

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II
FACOLTA' DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI E
DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE

Dottorato di Ricerca
in
Ingegneria dei Materiali e delle Strutture
(XXVIII ciclo)

CONTROLLO DELLA MORFOLOGIA CELLULARE
SU SCALA MICRO E SUB-MICROMETRICA IN
ESPANSI DI MISCELE DI POLIMERI
TERMOPLASTICI

Relatore

Prof. Ernesto di Maio

Correlatori:

Ing. Luigi Sorrentino

Ing. Salvatore Iannace

Candidata

Ing. Livia Cafiero

Triennio 2013 – 2016

Indice generale

Sommario	8
Stato dell'arte	10
1 Introduzione	10
1.1 Classificazione degli espansi polimerici.....	12
1.2 Espansi da polimeri ad alte prestazioni.....	14
1.3 Espansi da polimeri biosostenibili.....	16
1.4 Parametri caratteristici degli espansi.....	19
1.5 Processo di espansione di un polimero termoplastico.....	20
1.6 Principali metodi di produzione degli espansi.....	21
2 Obiettivi e articolazione del lavoro	23
2.1 Scopo della tesi.....	23
2.2 Le miscele polimeriche.....	24
2.3 Le nanocariche.....	28
2.4 Gli agenti espandenti.....	29
2.5 Strategie utilizzate e struttura del lavoro.....	30
Espansi da miscele di PES/PEN.....	30
Espansi da miscele di PEEK/PEI.....	31
Espansi da miscele di PBS/TPG.....	33
Materiali e Metodi	36
1 Materiali	36
1.1 PES.....	36
1.2 PEN.....	37
1.3 TPG.....	38
1.4 PBS.....	39
1.5 PEEK.....	39
1.6 PEI.....	40
1.7 Nanocarica (Grafite Espansa).....	41
1.8 Agente espandente (Anidride Carbonica).....	41
2 Metodi	43
2.1 Preparazione matrici.....	43
Estrusione.....	43
Miscelazione.....	45
2.2 Preparazione dei materiali per le caratterizzazioni.....	46
2.3 Processo di espansione.....	47

3 Caratterizzazioni	49
3.1 Analisi DSC.....	49
3.2 Analisi dinamico-meccanica.....	50
3.3 Analisi reologica.....	52
3.4 Misure di densità.....	54
3.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	54
3.6 Analisi dei parametri morfologici.....	57
3.7 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM).....	57
Risultati sperimentali	59
1 Miscele immiscibili	59
1.1 Espansi PES/PEN.....	59
Preparazione e caratterizzazione dei materiali.....	59
Morfologia delle miscele.....	61
Analisi termica.....	62
Analisi dinamico-meccanica.....	65
Proprietà di espandibilità.....	67
Effetti dell'aggiunta della nanocarica (grafite espansa).....	75
Conclusioni.....	78
1.2 Espansi TPG/PBS.....	81
Preparazione e caratterizzazione dei materiali.....	81
Comportamento termico delle miscele TPG/PBS.....	83
Caratterizzazione reologica.....	86
Processo di espansione.....	89
Conclusioni.....	93
2 Miscele miscibili	95
2.1 Espansi PEEK/PEI.....	95
Preparazione e caratterizzazione dei materiali.....	95
Analisi termica e morfologica delle miscele.....	97
Solubilizzazione e plasticizzazione delle miscele.....	104
Espansione delle miscele.....	106
Valutazione dei parametri morfologici.....	112
Conclusioni.....	114
Conclusioni generali	116
Bibliografia	118
Pubblicazioni	124

Indice delle Figure

Figura 1. Micrografia SEM di un espanso di PEN + 2.5% EG.....	10
Figura 2. Espanso a celle aperte (a); espanso a celle parzialmente aperte (b); espanso a celle chiuse (c).....	13
Figura 3. Espanso convenzionale (a); espanso microcellulare (b); espanso nanocellulare (c)..	13
Figura 4. Schema comparativo tra polimeri standard, ingegneristici e ad alte prestazioni [10].	15
Figura 5. Categorie di appartenenza dei polimeri di origine naturale [21].....	17
Figura 6. Struttura molecolare del PES.....	36
Figura 7. Struttura molecolare del PEN.....	37
Figura 8. Struttura molecolare del PBS.....	39
Figura 9. Struttura molecolare del PEEK.....	40
Figura 10. Struttura molecolare del PEI.....	40
Figura 11. Diagramma di fase dell'anidride carbonica.....	42
Figura 12. Evoluzione dell'interfaccia tra la fase solida e la fase liquida con l'aumento di temperatura e pressione, fino alla sua scomparsa al raggiungimento del punto critico.....	42
Figura 13. Estrusore - (1) Die; (2) Tramoggia; (3) Dosatore; (4) Cilindro (Barrel) suddivisibile in tre sezioni: sezione di alimentazione, sezione di fusione o di transizione, sezione di trasporto.	45
Figura 14. Schema di un miscelatore.....	46
Figura 15. Pressa Collin P300P.....	47
Figura 16. Reattore batch.....	49
Figura 17. Le curve sforzo-deformazione in fase per i materiali perfettamente elastici.....	51
Figura 18. Le curve sforzo-deformazione sfasate di 90° per i fluidi viscosi.....	51
Figura 19. Sfasamento δ delle curve sforzo-deformazione per i materiali polimerici.....	51
Figura 20. Tipologie di applicazione dello sforzo in una classica attrezzatura DMA.....	52
Figura 21. Classificazione reologica dei materiali.....	53
Figura 22. Schema esplicativo delle misure di densità con pesata idrostatica.....	54
Figura 23. Schema dell'apparato di un SEM.....	57
Figura 24. Schema dell'apparato di un TEM.....	58
Figura 25. Micrografia SEM della superficie fratturata di campioni delle piastre stampate che mostrano la morfologia delle miscele: (A) PES/PEN 10/90; (B) PES/PEN 25/75; (C) PES/PEN 75/25; (D) PES/PEN 90/10 [82].....	62
Figura 26. Effetto della velocità di raffreddamento sulla cristallizzazione del PEN tal quale: il gruppo di linee superiore è riferito alla scansione in raffreddamento dallo stato fuso alla specificata velocità di raffreddamento, il gruppo di linee inferiore è riferito alle scansioni in riscaldamento, tutte effettuate a 10°C/min, dei campioni raffreddati alla specificata velocità di raffreddamento [82].....	63
Figura 27. Scansioni DSC delle miscele PEN/PES: A) scansioni di raffreddamento dallo stato fuso (10°C/min), B) scansioni di riscaldamento dallo stato solido (10°C/min) [82].....	64

Figura 28. Proprietà dinamico-meccaniche delle miscele PEN/PES amorphe: (A) Modulo conservativo, (B) Tan δ [82].....	66
Figura 29. Proprietà dinamico-meccaniche delle miscele PEN/PES cristallizzate a 200°C per 30 min: (A) Modulo conservativo, (B) Tan δ [82].....	67
Figura 30. Concentrazione di CO ₂ nelle miscele PES/PEN dopo solubilizzazione del gas e densità dei campioni espansi a diverse temperature in funzione del contenuto di PES [82].....	68
Figura 31. Micrografia SEM degli espansi di miscele che mostrano la morfologia ottenuta dopo espansione a 180°C: (A) PEN tal quale, (B) PES tal quale, (C) PES/PEN 10/90, (D) PES/PEN 25/75, (E) PES/PEN 75/25, (F) PES/PEN 90/10 [82].....	69
Figura 32. Domini di PES espanso agenti come riserva di CO ₂ per l'ulteriore espansione del PEN nella miscela PES/PEN 25/75 [82].....	71
Figura 33. Dimensioni medie dei domini di PES espanso e densità della schiuma PES/PEN 25/75 dopo cristallizzazione isoterma a 180°C [82].....	72
Figura 34. Micrografie SEM delle miscele PES/PEN 25/75 che mostrano l'effetto del tempo di cristallizzazione sulla morfologia cellulare: (A) miscela non espansa, (B) miscela espansa non cristallizzata, (C) 2.5 min, (D) 5 min, (E) 10 min, (F) 12.5 min [82].....	73
Figura 35. Micrografia SEM dei campioni espansi a 160°C: (A) PES tal quale, (B) PES/PEN 90/10, (C) PES/PEN 75/25 [82].....	74
Figura 36. Morfologia delle miscele: (A) PES 75 / PEN 25; (B) PES 75 / PEN-EG 25; (C) PES 25 / PEN 75; (D) PES 25 / PEN-EG 75; (E) PES 90 / PEN 10; (F) PES 90 / PEN-EG 10 [119].	76
Figura 37. Micrografie SEM degli espansi di PES/PEN_EG: (A) 10%-90%, (B) 25%-75%, (C) 75%-25%, (D) 90%-10% [119].....	77
Figura 38. Parametri morfologici degli espansi di PES 90 / PEN 10 e PES 75 / PEN 25 [119].	78
Figura 39. Parametri morfologici degli espansi di PES 90 / PEN EG 10 e PES 75 / PEN EG 25 [119].....	78
Figura 40. Endotermiche di riscaldamento per le miscele TPG/PBS [94].....	84
Figura 41. Esotermiche di raffreddamento per le miscele TPG/PBS [94].....	84
Figura 42. Grado di cristallinità della frazione di PBS per le varie miscele [94].....	86
Figura 43. T _g della frazione di TPG in funzione del contenuto di PBS [94].....	86
Figura 44. Viscosità complessa alla deformazione di $\gamma=0.1\%$ in funzione della frequenza angolare a 120°C [94].....	87
Figura 45. Modulo conservativo (G') alla deformazione di $\gamma=0.1\%$ in funzione della frequenza a 120°C [94].....	88
Figura 46. Modulo viscoso (G'') alla deformazione di $\gamma=0.1\%$ in funzione della frequenza a 120°C [94].....	88
Figura 47. Porosità (%) delle miscele TPG/PBS in funzione di A) T _{sol} (test 5, 6); B) P _{sol} (test 2, 5); C) T _f (test 3, 4, 5) [94].....	90
Figura 48. Micrografie SEM delle schiume ottenute nel test 5: A) TPG; B) TPG80/PBS20; C) TPG20/PBS80; D) PBS [94].....	91
Figura 49. Micrografie SEM delle schiume TPG80/PBS20: A) test 6; B) test 5 [94].....	92
Figura 50. Termogrammi DSC dei campioni dopo il test di espansione numero 5 [94].....	93

