

Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici

III edizione

S. Brückner
G. Allegra
M. Pegoraro
F. P. La Mantia
L. Di Landro
M. Malinconico
R. Scaffaro
S. Paoletti
I. Donati



Sergio BRÜCKNER – Giuseppe ALLEGRA – Mario PEGORARO
Francesco Paolo LA MANTIA – Luca DI LANDRO
Mario MALINCONICO – Roberto SCAFFARO
Sergio PAOLETTI – Ivan DONATI

Scienza e tecnologia dei materiali polimerici

Terza Edizione



Sergio BRÜCKNER, Giuseppe ALLEGRA, Mario PEGORARO, Francesco Paolo LA MANTIA, Luca DI LANDRO,
Mario MALINCONICO, Roberto SCAFFARO, Sergio PAOLETTI, Ivan DONATI
Scienza e tecnologia dei materiali polimerici – III ed.
Copyright © 2001, 2007, 2016, EdiSES s.r.l. – Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
2020 2019 2018 2017 2016

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

*L'Editore ha effettuato quanto in
suo potere per richiedere il permesso
di riproduzione del materiale di cui
non è titolare del copyright e resta
comunque a disposizione di tutti gli
eventuali aventi diritto.*

*A norma di legge è vietata la
riproduzione, anche parziale, del
presente volume o di parte di esso
con qualsiasi mezzo.
L'Editore*

Fotocomposizione:
doma book di Di Grazia Massimo – Napoli

Fotoincisione
R.E.S. Centro pre stampa S.n.c. – Napoli

Stampato presso
PITTOGRAMMA S.r.l. – Napoli

per conto della
EdiSES s.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli
Tel. 0817441706/07 Fax 0817441705

www.edises.it info@edises.it

ISBN 978 88 7959 9191

Prefazione

Il libro è nato con l'intento di fornire uno strumento per raccogliere e integrare nozioni di base relative sia alla scienza dei polimeri che alle applicazioni che di tali materiali vengono comunemente fatte. Il titolo esprime compiutamente questo disegno e ricalca anche il nome di un corso universitario rivolto principalmente ad allievi ingegneri impegnati in percorsi di formazione centrati sui materiali. Essi sono infatti i principali utenti di questo testo e sulle loro caratteristiche, note agli autori per una ormai lunga esperienza didattica, il libro è stato improntato.

L'argomento generale viene presentato in dodici capitoli così strutturati:

- i) Nel primo capitolo si dà semplicemente una panoramica generale sulle caratteristiche che rendono i materiali polimerici diversi dai materiali più tradizionali e, per molti versi, unici.
- ii) Il secondo capitolo descrive i principali metodi di preparazione dei polimeri, con particolare riferimento al controllo del peso molecolare. È il capitolo più "chimico" del libro, ma si è comunque cercato di renderlo accessibile anche a studenti che hanno alle spalle poca chimica.
- iii) Il terzo capitolo riguarda la caratterizzazione della macromolecola isolata. Esso descrive quindi vari tipi di indagine fatti su soluzioni diluite. Viene introdotto il concetto di "gomitolo statistico" e quello di temperatura Θ .
- iv) Nel quarto capitolo si descrive il comportamento dei polimeri "in massa". Vengono descritti lo stato cristallino e quello amorfo, viene introdotto il concetto di transizione vetrosa. Alla fine del capitolo si fa un breve accenno alla teoria della elasticità della gomma.
- v) Il quinto capitolo è dedicato a stabilire relazioni tra struttura molecolare e proprietà macroscopiche dei materiali polimerici. Non esaurisce ovviamente l'argomento ma fornisce alcuni esempi particolarmente importanti in ordine alle proprietà chimiche, termiche, ottiche ed elettriche dei polimeri.
- vi) Nel sesto capitolo si affronta il comportamento viscoelastico dei polimeri, si introducono le equazioni costitutive, il principio di sovrapposizione e l'equivalenza tempo-temperatura. Si conclude con un accenno ai modelli continui ed agli spettri.
- vii) Il settimo capitolo è dedicato alle proprietà meccaniche e meccanico-dinamiche in relazione ai processi molecolari sottesi. Viene affrontato il problema del cedimento dei materiali e della meccanica della frattura.
- viii) L'ottavo capitolo descrive brevemente i vari metodi di lavorazione dei materiali polimerici. L'argomento è preceduto da una descrizione del comportamento dei fusi polimerici (viscosità, fenomeni elastici nel fuso).
- ix) Il capitolo nono introduce i principali modelli reologici e le corrispondenti equazioni costitutive, che descrivono il comportamento dei fusi polimerici. Vengono presentati i principi delle tecniche di caratterizzazione reologica e gli strumenti di misura più comunemente impiegati.
- x) Il capitolo decimo è dedicato alla trattazione di polimeri particolari (i polimeri conduttori di elettricità) e ad usi particolari di polimeri comuni (usi farmaceutici e biomedici). Lo scopo è quello di mostrare esempi di applicazioni specialistiche dei materiali polimerici.

IV *Prefazione*

- xi) Nell'undicesimo capitolo sono descritte metodologie e problemi coinvolti nel riciclo delle materie plastiche, un argomento che, con il passare del tempo, acquista una importanza sempre maggiore e richiede sempre maggiori conoscenze con conseguenti sforzi da indirizzare verso la ricerca.
- xii) L'obiettivo generale del capitolo dodicesimo è quello di presentare le varie categorie di polimeri biodegradabili e di classificarli anche sulla base del loro impatto sull'ambiente, oltre che sulla base delle loro proprietà a confronto con i polimeri petrolchimici. Verrà definito il concetto di biodegradazione e descritte le varie norme correlate.

In ogni capitolo si è cercato di non disgiungere mai gli aspetti applicativi da quelli di base. L'obiettivo era il raggiungimento di un giusto equilibrio tra questi due aspetti nell'interesse di una maggiore e più corretta diffusione della conoscenza dei polimeri. Si è tenuto presente infatti che questo corso è rivolto a persone che, sul lavoro, si troveranno di continuo ad affrontare problemi pratici relativi alla lavorazione ed al comportamento dei materiali polimerici.

SERGIO BRUCKNER
Università di Udine
Luglio, 2016

Sergio Brückner	segio.bruckner@alice.it
Giuseppe Allegra	giuseppe.allegra@polimi.it
Mario Pegoraro	
Francesco Paolo La Mantia	francescopaolo.lamantia@unipa.it
Luca Di Landro	luca.dilandro@polimi.it
Mario Malinconico	mario.malinconico@ictp.cnr.it
Roberto Scaffaro	roberto.scaffaro@unipa.it
Sergio Paoletti	paolese@units.it
Ivan Donati	idonati@units.it

Indice generale

1.	Notizie generali sui sistemi polimerici (S. BRÜCKNER)	1
1.1	I polimeri come materiali	2
1.2	Concetto di macromolecola, peso molecolare	3
1.3	Caratteristiche strutturali dei polimeri	4
1.4	Classificazione dei polimeri	5
1.5	Relazioni struttura-proprietà (cenni)	9
1.5.1	Il peso molecolare	9
1.5.2	Linearità, ramificazioni, reticoli	11
1.5.3	Coesione molecolare, polarità e cristallinità	11
2.	Sintesi di macromolecole (S. BRÜCKNER)	13
2.1	Condizioni per la sintesi di macromolecole	14
2.2	Polimerizzazione a stadi	15
2.2.1	Principio di funzionalità	16
2.2.2	Cinetica delle policondensazioni	18
2.2.3	Peso molecolare medio nelle policondensazioni lineari	20
2.2.4	Distribuzione dei pesi molecolari	21
2.2.5	Pesi molecolari medi	23
2.2.6	Polidispersità di un campione polimerico	24
2.2.7	Medie calcolate sulla distribuzione di Schultz-Flory	25
2.2.8	Considerazioni sul punto di gelificazione	26
2.3	Esempi di policondensazione a stadi	27
2.3.1	Chimica dei fenoplasti	27
2.3.2	Preparazione del nylon 6,6 (poliammidi)	29
2.3.3	Preparazione del polietilentereftalato (PET, poliestere)	30
2.4	Poliaddizioni (meccanismo a catena)	30
2.4.1	Poliaddizioni radicaliche	32
2.4.2	Cinetica della poliaddizione radicalica	34
2.4.3	Distribuzione dei pesi molecolari e grado di polimerizzazione medio	37
2.4.4	Considerazioni di equilibrio nelle poliaddizioni radicaliche	40
2.5	Poliaddizioni di interesse industriale	41
2.5.1	Polimerizzazioni in fase omogenea	41
2.5.2	Polimerizzazioni in fase eterogenea	43
2.6	Polimerizzazioni ioniche	47
2.6.1	Polimerizzazione anionica	48
2.6.2	Polimerizzazione cationica	50
2.6.3	Polimerizzazioni ioniche di composti ciclici (cenni)	51
2.7	Copolimerizzazione	52
2.7.1	L'equazione di copolimerizzazione	53
2.7.2	Lo schema Qe	55
2.7.3	Copolimeri a struttura particolare	56
2.8	Polimerizzazioni stereoregolari (cenni)	57
2.8.1	Catalisi stereospecifica	59

