

Materiali Polimerici e Compositi

3 - Miscelazione

Miscelazione

Plastica = polimero1 + polimero2 + additivi +...

Per modificare le proprietà di un polimero:

- ✓ miscelazione di due o più polimeri → mescole (blend)
- ✓ miscelazione di polimero con additivi

additivi:
solventi – plasticizzanti
rinforzi
cariche

la qualità del prodotto finale dipende anche da

quanto bene è stato miscelato

La miscelazione consiste nella distribuzione e/o dispersione del *secondo componente* (gocce, filamenti, agglomerati, ...) nel primo componente - *matrice* (fase continua)

Tipi di miscele (blend):

- ✓ omogenee di polimeri compatibili - *monofasiche*
- ✓ *monofasiche* di polimeri parzialmente compatibili
- ✓ plurifasiche di polimeri incompatibili

La miscelazione avviene solitamente in fase fluida (più o meno viscosa)

unità di misura per plastiche a base di gomme:

phr: Parti in peso di ingrediente, per cento (Hundred) parti di gomma (Rubber)

Blend di polimeri compatibili

gomma naturale e polibutadiene (PB)

Poliammidi (PA6 e PA6,6)

etere polifenilenico (PPE) e polistirene (PS)

Blend di polimeri parzialmente compatibili

Polietilene (PE) e poliisobutilene (PIB)

Polietilene (PE) e polipropilene (5% PE in PP)

Policarbonato (PC) e polibutilen tereftalato (PBT)

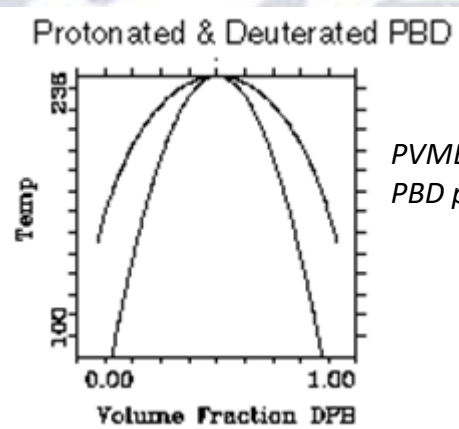
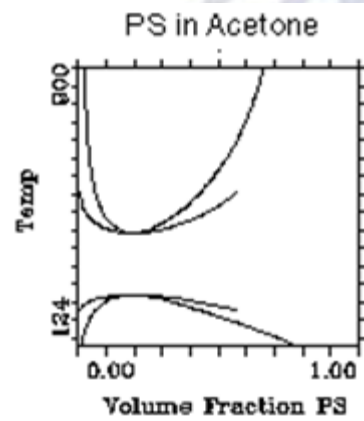
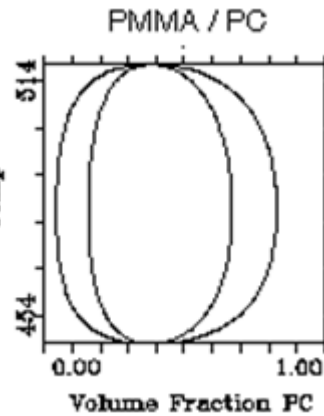
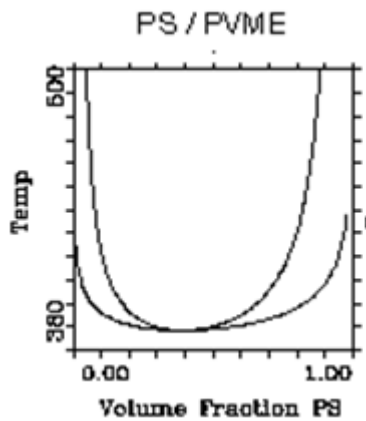
Blend di polimeri incompatibili

PS/PE

PA/PE

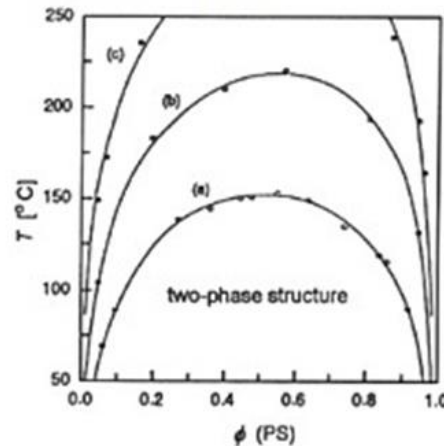
PP/ PS

Diagrammi di fase



PVME polivinilmetil etere
PBD polibutadiene

- Polystyrene and polybutylene blends as a function of PS molecular weight



$M(\text{PB}) = 2350$

a $M(\text{PS}) = 2250$

b $M(\text{PS}) = 3500$

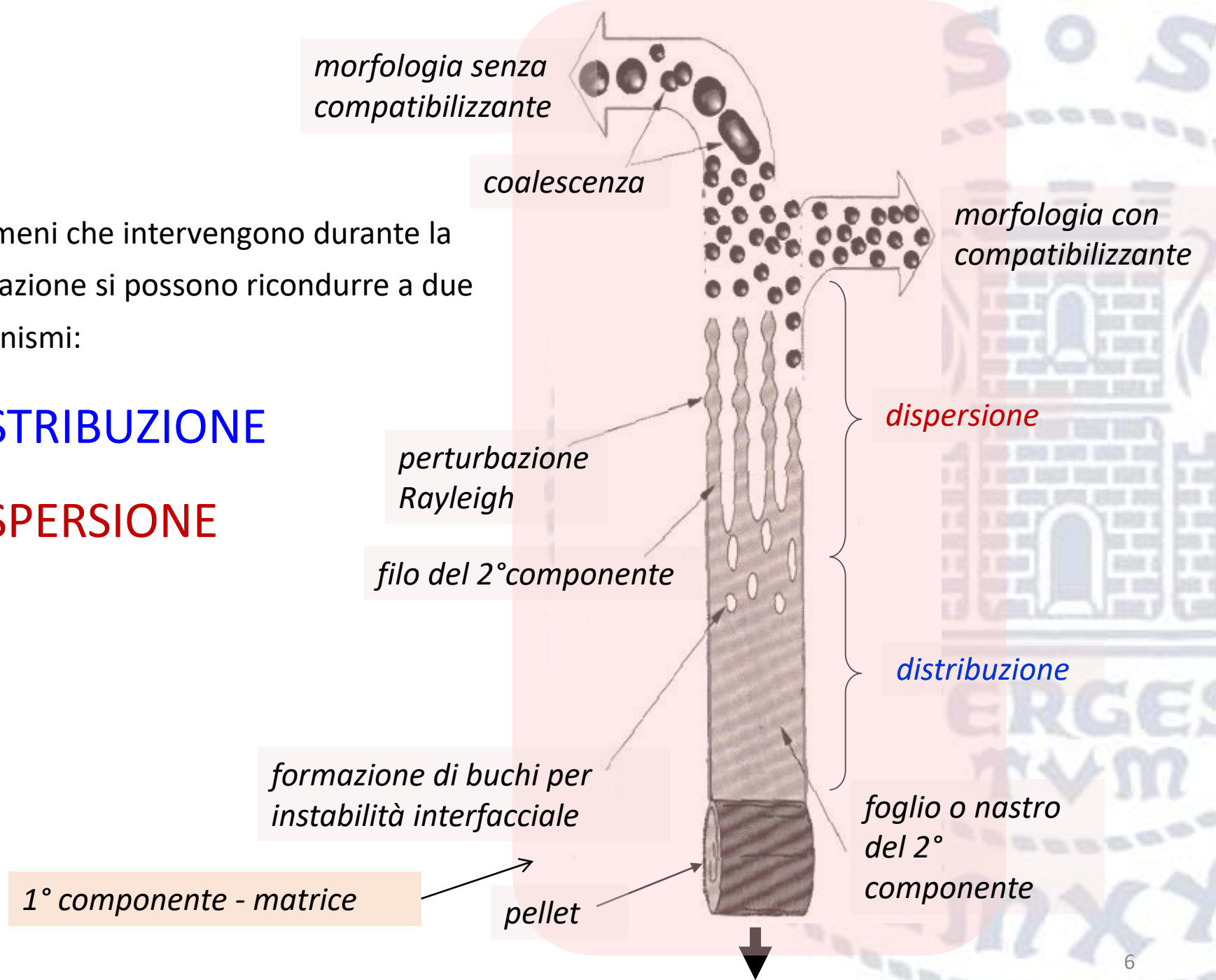
c $M(\text{PS}) = 5200$

PB/PS

La miscibilità è influenzata dalla Massa Molare!!!!

I fenomeni che intervengono durante la miscelazione si possono ricondurre a due meccanismi:

- **DISTRIBUZIONE**
- **DISPERSIONE**



Miscelazione distributiva o laminare

tra liquidi compatibili

distribuzione di gocce della 2° fase nella matrice ottenuta

imponendo *grandi deformazioni*

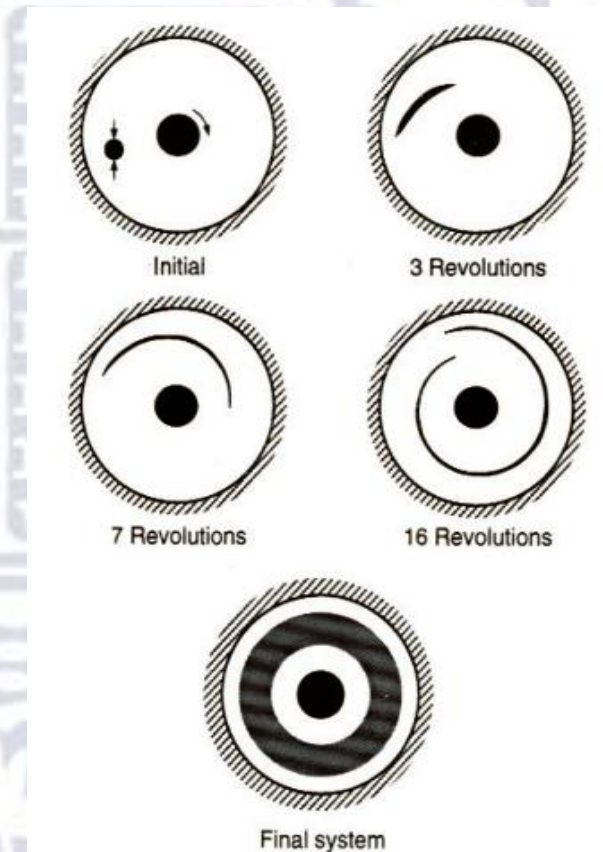
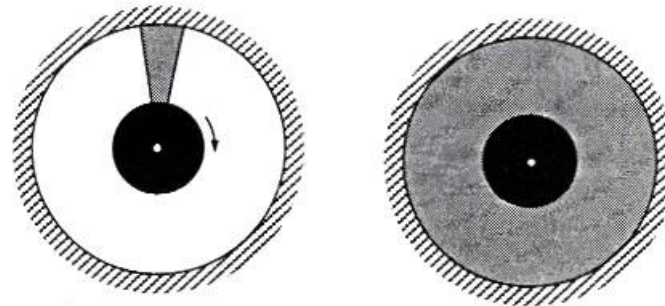
⇒ aumento area interfacciale tra le fasi

⇒ diminuzione locale delle dimensioni della 2° fase

(*striation thickness*)

spessore di striatura = $V/(A_{sup}/2)$
durante mix $A_{sup} \uparrow$ e spessore \downarrow

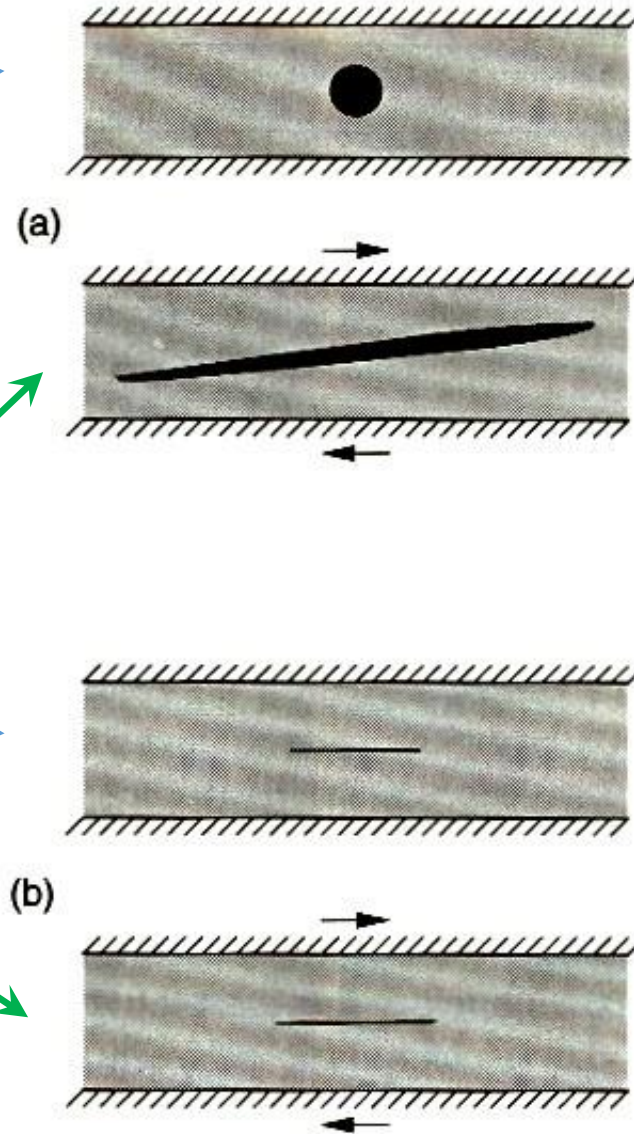
orientazione!!!



orientazione!!!

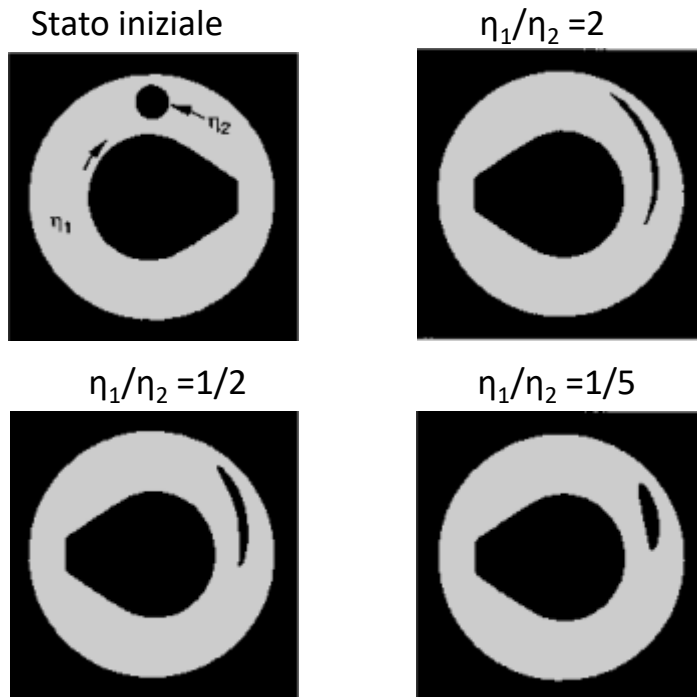
- area interfacciale identica
- sforzo di taglio identico
- orientazione diversa

= risultato diverso!!!!



Rapporto di viscosità

Deformazione di una goccia in un mixer



$$\Phi = \frac{\eta_1 \dots \dots \dots \rightarrow \text{matrice}}{\eta_2 \dots \dots \dots \rightarrow 2^\circ \text{ fase}}$$

se la 2° fase è *più fluida* ($\eta_2 < \eta_1$) della matrice $\Phi > 1$ processo veloce

se la 2° fase è *più viscosa* ($\eta_2 > \eta_1$) della matrice $\Phi < 1$ processo lento

Miscelazione dispersiva

tra liquidi incompatibili o tra liquidi e solidi

Avviene per rottura di

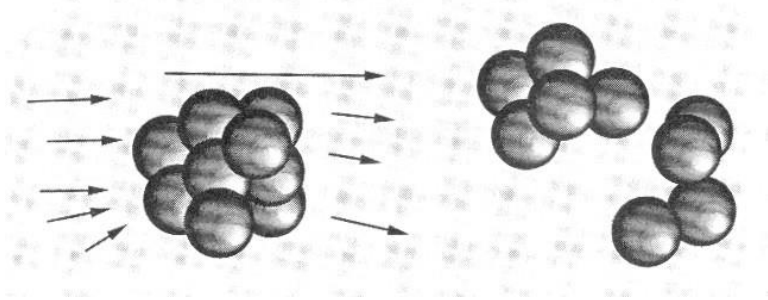
- fluido immiscibile (2° fase)
- agglomerato di particelle solide

⇒ dispersione nella matrice

ottenuta imponendo uno *sforzo* (responsabile della rottura)

! importanza del *tipo di flusso* nel miscelatore

➤ separazione di agglomerati particellari
 caso tipico: nerofumo in gomma



! importanza del *tipo di flusso* nel miscelatore

SE flusso viscoso semplice:
 la massima forza di separazione si ha quando le due
 particelle sono orientate a 45°

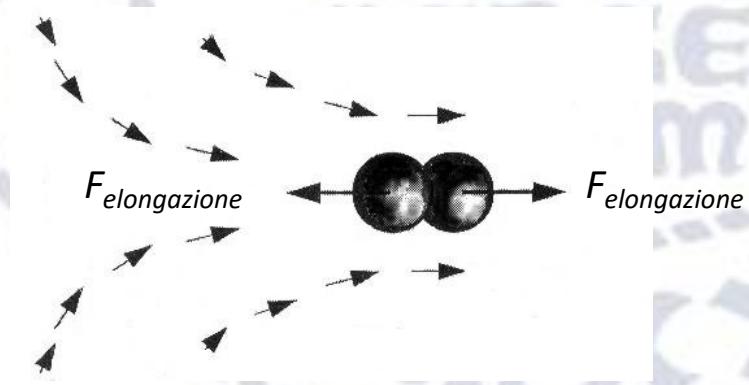
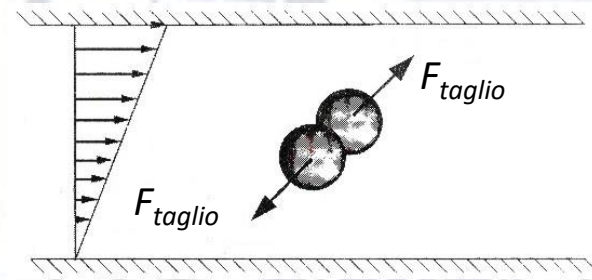
$$F_{\text{taglio}} = 3\pi\eta\dot{\gamma}r^2$$

\downarrow matrice (fluido trasportatore)

SE flusso di pura elongazione:
 le particelle si orienteranno comunque a 0° cui
 corrisponde la massima forza di separazione:

$$F_{\text{elongaz.}} = 6\pi\eta\dot{\gamma}r^2$$

semplificato nel modello a 2 particelle sferiche:



➤ separazione di gocce di fluido

se \exists incompatibilità,

le gocce di 2° fase tendono a rimanere sferiche (*minimo* A_{sup}/V)

MA il flusso applica uno sforzo \Rightarrow le gocce si deformano

se lo sforzo è sufficiente \Rightarrow frammentazione in gocce più piccole

Per determinare se le gocce verranno disperse:

numero di capillarità

$$C_a = \frac{\tau R}{\sigma_{\text{sup}}}$$

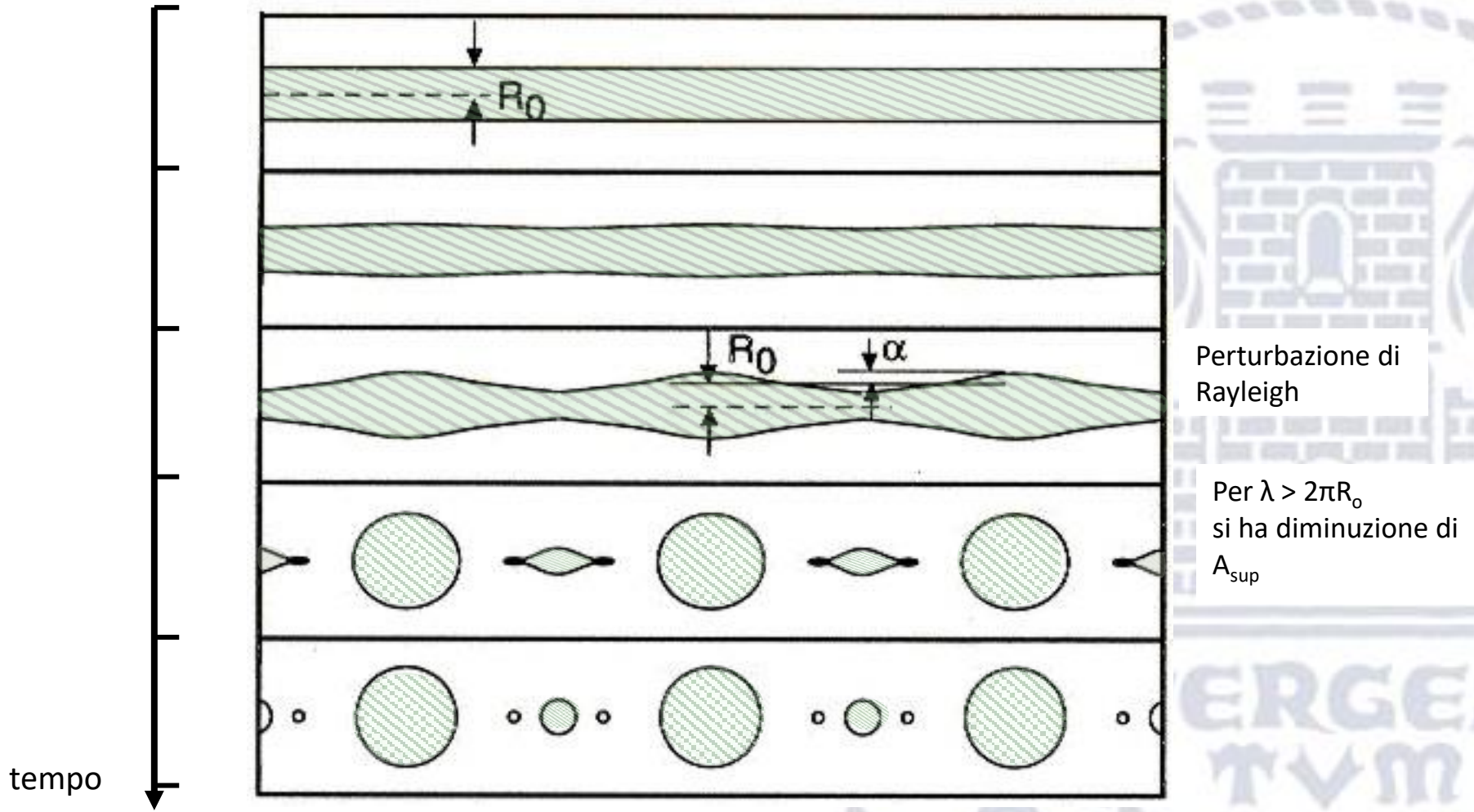
ove: τ è lo sforzo indotto dal flusso
 R è la dimensione della goccia
 σ_{sup} è la tensione superficiale della goccia