Figura 51. Piastre di miscela PEEK/PEI fornite da Alenia Aermacchi SpA.....	96
Figura 52. Termogrammi DSC, scansione in riscaldamento, miscele tal quali di PEEK/PEI [93].	98
Figura 53. Termogrammi DSC, scansione in riscaldamento, miscele cristallizzate di PEEK/PEI [93].....	98
Figura 54. Andamento teorico e sperimentale della T_g delle miscele, tal quali e cristallizzate, in funzione della contenuto di PEEK [93].....	99
Figura 55. Diagramma della possibile tipologia di cristallinità sviluppata dal PEEK secondo [84].....	101
Figura 56. Microscopie TEM miscele cristallizzate: A) e B) PEEK20/PEI80, C) e D) PEEK30/PEI70 [93].....	102
Figura 57. Andamento teorico e sperimentale della variazione di T_g in base al contenuto di PEEK secondo [85].....	103
Figura 58. Assorbimento di CO_2 nelle miscele PEEK/PEI per diversi tempi di solubilizzazione [93].....	104
Figura 59. Assorbimento di CO_2 nelle miscele PEEK/PEI dopo 72h di solubilizzazione del gas [93].....	104
Figura 60: Valutazione della riduzione di T_g dopo assorbimento di CO_2 per la miscela PEEK50/PEI50 [93].....	105
Figura 61: Valutazione della riduzione di T_g dopo assorbimento di CO_2 per la miscela PEEK20/PEI80 [93].....	105
Figura 62. Densità dei campioni espansi a diverse temperature, in funzione del contenuto di PEEK, solubilizzate a $P_{sol}= 80$ bar [93].....	107
Figura 63. Densità dei campioni espansi a diverse temperature,in funzione del contenuto di PEEK, solubilizzate a $P_{sol}= 120$ bar [93].....	107
Figura 64. Grado di cristallinità delle schiume PEEK/PEI, in funzione della percentuale di PEEK, di campioni espansi a 180 e 200°C [93].....	108
Figura 65. Morfologie degli espansi ($P_{sol}=80bar - T_f = 200^\circ C$) : A) PEI tal quale, B) PEEK30/PEI70, C) PEEK50/PEI50, D) PEEK70/PEI30, E) PEEK80/PEI20, F) PEEK tal quale [93].....	110
Figura 66. Morfologie degli espansi ($P_{sol}=120bar - T_f = 200^\circ C$) : A) PEI tal quale, B) PEEK30/PEI70, C) PEEK50/PEI50, D) PEEK70/PEI30, E) PEEK80/PEI20, F) PEEK tal quale [93].....	110
Figura 67. Densità dei campioni espansi a diverse temperature in funzione del contenuto di PEEK, solubilizzati a $P_{sol}= 80$ bar [93].....	111
Figura 68. Micrografia SEM dell'espanso PEEK30/PEI70, $T_f= 265^\circ C$ [93].....	112
Figura 69. Analisi SEM delle schiume PEEK/PEI, $T_f=200^\circ C$ e $P_{sol}=80$ bar [93].....	112
Figura 70. Analisi SEM delle schiume PEEK/PEI, $T_f=200^\circ C$ e $P_{sol}=120$ bar [93].....	113
Figura 71. Analisi SEM della schiuma PEEK50/PEI50, in funzione della temperatura di espansione [93].....	114

Indice delle Tabelle

Tabella 1. Formulazioni dei sistemi PES/PEN.....	60
Tabella 2. Entalpia di cristallizzazione (ΔH_c), entalpia di fusione (ΔH_m), e temperatura di fusione (T_m) di campioni di PEN tal quale a diverse velocità di raffreddamento.....	63
Tabella 3. Grado di cristallinità (X_c - normalizzato sull'effettivo contenuto di PEN nella miscela), temperatura di cristallizzazione (T_c), temperatura di fusione (T_m), entalpia di cristallizzazione (ΔH_c), e di fusione (ΔH_m) del PEN misurata durante il raffreddamento dallo stato fuso, e durante il riscaldamento da temperatura ambiente.....	65
Tabella 4. Informazioni sui campioni di PES/PEN 25/75 espansi a 180°C in funzione del tempo di cristallizzazione.....	71
Tabella 5. Composizione miscela PES/PEN+EG.....	75
Tabella 6. Formulazioni dei sistemi TPG/PBS.....	82
Tabella 7. Condizioni sperimentali usate nelle prove di espansione.....	83
Tabella 8. Dati calorimetrici per la TPG tal quale, il PBS tal quale e le relative miscele.....	85
Tabella 9. Parametri di elasticità della TPG tal quale, del PBS tal quale e delle miscele.....	89
Tabella 10. Composizione miscela PEEK/PEI e temperature di cristallizzazione.....	96
Tabella 11. Temperatura di transizione vetrosa (T_g), temperatura di cristallizzazione (T_c), temperatura di fusione (T_m) e grado di cristallinità normalizzato per il contenuto di PEEK (X_c) delle miscele tal quali di PEEK/PEI.....	100
Tabella 12. Riduzione della temperatura di transizione vetrosa dopo l'assorbimento del gas a $P_{sol}=80$ bar nelle miscele di PEEK/PEI selezionate.....	106

Sommario

In questo lavoro di tesi si è utilizzato il concetto di miscela polimerica per controllare la nucleazione e la crescita delle bolle all'interno di strutture cellulari e per studiare in che modo la gestione della morfologia della miscela espansa possa essere coniugata con le proprietà chimico-fisiche dei materiali costituenti (differenti solubilità, proprietà di trasporto, temperature di transizione vetrosa, temperature di fusione, stato fisico) per realizzare sistemi ad alte prestazioni (sia strutturali che funzionali) non ottenibili con i materiali di partenza.

Si è analizzato il differente comportamento di miscele di polimeri miscibili e immiscibili, partendo dalle morfologie delle matrici per capire e sfruttare le proprietà di ciascuna tipologia di miscela in maniera da ottenere schiume polimeriche a bassa densità e con struttura cellulare di dimensioni micro e sub-micrometriche.

Lo scopo generale della ricerca è stato quello di studiare le proprietà di espandibilità dei sistemi polimerici bifasici, eventualmente nanocaricati, con l'obiettivo di stabilire una metodologia per produrre schiume in cui le proprietà intrinseche degli espansi (come l'isolamento acustico e termico, le superiori proprietà d'impatto) siano accoppiate a caratteristiche nuove (strutturali e/o funzionali) legate alla dimensione sub-micrometrica delle celle. Per svolgere la ricerca sono stati scelti polimeri termoplastici, con l'obiettivo di usare materie prime caratterizzate dalla possibilità di essere riciclate per un uso sostenibile.

