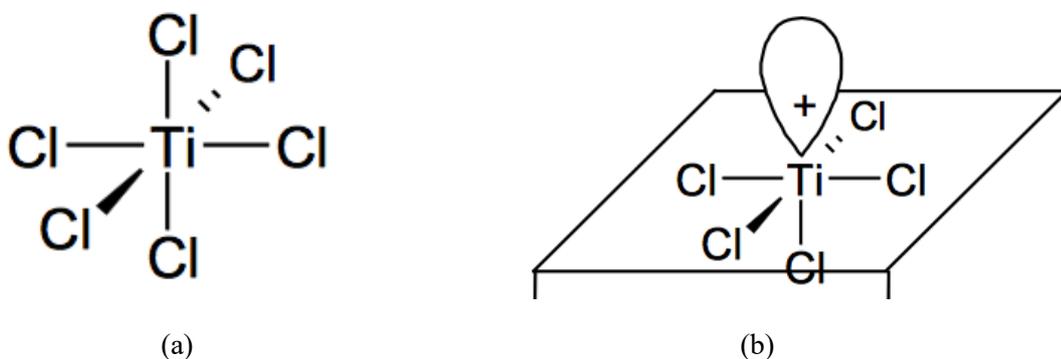


Figura 3.3: Catalizzatore (a), interruzione della struttura cristallina (b) [37]

Tuttavia, il sito catalitico importante per la reazione è situato sul bordo del cristallo, dove il titanio in superficie può perdere un ulteriore ione Cl^- e offrire quindi due orbitali d liberi; in questo modo può legarsi sia inizialmente al gruppo etile del composto $Al(C_2H_5)_3$ che ai

monomeri che andranno a formare il polimero. Il processo è composto da una fase di inizio, una di propagazione ed una terminazione, come avviene in tutte le reazioni a catena [37].

- nello stadio iniziale, l'organometallo produce il "centro attivo A" sul bordo del cristallo attraverso l'alchilazione del titanio; nello stesso tempo uno degli ioni cloro attacca l'orbitale vuoto dell'alluminio (fig.3.4)

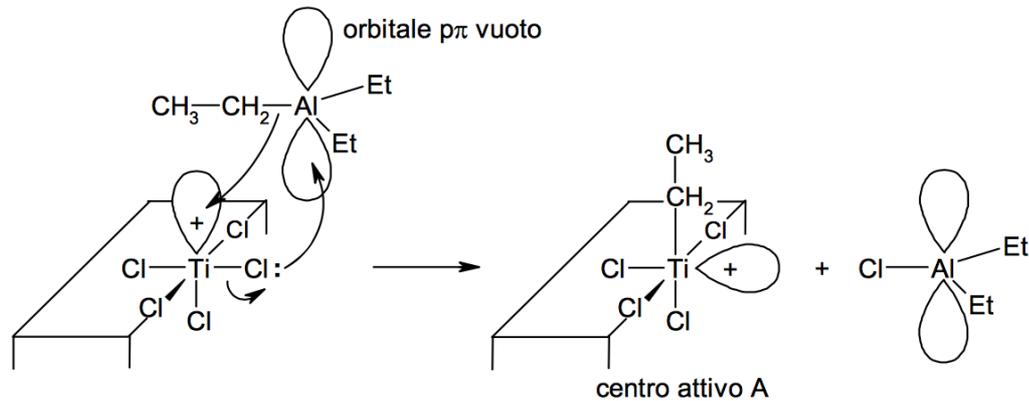


Figura 3.4: Stadio di inizio polimerizzazione di Ziegler-Natta [37]

- tre sono gli stadi della propagazione. In un primo momento il propilene viene solo adsorbito sulla superficie dell'alogenuro generando un complesso (fig.3.5a), si nota come il monomero si avvicini sempre con una specifica orientazione, ovvero posizionando il gruppo metile stericamente ingombrante in modo da minimizzare l'impedimento. In un secondo momento si verifica la vera e propria addizione del monomero (fig.3.5b), per mezzo del distacco dell'anione della catena che si sta formando e il suo seguente attacco all'atomo di carbonio più sostituito del monomero; nel contempo tocca al carbonio terminale del propilene, ormai anione, ad attaccare il titanio positivo del catalizzatore. Il risultato di questa reazione consiste sostanzialmente nello spostamento della lacuna elettronica, dall'orbitale iniziale a quello in cui era presente il polimero al termine della fase precedente, generando il cosiddetto "centro attivo B". Infine si verifica la migrazione della catena polimerica così ottenuta (fig.3.5c), la quale ritorna nella sua posizione iniziale ripristinando il centro attivo A e la vacanza elettronica di partenza, e minimizzando lo stress sterico; a questo punto la fase di propagazione si ripete seguendo nuovamente gli step sopra elencati fino al completamento del polimero

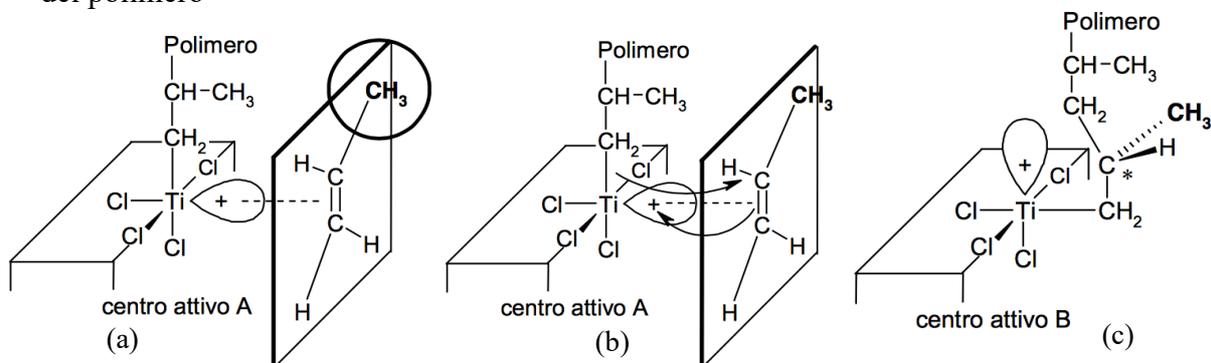


Figura 3.5: Stadio di propagazione polimerizzazione di Ziegler-Natta [37]

- la fase finale di terminazione prevede tre possibili alternative. La più frequente consiste nel trasferimento di uno ione idrogeno dal complesso al monomero, in questo modo il polimero

viene eliminato e presenta un doppio legame terminale, mentre il catalizzatore resta legato ad un gruppo funzionale capace di ripristinare il centro attivo A e riprendere lo stadio di propagazione. Un'altra possibilità prevede il trasferimento dell'idruro non al monomero ma al catalizzatore stesso; anche in questo caso il polimero termina con un doppio legame, e il catalizzatore può di nuovo ricominciare a costruire la catena. Infine, è stata anche osservata una terminazione del processo per mezzo del trasferimento non di uno ione idrogeno, bensì del polimero stesso verso l'alluminio del metallo alchile, contemporaneo al passaggio di un gruppo etile al titanio del catalizzatore. La realizzazione di questa alternativa è strettamente legata alla concentrazione del composto metallorganico, e produce nuovamente un centro attivo che riprende la formazione della catena polimerica, e un polimero legato all'alluminio che verrà rimosso attraverso trattamento in solventi acquosi

Oltre a quelli di Ziegler-Natta, sono anche utilizzabili catalizzatori chiamati metalloceni, ovvero organometalli complessi composti da ioni metallici positivi, sempre a base Ti, Zr, Fe con un particolare struttura "a sandwich" (fig.3.6a) [32]; in questo caso il metallo è inserito tra due molecole di ciclopentadienil-anione negative, che mostrano una configurazione ciclica. Gli ioni negativi possiedono carica -1, e lo stabile sandwich è garantito dalla presenza di un catione con carica +2; nel caso in cui il catione avesse una valenza superiore, come ad esempio lo zirconio, vengono utilizzati ioni cloruro molto ingombranti per bilanciare la carica, e di conseguenza gli anelli vengono incurvati (fig.3.6b) [34].



Figura 3.6: Struttura metallocene (a) e zirconocene (b) [34]

Nel caso dello zirconocene, inizialmente viene aggiunto una sostanza detta MAO (allumossano di metile) che possiede gruppi metilici capaci di rimpiazzare gli ioni cloro reattivi e instabili che possono staccarsi dal metallocene. Anche i gruppi metilici possono a loro volta allontanarsi dal composto, e quando uno di loro lo fa si genera un complesso in cui si manifesta la cosiddetta interazione agostica, ovvero una situazione in cui un atomo di idrogeno mostra un legame covalente con un metallo di transizione e un carbonio contemporaneamente (fig.3.7 in alto a sinistra) [39]. Tuttavia, lo ione metallico risulta ancora in deficit di elettroni a causa dell'assenza dei cloruri o dei metili, ed è in questo momento che interagisce con il propilene. Il carbonio del gruppo metilico del complesso e l'atomo di zirconio si legano ciascuno ad un carbonio del monomero attraverso uno stato di transizione a quattro centri (fig.3.7 in alto a destra e in basso a sinistra); in questo modo viene rigenerata l'interazione agostica iniziale e il complesso è pronto ad accogliere un nuovo monomero (fig.3.7 in basso a destra).

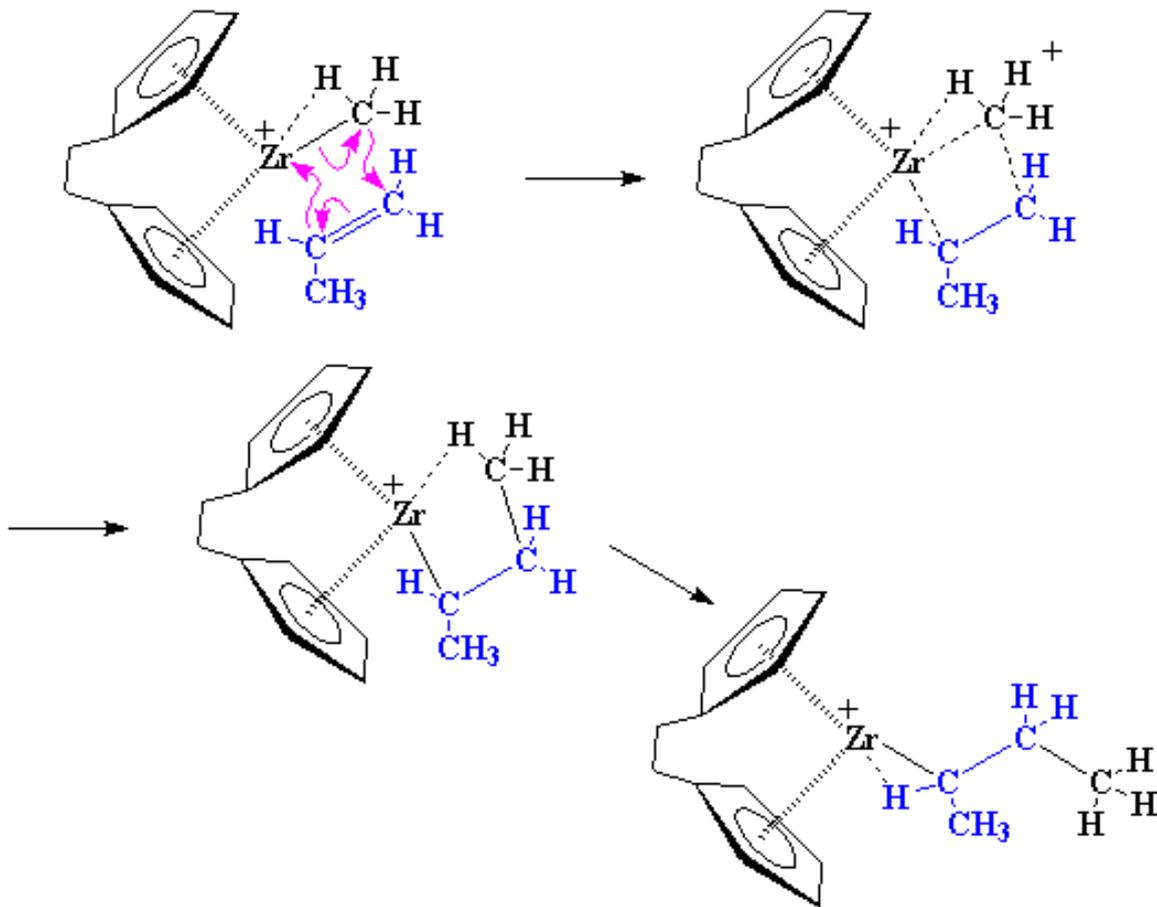


Figura 3.7: Polimerizzazione di Ziegler-Natta catalizzata da metalloceni [34]

Dal momento che ciascun complesso esprime una reattività analoga, i suoi siti attivi per la polimerizzazione sono tutti equivalenti, e si ottiene un polimero finale con catene di lunghezze più controllate e omogenee. Inoltre, vengono impiegati supporti come per esempio allumina e cloruro di magnesio sotto forma di polveri, che devono essere insolubili e facilitare la reazione quando questa è volta alla produzione industriale. In ogni caso, un vantaggio di entrambe le tecniche di sintesi risiede nella stereospecificità.

Il catalizzatore ricopre infatti anche un ruolo di controllo sull'orientamento del monomero durante la formazione della catena; il propilene viene addizionato attraverso un meccanismo di testa a coda, invece che uno di testa a testa o coda a coda. Così facendo si ricava una disposizione regolare dei gruppi metilici [32].

Nella polimerizzazione di Ziegler-Natta, lo stadio della migrazione assume un ruolo fondamentale per le proprietà finali del polipropilene: se infatti questa non seguisse l'addizione del monomero, la struttura del centro attivo si alternerebbe da A a B e viceversa ad ogni step, e il prodotto finale sarebbe decisamente diverso per quanto riguarda la sua stereoregolarità. Se il catalizzatore è caratterizzato da una conformazione A-A-A-A del centro attivo, allora i carboni asimmetrici del polipropilene che si sta producendo mantengono tutti la stessa orientazione e si ottiene il polipropilene "isotattico" (fig.3.8b); nel caso in cui la conformazione sia del tipo A-B-A-B, i carboni asimmetrici si dispongono in posizione alternata l'uno rispetto all'altro, generando il polipropilene "sindiotattico" (fig.3.8c) [37]. In ogni caso migrazione ed addizione sono processi in competizione tra loro, e la temperatura è un parametro decisivo per determinare l'esito finale: in genere è favorita la sintesi del polimero isotattico, ma a temperature molto basse intorno ai -70°C prevale il sindiotattico.

Esiste inoltre una terza conformazione di polipropilene detta “atattica”, realizzabile senza l’impiego dei catalizzatori descritti in precedenza, in cui i carboni asimmetrici si dispongono in modo imprevedibile e casuale lungo la catena producendo una struttura disordinata (fig.3.8a).

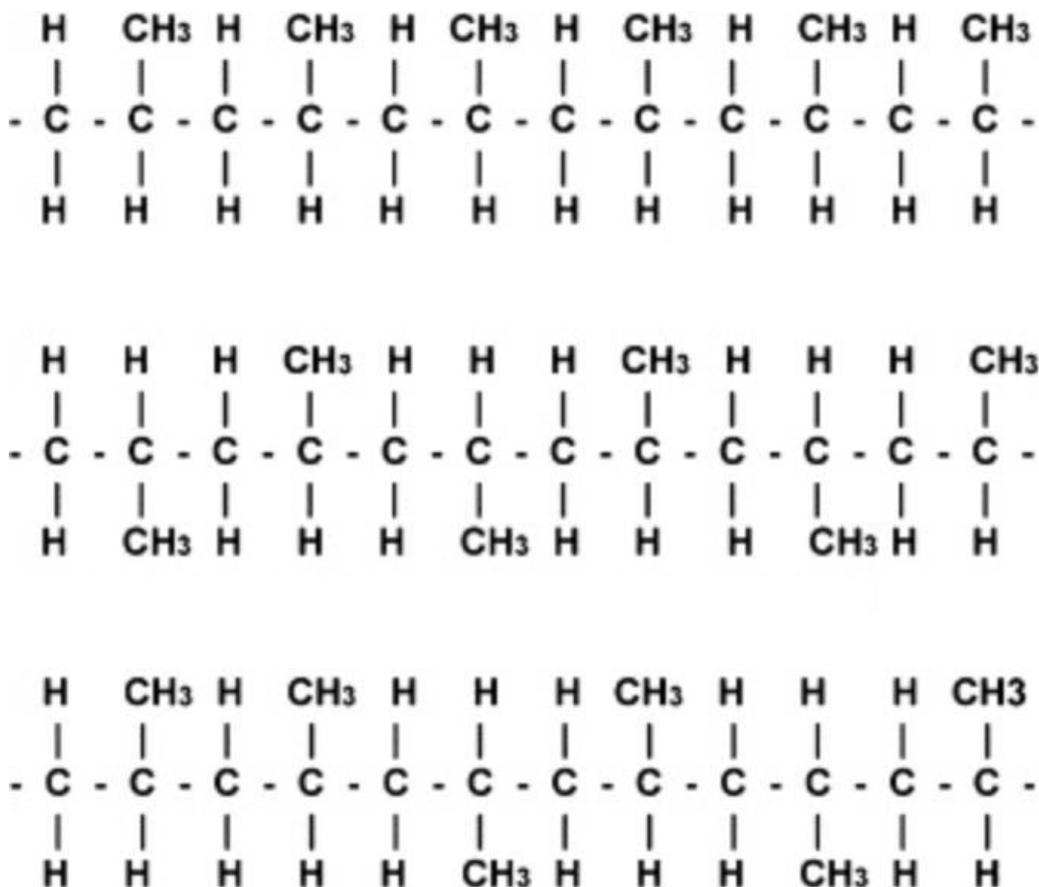


Figura 3.8: Configurazioni polipropilene atattico (a), isotattico (b), sindiotattico (c) [40]

Circa il 97% della produzione prevede generalmente il polipropilene isotattico, il 3% quello atattico e quasi trascurabile è invece la produzione del sindiotattico [36]. Come descritto in precedenza, la il polipropilene isotattico prevede la disposizione dei gruppi metilici tutti dalla stessa parte della catena polimerica, generando un’estesa regolarità che permette un elevato grado di impacchettamento; il risultato è la possibilità di ottenere un elevato grado di cristallinità, grazie al quale si riscontrano proprietà meccaniche e di resistenza ai solventi superiori. Un discorso analogo vale anche per il sindiotattico, dove appunto la differenza sostanziale risiede sull’alternanza di orientazione dei gruppi metilici sulla catena; il polimero finale mostra migliori proprietà ottiche di trasparenza rispetto al modello precedente, ma una rigidità inferiore dovuta ad un minore tenore di cristallizzazione. Per quanto riguarda la versione atattica, l’orientamento randomico dei metili ostacola l’impacchettamento, di conseguenza non riesce a sviluppare un buon livello di cristallinità e a temperatura ambiente rimane un materiale amorfo di fase liquida, che trova applicazioni nel campo degli adesivi. Esistono tre diverse ulteriori classificazioni di polipropilene: polipropilene omopolimero, copolimero eterofasico, e copolimero random; nella figura 3.9 è riportato un confronto sulle principali proprietà.

1. Highest 2. Intermediate 3. Lowest	Rigidity	Abuse Resistance	Transparency
Homopolymers	1	3	2
Heterophasic Copolymers	2	1	3
Random Copolymers	3	2	1

Figura 3.9: Confronto proprietà principali delle classificazioni del polipropilene [36]

3.2 Elastomeri termoplastici

3.2.1 Proprietà

Gli elastomeri termoplastici (TPE) sono una famiglia di materiali gommosi caratterizzati da proprietà tipiche delle gomme a basse temperature, ma che possono subire molteplici cicli di lavorazione ad alte temperature come i termoplastici, a differenza dei tradizionali termoindurenti che non possono essere rifusi dopo la reticolazione [41]. Nonostante un costo di base superiore, da quando sono stati prodotti per la prima volta nella seconda metà del 1900, hanno aperto nuovi orizzonti nel campo della scienza e tecnologia dei materiali polimerici; il mercato e le applicazioni degli elastomeri termoplastici sono cresciuti costantemente con un tasso di crescita annuale di circa il 5,3%. La Cina rappresenta circa il 33% del mercato per questi polimeri e mostra un tasso di crescita annuo incredibilmente alto (circa il 10%), seguono il Nord America con circa il 25% e l'Europa dell'est con il 20% [42]. La principale caratteristica di questi materiali consiste nella possibilità di processare componenti in gomma attraverso tecnologie specifiche dei materiali termoplastici, la vulcanizzazione non è infatti richiesta, e questo permette di ridurre notevolmente il costo del processing. Dei pezzi in gomma conservano numerose proprietà fisiche quali la morbidezza, la flessibilità e la resilienza; queste si ottengono senza impiegare il tradizionale cross-linking chimico delle gomme vulcanizzate, ovvero un processo irreversibile, lento e che richiede calore, utilizzandone invece uno semplice e più rapido per componenti di qualità superiore e di dimensioni più controllate. Spesso si registra una densità inferiore dei prodotti rispetto alle gomme vulcanizzate, aspetto di rilevante importanza in ottica della riduzione di peso nel campo automotive; mostrano inoltre una bassa deformazione permanente con un rapido recupero della forma originale, una buona resistenza agli ambienti esterni, possono subire allungamenti superiori al 100% e sono facilmente colorabili [43][44]. Differentemente dai classici elastomeri si possono utilizzare stampaggio a iniezione ed estrusione con tempi ciclo tendenzialmente inferiori, blow molding e termoformatura, e i rifiuti possono essere riciclati senza un evidente diminuzione di performance e non buttati minimizzando gli sprechi, la trasformazione richiede un minor consumo di energia, e si ha grande disponibilità di gradi standardizzati e uniformi [45]; alcuni sono solubili in determinati solventi e possono essere processati come soluzioni. Tuttavia, ad alte T le proprietà sono inferiori rispetto ai tradizionali vulcanizzati a causa della perdita del comportamento gommoso e della possibilità di manifestare creep, quindi le applicazioni sono quelle che non richiedono limiti stringenti come rivestimenti di fili per isolamento, calzature, come alternativa del PVC nelle sue applicazioni, ma ancora poco per quanto riguarda la sostituzione degli pneumatici.

Vengono prodotti attraverso co-polimerizzazione e contengono due o più fasi polimeriche distinte; proprietà diverse si ottengono giocando con le quantità delle diverse fasi, con il rapporto e la miscelazione delle stesse [43]. Sono sempre presenti una fase "hard" ad alta temperatura di fusione che fluisce ad alte T come i termoplastici e fornisce stabilità termica, e una fase "soft" a bassa temperatura di transizione vetrosa che garantisce il comportamento gommoso [45].

L'impatto che queste fasi hanno sulle proprietà finali è decisamente diversificato: la hard influisce sulle temperature di utilizzo, sulla resistenza chimica, ai fluidi e a trazione, e sull'adesività sui diversi substrati; la soft sulla flessibilità, la durezza, e la resistenza agli ambienti freddi.

Gli elastomeri termoplastici si presentano con diverse morfologie. Considerando la fase A quella minoritaria, e la fase B quella presente in quantità superiore, si osservano: sfere o cilindri isolati di A nella matrice continua di B, lamelle alternate di A e B, sfere o cilindri isolati di B nella fase A che questa volta si comporta da matrice [46]. A seconda della loro composizione, esistono due famiglie principali di TPE: i copolimeri a blocchi con fasi hard e soft che compongono macromolecole, e i blend.

In base alla loro struttura le principali categorie di TPE più utilizzate sono:

- elastomeri poliuretani termoplastici
- poliolefine termoplastiche (TPO)
- elastomeri termoplastici vulcanizzati (TPV)
- elastomeri copoliesteri termoplastici (COPEs)
- copolimeri a blocchi stirenici (SBS, SEBS)
- copolimeri multiblocco e graffati
- polieteri e ammidi termoplastiche

3.2.2 Elastomeri termoplastici olefinici (TPO)

Come suggerisce il nome, i TPO sono materiali composti da diverse poliolefine semicristalline termoplastiche ed elastomeri amorfi, e rappresentano circa il 30% del mercato dei TPE. La diffusione e il mercato di questa classe di materiali polimerici sono in costante crescita, con un tasso più alto rispetto alle altre famiglie, di circa il 10% ogni anno in tutto il mondo. Nella maggior parte dei casi il materiale è formato partendo da polimeri come il polipropilene e in alcuni casi polietilene o gli EPR, ovvero copolimeri a base etilene e polipropilene. Tra questi risalta l'EPDM, un terpolimero (costituito da tre unità fondamentali) formato da etilene, propilene e un monomero dienico inserito come gruppo pendente, in modo da non indebolire la catena e facendo in modo che resista meglio ad atmosfere aggressive e all'ozono; questo permette di non avere tutti legami saturi nella catena, lasciando le porte aperte per un'eventuale reazione di reticolazione con lo zolfo [45]. Secondo la classificazione standard della ASTM, fa parte del gruppo M, termine che definisce la famiglia di gomme caratterizzate da catene saturate con gruppi polimetilenici. la classica formulazione prevede una percentuale di etilene nell'intervallo tra il 45% e il 85%, e di monomero dienico tra il 3% e il 9%; aumentando la quantità di etilene si ottengono migliori risultati nella miscelazione e nell'estrusione, con la possibilità di applicare carichi superiori sul polimero [47]. Il monomero dienico è tipicamente dicitilopendadiene o etilene norbornene, e le temperature di utilizzo tipiche si trovano in un range tra -45°C e 150°C, fino a toccare il massimo di 180°C con il vapore [48]. Tra le principali proprietà risaltano un'elevata resistenza all'invecchiamento e alla compressione, ai fluidi polari, all'acqua calda, all'umidità e al vapore anche fino ai 200°C in atmosfera non ossidante, all'irraggiamento solare e all'esposizione UV [49]; offrono inoltre una buona durabilità e stabilità di colorazione, facilità di manutenzione, isolamento elettrico, ma scarse proprietà fisiche e di resistenza alla fiamma. Si può trovare l'EPDM in qualità di fogli o come sostanza liquida, e la sua applicazione di punta è senza dubbio il settore automotive. Tra queste si evidenziano tubi per l'impianto di riscaldamento, di raffreddamento e il radiatore, guarnizioni dei finestrini e delle porte, cinture, connettori e isolanti per cavi, coperture, parti del freno e nell'olio motore come stabilizzatore di calore; in combinazione con altri polimeri si impiegano

per produrre paraurti, coperture per l'impermeabilizzazione e sigillanti [48]. L'EPDM viene prodotto a livello industriale partendo da soluzioni polimeriche, e ancora una volta attraverso la polimerizzazione catalizzata di Ziegler Natta, o quella impiegando i catalizzatori metalloceni, in forma finale di pellets (fig.3.10) [49].

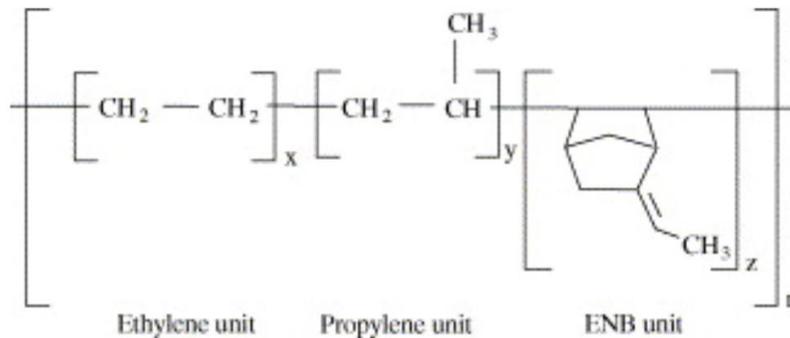


Figura 3.10: EPDM con etilidene norbornene come diene [50]

Gli elastomeri termoplastici olefinici mostrano proprietà meccaniche molto interessanti per l'utilizzo in svariati campi, tra queste risaltano un'elevata resistenza agli urti, durezza shore tra i 60 A e i 60 D (a seconda di forma e dimensione del penetratore e della forza applicata) e una spiccata resistenza chimica e una densità inferiore ai tipici elastomeri tipica degli elastomeri termoplastici. Per questo motivo, i campi di utilizzo principali sono proprio quelli in cui l'affidabilità e la durata dei componenti sono al primo posto nelle gerarchie di importanza [45]. L'EPDM non viene reticolato completamente, ma a volte si preferisce conferirgli un certo grado di crosslinking in modo tale da migliorare alcune sue proprietà.

In questo modo ad esempio si registrano più alti valori di tenacità e di resistenza alle alte temperature e alla compressione, a discapito di una diminuzione di morbidezza del componente. La risposta di questi materiali può essere ulteriormente migliorata utilizzando rinforzi e altri tipi di cariche, additivi come antiossidanti e stabilizzanti UV soprattutto nel campo automotive, lubrificanti, stabilizzanti termici, coloranti a additivi di processo. Inoltre, a differenza degli elastomeri termoplastici vulcanizzati, non richiedono il trattamento chimico di reticolazione; oltre a ridurre i costi si garantisce così un processo più semplice, veloce e ripetibile, e la possibilità di colorazioni chiare o trasparenti [41]. Come anticipato, questi polimeri trovano impiego in numerose applicazioni, tra cui per l'appunto il campo delle vetture, in cui vengono utilizzati per realizzare le parti esterne, le coperture dei mezzi e in sostituzione del PVC, ma anche nel campo del packaging; imballaggi per cibo, bibite sportive, birra e vino, succhi di frutta, cosmetici e diversi articoli farmaceutici vengono prodotti con TPO. Anche nel campo dell'elettronica i TPO trovano impiego, in particolare per cavi flessibili, cavi per ripetitori ed elettrodomestici, ed offrono un basso tenore di fumo generato e buona resistenza alla fiamma [51]. Nel caso delle versioni parzialmente reticolate è possibile anche l'utilizzo come paraurti per le autovetture grazie alla tenacità superiore. Principalmente sono due le tecniche più impiegate per la produzione dei TPO. La soluzione più classica consiste nella semplice miscelazione meccanica di polipropilene ed EPDM in condizioni di alte temperature e attraverso la sollecitazione ad alti sforzi di taglio (fig.3.11).

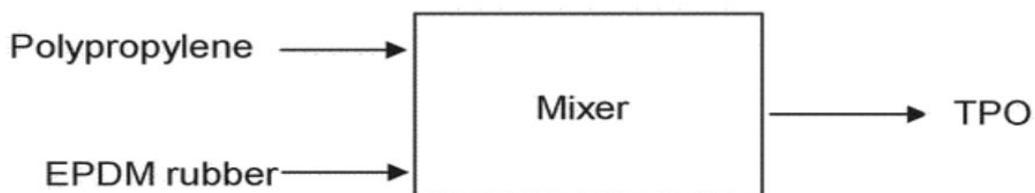


Figura 3.11: Sintesi TPO per semplice miscelazione [41]

L'alternativa più comune è rappresentata dall'utilizzo di un catalizzatore come un metallocene che va inserito nel reattore stesso per velocizzare la miscelazione. In questo modo si abbassano i tempi e i costi della produzione dell'elastomero termoplastico olefinico, ed è possibile raggiungere livelli di morbidezza superiori rispetto al primo metodo, ma è possibile ottenerlo solo dai produttori dei polimeri stessi.

3.2.3 Elastomeri termoplastici vulcanizzati (TPV)

I TPV vengono introdotti sul mercato negli anni '80 dalla compagnia Monsanto, come blend di polipropilene ed EPDM con il nome commerciale di Santoprene, e come già descritto sono composti da una fase elastica gommosa e una più dura termoplastica. Ancora oggi gli elastomeri termoplastici vulcanizzati sono principalmente basati su polipropilene ed EPDM, ma è possibile trovare anche versioni nuove, specialmente a causa del fatto che il brevetto iniziale è scaduto a fine anni '90; fino a 15 nuove alternative sono state proposte negli Stati Uniti, 10 in Europa e segue l'Asia con una grande velocità di sviluppo. Inoltre, sono state proposte versioni non basate sul polipropilene come termoplastico ed EPDM come gomma, ad esempio i TPV NBR/PP con gomma nitrile, IIR/PP con gomma butilica, ACM/Nylon con gomma poliaccrilica; tuttavia non presentano un tasso di crescita annuale analogo a quello dei PP/EPDM, che rimangono l'alternativa più scelta con una domanda crescente del 6% ogni anno negli USA [41].

La produzione dei TPV è molto simile a quella dei TPO convenzionali, eccezion fatta per la reticolazione indotta durante il processo di mixing dei componenti polimerici. In questo modo si verifica la cosiddetta vulcanizzazione dinamica in situ della fase gommosa, fase gommosa di EPDM che viene miscelata omogeneamente con la fase termoplastica, disperdendosi nella matrice polimerica continua di polipropilene mentre è sottoposta al crosslinking. La vulcanizzazione si verifica durante lo stadio di mixing; in questo modo è possibile ottenere tempi cicli di produzione decisamente più corti rispetto ai tradizionali elastomeri (può durare da secondi a minuti massimo), che richiedono invece uno step di vulcanizzazione aggiuntivo (fig.3.12).

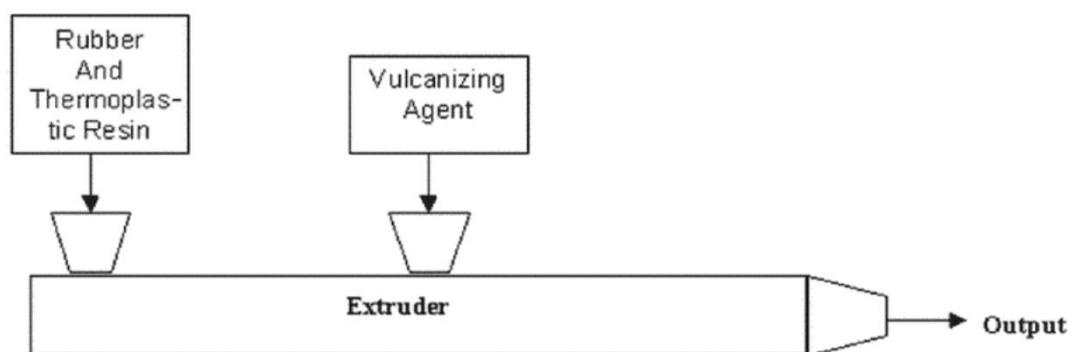


Figura 3.12: Schema di produzione TPV [41]

Questo vale chiaramente anche nel processo di estrusione e di coestrusione, e si può evitare una fase molto costosa e dispendiosa di tempo sulla linea di produzione. Dal momento che la reticolazione così ottenuta svanisce al raggiungimento della temperatura di fusione, i TPV sono validi candidati per i processi di estrusione e stampaggio a iniezione come i termoplastici classici. Una volta che il componente finito si raffredda mentre ritorna a temperatura ambiente, il crosslinking si rigenera e le proprietà iniziali vengono ripristinate, a differenza dei tipici termoindurenti. Rispetto agli elastomeri tradizionali, i TPV mostrano migliori proprietà estetiche come lucentezza e vastissima scelta di colori, ma anche vantaggi tecnologici come una maggior flessibilità di design e una riciclabilità più agevole senza perdere in maniera

evidente le loro proprietà. Possono essere scelti come alternativa dei TPO in diverse applicazioni, grazie a più alti valori di resistenza a compressione e fatica, all'ozono e all'irraggiamento UV, temperature di esercizio superiori (tra i -40°C e i 130°C) e migliore resistenza agli oli. Presentano valori di durezza tra i 20 Shore A e i 70 Shore D [44].