3.	La caratterizzazione dei polimeri (G. ALLEGRA)	62
3.1	Introduzione	63
3.2	Le proprietà statistiche dei polimeri in soluzione	63
3.2.1	Il segmento statistico	63
3.2.2	Solventi ideali, solventi buoni e cattivi	64
3.2.3	Le leggi di scala delle macromolecole nei vari solventi	65
3.2.4	La soluzione ideale	65
3.2.5	Il raggio di girazione	70
3.2.6	La soluzione in buon solvente	70
3.2.7	Lo stato di cattivo solvente	71
3.3	La termodinamica delle soluzioni di polimeri	72
3.3.1	L'entropia di mescolamento	72
3.3.2	Le proprietà colligative	74
3.3.3	Modelli diversi di soluzioni	77
3.3.4	Le soluzioni di polimeri: la teoria di Flory-Huggins	77
3.4	La diffusione della luce, o "light scattering"	84
3.5	La viscosità di soluzioni macromolecolari	91
3.6	La distribuzione delle masse molari; il frazionamento	94
4.	Stato solido nei polimeri (S. BRÜCKNER)	99
4.1	Polimeri cristallini	100
4.1.1	Morfologia dei cristalli polimerici	102
4.1.2	Meccanismi molecolari di cristallizzazione (cenni)	104
4.1.3	Diffrazione di raggi X	106
4.1.4	Determinazione del grado di cristallinità	109
4.2	Cambiamenti di stato nei polimeri	110
4.2.1	Transizioni da una forma cristallina ad un'altra	111
4.2.2	Transizioni da cristallo a cristallo plastico	111
4.2.3	Transizioni da cristallo (o vetro) a cristallo-liquido	111
4.2.4	Fusione	112
4.3	Polimeri amorfi	115
4.3.1	La transizione vetrosa	117
4.3.2	Il volume libero e l'equivalenza tempo-temperatura	119
4.3.3	Volume libero ed effetto plastificante	121
4.3.4	Determinazione della T_g	122
4.4	Elastomeri. Cenni alla teoria dell'elasticità della gomma	123
4.4.1	Confronto con i dati sperimentali	126
4.4.2	Preparazione di elastomeri	126
5.	Relazioni struttura-proprietà (S. BRÜCKNER)	129
5.1	Reattività chimica	130
5.2	Solubilità	131
5.2.1	Parametri di solubilità	133
5.3	Diffusione e permeabilità	135
5.4	Proprietà elettriche	138
5.4.1	Resistività	138
5.4.2	Rigidità dielettrica	139

5.4.3	Costante dielettrica	139
5.4.4	Fattore di dissipazione	140
5.5	Proprietà ottiche	141
5.5.1	Propagazione della luce nella materia	142
5.5.2	Figure di estinzione in sferuliti polimerici	144
5.5.3	Trasparenza, lucentezza	146
5.5.4	Effetti della microstruttura dei materiali polimerici	150
5.6	Le proprietà termiche fondamentali	151
5.6.1	Conducibilità termica	151
5.6.2	Calore specifico	153
5.6.3	Coefficiente di dilatazione termica	154
5.6.4	Alcuni metodi di misura	155
5.6.5	Degradazione termica	155
5.6.6	Invecchiamento fisico	161
5.7	Infiammabilità	161
5.7.1	Pirolisi	162
5.7.2	Ritardanti di fiamma	163
5.7.3	Ritardanti di formazione di fumi	165
6.	Proprietà viscoelastiche dei polimeri (M. PEGORARO)	166
6.1	Viscoelasticità	167
6.2	Equazioni costitutive	169
6.2.1	Cedevolezza	169
6.2.2	Moduli viscoelastici di rilassamento	170
6.2.3	Proprietà meccanico dinamiche	172
6.2.4	Misure meccanico dinamiche e studio della struttura dei polimeri e delle transizioni	174
6.2.5	Principio di sovrapposizione di Boltzman	175
6.3	Principio di equivalenza tempo-temperatura	177
6.4	La curva maestra	179
6.5	Modelli viscoelastici	180
6.5.1	Modelli continui: gli spettri	184
7.	Proprietà meccaniche (M. PEGORARO)	187
7.1	Processi molecolari	188
7.2	Curve sforzo deformazione	190
7.3	Tenacità	192
7.4	Snervamento e architettura molecolare	193
7.4.1	Modello di Eyring	193
7.5	Lo snervamento in presenza di sollecitazioni multiassiali. Criteri di cedimento per snervamento	196
7.6	Microcavitazione (o crazing)	197
7.7	Criteri di cedimento per microcavitazione	199
7.8	Meccanica della frattura	201
7.8.1	Principi meccanici della rottura fragile dei materiali polimerici	202
7.8.2	Sforzo piano e deformazione piana	204
7.8.3	Misura di K_{IC}	206

7.8.4	Commento	206
7.9	Proprietà meccaniche delle fibre	207
8.	Le tecnologie di trasformazione dei materiali polimerici (M. PEGORARO, L. DI LANDRO)	211
8.1	Viscosità	212
8.1.1	Dipendenza della viscosità dalla velocità di deformazione $\dot{\gamma}$	214
8.1.2	Dipendenza della viscosità dalla massa molecolare M	215
8.1.3	Dipendenza della viscosità η_0 dalla temperatura e dalla pressione	216
8.1.4	Fenomeni di elasticità nel fuso	217
8.1.5	Equazioni costitutive dei fusi polimerici viscoelastici	218
8.1.6	Il numero di Deborah	219
8.2	Principi di funzionamento delle macchine di trasformazione dei materiali polimerici ..	219
8.3	Operazioni tecnologiche	224
8.3.1	Stampaggio per colata	224
8.3.2	Estrusione	225
8.3.3	Applicazioni dell'estrusione	227
8.3.4	Stampaggio per compressione semplice	233
8.3.5	Stampaggio a iniezione	235
8.3.6	La calandratura	242
8.3.7	Termoformatura	245
8.3.8	Lo stampaggio per soffiatura (blow molding)	248
8.3.9	Lo stampaggio rotazionale	250
9.	Caratterizzazione reologica dei liquidi polimerici (M. PEGORARO, L. DI LANDRO)	252
9.1	Introduzione	253
9.2	Fluidi newtoniani	255
9.2.1	Equazione costitutiva	255
9.3	Fusi polimerici – Principali differenze con i fluidi newtoniani	255
9.3.1	Deformazioni elastiche e rilassamenti	255
9.3.2	Viscosità e velocità di deformazione di scorrimento dy/dt	257
9.3.3	Differenze degli sforzi normali nei flussi di taglio (shear flows)	257
9.4	Modelli dei fluidi polimerici e loro equazioni costitutive	260
9.4.1	Fluidi newtoniani generalizzati	260
9.4.2	Fluidi viscoelastici generali lineari [2a]	261
9.4.3	Modelli corotazionali	267
9.4.3.1	Modello corotazionale di Jeffreys	269
9.4.3.2	Modello ZFD	271
9.4.3.3	Modello di Goddard-Miller	272
9.4.4	Modelli corotazionali non lineari	273
9.4.4.1	Modello di Oldroyd	273
9.4.4.2	Equazione reologica di stato ad oggi più generale: espansione degli integrali corotazionali di memoria	274
9.4.4.3	Sviluppo in serie dell'integrale di memoria corotazionale per un moto lento e "ritardato"	275
9.4.4.4	Equazione di CEF (Criminale, Ericksen, Filbey)	276