Se domina σ interfacciale C_a è piccolo \rightarrow
2° fase resta in forma di ellissoide

Se τ cresce $\Rightarrow C_a$ cresce sino a C_a *critico*: la
goccia della 2° fase diventa instabile e si
rompe

si ha frammentazione quando si raggiunge il valore di C_a *critico*

➤ separazione di gocce di fluido Liquidi incompatibili

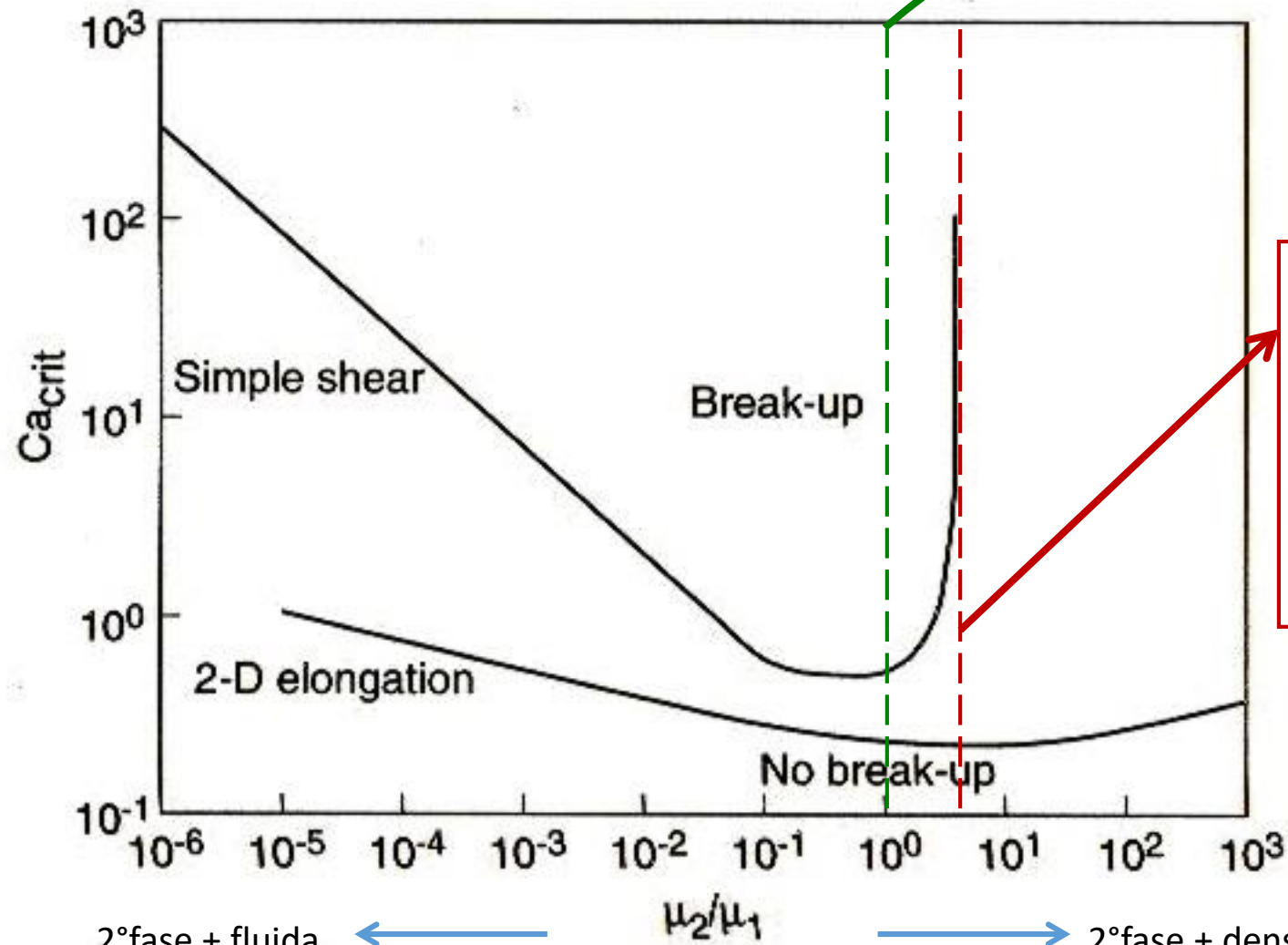


Disintegrazione di un filo newtoniano di castor oil (diametro 0,35mm) in una matrice siliconica newtoniana

Olio di ricino

➤ separazione di gocce di fluido

Liquidi incompatibili



Per $\eta_2 = \eta_1$ è più facile deformare e rompere una goccia

Per $\eta_2 \geq 4\eta_1$ è impossibile rompere una goccia per semplice flusso di taglio

2° fase + fluida

$$\eta_2 < \eta_1$$

2° fase + densa

$$\eta_2 > \eta_1$$



Miscelatori

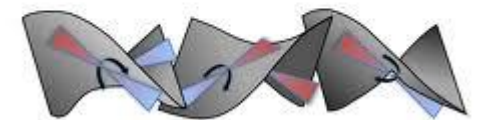
- Miscelatore statico

Miscelazione continua di fluidi (liquidi, gas, miscele di liquidi immiscibili). Il cilindro che contiene gli elementi (piastre o geometrie più complesse) ha dimensioni variabili da **6mm → 6m**

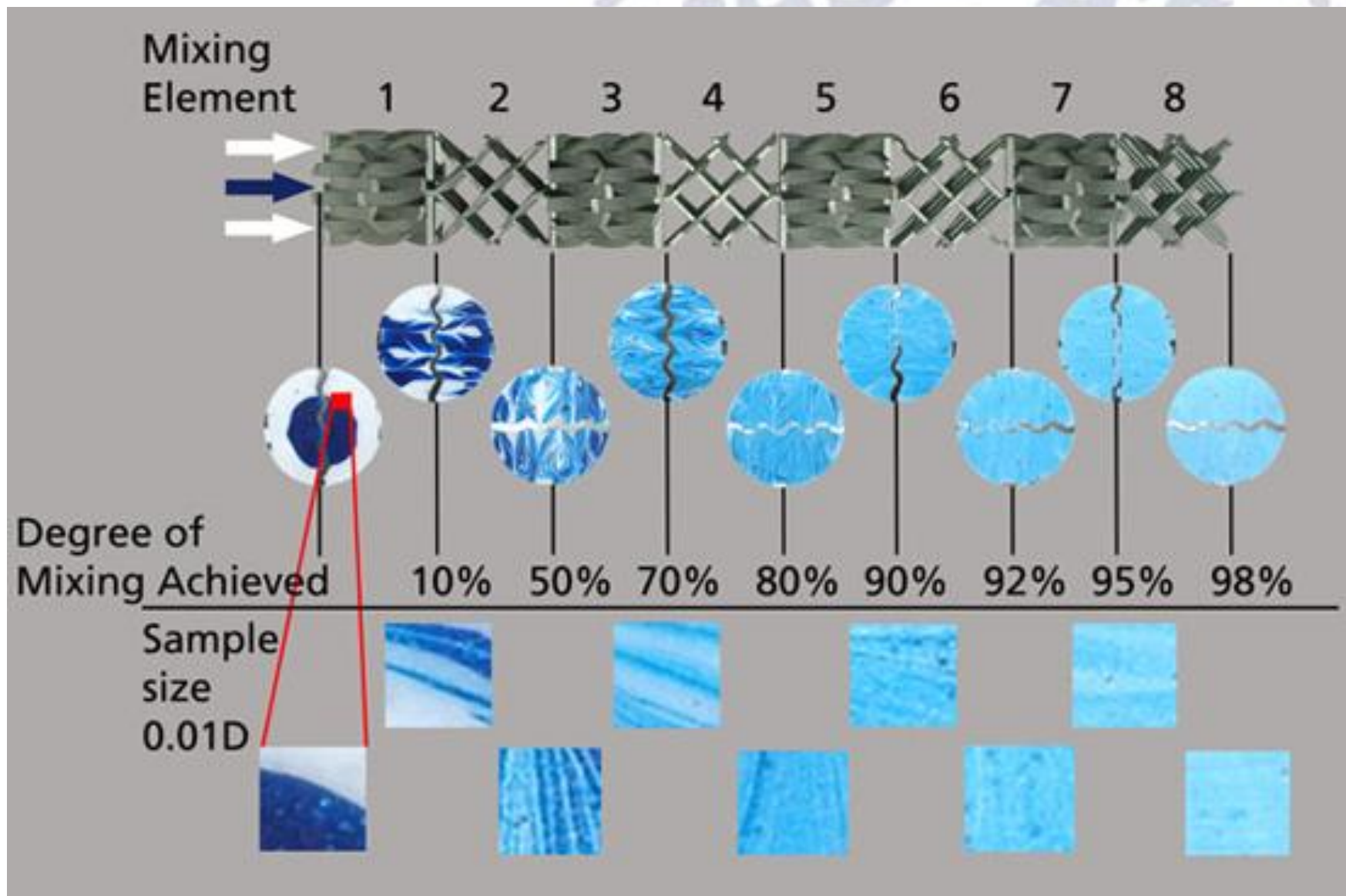
Applicazioni: miscelazione di adesivi e sigillanti a due componenti, lavorazione di bitumi, inglobamento di additivi liquidi in resine.



Flow Division



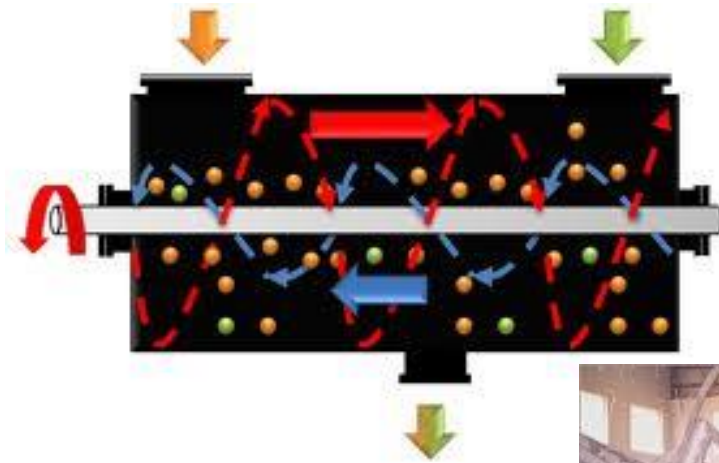
Radial Mixing



- Miscelatore a nastro (Ribbon blender)

Consiste in un trogolo orizzontale a U che contiene un agitatore a nastro con lame elicoidali interne ed esterne; il nastro esterno sposta il materiale verso il centro del trogolo, mentre quello interno lo sposta verso l'esterno; la rotazione dei nastri causa quindi un moto del materiale sia radiale che laterale in breve tempo.

Utilizzato principalmente per granuli secchi e polveri.

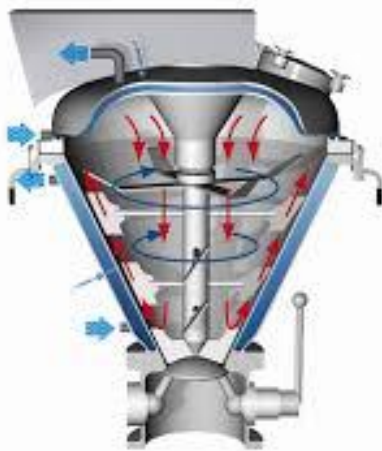


- High-speed mixer

Serve a disperdere o trasportare una fase di materiale (liquido, solido o gas) in una matrice continua liquida con cui normalmente non sarebbe miscibile.

E' formato da una parte statica (statore) e da un rotore (girante), ovvero da una serie di statori e rotori; utilizzato sia in un serbatoio contenente la soluzione da miscelare, che in tubazione in cui passa la soluzione per creare sforzi di taglio.

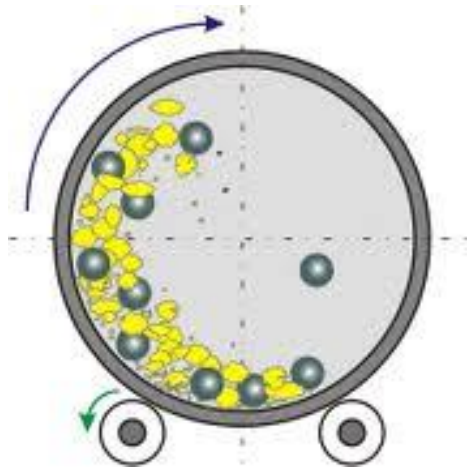
Viene utilizzato per creare emulsioni, sospensioni e prodotti granulari, nelle industrie chimiche, cosmetiche, alimentari, farmaceutiche e plastiche per emulsionare, omogeneizzare, disperdere e ridurre dimensioni di particelle.



- Mulino a palle (Ball mill)

Utilizzato per ridurre materiali in polveri molto fini; il mulino ruota attorno un asse orizzontale ed è riempito parzialmente con il materiale da macinare più i corpi macinanti (sfere ceramiche, ciottoli di selce, sfere di inox).

Utilizzato, tra altri, nell'industria delle vernici.

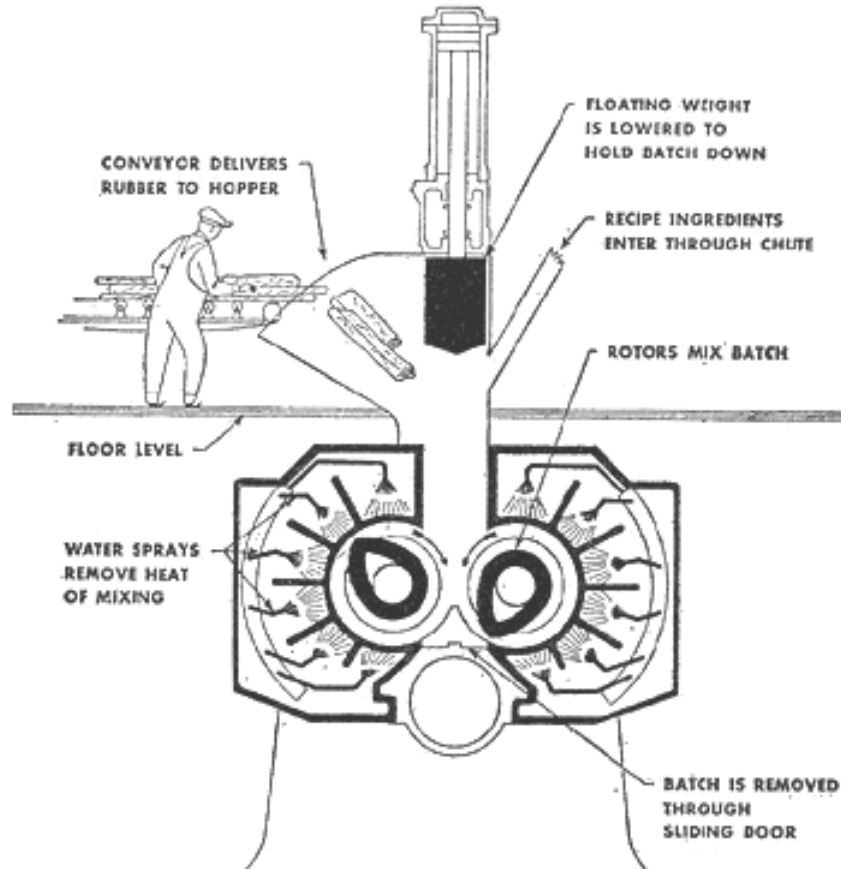


- Miscelatore integrale o Banbury®

Banbury è un marchio di miscelatore discontinuo interno. Consiste in due lame a spirale rotanti, inserite in un contenitore cilindrico; le lame possono essere refrigerate o riscaldate.

E' utilizzato per miscelare (compounding) gomme e plastiche.

Viene usato anche per aggiungere riempitivi rinforzanti in sistemi di resine.



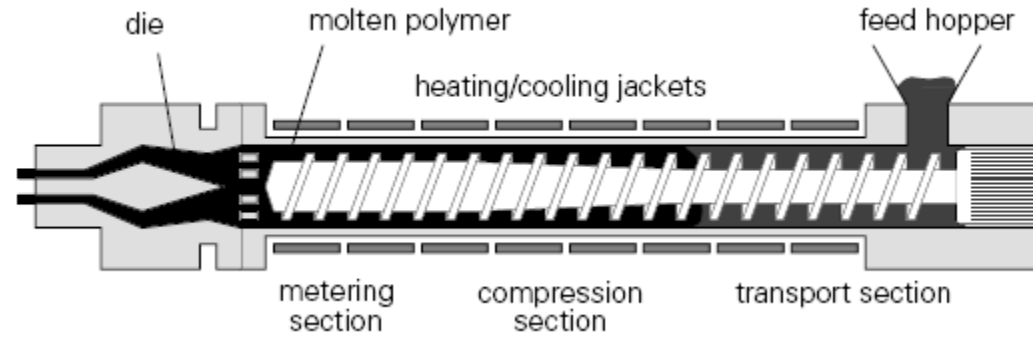
parametri:

- ✓ tempo di mix
- ✓ velocità rotore
- ✓ geometria pale

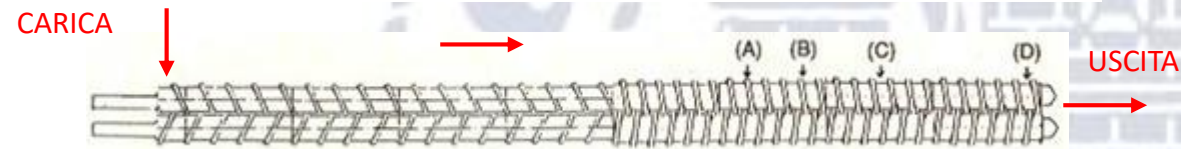


-Estrusori

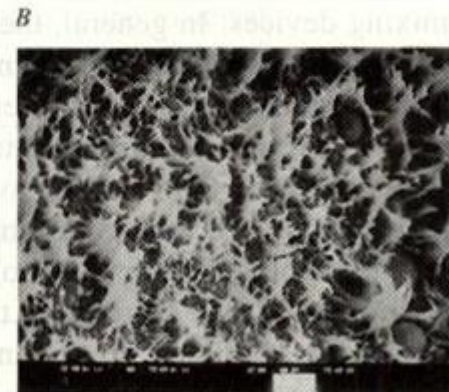
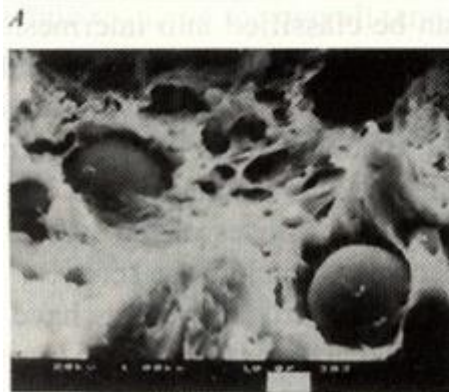
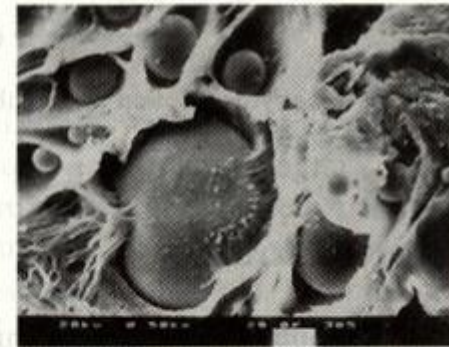
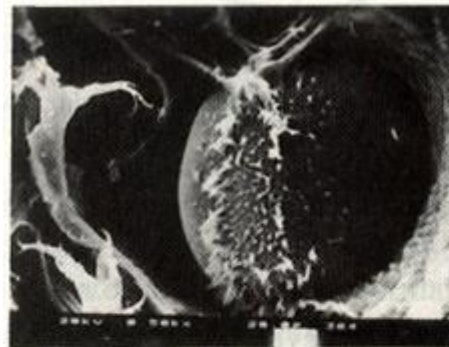
a vite singola



a vite doppia



*miscelazione di PE/PA6 75/25;
riduzione delle dimensioni di PA6*



Additivi

L'aggiunta di additivi ai polimeri è una **necessità inderogabile**.