Principalmente vengono impiegati nel campo automotive (12%) che non riguarda gli pneumatici, come ad esempio pedali, guarnizioni per finestrini, tubi flessibili, anelli di tenuta, alloggiamenti vari; sono utilizzati anche nell'architettura, come decorazioni per soffitti e pavimenti, per le produzioni di accessori come stivali in sostituzione della gomma classica, nel campo medico e per le attrezzature da ufficio.

La ricetta di Monsanto per la vulcanizzazione prevedeva l'utilizzo di zolfo e di acceleranti come il 2-bis(benzotiazolil)disolfuro (MBTS) o il tetrametiluram disolfuro (TMTD); negli anni è stato preferito invece l'impiego di una resina fenolformaldeidica con cloruro di stagno come attivatore. Questo processo induce però due principali problematiche: i componenti così realizzati mostrano una spiccata igroscopicità con la tendenza di assorbire umidità anche a temperatura ambiente, e una colorazione marrone scuro che rimane complicata da nascondere. Il primo ostacolo può essere superato a fronte di un trattamento di asciugatura ad alta temperatura prima della lavorazione che però risulta lento e complicato, per la colorazione si può intervenire utilizzando una combinazione adatta di pigmenti per raggiungere il grado voluto [43]. È anche possibile sostituire la resina con un perossido, così da realizzare componenti con una colorazione più chiara e permanente, e attraverso un processo più rapido, semplice, senza il rischio di assorbimento di umidità, e con la possibilità di conservare più a lungo i componenti. Tuttavia, anche questa scelta provoca complicazioni: la reticolazione della fase EPDM è in competizione con la degradazione del polipropilene. Si può infine aggiungere olio paraffinico per controllare la durezza finale [41].

Riassumendo, la formulazione tipica per la produzione di pezzi in TPV a base PP/EPDM contiene: polipropilene termoplastico, gomma EPDM, resina fenolformaldeidica con l'attivatore di cloruro di stagno o il perossido, e olio paraffinico; tutto il processo viene completato in un estrusore bivate con elevato rapporto L/D. È stato dimostrato che valori superiori di resistenza a trazione ed allungamento del materiale finale sono raggiungibili quando lo shear rate dello step di mixing è almeno 2000 s^{-1} , con la fase PP ad una temperatura di circa 170°C - 230°C ; durante la vulcanizzazione si sale invece a 2500 s^{-1} – 7500 s^{-1} , così da eseguire il processo con una durata di circa 20-60 secondi [43].

4. MATERIALI HUTCHINSON

4.1 NY18097

Questo primo grado di polipropilene viene modificato con anidridi, e rappresenta un esempio di copolimero random. Viene fornito in pellet ed è impiegato nei processi di estrusione e coestrusione, grazie alla sua capacità di aderire a molti materiali. La massima temperatura di processo a cui è lavorabile è di circa 260°C, e l'esposizione ad elevate temperature attiva l'anidride che incrementa l'efficienza del legame con il materiale da accoppiare nella coestrusione. Per ottenere questo risultato è però necessario scaldare il materiale oltre i 210°C per diversi minuti prima del contatto con l'altro polimero, così da migliorare la performance finale. A temperature intorno ai 300°C si sviluppano fumi e si va incontro alla degradazione più spinta del materiale, e dal momento che i gas svolti sono combustibili è da evitare il contatto esteso con l'ossigeno atmosferico; è pertanto opportuno lavorare in un ambiente dotato di adeguata ventilazione. Gli scarti possono essere portati in discarica o seguire la via dell'inceneritore secondo gli opportuni regolamenti. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.1.

Typical Properties			
Physical	Nominal Values	Test Method(s)	
Density ()	0.89 g/cm ³	ASTM D792	ISO 1183
Melt Flow Rate (230°C/2.16kg)	3.5 g/10 min	ASTM D1238	ISO 1133
Thermal	Nominal Values	Test Method(s)	
Melting Point (DSC)	156°C (313°F)	ASTM D3418	ISO 3146
Freezing Point (DSC)	101°C (214°F)	ASTM D3418	
Vicat Softening Point ()	125°C (257°F)	ASTM D1525	ISO 306

Figura 4.1: Principali proprietà da scheda tecnica del NY18097

1.2 NY22326

Il secondo grado di polipropilene è un copolimero eterofasico resistente ad alto impatto, caratterizzato da una buona resistenza al creep e rigidità, elevata stabilità termica e processabilità, resistenza chimica e allo stress-cracking. Per migliorare ulteriormente la rigidità questo materiale viene ulteriormente fatto nucleare, e le temperature tipiche di processo risultano nell'intervallo tra 230 e 260°C. Deve essere conservato in condizioni asciutte al di sotto dei 50°C e lontano dalle radiazioni UV; se così non fosse si verificherebbe un prematuro inizio di degradazione, che sarebbe responsabile di odori e cambi di colore che impattano anche sulle proprietà fisiche del materiale. Può essere riciclato attraverso macinazione e pulizia anche all'interno dello stesso impianto industriale. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.2.

Property	Typical Value	Test Method
Density	905 kg/m ³	ISO 1183
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	4 g/10min	ISO 1133
Flexural Modulus	1.100 MPa	ISO 178
Tensile Modulus (50 mm/min)	1.200 MPa	ISO 527-2
Tensile Strain at Yield (50 mm/min)	5,5 %	ISO 527-2
Tensile Stress at Yield (50 mm/min)	23 MPa	ISO 527-2
Heat Deflection Temperature (0,45 N/mm ²) ¹	80 °C	ISO 75-2
Charpy Impact Strength, notched (23 °C)	25 kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy Impact Strength, notched (-20 °C)	7,5 kJ/m ²	ISO 179/1eA

Figura 4.2: Principali proprietà da scheda tecnica del NY22326

4.3. NY22327

Quest'ultimo grado è un semplice omopolimero, caratterizzato da bassa fluidità per estrusione in continuo di nastri, funi e tubi. È anche indicato per soffiaggio e termoformatura. Tipicamente viene consigliata la lavorazione entro un anno dal suo ingresso in magazzino. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.3.

	Method	Unit	Typical Value
Rheological properties			
Melt Flow Index 230°C/2.16 kg	ISO 1133	g/10 min	1.8
Mechanical properties			
Tensile Strength at Yield	ISO 527-2	MPa	35
Elongation at Yield	ISO 527-2	%	10
Tensile modulus	ISO 527-2	MPa	1400
Flexural modulus	ISO 178	MPa	1300
Izod Impact Strength (notched) at 23°C	ISO 180	kJ/m ²	6
Charpy Impact Strength (notched) at 23°C	ISO 179	kJ/m ²	7
Hardness Rockwell - R-scale	ISO 2039-2		90
Thermal properties			
Melting Point	ISO 3146	°C	165
Vicat Softening Point	ISO 306	°C	
50N-50°C per hour			87
10N-50°C per hour			152
Heat Deflection Temperature	ISO 752	°C	
1.80 MPa - 120°C per hour			55
0.45 MPa - 120°C per hour			100
Other physical properties			
Density	ISO 1183	g/cm ³	0.905
Bulk Density	ISO 1183	g/cm ³	0.525

Figura 4.3: Principali proprietà da scheda tecnica del NY22327

4.4 NY18098

Questo materiale è un TPO a base polipropilene, duro e nero, adatto per i processi di estrusione e stampaggio a iniezione. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.4.

Property	Unit	Standard	Value
Hardness	SHORE D	ASTM D 2240	51
Density	g/cm ³	ASTM D 792	0.90
Tensile Strength at Break	MPa	ASTM D 412	15
Mod.of Elasticity %100	MPa		9
Mod.of Elasticity %300	MPa		12.50
Elongation at break	%		500
Compression Set	% @ 23°C 22 h	ASTM D 395	0
	% @ 70°C 22 h		0
	% @ 100°C 22 h		0
Abrasion	mm ³	ASTM D 1630	
Flammability Rating	HB, V ₀ , V ₁ , V ₂	UL 94	HB
Tear Resistance	N/mm	ASTM D 624	88

Figura 4.4: Principali proprietà da scheda tecnica del NY18098

4.5 NY13405

Il primo grado di TPV a base PP/EPDM; questo materiale è lo standard che si accoppia con la poliammide già utilizzato da Hutchinson, del quale sono state proposte due alternative da valutare. È composto da un 36,5% di EPDM, 11,5% di PP, 35% di olio paraffinico, 6 % di poliammide 6, 1% di carbon black, e circa il 10% di carica minerale a base silice. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.5.

PERMANENCE	English	SI Metric	ASTM TEST
Specific Gravity	0.98	0.98	D 792
MECHANICAL			
Tensile Strength			
Break, Die C, 0.125 in, 20 in/min (3.2mm, 500 mm/min)	1150 psi	8 MPa	D 412
Tensile Elongation			
Break, Die C, 0.125 in, 20 in/min (3.2mm, 500 mm/min)	350.0 %	350.0 %	D 412
Tensile Stress			
Die C 0.125 in, 20 in/min (3.2 mm, 500 mm/min)			
@ 100 %	750.0 psi	5.2 MPa	D 412
Tear Strength, Die C	160.0 pli	28.0 N/mm	D 624
Compression Set			
22 h @ 70 °C (158 °F), Method B, Type 2	37 %	37 %	D 395
22 h @ 125 °C (257 °F), Method B, Type 2	58 %	58 %	D 395
Hardness			
Shore A, 10 s delay	85	85	D 2240

Figura 4.5: Principali proprietà da scheda tecnica del NY13405

4.6 PRO369

Il PRO369 consiste nella prima alternativa allo standard; a differenza di quest'ultimo che è di origini americane, il PRO369 proviene dalla Germania. Il materiale è nuovamente un elastomero termoplastico vulcanizzato a base EPDM e polipropilene. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.6.

PERMANENCE	English	SI Metric	ASTM TEST
Specific Gravity	0.97	0.97	D 792
MECHANICAL			
Tensile Strength			
20 in/min (500 mm/min)	1160 psi	8 MPa	D 412
Tensile Elongation			
Break, 20 in/min (500 mm/min)	380.0 %	380.0 %	D 412
Tensile Stress			
20 in/min (500 mm/min)			
@ 100 %	700.0 psi	4.8 MPa	D 412
Tear Strength, Die C	166.0 pli	29.1 N/mm	D 624
Compression Set			
22 h @ 70 °C (158 °F), Method B, Type 2	37 %	37 %	D 395
22 h @ 125 °C (257 °F), Method B, Type 2	58 %	58 %	D 395
Hardness			
Shore A, 10 s delay	86	86	D 2240

Figura 4.6: Principali proprietà da scheda tecnica del PRO369

4.7 PRO369/A

Il PRO369/A è la seconda alternativa allo standard, è ancora una volta un elastomero termoplastico vulcanizzato a base EPDM e polipropilene, di origini tedesche. Le principali proprietà da scheda tecnica sono riportate in figura 4.7.

PERMANENCE	English	SI Metric	ASTM TEST
Specific Gravity	0.98	0.98	D 792
MECHANICAL			
Tensile Strength			
Break, Die C, 0.125 in, 20 in/min (3.2mm, 500 mm/min)	1150 psi	8 MPa	D 412
Tensile Elongation			
Break, Die C, 0.125 in, 20 in/min (3.2mm, 500 mm/min)	350.0 %	350.0 %	D 412
Tensile Stress			
Die C 0.125 in, 20 in/min (3.2 mm, 500 mm/min)			
@ 100 %	750.0 psi	5.2 MPa	D 412
Tear Strength, Die C	160.0 pli	28.0 N/mm	D 624
Compression Set			
22 h @ 70 °C (158 °F), Method B, Type 2	37 %	37 %	D 395
22 h @ 125 °C (257 °F), Method B, Type 2	58 %	58 %	D 395
Hardness			
Shore A, 10 s delay	85	85	D 2240

Figura 4.7: Principali proprietà da scheda tecnica del PRO369/A

5. STRUMENTAZIONE E METODI

5.1 DSC

La prova DSC (differential scanning calorimetry) è una tecnica termo-analitica e consiste nel sottoporre il campione a riscaldamenti e raffreddamenti controllati attraverso rampe termiche prestabilite in una camera, e rilevando mediante una termocoppia la differenza di flusso termico tra il campione stesso e un riferimento noto mantenuti nelle stesse condizioni di riscaldamento, in funzione della temperatura. È importante specificare se la prova viene effettuata registrando il flusso termico in uscita o in entrata dal campione, vale a dire se in modo esotermico o endotermico, per poter interpretare le curve nel modo corretto. Quando il campione è sottoposto ad una transizione di fase, i flussi di calore al suo interno cambiano, e dalla loro analisi è possibile ricavare informazioni importanti sul materiale. Da una prova DSC in modalità esotermica, possono essere ricavate: la temperatura di cristallizzazione, riconoscibile come un picco presente nella curva (dal momento che la cristallizzazione è un fenomeno esotermico), la temperatura di fusione, individuata da un punto di minimo dal momento che è un fenomeno endotermico, e la temperatura di transizione vetrosa (T_g), individuabile come un punto di flesso dal momento che il polimero mostra una capacità termica superiore oltre la transizione vetrosa. In alcuni casi, è inoltre possibile apprezzare la cosiddetta “cold crystallization”, ovvero un picco di cristallizzazione durante la fase di riscaldamento. Questo è dovuto al fatto che se il polimero è stato precedentemente soggetto a raffreddamento molto rapido, durante la prima fase di riscaldamento le catene possono risistemarsi ed eventualmente organizzarsi in domini cristallini. Da questi dati si può valutare sia il controllo qualità, che il grado di cristallinità del materiale.

La strumentazione utilizzata è la “TA instruments Q20” (fig.5.1), vale a dire un sistema relativamente economico, per scopi di ricerca e insegnamento, affidabile e sostanzialmente adatto per gli interessi industriali; il vantaggio principale risiede nella vasta gamma di opzioni disponibili.



Figura 5.1: DSC “TA instruments Q20”

La cella centrale garantisce un'efficace riscaldamento e raffreddamento, con una più rapida risposta del segnale e sensibilità e risoluzione dei sensori di flusso superiori; l'isolamento termico è molto efficace e questo permette misure riproducibili e precise. La diminuzione di temperatura è ottenuta attraverso barre di raffreddamento in nichel che collegano il forno di argento ad alta conducibilità con gli anelli di raffreddamento. In questo modo il processo è veloce, accurato e versatile. Il sistema di raffreddamento è ad azoto liquido e può raggiungere i -180°C nella prova, con rampe di raffreddamento massime anche di $140^{\circ}\text{C}/\text{min}$; è anche possibile eseguire un raffreddamento ad aria come alternativa economica. Tra il campione e i sensori è posizionata una termocoppia, che controlla le condizioni del forno indipendentemente dagli altri sensori. La portata del gas di spurgo è controllata attraverso un sistema flessibile e varia da $0\text{mL}/\text{min}$ e $240\text{mL}/\text{min}$ con incrementi di $1\text{mL}/\text{min}$, e funziona per aria, ossigeno, azoto, e anche elio; all'occorrenza vengono anche preriscaldati prima dell'ingresso nella camera col campione. La fornace e i sensori mostrano lunghi tempi di vita e di conservazione; si può arrivare a rampe termiche di $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ senza perdere in linearità del riscaldamento, e può arrivare fino a circa 550°C . La preparazione del campione è importante, e può essere guidata attraverso set di stampi e matrici opzionali.

Lo strumento utilizzato fa riferimento alla modalità di misura esotermica. Per quanto riguarda il primo problema, i campioni vengono sottoposti ad un iniziale raffreddamento fino a -90°C prima di iniziare la prova; un primo riscaldamento fino a 325°C (H1), un primo raffreddamento fino a 0°C (C1), e un secondo riscaldamento di nuovo fino a 325°C (H2), tutti con una rampa termica di $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. La prova si conclude con una stabilizzazione a 40°C prima di poter riaprire la camera ed estrarre il campione. Per quanto riguarda il secondo problema, si segue nuovamente un raffreddamento iniziale a -90°C , un riscaldamento a $250^{\circ}\text{C}/270^{\circ}\text{C}$ per i polipropileni e a 325°C per il TPO, un raffreddamento a 0°C , riscaldamento ancora analogo al primo, e stabilizzazione finale a 40°C per l'estrazione del campione. Anche in questo caso è stata utilizzata una rampa termica di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

5.2 TGA

La prova TGA (thermogravimetric analysis) consiste nel misurare la variazione di peso di un campione soggetto a una rampa termica prestabilita in funzione della temperatura, o isotermicamente in funzione del tempo. Il materiale in forma di pellet, piccoli frammenti o polvere, così che la temperatura al centro del campione sia molto vicina a quella misurata del gas, viene collocato in un crogiolo appoggiato su una bilancia sensibile fino al millesimo di milligrammo, e la prova viene svolta in atmosfera controllata di aria o azoto. Il test è valido anche su materiali di natura inorganica. Attraverso questa prova si può valutare l'eventuale presenza di grandi quantità di umidità residua, dal momento che in quel caso si osserverebbe una perdita di peso evidente del campione intorno a 100°C . Si può seguire inoltre il processo di degradazione del polimero osservando di quanti step esso è caratterizzato, a quale temperatura T_0 inizia, e verificare la quantità di filler inorganico residuo. Si può infine visualizzare la curva in derivata, per registrare la temperatura alla quale è presente il massimo della velocità di degradazione.

La strumentazione utilizzata è la "TA instruments Q50", ovvero anche questa volta un modello progettato per la ricerca di base ed i laboratori industriali, ideale per controllo qualità a costi contenuti, con uno spazio di installazione richiesto ridotto.

Offre un controllo del flusso di massa integrale, la possibilità di cambiare la fonte di gas (aria o azoto) a piacimento durante la prova, e un'interfaccia del software semplice e una programmazione della temperatura della prova e della rampa termica precisa e veloce. La fornace è progettata su misura, con elementi riscaldanti leggeri progettati dalla TA instruments stessa (fig.5.2).

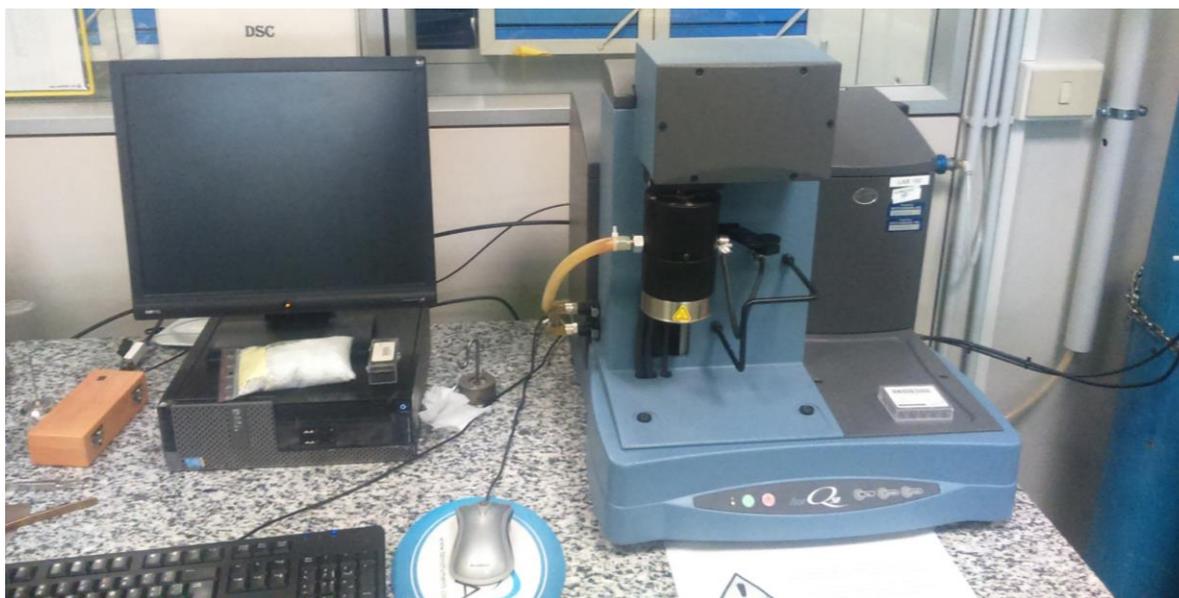


Figura 5.2: TGA “TA instruments Q50”

Viene garantita inoltre una lunga durata di vita dello strumento. È presente una termocoppia di controllo vicino al campione, ed una sopra ad esso; questo controllo permette di interrompere immediatamente la prova se le due temperature misurate mostrano uno scarto superiore ad un certo limite. In questo modo è possibile registrare contemporaneamente la temperatura del campione e la velocità con cui questo viene riscaldato. Il sistema assicura un flusso di gas costante e preciso attraverso valvole automatiche, che permettono anche il cambio di atmosfera quasi istantaneo per una buona riuscita della prova. La bilancia assicura grande precisione ed affidabilità anche fino a 1000°C. È integrato un sistema orizzontale di gas di spurgo che scorre attraverso il campione e in parte nella camera per pulirla da residui della degradazione, si limita inoltre il galleggiamento del campione mediante un controllo automatico. I gas svolti dal campione per degradazione o anche derivanti da reazioni chimiche, possono essere raccolti ed analizzati on-line da spettrometri di massa o a infrarossi in uscita dal forno della TGA. I crogioli sono disponibili in alluminio o platino da 50µL e 100µL, e in ceramica da 100µL, 250µL, e 500µL, in ogni caso quelli in alluminio o platino garantiscono una precisione superiore data dalla pulizia più agevole ed elevata inerzia chimica, ma l'alluminio non si può utilizzare oltre i 600°C. Quelli in ceramica possono essere utilizzati per campioni più grandi o a bassa densità, o che reagiscono col metallo. Sul mercato sono disponibili accessori come il forno aggiuntivo EGA, inerte e resistente all'adsorbimento dei prodotti di degradazione, ideato per realizzare combinazioni TGA/MS e TGA/FTIR.

La rampa termica scelta per queste prove è di 10°C/minuto. I provini relativi al primo problema sono stati riscaldati in azoto fino a 600°C, segue una stabilizzazione a 400°C, e un successivo riscaldamento fino a 820°C questa volta condotto in aria per l'ossidazione del carbon black. Per quanto riguarda il secondo problema, i campioni di NY18098 e NY22326 sono stati riscaldati in azoto fino a 600°C, stabilizzati a 400°C, e successivamente riscaldati fino a 820°C in aria; i materiali NY18097 e NY22327 hanno subito un unico ciclo di riscaldamento in azoto fino a 550°C, in quanto semplici polipropileni.

5.3 IR

La spettroscopia infrarossa rappresenta uno strumento piuttosto efficace per la caratterizzazione e l'identificazione dei materiali, sia organici che inorganici. Il campione viene esposto ad una radiazione infrarossa, ovvero quella zona dello spettro elettromagnetico tra il visibile e le

microonde, con una certa frequenza, e viene generata una banda di assorbimento con picchi legati all'energia relativa a specifici movimenti dei vari gruppi funzionali della sostanza. Infatti, quando la sostanza viene colpita dalla radiazione, una parte dell'energia viene trasformata in energia vibrazionale. Di conseguenza, il grafico che lo strumento mostra una volta conclusa la prova costituisce una vera e propria "impronta digitale" specifica della data molecola, che ne determina la natura in modo inconfutabile. I risultati sono tipicamente espressi attraverso un diagramma che relaziona la percentuale di trasmittanza o di assorbanza, in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente. I parametri fondamentali del grafico sono dunque tre: la posizione dei picchi, ovvero la lunghezza d'onda che caratterizza l'assorbimento di ciascun gruppo funzionale; la forma, che può essere stretta e simmetrica o larga e asimmetrica, a causa ad esempio della presenza di impurezze o sovrapposizione di bande; l'intensità, che fornisce informazioni sulla probabilità che si verifichi quella specifica transizione.

La strumentazione utilizzata nel corso di questo lavoro di tesi è uno spettrometro "Thermo Scientific Nicolet iS5", uno strumento compatto da laboratorio, utilizzato principalmente per ricerca e controllo qualità dei prodotti in ambito industriale e farmaceutico. Lo strumento presenta un telaio esterno in lega di magnesio alto circa 26 centimetri e pesante 10 kg con ottime proprietà meccaniche e di smorzamento delle vibrazioni, con il laser a diodi a controllo termico che garantisce una lunga durata del sistema. La manutenzione risulta semplificata, in quanto la sostituzione della sorgente IR non richiede l'apertura della macchina. È possibile utilizzare polveri, soluzioni di materiale o anche, come in questo caso, direttamente pellets di polimero, velocizzando il processo.

5.4 Reometro

Come anticipato nel capitolo precedente, i reometri sono gli strumenti che vengono utilizzati per studiare le proprietà reologiche dei materiali inseriti in configurazioni variabili, attraverso diverse condizioni di stress, temperatura e deformazione. Tipicamente si fa riferimento a quelli rotazionali, e il sistema di funzionamento prevede la presenza di un elemento fisso e uno mobile. Nella versione piatto-piatto si tratta di due piatti affacciati e paralleli, e quello inferiore viene messo in rotazione attraverso con una certa velocità attraverso un motore; in questo modo nel campione polimerico compreso tra i piatti si instaura un flusso di scorrimento e si risale al gradiente di scorrimento. Sul piatto superiore viene collegato un trasduttore capace di rilevare il valore della coppia necessaria per sostenere il flusso nel polimero. Ottenute queste due grandezze il valore della viscosità è facilmente calcolato, attraverso una relazione che lega parametri geometrici della macchina e fisici del materiale. I valori di viscosità complessa e dei moduli conservativo G' e dissipativo G'' mostrati dal reometro sono indici di proprietà e strutture diverse nei materiali; per bassi valori di frequenza il comportamento del polimero è tipicamente più elastico, mentre per alti valori diventa più viscoso, e tali valori sono influenzati dalla struttura molecolare interna del materiale. Inoltre, dall'incrocio delle curve relative a G' e G'' si definisce il "punto di crossover", superato il quale il polimero mostra un comportamento prettamente viscoso o elastico opposto rispetto a quello mostrato prima del punto. Si ricavano anche dettagli sul peso e sulla struttura molecolare del campione, e della sua risposta a diverse temperature; la conoscenza di questi fattori è decisiva per lo studio della processabilità dei polimeri.

Il provino adatto per i test reologici viene preparato attraverso una pressa; in alternativa si potrebbero utilizzare direttamente i pellet di polimero all'interno del reometro ma con più difficoltà nel controllare il materiale e la sua plastificazione omogenea con assenza di bolle e difetti. La strumentazione utilizzata è la "Carver C", ovvero una pressa idraulica automatica da laboratorio che dispone di una forza di serraggio da 15 a 48 tonnellate (fig.5.3).



Figura 5.3: Pressa “Carver C”

È possibile controllare in tempo reale la temperatura e la forza, impostare rampe termiche fino a 250 diverse formulazioni, e definire un programma di riscaldamento automatico del sistema. Con gli stampi opportuni, è possibile realizzare provini per numerosi test, e trova le principali applicazioni in controllo qualità e ricerca di base. Due termocoppie assicurano un’efficace misura della temperatura delle piastre, che vengono raffreddate attraverso un flusso di acqua, e i fumi svolti nel processo aspirati attraverso una cappa.

Il reometro utilizzato è il viscosimetro rotazionale “Ares G2”, che dispone di un attuatore che controlla la deformazione, la coppia, e gli sforzi di taglio e normali sul provino. Tra le sue caratteristiche spiccano una grande precisione nelle misure e nel controllo di sforzo e deformazione, un sistema di controllo della temperatura brevettato, software opzionali dalle elevate prestazioni, e la disponibilità di motore e trasduttore indipendenti. Lo stress viene misurato attraverso la coppia richiesta per mantenerlo nella posizione iniziale con un meccanismo brevettato, senza la necessità di sistemi di correzione dei valori, per misure più precise; il motore della macchina presenta inoltre elevate rigidità e concentricità. La temperatura nella camera viene rilevata da un termometro a resistenza in platino in contatto con entrambi i piatti, così da eliminare più complesse calibrazioni e misurare la temperatura dell’aria intorno alle piastre. I parametri principali vengono mostrati anche in un display sopra la camera, dal quale è possibile modificarli anche durante la prova. Si può aggiungere un forno a convezione forzata (FCO), progettato per polimeri sia termoplastici che termoindurenti, che garantisce stabilità termica controllata da fino a 5 termocoppie, rampe di riscaldamento e raffreddamento veloci fino a 60°C/min grazie a flussi di aria contro-rotanti, e completa assenza di ossigeno. Quando sono richiesti raffreddamenti particolarmente spinti si può utilizzare un sistema ad azoto liquido che permette di raggiungere temperature anche di -150°C, o sistemi meccanici che però si fermano a -100°C. Il flusso d’aria si scalda passando attraverso due elementi riscaldanti che ne aiutano anche il mescolamento e l’omogenizzazione. Sono disponibili diverse configurazioni geometriche dei piatti, ad esempio quelli con rugosità molto elevata per ridurre lo scorrimento di materiali poco viscosi, o in polifenilsulfone con bassa espansione e conducibilità termica. In genere si utilizzano piatti in alluminio che possono essere scartati alla fine della prova se troppo sporchi o rigati, altrimenti puliti accuratamente e riutilizzati (fig.5.4).

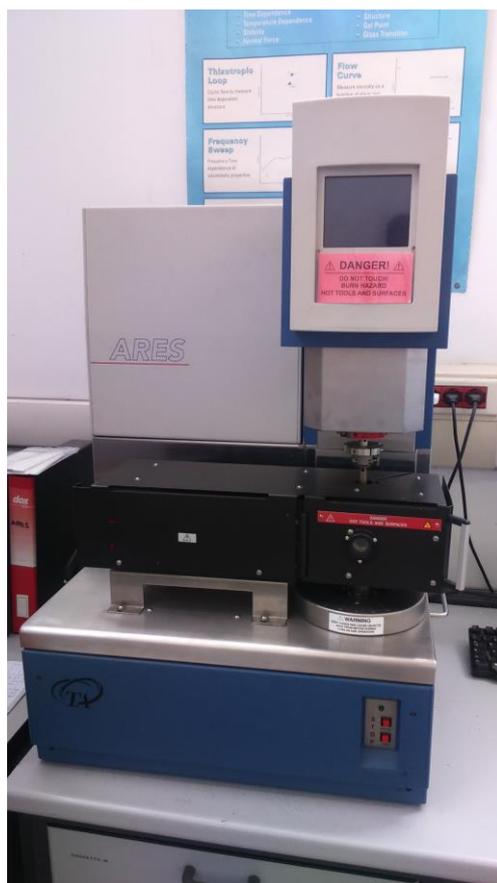


Figura 5.4: Viscosimetro rotazionale “Ares G2”

Come anticipato, prima di procedere con i test reologici è stato necessario preparare i provini a forma di disco con la pressa descritta in precedenza. La procedura per la corretta realizzazione del campione prevede l’inserimento di una certa quantità di pellet polimerico nello stampo, ovvero una piastra di bronzo con 4 fori circolari. Lo stampo si posiziona su una piastra metallica, viene riempito di polimero, e si copre con la seconda piastra. Una volta che la pressa ha raggiunto la temperatura prescelta, le piastre vengono inserite sulla lastra inferiore mobile; una volta chiusa la macchina questa sale fino a che con quella superiore non si esercita una certa pressione sul materiale. La quantità di polimero richiesta è variabile a seconda della sua viscosità, tipicamente è sufficiente circa mezzo grammo di granuli per campione, quindi poco più di 2 grammi per ciclo di stampaggio. Tra lo stampo e le piastre si applica uno strato in teflon e si spruzza un agente distaccante, così da favorire la formazione di provini con una superficie omogenea, e limitare la quantità di materiale che si attacca allo stampo. Una volta azionata la pressa, è necessario lasciare le piastre in contatto ma senza ancora l’applicazione della pressione definitiva sul materiale, così da completare una fase di preheating, più o meno lunga a seconda del tipo di polimero. Completato questo step, si procede con il degasaggio dei campioni, realizzato con una sequenza di compressione ed apertura dello stampo; questa fase è di grande importanza, in quanto è necessaria per evitare la formazione di bolle sui dischetti finali che ne comprometterebbero l’analisi. Bolle d’aria nel campione altererebbero infatti le misure, in quanto restituirebbero valori di viscosità falsata. Terminato il degasaggio, la pressa viene chiusa e si applica una forza di serraggio di circa 100 bar per un tempo prestabilito. Pronti i provini, lo strumento viene raffreddato da canali di raffreddamento ad acqua, e i dischetti vengono estratti; lo stampo viene pulito e quindi preparato per il ciclo successivo. I campioni ottenuti presentano uno spessore di circa 1 millimetro, e un diametro pari a quello dei piatti del reometro. Riguardo il problema numero 1, i provini dello standard NY13405 sono stati realizzati

impiegando 2 minuti di preheating, e 2 minuti di pressatura finale; la temperatura del processo è stata di 235°C. La scelta della temperatura è stata presa sulla base delle indicazioni fornite dall'azienda sulle condizioni di lavorazione in estrusione; dal momento che questo materiale viene estruso a 225°C di temperatura di testa, è stata impiegata una temperatura di 10°C superiore per favorire l'ottenimento di un campione il più possibile omogeneo. Nello stesso modo, anche per la prima alternativa PRO369 sono state utilizzate le analoghe condizioni; tuttavia, il risultato è stato molto diverso. Se per il primo TPV non ci sono state difficoltà nel produrre i dischi, gli stessi parametri non hanno invece permesso l'ottenimento di provini utilizzabili del secondo materiale. La temperatura è stata quindi alzata a 245°C, e il tempo di preheating portato a 3 minuti. In questo modo è stato possibile stampare dei provini utilizzabili per la prova al reometro, ma comunque non perfettamente omogenei. Per quanto riguarda la seconda alternativa, il PRO369/A, è stata scelta la stessa temperatura impiegata per l'ultimo elastomero termoplastico, ma con il preheating utilizzato per lo standard iniziale. Il risultato è stato soddisfacente, e i provini così raccolti sono stati sottoposti allo studio con il reometro.