La morfologia iniziale delle miscele è stata lo strumento primario per controllare la struttura cellulare degli espansi realizzati e si è sfruttato sia l'interfaccia (nel caso di immiscibilità) sia l'evoluzione della composizione (nel caso di miscibilità). Per tale motivo, sono stati studiati due diversi sistemi, uno basato su miscele polimeriche immiscibili (PES/PEN, PBS/TPG) e l'altro basato su miscele miscibili (PEEK/PEI).

In questo contesto, miscele di PES/PEN sono state investigate al fine di sviluppare schiume ad alte prestazioni con morfologia micro-/nanocellulare. E' stata analizzata l'influenza della composizione, delle condizioni di processo e della morfologia della miscela, sulla struttura cellulare della schiuma risultante.

E' stato poi applicato l'approccio legato all'immiscibilità allo sviluppo di schiume a base di miscele di polimeri biodegradabili (TPG/PBS); sono state preparate miscele a diverse composizioni, caratterizzate con analisi termiche e reologiche, ed espanse utilizzando l'anidride carbonica come agente espandente. Una correlazione tra la morfologia delle schiume e le condizioni di processo è stata proposta alla luce delle proprietà termiche e reologiche delle miscele di partenza.

Infine è stata investigata l'espandibilità di sistemi miscibili (PEEK/PEI), al fine di individuare le condizioni ideali per lo sviluppo di schiume micro/nanocellulari a bassa densità, per applicazioni che necessitano di leggerezza unita ad alte prestazioni, e di determinare come l'evoluzione della composizione (segregazione del PEEK che cristallizza durante il processo di crescita delle bolle) possa aver influenzato i parametri caratteristici dell'espanso.

Stato dell'arte

1 Introduzione

Al giorno d'oggi, temi quali il riciclaggio dei materiali, i problemi energetici, insieme a problematiche industriali quali la produzione di manufatti aventi la minor massa possibile e il minor costo, hanno condotto sempre più verso l'utilizzo di materiali espansi. Nell'ambito dei polimeri, poi, da molti anni si è applicato il concetto di riduzione di massa attraverso l'uso di strutture espanse.

Gli espansi polimerici, sono materiali bifasici, in cui una fase solida (matrice), costituita da un polimero, coesiste con una fase gassosa [1]. Si tratta di una struttura cellulare, come ne esistono diverse in natura: il legno, il sughero, gli alveari, etc. In figura 1 si riporta un'immagine, acquisita al microscopio a scansione elettronica, che riproduce una tipica struttura polimerica espansa.

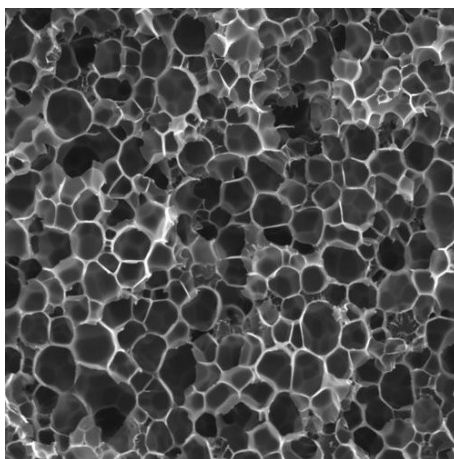


Figura 1. Micrografia SEM di un espanso di PEN + 2.5% EG.

Dal punto di vista teorico, ogni polimero potrebbe essere espanso. In effetti, però, solo un numero alquanto ristretto di polimeri viene espanso industrialmente, per la produzione di manufatti. Ciò è dovuto ad una serie di difficoltà tecnologiche legate alla possibilità di ottenere una buona struttura espansa, evitando l'immediato collasso della

struttura cellulare appena formata. Oltre alle caratteristiche proprie della matrice polimerica, le proprietà macroscopiche di un espanso dipendono fortemente dalla densità dell'espanso e dalle caratteristiche morfologiche della struttura cellulare (dimensione media e distribuzione dimensionale delle celle, spessore delle pareti, grado di interconnessione delle celle qualora ci fossero pareti non integre tra le celle).

Gli espansi sono caratterizzati da proprietà specifiche, sia strutturali che funzionali, migliori di quelle dei materiali di partenza: resilienza, resistenza all'impatto, resistenza all'urto, isolamento acustico, isolamento termico.

Esiste un mercato molto vasto di manufatti realizzati in materiali polimerici espansi, in quanto presentano la possibilità di combinare le proprietà della matrice polimerica a quelle tipiche di una struttura cellulare permettendo, così, di ottenere un prodotto molto versatile le cui caratteristiche finali possono essere modulate in funzione dell'applicazione specifica cui essi vengono destinati.

Le applicazioni industriali più diffuse sono:

- industria automobilistica per la produzione di parti caratterizzate da basso peso ma, contemporaneamente, da elevate capacità di assorbire energia ad impatto, quali ad esempio i paraurti;
- industria del packaging per la produzione di contenitori leggeri ed in grado di proteggere il contenuto;
- industria degli isolanti termici ed acustici, che sfruttano la natura cellulare degli espansi per ottenere manufatti ad elevata capacità di assorbimento termico o acustico;
- industria calzaturiera, per la produzione di parti delle scarpe in grado di assorbire gli impatti tra il suolo ed il piede e garantire, così, un maggior comfort durante la camminata;
- settore biomedicale, in particolare per la produzione di scaffold realizzati in polimeri biodegradabili, da utilizzare come struttura per la crescita di tessuti ossei.

1.1 Classificazione degli espansi polimerici

L'abbondante produzione di espansi polimerici ha introdotto il problema di classificare questi materiali in base ad alcune loro proprietà. Le classificazioni che normalmente vengono utilizzate in letteratura si rifanno alle caratteristiche finali e derivano dalla combinazione delle proprietà dei materiali di partenza e dalla specifica microstruttura che il processo di espansione è in grado di conferire al prodotto finito. Esistono tre classificazioni normalmente utilizzate, ognuna basata su una caratteristica peculiare conferita al prodotto finito dal materiale di partenza e/o dalla specifica microstruttura derivante dal processo di espansione [2].

Una prima classificazione distingue gli espansi flessibili da quelli rigidi. Essa si basa su una caratteristica propria della matrice polimerica di partenza: se la sua temperatura di transizione vetrosa è al di sotto della temperatura ambiente la sua espansione produrrà schiume appartenenti alla prima categoria, in caso contrario schiume appartenenti alla seconda. Questa classificazione dipende sicuramente dal tipo di polimero di partenza ma, a parità di tipologia di polimero, anche dalle sue caratteristiche specifiche quali, ad esempio, il grado di cristallinità o il livello di *crosslinking*.

Un'ulteriore classificazione può essere fatta considerando la struttura cellulare generata in seguito al processo di espansione. Se le celle sono costituite da pareti integre e, quindi, sono separate l'una dall'altra si parla di espansi a celle chiuse; se invece le pareti sono parzialmente rotte e le celle sono interconnesse tra loro si parla di espansi a celle aperte. Esiste, poi, tutta una vasta gamma di situazioni intermedie tra le due appena menzionate nelle quali si hanno celle parzialmente aperte. Alcuni esempi illustrativi sono riportati in figura 2. In funzione della percentuale di celle aperte e del livello di apertura, le schiume si possono impiegare in differenti applicazioni.

Considerando la dimensione media delle celle costituenti l'espanso, infine, si può fare un'ulteriore classificazione secondo cui si parla di espansi convenzionali quando la dimensione media delle celle è dell'ordine di 100 μm ; di espansi microcellulari per dimensioni comprese tra 1 e 100 μm ; di espansi nanocellulari quando le dimensioni medie cellulari sono uguali o inferiori a 1 μm (figura 3).

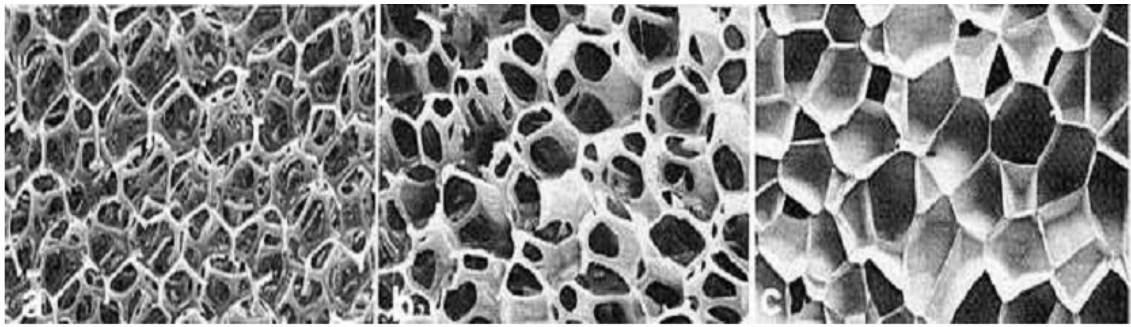


Figura 2. Espanso a celle aperte (a); espanso a celle parzialmente aperte (b); espanso a celle chiuse (c).