Con l'additivazione si ha la possibilità di preparare materiali con caratteristiche *su misura* (chimiche, fisiche, meccaniche, termiche ed elettriche)

Uno dei primi problemi che si riesce a risolvere con l'additivazione è quello del ***degrado!***

I materiali polimerici degradano generalmente in 3 stadi di processo:

1. durante la granulazione (*estrusione*) **stress termico**
2. durante la trasformazione (*estrusione e iniezione*) **+ stress meccanico**
3. durante la vita e l'uso del manufatto **+ stress chimico + fotochimico**

MA anche durante la polimerizzazione!

stress termico

Meccanismi di degrado

✿ ossidazione

O_2 reagisce con la molecola del polimero dando luogo a radicali: reazioni a catena, esotermiche

I test di invecchiamento si fanno in atmosfera di O_3 (più reattiva a dare radicali)

✿ degradazione

Si ha quando le macromolecole si rompono (cracking) in altre di minori dimensioni, con eventuali formazioni di radicali liberi.

Questo fenomeno avviene principalmente per effetto **termico** e **fotochimico** (UV)

→ degrado

Aggiunta di additivi: dove

1. al monomero (es. stearato di Zn come lubrificante per ridurre la termossidazione)
2. durante polimerizzazione (stabilizzanti per migliorare il processo)
3. durante la compoundazione (stabilizzanti e lubrificanti)
4. prima o durante la trasformazione (pigmenti, distaccanti, antistatici, enucleanti, ignifughi, espandenti, antiblocking, cariche)

Tipi di additivi:

- Stabilizzanti antiossidanti
- Stabilizzanti Assorbitori di UV
- Plastificanti (plasticizzanti)
- Cariche e rinforzanti
- Lubrificanti e distaccanti
- Agenti slip, antiblocking e antislip
- Agenti antistatici
- Pigmenti
- Espandenti
- Ritardanti di fiamma ...

Stabilizzanti

Calore + Ossigeno = degrado

Calore / energia UV = produzione radicali liberi

radicali liberi + Ossigeno = composti carbonilici
(color giallo o marrone)

Il degrado termico può essere rallentato con

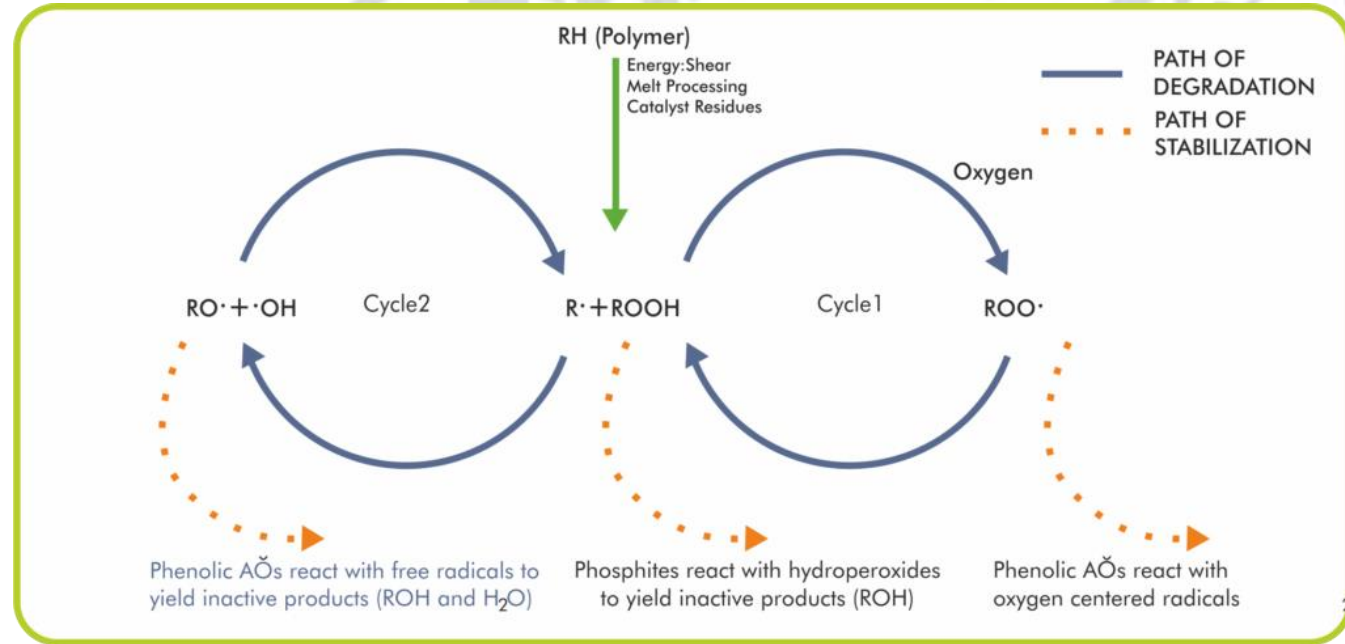
- antiossidanti
- decompositori di perossido



*reagiscono preferenzialmente
con i radicali liberi*

- tempo di protezione limitato alla loro presenza
⇒ tempo di induzione ossidativo (OIT)

test DSC a $T > T_g$ [ASTM D 3895]



Stabilizzanti antiossidanti

Si dividono in due gruppi:

1. *primari*, terminatori di catena (sequestranti di radicali)
2. *secondari*, decompositori di idroperossido (*composti a base di S*)

Neutralizzano o limitano la propagazione e la ramificazione ad opera dei radicali prodotti dall'ossidazione.

Caratteristiche degli stabilizzanti antiossidanti:

- ✓ incolori
- ✓ devono contribuire il meno possibile allo scolorimento del polimero. Contro lo scolorimento (indice di giallo): *composti di fosfito o di tioetere*
- ✓ devono avere stabilità termica a $T > 280^{\circ}\text{C}$
- ✓ devono essere stabili all'idrolisi
- ✓ bassa volatilità (per non essere espulsi durante l'essiccazione: $60\text{-}110^{\circ}\text{C}$)
- ✓ resistenza all'estrazione (normativa tossicologica)
- ✓ resistenza alla migrazione – per non affiorare in superficie (*caso di LDPE e PU*)

Stabilizzanti antiossidanti

Fenoli - ammine

Caso: PP

È particolarmente sensibile all'ossidazione ⇒ stabilizzazione prima della granulazione → già in polimerizzazione

Le normali temperature di processo sono tra 180° e 260°C, ma nello stampaggio a canali caldi o ad iniezione capillare si può arrivare anche a 330°C ⇒ degrado!

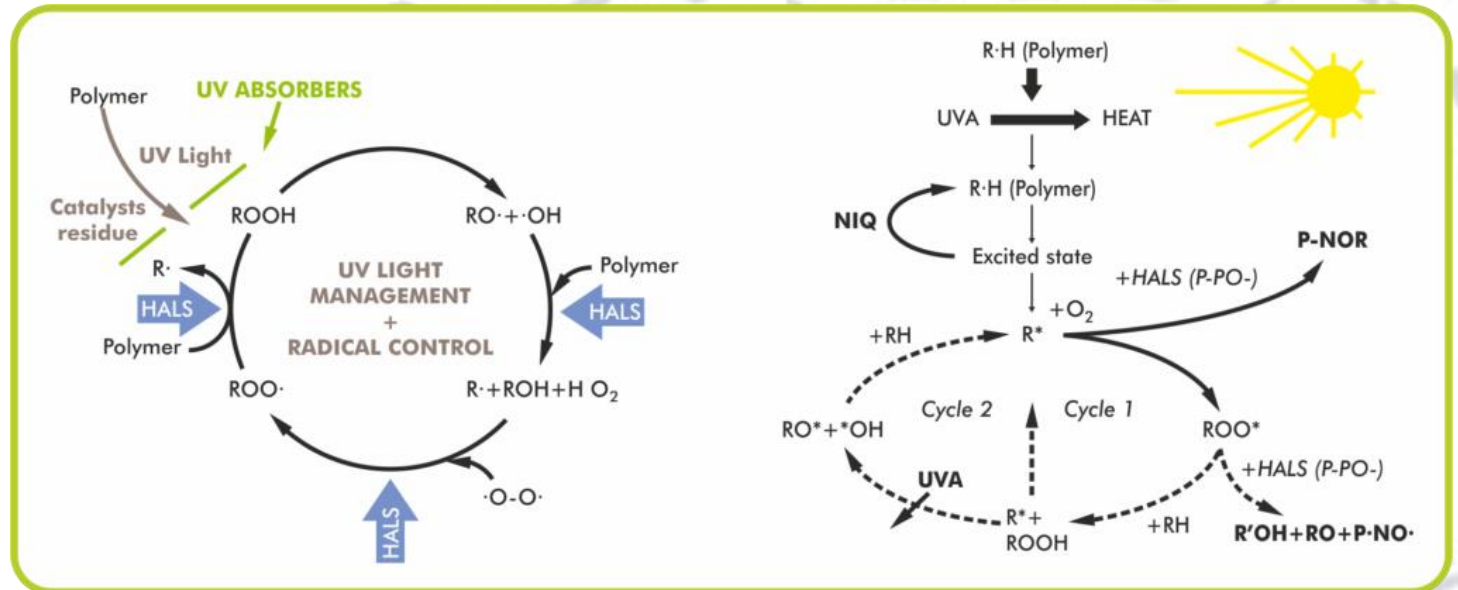
Stabilizzanti termoresistenti: composti a base di **fenoli** combinati con **tioeteri**.

Stabilizzanti Assorbitori di UV

A causa della foto-ossidazione ci può essere parziale neutralizzazione di altri stabilizzanti.

Questi additivi devono riuscire a catturare e neutralizzare o almeno diminuire l'energia di radiazione per evitare il cracking.

Le radiazioni UV assorbite sono dissipate sotto forma di calore.



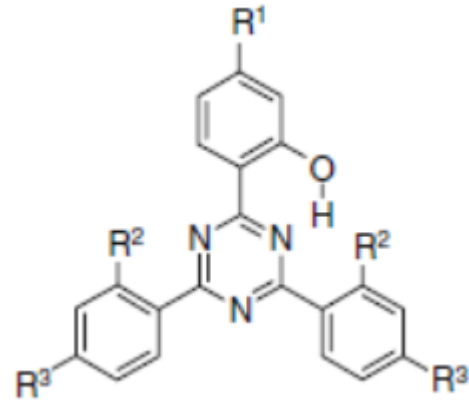
Additivo di ultima generazione: **HALS** (Hindered Amine Light Stabilizers) derivate dalla tetra-metil-piperidina

Pigmenti:

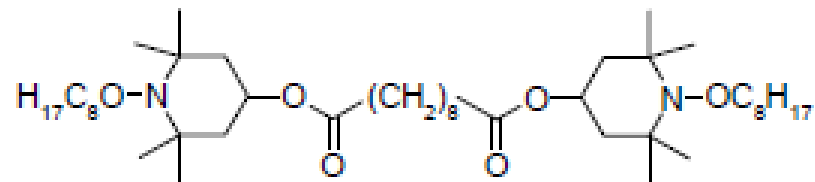
bianco (TiO_2): riflette i raggi

nero (**nerofumo** – carbon black): assorbe i raggi

Stabilizzanti Assorbitori di UV



UV absorber: hydroxyphenyl-s-triazine (HPT)



HALS: aminoether-substituted tetramethyl piperidine derivative

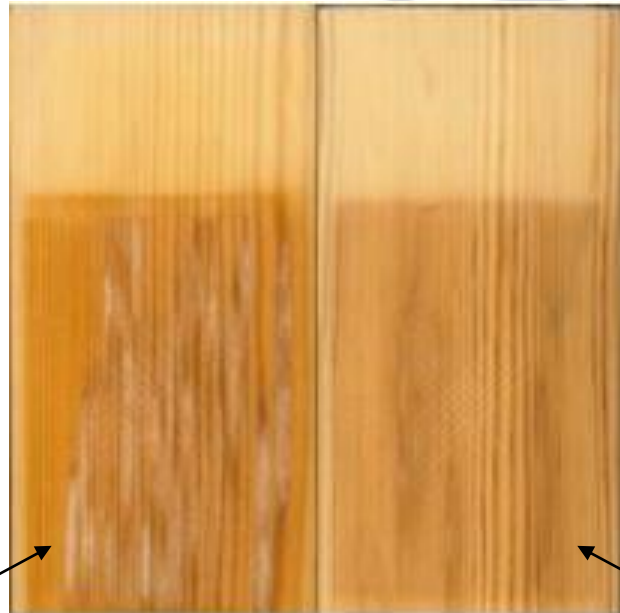
Caso: vernici per legno

Legno di Pinus sylvestris

Vernice acrilica (trasparente)

Prova di invecchiamento accelerato in camera climatica con esposizione UV

Vernice senza additivi
tempo = 2 settimane



imbiancamento = degrado

Vernice con HALS + HPT tempo
= 6 settimane

NO degrado

Plastificanti - plasticizzanti

Sono usati per aumentare la flessibilità, l'allungamento,
la resistenza meccanica a basse T

Caso del PVC: p-PVC // u-PVC

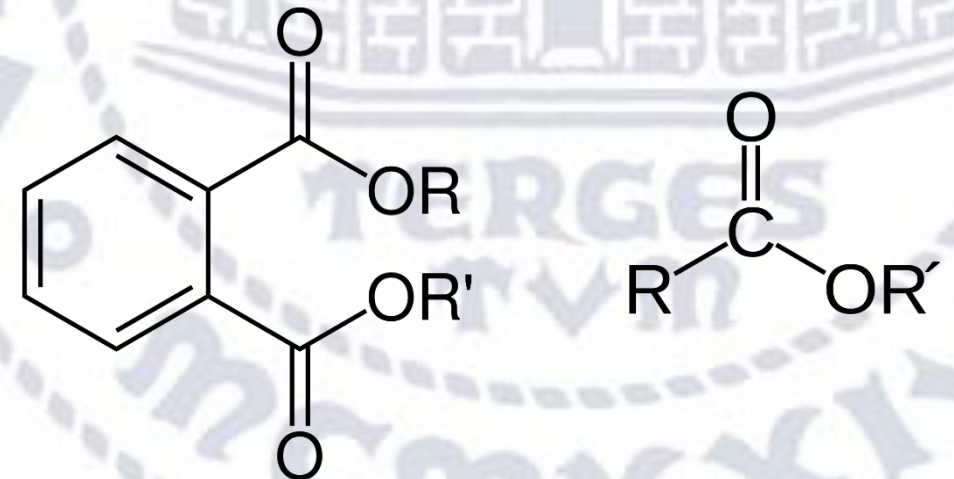
Caratteristiche dei plastificanti:

- ✓ alto punto di ebollizione
- ✓ non devono migrare
- ✓ alta affinità con il polimero
- ✓ insolubilità nei media durante l'uso

Principali famiglie:

➤ ftalati

➤ esteri alifatici



Plastificanti - plasticizzanti

Sono dei SOLVENTI miscelati ai polimeri \Rightarrow variazione di:

- Proprietà reologiche

viscosità più basse a T minori \Rightarrow minor rischio di degrado termico durante formatura

- Proprietà meccaniche \rightarrow rigidità, tenacità, resistenza

PVC + DOP (di octil ftalato)

- riduzione di rigidità (3 ordini di grandezza)

- riduzione di T_g a -35°C

PVC plasticizzato a T_{amb} è gommoso.

u-PVC: $T_g = 80^\circ\text{C}$

Il comportamento *polimero // solvente* dipende dalla chimica **SIMILE SCIOLIE SIMILE**

Plastificanti - plasticizzanti

Sequenza di eventi: assorbimento → rigonfiamento → soluzione

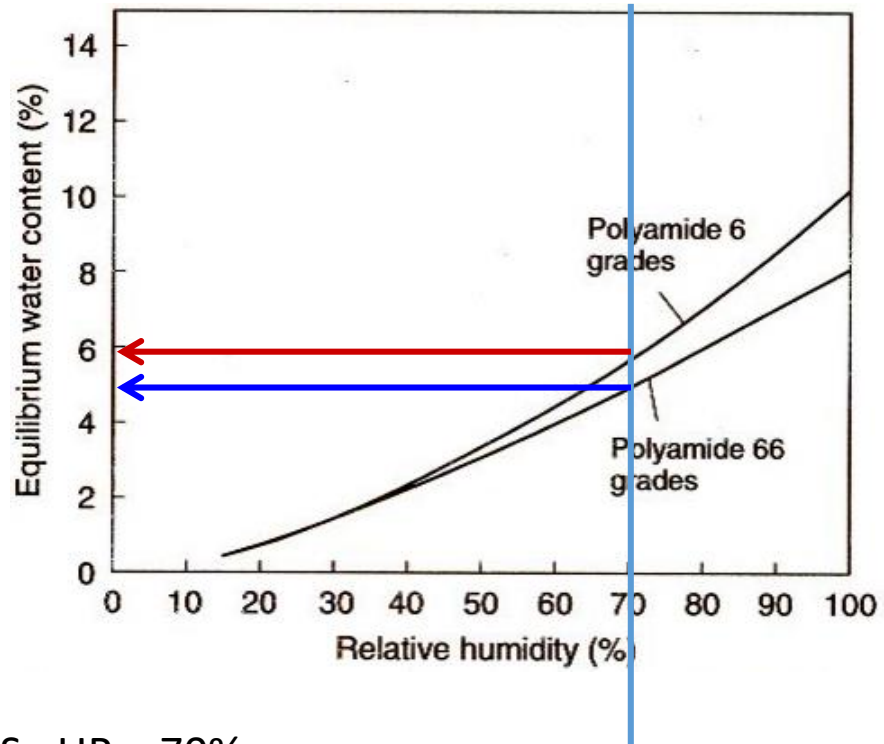
regioni cristalline meno sensibili di regioni amorphe
polimeri maggiormente reticolati meno sensibili di polimeri meno reticolati
molto sensibili gli elastomeri

La quantità di solvente assorbibile aumenta con la T.

Tra i plasticizzanti va considerata anche l'ACQUA soprattutto per le PA

plasticizzante	polimeri	tipologia
Di-octil ftalato (DOP)	PVC e copolimeri	primario
Tricresil fosfato (TCP)	PVC e copolimeri acetato di cellulosa nitrato di cellulosa	Primario, ritardante di fiamma
Di-octil adipato (DOA)	PVC, acetato di cellulosa	Bassa T
Di-octil sebaciato (DOS)	PVC, acetato di cellulosa	secondario
Poliesteri ac. Adipico (Mw=1500-3000)	PVC	Secondario non migrante
Poliesteri ac. sebacico (Mw=1500-3000)	PVC	Ritardante di fiamma, secondario
Paraffine clorinate (%Cl = 40-70) (Mw = 600-1000)	Maggior parte dei polimeri	Secondario, ritardante di fiamma
Resine sulfonamide-formaldeide	PA	Secondario non migrante

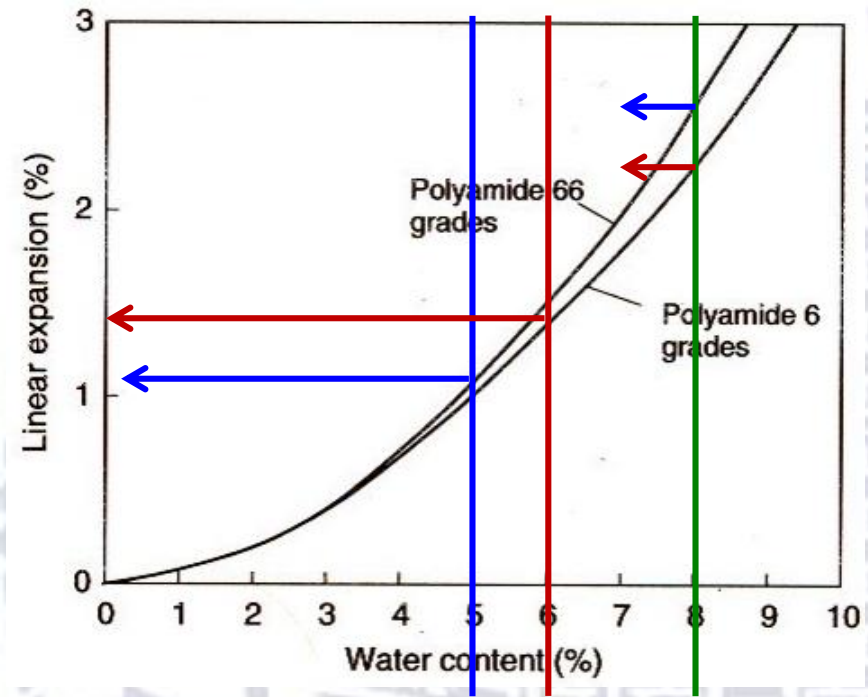
PA e H₂O (UR)



Se UR = 70%

% H₂O = 5% per PA6,6

% H₂O = 6% per PA6



espansione lineare

1,1% per PA6,6

1,3% per PA6

A parità di acqua contenuta (es. 8%) PA6,6 ha > espansione lineare di PA6. Un aumento di espansione lineare significa maggiore plasticizzazione.

Termodinamica di soluzione

Solubilizzazione di polimero in solvente:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔS ($S_{\text{soluz}} - S_{\text{polimero}}$) è molto piccolo

SE $\Delta G < 0$ P si solubilizza in S
SE $\Delta H \gg 0$ non c'è gran tendenza a solubilizzarsi
quindi $\Delta G < 0$ se $\Delta H < T\Delta S$

⇒ il fattore determinante è ΔH

tanto più piccolo è e tanto migliore è la solubilità

equazione di Hildebrand

$$\Delta H = V \left[\sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}} \right]^2 \phi_1 \phi_2$$

pedice 1: riferito al solvente
pedice 2: riferito al polimero
 V : volume ($V=V_1+V_2$)
 ΔE : entalpia di evaporazione
 ϕ : frazione volumetrica

Si definisce il parametro di solubilità

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$$

da

$$\Delta H = V \left[\sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad \longrightarrow \quad \Delta H = V [\delta_1 - \delta_2]^2 \phi_1 \phi_2$$

si ha solubilità se $|\delta_1 - \delta_2| < 1$

unità di misura per δ :
[cal^{1/2}.cm^{-3/2}] \equiv Hildebrand

L'equazione di Hildebrand non prende in considerazione la presenza di *legami H* e di *dipolo* (che portano a $\Delta H < 0$) quindi tale teoria funziona esclusivamente per solventi e polimeri amorfi **NON POLARI**.