Il procedimento utilizzato per la preparazione dei provini del problema 2 è analogo a quello relativo al problema 1. I dischetti del TPO NY18098 relativo allo strato esterno del problema 2 sono stati realizzati a 260°C, dal momento che è la temperatura massima che incontra nel profilo vite dell'estrusore. Lo stampaggio è stato completato con 2 minuti di preheating e altrettanti di pressatura finale, e il risultato è stato soddisfacente. Per quanto riguarda i polipropileni invece, sono state utilizzate condizioni di processo differenti. Per il materiale standard NY18097, è stata impiegata una temperatura di 260°C, perché questa rappresenta la condizione in cui viene coestruso con il TPO. Inizialmente sono stati impiegati 2 minuti di preheating e 2 di pressatura, ma il risultato è stato pessimo, in quanto la presenza di bolle ha portato allo scarto di tutti i dischetti. Diversi tentativi sono stati completati aumentando il tempo di preheating a 3 minuti e la temperatura a 265°C, ma senza miglioramenti apprezzabili. Provini utilizzabili per l'analisi reologia sono stati infine ottenuti aggiungendo tra lo stampo e lo strato in teflon due fogli di alluminio; in questo modo la presenza di bolle è stata ridotta al minimo e ai bordi o completamente evitata. Per la realizzazione dei dischetti di NY22326 e di NY22327 è stata sfruttata invece della semplice carta forno, sempre interposta tra stampo e strato in teflon adesso alle piastre, che ha permesso l'ottenimento di provini omogenei e contraddistinti da una leggera peluria superficiale. Per entrambi i materiali sono stati impiegati 2 minuti di preheating e altrettanti di pressa finale, e la temperatura dei cicli è stata di 240°C. Ricordando il primo problema, la scelta di queste temperature risiede nel fatto che la temperatura di testa dell'estrusore adoperata industrialmente per lo standard NY18097 è di 230°C. Anche in questo caso i provini ottenuti sono stati considerati soddisfacenti, e pronti per lo studio al reometro.

Lo strumento viene portato alla temperatura voluta, in ogni caso oltre quella di transizione vetrosa o di fusione del materiale, e si inserisce quindi il provino tra i piatti del reometro. Il sistema ha eseguito automaticamente in precedenza le calibrazioni necessarie, e va invece tarato lo "zero gap", con valori di coppia e forza nulli. Una volta che la temperatura si è stabilizzata, i piatti vengono portati a contatto col dischetto polimerico, e a seconda della sua viscosità saranno più o meno chiusi per consentire un saldo grippaggio del campione da parte dello strumento per poter eseguire una prova efficace; nel caso il polimero venisse spinto fuori dalla zona compresa tra i piatti, è necessario rimuovere il materiale superfluo. L'ultimo passaggio da effettuare prima di iniziare con i test reologici in frequenza consiste nell'identificazione del campo di viscoelasticità lineare del materiale. Questa zona si identifica attraverso la prova di "strain sweep", ovvero un test a frequenza costante scelta a 100 rad/s perché rappresenta il massimo raggiungibile dallo strumento, e simula quindi le condizioni peggiori sul provino. L'intervallo delle deformazioni percentuali copre i valori tra 0,01% e 500%, e l'obiettivo è quello di definire la zona in cui i moduli rimangono costanti; da un certo valore di deformazione in avanti si assiste a un crollo di G' e G'' .

Oltre questo valore soglia quindi, i moduli non sono più indipendenti dalla deformazione, e diminuiscono in modo non lineare.

5.5 Dinamometro

La prova a trazione rappresenta uno dei test meccanici più diffusi sui materiali polimerici, insieme a quella a compressione, flessione ed impatto, ed è un metodo piuttosto veloce per studiarne la natura più o meno fragile o plastica e la struttura. Tipicamente si realizzano provini definiti “ad osso di cane”, la cui forma e dimensioni sono definite in maniera ben definita da norme, con un tratto utile centrale avente una determinata larghezza, e le estremità aventi sezione maggiore per permetterne il bloccaggio a due morsetti che sono posti in moto relativo tra loro. Uno di questi resta fissato in basso, l'altro è agganciato ad una traversa mobile e ad una cella di carico; la traversa viene posta in movimento con una certa velocità fino alla rottura del campione. La scelta del sistema ad osso di cane risiede nel fatto che in questa configurazione lo sforzo massimo si registra nella sezione sottile del provino, utilizzando quelli a forma rettangolare si raggiunge invece nelle estremità. La cella di carico collegata al moltiplicatore superiore registra la forza agente sul provino e i dati raccolti vengono tipicamente diagrammati in funzione della deformazione (ricavata dallo spostamento della traversa) per ottenere delle curve sforzo/deformazione. Attraverso questa tipologia di analisi si ricavano parametri importanti per la descrizione del comportamento meccanico del materiale, come ad esempio il modulo elastico, la deformazione percentuale a rottura e lo sforzo a rottura. Il test può anche essere eseguito per un controllo qualità, e per l'individuazione di eventuale punto di snervamento nel campione.

La strumentazione utilizzata durante il presente lavoro di tesi è un dinamometro “Instron 5966”, ovvero una variante della serie 5960 (fig.5.5).



Figura 5.5: Dinamometro “Instron 5966”

Tale macchina è classificata come sistema da banco a doppia colonna, e mostra un'elevata flessibilità per quanto concerne la possibilità di effettuare test in diverse configurazioni e su diversi materiali. Lo strumento viene generalmente utilizzato per polimeri, metalli e gomme, utilizzati per la fabbricazione di diversi componenti con applicazioni anche non a temperatura ambiente. Le velocità di salita della traversa vanno da 0,001 fino a 3000 mm/minuto, con il limite di 1 kHz per la velocità di acquisizione dei dati relativi alle prove. È a disposizione un ampio set di morsetti, e la possibilità di sfruttare elevate altezze per l'esecuzione dei test. Il modello 5966 rappresenta una versione con uno spazio di prova verticale fino a 1756 millimetri, e una capacità di 10 kN.

Come anticipato, è necessario preparare i provini per la prova, producendo campioni nella forma standard ad osso di cane. Le dimensioni dello stampo utilizzato sono tali da permettere di realizzare campioni lunghi 75 millimetri (di cui 30 millimetri di tratto utile), 10 millimetri di larghezza, e 1,8 millimetri di spessore.

Tali provini sono stati ottenuti per stampaggio a compressione in una pressa "Carver C" descritta in precedenza, utilizzando un procedimento analogo a quanto mostrato in precedenza; in questo caso, però, sono stati modificati i tempi di lavoro e in alcuni casi anche le temperature, in quanto le dimensioni dei provini risultano essere molto diverse rispetto al caso precedentemente descritto. In particolare, per i materiali del problema 1, è stata scelta una temperatura di 245°C per il NY13405, con 6 minuti di preheating e 3 di mantenimento sotto pressione. Per le alternative PRO369 e PRO369/A sono stati impiegati 7 minuti di preheating e 3 di mantenimento. Tuttavia, se per il PRO369/A questo è risultato sufficiente per produrre provini adatti, così non è stato per il PRO369. Questo TPV ha richiesto infatti delle condizioni più drastiche, ovvero 300°C e 10 minuti di preheating e di mantenimento per riuscire a realizzare campioni da poter testare, non riuscendo in ogni caso a stampare provini con superfici perfettamente uniformi. Per quanto riguarda il problema 2, il TPO NY18098 è stato stampato a 260°C con 7 minuti di preheating e 3 di mantenimento, e nello stesso modo sono stati ottenuti i campioni delle tre alternative di polipropilene. Le condizioni utilizzate per effettuare le prove di trazione sono le seguenti:

- velocità della traversa pari a 1mm/minuto, fino a raggiungere lo 0,25% di deformazione
- velocità pari a 50 mm/minuto fino a raggiungere la rottura del provino

Il motivo di questa scelta risiede nel fatto che da norma il valore del modulo viene calcolato nel primo intervallo, di deformazione (compreso tra 0 e 0,25%) e quindi è opportuno collezionare i dati a velocità di spostamento molto bassa in questo tratto, in modo da aumentare la precisione della misura.

6. ANALISI DEI RISULTATI

6.1 Problema 1

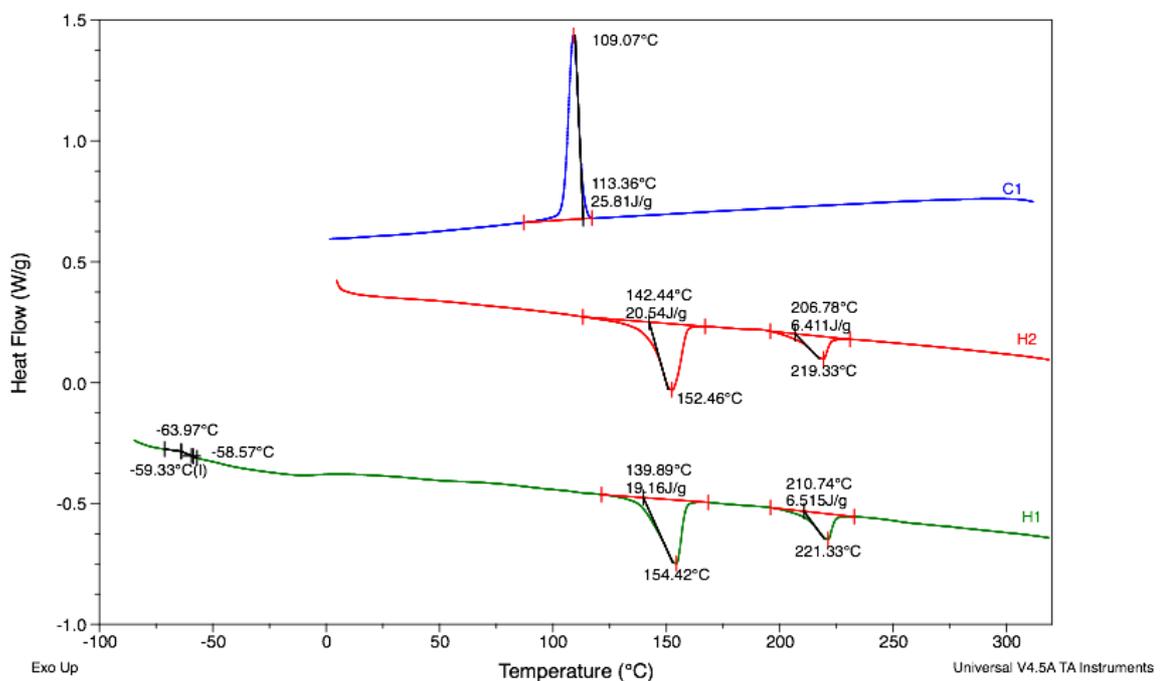
6.1.1 Introduzione

Come anticipato nell'introduzione alla tesi, la prima problematica oggetto del presente lavoro di tesi riguarda la risoluzione ad un problema verificatosi durante l'operazione di coestrusione di un bistrato TPE-PA12. In particolare, lo standard aziendale che funge da strato interno, NY13405, è stato sostituito dal fornitore con un secondo materiale (PRO369) avente, da scheda tecnica, le stesse caratteristiche e proprietà dello standard. In realtà, prove di coestrusione alle stesse condizioni operative dello standard hanno evidenziato l'impossibilità di ottenere un manufatto finale avente le stesse proprietà e performance del manufatto contenente lo standard. Scopo di questa prima parte del presente lavoro di tesi è, dunque, cercare di capire in cosa differiscono i due materiali e, eventualmente, offrire all'azienda una soluzione che possa permettere di continuare a produrre il bistrato con la nuova formulazione. Inoltre, è stata caratterizzata una terza tipologia di elastomero, PRO369/A, proposta all'azienda come nuova alternativa allo standard.

Per prima cosa, i materiali sono stati caratterizzati da un punto di vista della formulazione chimica e della struttura, così da verificare che, effettivamente, le alternative proposte fossero equivalenti allo standard. In secondo luogo, è stata approfondita l'analisi reologica dei campioni.

6.1.2 DSC

In seguito sono riportate le curve DSC relative ai materiali NY13405, PRO369 e PRO369/A (fig.6.1 (a)-(b)-(c)).



(a)

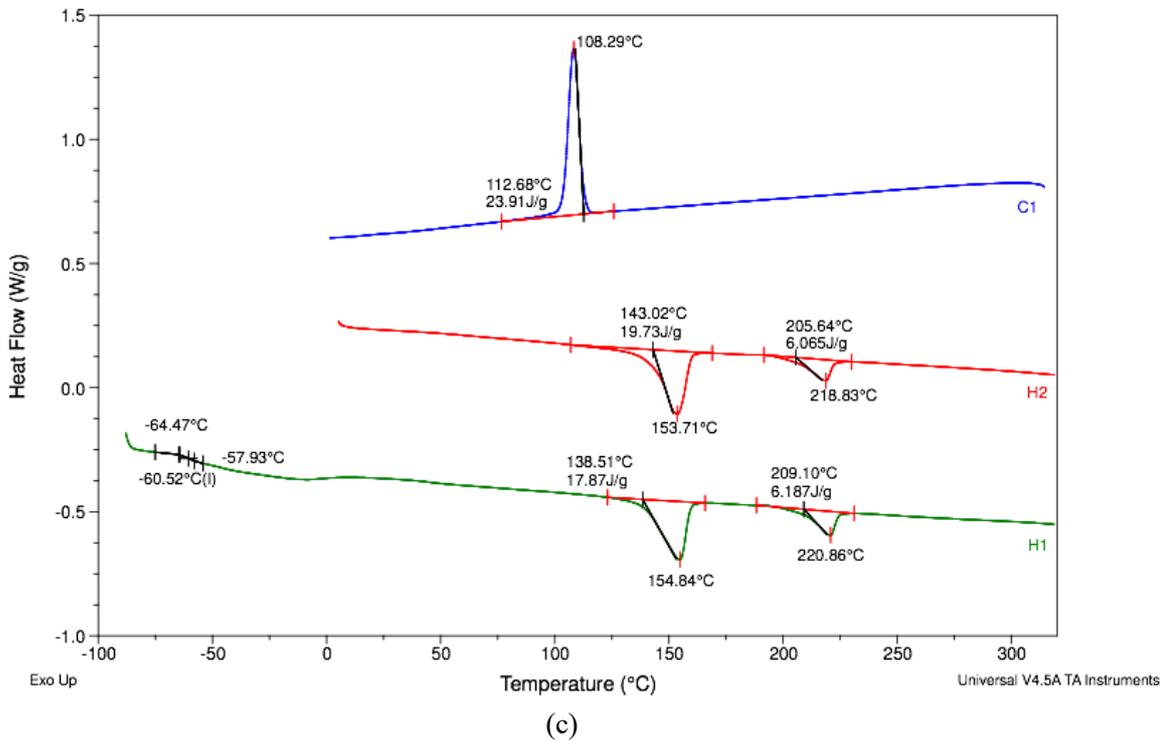
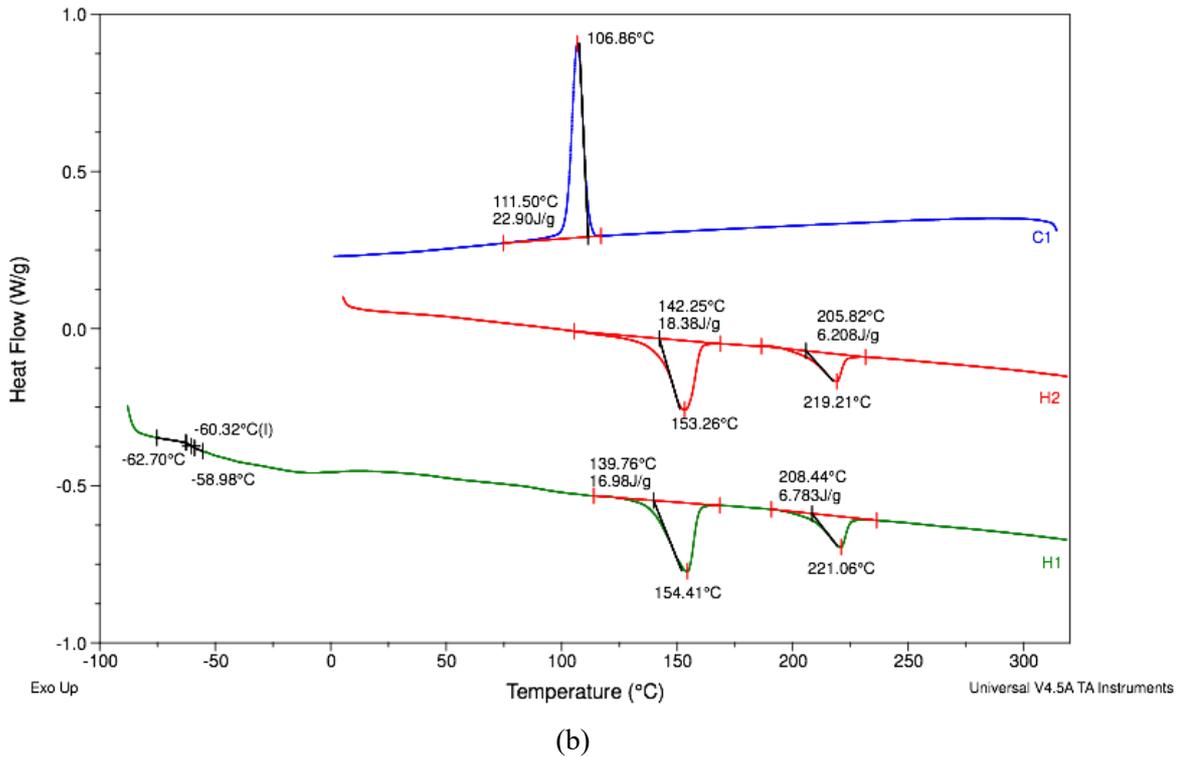


Figura 6.1: DSC NY13405 (a), PRO369 (b), PRO369/A (c)

Come mostrato nel capitolo precedente, da scheda tecnica questi materiali contengono il blend PP/EPDM con in aggiunta della poliammide 6. Il punto di fusione per questo tipo di nylon è di circa 220°C, mentre quello del polipropilene è generalmente superiore a 160°C. Confrontando le curve ottenute dai tre materiali, si può quindi osservare come nelle due fasi di riscaldamento si ritrovi il momento in cui fonde la poliammide, ma quello del polipropilene sia spostato a temperature inferiori.

Il motivo di questa incongruenza è da attribuire alla presenza di domini amorfi di fase gommosa EPDM, che diminuiscono la dimensione delle fasi cristalline di polipropilene e ne limitano fortemente la crescita. Variando quindi la percentuale di polipropilene, si assisterebbe ad un progressivo aumento o diminuzione ulteriore di temperatura di fusione, grazie ad una diminuzione o aumento di tensione interfaccia tra PP ed EPDM. Inoltre, per gli elastomeri termoplastici vulcanizzati come questi, anche il processo di crosslinking inibisce la crescita dei domini cristallini del polipropilene, favorendo la successiva fusione a temperature inferiori. Si osserva infine la temperatura di transizione vetrosa dell'EPDM vulcanizzato a circa -58°C . I principali risultati ottenuti sono per comodità raccolti nella tabella seguente (tab.6.1).

Tabella 6.1: Principali risultati DSC problema 1

	Tf1 PP, °C	$\Delta Hf1$ PP, J/g	Tc PP, °C	$\Delta Hc1$ PP, J/g	Tf2 PP, °C	$\Delta Hf2$ PP, J/g
NY13405	154,42	19,16	109,07	25,81	152,46	20,54
PRO369	154,41	16,98	106,86	22,90	153,26	18,38
PRO369/A	154,84	17,87	108,29	23,91	153,71	19,73

Sovrapponendo le curve, si può osservare come sostanzialmente l'andamento dei tre materiali sia analogo, a conferma del fatto che da schede tecniche e per formulazione i tre elastomeri termoplastici vulcanizzati sono equivalenti. Questo vale per tutti e due le fasi di riscaldamento e per quella di raffreddamento tra essi compresa (fig.6.2).

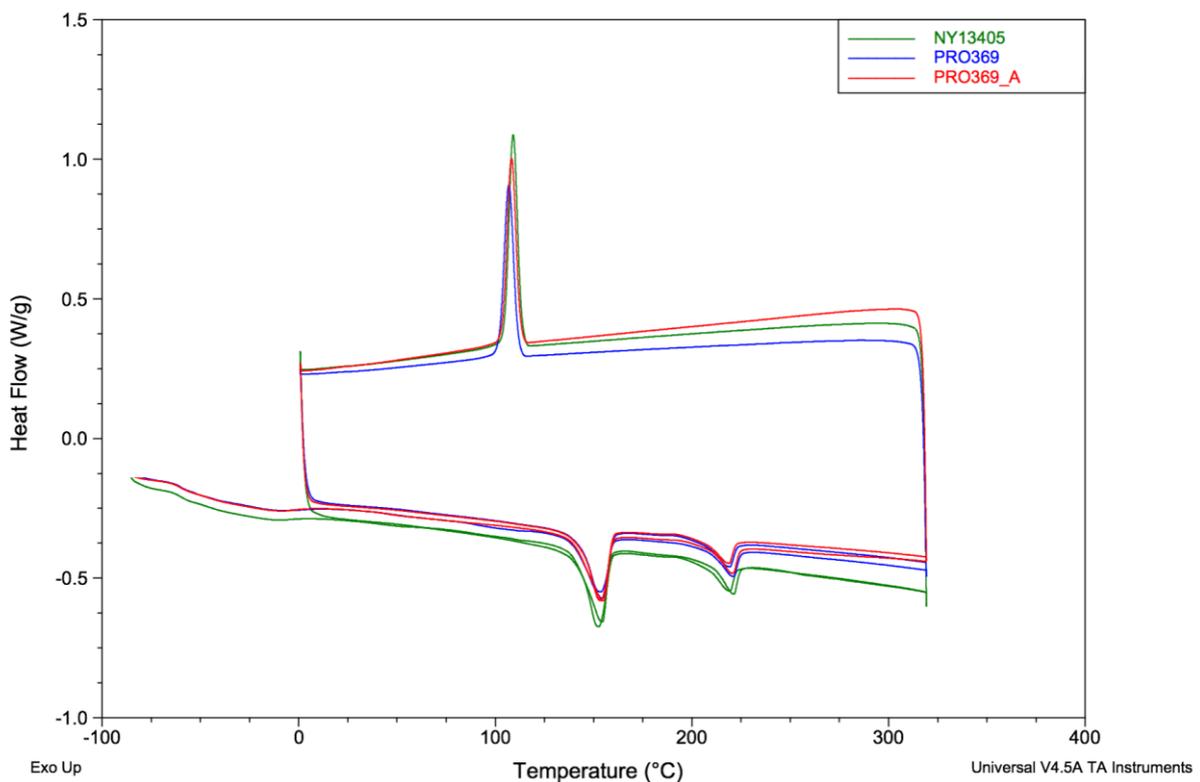
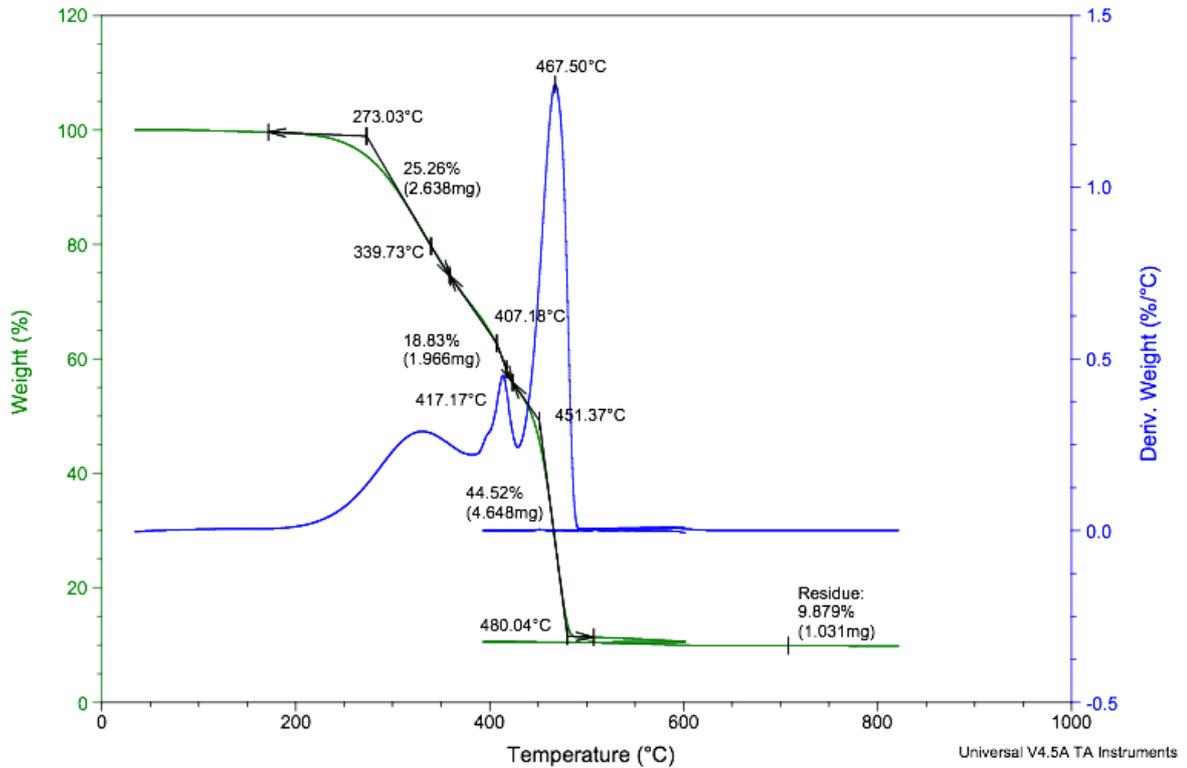


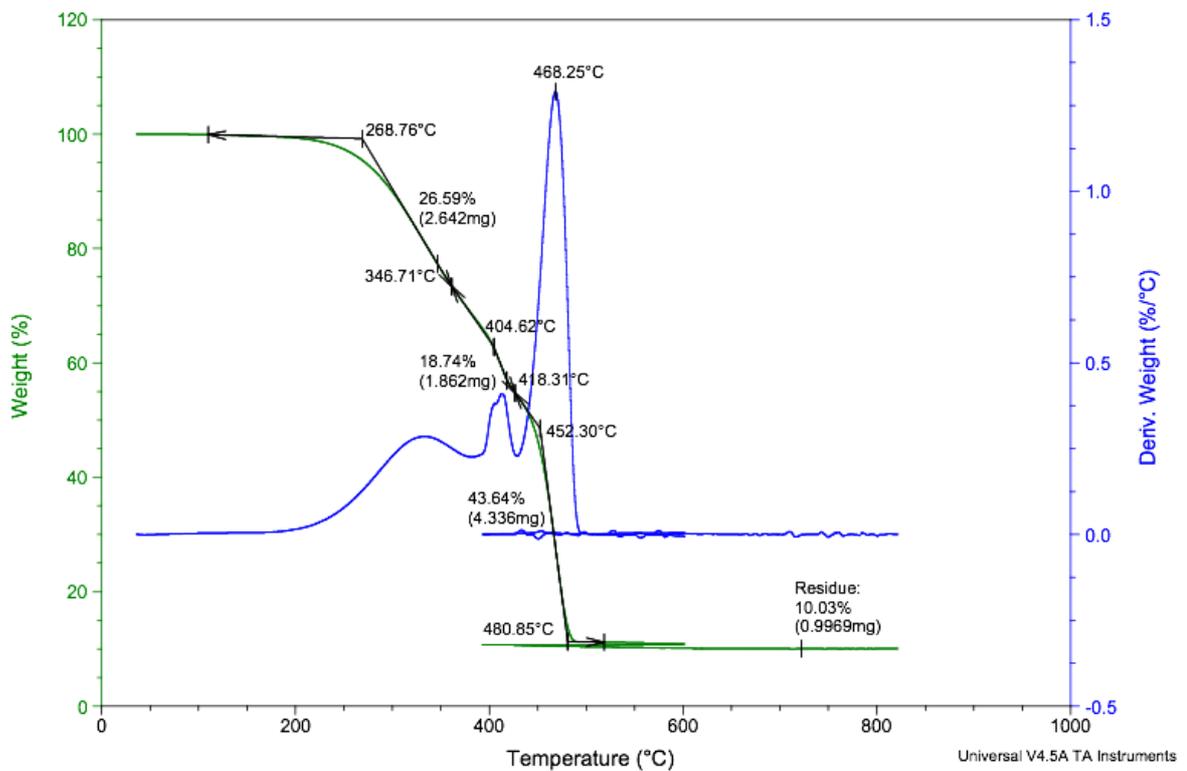
Figura 6.2: Sovrapposizione curve DSC problema 1

6.1.3 TGA

In seguito sono riportate le curve TGA relative ai materiali NY13405, PRO369 e PRO369/A (fig.6.3 (a)-(b)-(c)).



(a)



(b)

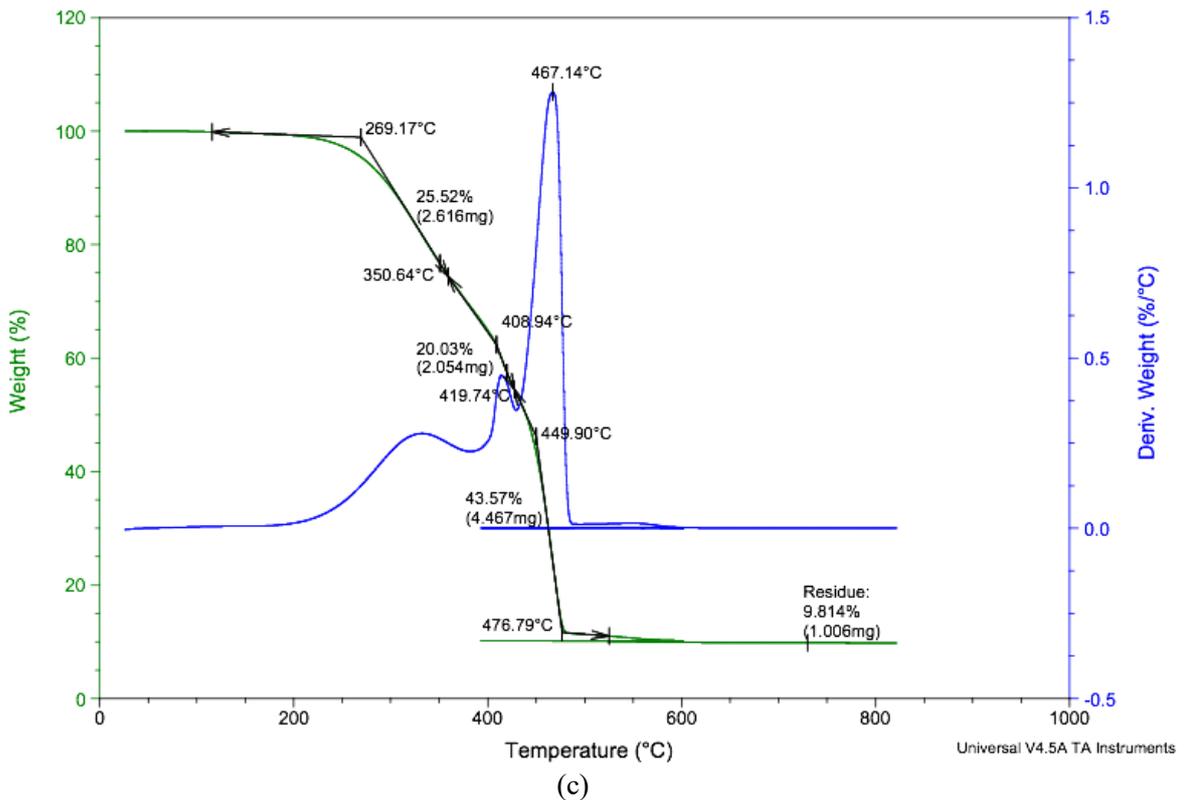


Figura 6.3: TGA NY13405 (a), PRO369 (b), PRO369/A (c)

I tre TPV mostrano tre picchi evidenti ciascuno nella curva in derivata, relativi quindi a tre step diversi di degradazione del materiale, l'ultimo dei quali è il più importante. Il primo inizia a circa 200°C con il massimo in curva derivata a circa 330°C, il secondo inizia a circa 380°C con il massimo a 410°C, e il terzo inizia a circa 430°C con il massimo a 467,50°C. Il primo step di degradazione è riconducibile alla presenza di plastificanti come l'olio paraffinico, che degradano a temperature relativamente basse rispetto al resto del polimero. Crescendo con la temperatura si incontra il secondo step, che rappresenta la degradazione della poliammide 6. Infine si decompone l'EPDM, e rimane il residuo finale di carica mineraria e carbon black che sarà poi eliminato attraverso il secondo riscaldamento in aria. Osservando la presenza di questi step in tutte tre le formulazioni è possibile trarne un'ulteriore conferma del fatto i materiali siano considerabili come analoghi. I principali risultati ottenuti sono per comodità raccolti nella tabella seguente (tab.6.2), con T_e e T_f temperature di inizio e fine perdita peso estrapolate sulla curva integrale, e T_{picco} il massimo sulla curva in derivata.

Tabella 6.2: Principali risultati TGA problema 1

	T_e , °C	Numero step	T_f , °C	Residuo, %	T_{picco} , °C
NY13405	273,03	3	480,05	9,87	467,50
PRO369	268,76	3	480,85	10,03	468,25
PRO369/A	269,27	3	476,79	9,81	467,14

Nonostante il diverso comportamento in estrusione, la sovrapposizione delle curve TGA dei tre elastomeri termoplastici è praticamente completa.

Risulta quindi che oltre alla DSC, anche la TGA conferma l'equivalenza dei tre TPV dal punto di vista della composizione chimica (fig.6.4).