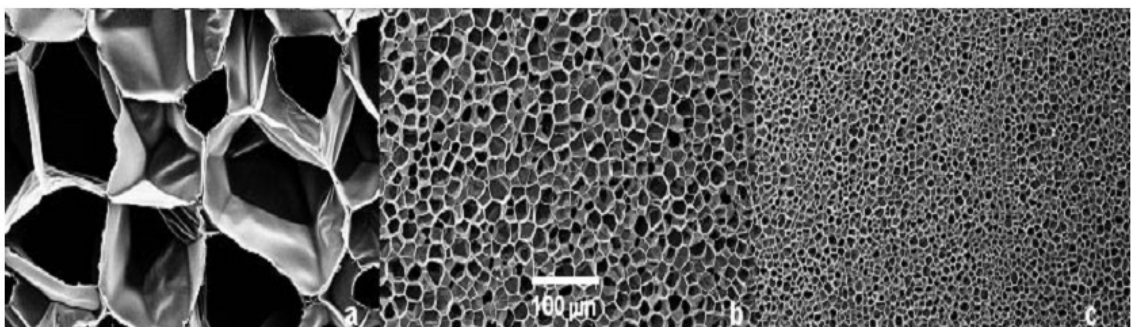


Figura 3. Espanso convenzionale (a); espanso microcellulare (b); espanso nanocellulare (c).

I materiali espansi possono essere prodotti sia con polimeri termoindurenti che termoplastici. Tra i primi il poliuretano espanso è largamente il più diffuso. Le schiume poliuretatiche sono sicuramente la famiglia di poliuretani più importante, in quanto assorbe più del 60% della produzione in Europa [3]. Il mercato più ampio appartiene alle schiume poliuretatiche flessibili, caratterizzate da strutture cellulari a celle aperte, con modulo elastico molto basso e recupero rapido e completo dopo deformazione a compressione. Le schiume poliuretatiche rigide, invece, sono strutture a celle prevalentemente chiuse (più del 90% [4]), con scarsa flessibilità; dopo compressione, non recuperano completamente la deformazione. Altri polimeri termoindurenti espansi sono basati su resine fenoliche, ottenute dalla condensazione di fenoli (tipicamente fenolo) e aldeidi (tipicamente formaldeide) [5].

Tra i termoplastici, invece, uno dei polimeri più diffusi come materiale espanso è il polistirene (PS), caratterizzato da una capacità di espansione elevatissima, associata ad un'ottima processabilità. Le densità che si riescono ad ottenere nelle schiume raggiungono i 10 kg/m^3 , e in tale forma il polistirene trova applicazione in campi

completamente diversi ed indipendenti, quali ad esempio l'imballaggio alimentare e i sistemi di protezione dell'individuo (caschi, imbottiture) [6]. Le schiume polistireniche, sia sinterizzate che estruse, sono caratterizzate dall'avere una struttura rigida a celle chiuse. Tipicamente, le celle hanno dimensioni variabili da 60 a 500 μm [6].

Le schiume polistireniche, insieme a quelle poliuretatiche, rappresentano la famiglia più importante sia dal punto di vista dei volumi produttivi che da quello della vastità delle applicazioni (tra cui spiccano l'edilizia e l'imballaggio). Il PS espanso ha tuttavia alcune caratteristiche che ne limitano l'utilizzo, ossia una temperatura di rammollimento molto prossima a 100°C e una eccessiva fragilità al di sotto dei - 18°C. Sempre nel settore dell'imballaggio, per impieghi di protezione da urti, si sono affermati sul mercato gli espansi di poliolefine (polietilene e polipropilene) [7]. Esse hanno un'ottima capacità smorzante e di assorbimento di energia e per questo motivo sono largamente usate nell'imballaggio protettivo. Inoltre, l'intrinseca bassa conducibilità elettrica del PE fa del suo espanso un ottimo isolante elettrico, adatto anche per la protezione di oggetti per i quali tale caratteristica risulta fondamentale (settore dell'elettronica). Le schiume polipropileniche, caratterizzate da celle chiuse, hanno un'ottima resistenza chimica, elettrica e all'abrasione, anche in condizioni di temperature fino a 70°C, ed hanno buone proprietà di assorbimento di energia di impatto. Il PP espanso può essere anche prodotto per sinterizzazione di sferette pre-espanso [8].

Teoricamente, tutti i polimeri possono essere prodotti in forma espansa. La disponibilità di un polimero in forma espansa dipende in realtà dalle prestazioni richieste, dall'effettiva applicabilità e dai costi del materiale. Le classi di polimeri espansi appena citate sono caratterizzate da un costo basso della materia prima e per tale motivo risultano le più diffuse e le più largamente utilizzate in una vasta gamma di applicazioni a basse prestazioni.

1.2 Espansi da polimeri ad alte prestazioni

Durante gli ultimi anni, si sono affermate svariate famiglie di polimeri ad alte prestazioni e di polimeri ingegneristici che hanno trovato potenziali applicazioni nelle aree di lavoro più impegnative come il settore aerospaziale, quello della difesa, dell'elettronica e automobilistico.

Tali polimeri forniscono proprietà di ottimo livello, come elevate temperature di servizio, alta resistenza meccanica, stabilità dimensionale e alle condizioni ambientali, resistenza alla degradazione termica e ai solventi, buone proprietà elettriche, anche a elevate temperature [9, 10].

Ad esempio, poliesteri aromatici e polibenzamidi hanno temperature di decomposizione intorno ai 480-500°C, mentre polibenzimidazolo, polipirrolo e poli(p-fenilene) si decompongono intorno ai 650°C. Altre categorie di polimeri ad alte prestazioni includono poli(fenilene etere), polisulfoni, poli(aril eter chetoni), poli(ossidazolo), poli(immide), poli(eter ammido), poli(eter ammido immide), poli(naftalene), poli(ammide immide), etc.[10].

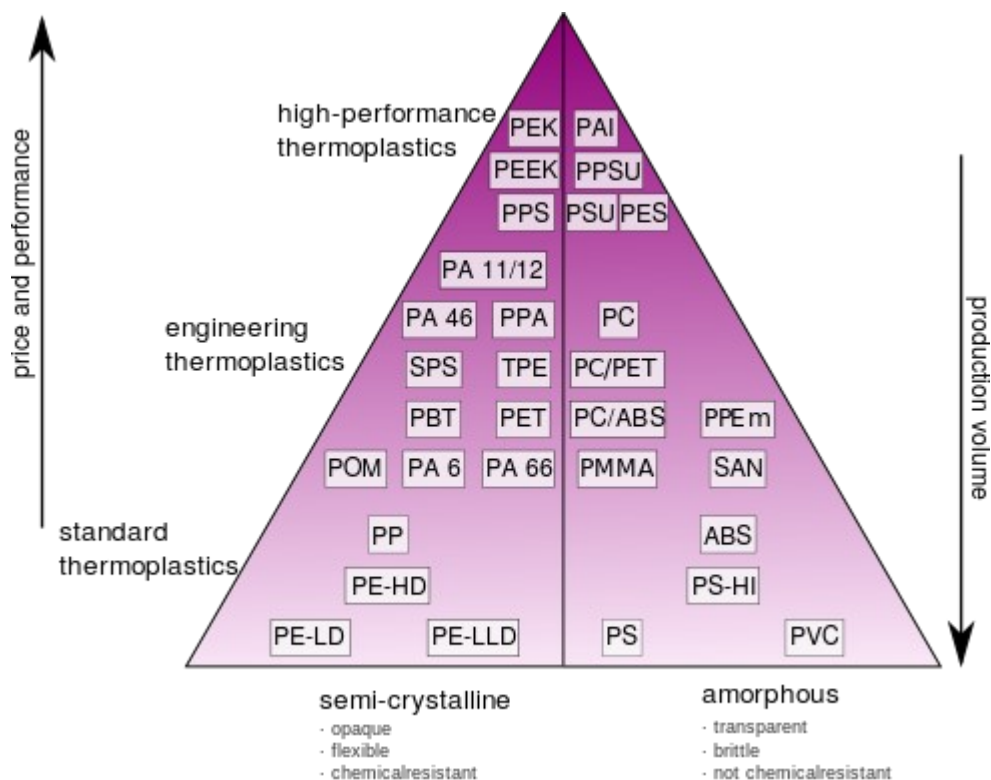


Figura 4. Schema comparativo tra polimeri standard, ingegneristici e ad alte prestazioni [10].