Parametri di solubilità di polimeri

Polymer	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Polytetrafluoroethylene	6.2
Polyethylene	7.9
Polypropylene	8.0
Polyisobutylene	8.1
Polyisoprene	8.3
Polybutadiene	8.6
→ Polystyrene	9.1
Poly(vinyl acetate)	9.4
Poly(methyl methacrylate)	9.5
Polycarbonate	9.9
Polysulphone	9.9
→ Poly(vinyl chloride)	10.1
Polyethylene terephthalate	10.2
Polyamide 6	11.0
Cellulose nitrate	11.5
Poly(vinylidene chloride)	12.2
Polyamide 66	13.6
Polyacrylonitrile	15.4

Parametri di solubilità di plastificanti e solventi

Solvent	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Acetone	10.0
Benzene	9.1
Di-butoxyethyl phthalate (Dronisol)	8.0
n-Butyl alcohol	11.4
Sec-butyl alcohol	10.8
Butyl stearate	7.5
Chlorobenzene	9.6
Cyclohexanone	9.9
Dibutyl phenyl phosphate	8.7
Dibutyl phthalate	9.3
Dibutyl sebacate	9.2
Diethyl phthalate	10.0
Di-n-hexyl phthalate	8.9
Diisodecyl phthalate	7.2
Dimethyl phthalate	10.7
Diocetyl adipate	8.7
Diocetyl phthalate (DOP)	7.9

Solvent	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Diocetyl sebacate	8.6
Dipropyl phthalate	9.7
Ethyl acetate	9.1
Ethyl alcohol	12.7
Ethylene glycol	14.2
2-Ethylhexyl diphenyl phosphate (Santicizer 141)	8.4
N-ethyl-toluenesulfonamide (Santicizer 8)	11.9
Hydrogenated terphenyl (HB-40)	9.0
Kronisol	8.0
Methanol	14.5
Methyl ethyl ketone	9.3
Nitromethane	12.7
n-propyl alcohol	11.9
Toluene	8.9
Tributyl phosphate	8.2
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroethane (freon 113)	7.2
Trichloromethane (chloroform)	9.2
Tricresyl phosphate	9.0
Triphenyl phosphate	9.2
Water	23.4
Xylene	8.8

PVC 10,1

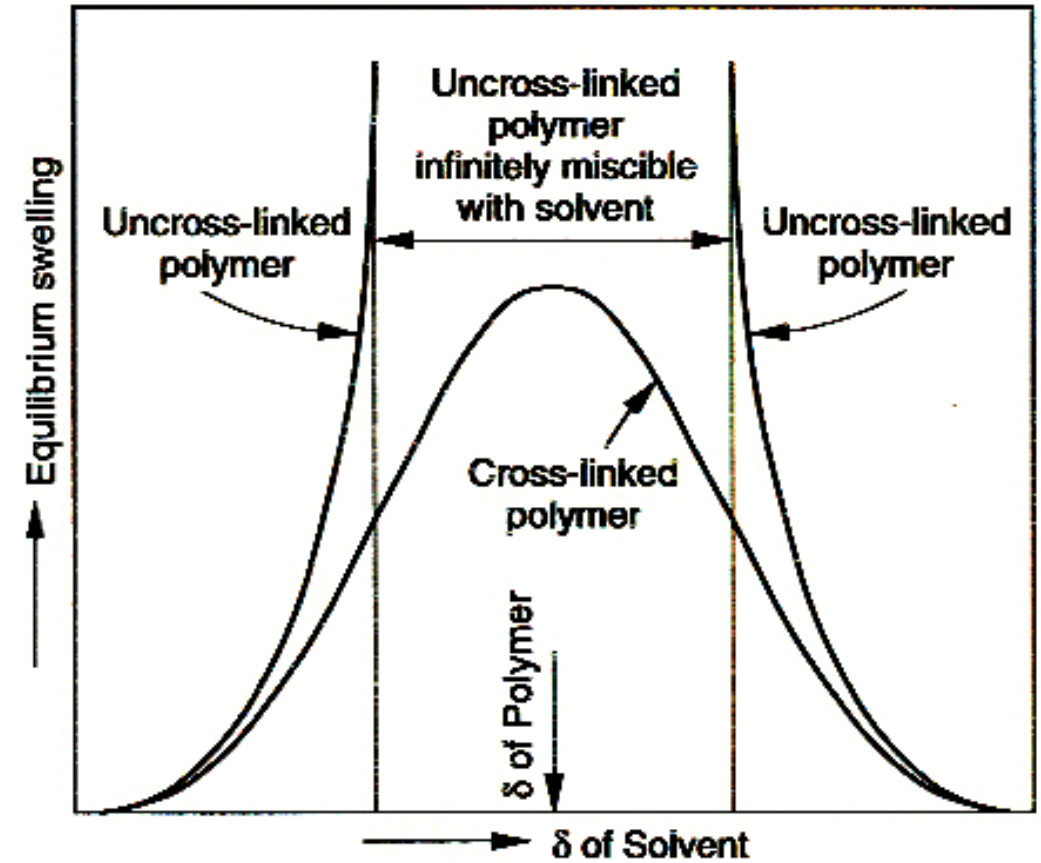
PS 9,1

Polimero non reticolato:

più il δ_{solvente} è vicino al δ_{polimero} più aumenta la solubilità del polimero nel solvente sino ad essere completamente solubile.

Polimero reticolato:

più il δ_{solvente} è vicino al δ_{polimero} maggiore è l'effetto del rigonfiamento (swelling) del polimero, la magnitudo dell'effetto dipende dal grado di reticolazione



Cariche e rinforzanti

1. cariche inerti o riempitivi

- origine minerale (talco, CaCO_3 , SiO_2 , argille)
- origine vegetale (farina di legno)

Polvere di marmo



PRO

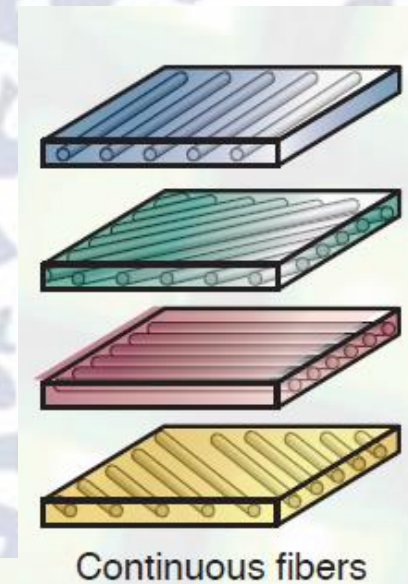
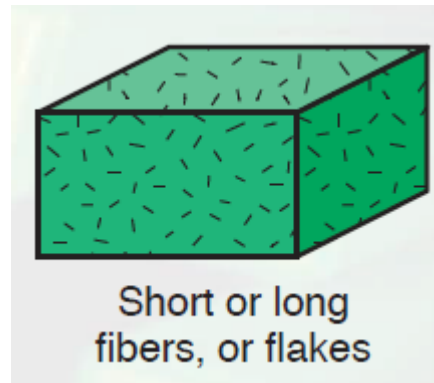
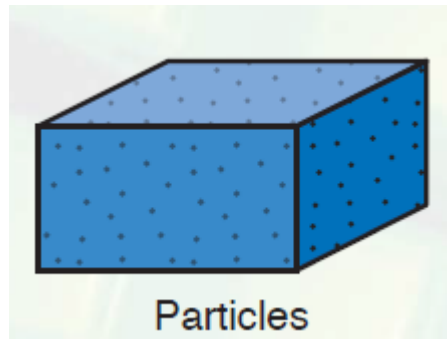
- aumenta la massa
- minor costo
- aumenta E
- aumenta s a trazione
- aumenta T_{vicat}
- diminuisce il ritiro

CONTRO

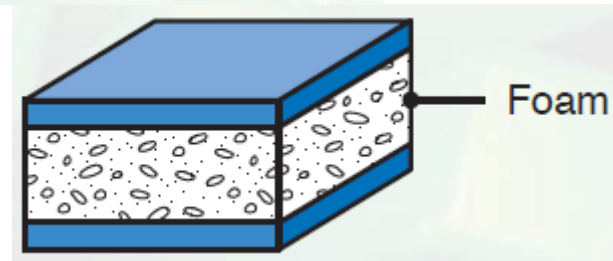
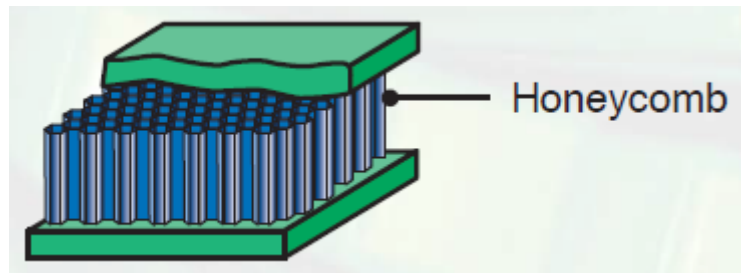
- riduzione resistenza a impatto
- riduzione allungamento
- aumento densità
- minor lucentezza

I contro sono parzialmente risolti con nano-cariche

2. cariche attive o rinforzanti
sottoforma di *particelle*, *fibre corte* o *fibre lunghe*



compositi



compositi

2. cariche attive o rinforzanti

sottoforma di *particelle, fibre corte o fibre lunghe*

Producono miglioramenti specifici di alcune proprietà.

Importanza dell'**interfaccia**!!

Tipico esempio: fibre di vetro per aumentare le proprietà meccaniche

La superficie vetrosa ha scarsa o nulla affinità con il polimero \Rightarrow agenti di accoppiamento o aggraffanti:

- silani
- anidride maleica
- titanati

Il vetro ha una superficie **polare**
Il polimero è **apolare**

Tra cariche inerti e rinforzanti c'è sovrapposizione!

p.es.

Particelle di silice SiO_2 , di carbonato CaCO_3 possono essere viste sia come riempitivi che come rinforzanti

La differenza la fa lo scopo finale dell'aggiunta!!

Il quantitativo di «carica» che si aggiunge può essere molto variabile e dipende dal processo di trasformazione:

p.es. se estrusione o iniezione in genere $\leq 30\text{-}40\% \text{vol}$

In genere $> 5\% \text{vol}$

La differenza di «azione» la fa anche la forma delle cariche!

Chemical Family	Examples
<i>Inorganics</i>	
Oxides	Glass (fibers, spheres, hollow spheres, flakes), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Hydroxides	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ ← Ritardanti di fiamma
Salts	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄ , phosphates
Silicates	Talc, mica, kaolin, wollastonite, montmorillonite, nanoclays, feldspar, asbestos
Metals	Boron, steel
<i>Organics</i>	
Carbon, graphite	Carbon fibers, graphite fibers and flakes, carbon nanotubes, carbon black ← Anti degrado UV
Natural polymers	Cellulose fibers, wood flour and fibers, flax, cotton, sisal, starch
Synthetic polymers	Polyamide, polyester, aramid, polyvinyl alcohol fibers

Shape	Aspect ratio	Examples
Cube	1	Feldspar, calcite
Sphere	1	Glass spheres
Block	1–4	Quartz, calcite, silica, barite
Plate	4–30	Kaolin, talc, hydrous alumina
Flake	50–200++	Mica, graphite, montmorillonite nanoclays
Fiber	20–200++	Wollastonite, glass fibers, carbon nanotubes, wood fibers, asbestos fibers, carbon fibers

Primary Function	Examples of Fillers	Additional Functions	Examples of Fillers
<i>Modification of mechanical properties</i>	<p>High aspect ratio: glass fibers, mica, nano-clays, carbon nanotubes, carbon /graphite fibers, aramid / synthetic / natural fibers</p> <p>Low aspect ratio: talc, CaCO₃, kaolin, wood flour, wollastonite, glass spheres</p>	<i>Control of permeability</i>	<p>Reduced permeability: impermeable plate-like fillers: mica, talc, nanoclays, glass flakes</p> <p>Enhanced permeability: stress concentrators for inducing porosity: CaCO₃, dispersed polymers</p>
<i>Enhancement of fire retardancy</i>	Hydrated fillers: Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂	<i>Bioactivity</i>	Bone regeneration: hydroxyapatite, tricalcium phosphate, silicate glasses
<i>Modification of electrical and magnetic properties</i>	Conductive, non-conductive, ferromagnetic: metals, carbon fibers and nanotubes, carbon black, mica	<i>Degradability</i>	Organic fillers: starch, cellulosic
<i>Modification of surface properties</i>	Antiblock, lubricating: silica, CaCO ₃ , PTFE, MoS ₂ , graphite	<i>Radiation absorption</i>	Metal particles, lead oxide, leaded glass
<i>Enhancement of processability</i>	Thixotropic, anti-sag, thickeners, acid scavengers: colloidal silica, bentonite, hydrotalcite	<i>Improved dimensional stability</i>	Isotropic shrinkage, reduced warpage: particulate fillers, glass beads, mica
		<i>Modification of optical properties</i>	Nucleators, clarifiers, iridescent pigments: fine particulates, mica/pigment hybrids
		<i>Control of damping</i>	Flake fillers, glass, BaSO ₄



Lubrificanti e distaccanti

Termoplastici = macromolecole con alto peso molecolare
allo stato *fuso* altamente viscosi → problemi in trasformazione

Per raggiungere alti livelli di produzione con i minori inconvenienti e con il minimo consumo di energia, si deve *ridurre la viscosità del fuso* al minimo possibile.

1. aumentare T (**MA !!!** degrado termico **!!!** problemi di raffreddamento **!!!** aumento di consumo energetico)
2. aggiunta di lubrificanti (oli) che diminuiscono la frizione sia interna che esterna

I lubrificanti sono additivi che

- ➔ facilitano la trasformabilità del polimero
- ➔ migliorano le proprietà di flusso
- ➔ riducono il modulo di taglio
- ➔ riducono il coefficiente d'attrito interno (tra granuli) ed esterno (riducendo l'aderenza con le parti della macchina)

Di conseguenza:

- minor consumo energetico (*si può abbassare T*)
- aumento proprietà meccaniche (*minore stress termo-meccanico*)
- promotori di fusione
- agiscono da agenti antibloccaggio ed antistatici
- aumento lucentezza manufatto
- facilitano lo stacco del pezzo dallo stampo
- aumentano la produttività (*aumento della velocità di processo*)

I lubrificanti sono composti organici: grassi, cere, PE a basso peso molecolare, stearato di Zn, esteri, siliconi

Requisiti

- non volatili
- non devono produrre fumi alla T di trasformazione
- non devono ostacolare la dispersione dei pigmenti
- non devono influenzare o degradare altri stabilizzanti presenti
- non devono migrare

I distaccanti si distinguono in

- *interni* (al pari del lubrificante, ma devono migrare in superficie)
- *esterni*, spruzzati sullo stampo (siliconi)

Agenti slip, antiblocking e antislip

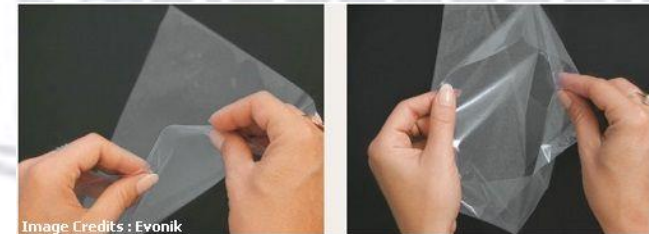
Usati nel caso di film polimerici

I film sottili, conservati in blocco (bobine o pacchi) aderiscono tra loro creando seri problemi di rotture quando si svolgono.

⇒ + agente **slip** (0,05%) prima della formatura del film.

Per evitare lo scivolamento di manufatti impilati (es. borse della spesa) si devono incorporare additivi **antiblocking** (0.1% - **gesso siliceo**)

L'agente **antislip** si usa per i film termoretraibili, in modo da renderli appiccicosi.

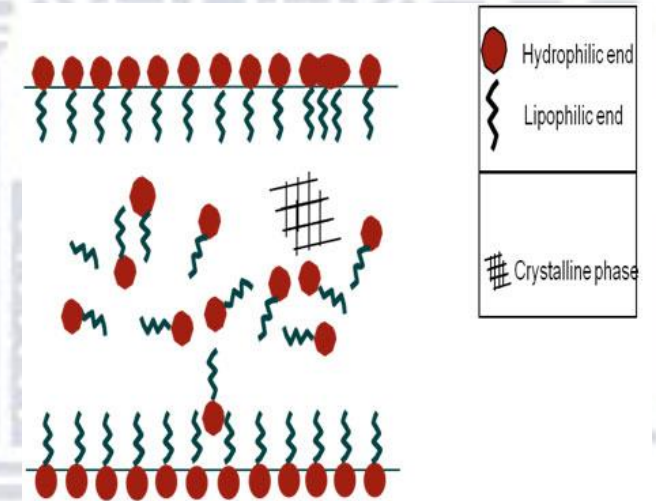


Antistatici

I polimeri sono buoni isolanti elettrici \Rightarrow accumulo di elettricit  statica

- ✓! contaminazione superficiale
- ✓ interferenza nella lettura di CD
- ✓ difficolt  nella sbobinatura di film
- ✓ deposizione di polvere sui manufatti
- ✓ possibile formazione di scintille

\Rightarrow nella massa polimerica vengono incorporati gli agenti antistatici, composti che possano ionizzare per permettere migrazione di carica



Sono molecole composte da una parte idrofila ed una idrofoba:
componente idrofoba \rightarrow si lega al polimero
componente idrofila \rightarrow si lega all'acqua di superficie (UR)

\Rightarrow **creazione di film elettrolitico che aumenta la conducibilit ** (superficiale)

Devono poter migrare da interno a superficie

Concentrazione < 1%

Derivati amminici // fosfati organici // estere polietilenglicole // polioli //

Microfibre di acciaio // fibre di vetro argentate // strutture tessili nichelate

Pigmenti e coloranti

Possono essere sia organici che inorganici

I *pigmenti* in genere sono *insolubili* (a differenza dei coloranti) e impartiscono opacità

Caratteristiche:

- ✓ stabilità termica e resistenza alla luce
- ✓ forma, dimensione e disperdibilità
- ✓ potere coprente

I fase:

miscela di polimero + colorante/pigmento (1-2%) → **master**

II fase:

miscela del master con il polimero

Il potere coprente dipende dalla forma, dalle dimensioni delle particelle, dalla dispersione e da una buona omogeneizzazione

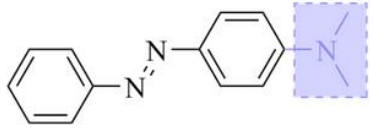
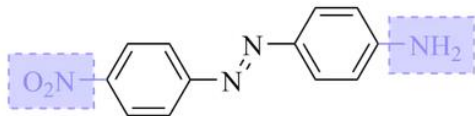
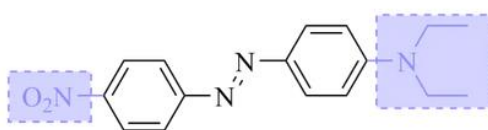
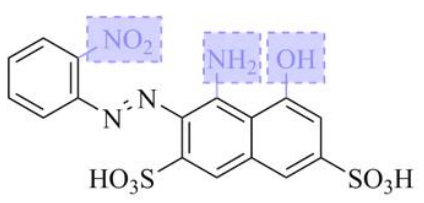
Attenzione all'influenza che tali additivi possono avere con altri additivi o con le proprietà volute della plastica finale

- Variazione colore per reazione tra S (in coloranti) e Pb /Sn (in stabilizzanti)
- Complessi metallici influenzano la *cura* di termoindurenti
- Influenza sulla cristallizzazione
- Influenza sulle proprietà elettriche



Colore	Composto inorganico
giallo	Solfuro di Cd / cromato di Pb
rosso	Ossido di Fe / ossidi di Ni-Ti
verde-blu	Alluminati di Co
bianco	TiO₂ /ZnO
nero	nerofumo

Coloranti organici

Struttura	Colore
	giallo-verde
	giallo
	rosso
	blu

Alcune molecole di coloranti azo



Espandenti – agenti schiumogeni

Per produrre polimeri *espansi* o cellulari

- a celle chiuse
- a celle aperte

Schiume : densità $1 \div 1000$ Kg/mc

Perché schiume?

- !! alto rapporto resistenza/peso
- !! isolanti termici e acustici
- !! assorbenti energia e vibrazioni

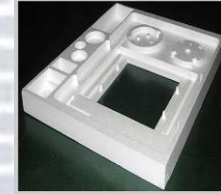
Come schiume?