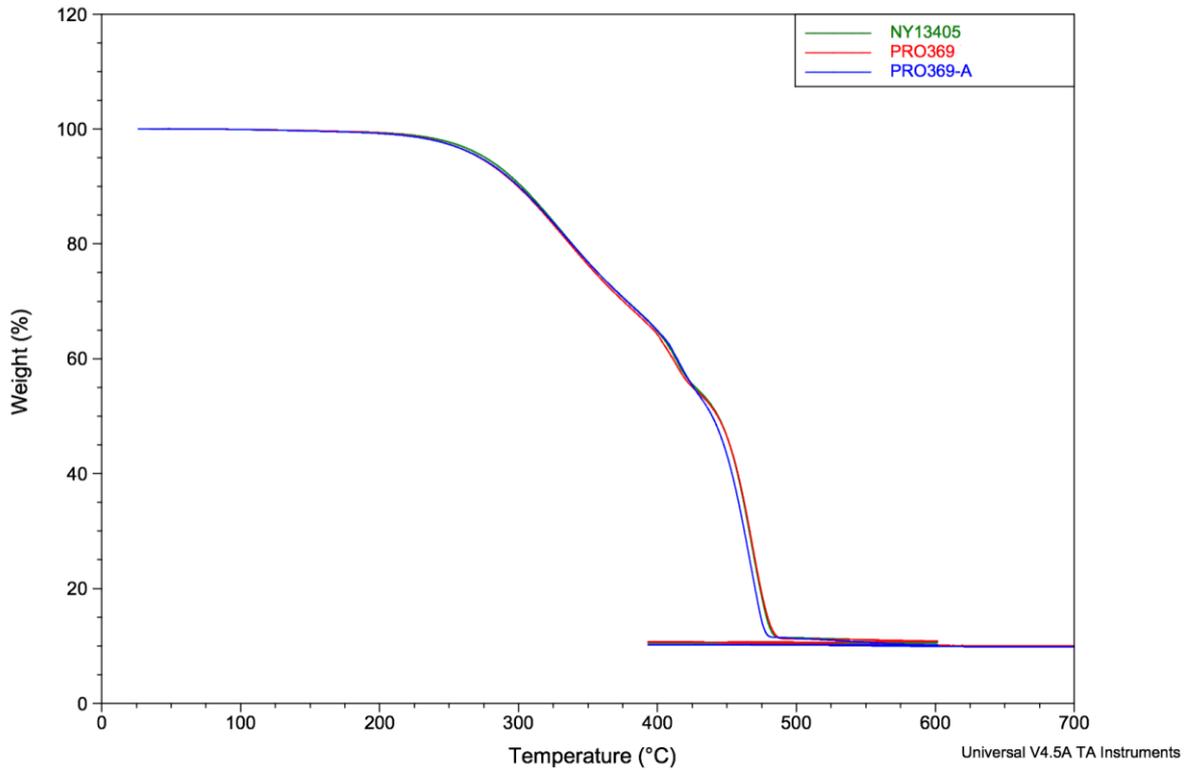


Figura 6.4: Sovrapposizione curve TGA problema 1

6.1.4 IR

In seguito è riportata la sovrapposizione degli spettri infrarossi dei tre TPV studiati (fig.6.5).

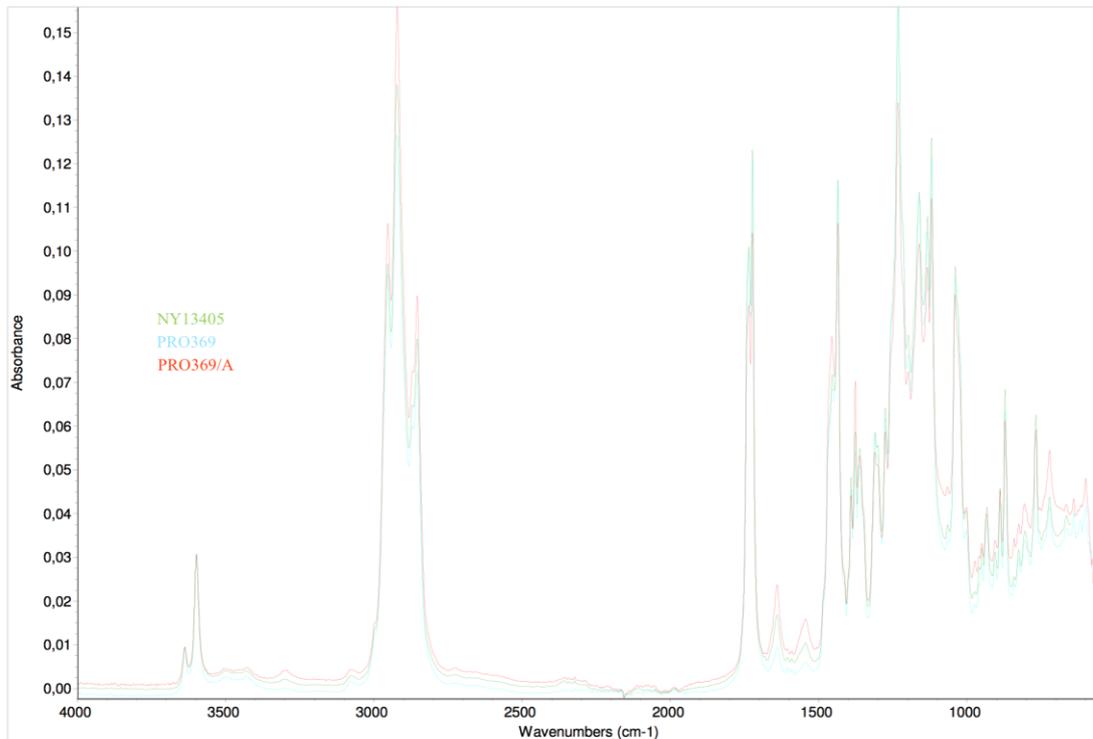


Figura 6.5: Sovrapposizione spettri infrarossi NY13405, PRO369, PRO369/A

Il grafico mostra una buona sovrapposizione delle tre curve, confermando ancora una volta l'equivalenza dal punto di vista chimico dei tre materiali.

6.1.5 Reometro

Il primo materiale ad essere sottoposto al test è il NY13405, alla temperatura di 225°C, ovvero quella della filiera quando viene estruso (fig.6.6).

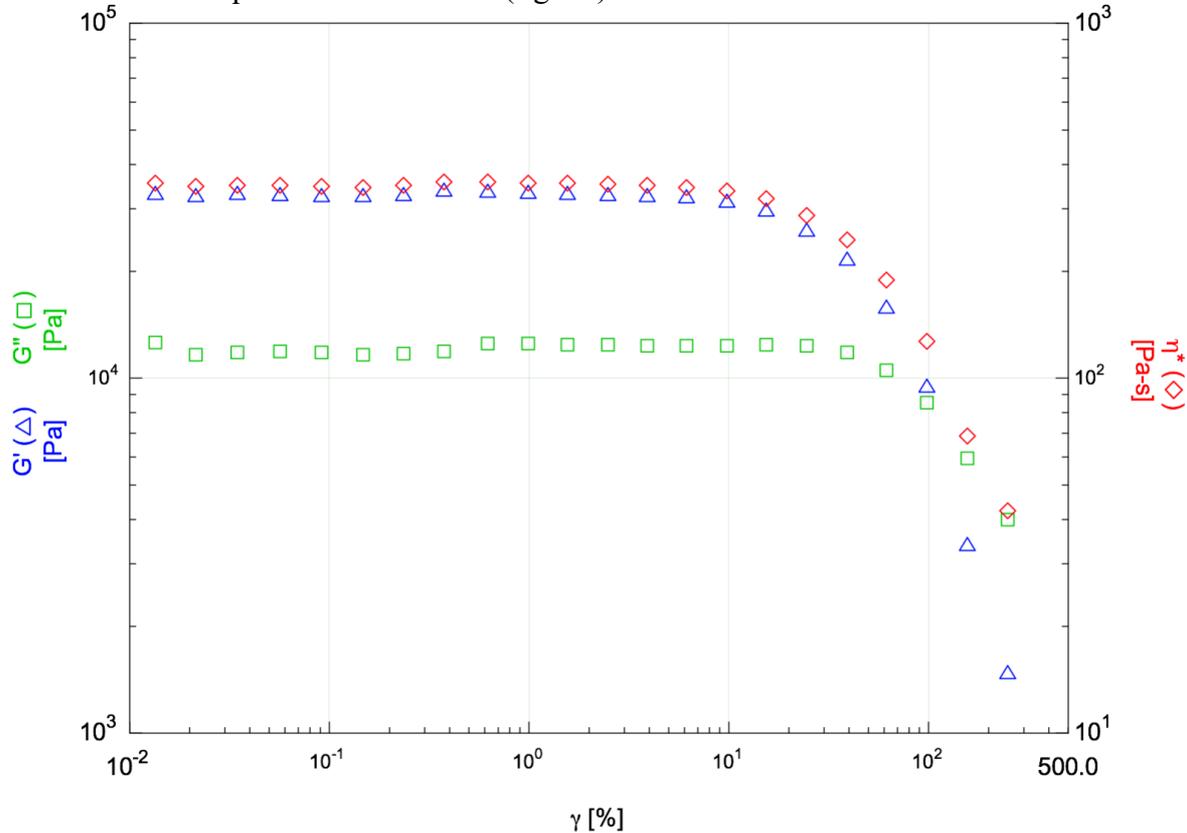


Figura 6.6: Strain sweep NY13405

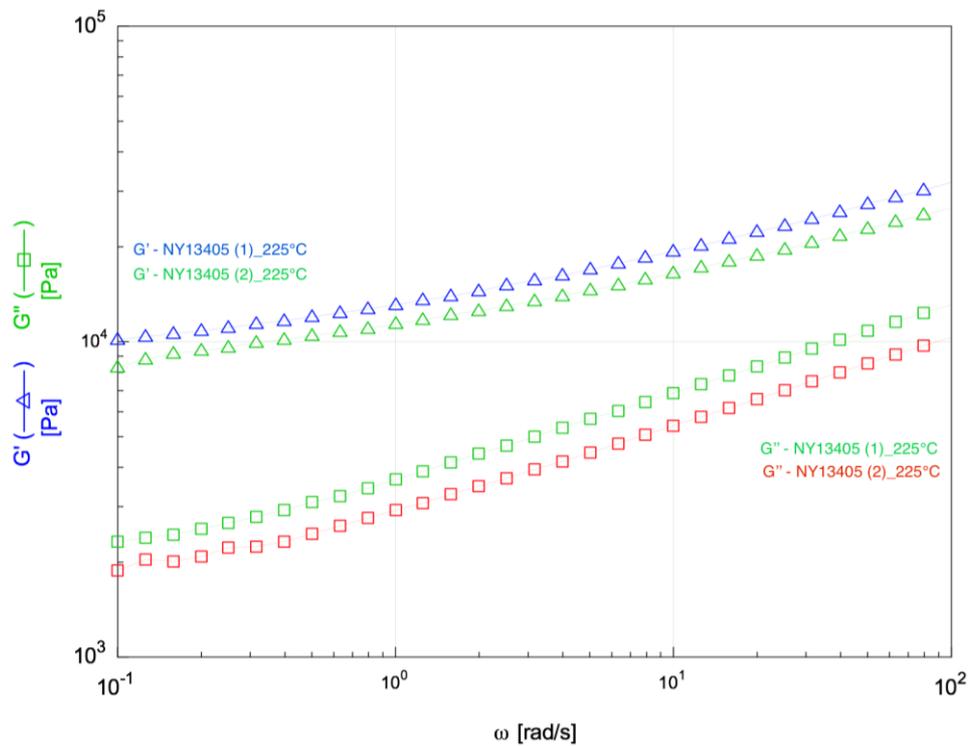
Dalla curva è possibile osservare chiaramente il passaggio da comportamento indipendente dalla deformazione, a comportamento dipendente decrescente non lineare ed individuare quindi il campo di viscoelasticità lineare del materiale alla temperatura di prova. Per effettuare i test successivi è stato scelto un valore di deformazione pari al 5%; tale valore, infatti, ricade all'interno del campo di viscoelasticità lineare del materiale, ed è sufficientemente elevato da permettere di collezionare dati consistenti.

Dal momento che le due alternative PRO369 e PRO369/A rappresentano a livello di composizione materiali equivalenti allo standard, si utilizza un valore di deformazione nel campo viscoelastico lineare sempre del 5% anche per questi TPV, con la sicurezza di rimanere nell'intervallo desiderato.

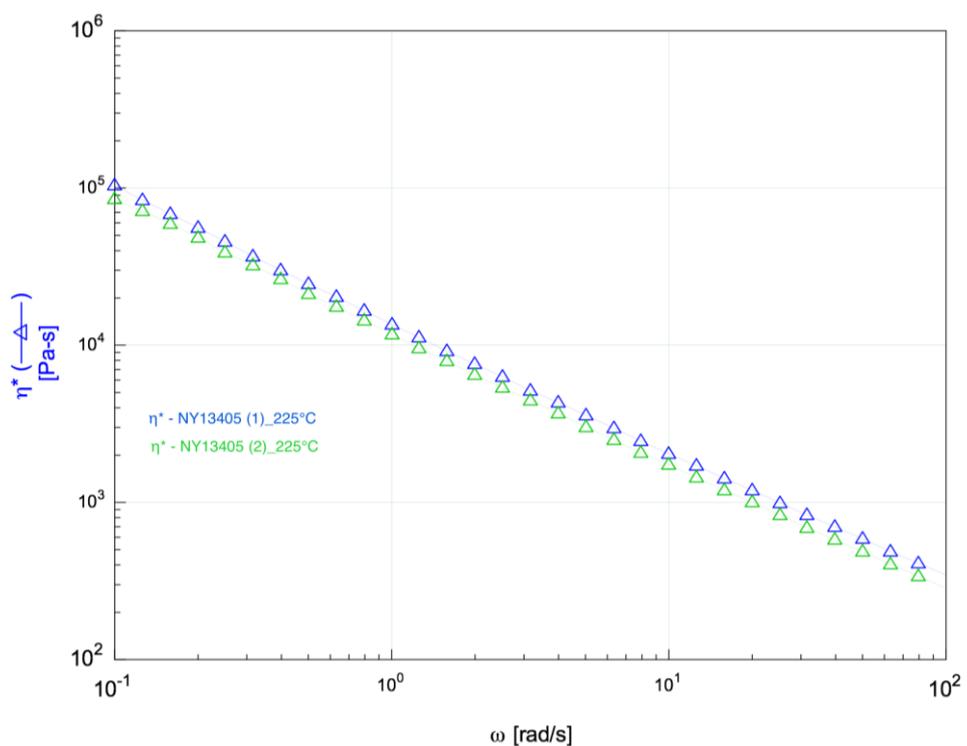
A questo punto è possibile iniziare i test reologici di "frequency sweep", ovvero delle analisi di scansione delle proprietà reologiche in funzione della frequenza, effettuate a temperatura e deformazione percentuale costanti. L'intervallo di frequenze analizzato è compreso tra 0,1 rad/s e 100 rad/s, e la deformazione per l'appunto del 5%.

Il primo test di frequency sweep è stato condotto sul NY13405 a 225°C, sullo stesso provino utilizzato per il test di strain sweep. Per un'ulteriore conferma del suo comportamento, e per analizzare la stabilità termica del materiale, è stato eseguito un secondo test analogo ma con un campione nuovo (fig.6.7 (a)-(b)).

Eventuali differenze evidenti potrebbero significare una scarsa stabilità del polimero, in quanto i due campioni rappresentano lo stesso materiale ma uno dei due è rimasto in temperatura più a lungo e ha già subito una sollecitazione.



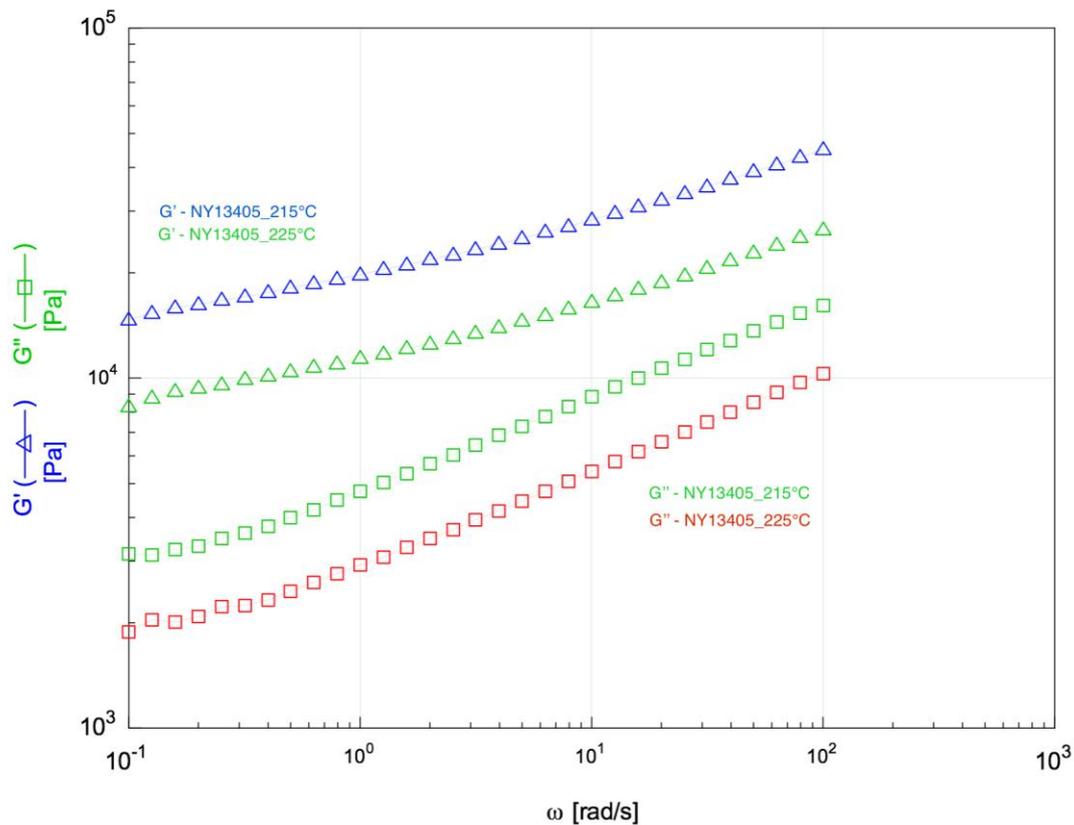
(a)



(b)

Figura 6.7: Frequency sweep NY13405 a 225°C su provino già usato e nuovo di G' , G'' (a) e η^* (b)

Da queste curve si nota come il polimero non venga eccessivamente influenzato dal test precedente, e dimostri quindi buone proprietà di stabilità termica. Si osserva inoltre la completa assenza del plateau newtoniano a bassi shear, comportamento caratteristico degli elastomeri, e la rapida diminuzione della viscosità con il crescere della frequenza. Il materiale mostra un comportamento prevalentemente elastico, dal momento che i valori del modulo conservativo risultano superiori a quelli del dissipativo in tutto l'intervallo di frequenze, e le curve presentano un andamento analogo. Per trovare il punto di crossover infatti si richiederebbero frequenze che sono decisamente irraggiungibili dallo strumento, ma si potrebbe eventualmente indagare attraverso il già citato principio di sovrapposizione tempo-temperatura. Per disporre di un ulteriore termine di confronto con gli altri TPV, viene ripetuto il test sullo stesso polimero ma alla temperatura di 215°C, ovvero quella misurata nel materiale quando viene fatto confluire con la poliammide dello strato esterno (fig.6.8 (a)-(b)). Conoscere il comportamento reologico a questa temperatura è utile in quanto permette da un lato di capire come cambiano le proprietà del materiale di G' , G'' e viscosità complessa, e dall'altro di confrontare le diverse alternative in più condizioni di lavoro così da valutare se esiste una soluzione migliore in cui le viscosità dei diversi materiali risultano più simili tra loro.



(a)

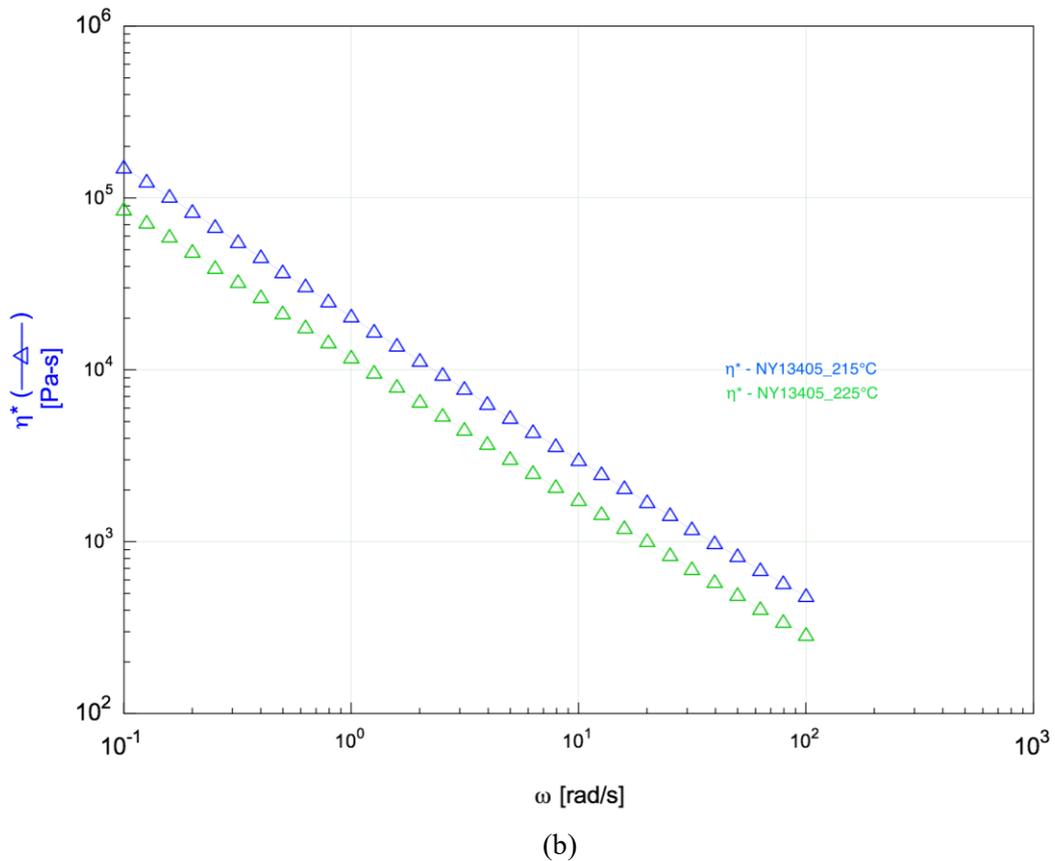


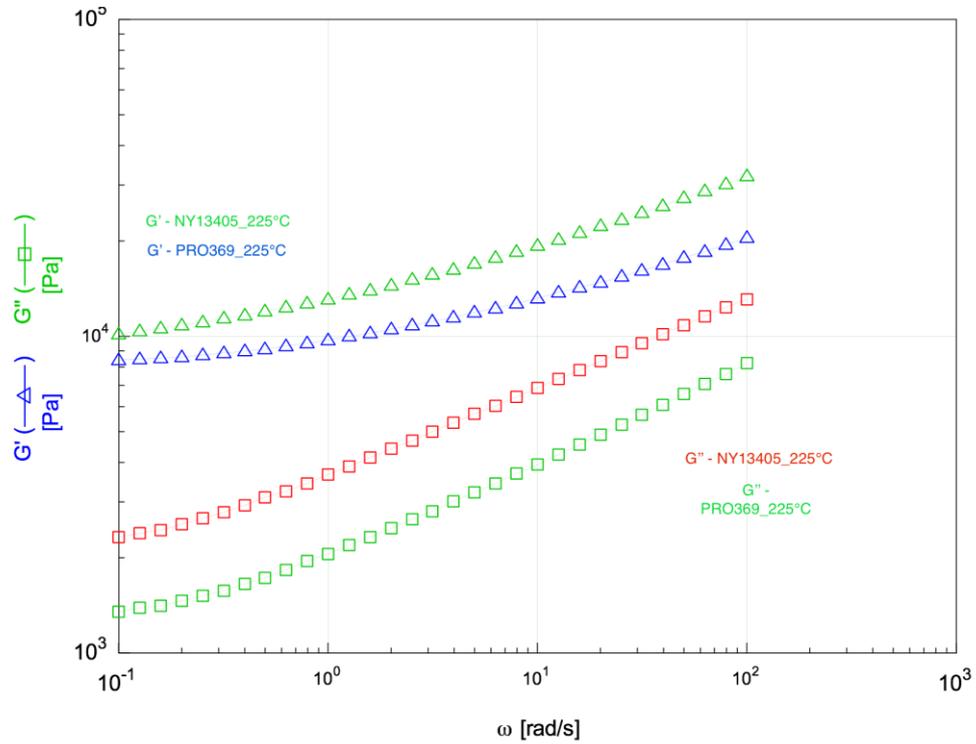
Figura 6.8: Frequency sweep NY13405, confronto a 215°C e 225°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

Come lecito attendersi, la viscosità misurata a 215°C è superiore rispetto a quella misurata a 225°C, e lo stesso vale per i moduli conservativo e dissipativo. L'andamento delle tre curve è nuovamente identico, confermando ancora una volta la buona ripetibilità dei test effettuabili su questo TPV. Il PRO369 rappresenta la prima opzione per la sostituzione del NY13405, e dal momento che la temperatura alla quale il flusso di polimero viene collegato a quello della poliammide nella coestrusione è di 215°C, il primo test è stato effettuato proprio a quella temperatura. Il risultato ottenuto è stato decisamente diverso rispetto a quello dello standard; in questo caso infatti, alla temperatura di misura utilizzata, il materiale rimane solido, e quindi non è risultato possibile effettuare la misura. Di conseguenza, è stato eseguito un secondo test aumentando la temperatura fino a 225°C, ovvero quella della filiera di uscita dall'estrusore. In queste condizioni è stato possibile completare il test, anche se il provino raccolto al termine della prova risultava ancora integro, indice di una non perfetta plasticizzazione (fig.6.9).

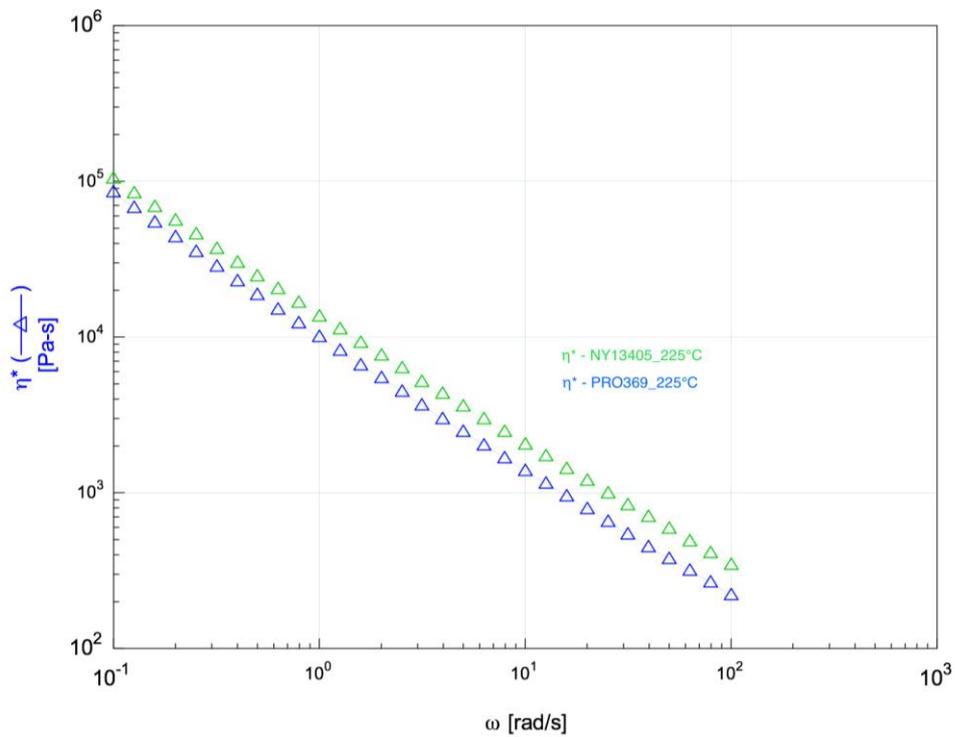


Figura 6.9: Foto provino PRO369 ancora integro

Questo test è stato ripetuto nelle medesime condizioni, condizionando il materiale a 225°C per un tempo pari a 5 minuti prima di cominciare la prova, per favorire una più spinta plasticizzazione. I risultati ottenuti in questo secondo caso sono identici a quelli ottenuti in precedenza (fig.6.10 (a)-(b)).



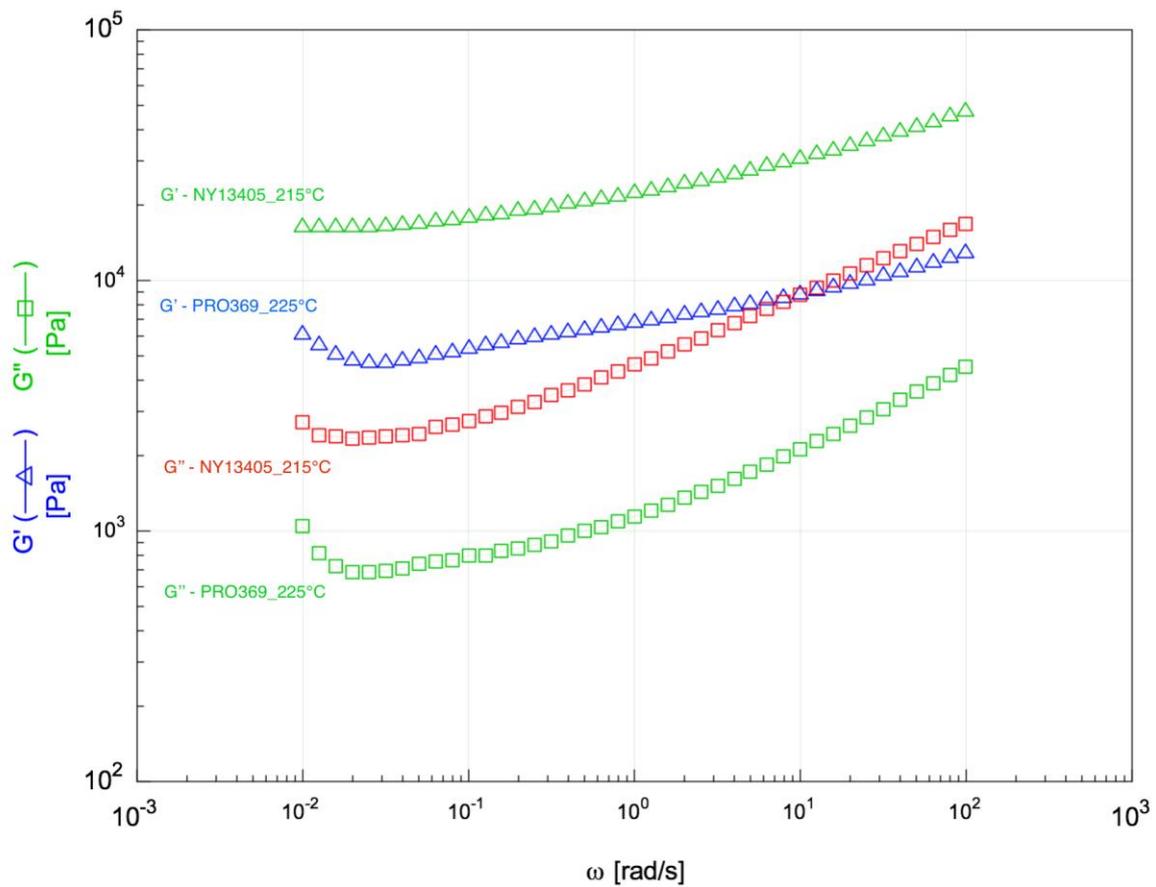
(a)



(b)

Figura 6.10: Frequency sweep confronto NY13405 e PRO369 a 225°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

Dal confronto si osserva come la pendenza della curva di viscosità sia differente per i due elastomeri termoplastici, in particolare per bassi valori di frequenza le curve sono più vicine rispetto a quanto non lo siano per valori più alti. Tuttavia, dal momento che il processo di estrusione utilizza valori di shear superiori ai 10 rad/s, le differenze evidenziate con questo test possono spiegare il diverso comportamento dei TPV nell'accoppiamento alla poliammide. Per avere a disposizione un quadro completo del comportamento reologico alle temperature di utilizzo di questi materiali è stato svolto un test analogo ai precedenti, ma espandendo il campo di frequenze investigato nella zona a più basse frequenze (fig.6.11 (a)-(b)). In tale modo si riescono ad ottenere rilevanti informazioni sulla microstruttura del materiale polimerico in esame, dato che nella zona a basse frequenze si riescono ad osservare le dinamiche macromolecolari di porzioni ampie di catena.



(a)

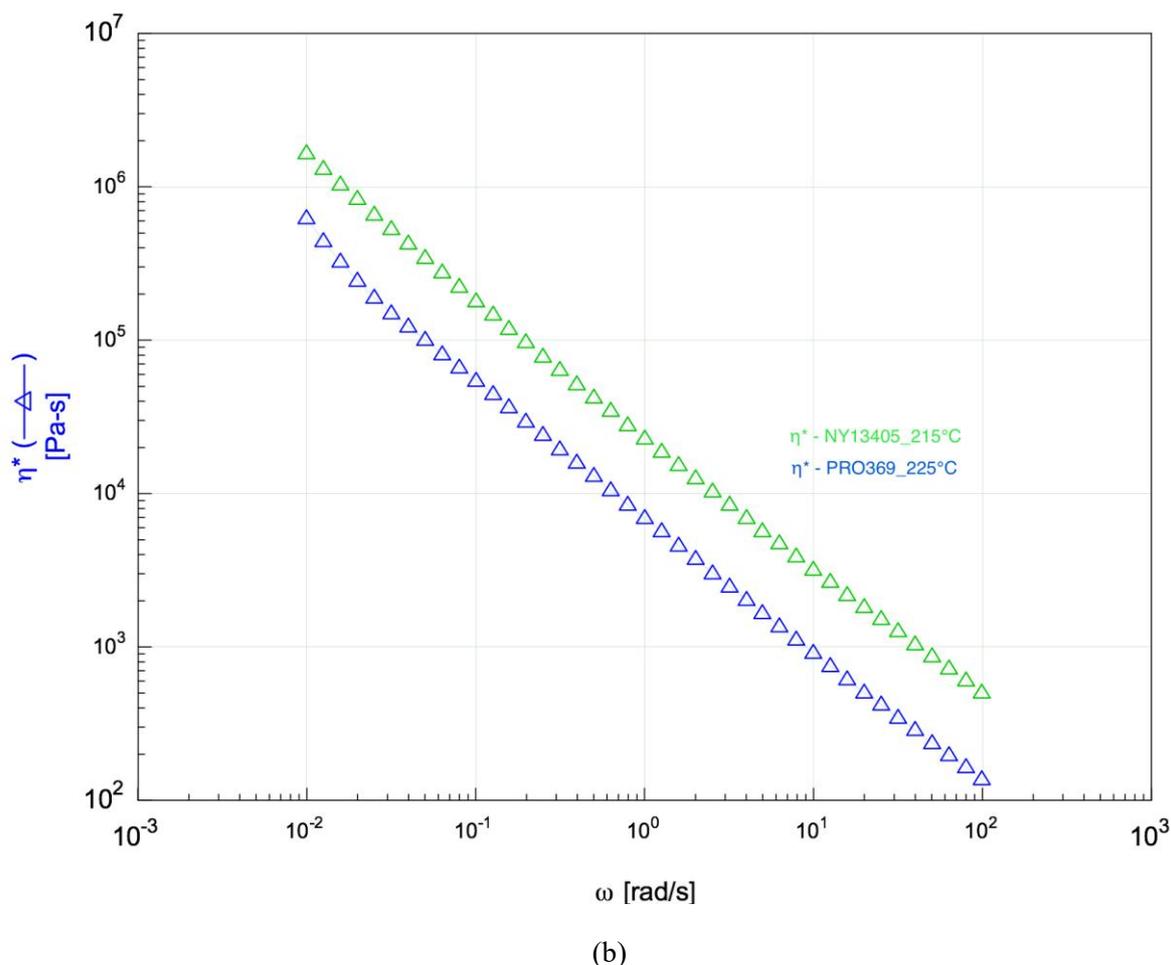


Figura 6.11: Frequency sweep confronto NY13405 a 215°C e PRO369 a 225°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

Dal confronto fra gli andamenti dei moduli G' dei due materiali si osserva un diverso trend nella zona a basse frequenze. In particolare, la curva del PRO369 mostra un minimo che invece non è presente nella curva dello standard. La presenza di tale concavità nella curva del modulo elastico può essere ricondotta ad una maggiore percentuale di reticolazione della fase elastomerica del PRO369. Infatti, risultati presenti nella letteratura scientifica [52] mostrano come andamenti di questo tipo si riscontrino in sistemi polimerici reticolati o caricati con nano-riempitivi capaci di provocare fenomeni di gelazione fisica. L'analisi del comportamento reologico dei due sistemi sembra suggerire che le difficoltà incontrate durante la lavorazione del PRO369 possano essere imputate ad un diverso grado di reticolazione della fase elastomerica presente in questo sistema, rispetto allo standard.