La crescente necessità di ridurre il peso anche in ambiti in cui sono richieste elevate prestazioni, come le applicazioni ingegneristiche, l'industria dei trasporti o aeronautica, sta portando sempre più verso lo sviluppo di espansi basati su polimeri ad alte prestazioni, con un uso sempre più ampio di tali schiume nelle strutture composite, nelle strutture sandwich, e nelle applicazioni in cui è richiesta bassa conducibilità elettrica o

termica, o isolamento acustico.

Espansi microcellulari con struttura a celle chiuse sono stati preparati dal nostro gruppo di ricerca da matrici di Poly(ethylene naphthalate) (PEN) e di Poly(ether sulfone) (PES), usando la tecnica dell'espansione in reattore batch con CO₂ supercritica [11, 12, 13]. Espansi di PES sono stati preparati da Krause et al [14] usando l'anidride carbonica come agente espandente fisico, ottenendo schiume caratterizzate da una morfologia cellulare a celle chiuse con un densità superiore a 0.4 g/cm³.

Schiume a base di miscele completamente amorfe di poli(eter immide) (PEI)/(PES) sono caratterizzate dalla presenza di strutture cellulari in entrambe le fasi polimeriche [15]. Nella miscela di Oshima et al [16] tra il semicristallino Poly(ether ether ketone) (PEEK) e l'amorfo PEI, le celle sono presenti soltanto nella fase PEI grazie alla solubilizzazione selettiva della CO₂ nella fase amorfa e alla bassa capacità di espansione del PEEK nelle condizioni sperimentali utilizzate.

1.3 Espansi da polimeri biosostenibili

Polimeri di origine naturale

I polimeri di origine naturale sono materiali polimerici ottenuti da risorse rinnovabili che possono essere processati per ottenere materiali plastici con determinate proprietà strutturali e funzionali. Un'ampia varietà di tali polimeri sono disponibili in natura, come ad esempio le proteine (lana, seta, caseina e zeina), oli e grassi, così come polimeri che possono essere ottenuti per sintesi chimica classica a partire da monomeri rinnovabili [17, 18].

I polimeri derivanti da fonti rinnovabili possono essere divisi in tre categorie principali basate sulla loro origine e sulla loro produzione [19, 20]:

1. Polimeri direttamente estratti da materiale naturale (principalmente piante).
Fanno parte di questa categoria i polisaccaridi come amido e cellulosa, e le proteine come caseina, glutine e zeina.
2. Polimeri prodotti tramite sintesi chimica “classica” usando monomeri biologici e rinnovabili. Un ottimo esempio è l'acido polilattico, un biopoliestere

polimerizzato a partire da monomeri di acido lattico. I monomeri a loro volta possono essere prodotti dalla fermentazione di carboidrati contenuti nelle derrate alimentari.

3. Polimeri prodotti da microrganismi o batteri geneticamente modificati. Un esempio è il poliidrossialcanoato.

Le tre categorie sono rappresentate schematicamente in figura 5.

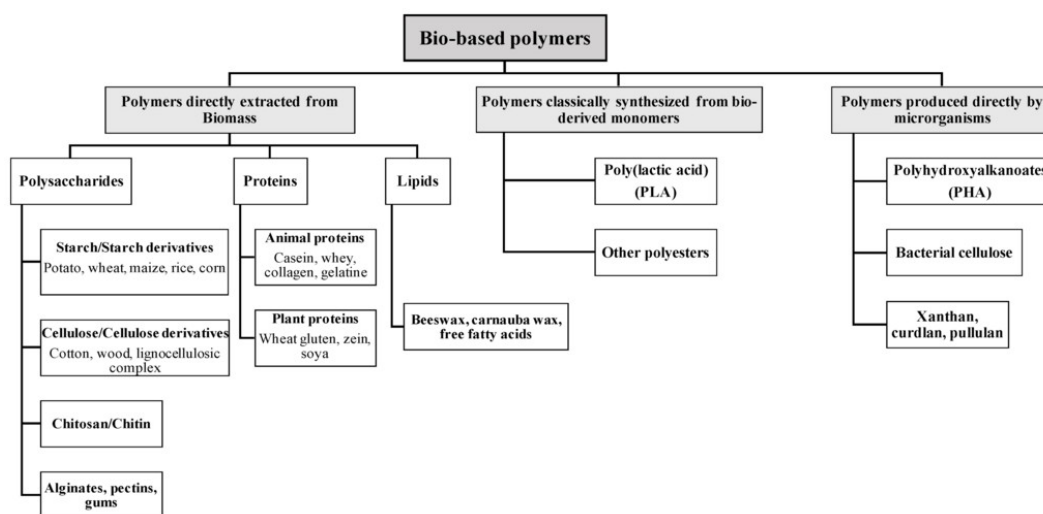


Figura 5. Categorie di appartenenza dei polimeri di origine naturale [21].

L'ampio e crescente volume di materiali espansi ha stimolato l'interesse verso lo sviluppo di innovazioni legate a materiali e processi eco-sostenibili. Lo sviluppo di espansi a base di biopolimeri è di grandissimo interesse grazie alla loro natura ecocompatibile, alla sostenibilità del loro processo produttivo ed al potenziale uso in diversi campi di applicazione [22, 23, 24].

I polimeri biodegradabili sintetici sono stati già utilizzati in molte applicazioni biomediche, come le suture biodegradabili, impianti bio-riassorbibili o sistemi di *drug delivery*, applicazioni in cui è giustificato l'elevato costo dei materiali [25].

Tuttavia il loro uso in applicazioni di utilizzo comune, come l'imballaggio o l'agricoltura, è ancora molto limitato sia per ragioni economiche che per difficoltà relative alle condizioni di processo, spesso dovute alla loro bassa stabilità termica.

I polimeri naturali stanno emergendo grazie alla comprensione e allo sviluppo di processi in grado di formare materiali plastici, a partire da materie prime che non lo

sono, a seguito di un processo chiamato “plasticizzazione”. La plasticizzazione consiste nella destrutturazione della struttura secondaria e terziaria delle macromolecole naturali, come le proteine, che hanno un complesso arrangiamento gerarchico. Le proprietà di questi materiali plastici dipendono fortemente da diversi fattori, e sono molto interessanti anche per la grande disponibilità e i bassi costi [26, 27].

L'espansione dei polimeri naturali è stata principalmente studiata nel campo dell'ingegneria alimentare e in particolare nella preparazione del pane e degli snack [28, 29]. Le tecnologie di espansione utilizzate per lavorare tali sistemi plasticizzati sono diverse da quelle utilizzate per i polimeri termoplastici per tenere conto della specificità e delle caratteristiche peculiari dei sistemi biodegradabili. Tra i materiali bio-sostenibili rivestono una posizione di rilievo le proteine, rese adatte alle tecnologie di processo dei polimeri termoplastici grazie all'utilizzo di appositi additivi che riescono a rendere plastici e formabili i componenti.

In particolare, l'aggiunta di plasticizzanti a basso peso molecolare permette a materiali come le proteine di superare la transizione vetrosa e facilitare la deformazione e la processabilità senza degradazione termica. Proteine a base vegetale come il glutine del grano, la zeina del mais e la soia sono state trasformate in film usando processi termoplastici come lo stampaggio per compressione e l'estrusione [30, 31, 32, 33, 34, 35]. Proteine a base animale sono ad esempio le proteine del latte, dell'albume d'uovo, la caseina, la keratina, il collagene, la gelatina. Il processo di filmatura di queste proteine è stato ampiamente investigato usando la tecnica del *solvent casting*.

Esistono pochi lavori sulla termoplasticizzazione ed estrusione di queste proteine per produrre film [36], e schiume [37].

Anche se le proteine sono più idrofobiche rispetto all'amido e agli altri polisaccaridi, queste assorbono una quantità significativa di molecole d'acqua negli ambienti umidi. L'acqua agisce come plasticizzante e causa la riduzione della temperatura di transizione vetrosa del materiale influenzando così le proprietà finali del materiale (meccaniche, reologiche, etc.) e le condizioni di processo durante l'espansione. Così come per i materiali a base di amido, una strada possibile per ridurre l'assorbimento di acqua nelle proteine è basata sull'utilizzo delle miscele con polimeri idrofobici e/o altre macromolecole idrofobiche [38].