9.4.5	Osservazioni sui modelli codeformazionali	276
9.4.6	Modelli chimico fisici dei fluidi polimerici	277
9.5	Principi dei comuni tipi di reometri	277
9.5.1	Reometro capillare	277
9.5.1.1	Viscosimetria di flussi capillare	279
9.5.1.2	Correzione di Rabinowitsch per fluidi che seguono la legge di potenza	280
9.5.1.3	Correzione per gli effetti di ingresso e uscita dal capillare	280
9.5.2	Melt flow index o indice di fluidità o grado (Norme ISO 1133, ASTM D 1238)	284
9.5.3	Cono-piatto	285
9.5.4	Reometri a cilindri coassiali (Couette, Searle)	290
9.5.5	Viscosimetro Brookfield	293
9.5.6	Reometro estensionale	294
10.	Polimeri per usi speciali (S. BRÜCKNER, S. PAOLETTI, I. DONATI)	303
10.1	Polimeri conduttori	304
10.1.1	I polimeri	305
10.1.2	Proprietà elettroniche dei polimeri coniugati	305
10.1.3	Portatori di carica	307
10.1.4	Conducibilità elettrica	308
10.1.5	Conducibilità bassa e media	309
10.1.6	Conducibilità alta	311
10.1.7	Drogaggio	311
10.2	Polimeri per applicazioni biomediche e farmaceutiche	312
10.2.1	Polimeri per applicazioni biomediche	312
10.2.1.1	Biomateriali polimerici	313
10.2.1.2	Polimeri per applicazioni cardiovascolari	320
10.2.1.3	Impianti dentali	320
10.2.1.4	Adesivi e sigillanti	321
10.2.1.5	Applicazioni oftalmiche	322
10.2.1.6	Applicazioni ortopediche	323
10.2.1.7	Suture	324
10.2.1.8	Biomateriali per il trattamento delle bruciature	325
10.2.2	Polimeri per applicazioni farmaceutiche	326
11.	Riciclo di materie plastiche (F.P. LA MANTIA, R. SCAFFARO)	329
11.1	Introduzione	330
11.2	Disponibilità di materie plastiche	330
11.3	Classificazione del riciclo di materie plastiche	331
11.4	Problemi principali nel riciclo di materie plastiche	331
11.5	Degradazione	332
11.6	Influenza della struttura e della morfologia sul comportamento dei polimeri	334
11.6.1	Peso molecolare	334
11.6.2	Ramificazioni	335
11.7	Miscele polimeriche	336
11.8	Stabilizzazione e compatibilizzazione	338

11.8.1	Stabilizzazione	338
11.8.2	Compatibilizzazione	339
11.8.3	Compatibilizzazione fisica	340
11.8.4	Compatibilizzazione chimica	341
11.8.5	Miscelazione reattiva	342
11.9	Riempitivi e modificanti	343
11.10	Generalità sulle apparecchiature per il riciclo delle materie plastiche	343
11.10.1	Macchine per il recupero di scarti di plastiche omogenee	343
11.10.2	Macchine per il recupero di scarti polimerici eterogenei	344
11.10.3	Alcune applicazioni particolari	345
12.	Polimeri biodegradabili (M. MALINCONICO)	346
12.1	Introduzione	347
12.1.1	I polimeri degradabili	347
12.1.2	I polimeri bioframmentabili di origine petrolchimica	348
12.1.3	I Biopolimeri (bioplastiche)	349
12.2	I Polimeri naturali	349
12.2.1	I Polisaccaridi.	350
12.2.2	Le Proteine	350
12.2.3	I polimeri di origine batterica (biopoliesteri)	351
12.2.4	I Trigliceridi	351
12.3	I Polimeri artificiali	351
12.3.1	Il Polilattide (PLA)	351
12.3.2	Altri poliesteri alifatici e copoliesteri alifatici aromatici	351
12.4	Le Miscele	352
12.5	Utilizzo dei biopolimeri	353
12.5.1	Packaging alimentare	353
12.5.2	Campo medico	354
12.5.3	Agricoltura e orticoltura	354
12.5.4	Altre applicazioni	355
12.6	La Biodegradabilità	355
12.6.1	Biodegradazione	355
12.6.2	Gli imballaggi compostabili	355
12.6.3	La chimica della degradazione	356
12.6.3.1	Prima fase: deterioramento del biopolimero (bioframmentazione)	357
12.6.3.2	Seconda fase: bioassimilazione, mineralizzazione	358
12.6.4	Parametri che influenzano la biodegradazione	358
12.6.4.1	La struttura e la proprietà dei polimeri degradabili	358
12.6.4.2	Condizione di esposizione	360
12.6.4.3	Compostabilità	361
12.6.4.4	La oxodegradazione (frammentazione)	361
12.6.4.5	La Fotodegradazione	362
12.6.4.6	L'idrogenazione o idrolisi	362
	APPENDICE al Capitolo 9	365
A.1	Richiamo ai tensori per lo studio del gradiente di velocità e degli sforzi connessi	366
A.2	Oggettività dei modelli viscoelastici lineari	370

A.2.1	Applicazione dell'equazione CEF a un flusso stazionario di taglio semplice per un fluido incomprimibile	371
A.2.2	Equazione CEF applicata a un flusso stazionario pienamente sviluppato, in un tubo cilindrico	373
APPENDICE al Capitolo 12		376
A.1	Film di PLA nell'imballaggio della IV Gamma	377
A.1.1	Le bioplastiche nella IV Gamma	377
A.1.1.1	Imballaggio biodegradabile in PLA per aumentare la shelf life, la qualità e la sicurezza di prodotti ortofrutticoli freschi: le pesche ..	377
A.1.1.2	Imballaggio biodegradabile in PLA in grado di aumentare la shelf life, la qualità e la sicurezza di prodotti ortofrutticoli freschi: i pomodori ciliegino	379
A.2	La pacciamatura spray biodegradabile	381
Indice analitico		388

il polimero alla temperatura T_c e alla pressione ambiente P_c e lo trasforma in un fluido polimerico sotto la pressione P_u e alla temperatura T_u all'ingresso della filiera.

Una volta fissate le condizioni T_c e P_c di entrata dell'unità di massa, l'entalpia del polimero H_c è calcolabile attraverso l'equazione di stato. Analogamente, note le condizioni di uscita T_u e P_u a monte della filiera, H_u è calcolabile. $\Delta H = H_u - H_c$ è quindi calcolato in base all'equazione di stato del polimero che tiene conto di temperatura e pressione. La Fig. 8.15 mostra l'andamento di Q , di $-W_s$ e della loro somma Σ , col numero di giri/minuto. L'equazione $Q(N)$ si ricava accoppiando l'equazione (8.2.7) e l'equazione (8.2.5).

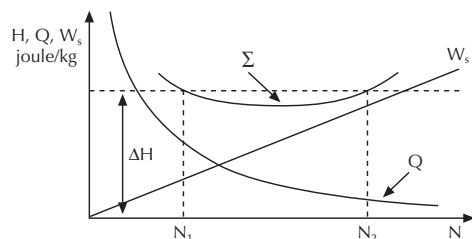


FIGURA 8.15

L'equazione $W_s(N)$ si ricava dall'espressione

$$W_s(N) = \frac{P_m}{q(N)} \quad \text{ove } P_m \text{ è la potenza meccanica assorbita dall'estrusore.}$$

Si dimostra che P_m è all'incirca proporzionale al quadrato del numero dei giri. La condizione di bilancio (8.2.6) è soddisfatta per i due valori N_1 e N_2 del numero di giri/minuto applicabili (Fig. 8.15).

Il processo precedente è stazionario ma non è isoterma. Perciò la viscosità del polimero cambia con la sua posizione nel canale di flusso (elica della vite) e l'equazione di trasporto diventa assai complicata. Ancora più complesso è lo studio dei processi che si svolgono in condizioni non stazionarie e non isoterme. Per di più nei casi reali bisogna tenere conto che la viscosità è funzione del gradiente di velocità. In tali casi è opportuno ricorrere al calcolo numerico. Dividendo anzitutto i canali di flusso in elementi finiti, per ciascuno di essi si risolvono numericamente le equazioni differenziali di bilancio della forza, della massa, dell'energia con le relative condizioni al contorno e con i relativi parametri espressi da temperatura e viscosità.