Un ultimo test sul PRO369 è stato effettuato a 220°C, nella speranza di ottenere valori di viscosità più simili al NY13405 rispetto a quelli registrati a 225°C (fig.6.12 (a)-(b)). La prima prova è risultata nuovamente fallita, in quanto ancora una volta il provino non è fuso abbastanza per permettere al reometro di completare l'analisi. Un secondo tentativo è stato effettuato lasciando il campione 15 minuti nella camera per plastificare, così facendo il test è riuscito ed è stato possibile tracciare una curva. Per verificarne la riproducibilità infine, l'analisi è stata ripetuta, con l'ottenimento dei medesimi risultati.

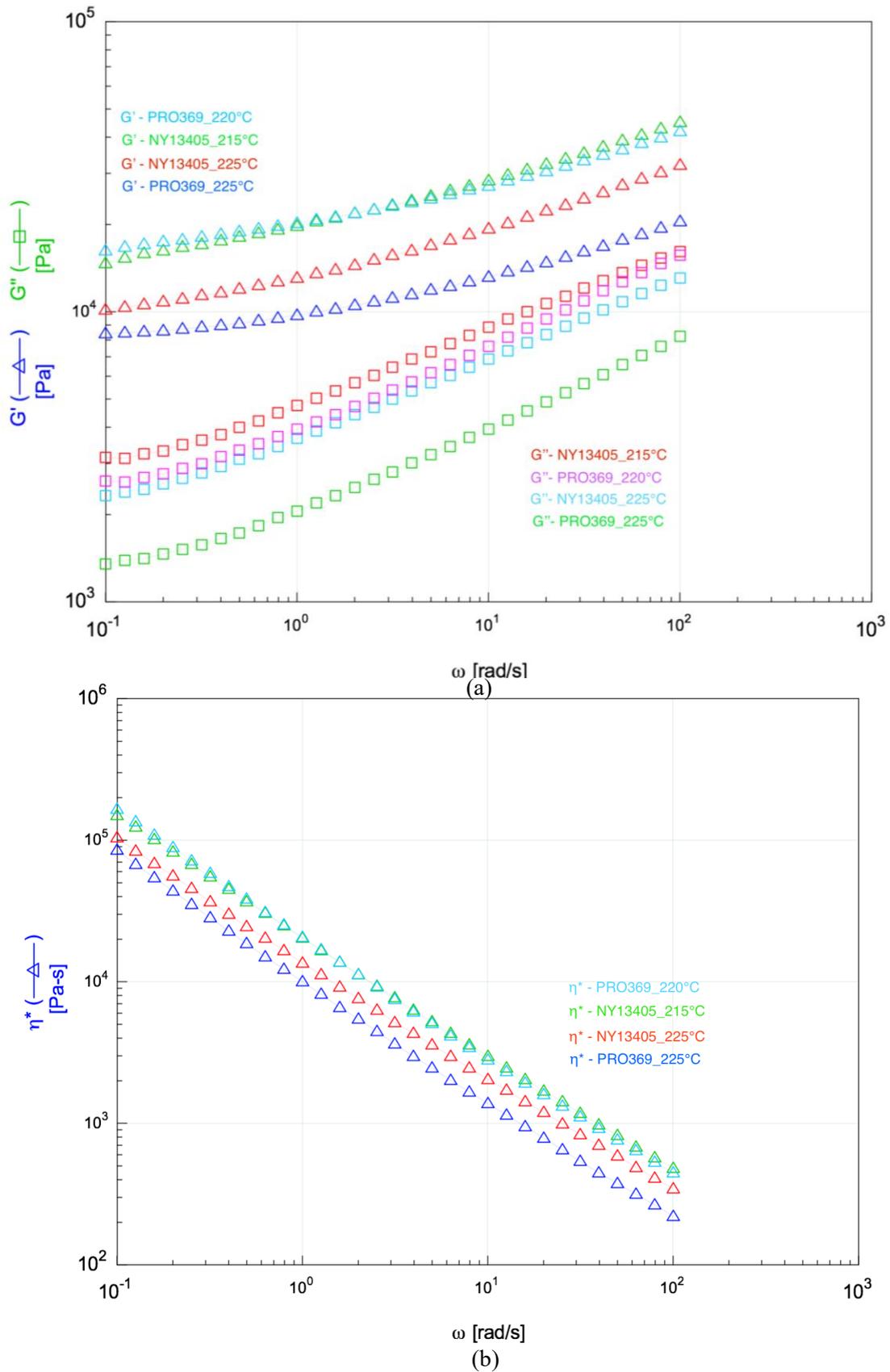
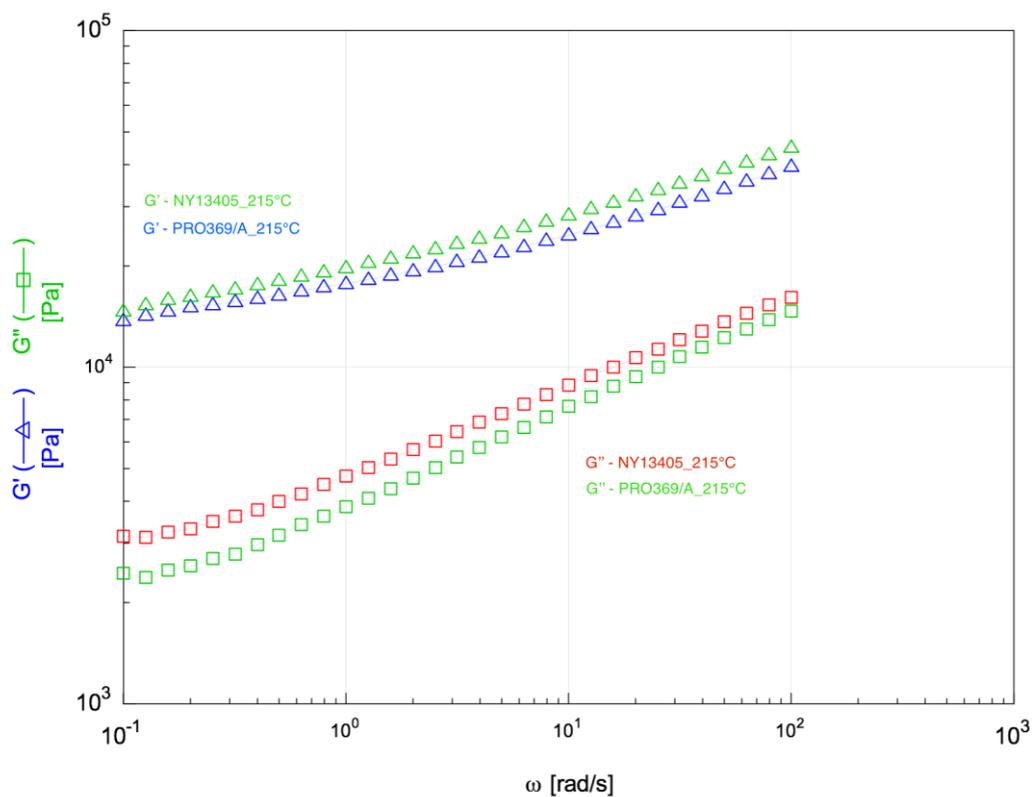


Figura 6.12: Frequency sweep confronto NY13405 a 215°C e 225°C, con PRO369 a 225°C e 220°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

Da questo confronto emerge che le differenze tra i materiali NY13405 e PRO369 sono reali ed apprezzabili, e che la condizione migliore in cui i valori di viscosità dei due TPV nella zona di interesse per l'estrusione sono il più simile possibile si verifica quando il NY13405 è a 225°C, e il PRO369 a 220°C. Tuttavia, dal momento che è stato necessario sottoporre il campione di quest'ultimo materiale ad un tempo di preriscaldamento pari a 15 minuti, risulterebbe comunque molto complessa la sua lavorazione in estrusore a 220°C, e rimane quindi come unica opzione realizzabile l'utilizzo della temperatura di 225°C della filiera. Si può quindi affermare che intervenendo esclusivamente sulla temperatura non è possibile risolvere completamente il problema.

Il PRO369/A rappresenta la seconda alternativa allo standard, e il primo test eseguito su questo polimero è stato a 215°C, ovvero ancora una volta la temperatura alla quale potrebbe essere mantenuto il materiale quando viene fatto confluire con lo strato esterno di poliammide (fig.6.13 (a)-(b)). Per verificare la ripetibilità dei risultati ottenuti, il test è stato ripetuto due volte nelle stesse condizioni.



(a)

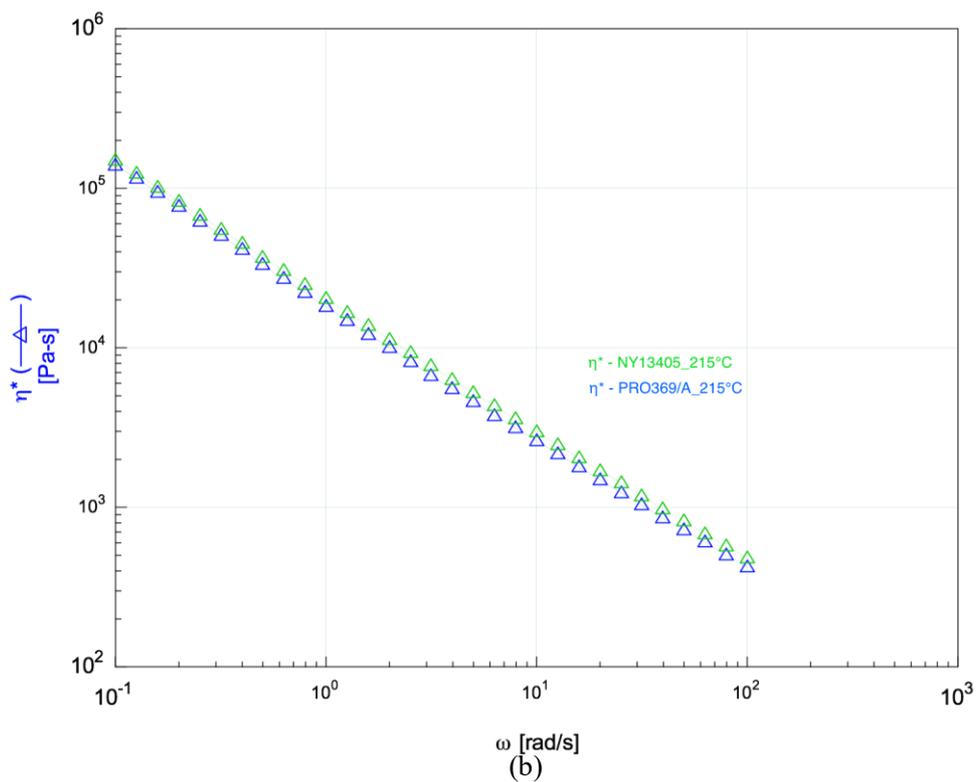
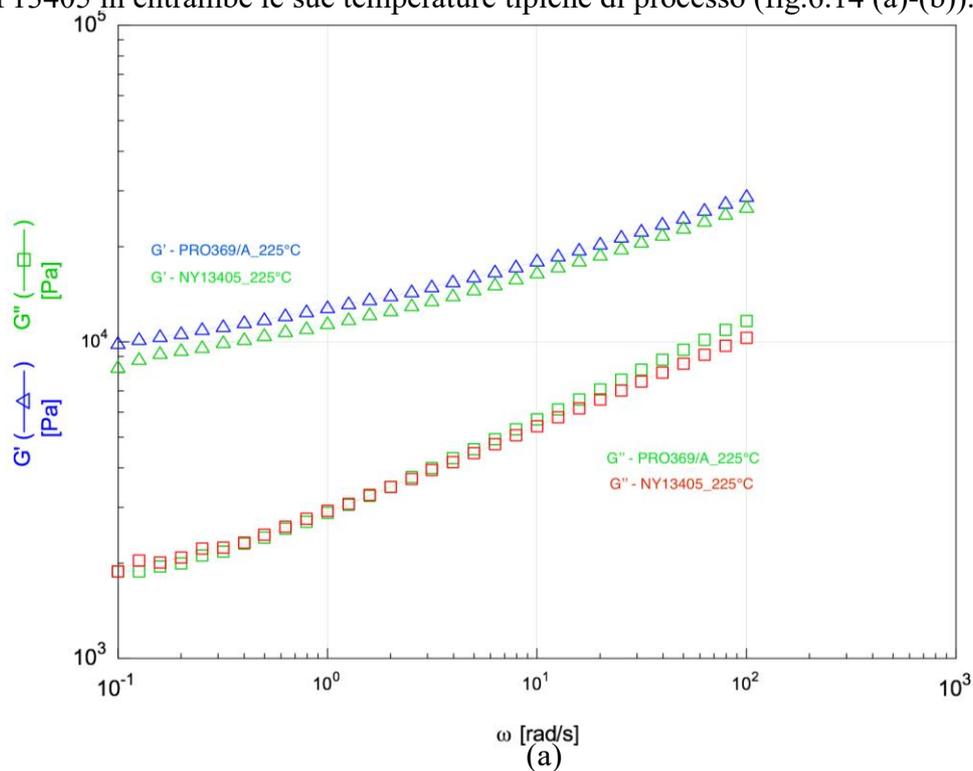


Figura 6.13: Frequency sweep confronto NY13405 e PRO369/A a 215°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

Dalla curva ottenuta, si nota come l'andamento dei moduli G' e G'' e della viscosità siano analoghi per i due materiali, con buona sovrapposizione dei valori di viscosità nell'intervallo di interesse tecnologico per la coestrusione. Anche per questo TPV il comportamento è prettamente elastico, con valori dei moduli e della viscosità leggermente superiori rispetto allo standard. Un ultimo test è stato effettuato su questo polimero a 225°C, per poterlo confrontare con il NY13405 in entrambe le sue temperature tipiche di processo (fig.6.14 (a)-(b)).



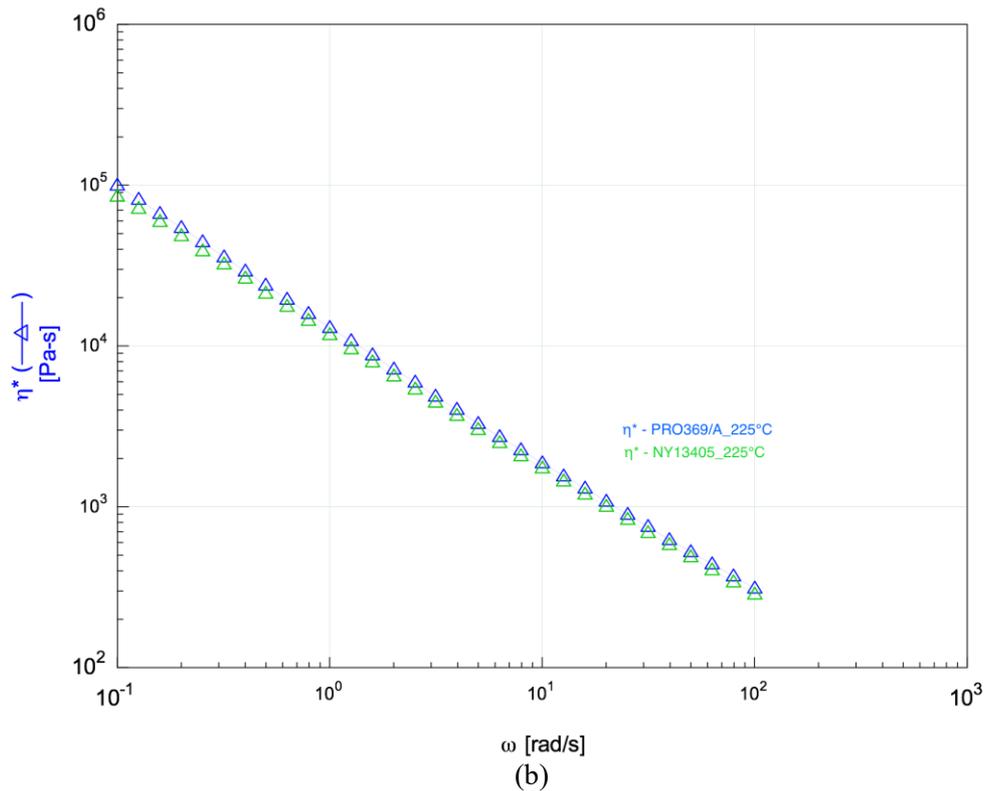
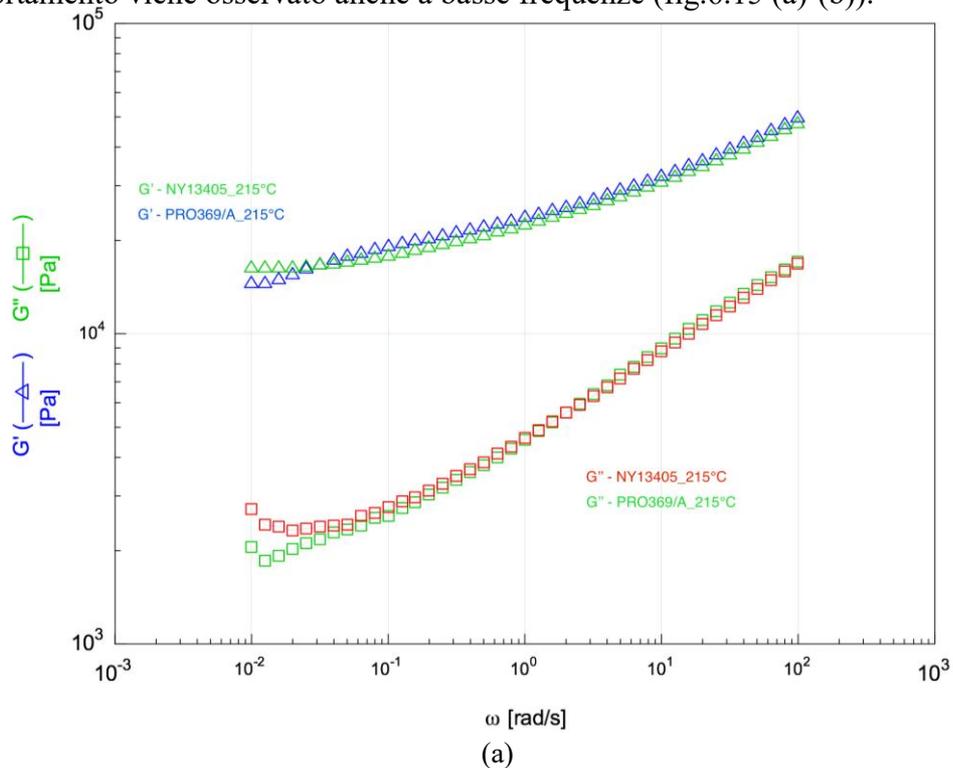


Figura 6.14: Frequency sweep confronto NY13405 e PRO369/A a 225°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

In questo caso è possibile osservare una vicinanza ancora più accentuata tra i valori relativi ai moduli G' e G'' dei due materiali. La viscosità è a sua volta sovrapponibile per lunghi tratti dell'intervallo di frequenze, confermando anche a 225°C la spiccata somiglianza tra i due polimeri.

Tale comportamento viene osservato anche a basse frequenze (fig.6.15 (a)-(b)).



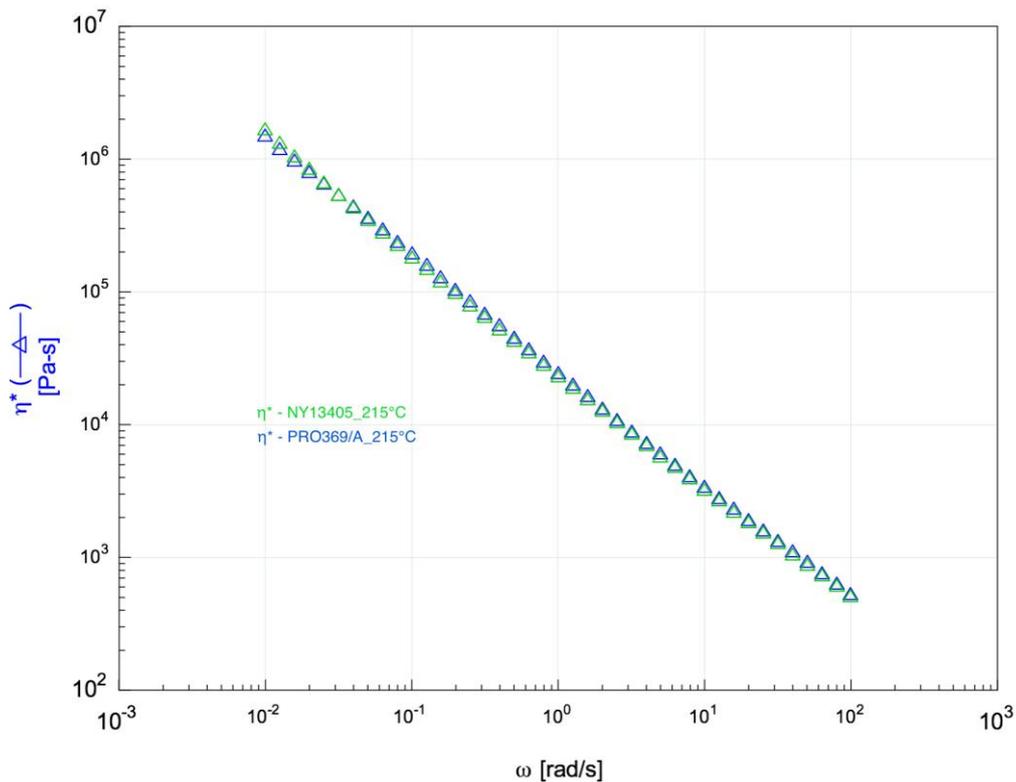


Figura 6.15: Frequency sweep confronto NY13405 e PRO369/A a 215°C a bassa frequenza di G' , G'' (a) e η^* (b)

Da queste analisi risulta quindi evidente come i materiali NY13405 e PRO369/A mostrino proprietà analoghe negli stessi range di temperatura, sia a 215°C che a 225°C. Non è così invece per il PRO369, dalle cui analisi reologiche è possibile osservare una differenza di andamento delle curve dei moduli conservativo e dissipativo e di viscosità. Sono inoltre state proposte condizioni di temperatura per entrambe le alternative allo standard che permettono un comportamento più simile possibile allo stesso.

6.1.6 Dinamometro

I dati raccolti sui tre elastomeri termoplastici vulcanizzati sono esposti nella tabella 6.3.

Tabella 6.3: Dati raccolti dal test di trazione problema 1

	Modulo elastico, MPa	Def. a rottura, %	Sforzo a rottura, MPa
NY13405	20,63	273,76	4,04
PRO369	16,18	181,67	3,10
PRO369/A	21,58	361,52	5,26

6.2 Problema 2

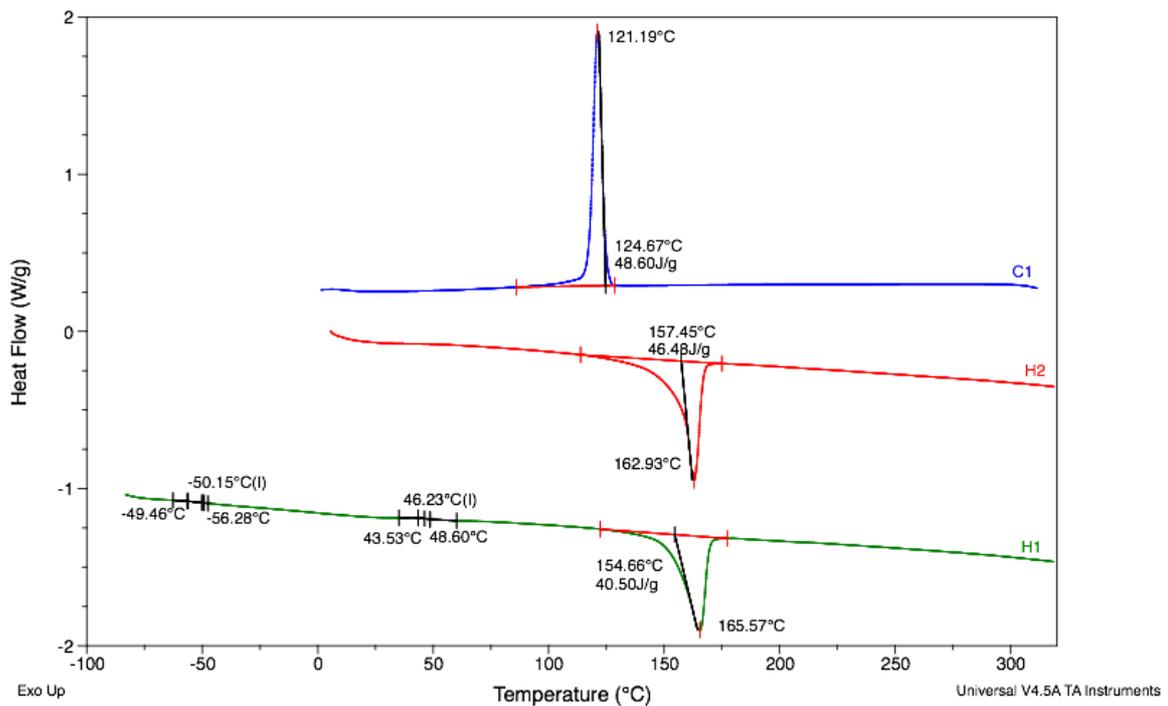
6.2.1 Introduzione

Il secondo problema è relativo ad un bistrato PP-TPO, con l'elastomero termoplastico olefinico non vulcanizzato che viene utilizzato come strato esterno, e il polipropilene come strato interno. Il TPO è anche in questo caso a base PP/EPDM e viene chiamato NY18098, mentre di polipropilene sono da studiare tre alternative. Anche in questo caso è presente lo standard, il NY18097, del quale si valutano le alternative per affrontare un difetto definito come "effetto fiore", legato ad una errata distribuzione e concentricità degli strati. La prima è il NY22326, ed è disponibile inoltre anche in questo un caso una terza scelta che è il NY22327, del quale sono da indagare le proprietà. Come per il primo problema, lo scopo di questi test di laboratorio è quello di valutare se i materiali utilizzati mostrano una composizione differente tale da giustificare un comportamento diverso in estrusione, oppure se le cause del problema sono da ricercare altrove.

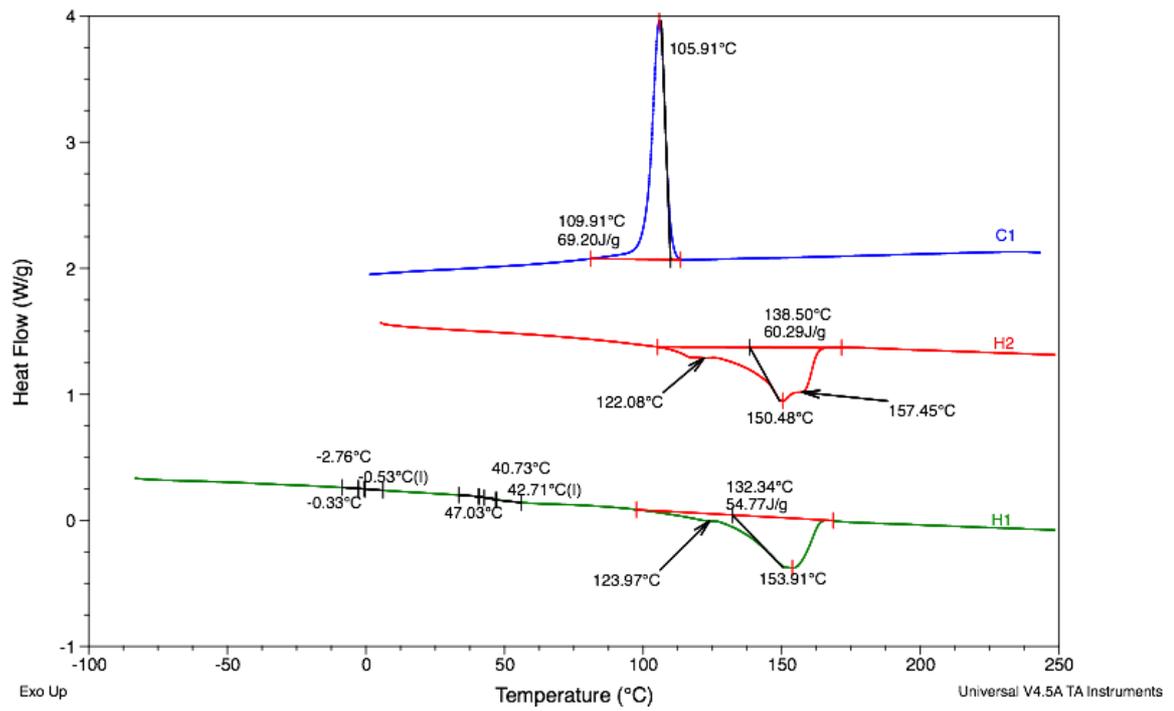
Anche per questo problema è stata completata innanzitutto una caratterizzazione chimica e della struttura, prima di procedere con l'analisi reologica dei materiali.

6.2.2 DSC

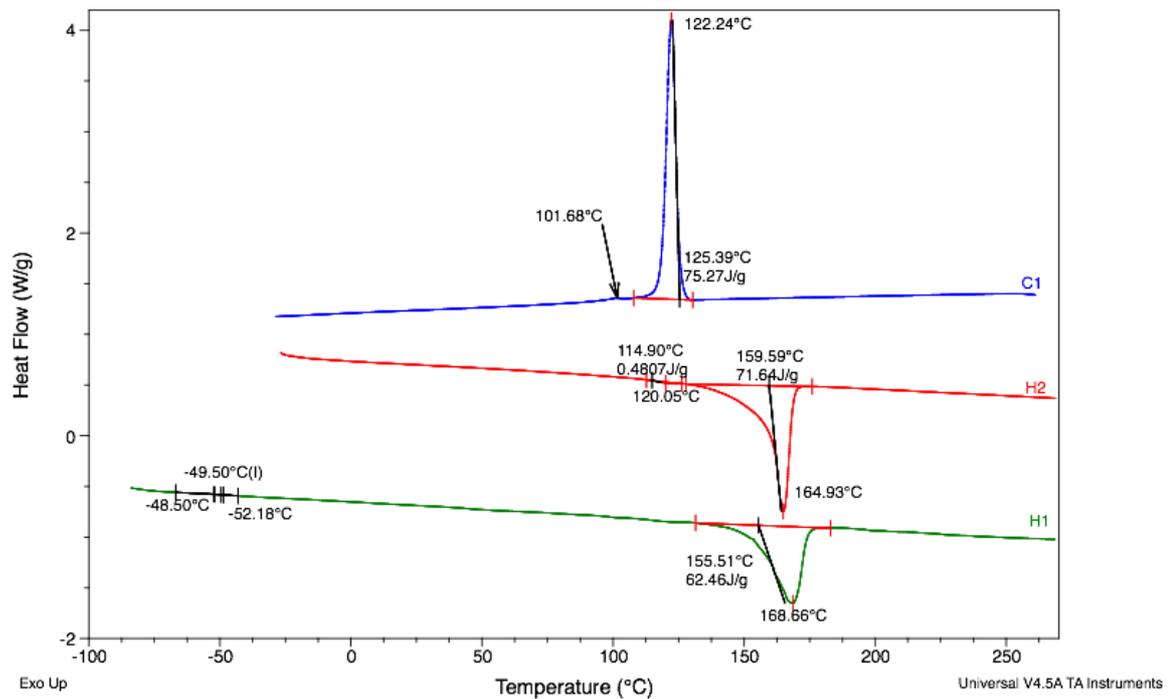
In seguito sono riportate le curve DSC relative ai materiali NY18098, NY18097, NY22326, e NY22327 (fig.6.16 (a)-(b)-(c)-(d)).