- ✓ inglobamento meccanico di gas → *frappé*
- ✓ produzione chimica/fisica di gas
 - decomposizione termica di sostanze che generano N_2 , CO o CO_2
per poliolefine: azodicarboammide
 - volatilizzazione di liquidi basso bollenti
per schiume PS: pentano ed eptano
per PVC e schiume PU: cloruro di metile
 - volatilizzazione dei gas prodotti durante la polimerizzazione esotermica
isocianato + $H_2O \rightarrow CO_2$
 - espansione, a seguito di riduzione di Pressione, del gas disciolto nel polimero

Impieghi

Bassa densità ($d < 100 \text{ Kg/m}^3$):

imballaggi, isolanti termici



Media densità ($100 < d < 600 \text{ Kg/m}^3$):

mobili, scarpe



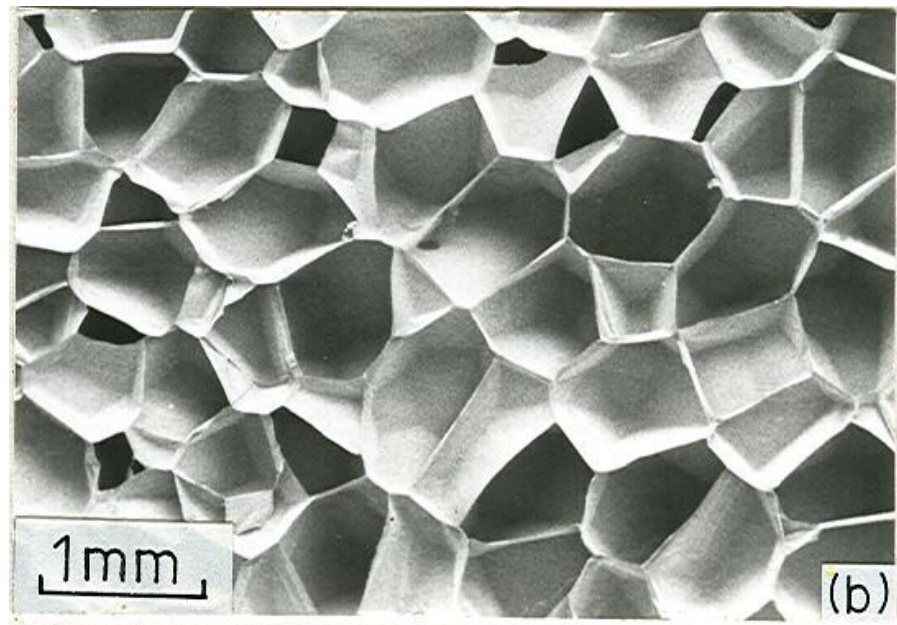
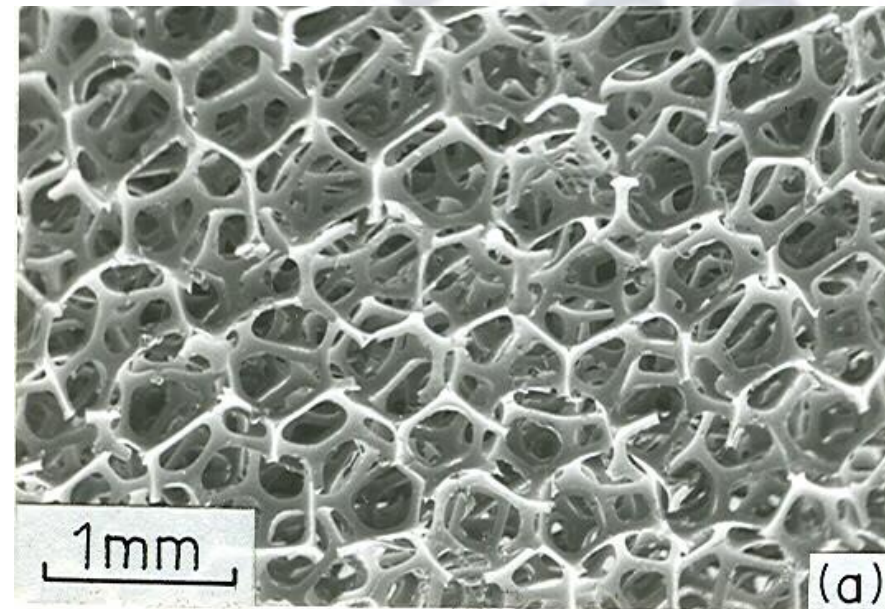
Alta densità ($d > 600 \text{ Kg/m}^3$):

pannelli per TV, coperchi
macchine ufficio, raccordi
idraulici

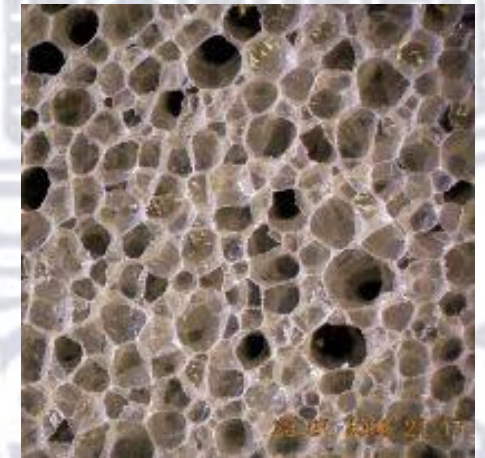


Morfologie diverse a seconda delle modalità di schiumaggio

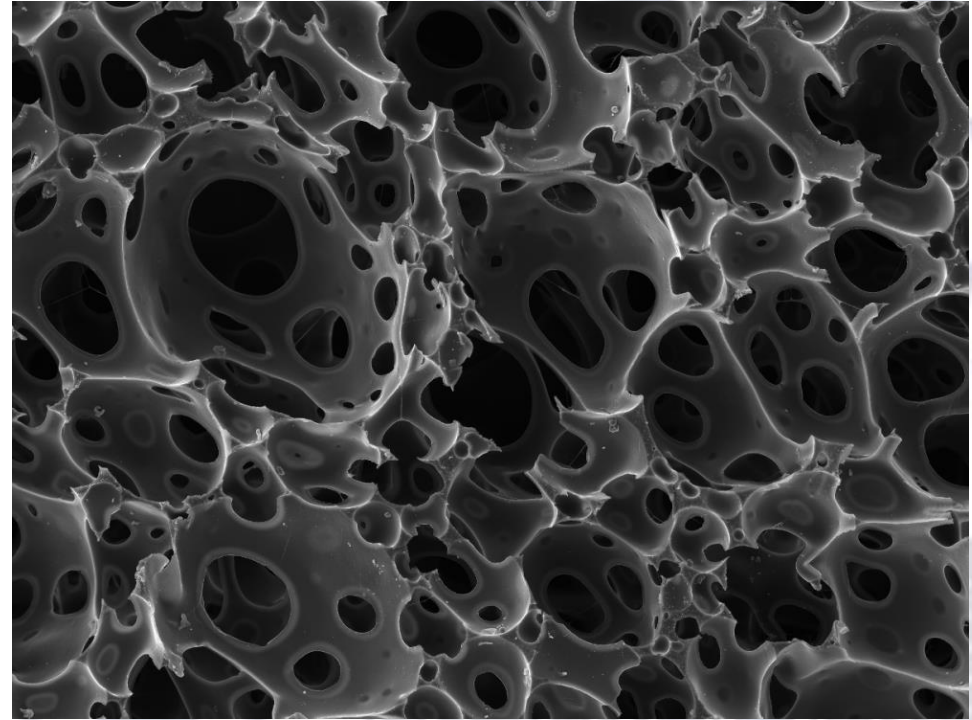
Schiuma a celle aperte - PU



Schiuma a celle chiuse - PE



Schiuma Poliuretano



Schiuma PS (*polistirolo*)

Ritardanti di fiamma

I polimeri sono materiali organici quindi molto infiammabili

Per valutare l'infiammabilità:

LOI (limiting oxygen index) o

COI (critical oxygen index)

≡ %vol MINIMO di O₂ - in mix con N₂ - per supportare la combustione [ASTM D2863]

NB: aria 21%vol O₂ ⇒ polimeri con **LOI > 0,21** sono autoestinguenti

In pratica si considera il limite di sicurezza di LOI > 0.27

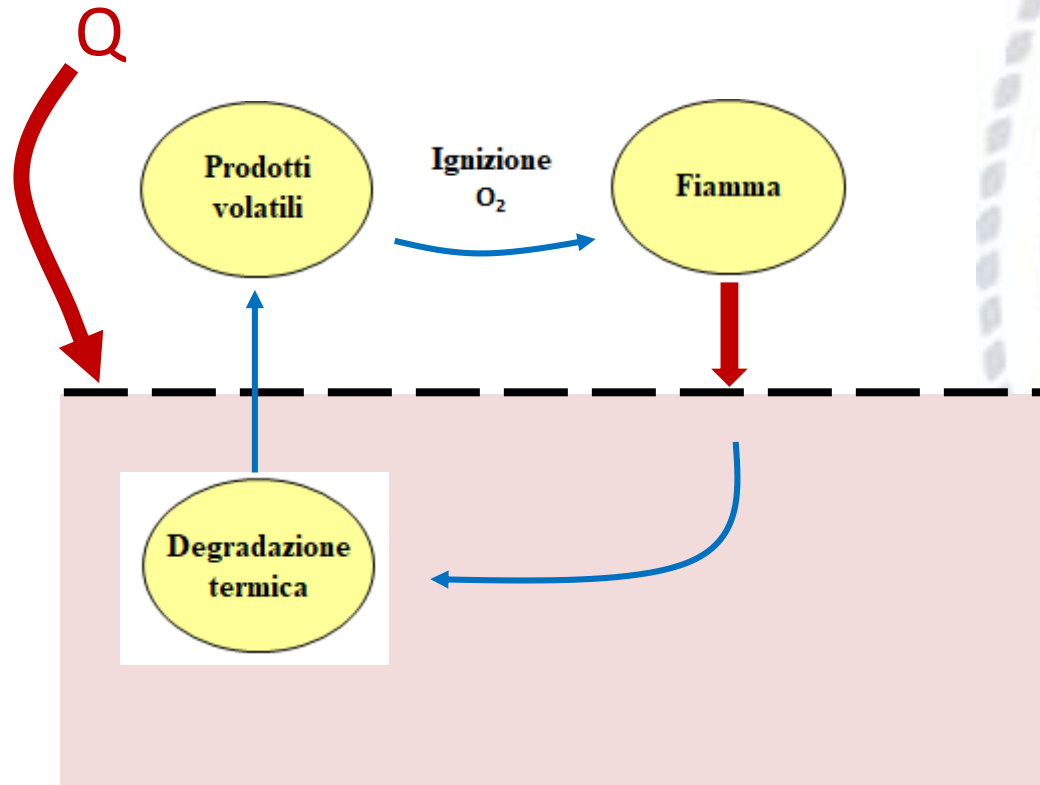
polimero	LOI
poliformaldeide	0.15
PMMA	0.17
PAN	0.18
PE	0.18
PP	0.18
poliisoprene	0.185
PB	0.185
PS	0.185
cellulosa	0.19
PET	0.21
PA66	0.23
epoxy	0.23

polimero	LOI
PC	0.27
fibre aramidiche	0.285
polifenilen ossido	0.29
Polisulfone	0.30
resine fenoliche	0.35
policloroprene	0.40
PVC	0.42
Polivinilden fluoruro	0.44
Polivinilden cloruro	0.60
carbone	0.60
PTFE	0.95

In pratica è impossibile avere la TOTALE non infiammabilità

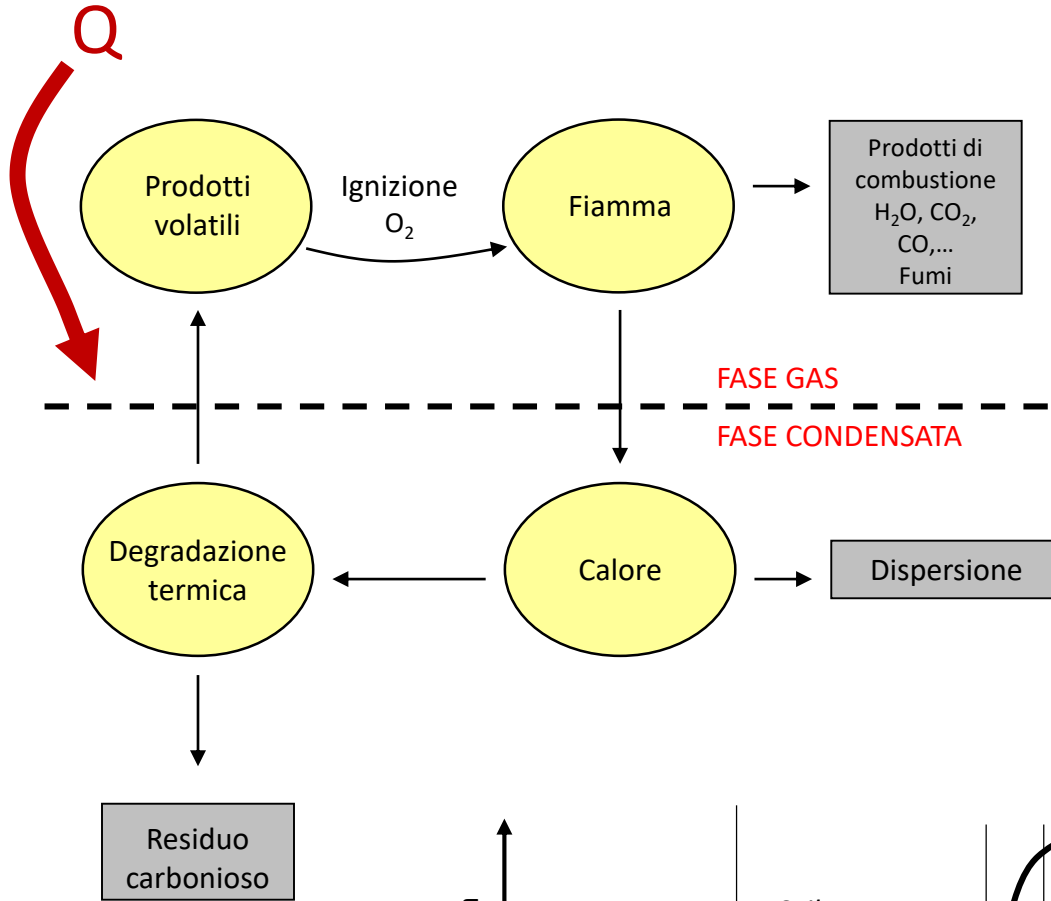
Come e perché si ha infiammabilità?

Combustione nei materiali polimerici



Sequenza degli eventi

- *Riscaldamento*
- *Degradazione termica*
- *Ignizione*
- *Sviluppo di fiamme*

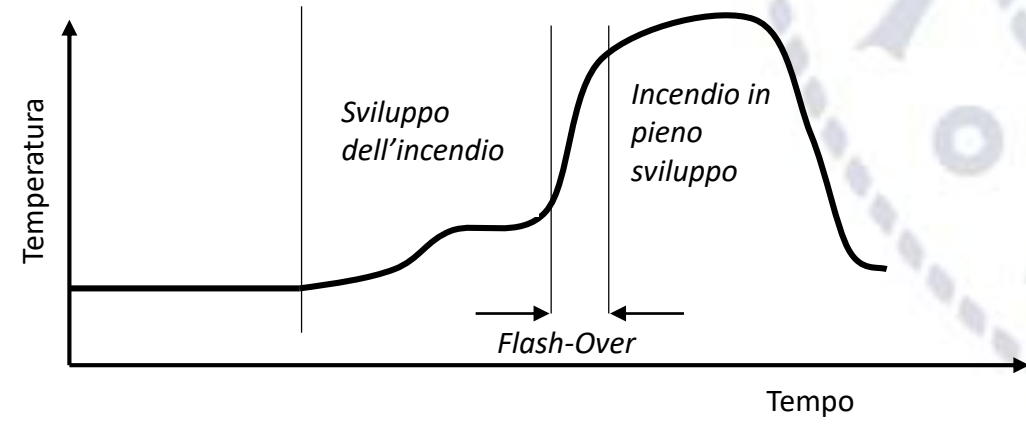


La combustione viene bloccata o ritardata se viene bloccata la **degradazione termica**

⇒ Additivi che riducono:

- inizio di combustione
- velocità di propagazione della fiamma

→ Ritardanti di fiamma



Effetto dei ritardanti di fiamma (FR)

Azioni fisiche:

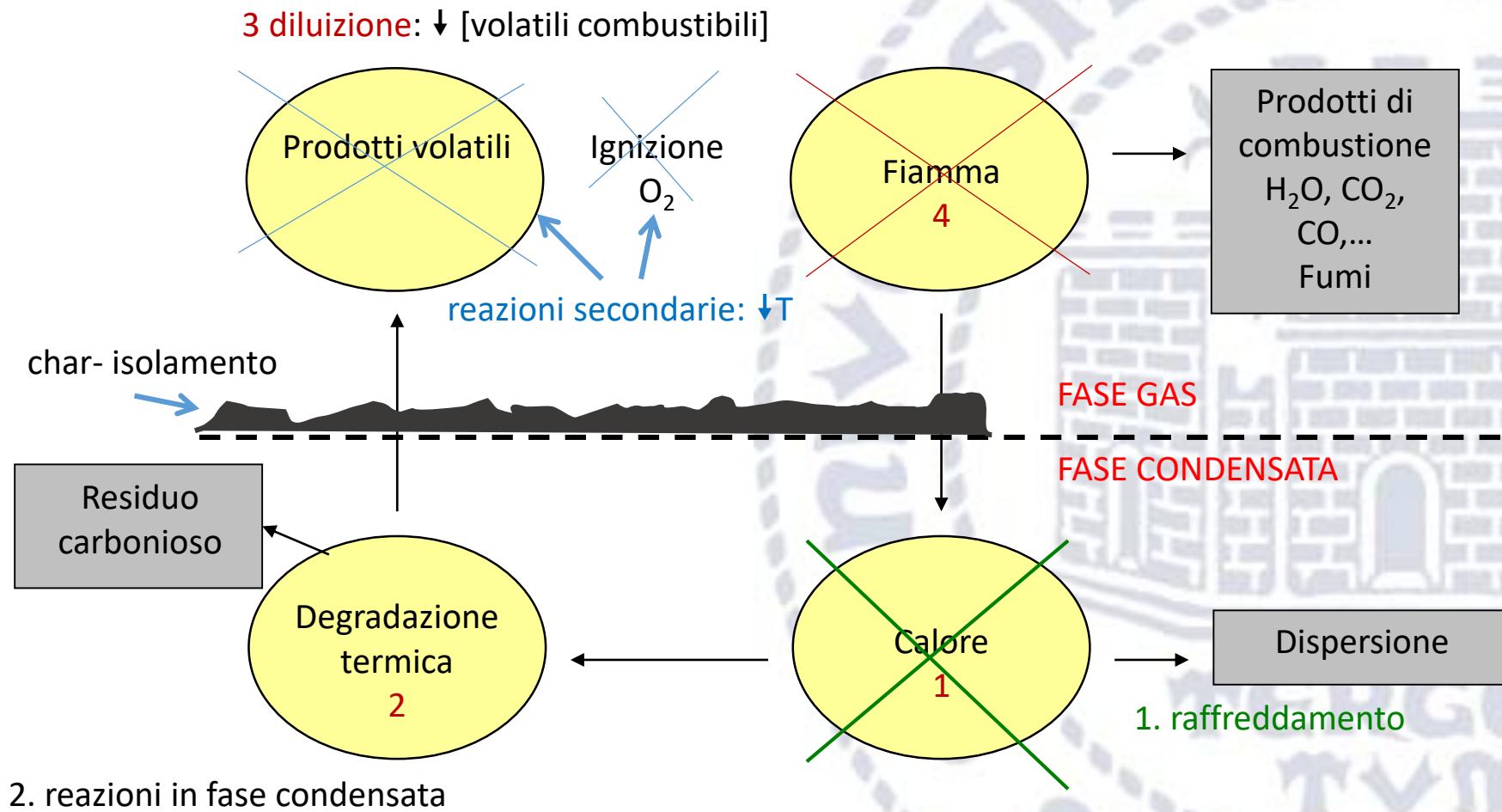
Raffreddamento (1): del polimero e dei gas indotto dai FR; $T \downarrow$ sotto il valore necessario per sostenere il processo di combustione.

Diluizione (3): alcuni FR si decompongono in gas incombustibili o poco combustibili \Rightarrow si abbassa la concentrazione delle sostanze volatili combustibili sotto la concentrazione limite e $\Rightarrow \downarrow T_{\text{fiamma}}$ a causa della loro inerzia termica.

Azioni chimiche:

Reazioni in fase gas (3-4): si generano reazioni in fase gassosa tali da interrompere o modificare le normali reazioni di combustione $\Rightarrow \downarrow T_{\text{gas}}$

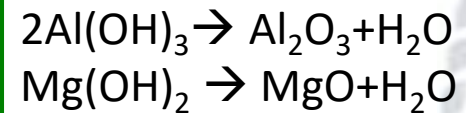
Reazioni in fase condensata (2): rallentano la degradazione termica del polimero ad esempio inducendo la formazione di un residuo carbonioso (char) che agisce come barriera tra polimero e gas rendendo difficoltosi gli scambi gassosi.



Esempi

Azioni fisiche:

Raffreddamento: **idrossidi metallici** reazione endotermica di decomposizione



Diluizione: **MOH** 40-70%wt diluiscono il polimero e.: i gas di combustione // schermo di MO
agenti intumescenti liberano NH_3 e CO_2

Azioni chimiche:

Reazioni in fase gas: **composti alogenati (Cl e Br)** neutralizzano i r.l.