Per l'impostazione e la soluzione dei calcoli alle differenze finite e agli elementi finiti, occorre consultare libri specialistici.

8.3 Operazioni tecnologiche

Vengono qui di seguito descritte le più diffuse operazioni tecnologiche che sono l'estrusione, lo stampaggio per compressione semplice e per iniezione, la calandratura e la termoformatura. Inoltre viene brevemente ricordato lo stampaggio per colata e lo stampaggio per soffiatura.

8.3.1 Stampaggio per colata

Questo processo è usato da secoli per la preparazione dei lingotti dei metalli. I metalli, allo stato fuso, sono sistemi dotati di viscosità molto bassa, cosicché la sola gravità è sufficiente a farli colare per riempire gli stampi. Nel caso dei polimeri questa tecnica può essere usata solo se la viscosità iniziale dei sistemi usati è molto bassa. Ciò è possibile se si usano monomeri o al massimo prepolimeri da polimerizzare o reticolare successivamente. La reazione di polimerizzazione deve necessariamente avvenire nello stampo dopo la colata. Un esempio di formatura per colata di un polimero termoplastico è quello che impiega il metilmetacrilato monomero per la produzione di lastre di PMMA trasparenti di alta qualità ottica. In questo processo l'iniziatore, altri additivi stabilizzanti, il monomero ed eventualmente una parte di polimero in esso disciolto (massimo 20%) vengono versati tra lastre di vetro disposte di taglio, tra loro in parallelo, tra le quali guarnizioni flessibili applicate sui bordi garantiscono la tenuta. La polimerizzazione (radicalica) viene condotta per riscaldamento controllato; il ritiro volumetrico dovuto alla reazione (-20%) viene com-

pensato dall'avvicinamento delle lastre consentito dalle guarnizioni flessibili e dalla presenza di molle applicate ai bordi dei vetri. Deve in ogni modo essere evitata la formazione di bolle che guasterebbero le proprietà ottiche e meccaniche delle lastre. La reazione che è esotermica viene condotta con un ciclo di temperatura che consente di far procedere la reazione in un tempo limitato, ma senza che si inizi in nessun punto una reazione incontrollata dovuta a surriscaldamento locale, che porti all'evaporazione del monomero e quindi alla formazione di bolle. I tempi del ciclo sono di 10-12 ore per lastre di spessore limitato e di parecchi giorni per gli spessori più elevati. Dopo la reazione le lastre vengono impiegate tal quali, dopo essere state protette con fogli di carta o di plastica antigraffio. In alcuni casi le lastre vengono ricotte a 140-150°C per parecchie ore, allo scopo di ottenere la massima stabilità dimensionale.

8.3.2 Estrusione

L'*estrazione* è un'operazione tecnologica che opera in condizioni stazionarie; produce diversi tipi di manufatti caratterizzati da sezioni simmetriche o asimmetriche che si ripetono identicamente lungo l'asse di estrusione. È così facile ottenere estrusi a sezioni simmetriche come quelle circolari (tubi pieni e vuoti) e rettangolari (lastre e film). È possibile ottenere anche sezioni asimmetriche (travi a C, L, T, ecc.). La formatura avviene per spinta del "fuso" polimerico attraverso una filiera destinata a impartire la forma desiderata. La forma del manufatto viene stabilizzata per raffreddamento.

L'*estrusore* è una macchina assai diffusa nelle tecnologie: esso è equivalente a una pompa adatta a muovere e comprimere fluidi viscosi polimerici. Esso è costituito sostanzialmente da un cilindro esterno resistente a pressione e da una vite a elica che ruota all'interno del cilindro (Fig. 8.16).

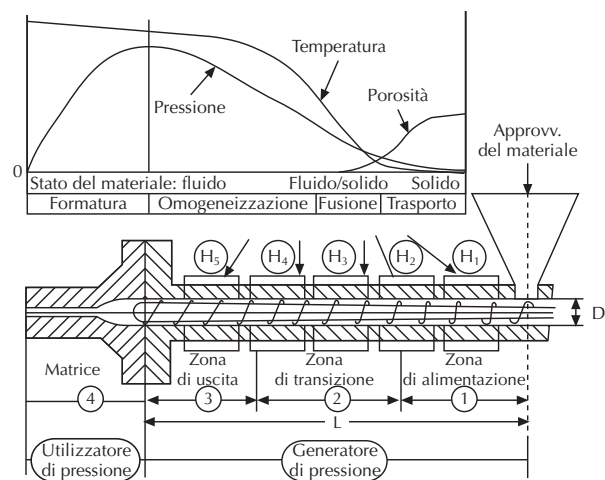


FIGURA 8.16

La prima parte della vite costituisce la zona di alimentazione. L'inizio della vite si trova sotto a una tramoggia di carico del materiale che viene introdotto per gravità sotto forma di granuli o cilindretti (chips) o di polvere. La vite spinge poi il materiale allo stato solido anzitutto comprimendolo e riscaldandolo. Per permettere la compressione il coefficiente di attrito tra materiale e cilindro deve essere superiore a quello tra vite e materiale. Segue la seconda zona della vite, detta di transizione, in cui il polimero fonde o rammollisce e viene riscaldato fino alla temperatura di lavorazione.

Infine si giunge alla zona di uscita della vite detta di laminazione o dosaggio (metering) in cui la pressione viene spinta al valore massimo. In testa alla vite alla fine dell'estrusore spesso viene inserita sulla vite stessa una zona di omogeneizzazione costituita da elementi di taglio e di miscelazione: essi servono a meglio omogeneizzare i componenti della miscela costituita dal polimero e dai suoi additivi (Fig. 8.17).

Tali elementi dividono il flusso in filetti fluidi e ne alterano la direzione, provocando rimescolamento. In testa all'estrusore vi possono essere anche omogeneizzatori statici quali filtri e setti porosi che servono ad omogeneizzare ulteriormente il prodotto.

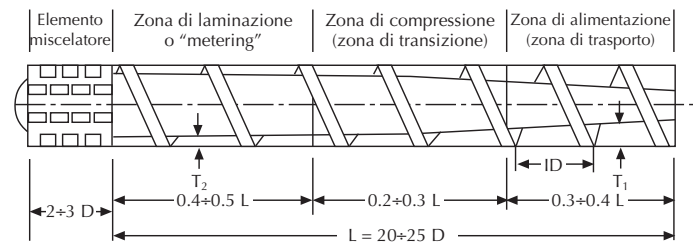


FIGURA 8.17

Ogni vite (Fig. 8.18) è caratterizzata dal diametro esterno D_1 , dall'angolo θ , dalla profondità del canale h , dalla larghezza W del canale, dal passo B e dalla lunghezza totale L . Mentre il diametro esterno e la lunghezza di una vite sono costanti, la profondità può variare notevolmente lungo la vite, riducendosi nella zona finale di laminazione. Il rapporto h_m/h_0 tra le profondità finale e iniziale del canale tiene conto della portata volumetrica del materiale che dimi-

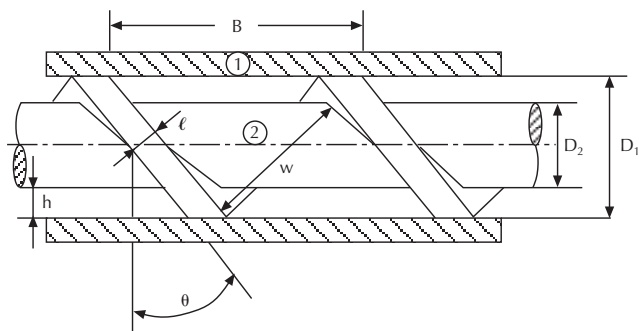


FIGURA 8.18

nuisce quando la polvere o i granuli, entrati nell'estrusore allo stato "random", si compattano nella zona del fuso eliminando l'aria contenuta tra i granuli: aria e umidità tornano indietro in controcorrente attraversando il materiale alimentato oppure vengono allontanate per mezzo di un caminetto che attraversa lo spessore del cilindro di forza nella zona di transizione che precede la zona finale di pompaggio. Si nota che all'ingresso il materiale ha un volume specifico apparente superiore al volume specifico del polimero fuso; ciò spiega la necessità di realizzare una sezione di passaggio $h_0 w > h_m w$. Il rapporto h_0/h_m viene chiamato rapporto di compressione e ha di solito il valore $2 \div 2.5$.