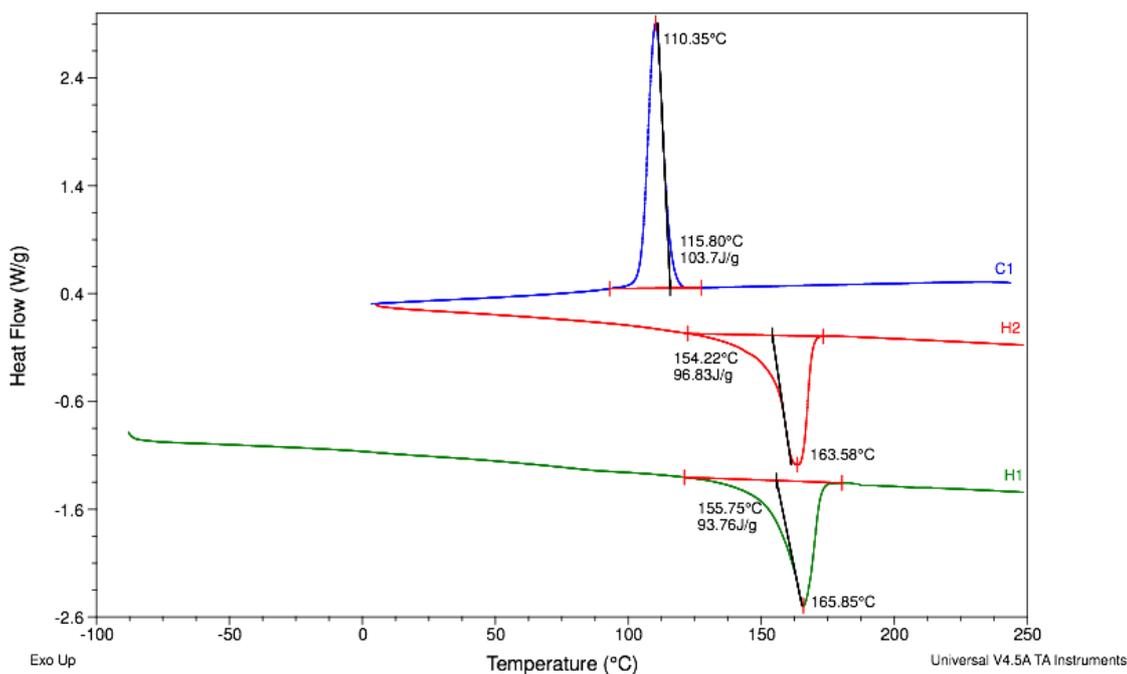
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.16: DSC NY18098 (a), NY18097 (b), NY22326 (c), NY22327 (d)

Per l'elastomero termoplastico NY18098 valgono le considerazioni espone per il primo problema, e si osserva una temperatura di fusione leggermente inferiore a quella tipica del polipropilene. Rimane comunque superiore a quella dei TPV del caso precedente, grazie all'assenza di vulcanizzazione che non limita la crescita dei cristalli, e alla probabile presenza di polipropilene nel blend in quantità superiore rispetto ai materiali precedenti. Manca inoltre un secondo picco nelle fasi di riscaldamento dovuto all'assenza nella formulazione della poliammide 6. La differenza tra la temperatura di fusione registrata durante il primo step di riscaldamento ed il secondo può essere dovuta alla velocità del raffreddamento; se troppo rapido i cristalli che si formano sono più piccoli, e quindi basta meno energia per fonderli. Per quanto riguarda i tre polipropilene si osservano invece delle differenze più marcate rispetto al problema 1. Nonostante i materiali NY22326 e NY22327 mostrino temperature caratteristiche piuttosto simili, è molto evidente la differenza tra i calori di fusione e di cristallizzazione. Nel NY18097 questa diversità diventa evidente anche per le temperature, con una fusione a circa 10°C in meno rispetto alle altre due alternative. Queste differenze possono essere giustificate dalla diversa architettura e struttura dei tre polipropileni, da momento che sono esempi di copolimero random (NY18097), copolimero eterofasico (NY22326), ed omopolimero semplice (NY22327). I principali risultati ottenuti sono per comodità raccolti nella tabella 6.4.

Tabella 6.4: Principali risultati DSC problema 2

	Tf1 PP, °C	ΔH_{f1} PP, J/g	Tc PP, °C	ΔH_{c1} PP, J/g	Tf2 PP, °C	ΔH_{f2} PP, J/g
NY18098	165,57	40,50	121,19	48,48	162,93	46,48
NY18097	153,91	54,77	105,91	69,20	150,48	60,29
NY22326	168,66	62,46	122,24	75,27	164,93	71,64
NY22327	165,85	93,76	110,35	103,70	163,58	96,83

Le differenze sono meglio visibili attraverso il confronto grafico delle tre curve relative alle tre fasi della prova e a quella complessiva (fig.6.17).

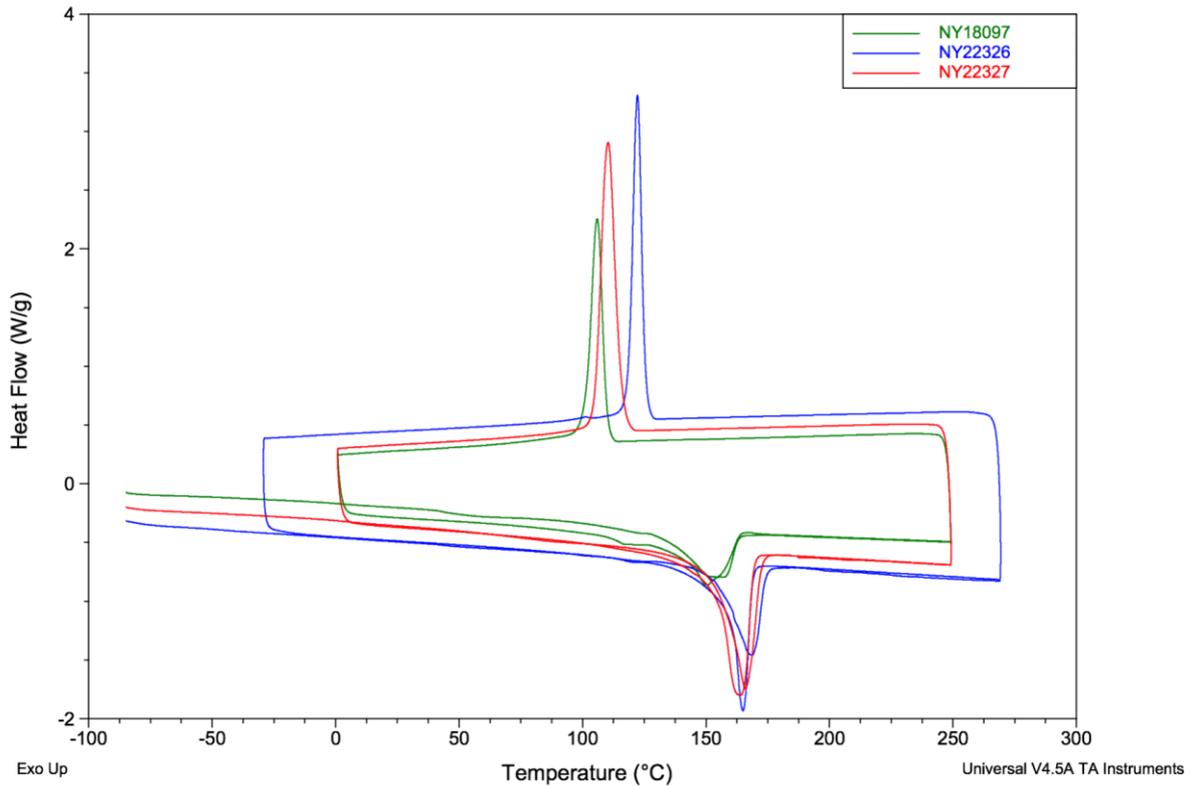
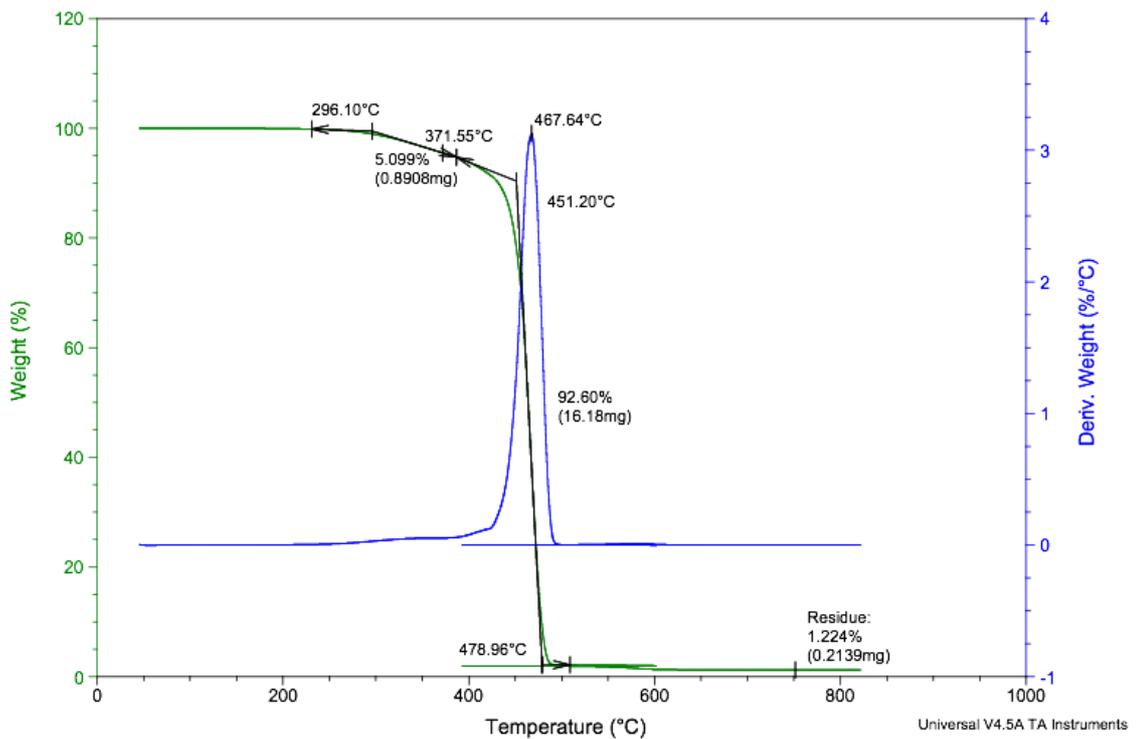


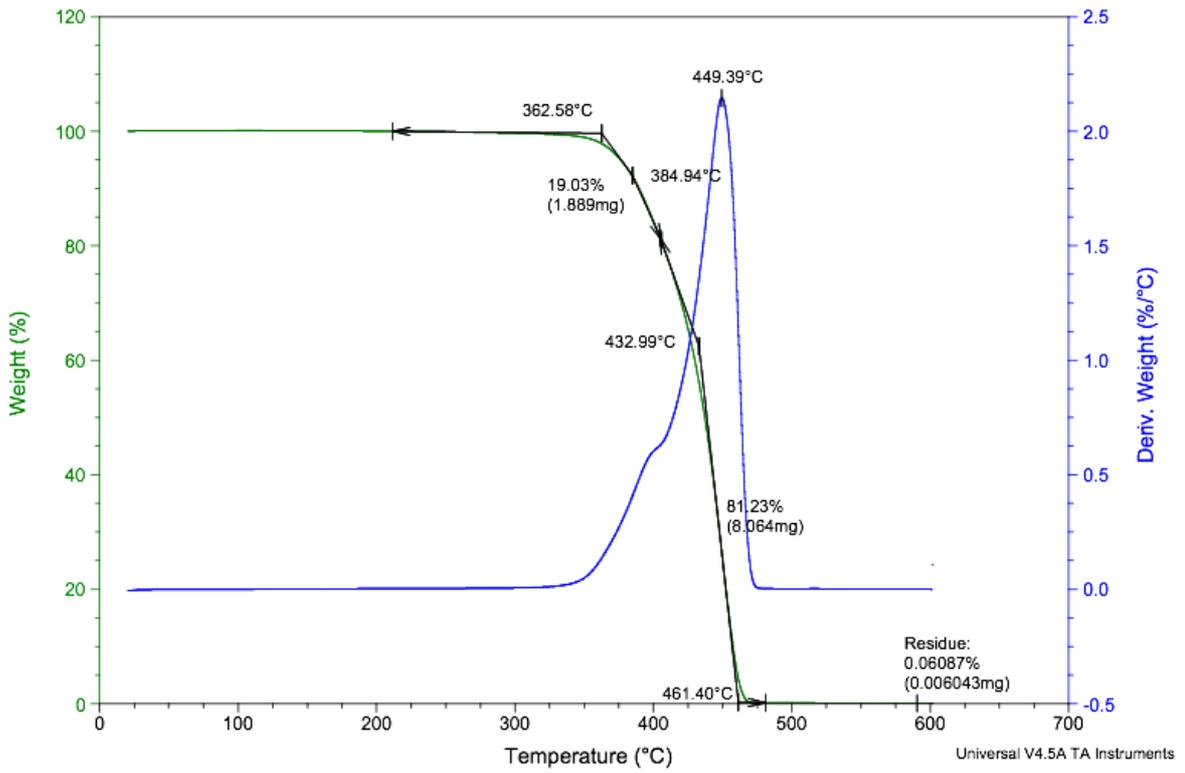
Figura 6.17: Sovrapposizione curve DSC problema 2

6.2.3 TGA

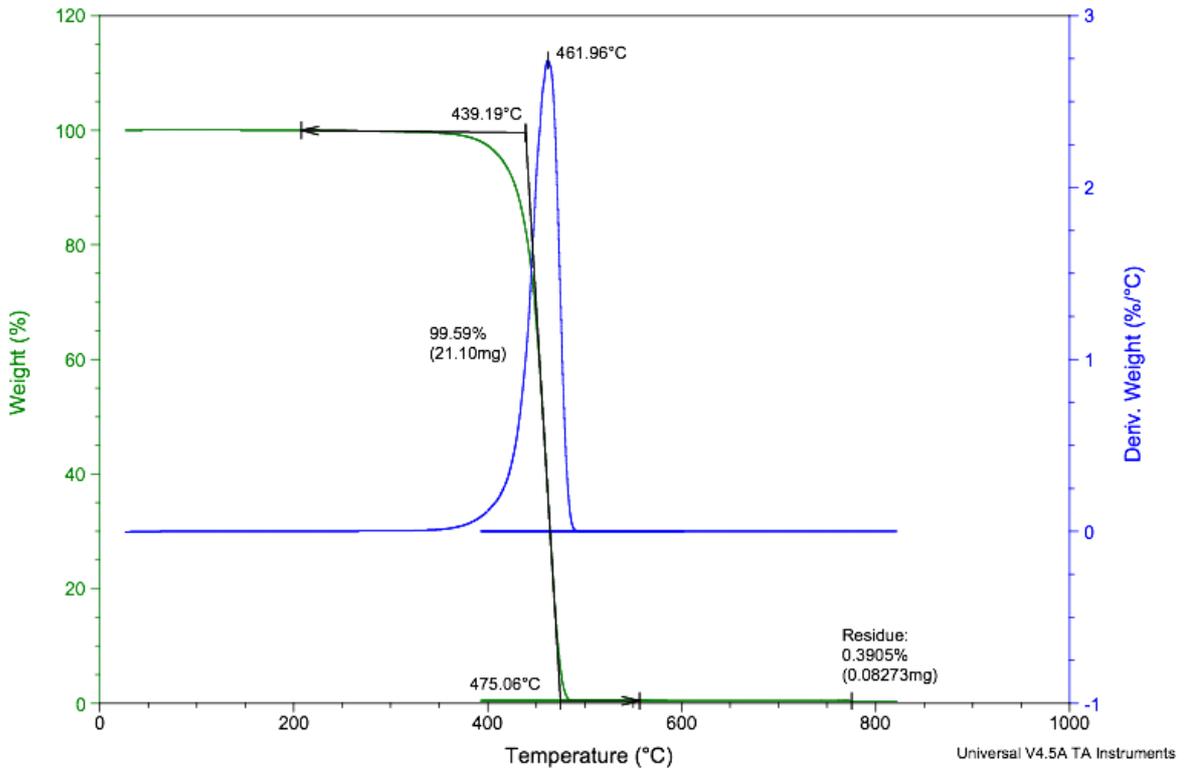
In seguito sono riportate le curve TGA relative ai materiali NY18098, NY18097, NY22326, e NY22327 (fig.6.18 (a)-(b)-(c)-(d)).



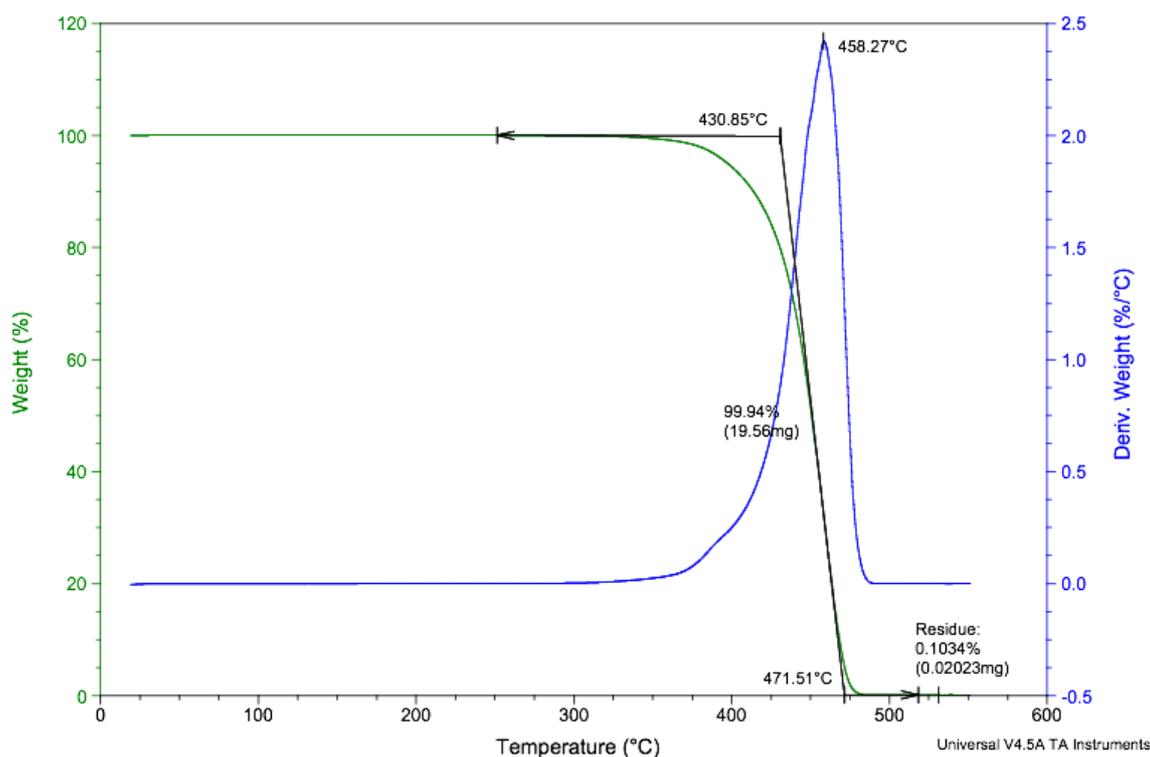
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.18: TGA NY18098 (a), NY18097 (b), NY22326 (c), NY22327 (d)

L'elastomero termoplastico mostra il picco della decomposizione dell'EPDM analogo a quelli osservati nei TPV del primo problema, ma sono assenti gli altri due step di degradazione. Il motivo di queste differenze può essere spiegato ricordando che, dal momento che la fase gommosa non viene vulcanizzata, per questo blend potrebbero non essere stati impiegati gli oli paraffinici. Inoltre, anche la poliammide 6 risulta assente. Per quanto riguarda i polipropileni, è vero che degradano velocemente in un unico step, attraverso il meccanismo di trasferimento di catena mediante estrazione di idrogeno intra e intermolecolare. Le temperature di picco di degradazione delle tre versioni sono diverse in un range di circa 12°C, e quindi piuttosto vicine nonostante un'architettura molecolare molto differente.

I principali risultati ottenuti sono per comodità raccolti nella tabella 6.5.

Tabella 6.5: Principali risultati TGA problema 2

	Te, °C	Numero step	Tf, °C	Residuo, %	T picco, °C
NY18098	269,10	1	478,96	1,22	467,64
NY18097	362,58	1	461,40	0,06	449,39
NY22326	435,19	1	475,06	0,39	461,96
NY22327	430,85	1	471,51	0,10	458,27

Dalla sovrapposizione delle curve relative ai polipropileni, si osserva come l'andamento della degradazione sia piuttosto simile, con leggere differenze a livello di temperature di inizio della reazione, ma forma delle curve analoga. Ancora una volta è quindi evidente che il motivo delle differenze sul processo di estrusione non trova fondamento in una differenza di composizione

tra i materiali, nonostante i tre materiali siano diversi in quanto a struttura polimerica, ma va ricercata invece in un altro campo (fig.6.19).

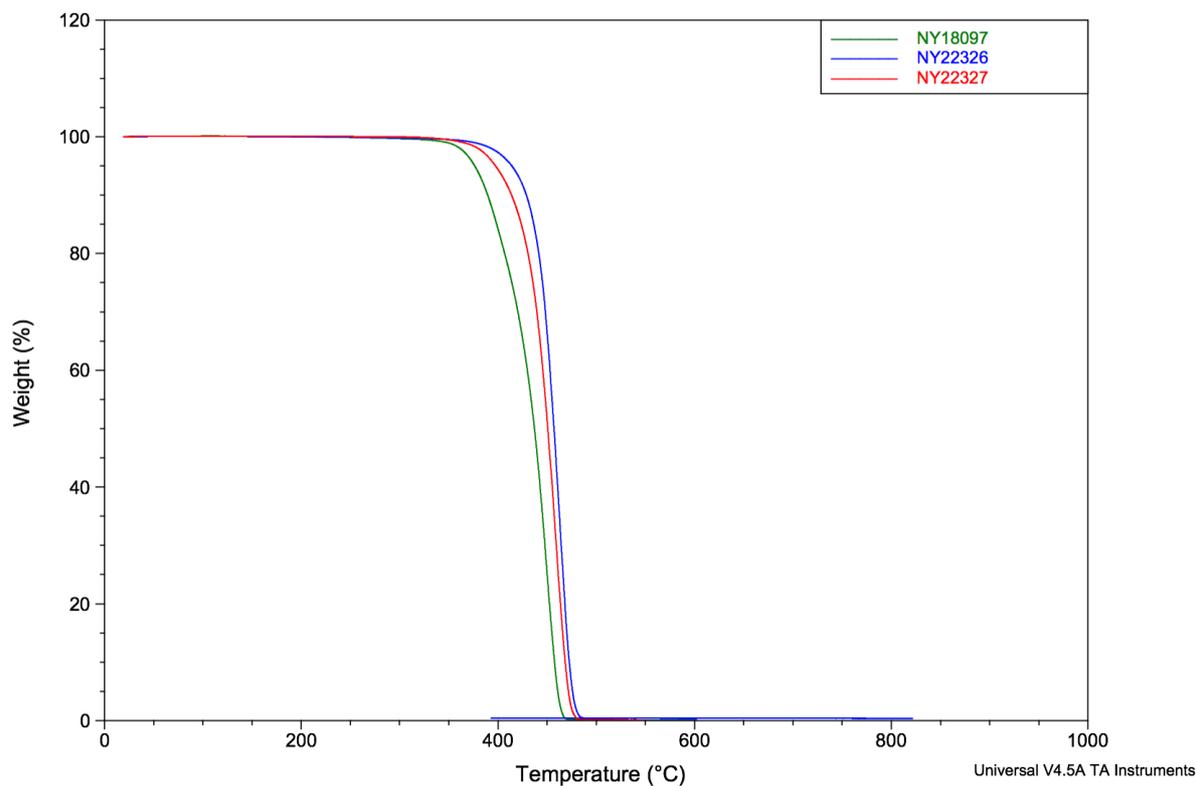


Figura 6.19: Sovrapposizione curve TGA problema 2

6.2.4 IR

In seguito è riportata la sovrapposizione degli spettri infrarossi dei tre polipropileni (fig.6.20).

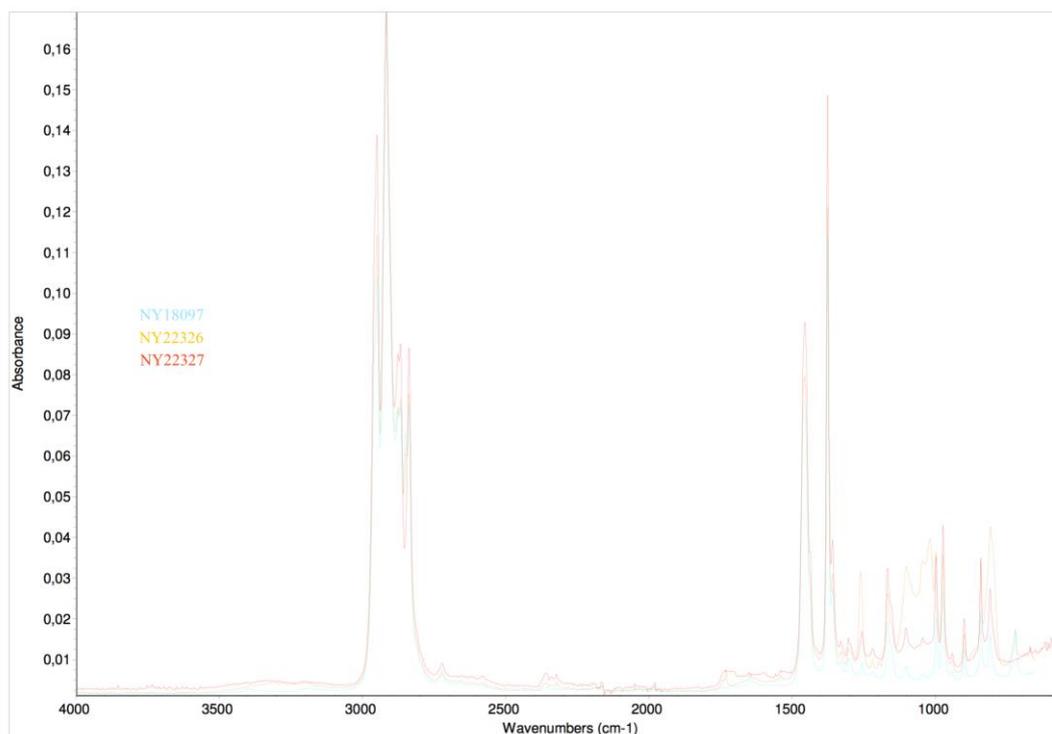


Figura 6.20: Sovrapposizione spettri infrarossi NY18097, NY22326, NY22327

Da questo confronto si possono osservare leggere differenze negli spettri, soprattutto per quanto riguarda l'intensità di alcuni picchi a bassa lunghezza d'onda. Rimane comunque analoga la posizione e in generale la forma di tali picchi, ed è quindi opportuno un approfondimento dal punto di vista reologico.

6.2.5 Reometro

Il primo materiale studiato è quello dello strato esterno NY18098, ad una temperatura di 230°C in quanto è tale la temperatura della filiera dell'estrusore quando viene processato (fig.6.21a). Anche in questo caso il cambiamento di comportamento è netto, e viene scelto un valore di strain del 5%. Dal momento che il polimero utilizzato per lo strato interno è significativamente diverso dal TPO esterno, è necessario ripetere il test di strain sweep. Il primo polipropilene è il NY18097, e si sceglie nuovamente la temperatura di 230°C della filiera per la determinazione del campo viscoelastico (fig.6.21b). Per questo materiale è stato scelto un valore di deformazione percentuale del 6%, ed è stato assunto valido anche per le altre due versioni di polipropilene NY22326 e NY22327.

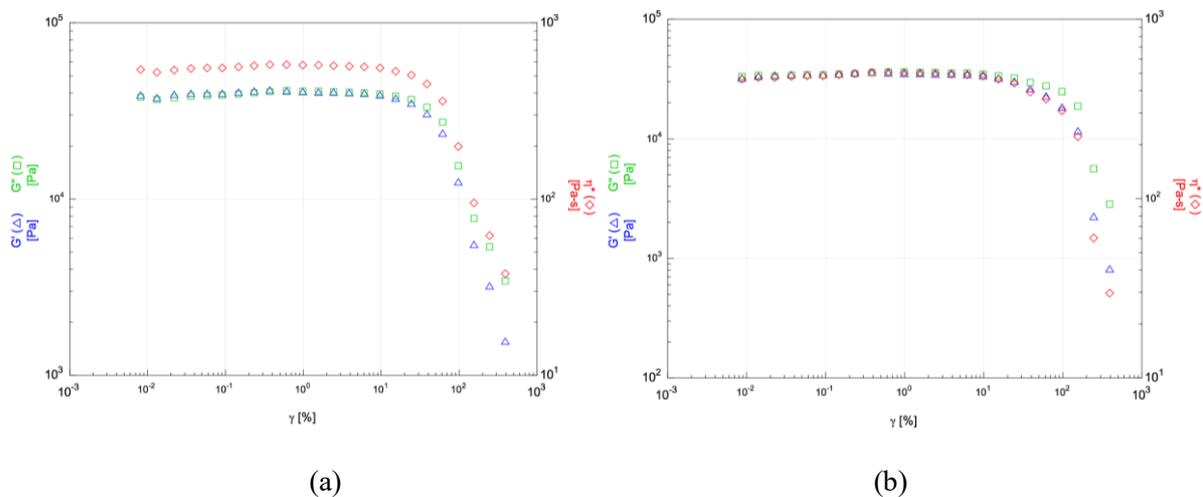


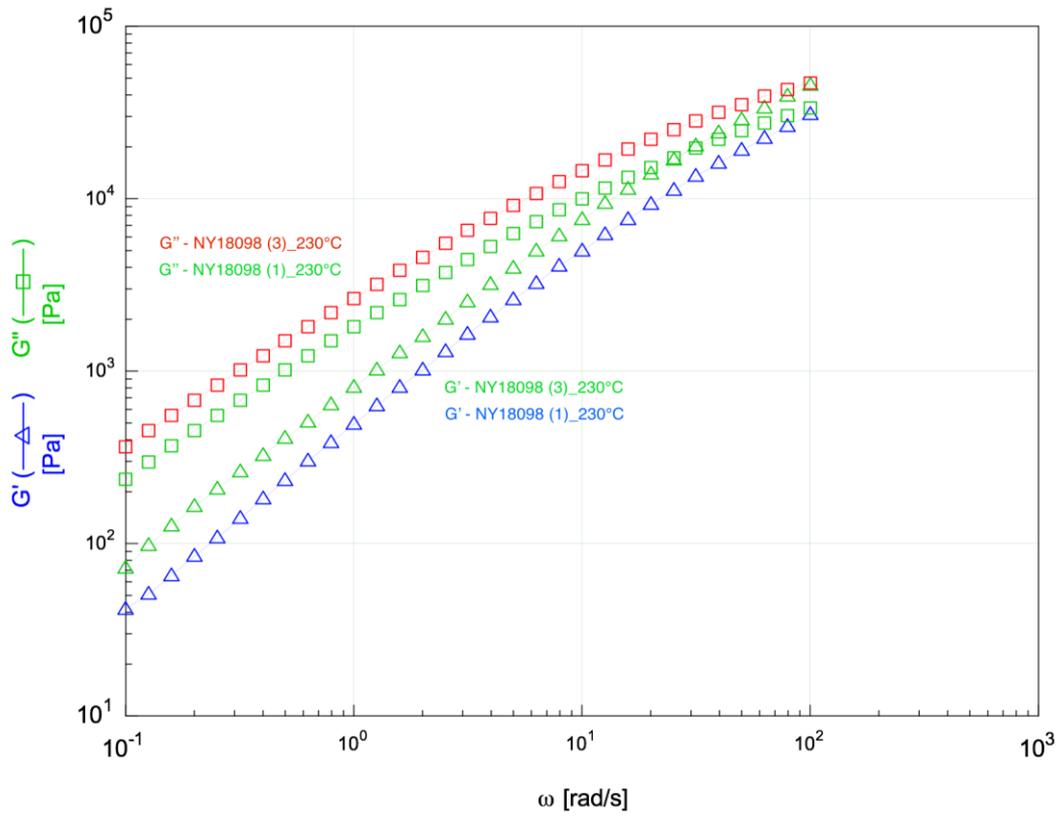
Figura 6.21: Strain sweep NY18098 (a), NY18097 (b)

Determinati i valori di strain, è possibile effettuare i test reologici di frequency sweep, inizialmente sempre nell'intervallo di frequenze tra 0,1 rad/s e 100 rad/s.

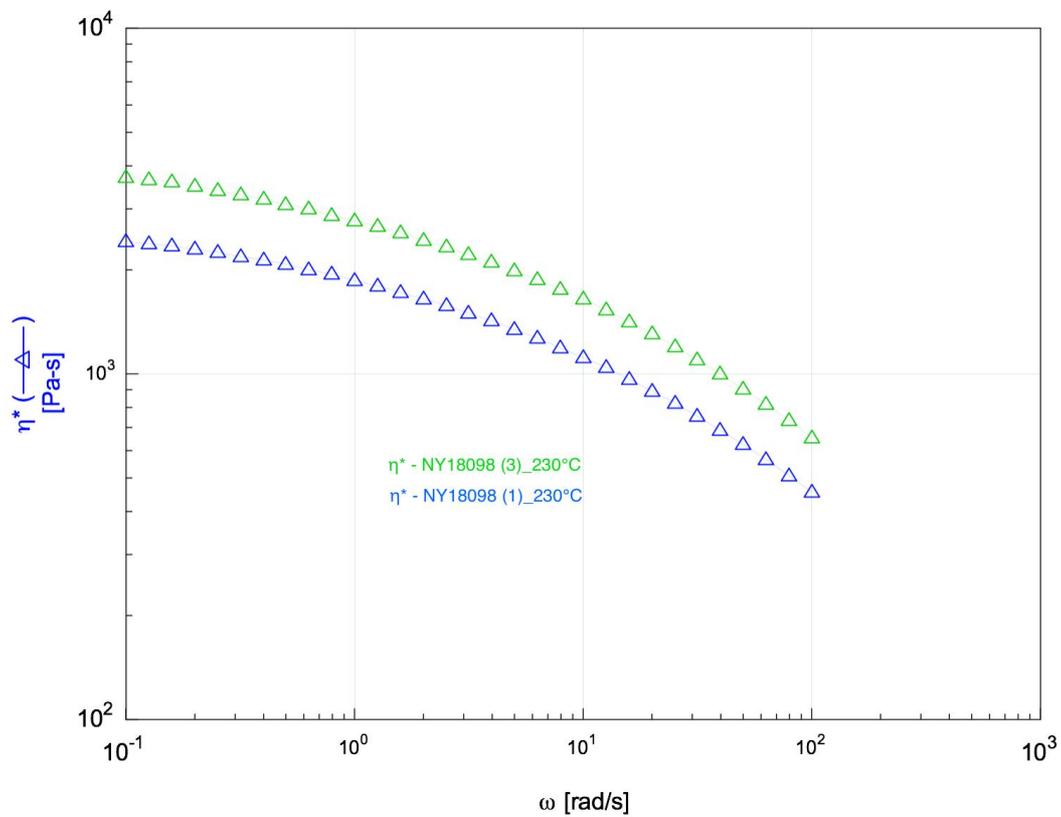
Le prime analisi sono state effettuate sul TPO NY18098 a 230°C, per studiare le sue proprietà reologiche alla temperatura di uscita dalla filiera. Dal momento che il provino utilizzato è stato lo stesso impiegato in precedenza per la ricerca del campo di viscoelasticità lineare nello strain sweep, questo primo frequency sweep è stato ripetuto nelle stesse condizioni su un campione nuovo, sempre con l'obiettivo di verificare eventuali alterazioni del materiale dovute alla sua stabilità termica. Le curve relative ai due test hanno restituito valori di viscosità differenti, ed è stato quindi necessario ripetere il test una terza volta.

I risultati indicano valori di viscosità ancora leggermente differenti, ma decisamente più simili rispetto al primo esame condotto sul provino già utilizzato per lo strain sweep.

È possibile quindi concludere che la stabilità termica del polimero non è valida come quella dei materiali del primo problema, che risultano più omogenei del NY18098 (fig.6.22 (a)-(b)).