1.4 Parametri caratteristici degli espansi

Qualunque sia il polimero utilizzato, la morfologia della schiuma riveste un ruolo primario ed è di fondamentale importanza riuscire a controllarla attraverso il processo di produzione e la composizione del materiale prima dell'espansione. Per migliorare la qualità del materiale espanso si deve ridurre la dimensione media delle celle ed aumentarne il numero, cercando al contempo di raggiungere basse densità. Oltre che usare due diverse fasi polimeriche (ad esempio una miscela) sono stati condotti notevoli studi per l'utilizzo di additivi inorganici che migliorino la formazione di bolle e ne consentano la stabilizzazione.

Tra gli additivi, le nanocariche ricoprono un ruolo molto importante e sono state considerate per ulteriormente migliorare la cinetica di nucleazione dei cristalli e il numero di celle formate. Fujimoto et al [39], Ray e Okamoto [40] e Ema et al [41] hanno preparato schiume nanocomposite con montmorillonite utilizzando anidride carbonica supercritica come agente espandente e la tecnologia del *batch foaming* per espandere le matrici polimeriche. Sono stati in grado di ottenere morfologie microcellulari ma con densità delle schiume risultanti ancora alte. Liao et al [42] invece sono riusciti a produrre schiume microcellulari e con bassa densità da nanocompositi di acido polilattico (PLA), ma con morfologie non regolari lungo lo spessore dei campioni, a causa del disomogeneo assorbimento della CO₂ e della dipendenza dal tempo di assorbimento.

La miscelazione con altri polimeri è un approccio utile per migliorare sia la cristallizzazione che il comportamento reologico della matrice polimerica prima del processo di espansione, e per migliorare il comportamento meccanico dei campioni espansi. Espansi di miscele PLA/amido sono state investigate dal 2002 estrudendo matrici riempite di acqua [43, 44, 45] o tramite il *batch foaming* con anidride carbonica di miscele PLA/amido [46]. In tutti i casi citati la morfologia cellulare esibiva celle grandi e spesso schiume con alta densità.

Il problema principale per ottenere schiume a bassa densità ed elevato numero di celle nucleate è la ridotta viscosità elongazionale. Al fine di migliorare il comportamento reologico del polimero, si può intervenire attraverso il ricorso ad agenti capaci di aumentare il peso molecolare del polimero [47].

1.5 Processo di espansione di un polimero termoplastico

Gli espansi a matrice termoplastica sono generalmente prodotti mediante un processo basato sulla separazione di fase che avviene all'interno di una soluzione polimero-agente espandente (tipicamente un gas). La separazione di fase viene indotta sottoponendo il sistema ad una condizione di instabilità termodinamica.

Indipendentemente dal tipo di agente espandente, il processo di espansione di un polimero termoplastico è costituito da tre passi fondamentali [1]:

1. nucleazione delle bolle
2. crescita delle bolle
3. stabilizzazione della struttura espansa

La nucleazione delle bolle avviene quando, in seno alla soluzione satura polimero/gas, viene indotta una condizione di sovrassaturazione del gas nel polimero. Tale condizione, come già visto nel paragrafo precedente, può essere indotta mediante una riduzione della pressione (metodo *PIPS*) o un aumento della temperatura (metodo *TIPS*). La condizione di sovrassaturazione porta alla separazione delle due fasi. Nei primissimi istanti le molecole di gas, che tendono a separarsi dalla fase polimerica, formano bolle costituite da un numero relativamente piccolo di molecole (nuclei). Se si generano condizioni termodinamiche favorevoli alla crescita del nucleo questo continuerà ad aumentare le sue dimensioni per effetto delle molecole di gas che, attraverso le sue pareti, diffondono al suo interno. La crescita della bolla continuerà fin quando avviene la stabilizzazione della bolla o la rottura di una parete.

Le varie fasi appena descritte, dipendono fortemente dalle proprietà chimico-fisiche della soluzione polimero-agente espandente:

- proprietà interfacciali della soluzione, che influenzano la fase di nucleazione delle bolle;
- proprietà viscoelastiche della soluzione e proprietà di trasporto dell'agente espandente nel polimero, che influenzano la crescita e la velocità di crescita delle bolle;

- dinamiche di cristallizzazione della soluzione polimero-agente espandente, che influenzano la fase di stabilizzazione della struttura cellulare appena formata.

Il processo di formazione di un polimero espanso si presenta particolarmente complesso perché tutti i parametri e le grandezze chimico-fisiche da cui esso dipende sono relative ad una soluzione polimero-agente espandente in condizione di non equilibrio che evolve in maniera molto rapida (tutto il processo di espansione può svolgersi in qualche decimo di secondo). Questa condizione rende particolarmente difficile sia la misura sperimentale delle grandezze di interesse che la loro previsione mediante modelli matematici [48].

1.6 Principali metodi di produzione degli espansi

Attualmente le tecnologie comunemente utilizzate per l'espansione dei materiali polimerici si basano su metodi di natura meccanica, chimica o fisica. Di seguito si riportano i principi su cui si basano alcuni dei metodi comunemente utilizzati [2]:

- decomposizione termica di un agente espandente di natura chimica, che genera azoto e/o anidride carbonica, mediante surriscaldamento indotto dall'esterno o come prodotto di una reazione esotermica durante il processo di polimerizzazione;
- agitazione meccanica di gas in un sistema polimerico (fuso, soluzione o sospensione) il quale si irrigidisce per azione catalitica e/o termica, intrappolando così le bolle di gas all'interno della matrice;
- volatilizzazione di liquidi bassobollenti all'interno di una matrice polimerica come risultato del calore esotermico di reazione o per riscaldamento;
- volatilizzazione di gas prodotti dal calore esotermico di reazione durante la polimerizzazione;
- formazione di bolle di gas, preventivamente solubilizzato nella matrice polimerica, in seguito ad una drastica instabilità termodinamica indotta mediante una riduzione di pressione (*Pressure Induced Phase Separation - PIPS*) o un aumento di temperatura (*Temperature Induced Phase Separation - TIPS*) nel

sistema.

Anche se ognuno di questi metodi presenta caratteristiche peculiari, tutti si rifanno agli stessi principi che stanno alla base della formazione di una struttura espansa.

2 Obiettivi e articolazione del lavoro

2.1 Scopo della tesi

L'obiettivo del dottorato di ricerca è quello di sfruttare le conoscenze acquisite sull'espandibilità dei polimeri ed integrarle con altre discipline per ampliare le possibilità di gestione del processo di espansione e per ottenere strutture cellulari la cui morfologia consenta di aumentare il potenziale delle stesse sia in ambito strutturale che funzionale. Tale obiettivo verrà perseguito anche ricorrendo all'additivazione di nanocariche o all'induzione di morfologie delle fasi peculiari ottenute ricorrendo a più specie polimeriche.

Si intende utilizzare il concetto di miscela polimerica per controllare la nucleazione e la crescita delle bolle nella struttura cellulare e per studiare in che modo la gestione della morfologia della miscela espansa possa essere coniugata con le proprietà chimico-fisiche dei materiali costituenti (differenti solubilità, proprietà di trasporto, temperature di transizione vetrosa, temperature di fusione, stato fisico) per realizzare sistemi ad alte prestazioni (strutturali e/o funzionali) non ottenibili con i materiali di partenza.

Si analizzerà il differente comportamento di miscele di polimeri miscibili e immiscibili, partendo dalle morfologie delle matrici per capire e sfruttare le proprietà di ciascuna tipologia di miscela in maniera da ottenere schiume polimeriche a bassa densità e con struttura cellulare di dimensioni nanometriche.

Lo scopo generale della ricerca è quello di alleggerire le strutture e diminuire la massa dei materiali utilizzati, in funzione di un uso sostenibile delle materie prime; e produrre schiume per associare alle proprietà intrinseche degli espansi (come l'isolamento acustico e termico, le superiori proprietà d'impatto) le caratteristiche proprie dei materiali costituenti le miscele ingegnerizzate, o anche attribuirne di nuove.

Quindi la combinazione delle proprietà strutturali, modificate tramite il controllo della morfologia cellulare e della densità, con le proprietà funzionali che si vogliono ottimizzare grazie alla scelta opportuna dei costituenti e delle morfologie indotte, potrebbe condurre alla produzione di materiali con proprietà multifunzionali a più

elevate prestazioni.