La lunghezza della vite usata per molti termoplastici è tale che $L/D \cong 20-25$ mentre il passo è spesso $B = D$. Mentre nella zona di alimentazione la profondità h_0 del canale resta costante, nella zona di transizione il canale viene rastremato e h viene ridotta ad h_m .

Il solido compresso nella parte iniziale della vite comincia a fondere formando un film fuso in vicinanza della parete calda del cilindro di forza: il fuso si raccoglie durante il moto vicino alla parte del filetto che spinge (Fig. 8.19a) e costituisce un pozzetto fuso entro il quale si verifica una rotazione del fluido che viene a riscaldare il solido adiacente che a sua volta fonde. Il processo prosegue sino a che tutto il solido è fuso. La Fig. 8.19b mostra una sezione assiale della vite nella zona di transizione che mostra il materiale solido e il fuso (nero) in corrispondenza di 6 passi successivi della vite. Infine la Fig. 8.20 mostra nella sezione di "metering", il canale svolto su un piano e percorso dal fluido polimerico. Esso è limitato inferiormente dal corpo della vite, lateralmente dai due filetti e superiormente dalla superficie del cilindro di forza.

Un osservatore che si ponga sul filetto all'origine degli assi x, y, z , vede nel moto relativo il cilindro di forza muoversi con velocità V_b agente in direzione ortogonale all'asse della vite. Le sue componenti secondo l'asse z (V_{bz}) e l'asse x (V_{bx}) impongono al materiale polimerico sottostante di muoversi nel canale della vite lungo la direzione z e x . Il primo movimento produce la portata

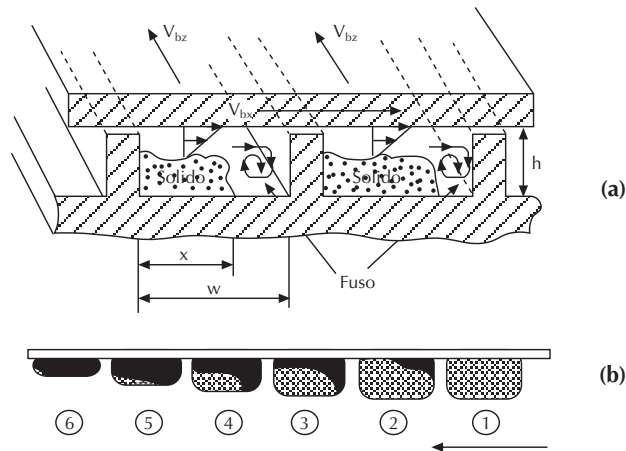


FIGURA 8.19

utile della macchina, il secondo spinge il materiale a ricircolare nella sezione del canale, poiché una volta che il materiale spinto dalla V_{bx} giunge alla barriera costituita dal filetto, deve deviare lungo l'asse y sino alla radice del filetto dove subisce un'altra deviazione che spinge il materiale a fluire lungo la direzione x (in senso opposto) e poi a risalire lungo l'altro filetto. Si chiude così il circuito di ricircolazione che, tenendo conto del contemporaneo spostamento lungo l'asse z dovuto alla componente V_{bz} , dà luogo a un percorso a spirale del materiale fuso.

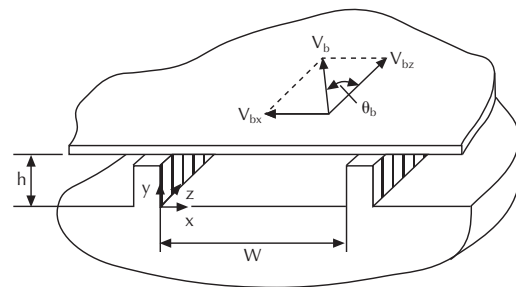


FIGURA 8.20

Lo studio completo dell'andamento della velocità v_x, v_y, v_z , in ogni generico punto x, y, z e dei relativi spostamenti viene effettuato risolvendo un sistema di tre equazioni differenziali alle derivate parziali che esprimono il bilancio delle quantità di moto nelle direzioni x, y, z . La portata stazionaria viene trovata integrando $v_z(x, y)$ sulla sezione ($q = \iint v_z dx dy$). Con opportune semplificazioni (condizioni isoterme, barriera piccola rispetto alla larghezza del canale e cioè $\frac{h}{w} \rightarrow 0$) si ottiene infine la formula (8.2.5) del paragrafo 8.2 assai semplice da usare in pratica, come prima approssimazione.

8.3.3 Applicazioni dell'estrusione

Vengono realizzate con filiere diverse studiate e ottimizzate caso per caso, secondo il tipo di prodotto.

Estrusione di lastre (sono prismi di lunghezza indefinita, di spessore da 1.2 sino a 6 mm e di larghezza massima di 2200 mm)

Si usa una filiera a testa piana che riceve dall'estrusore il flusso polimerico nella sua zona centrale (Fig. 8.21a – indice 1) e distribuisce il flusso in filetti il più uniformemente possibile al fine di guidarli in tutti i punti della sezione rettangolare di uscita (Fig. 8.21a – indice 4) in modo da realizzare, in tutti i punti di uscita, velocità parallele e uguali.

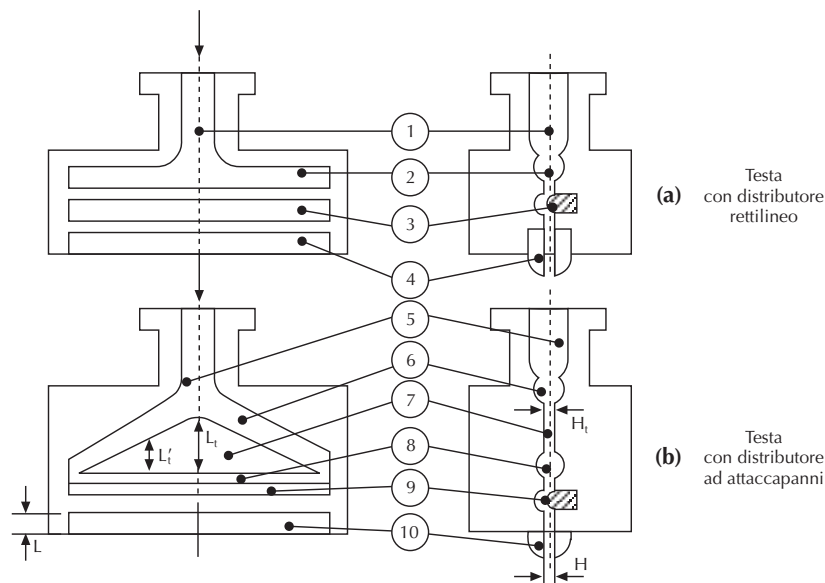


FIGURA 8.21 – 1 : 5 Collo, 2 : 6 Distributore, 3 : 9 Barra, 4 : 10 Labbro, 7 Triangolo, 8 Collettore.

Le filiere sono progettate in modo da realizzare perdite di carico locali (caduta di pressione) diverse nelle varie direzioni percorse dai filetti del polimero fuso. I filetti centrali del flusso devono fare il minimo percorso per raggiungere le labbra della filiera all'uscita; devono perciò incontrare resistenze aggiuntive imposte ben maggiori delle resistenze che devono incontrare i filetti che, sempre partendo dal centro della filiera, raggiungono i punti periferici laterali delle labbra, attraverso percorsi più lunghi.

Per la progettazione della forma geometrica della filiera si usano anzitutto modelli reologici che calcolano le sezioni di passaggio e gli spessori dei vari flussi elementari (filetti) in modo da raggiungere resistenze tali che le velocità locali siano quelle desiderate.

La regolazione finale viene ottenuta con interventi meccanici e cioè con barre di regolazione (3 e 9 della Fig. 8.21) che creano strozzature dei flussi elementari, comandate da viti di scorrimento. Tolleranze molto ristrette dello spessore delle lastre possono essere ottenute con labbra della filiera tenute a distanza molto ben regolabile. Una ottima calibrazione dello spessore e una superficie liscia della lastra prodotta possono essere ottenute mandando la lastra estrusa direttamente tra i rulli di una calandra a valle, avente superficie cromata, detta calandra lucidatrice. La distanza tra le labbra della filiera e l'asse che unisce i centri dei rulli della calandra lucidatrice deve essere la minima possibile per evitare eccessivi raffreddamenti del film. In tal modo gli sforzi indotti dalla calandratura rilassano immediatamente. Lastre senza tensioni interne vengono ottenute lasciando raffreddare lentamente la lastra e limitando la velocità di traino che altrimenti potrebbe indurre stiramenti.