Reazioni in fase condensata: **composti alogenati (Cl e Br)** neutralizzano i r.l.

agenti intumescenti creano char

composti di fosforo creano char

Requisiti di un ideale ritardante di fiamma

- effetto ritardante durevole
- massima resa con piccola aggiunta
- costo basso
- non corrosivo
- non alterare le proprietà del polimero
- stabilità termica alle temperature di processo
- nessuna reazione con il polimero
- non dare aumento di tossicità dei prodotti di combustione
- nessun aumento di fumi

MOH >40%peso

In genere sono *composti clorurati e/o bromurati*

Le reazioni portano a evoluzione di HBr / HCl

⇒ FUMI TOSSICI

Tipici ritardanti di fiamma commerciali

<i>ritardante di fiamma</i>	<i>polimero</i>
ossido octa bro mo difenil	ABS
ossido deca bro mo difenil	HIPS
De chl orane plus	PA
carbonato tetrabromobisfenol A oligomero	PC
paraffine clor inate	PE
De chl orane plus	PP
penta bro mo ciclododecano	PS
estere fosfato	PVC

Gli agenti antifiamma più utilizzati sono:

Composti bromurati + triossido di antimonio - ostacolano l'ossidazione

Composti a base di P - favoriscono la cokizzazione + strato protettivo di H_3PO_4

$Al(OH)_3$, $NaAl(OH)_2CO_3$ - sopra $200^\circ C \rightarrow H_2O + CO_2$

Per ovviare ai fumi tossici \rightarrow nuovi materiali:

NANOCOMPOSITI A BASE DI IDROTALCITE \rightarrow idrargillite

Combustione nei materiali polimerici

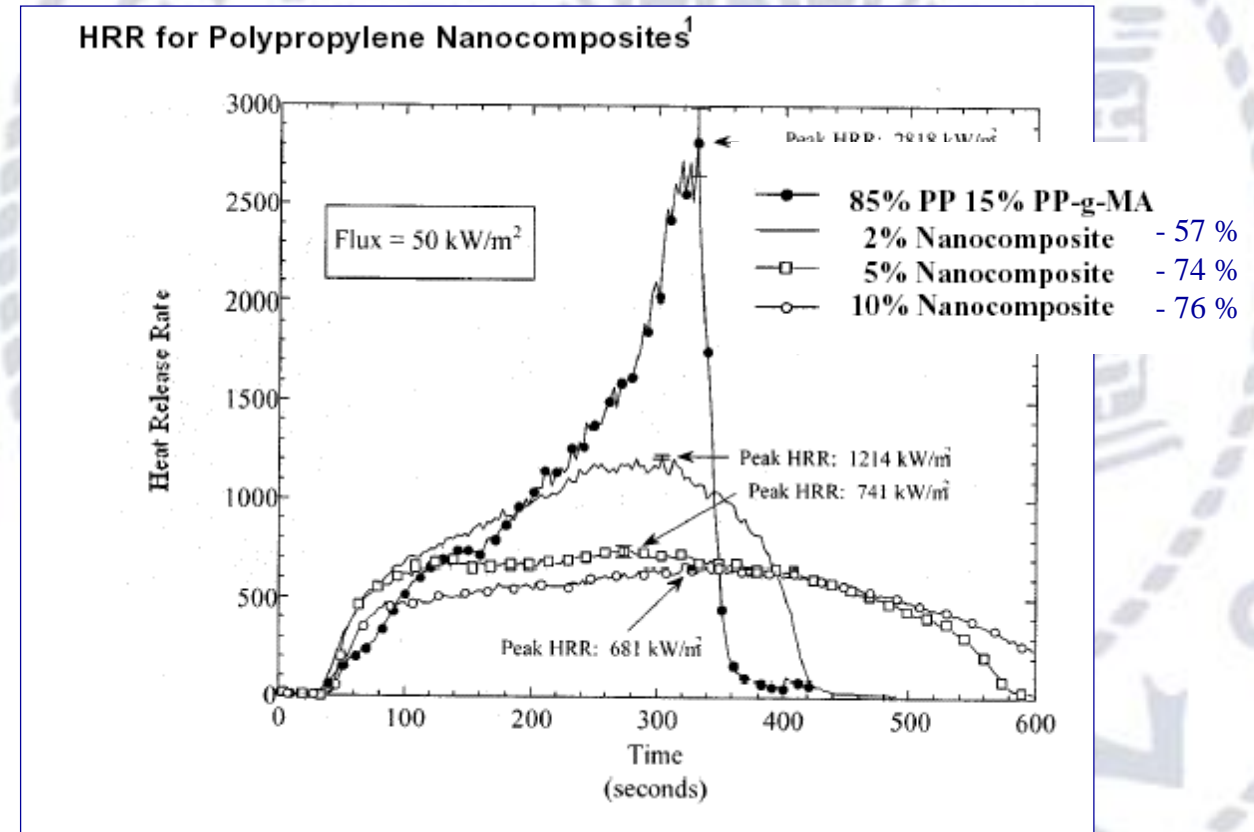
Nanofiller

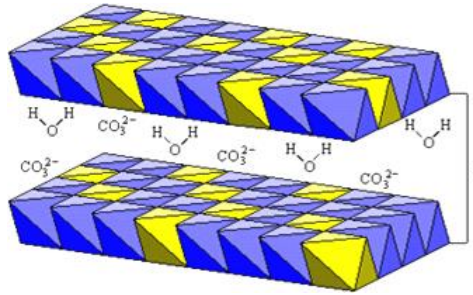
Polymer-Layered Crystals Nanocomposites.

cariche lamellari sintetiche e naturali:

Grafite, fosfati lamellari, argille cationiche, argille anioniche.

- meccanismo di barriera
- intrappolamento dei radicali
- influenza sul meccanismo di degrado





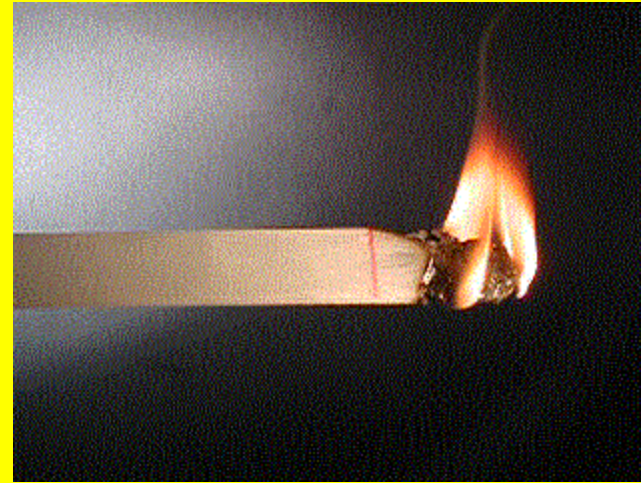
Hydrotalcite

Epoxy/Idrotalcite Nanocomposito Ritardante di fiamma

Micrometric dispersion



Nanometric dispersion



Nanocompositi polimerici

Materiali Compositi in cui *una delle due fasi* ha almeno UNA dimensione nell'intervallo nanometrico ($\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$)

Nanocompositi Polimerici = matrice polimerica + nanocarica

Tre tipi di *nanocariche*:

3D: nanoparticelle isodimensionali

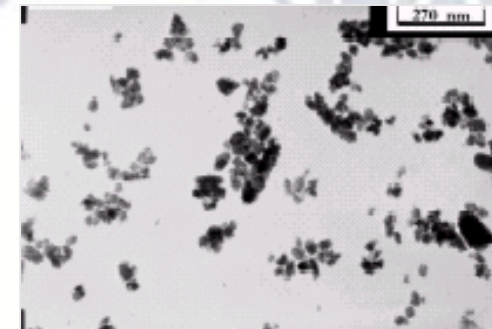
(CaCO_3 , SiO_2 , TiO_2 , metalli)

1D: nanotubi, nanofibre e whiskers

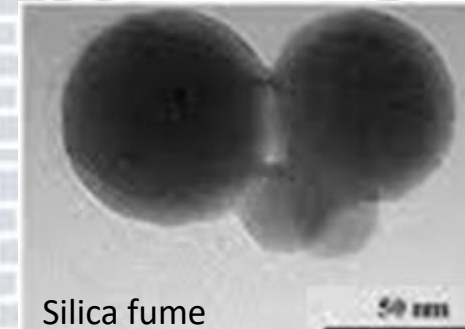
(C, SiC, ...)

2D: nanoparticelle lamellari

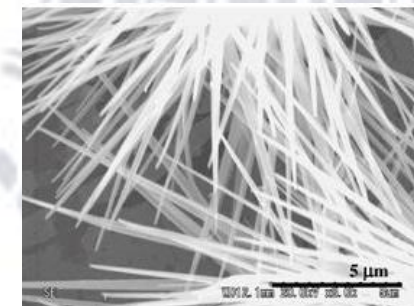
(grafite espansa, graphene, argille)



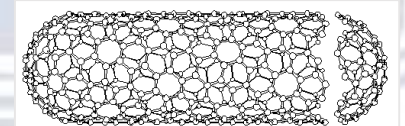
CaCO_3 Nanoparticelle



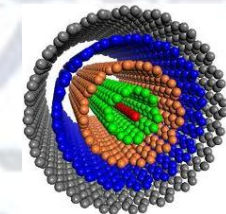
Silica fume



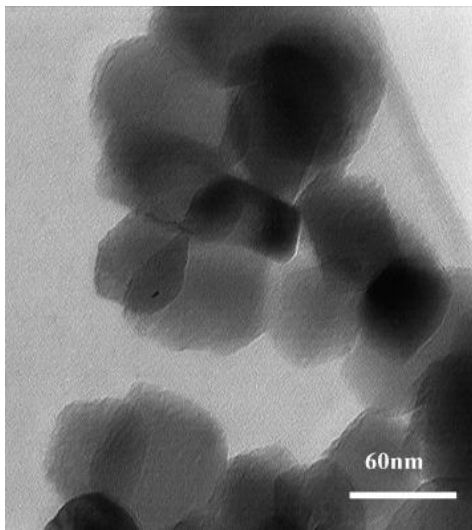
Nano fibre di C



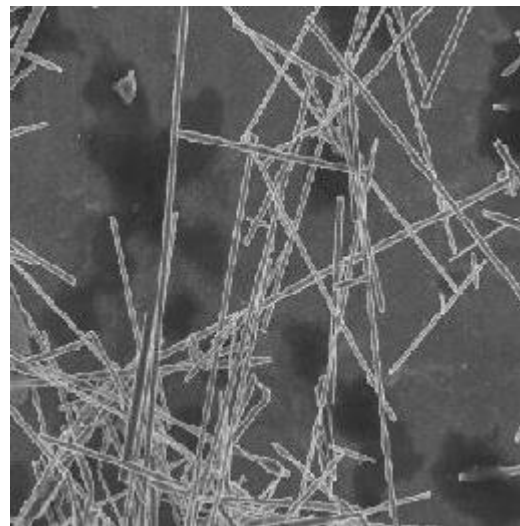
Nanotubi di C a parete singola



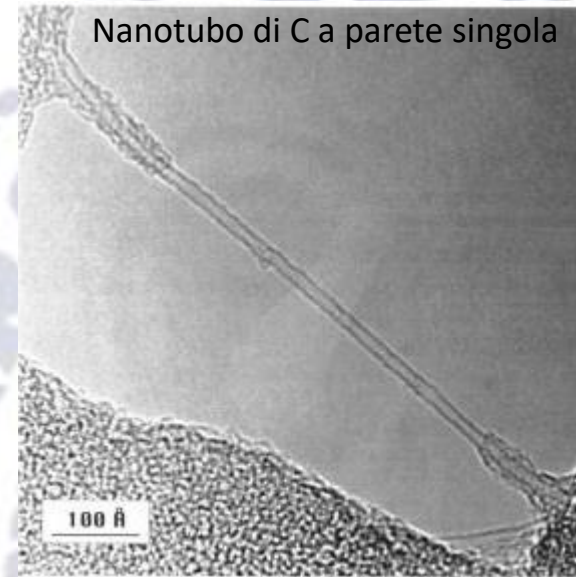
Nanotubi multi-parete (MWNC) con nanofibra al centro



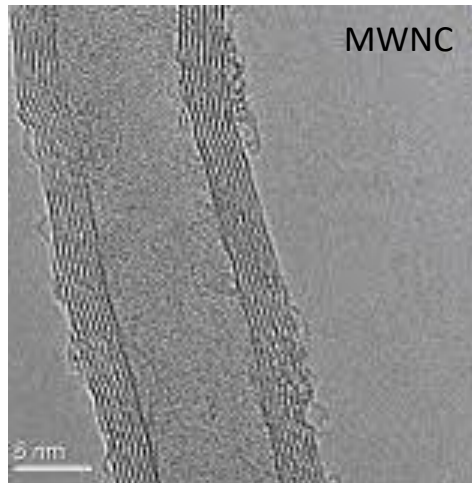
CaCO₃ Nanoparticelle



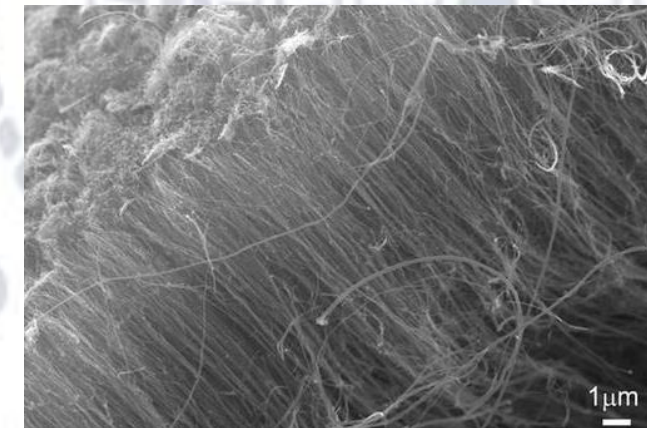
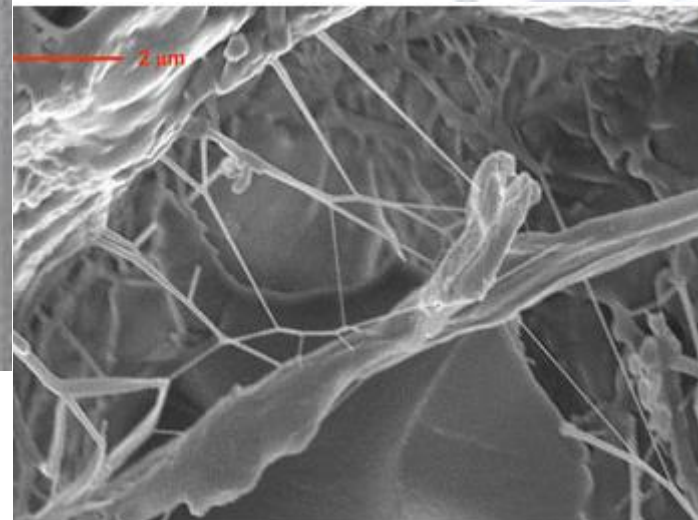
Whiskers SiC, $f = 0.1-2.5\text{mm}$, $L/D > 20$



Nanotubo di C a parete singola

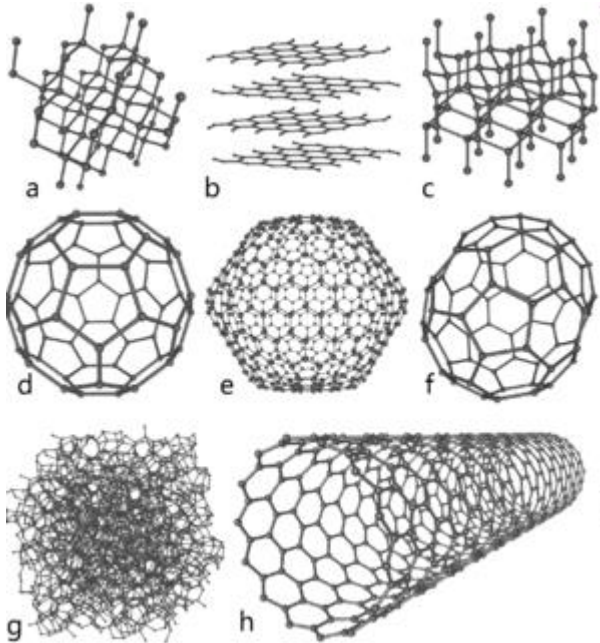


MWNC



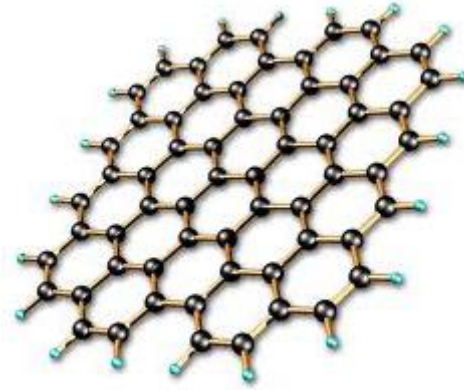
Nanotubi di C in matrice epoxy. I nanotubi agiscono come tiranti tenendo assieme i lembi delle smagliature (craze).

2D: nanoparticelle lamellari

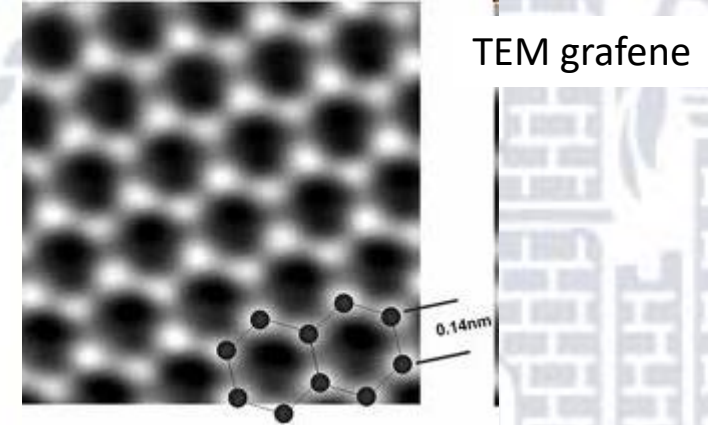


Varie forme allotropiche del carbonio:

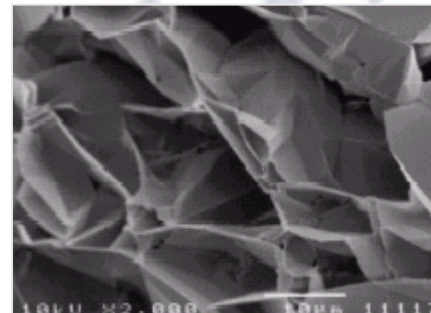
- a) Diamante, b) Grafite, c) Lonsdaleite,
- d) Buckminsterfullerene, e) Fullerene C540, f) Fullerene C70,
- g) Carbonio amorfo, h) Nanotubo.



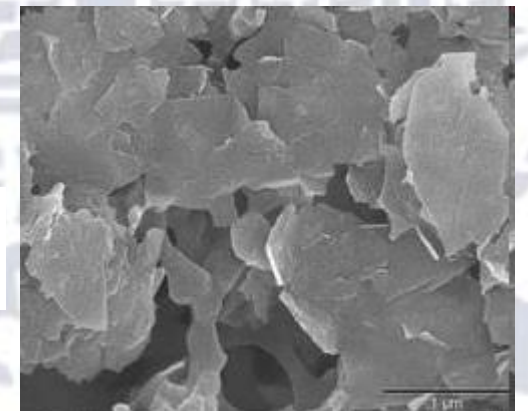
grafene



TEM grafene



Grafite Espansa

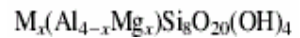


Piastre di grafene

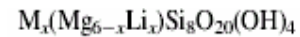
2D: cristalli lamellari

2:1 Fillosilicati (T-O-T)
(argille cationiche)

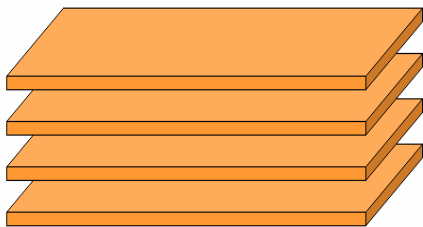
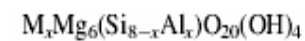
Montmorillonite
(MMT),