2.2 Le miscele polimeriche

Nel 2010, la produzione di miscele polimeriche è stata stimata intorno al 50% del consumo totale di polimeri, con una diffusione in continua crescita [49]. Esistono varie ragioni per cui oggi ci si focalizza sulle miscele polimeriche. La realizzazione di nuovi polimeri con specifiche proprietà tramite sintesi chimica è sempre più dispendioso rispetto ai costi delle materie prime e delle operazioni di miscelazione di polimeri già esistenti. Un'appropriata selezione e combinazione dei componenti polimerici nei giusti rapporti può impartire ad una miscela ottime proprietà per specifiche applicazioni, in cui il meglio delle proprietà desiderate di ciascun componente è espresso nel profilo di proprietà della miscela. Queste proprietà includono resistenza meccanica, rigidità, durezza, processabilità, resistenza chimica e ambientale, resistenza al fuoco, stabilità termica e dimensionale, resistenza all'invecchiamento, deformazione, permeabilità, e trasparenza.

Le prestazioni delle miscele dipendono dalla composizione, dalle relative concentrazioni e dalla morfologia risultante. Il processo di miscelazione deve assicurare proprietà stabili e riproducibili della miscela polimerica [50].

Una questione fondamentale che deve essere primariamente indirizzata verso ogni sistema di interesse è se i componenti siano miscibili o meno. Miscele di polimeri chimicamente diversi possono essere divise sulla base della miscibilità dei loro componenti in: miscibili, parzialmente miscibili o totalmente immiscibili. La chiave per formare miscele miscibili è scegliere coppie di polimeri con strutture chimiche capaci di interazioni specifiche che portino a calori esotermici di miscelazione [50]. Miscele miscibili si comportano similmente a come ci si aspetta da un sistema a singola fase. Le loro proprietà sono una combinazione delle proprietà dei componenti puri e in molti casi sono intermedie tra quelle dei componenti. Le caratteristiche dei componenti che influenzano le proprietà delle miscele miscibili sono la struttura chimica e il peso molecolare, la loro concentrazione e le interazioni intermolecolari, inclusa la cristallizzabilità [50]. Sebbene i sistemi miscibili siano di notevole interesse scientifico e pratico, non è assodato che la miscibilità sia sempre la condizione ottimale per

raggiungere l'obiettivo del miglioramento della morfologia della struttura cellulare. Infatti, l'immiscibilità, portando alla creazione di due o più fasi durante la miscelazione, è auspicata in varie occasioni in cui le combinazioni delle proprietà che si cercano richiedono essenzialmente un sistema in cui ogni fase può contribuire con le proprie caratteristiche alla miscela [50].

Per ragioni termodinamiche, ad esempio poca entropia guadagnata con la miscelazione [50], molte coppie di polimeri sono immiscibili, formando strutture multifase, a causa degli alti pesi molecolari e di interazioni sfavorevoli. Infatti la miscelazione è un processo limitato ad uno specifico insieme di condizioni, poiché l'entropia di miscelazione dei polimeri è tipicamente bassa [50, 51], permettendo quindi all'immiscibilità di dominare, per cui spesso queste miscele tendono naturalmente a evolvere in fasi separate su scala macroscopica [50, 51].

La miscelazione da fuso di polimeri immiscibili può risultare in una varietà di fasi morfologiche in funzione della composizione della miscela, delle caratteristiche reologiche dei componenti quali viscosità ed elasticità, della tensione interfacciale tra le fasi, e dell'intensità e tipo di flusso applicato [50]. In caso di miscele di polimeri immiscibili, caratteristiche importanti rispetto alle loro proprietà sono la natura chimica dei costituenti, la composizione della miscela, la morfologia della fase (misura e forma), il grado di cristallinità e la struttura semicristallina delle fasi nel caso di componenti cristallizzabili, e le interazioni interfacciali tra le fasi [50].

Le combinazioni binarie immiscibili tendono spesso a stabilizzarsi in una morfologia "a goccia" (*droplet*) in cui la matrice ingloba una fase dispersa sferica. Da questi sistemi ci si può aspettare una additività delle proprietà dei materiali di partenza. Tuttavia se si riesce a combinare i materiali selezionati in un particolare range di composizioni e condizioni, si può raggiungere un particolare arrangiamento delle fasi, noto come co-continuità [51,52]. Questo tipo di morfologia implica l'interpenetrazione delle fasi che quindi risultano entrambe continue. In tal modo si ottengono miscele con considerevoli combinazioni di proprietà funzionali e strutturali, prodotte dalla sinergia sviluppata tra i costituenti, e inaccessibili alle miscele classiche [51]. Per sviluppare strutture co-continue miscelando due polimeri allo stato fuso, il maggior grado di *mixing* si raggiunge quando le viscosità e le frazioni volumetriche dei due componenti sono

uguali (equivolume, *mixing* equiviscoso). Uguali frazioni volumetriche massimizzano l'opportunità di mantenere la connettività poiché nessun componente è presente in un contenuto minore. Ma in molti sistemi le viscosità dei componenti sono differenti. La fase a bassa viscosità tende ad essere continua poiché ciò minimizza l'energia di dissipazione. Per compensare tale tendenza, la frazione volumetrica del componente a più alta viscosità deve essere incrementata della stessa entità della differenza tra le viscosità, al fine di mantenere la connessione tra le due fasi [52]. Quindi la composizione a cui si ottiene co-continuità nelle miscele non caricate è legata al rapporto tra le viscosità dei due polimeri. Nelle miscele nanocaricate, le condizioni per ottenere co-continuità risultano alterate, non solo a causa della variazione di viscosità dei componenti, anche se le ragioni precise non sono ancora del tutto chiarite. Lavori affermano che la nanocarica possa spostare la soglia della co-continuità, soprattutto quando le particelle influenzano la reologia dell'interfaccia [51].

Per basse percentuali di ciascun polimero, l'immiscibilità si manifesta tramite una morfologia *droplet*. Aumentando il contenuto della fase dispersa si arriva ad un'inversione di fase [53], dove non c'è più distinzione tra la matrice e la fase dispersa. Per le miscele polimeriche non caricate, il passaggio da una morfologia distribuita ad una co-continua avviene in un intervallo di composizioni intorno all'inversione di fase. Esistono diversi modelli empirici che legano la frazione volumetrica di co-continuità Φ_{ic} , al rapporto tra la viscosità dei costituenti la miscela; tra questi c'è la formula postulata da Miles and Zurek [52, 53]

$$\Phi_{1c}/\Phi_{2c} = \eta_1(\dot{\gamma})/\eta_2(\dot{\gamma})$$

Per i sistemi caricati non possono essere usati modelli basati unicamente sulla viscosità per il calcolo della Φ_{ic} [53].

Infine alcune miscele di polimeri miscibili sono completamente miscibili e formano un sistema a singola fase solo entro un limitato intervallo di concentrazioni, temperatura e pressione.

Un ampio numero di miscele contiene uno o due componenti cristallizzabili. Il comportamento di cristallizzazione di un componente polimerico in una miscela potrebbe essere alterato dalla presenza del secondo componente della miscela, sia che

entrambi siano completamente miscibili, parzialmente miscibili sia totalmente immiscibili.

La comprensione scientifica del comportamento di cristallizzazione e della risultante struttura semicristallina nelle miscele polimeriche è necessaria per l'effettiva manipolazione e controllo delle loro proprietà. Ci sono una varietà di fattori importanti che governano la variazione della velocità di cristallizzazione e la struttura semicristallina di una miscela polimerica. Questi includono il grado di miscibilità dei polimeri costituenti, la loro concentrazione, le temperature di transizione vetrosa e di fusione, la morfologia delle fasi e la struttura interfacciale nel caso di miscele immiscibili [50].

In una miscela miscibile che può cristallizzare, la presenza di un componente amorfo, può incrementare o diminuire la tendenza alla cristallizzazione in base all'effetto della composizione della miscela sulla sua transizione vetrosa e sul punto di fusione del componente cristallizzabile. Il tipo di segregazione del componente amorfo, influenzato da parametri quali condizioni di cristallizzazione, microstruttura della catena, peso molecolare e composizione della miscela, determina in larga misura la morfologia cristallina di una miscela binaria cristallizzabile.

La crescita degli sferuliti di un componente cristallizzabile in una miscela miscibile è influenzata dal tipo e dal peso molecolare del componente amorfo, il primo influenza le interazioni intermolecolari tra i due componenti, il secondo la diffusione del componente amorfo. La composizione della miscela, le condizioni di cristallizzazione, il grado di miscibilità e la mobilità di entrambi i componenti, l'attività di nucleazione del componente amorfo sono fattori importanti della cinetica di cristallizzazione. In una miscela di due componenti cristallizzabili può svilupparsi separata, concorrente o co-cristallizzazione.