Produzione di film (spessori di 20-800 μm e larghezza sino a 2200 mm)

Il processo di formatura è del tutto analogo a quello della produzione di lastre, salvo le maggiori difficoltà incontrate per regolare con grande precisione l'apertura delle labbra della filiera che viene in tal caso effettuata con viti differenziali. Le filiere a testa piana usate sono di solito provviste di canale di distribuzione a forma di gruccia per abiti (Fig. 8.21b); esso assicura una

buona omogeneità nella distribuzione del flusso e può evitare angoli morti nei quali si possono verificare degradazioni del materiale. Data la piccolezza della sezione si verificano in filiera forti perdite di carico e la pressione può raggiungere localmente anche 300 bar. Di conseguenza le barre di regolazione del flusso devono essere munite di guarnizioni metalliche per evitare fuoriuscita di polimero fuso. La Fig. 8.22 mostra uno schema di impianto di produzione di film. Esso, appena uscito dalla filiera (1), si appoggia alla superficie di un cilindro di raffreddamento di grandi dimensioni (2) che raffredda omogeneamente il materiale. Talvolta il film viene raffreddato per immersione in acqua.

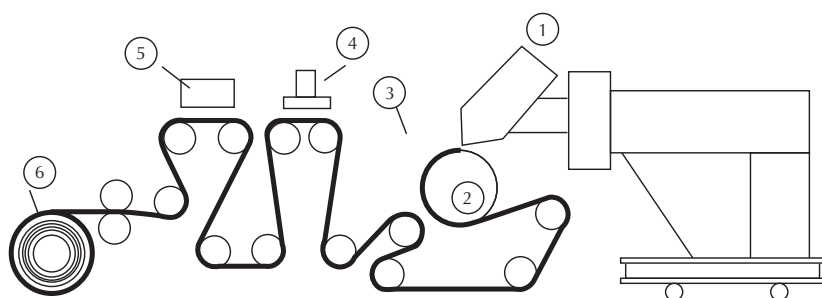


FIGURA 8.22

È opportuno passare il film su alcuni successivi cilindri di condizionamento termico per attenuare l'eventuale l'orientamento longitudinale delle macromolecole indotto dall'inevitabile stiro subito. Lo stiro può essere causa di inconvenienti nello stoccaggio in quanto la spontanea riduzione degli orientamenti che si verifica a temperatura ambiente durante il tempo dello stoccaggio sui rulli di raccolta (6), può indurre nel film sollecitazioni di trazione che generano una pressione verso l'interno del rullo; esse tendono a comprimere verso l'interno i vari strati del film, impaccandoli e riducendone la svolgibilità.

Il controllo dello spessore ($\pm 10\%$) viene fatto in modo continuo (4) senza contatto (ad es. con raggi β). Le cariche elettrostatiche ad alta tensione applicate al film (5) (effetto corona) prima dell'avvolgimento sui rulli di raccolta modificano la superficie rendendola sensibile agli inchiostri. Le velocità di traino dei film industriali variano dai 10 ai 60 m/min e possono giungere anche a 100 m/min.

Film orientati

L'applicazione di sollecitazioni longitudinali di stiro nella direzione longitudinale provoca sia nei film amorfi che in quelli cristallini orientamenti molecolari che causano anisotropia. L'anisotropia dà origine a proprietà differenti nelle varie direzioni del film. Tra di esse citiamo: l'indice di rifrazione, il modulo elastico, la tenacità, il ritiro che si ottiene per ricottura del film. Tutte queste proprietà risultano sensibilmente diverse nelle direzioni parallela e perpendicolare alla direzione di stiro.

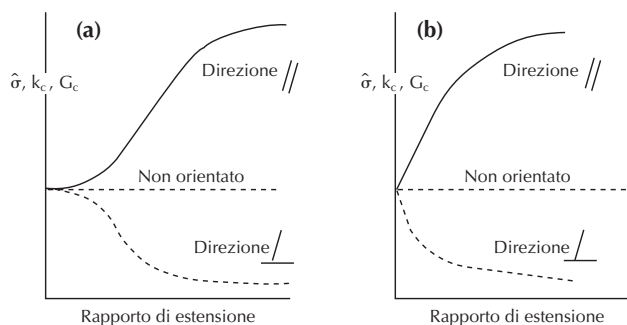


FIGURA 8.23

La Fig. 8.23 indica che la resistenza a trazione cresce di un fattore $2 \div 3$ nella direzione di stiro mentre diminuisce nella direzione perpendicolare, sia nel caso di polimeri cristallini che di polimeri amorfi. Analogamente si comporta la tenacità a frattura (k_C e G_C).

Per impartire anisotropia al film occorre che ad esso venga imposto un opportuno allungamento ad es. facendolo passare tra due coppie di rulli in successione che hanno velocità periferiche diverse (ad es. $v_2 > v_1$). Per avere buona produttività occorre effettuare lo stiro a temperature tali che l'orientamento delle macromolecole sia veloce e comunque realizzabile nel tempo tecnico di stiro; in genere per i film amorfi si effettua lo stiro a una temperatura di poco superiore alla T_g in modo da limitare gli scorrimenti viscosi che riducono l'orientamento. Inoltre occorre subito dopo raffreddare velocemente il film per alzare il tempo di rilassamento associato al processo spontaneo di disorientamento delle macromolecole. In tal modo si riesce a mantenere lo stato di orientamento raggiunto alla temperatura di stiro. Il tempo di rilassamento cresce esponenzialmente con $1/T$. Il rapido raffreddamento consente di mantenere in modo permanente l'orientamento alla temperatura ambiente. Gli impianti di produzione dei film mono-orientati sono simili a quelli usati per la produzione dei non orientati salvo che per la parte dell'impianto destinato all'esecuzione dello stiro e al successivo raffreddamento.

I film orientati servono non solo per le migliori proprietà meccaniche ottenute nella direzione di stiro, ma anche per impieghi particolari associati alla loro termoretraibilità (ad es. film di protezione di libri, stampe, oggetti vari, ecc...). Per avvolgere tali oggetti occorre e basta riscaldare il film che avvolge l'oggetto al di sopra della temperatura di retrazione (T_g per gli amorfi).

I film possono venire stirati anche in due direzioni ortogonali. In tal caso una delle più diffuse tecnologie usate è quella della produzione di film tubolari. La Fig. 8.24 mostra schematicamente un impianto costituito da un estrusore orizzontale e una filiera ad asse verticale, che produce un cilindro continuo di fuso polimerico che viene rigonfiato da aria compressa, in modo da formare una bolla che si sviluppa a partire dalla filiera.

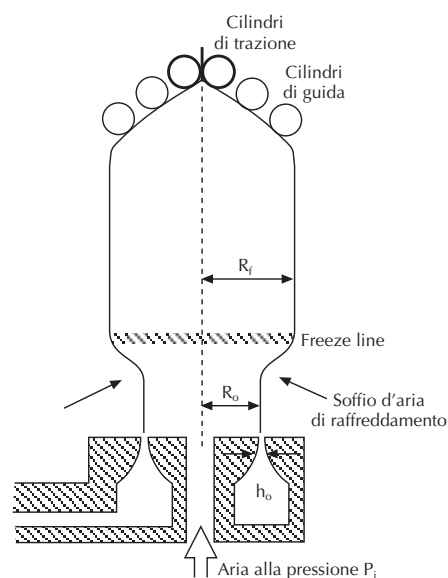


FIGURA 8.24

Un anello di raffreddamento, in genere ad aria, raffredda la bolla che cessa la sua espansione al di sopra di un certo livello (freeze line). Sopra tale linea il film sale appoggiandosi a un sistema di guida, viene chiuso e infine reso piano da due rulli ricoperti di gomma, la cui velocità V_r impone il rapporto di stiro longitudinale V_r/V_0 ove V_0 è la velocità del film all'uscita della filiera. Il film appiattito passa infine ai cilindri di raccolta. La formatura ha luogo tra la bocca della filiera e la linea di solidificazione. La Fig. 8.25 mostra lo stato geometrico della bolla, in fase di espansione, definito in ogni punto, dai due raggi principali di curvatura R e R_H , dalle forze F_L e F_H rispettivamente longitudinale e trasversale agenti sulle sezioni del film e che dilatano il film stesso e infine dai tre assi di riferimento ζ_i rispetto ai quali si valutano le deformazioni.