Hectorite

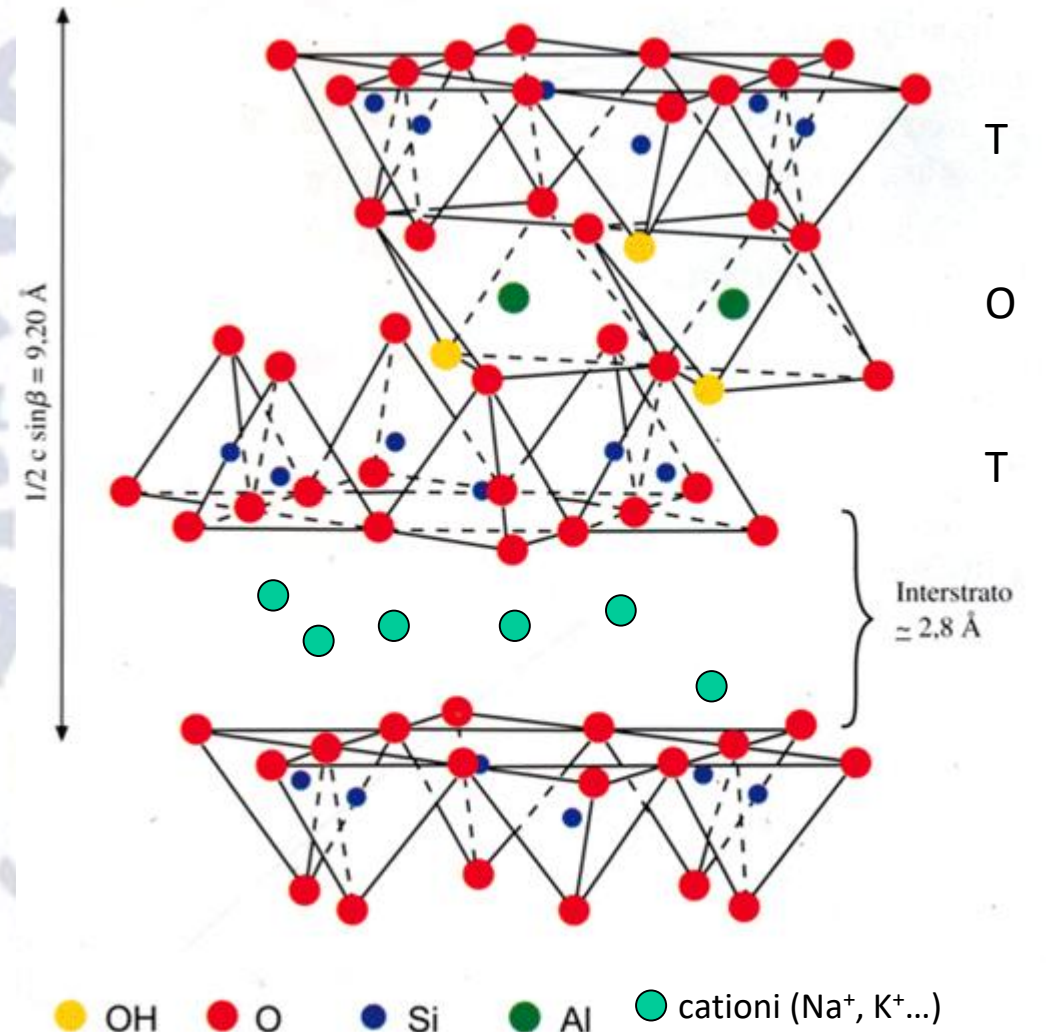


Saponite



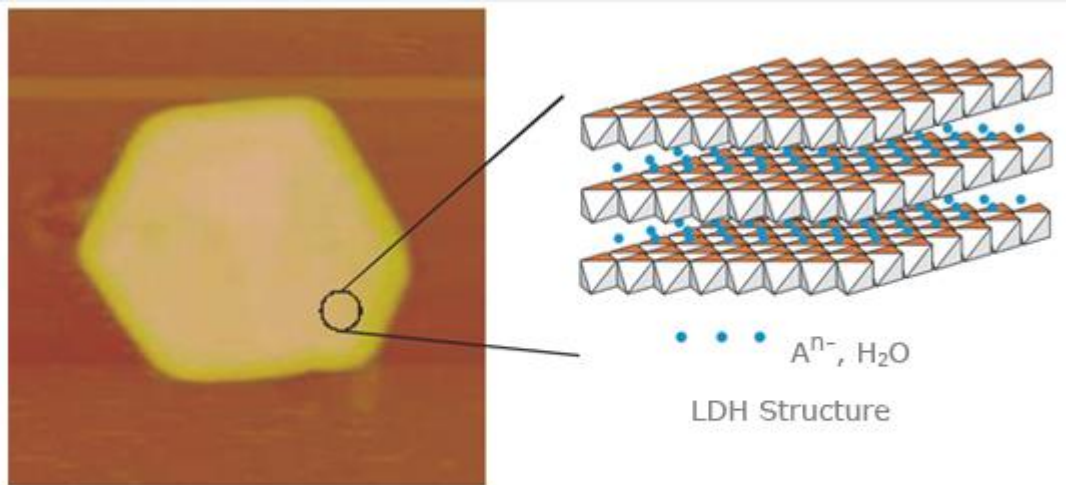
Lo spessore degli strati dei silicati lamellari è di circa **1 nm** - le dimensioni laterali possono variare da 300 angstrom a diversi micron. Le lamine si organizzano a formare pile con un regolare “gap di Van der Waals” chiamato **interstrato** o galleria

1Å = 0,1 nm

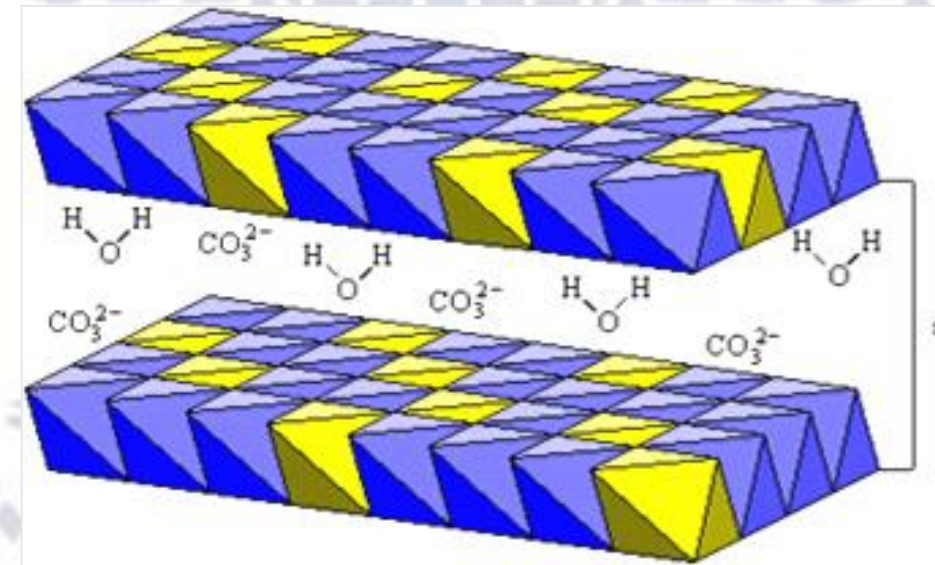


Idrotalciti

(argille anioniche, Layered double hydroxides (LDH))

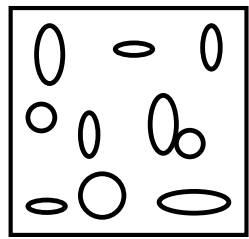


AFM Height Image
(Particle diameter 400nm, Height 24nm)

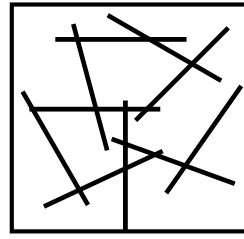


Proprietà

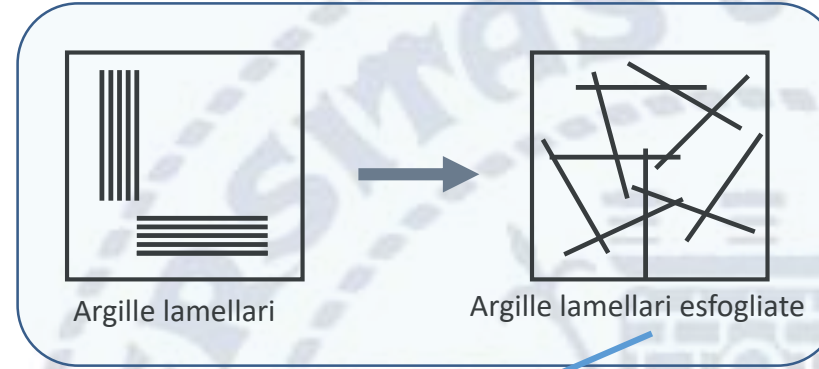
- leggerezza e processabilità (5-10 wt% di filler invece di 30-50 wt%)
- buone proprietà meccaniche (↑moduli di trazione e di flessione, = tenacità)
- ↑ resistenza all'abrasione e estetica superficiale
- ↑ stabilità termica e dimensionale
- ↓ riduzione dell'inflammabilità
- trasparenza (film)
- ↑ proprietà di barriera
- conducibilità (nanofillers conduttivi)
- riciclabilità (?)



Particelle sferoidali



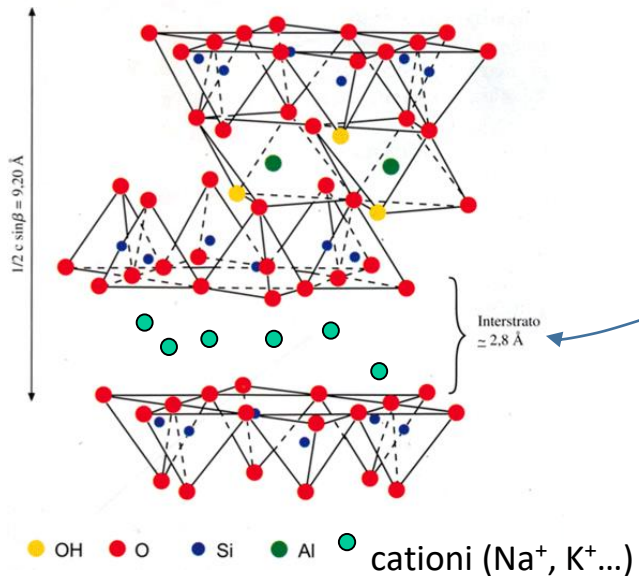
Lamine, tubi, fibre



Argille lamellari

Argille lamellari esfoliate

⇒ Il limite di percolazione si abbassa e quindi si può avere conducibilità con quantità di carica $\ll 1 \text{ vol\%}$



Argille lamellari

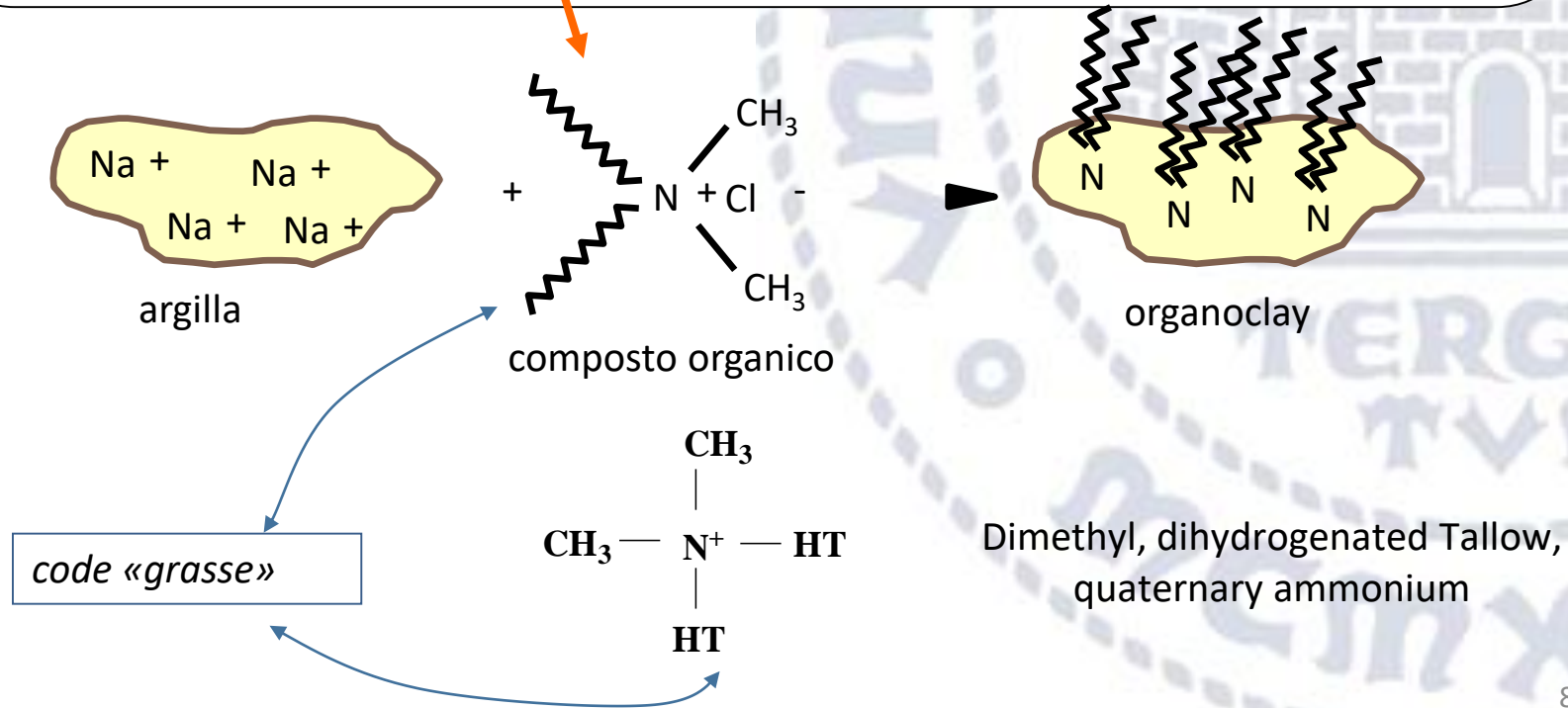
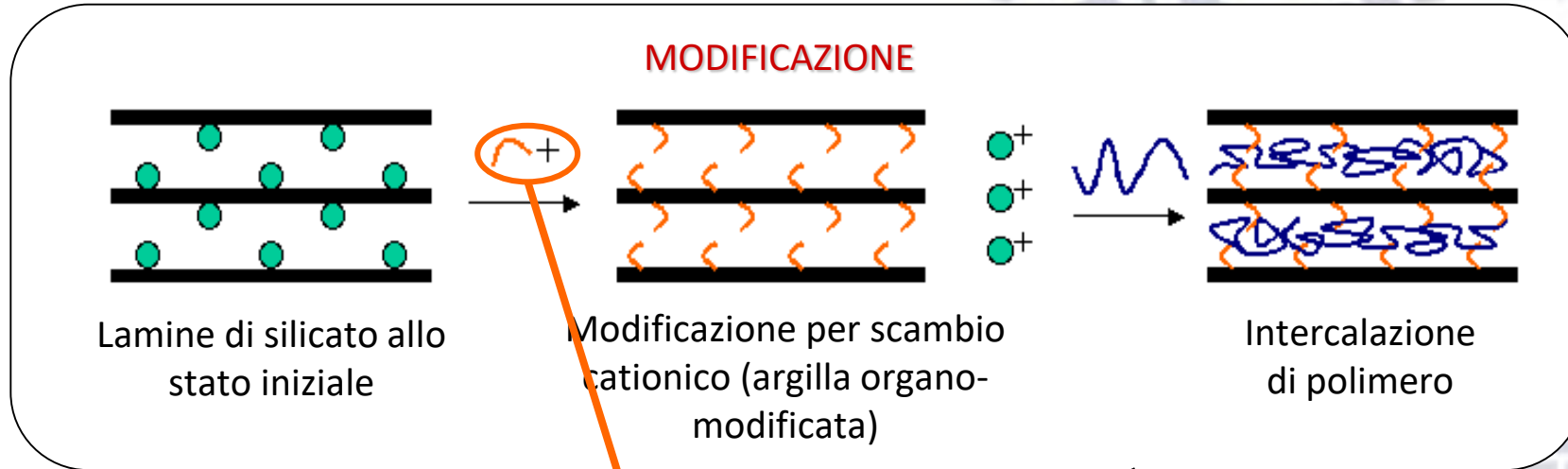
per ottenere nano compositi si devono separare gli strati, allargando i canali interstrato

intercalando molecole polimeriche

PROBLEMA: i canali sono idrofili !

i polimeri sono idrofobi !

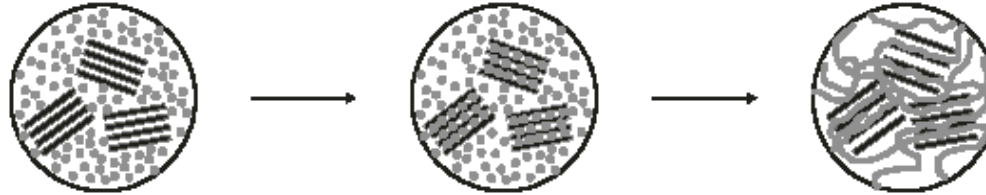
Le argille devono essere **modificate**



COME FARE UN NANOCOMPOSITO

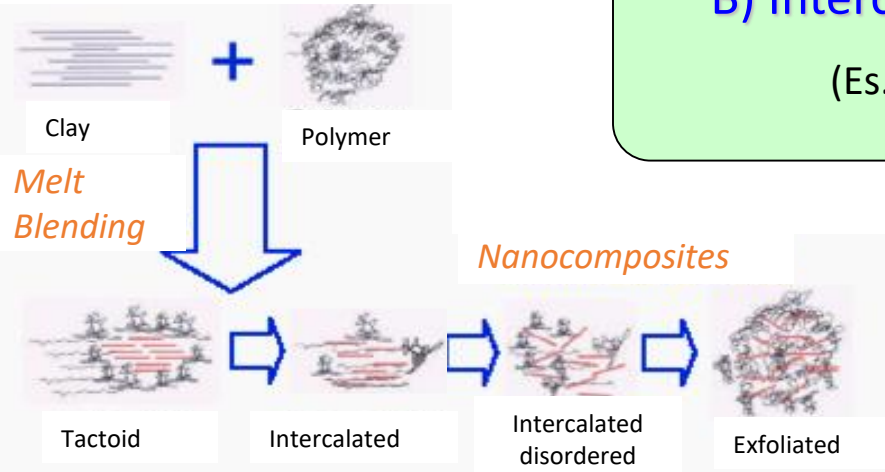
A) Polimerizzazione *in situ*

Intercalazione e adsorbimento dei Monomeri nei canali dell'argilla e polimerizzazione (es. PA6, epoxy)



B) Intercalazione di fuso

(Es. PA, PP, PE...)



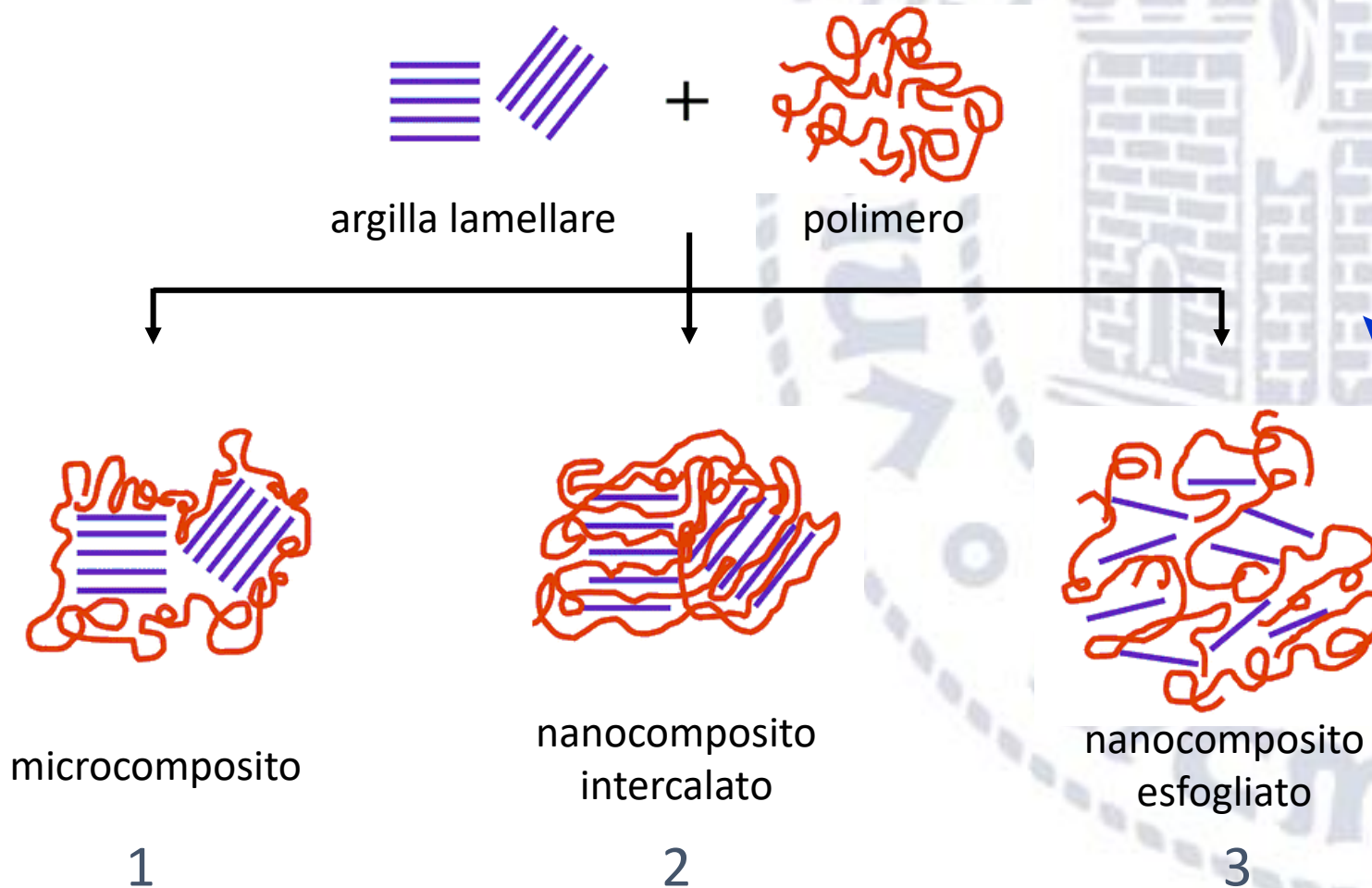
C) Esfoliazione-Adsorbimento

Esfoliazione dell'argilla in una soluzione polimero-solvente e quindi evaporazione del solvente (Es. PVOH)

A seconda di:

- natura dei componenti (tipo argilla, tipo modificatori e polimero)
- metodo di preparazione

Si possono ottenere tre categorie principali di nanocompositi:

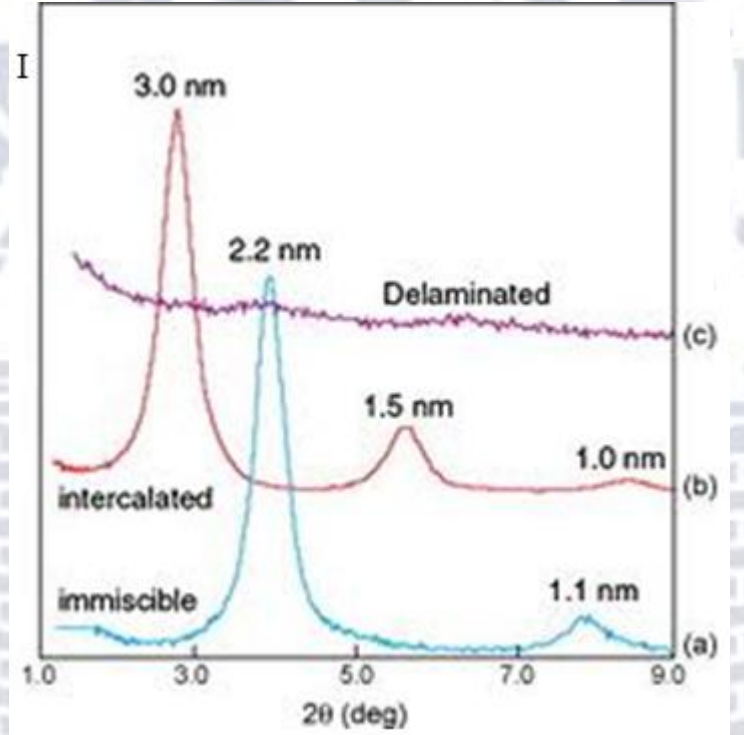
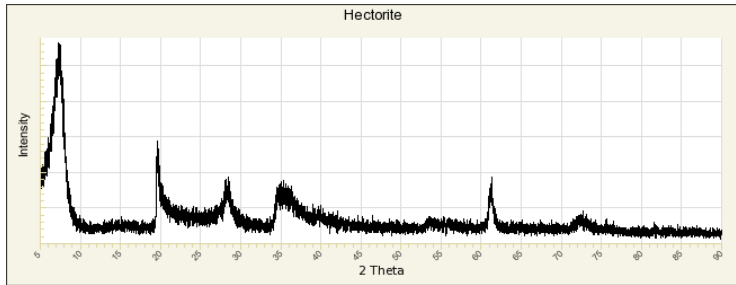
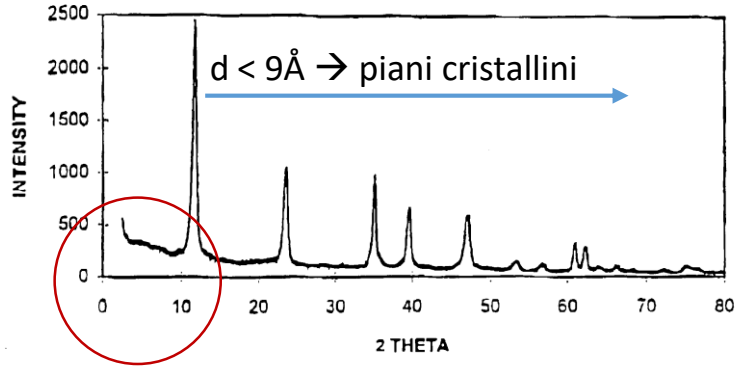


Come sapere se si è ottenuto un nanocomposito esfoliato?