(a)



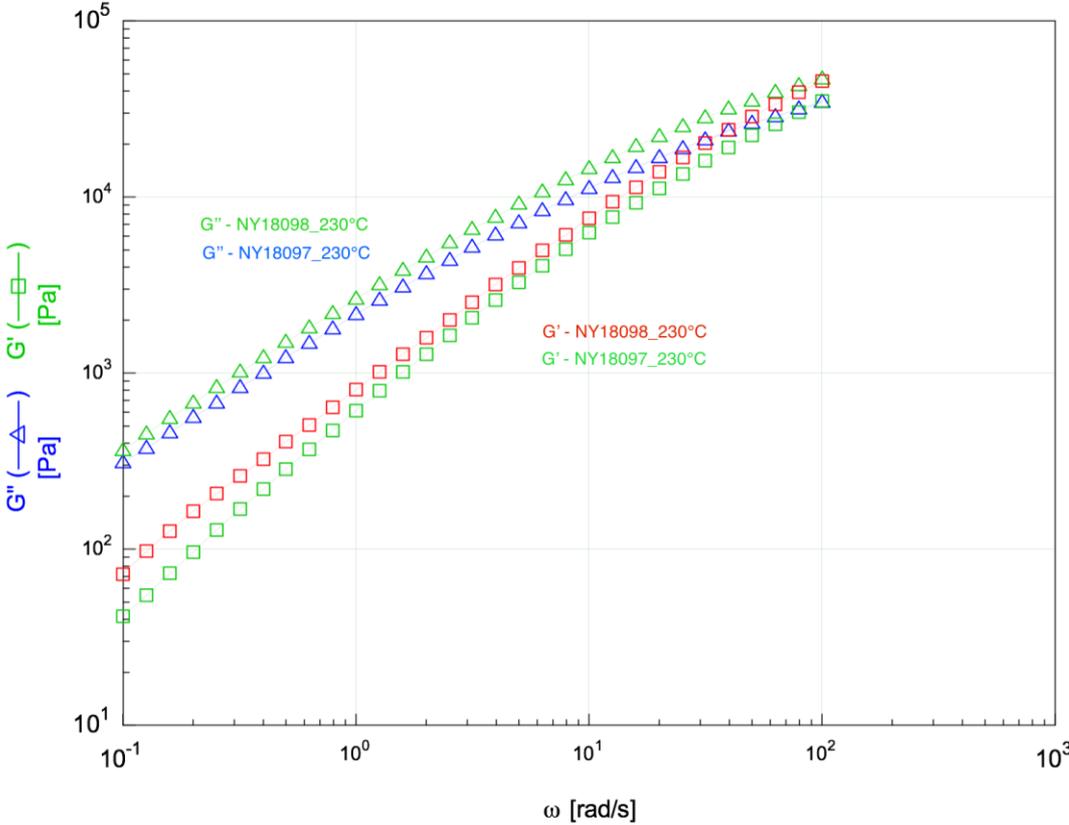
(b)

Figura 6.22: Frequency sweep confronto NY18098 a 230°C su provino già usato e nuovo di G' , G'' (a) e η^* (b)

Osservando le curve relative ai moduli G' e G'' e della viscosità, si notano subito differenze evidenti rispetto agli elastomeri termoplastici trattati nel primo problema. In questo caso infatti, la natura del polimero appare come prettamente viscosa, dal momento che per tutto l'intervallo di frequenze analizzato la curva del modulo dissipativo presenta valori superiori a quelli del conservativo. Inoltre, a differenza dei TPV precedenti, si riesce a identificare il punto di crossover, a frequenze di circa 100 rad/s. Un'ulteriore differenza risiede nell'andamento della viscosità: questo materiale mostra un andamento sicuramente più newtoniano rispetto agli altri elastomeri termoplastici, con la viscosità che diminuisce lentamente e non linearmente. L'assenza di vulcanizzazione ed una percentuale di polipropilene probabilmente superiore rendono infatti la curva di viscosità più simile a quella di un termoplastico tradizionale piuttosto che a quella di un materiale gommoso.

Il primo polipropilene analizzato per un confronto è stato il NY18097, ovvero il copolimero random modificato con anidridi, alla stessa temperatura di 230°C di uscita dall'estrusore.

Anche in questo caso sono stati confrontati i risultati ottenuti sul provino già utilizzato per la determinazione del campo di viscoelasticità lineare e su uno nuovo, e nuovamente sono emerse divergenze che testimoniano la disomogeneità del polimero (fig.6.23 (a)-(b)).



(a)

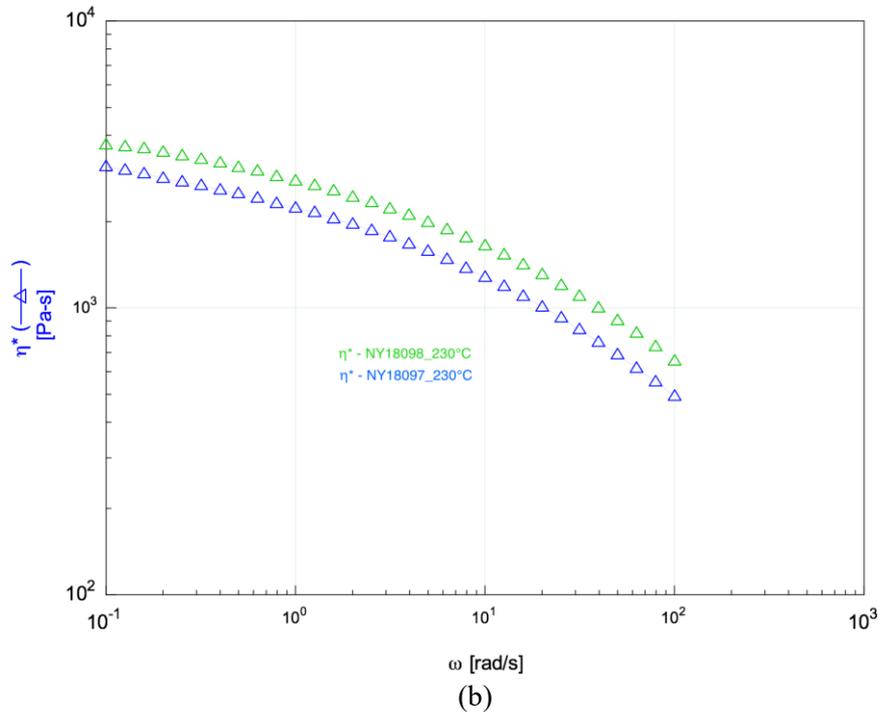
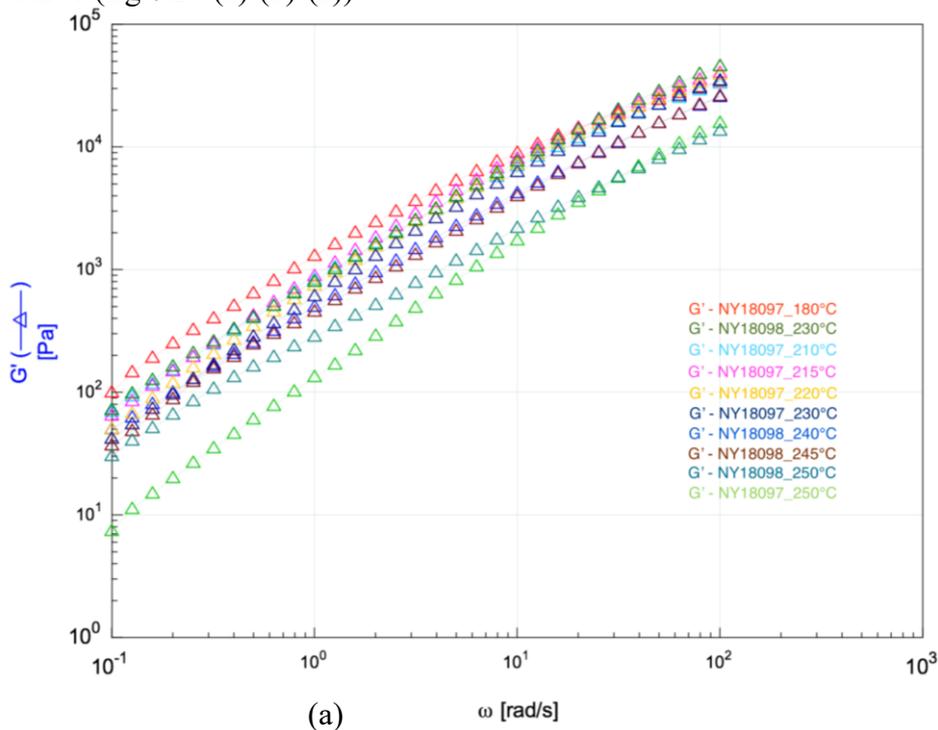
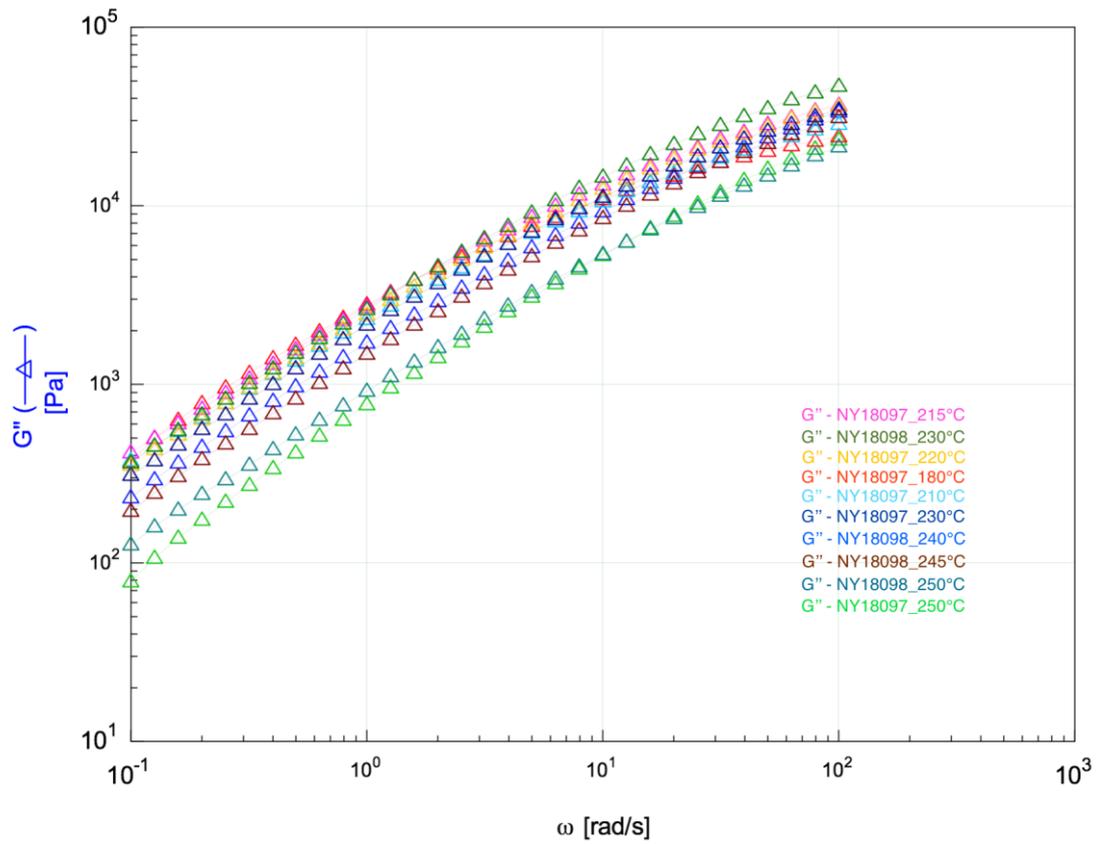


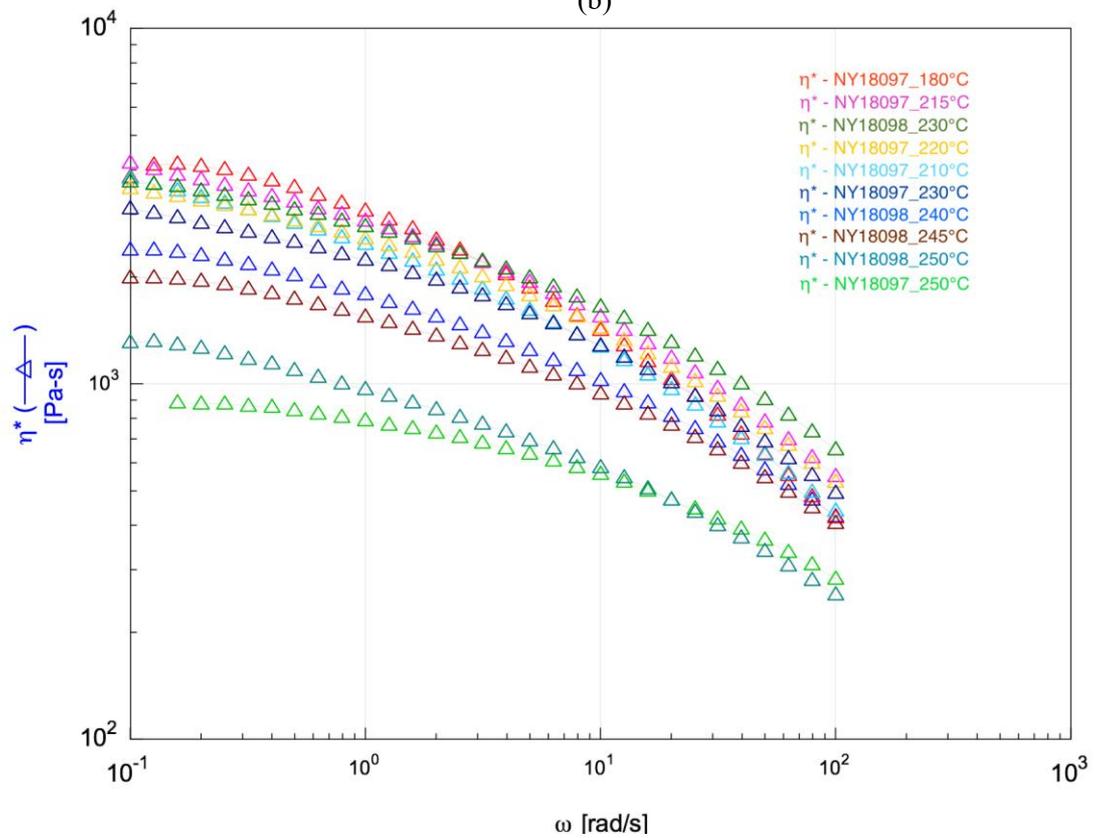
Figura 6.23: Frequency sweep confronto NY18098 e NY18097 a 230°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

La viscosità del NY18097 risulta inferiore rispetto al TPO, con un andamento più newtoniano, e come l'elastomero termoplastico il carattere del polimero è principalmente viscoso. Sono stati quindi effettuati diversi test modificando la temperatura del polipropilene per cercare di trovare il migliore compromesso con la viscosità del polimero dello stato esterno a 230°C. La soluzione migliore sembrerebbe essere quella a 215°C, nonostante diminuendo la temperatura si perda il comportamento newtoniano. Dal momento che comunque la viscosità è risultata più bassa, anche per il NY18098 sono stati eseguiti ulteriori test a temperature più alte per provare ad avvicinare le curve (fig.6.24 (a)-(b)-(c)).





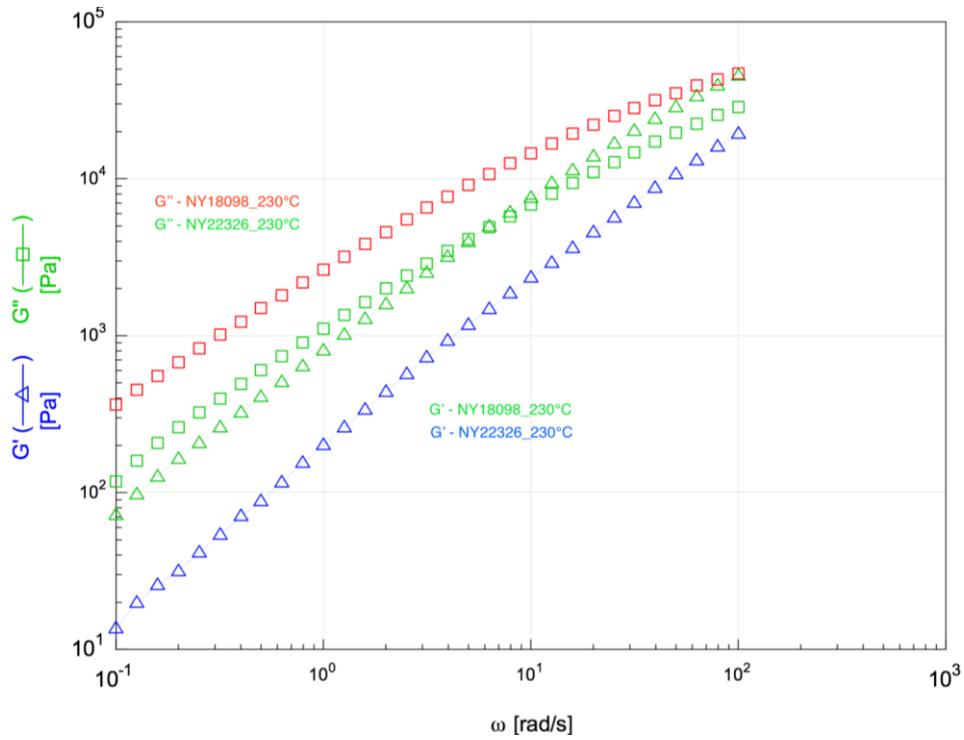
(b)



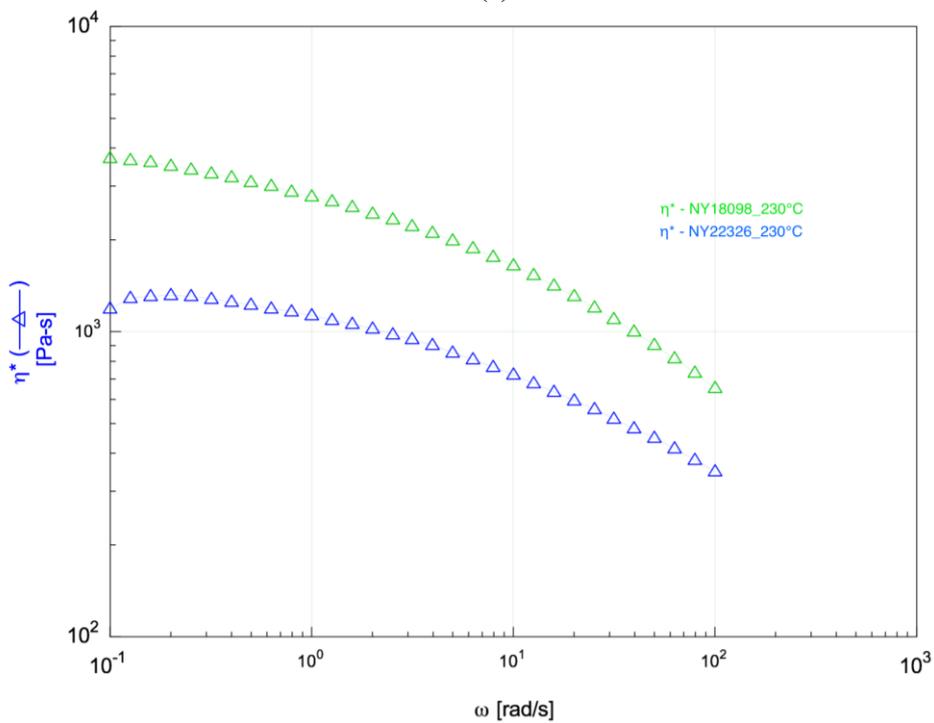
(c)

Figura 6.24: Frequency sweep confronto NY18098 a 230°C, 240°C, 245°C, 250°C con NY18097 a 180°C, 210°C, 215°C, 220°C, 230°C, 250°C, di G' (a), G'' (b) e η^* (c)

Le soluzioni migliori risultano quindi con entrambi i polimeri a 250°C, oppure con lo stato esterno a 230°C e il polipropilene a 215°C, nonostante una divergenza di viscosità crescente nell'ultima decade. Il NY18097 risulta comunque compatibile con lo strato esterno, e sono presenti almeno due soluzioni che coinvolgono la temperatura accettabili per ridurre il difetto dell'effetto fiore. La prima alternativa al NY18097 è il NY22326, ovvero il copolimero eterofasico resistente ad alto impatto, sempre alla temperatura di 230°C (fig.6.25 (a)-(b)).



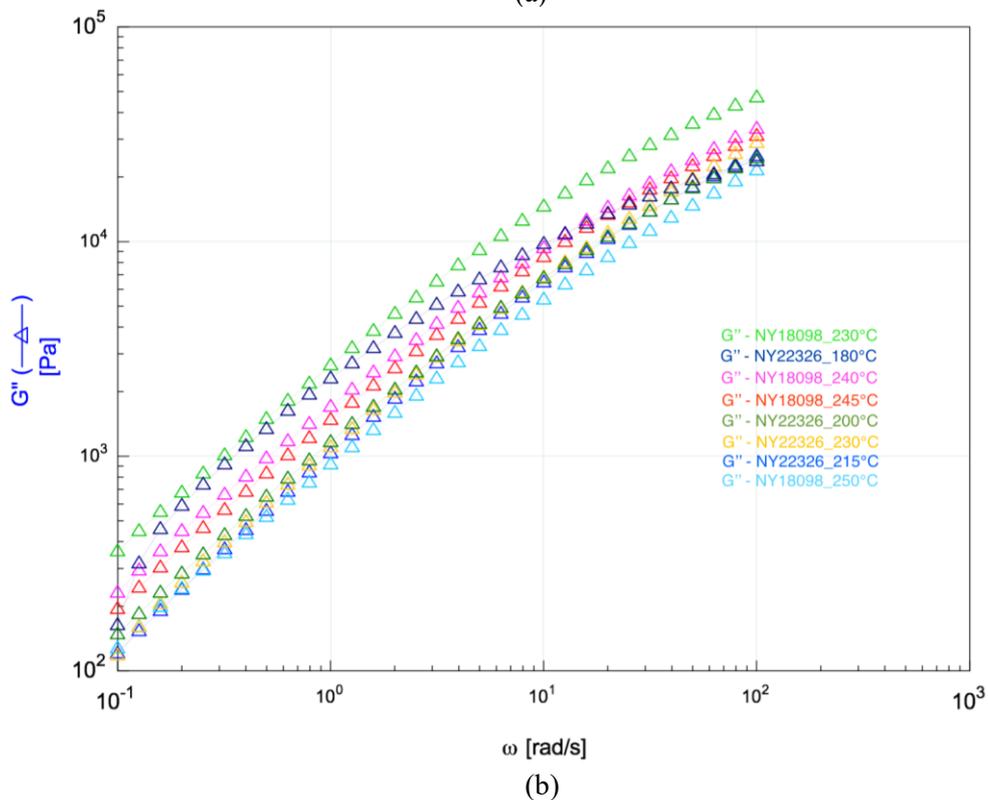
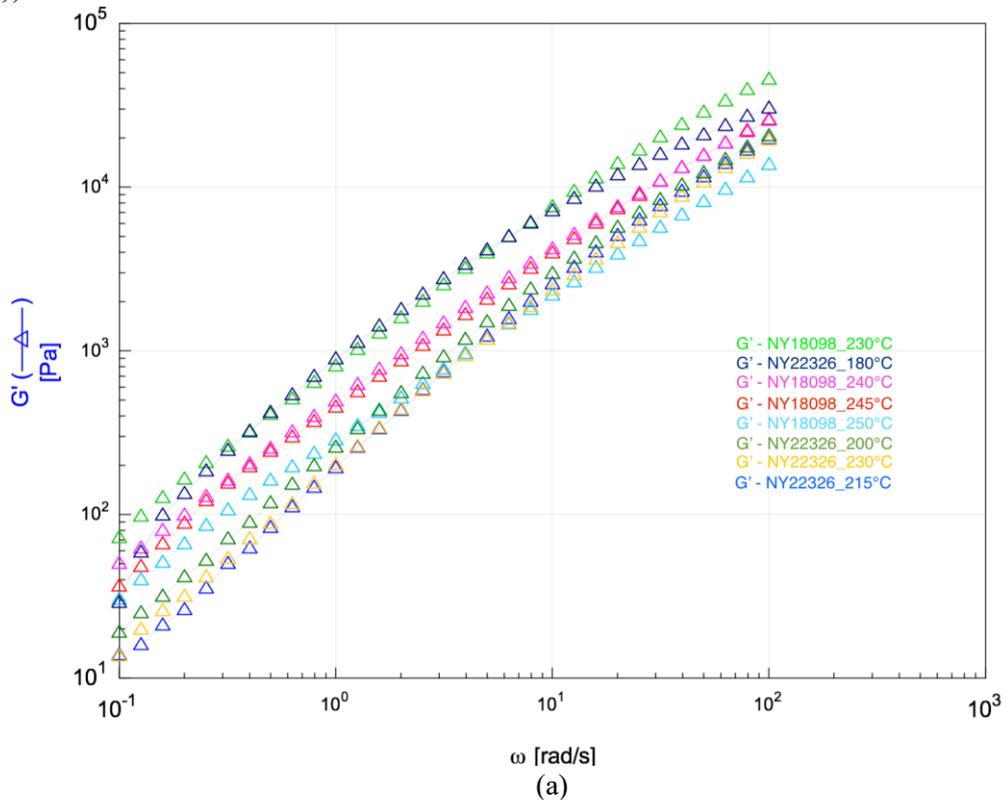
(a)



(b)

Figura 6.25: Frequency sweep confronto NY18098 e NY22326 a 230°C di G' , G'' (a) e η^* (b)

La differenza di viscosità rispetto al TPO è evidente, con un andamento ancora più newtoniano rispetto al primo polipropilene, e ancora una volta una natura viscosa prevalente su quella elastica. La differenza in viscosità non si limita ai valori assunti, ma è la stessa curva a mostrare un andamento diverso, a causa probabilmente della presenza della seconda fase di polietilene. Al fine di cercare un valido compromesso adatto per la coestrusione, sono stati effettuati ulteriori test sul NY22326 a temperature inferiori, così da aumentare la viscosità (fig.6.26 (a)-(b)-(c)).



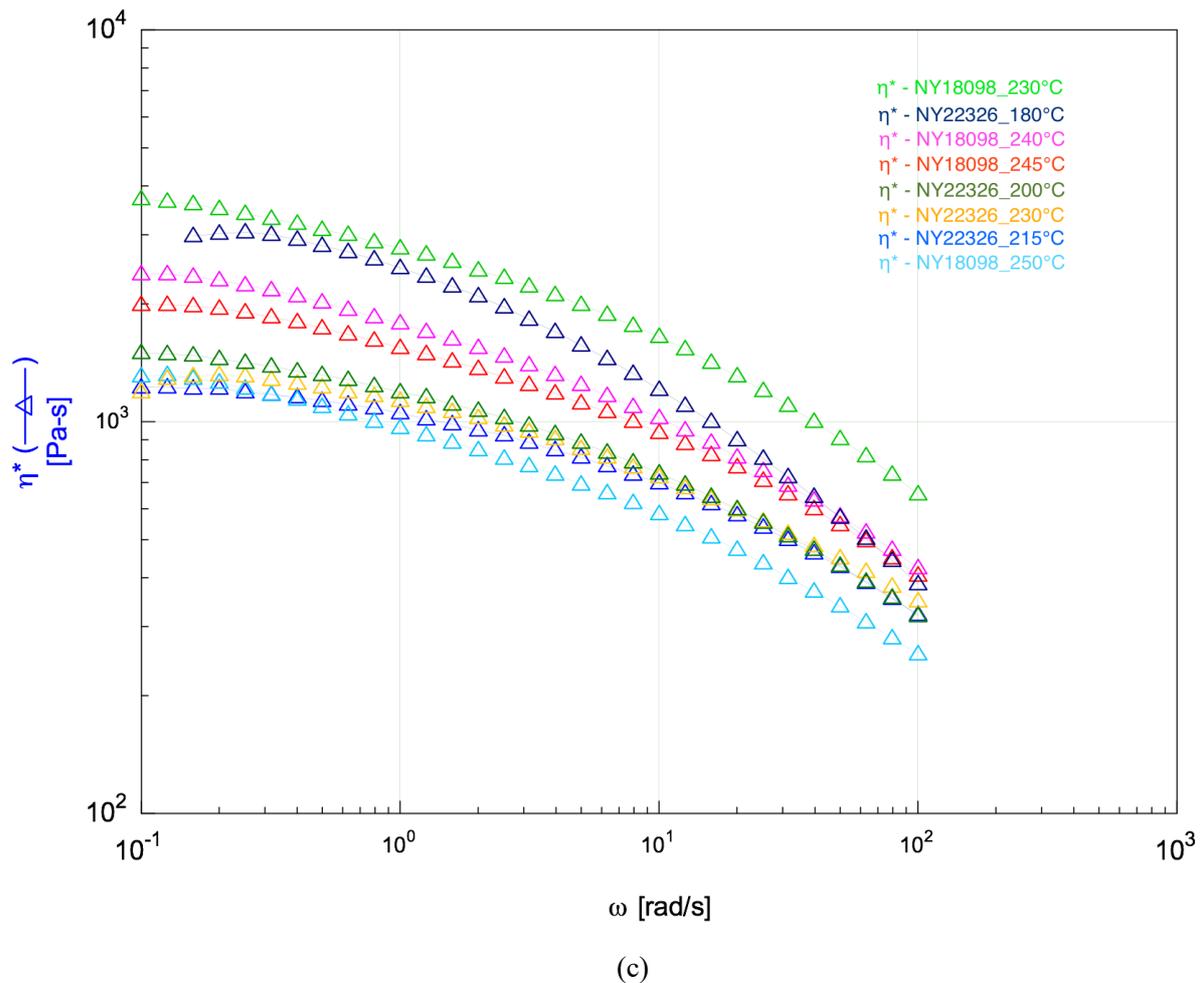
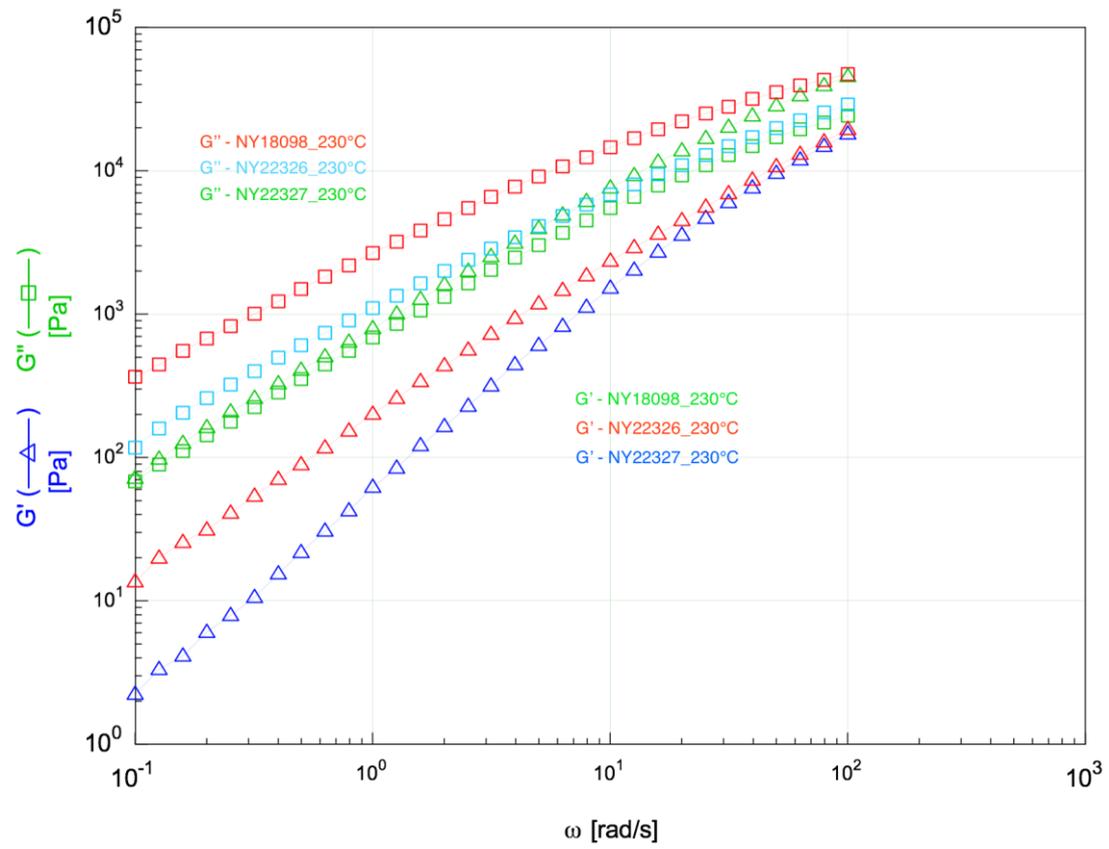


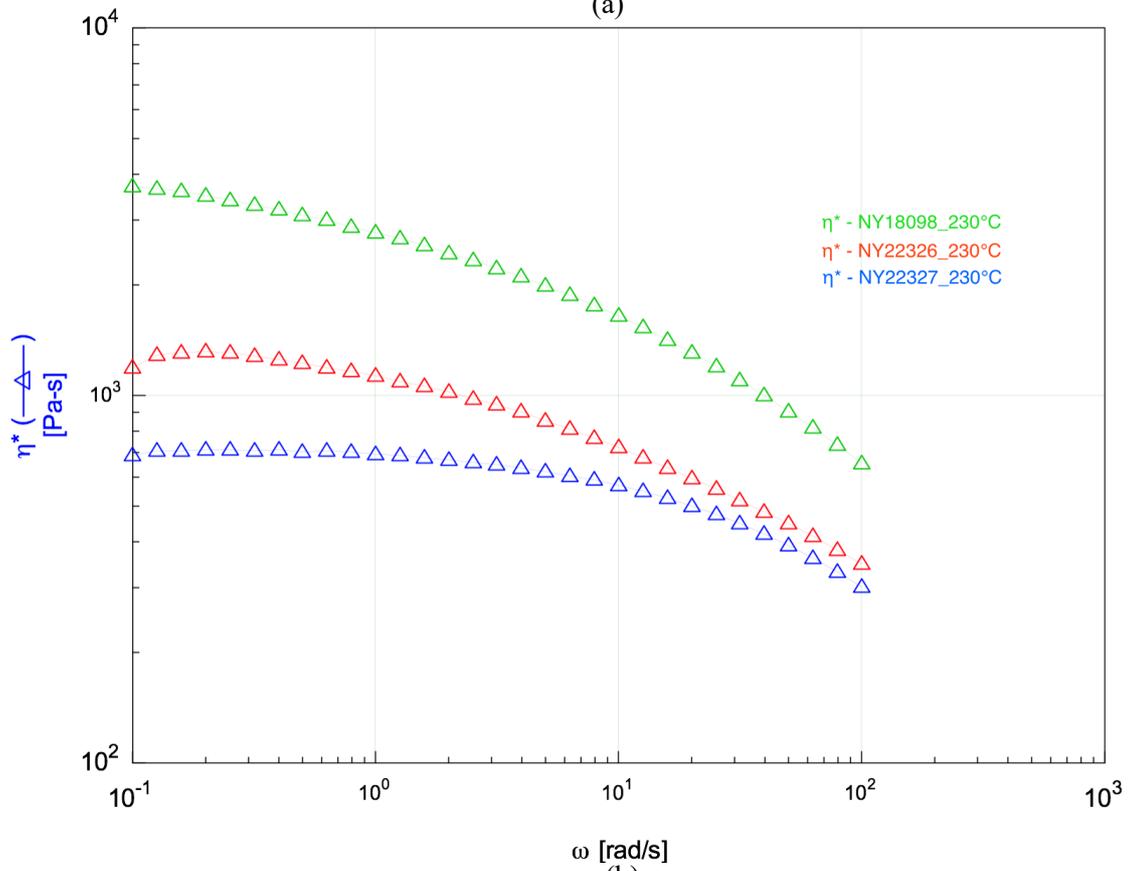
Figura 6.26: Frequency sweep confronto NY18098 a 230°C, 240°C, 245°C, 250°C con NY22326 a 180°C, 200°C, 215°C, 230°C, di G' (a), G'' (b) e η^* (c)

Diminuendo la temperatura la viscosità iniziale cresce, ma diminuisce invece il carattere newtoniano delle curve provocando una caduta più rapida. Il test a 180°C sembrava restituire i risultati migliori, ma la divergenza nell'ultima decade è sicuramente eccessiva per poter ottenere buoni risultati in estrusione. Da questa analisi è possibile concludere che i diversi grafici testimoniano un differente peso molecolare dei polimeri, e risulta impossibile annullare queste differenze solo agendo con la temperatura. Risulta quindi più complesso trattare questo grado di polipropilene rispetto al precedente.