Per un film sottile le deformazioni sono di tipo elongazionale. Le sollecitazioni principali sono quella circonferenziale σ_H e quella longitudinale σ_L proporzionali alle forze F_H ed F_L di Fig. 8.25; la terza sollecitazione principale è praticamente nulla. In pratica le sollecitazioni principali non nulle dipendono dallo stiro imposto dai rulli di raccolta del film e dalla pressione applicata all'interno della bolla tramite due equazioni reologiche del tipo indicato nella parte introduttiva

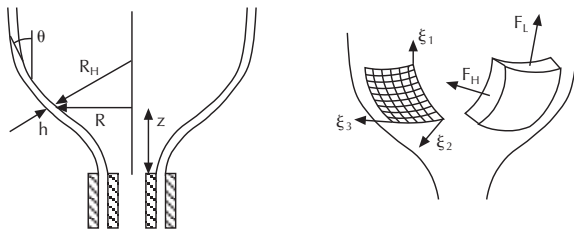


FIGURA 8.25

fusione della luce che si verifica alla superficie del film per la presenza di difetti locali dovuti alla rugosità che si origina all'uscita della filiera, sia dalla diffusione della luce che, attraversando il film, trova nel caso dei polimeri cristallini domini cristallini alternati a domini amorfi caratterizzati da indice di rifrazione diverso. Nel caso in cui le dimensioni degli sferuliti o degli aggregati cristallini superi la lunghezza d'onda della luce, l'haze diventa sensibile. Questa seconda causa di diffusione non esiste per i polimeri amorfi. I produttori di film cristallini (nylon 6, PP) cercano di limitare le dimensioni dei domini cristallini e spesso ricorrono all'impiego di agenti nucleanti ben dispersi nel fuso polimerico, e/o a trattamenti termici che consentono di nucleare nuclei piccoli e numerosi e di far crescere cristalliti di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce. Per eseguire l'orientamento in due direzioni ortogonali di film piani ottenuti per estrusione, si può ricorrere allo stiro in due stadi: nel primo il film viene allungato come di consueto in direzione longitudinale; nel secondo il film viene afferrato sui bordi da morsetti vincolati a due catene continue che si muovono nel senso longitudinale, contemporaneamente allontanandosi dalla mezzeria del film. Così il film viene deformato nella direzione perpendicolare alla direzione dello stiro longitudinale già subito. Le due operazioni di stiro possono essere eseguite contemporaneamente. Trattamenti termici dei biorientati eseguiti impedendo con opportuni vincoli le altrimenti spontanee contrazioni trasversali e longitudinali, stabilizzano la struttura biorientata.

Produzione di tubi

Grandissime quantità di tubi (specie in polietene e in polivinilcloruro) vengono prodotte per usi edili e per il trasporto dell'acqua e del gas. L'impianto di produzione comprende, oltre all'estrusore, una testa di estrusione, un sistema di calibrazione del diametro, un bagno di raffreddamento, un dispositivo di traino e una sega automatica per tagliare il tubo in spezzoni.

La testa può essere a squadra (Fig. 8.26) oppure diritta (Fig. 8.27). Sono rispettivamente caratterizzate dal flusso di ingresso del fuso polimerico ortogonale a quello di uscita e dal flusso che in entrata ed uscita ha la stessa direzione. La testa diritta presenta una migliore simmetria di flusso ed è caratterizzata da un mandrino centrale necessario per formare il canale di flusso, sostenuto da una piastra forata o da altri tipi di sostegno (razze). Tali sostegni provocano nella sezione di scorrimento divisione del flusso in correnti parziali che si ricongiungono a valle, lasciando talvolta traccia della diversa storia termica e dinamica (a causa dei diversi gradienti sperimentati) nei punti di riunione dei flussi. L'introduzione di una zona di strozzatura, subito a valle del ricongiungimento delle linee di flusso, riomogeneizza il materiale. All'uscita dalla filiera il tubo, che si trova allo stato fuso, deve essere raffreddato immediatamente per impartirgli l'indeformabilità propria dello stato solido. È necessario in tale fase garantire il raggiungimento delle dimensioni del diametro voluto entro le tolleranze prescritte dalle norme (calibrazione). Generalmente viene adottata la calibrazione del solo diametro esterno del tubo. Il tubo di plastica, a tale scopo, viene fatto aderire a un cilindro metallico di diametro preciso raffreddato ad acqua e tenuto a pressione ridotta (calibratore). Il calibratore presenta numerosi fori

(Tab. 8.1) ed illustrate nei test specializzati. Le due sollecitazioni σ_H e σ_L inducono orientamento biassiale delle macromolecole.

I film ottenuti da polimeri cristallini presentano spesso maggiore opacità di quelli ottenuti da polimeri amorfi e maggiore difficoltà per il controllo della loro trasparenza e riflettanza. L'opacità (haze) può essere provocata sia dalla dif-

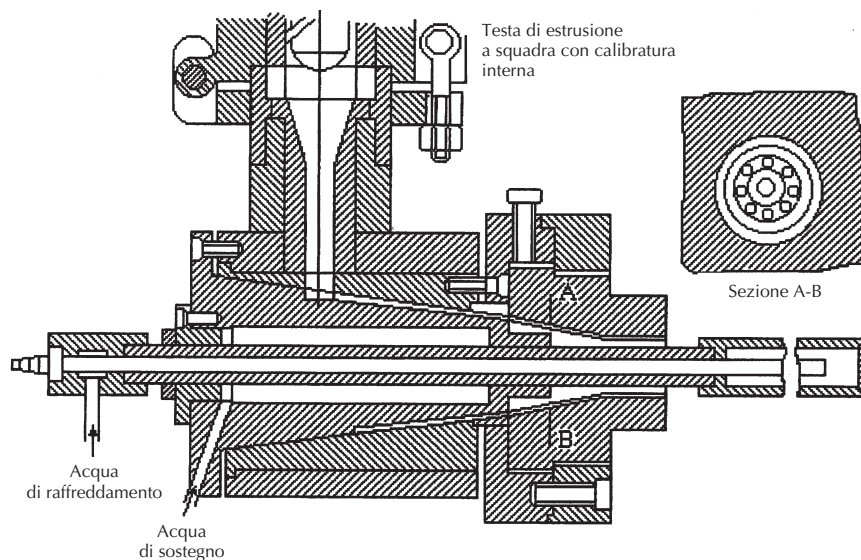


FIGURA 8.26

all'interfaccia con il tubo da calibrare (Fig. 8.28) in modo da obbligarlo ad aderire per aspirazione.

I bruschi raffreddamenti e l'applicazione di uno stiro applicato a valle dell'impianto influiscono sugli sforzi interni presenti nel manufatto a temperatura ambiente. È perciò opportuno in certi casi eseguire un postrattamento termico, per ridurre le tensioni interne.