XRD

Bragg: $\lambda = 2d \sin\theta$

X-RAY DIFFRACTION PATTERN FOR COMMERCIAL ANIONIC CLAY



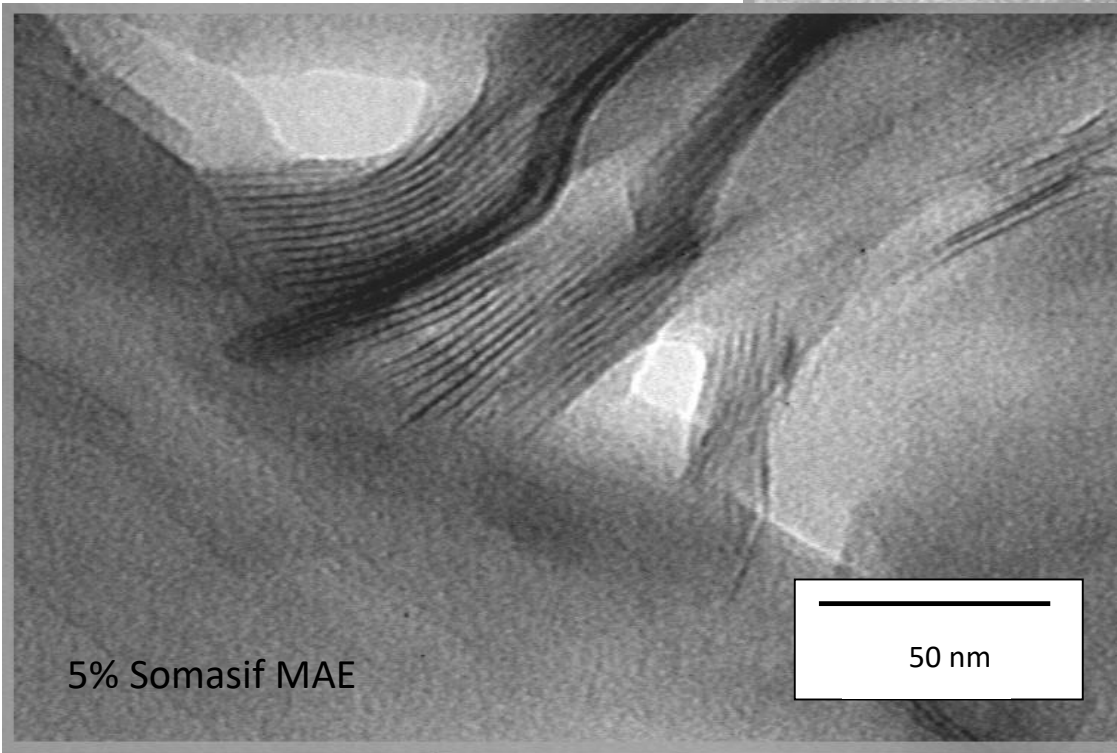
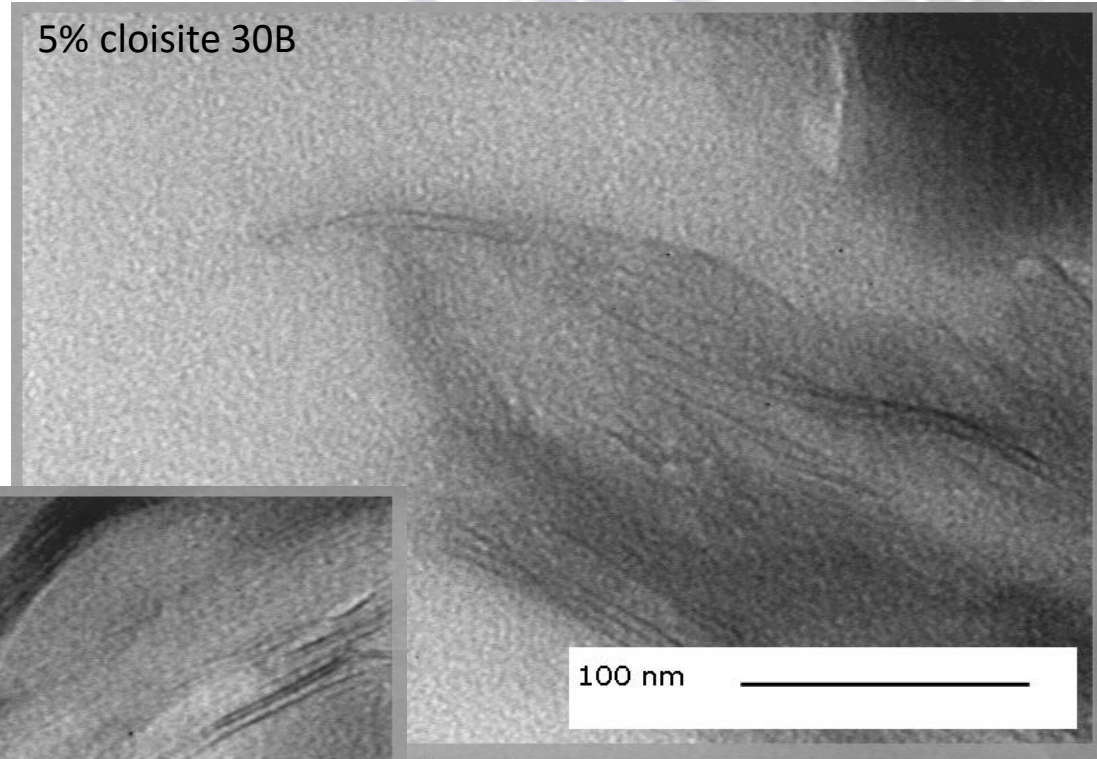
- c) nanocomposito esfoliato (fluorohectorite modificata in matrice gomma siliconica)
- b) nanocomposito intercalato (fluorohectorite modificata in matrice PS)
- a) microcomposito (fluorohectorite modificata in matrice HDPE)

Come sapere se si è ottenuto un nanocomposito?

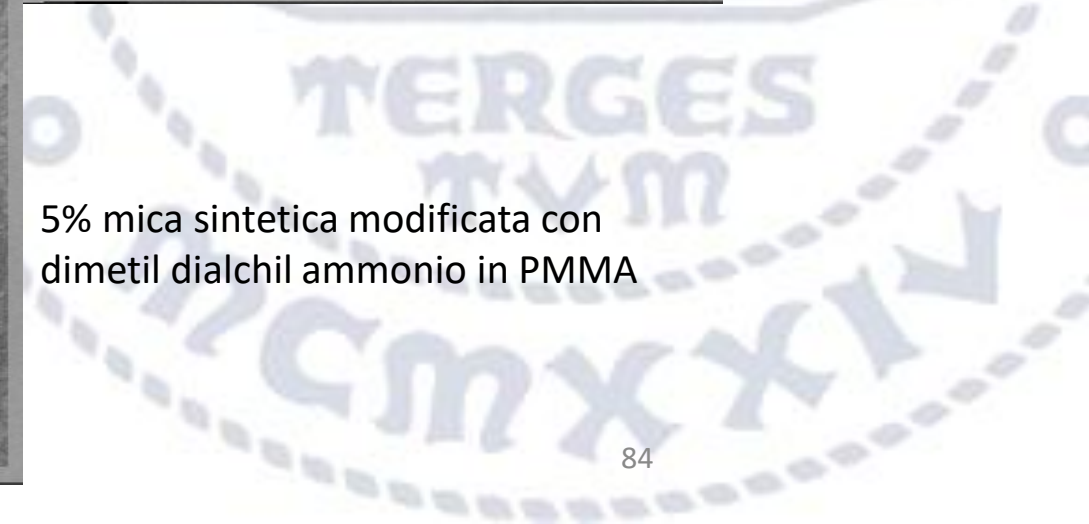
TEM

5% montmorillonite modificata in PMMA

5% cloisite 30B

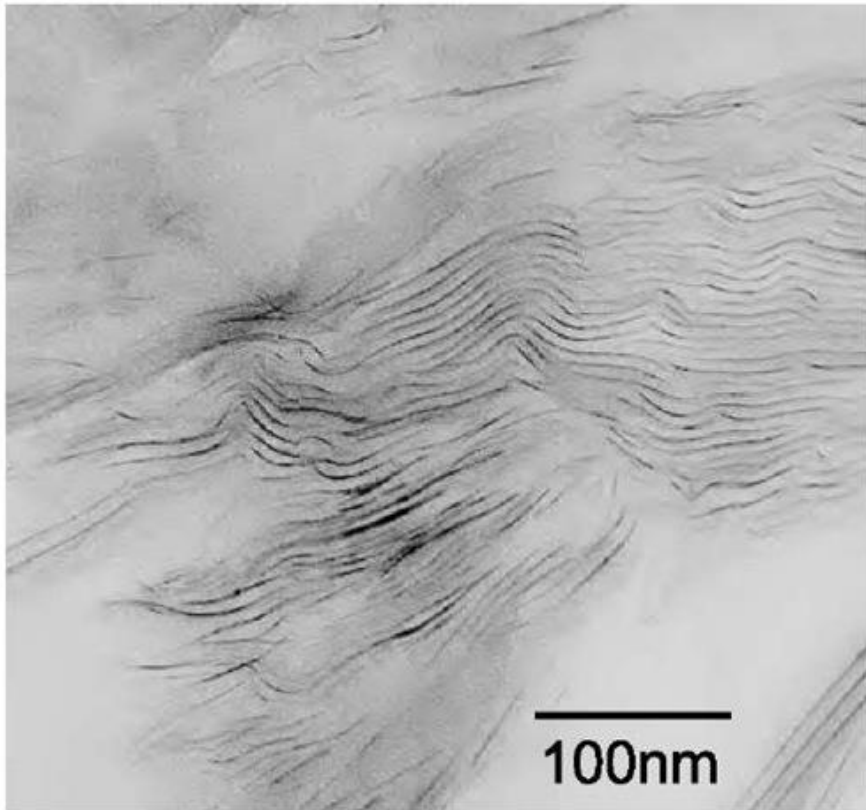


5% mica sintetica modificata con dimetil dialchil ammonio in PMMA

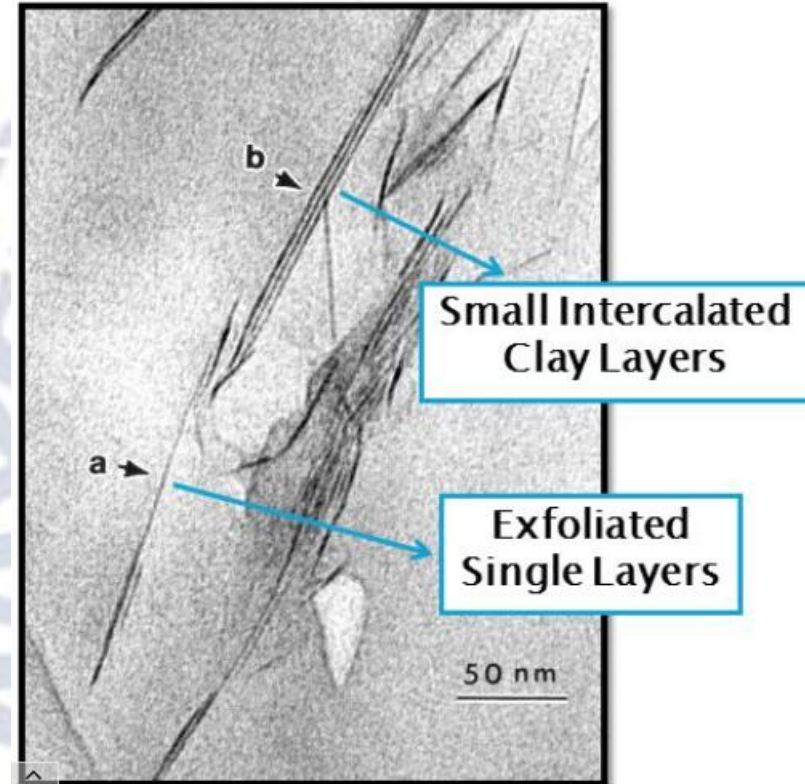


Come sapere se si è ottenuto un nanocomposito?

TEM



PS nanocomposite



J. Applied Polymer Science, 87 1329–1338 (2003).

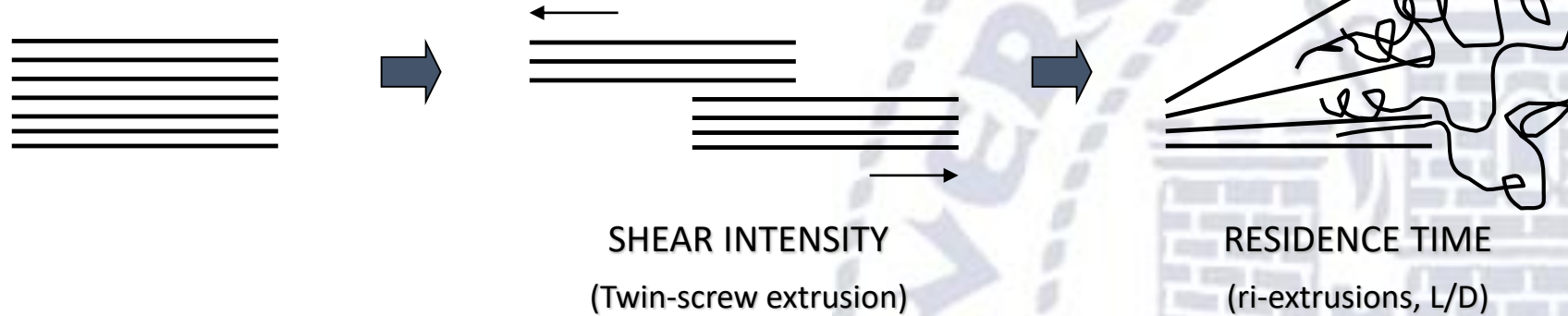
Impiego aerospaziale – epossidica+nanoclay

Polimerizzazione *in situ*: diglycidylbisphenol-F + diethyltoluenediamine (curing agent) + argilla modificata (organoclay)

Mescolazione ad alta T di argilla + bisfenoloF // aggiunta di agente di cura – degasaggio – colata in stampo – cura a 121°C x 2h + 177°C x 2h

Conferma avvenuta cura via DSC

Intercalazione da fuso



Preparazione di un *master batch* di PP funzionalizzato (PP-g-MA) e di montmorillonite modificata

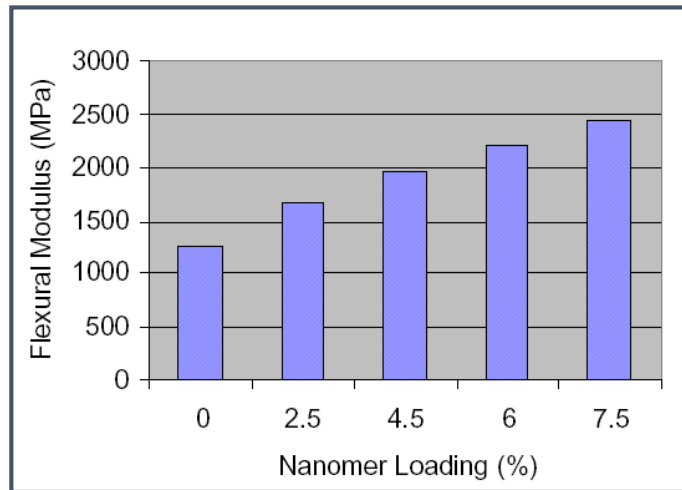
Successiva diluizione del *master batch* con PP

⇒ Alto sforzo di taglio e alti tempi di residenza

✓ con PP sono sempre necessari compatibilizzanti (MA-g) [innesti di anidride maleica]

Proprietà

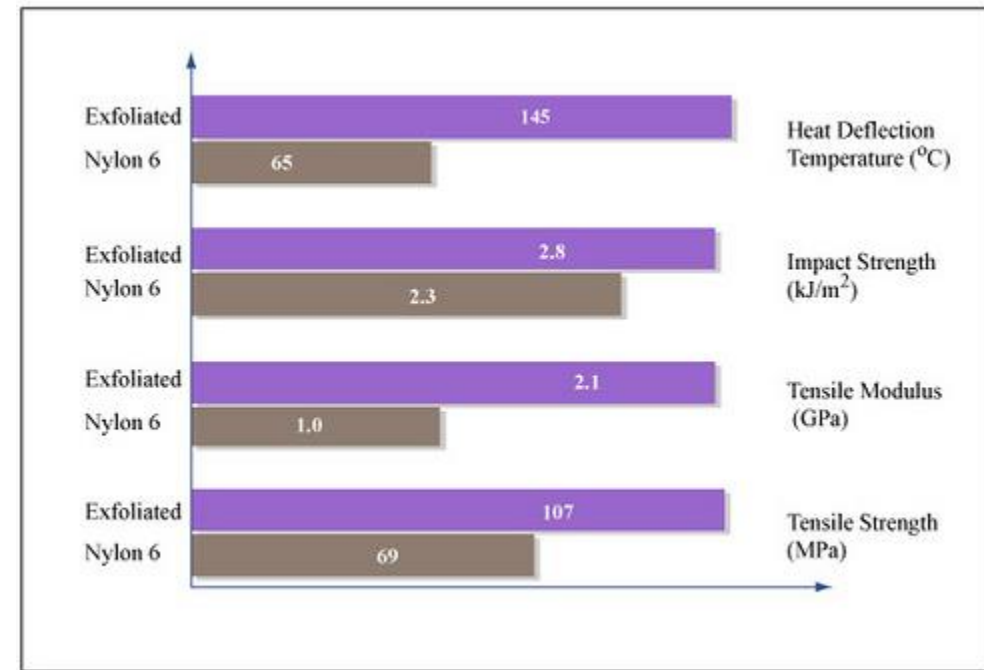
PP-gMA + MMT



densità

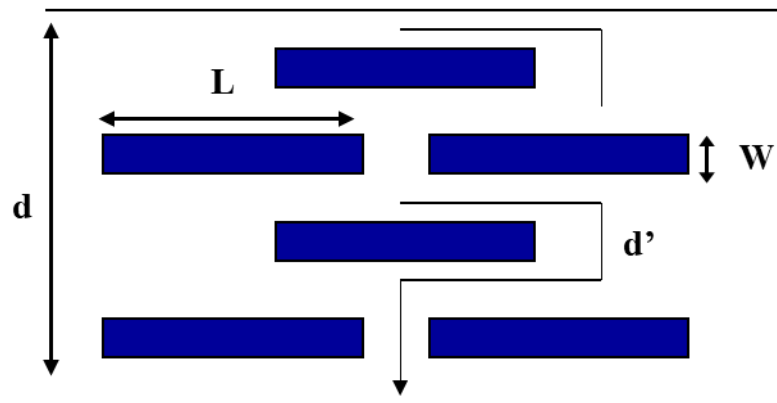
PP	0,9 g/cm ³
nano PP (6 wt%)	0,93 g/cm ³

✓ La migliore compatibilità della nanocarica con PA dà maggior aumento di rigidità



Proprietà

Proprietà di barriera



aeriforme	incremento proprietà di barriera
Ossigeno	1,2 ÷ 2 x
Anidride carbonica	1,4 ÷ 1,8 x
Vapore acqueo	+ 10 – 15 %