La seconda alternativa è data dal NY22327, ovvero un semplice omopolimero, ancora una volta a 230°C (fig.6.27 (a)-(b)).



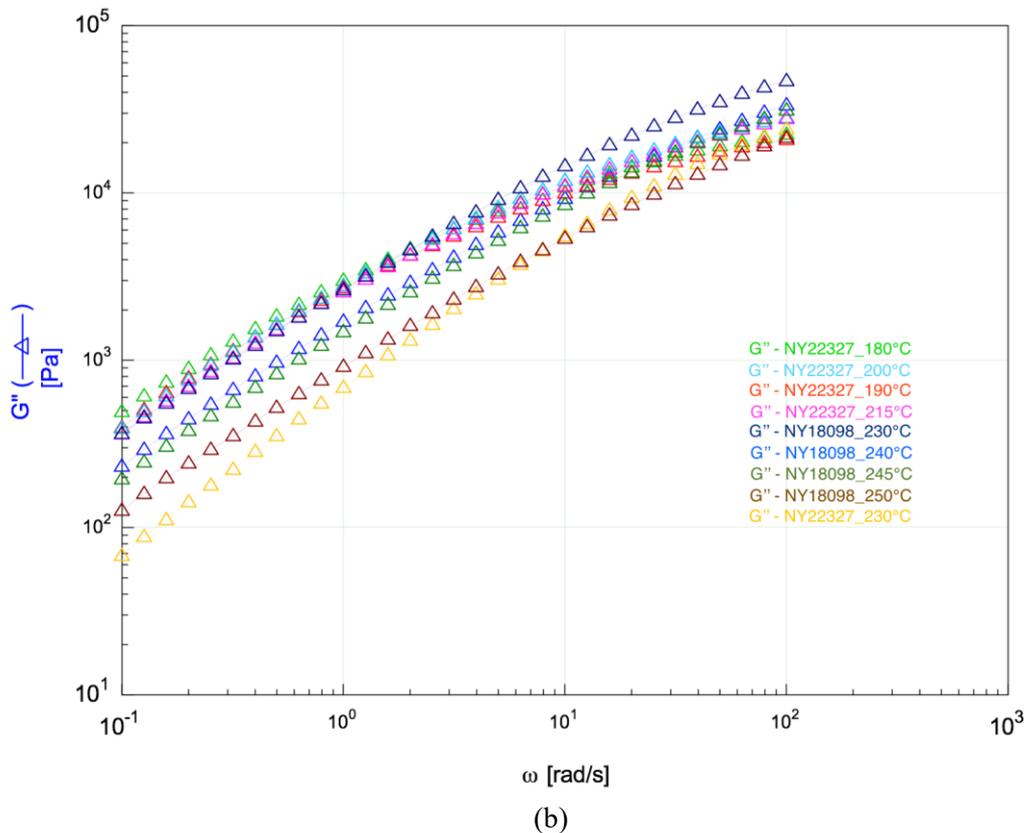
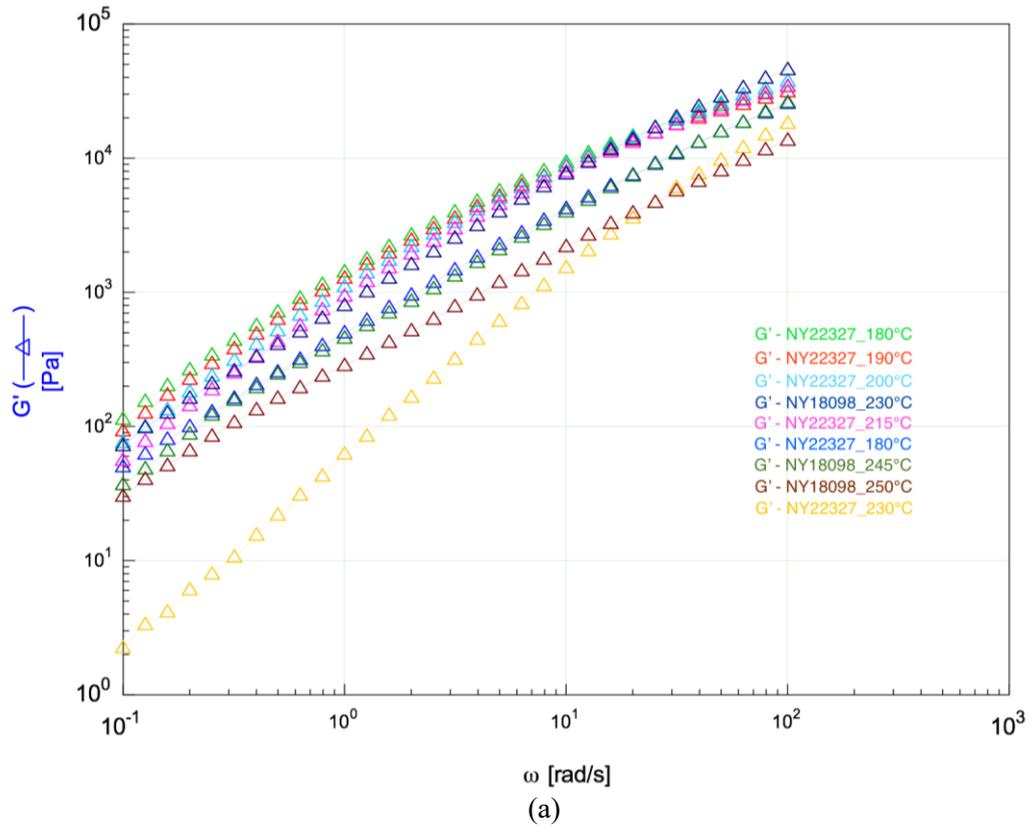
(a)



(b)

Figura 6.27: Frequency sweep confronto NY18098, NY22326, NY22327 a 230°C di G' , G'' (a), η^* (b)

La curva di viscosità mostra di nuovo un comportamento più newtoniano rispetto al NY18097, e ancora più accentuato rispetto al NY22326; i valori convergono successivamente nello stesso punto per alti valori di frequenza. Analogamente al caso precedente, vengono ripetuti diversi test sul materiale a diverse temperature, così da ricercare variazioni di viscosità tali da facilitare l'accoppiamento con il TPO esterno (fig.6.28 (a)-(b)-(c)).



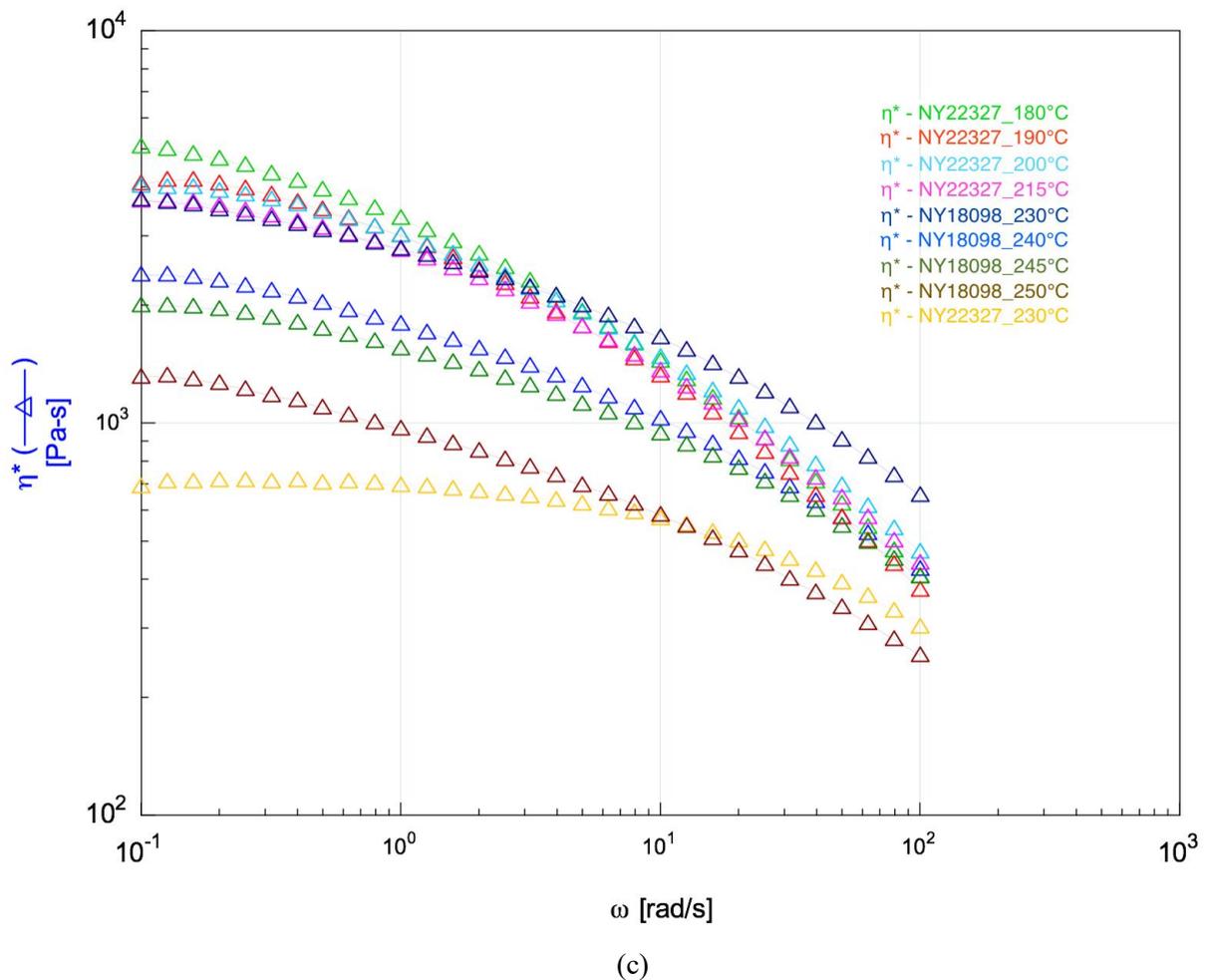


Figura 6.28: Frequency sweep confronto NY18098 a 230°C, 240°C, 245°C, 250°C con NY22327 a 180°C, 190°C, 200°C, 215°C, 230°C, di G' (a), G'' (b) e η^* (c)

Anche per questo grado di polipropilene sembrerebbe alquanto complicato raggiungere un compromesso ideale solamente modificando la temperatura di estrusione. Quando il NY22327 viene lavorato a 200°C la sua viscosità è la più vicina rispetto agli altri casi a quella del NY18098, ma la divergenza alle frequenze tipiche del processo sembra ancora decisamente importante. Rimane quindi il NY18097 l'alternativa migliore, con possibilità concrete di realizzare un accoppiamento efficace modificando le temperature del processo.

6.2.6 Dinamometro

I dati raccolti sull'elastomero termoplastico olefinico e sui tre polipropileni sono esposti nella tabella 6.6.

Tabella 6.6: Dati raccolti dal test di trazione problema 2

	Modulo elastico, MPa	Def. a rottura, %	Sforzo a rottura, MPa
NY18098	211,93	64,96	11,72
NY18097	277,60	71,83	14,2
NY22326	406,31	38,32	17,91
NY22327	480,19	282,91	24,1

6.3 Verifica in linea di estrusione

6.3.1 Problema 1

Come evidenziato nell'introduzione, la prima problematica si riferisce a due comportamenti differenti mostrati da due materiali formalmente equivalenti. La differenza è visibile direttamente sul prodotto finito in uscita dalla linea di estrusione, confrontando la superficie interna della struttura bistrato TPE-PA12 realizzata con lo standard NY13405 e la prima alternativa PRO369, entrambe con una temperatura della filiera di 225°C. Tutte le fotografie sono state realizzate attraverso il microscopio ottico "Nikon SMZ25" (Fig.6.29 (a)-(b)).

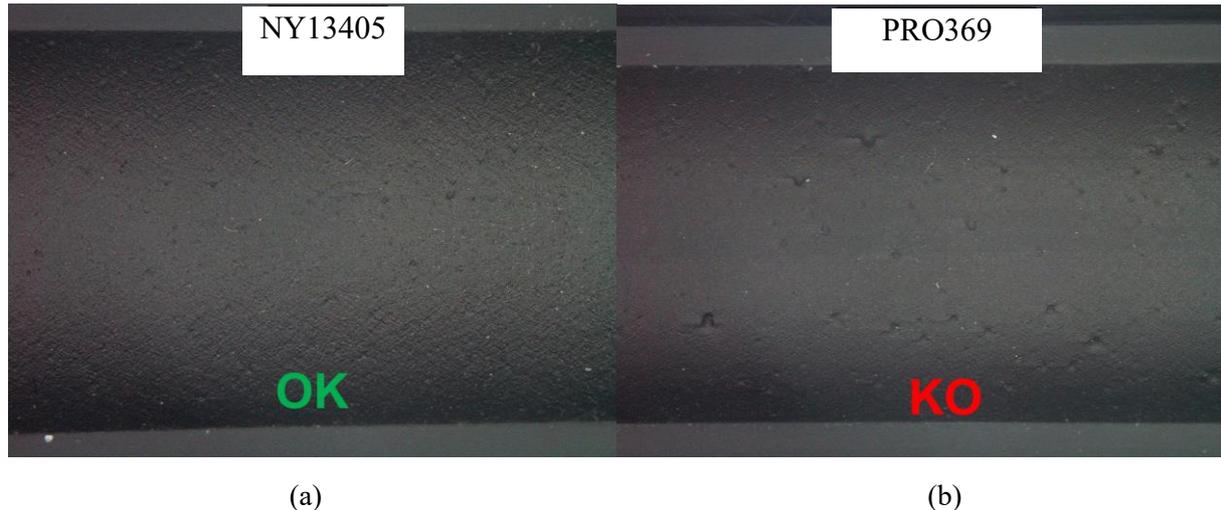


Figura 6.29: Confronto superficie interna tubi NY13405 e PRO369 a 225°C

Il processo si è dimostrato stabile senza delaminazioni, e le dimensioni del tubo all'interno delle tolleranze previste, ovvero di 15,94 millimetri come diametro interno a fronte di un valore richiesto di $16 \pm 0,15$ mm, e 20,18 mm a fronte di un valore richiesto di $20 \pm 0,2$ mm. Tuttavia, la superficie interna dei due tubi appare marcatamente diversa, in quanto la soluzione prodotta con il materiale PRO369 risulta non liscia e uniforme, ma invece ondulata, rugosa, e caratterizzata dalla presenza di piccoli crateri o protuberanze disperse su tutta la lunghezza del prodotto. Di conseguenza, come i test reologici hanno confermato, l'alternativa offerta da questo TPV rimane non accettabile per una produzione aziendale, ed è necessario ricercarne un'altra. Osservando le curve ottenute con il reometro rotazionale, il materiale PRO369/A mostrava invece valori di viscosità decisamente più simili rispetto allo standard a 225°C, e di conseguenza è stata eseguita una prova di estrusione (fig.6.30 (a)-(b)).

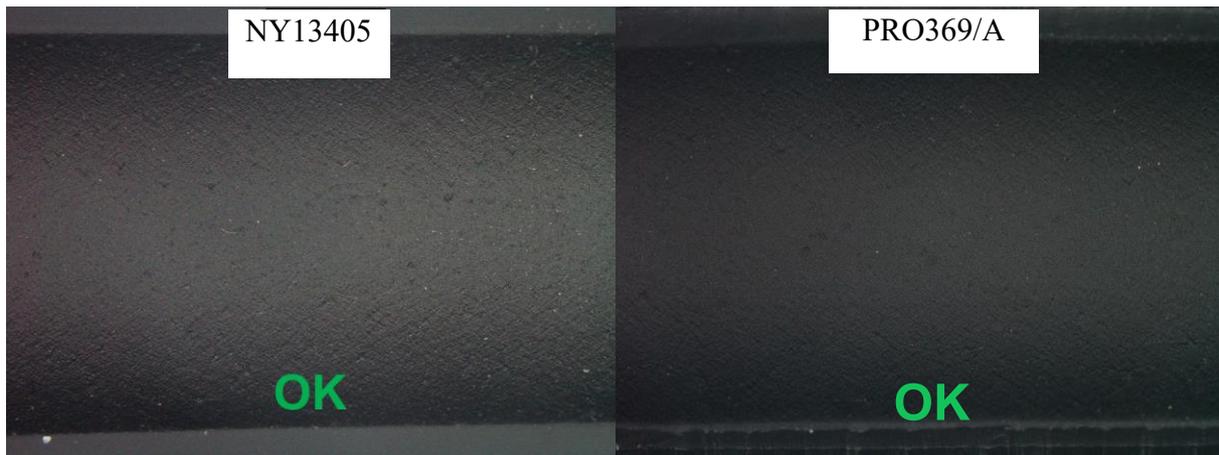


Figura 6.30: Confronto superficie interna tubi NY13405 e PRO369/A a 225°C

Il tubo ottenuto risulta infatti più simile allo standard rispetto a quello realizzato con il PRO369, non si osservano crateri o protuberanze, delaminazioni e difetti superficiali del tipo “buccia d’arancia”. Le dimensioni del tubo sono ancora una volta all’interno delle tolleranze richieste, con la misura del diametro interno pari a 16,04 mm e diametro esterno di 20,05 mm. Un’ulteriore verifica dell’analogia tra i due elastomeri termoplastici vulcanizzati è il risultato del test di rugosità sulla superficie interna dei due prodotti, eseguito attraverso il rugosimetro “Mitutoyo SJ-400”, ovvero una strumentazione da tavolo presente presso i laboratori di Rivoli di Hutchinson. È stato misurato il valore di R_x , ovvero il valore maggiore misurato in diversi intervalli di lunghezza sul campione, della distanza tra il picco più alto e il minimo più basso. Lo standard NY13405 ha mostrato valori di rugosità R_x misurata longitudinalmente di 22,5 e 23,1 micrometri, mentre il PRO369/A di 23,9 e 21,2 micrometri; oltre ad un controllo visivo qualitativo è stata dimostrata l’analogia tra i due risultati anche attraverso una misurazione quantitativa.

3.3.2 Problema 2

Il secondo problema è legato alla scelta del miglior polipropilene tra tre diverse alternative di differenti produttori, per la coestrusione di un bistrato TPO-PP. I risultati dei test con il reometro hanno messo in luce evidenti differenze di viscosità e di comportamento reologico dei tre polipropileni, suggerendo la scelta del NY18097 come materiale migliore per l’accoppiamento con lo stato esterno. Dalle curve realizzate attraverso lo studio reologico dei campioni di NY18097 e NY18098, è stato possibile osservare come la soluzione teorica migliore che permetta la maggiore analogia tra i valori di viscosità dei due materiali è stata quella a 250°C (fig.6.31); è stato quindi eseguito un test di estrusione in queste condizioni di temperatura della filiera. Da disegno industriale, la struttura bistrato prevede uno spessore del polipropilene interno di 0,6 millimetri, con una tolleranza di $\pm 0,1$ mm, e dello strato di elastomero termoplastico olefinico esterno di 1,4 mm; il diametro interno del tubo misura $22 \pm 0,2$ mm, e quello esterno $26 \pm 0,3$ mm.



Figura 6.31: Bistrato NY18098-NY18097 a 250°C

Da questa immagine si può constatare che gli spessori relativi dei due materiali risultano all'interno delle tolleranze richieste, e quindi viene confermata la validità dei dati raccolti attraverso lo studio reologico. Risultano inoltre assenti difetti di errata distribuzione degli strati, che rimangono quindi piuttosto concentrici; questa alternativa è di conseguenza accettabile per gli scopi industriali. Gli altri due gradi di polipropilene hanno invece mostrato evidenti differenze rispetto allo strato esterno, sia per quanto riguarda l'andamento che per i veri e propri valori delle grandezze reologiche in esame. A prova di ciò, è stato eseguito un test di verifica sul materiale NY22326, ovvero quello che rimaneva comunque più vicino al TPO in viscosità rispetto al NY22327.



Figura 6.32: Bistrato NY18098-NY22326 a 230°C

Il test è stato effettuato a 230°C di temperatura della filiera, come per lo standard NY18097, ed è osservabile una distribuzione non uniforme dei due materiali, rendendo il prodotto finale non accettabile per gli scopi aziendali.

La verifica in linea ha quindi confermato i risultati ottenuti attraverso lo studio reologico dei materiali.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono state approfonditamente studiate le proprietà reologiche di elastomeri termoplastici e poliolefine con lo scopo di risolvere due diverse problematiche emerse durante la loro coestrusione in ambito industriale. In particolare, è stato dimostrato come la conoscenza del comportamento reologico dei materiali polimerici rivesta una fondamentale importanza nella progettazione della tecnologia di lavorazione e nell'ottimizzazione dei parametri di processo. Infatti, lo studio della diversa risposta viscoelastica dei materiali polimerici in esame, valutata attraverso prove in frequenza effettuate in un reometro a piatti piani e paralleli, ha permesso di risolvere efficacemente due problemi di accoppiamento degli strati nell'operazione industriale di coestrusione; inoltre, la stessa caratterizzazione ha permesso di prevedere il comportamento dei materiali durante l'operazione di processo, consentendo di pre-determinare il giusto accoppiamento di matrici polimeriche per ottenere un film bistrato con buone proprietà di superficie e privo di difetti.

Nello specifico, la prima parte della tesi è stata dedicata alla risoluzione di una problematica relativa ad una formulazione bistrato costituita da un elastomero termoplastico vulcanizzato (TPV) e poliammide 12, in cui lotti diversi dello stesso elastomero davano risposte molto diverse durante la lavorazione. Su tali materiali sono state dapprima effettuate analisi di calorimetria a scansione differenziale, termogravimetriche e spettroscopiche; i risultati ottenuti dall'analisi di tali caratterizzazioni non sono stati però in grado di portare a conclusioni definitive sulla natura delle differenze tra gli elastomeri termoplastici vulcanizzati. In particolare, è stata osservata una pressoché completa sovrapposizione delle curve ottenute con DSC, TGA e FT-IR per le tre tipologie di TPV (NY13405, PRO369 e PRO369/A). Tuttavia, questi risultati non hanno permesso l'identificazione della miglior alternativa per la coestrusione al fine di realizzare un bistrato privo di difetti di mancata concentricità degli strati o delaminazioni. I test reologici hanno invece permesso la valutazione delle principali grandezze reologiche, quali i moduli elastici conservativo e dissipativo (rispettivamente G' e G'') e la viscosità complessa η^* , tutti parametri la cui valutazione permette di prevedere un efficace accoppiamento tra i materiali nel processo di coestrusione. Il confronto tra lo standard utilizzato dall'azienda NY13405 e il PRO369 ha evidenziato profonde differenze per quanto riguarda l'andamento dei moduli G' e G'' , provando la presenza in quest'ultimo polimero di un grado di reticolazione della fase gommosa decisamente superiore, a cui sono riconducibili i difetti riscontrati nel prodotto finale. Il tubo estruso è infatti caratterizzato da una superficie più rugosa con la presenza di crateri e protuberanze che determinano la non accettabilità di questo manufatto. Dalle analisi reologiche eseguite a temperature diverse, è emerso che tale materiale risulta difficilmente accoppiabile con la poliammide 12 che costituisce lo strato esterno del bistrato, in quanto, a causa del suo maggiore grado di reticolazione, sarebbe richiesto l'utilizzo di temperature molto elevate durante il processo. Il materiale TPV proposto come seconda alternativa, PRO369/A, si è dimostrato invece decisamente più simile al NY13405, sia per quanto riguarda i valori di viscosità, sia per gli andamenti dei due moduli G' e G'' , e la verifica in linea a 225°C ha confermato una buona riuscita del processo di coestrusione.

La seconda problematica affrontata nell'ambito di tale lavoro di tesi si riferisce invece ad un bistrato polipropilene – olefina termoplastica in cui l'analisi reologica si è rivelata fondamentale per corretta scelta fra tre diverse tipologie di polipropilene provenienti da diversi fornitori. In particolare, il confronto tra i valori di viscosità dei tre polipropileni ha dimostrato in modo chiaro evidenti differenze tra i materiali, riconducibili a pesi molecolari diversi. In particolare, per lo standard NY18097 è stata determinata una temperatura di lavorazione ottimale di 250°C in cui l'accoppiamento con il TPO risulta favorito, e questo dato è stato dimostrato dalla verifica in estrusione successivamente eseguita. Dalle immagini al microscopio ottico è possibile osservare come la distribuzione di materiale sia omogenea e

conforme con le tolleranze previste. Ciò non è verificato nel caso degli altri due materiali alternativi, in cui il trend dei valori di viscosità non permette di identificare un range di temperatura in cui l'accoppiamento con l'olefina termoplastica risulti efficace. La verifica in linea del NY22326 ha di fatto prodotto un manufatto caratterizzato da evidenti difetti di errata distribuzione di materiale, con strati disomogenei e non concentrici, e quindi non accettabile industrialmente.

La verifica in linea delle proposte avanzate sulla base dello studio del comportamento reologico dei materiali in esame ha permesso quindi di riconoscere l'importanza che la valutazione delle proprietà reologiche riveste anche in ambito industriale; infatti, lo studio preliminare sui campioni si è dimostrato efficace e affidabile nel prevedere il comportamento dei materiali nel processo tecnologico di estrusione. Tale impostazione può essere facilmente estesa anche ad altre tecnologie di trasformazione dei materiali polimerici, fra cui lo stampaggio a iniezione e la filmatura in bolla, permettendo un evidente risparmio economico e velocizzando la scelta dei materiali e delle condizioni di processo.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - Guaita M. Ciardelli F. La Mantia F. Pedemonte E., *Fondamenti di Scienza dei Polimeri*, Pacini Editore 1999, Pisa
- 2 - Plastiblow, *Coestrusione*, www.plastiblow.it/coestrusione [online], Agosto 2018
- 3 - Cantor K., *Blown film extrusion* 2nd edition, Hanser Publishers 2011, Pennsylvania College of Technology, USA
- 4 - Chemicamo, *Tecnologie di lavorazione dei polimeri*, <https://www.chemicamo.org/chimica-generale/tecnologie-di-lavorazione-dei-polimeri.html> [online], Agosto 2018
- 5 - Perigozzo M., *Processi di lavorazione e riciclaggio dei polimeri*, A.A. 2010-2011, Università degli studi di Padova
- 6 - Martinez-de-Pisòn J. et al, *Control Model for an Elastomer Extrusion Process Obtained via a Comparative Analysis of Data Mining and Artificial Intelligence Techniques*, 2010, Polymer-Plastic Technology and Engineering Vol. 49
- 7 - Griff A., *Plastic Extrusion Technology*, Reinhold Publishing Corporation 1962, New York, USA
- 8 - Deng J. Li K., *Energy monitoring and quality control of a single screw extruder*, 2014, Applied Energy Vol. 113
- 9 - Lafleur P. Vergnes B., *Polymer Extrusion*, ISTE Ltd 2014, Londra, UK
- 10 - Bertolotti G. Capitelli V., *Dizionario delle materie plastiche*, Tecniche nuove 2007, Milano
- 11 - Giles H. Wagner J. Mount E., *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*, William Andrew 2005, USA
- 12 - Kolitawong C. Giacomini A. Nontakaew U., *Viscous dissipation in plastic pipe extrusion*, 2013, Polymer Engineering & Science Vol. 53
- 13 - Dae Han C., *Rheology and Processing of Polymeric Materials*, Oxford University Press 2007, New York, USA
- 14 - Martinez-de-Pisòn J. Barreto C. Pernia A. Alba F., *Modelling of an elastomer profile extrusion process using support vector machines (SVM)*, 2008, Journals of Materials Processing Technology Vol.197
- 15 - Vlachopoulos J., *The Role of Rheology in Polymer Extrusion*, 2003, Department of Chemical Engineering, McMaster University, Canada
- 16 - Ferri D., *Reologia dei polimeri: quanto può aiutare l'industria?*, 2016, Versalis S.p.A. Basic Chemicals and Plastics Research Center, Mantova

- 17 - Grizzuti N., *Reologia dei materiali polimerici: scienza ed ingegneria*, Edizioni Nuova Cultura 2012, Roma
- 18 - Ossawald T. Rudolph N., *Polymer Rheology: Fundamentals and Applications*, Hanser 2013, USA
- 19 - Tecnologia e Scienze applicate Treccani, Vol. 5, cap. 4.3, 249-262
- 20 - Dealy J. Wissbrun K., *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing*, Kluwer Academic Publishers 1999, USA
- 21 - Janmey P. Schliwa M., *Rheology*, 2008, Institute for Medicine and Engineering, University of Pennsylvania, USA
- 22 - Mewis J. Wagner N., *Thixotropy*, 2008, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 147-148
- 23 - Ossawald T. Menges G., *Material Science of Polymers for Engineers* 3rd edition, Hanser 2012, USA
- 24 - Malkin A. Isayev A., *Rheology. Concepts, Methods, and Applications* 2nd edition, ChemTec Publishing 2011, USA
- 25 - Guedes R., *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites* 1st edition, Woodhead Publishing 2010, Portugal
- 26 - Dealy J. Read D. Larson R., *Structure and Rheology of Molten Polymers from Structure to Flow Behavior and Back Again* 2nd edition, Hanser 2018, USA
- 27 - Enciclopedia della Scienza e della Tecnica Treccani, Random Coil, 2008
- 28 - La Mantia F., *Grado e curve di flusso: che informazioni danno?*, Università di Palermo 2015
- 29 - Sengers W., *Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends*, Wilco Sengers 2005, Germany
- 30 - Ferri D., *Reometria di polimeri in regime oscillatorio*, Centro Ricerche "Claudio Buonerba" 2006, Mantova
- 31 - Dae Han C., *Rheology and Processing of Polymeric Materials* 1st edition, volume 1, Oxford University Press 2007, UK
- 32 - Fiorini M. Sisti L. Colonna M., *Relazione su materiali plastici per l'estrusione*, Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Edilizia e Costruzioni, Università di Bologna
- 33 - Alimentazione e sostenibilità, *Il polipropilene*, www.alimentazioneeostenibilita2etg.wordpress.com/2017/05/15/il-polipropilene/ [online] Luglio 2018

- 34 - Polymer Science Learning Center, *Il Polipropilene*, www.pslc.ws/italian/pp.htm [online] Luglio 2018
- 35 - Materieplastiche.eu, *Polipropilene*, www.materieplastiche.eu/pe-pp-pvc/polipropilene.html [online] Luglio 2018
- 36 - HMC Polymers, *Polypropylene*, www.hmcpolymers.com/pp-properties [online] Luglio 2018
- 37 - Pianeta Chimica, *Poliaddizione anionica coordinata Ziegler-Natta*, http://www.pianetachimica.it/didattica/documenti/Ziegler_Natta.pdf) [online] Luglio 2018
- 38 - Chimicamo, *Il polipropilene isotattico*, www.chimicamo.org/chimica-organica/polipropilene-isotattico.htm [online] Luglio 2018
- 39 - Princeton University, *Agostic Interactions*, www.princeton.edu/~orggroup/supergroup_pdf/HKim_SGM-Agostic.pdf [online] Luglio 2018
- 40 - Wagner J., *Multilayer Flexible Packaging* 2nd edition, William Andrew 2016, USA
- 41 - Dick J. Rader C., *Raw Materials Supply Chain for Rubber Products*, Hanser Publisher 2014, USA
- 42 - Kutz M., *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing and Materials*, Elsevier 2011, USA
- 43 - Naskar K., *Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers*, University of Twente 2004, Netherlands
- 44 - Thermoplastic Elastomers, www.altinelpvc.com/altinelpvc/media/pdf/conta_teknik_bilgiler_en.pdf [online] Luglio 2018
- 45 - Mckeen L., *Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers*, Elsevier 2014, USA
- 46 - Burak E. James M. Michael R., *Science and Technology of Rubber*, Elsevier 2013, USA
- 47 - EPDM Coating, *EPDM*, www.epdmcoatings.com/epdm.php [online] Luglio 2018
- 48 - Polymer Properties Database, *EPDM-Ethylene Propylene Diene Rubber*, www.polymerdatabase.com/Elastomers/EPDM.html [online] Luglio 2018
- 49 - EPDM Roofing Association, *EPDM*, www.epdmroofs.org/attachments/epdmmembraneproductionmaterialsandmanufacturingprocesses_era.pdf [online] Luglio 2018
- 50 - Mitra S. Ghanbari-Siahkali A. Kingshott P. Hvilsted S. Almdal K., *Surface characterisation of ethylene-propylene-diene rubber upon exposure to aqueous acidic solution*, 2006, Applied Surface Science, Vol. 252

51 - Holden G. Legge N. Quirk R. Schroeder H., *Thermoplastic Elastomers* 2nd edition, Hanser Publisher 1996, USA

52 - Morici E. Bartolo A. Arrigo R. Dintcheva N., *Double bonds functionalized POSS: dispersion and crosslinking in polyethylene based hybrid obtained by reactive processing*, 2016, Polymer Bulletin, Vol. 73