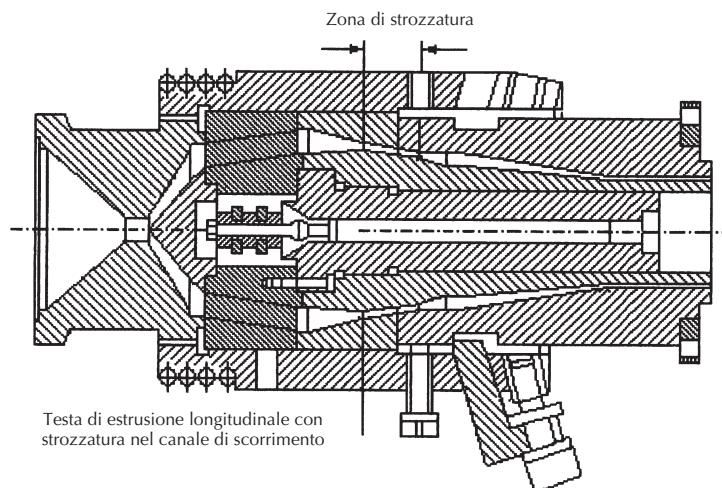


FIGURA 8.27

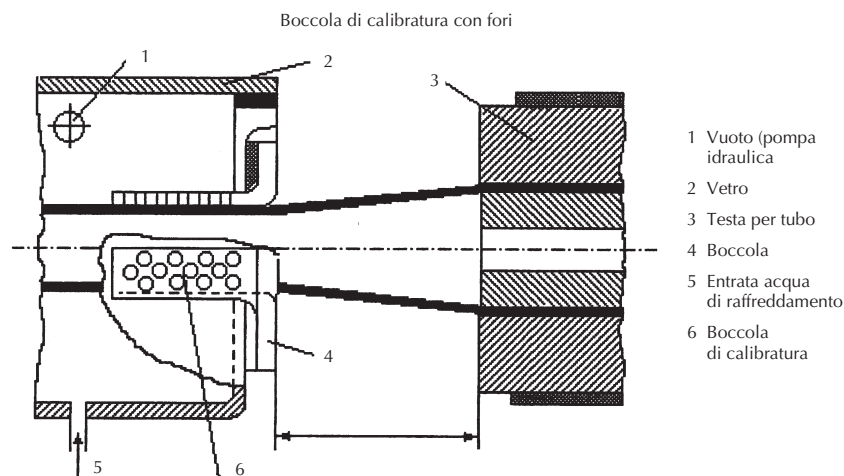


FIGURA 8.28

8.3.4 Stampaggio per compressione semplice

Serve industrialmente per stampare le resine termoindurenti (ad es. fenoliche, melamminiche, ureiche, poliesteri insature). Le resine da stampaggio sono sempre impiegate allo stato di prepolimeri e hanno grado di funzionalità >2 : ciò è necessario in linea di principio per ottenere per riscaldamento in pressa la reticolazione del prepolimero.

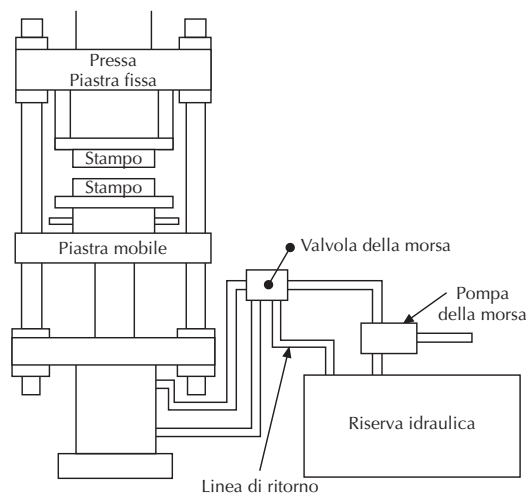


FIGURA 8.29

Una pressa è una macchina discontinua caratterizzata da un telaio fisso e da una traversa mobile (Fig. 8.29). A queste due parti della macchina sono fissati meccanicamente i due elementi dello stampo detti punzone e matrice (Fig. 8.30), riscaldati alla temperatura di stampaggio. Il prepolimero (in pastiglie, chips, polvere) viene pesato e caricato nella cavità dello stampo. La cavità viene chiusa e il prepolimero viene portato sino a temperature a cui le reazioni di reticolazione diventano veloci. Contemporaneamente il materiale viene compresso e fluisce sino a riempire le varie parti dello stampo. Dopo qualche minuto la reazione di reticolazione è terminata e a stampo aperto il

manufatto viene allontanato dalla pressa per mezzo di un eiettore. La Fig. 8.31 mostra (in funzione del tempo) la forza di compressione (generata con un circuito oleodinamico) che è necessario applicare durante il ciclo di stampaggio per mantenere la pressione sul punzone. Nel tempo t_r la temperatura del prepolimero sale sino a che la sua viscosità si abbassa a valori tali da consentire lo scorrimento del materiale.

La cavità dello stampo viene totalmente riempita durante l'intervallo $t_c - t_r$. Poi, per compattare il polimero che sta reticolando, la forza di compressione viene portata al massimo. Possono venire raggiunte pressioni anche superiori a 400 bar. I problemi tecnici di questo tipo di stam-

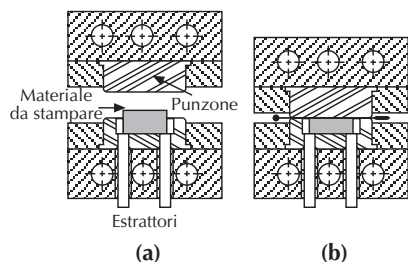


FIGURA 8.30

termica, della esistenza della reazione di reticolazione e del fatto che la viscosità è funzione del grado di avanzamento della reazione. Un modello accettabile che fornisce $\eta = \eta(T, t)$ è quello proposto da Roller, con l'equazione:

$$\eta = \eta^{\circ} \exp \left[\alpha \int_0^t \left(-\frac{E_r}{RT} \right) dt \right]$$

che prevede un aumento esponenziale col tempo di reazione, della viscosità η del polimero che diventa:

$$\eta = B \exp \left(\frac{E_{\eta}}{RT} \right) \exp \left[\alpha \int_0^t \left(-\frac{E_r}{RT} \right) dt \right]$$

in quanto si prevede una diminuzione esponenziale con T della viscosità η° iniziale ove: $\eta^{\circ} = B \exp[E_{\eta}/RT]$ e dove E_{η} è l'energia di attivazione del processo viscoso; l'equazione prevede

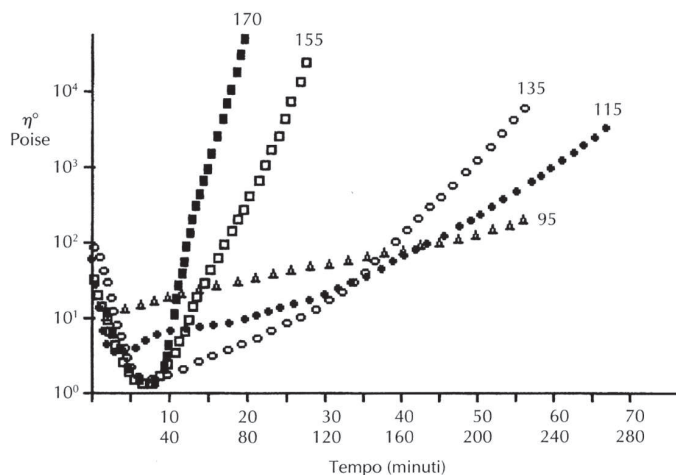


FIGURA 8.32

condizioni la η cresce rapidamente con il tempo a causa, questa volta, del contributo del secondo esponenziale (Fig. 8.32). La figura si riferisce a una resina epossidica stampata a 5 temperature (°C). La scala dei tempi inferiore si riferisce alla sola isoterma a 95°C.

paggio vengono risolti anzitutto con lo studio del flusso di calore dallo stampo al prepolimero per conduzione, e con lo studio del flusso radiale viscoso del fuso.

Per lo studio del ciclo di stampaggio si applicano (vedi parte generale) l'equazione di Fourier e l'equazione di conservazione della quantità di moto, integrate con le opportune condizioni al contorno. Occorre inoltre conoscere l'andamento della viscosità del sistema in funzione della temperatura e del tempo, tenendo conto della storia

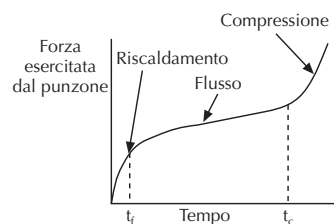


FIGURA 8.31

inoltre un aumento di η con il tempo secondo l'espressione $d\eta/dt = k'\eta$ dovuto alle reazioni di reticolazione, ove $k' = \alpha \exp[-E_r/RT]$ in cui E_r è l'energia di attivazione della reazione. La formula di Roller prevede un forte calo iniziale della η poiché il contributo del secondo esponenziale è unitario per $t \rightarrow 0$: prevale perciò il contributo del primo esponenziale (η°) calcolabile in funzione del tempo in base alla storia $T(t)$ del riscaldamento del polimero. Al trascorrere del tempo il materiale raggiunge temperature alle quali le velocità di reazione sono rilevanti: in queste



Scienza e Tecnologia dei Materiali Polimerici