Per quanto riguarda invece la cristallizzazione di miscele di polimeri immiscibili, è necessario fare una divisione in tre categorie.

In miscele con una matrice cristallizzabile e una fase dispersa amorfa, possono essere influenzate sia il tipo di nucleazione che la velocità di crescita degli sferuliti della matrice [50]. La nucleazione della matrice è sempre eterogenea. Durante la crescita

degli sferuliti, questi rigettano, includono o deformano i domini dispersi. In generale l'influenza maggiore della miscelazione è un cambio nella misura degli sferuliti e nella morfologia semicristallina della matrice [50].

Un comportamento totalmente differente è riportato per le miscele in cui la fase cristallizzabile è quella dispersa. La cristallizzazione frazionata dei domini dispersi associata a differenti tipi di nuclei è la regola. La ragione principale è la mancanza di nuclei eterogenei all'interno di ciascun dominio cristallizzabile. Un'importante conseguenza della cristallizzazione frazionata è la drastica riduzione del grado di cristallinità [50].

Quando infine sono miscelati due componenti cristallizzabili, è previsto un comportamento più complesso dovuto all'influenza di ciascuna fase sull'altra. In generale, la discussione per la cristallizzazione della matrice e dei domini dispersi può essere combinata. In ogni caso, la cristallizzazione di una delle fasi può a volte indurre la cristallizzazione della seconda fase [50].

2.3 Le nanocariche

L'eventuale aggiunta di una nanocarica all'interno di matrici, sia miscibili che immiscibili, è considerata un ulteriore strumento utile per il controllo morfologico delle miscele [50]. La nanocarica, infatti, può influenzare la cinetica di cristallizzazione della miscela e la morfologia dell'espanso finale, agendo da punto di nucleazione eterogenea, facendo in tal modo aumentare il numero di celle per unità di volume, e diminuirne di conseguenza la dimensione media [54, 55]. Inoltre, se posta all'interfaccia tra le due fasi di una miscela immiscibile, potrebbe ostacolare il trasporto di agenti espandenti a basso peso molecolare e quindi modificarne il grado di espansione.

L'eventuale uso delle nanocariche all'interno delle miscele, come dimostrato in letteratura [56], potrebbe anche migliorare la stabilità termica delle matrici e/o spostare verso valori maggiori la temperatura operativa in continuo. Inoltre, la presenza delle nanocariche migliorerebbe le prestazioni meccaniche, sia nella regione elastica sia nel post-snervamento, grazie alla riduzione della mobilità macromolecolare polimerica e all'elevatissimo rapporto superficie/volume, che massimizza l'interazione interfacciale

tra la matrice e il rinforzo [51].

2.4 Gli agenti espandenti

Lo sviluppo degli espansi ha dovuto affrontare anche delle grandi sfide tecnologiche. L'abbandono dei clorofluorocarburi (CFC), una volta agenti espandenti fisici molto popolari grazie alla loro elevata solubilità, e basse diffusività e conducibilità termica, banditi dai protocolli di Kyoto e Montreal, ha indotto a rivolgersi verso gas che fossero meno aggressivi verso l'ambiente e deleteri per l'ozono [57], quali gli HFC (idrofluorocarburi), idrocarburi leggeri (pentano, butano), CO₂ (anidride carbonica) e N₂ (azoto). Tali gas hanno tutti una solubilità inferiore a quella dei CFC, per cui la ricerca scientifica ha dovuto concentrarsi sulla modifica e l'ottimizzazione dei materiali e dei processi di produzione, approfondendo lo studio degli effetti sulla miscela di polimero e gas, delle cinetiche di trasporto nei polimeri, delle temperature e delle pressioni utilizzate, delle loro velocità di variazione. Hanno così anche assunto fondamentale importanza le relazioni intercorrenti tra i gas utilizzati, le condizioni di processo e le caratteristiche morfologiche indotte nella schiuma. Oggi si è in grado di produrre schiume con pari densità ma caratteristiche fisiche differenti, in funzione dell'ambito di impiego delle stesse [58].

Esistono diversi lavori su espansi di miscele la cui morfologia è controllata grazie alla differente affinità dell'agente espandente con le fasi presenti. Ad esempio in letteratura si trovano esempi di miscele immiscibili in cui l'agente espandente è selezionato per essere affine con la sola fase dispersa, in modo da confinare l'espansione soltanto all'interno dei domini dispersi presenti. Oshima et al [59] hanno applicato tale principio preparando schiume nanocellulari di Polistirene/Polimetilmetacrilato (PMMA), espandendo solo la fase dispersa di PMMA grazie alla solubilizzazione selettiva di CO₂. Lo stesso metodo è stato utilizzato da Yokoyama et al per espandere in maniera confinata la sola fase dispersa di Poliperfluorooctilmetacrilato (PFMA), sfruttandone l'affinità con la CO₂, in un copolimero a blocchi di PS/PFMA [60]. Inoltre, si può anche provare a utilizzare una delle fasi come serbatoio di gas per incrementare la nucleazione delle celle nell'altra fase, così come visto da Lee et al, che hanno ottimizzato la produzione di espansi di PS/PMMA grazie all'utilizzo dei domini dispersi

di PMMA come ulteriore fonte di CO₂ supercritica per ottenere un incremento della densità di celle dell'intera schiuma [61].

2.5 Strategie utilizzate e struttura del lavoro

Tenuto conto di tutte le considerazioni precedentemente riportate, si può affermare che il controllo della morfologia della miscela si ritrova nella struttura cellulare risultante, e quindi una attenta e studiata progettazione della miscela di partenza potrebbe consentire di ottenere un espanso con le caratteristiche e finalità desiderate.

La morfologia iniziale delle miscele è stata lo strumento primario per controllare la struttura cellulare degli espansi realizzati. Per tale motivo, sono stati studiati due diversi sistemi, uno basato su miscele polimeriche immiscibili (PES/PEN, PBS/Gelatina) e l'altro basato su miscele miscibili (PEEK/PEI).

Espansi da miscele di PES/PEN

Per affrontare lo studio dei sistemi immiscibili sono stati scelti due polimeri ad alte prestazioni, uno amorfo e l'altro semicristallino. La ricerca è partita dalla preparazione, espansione e caratterizzazione di una miscela di Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) e Poly(ether sulfone) (PES), miscela ingegnerizzata per incrementare le prestazioni di resistenza ai solventi (grazie al ricorso al PEN, che essendo semicristallino è debolmente attaccato dai solventi convenzionali) e di operatività ad alta temperatura (tramite l'uso del PES, che è dotato di temperatura di transizione vetrosa superiore a 215°C).

In questa analisi le miscele di PES/PEN sono state studiate al fine di sviluppare una matrice termoplastica con migliorata HDT (*heat deflection temperature*), intervallo più esteso delle temperature di processo, e miglior controllo sul processo di espansione al fine di ottenere morfologie micro e/o nanocellulari. Il PEN ($T_g=125^\circ\text{C}$, $T_m=265^\circ\text{C}$) è stato appunto selezionato per la sua abilità di ottenere schiume a bassa densità (più bassa di 0.15 g/cm³) grazie all'utilizzo di CO₂ supercritica. Schiume di PEN a celle chiuse sono state investigate per la prima volta dal nostro gruppo di ricerca usando la tecnica dell'espansione in reattore *batch* [11, 12, 13]. Strutture microcellulari con

controllata densità (da 0.12 a 0.60 g/cm³) e misura cellulare (da 5 a 15 µm) sono state ottenute usando anidride carbonica supercritica in un ampio intervallo di temperature (da 100 a 240°C). Espansi di PES sono stati preparati da Krause et al [14] usando l'anidride carbonica come agente espandente fisico, ottenendo schiume caratterizzate da una morfologia cellulare a celle chiuse con un densità superiore a 0.4 g/cm³.

L' utilizzo delle miscele nelle schiume è molto utile poiché può migliorare il processo di espansione agendo sulle proprietà reologiche [62, 63], utilizzando l'interfaccia delle miscele immiscibili per la nucleazione eterogenea delle celle [64, 65], modificando il contenuto di celle aperte/chiuse [66, 67, 68], controllando l'assorbimento degli agenti espandenti [69, 70, 71, 72], e manipolando la resistenza meccanica [73, 74].

Inoltre la morfologia non omogenea delle miscele polimeriche immiscibili, e la differente elasticità e solubilità del gas tra i polimeri, può essere utilizzata per promuovere la formazione di strutture micro o nanocellulari. Tipiche miscele polimeriche usate per ottenere espansi microcellulari includono principalmente polipropilene (PP)/polietilene (PE) [75, 76, 77, 78] e polistirene (PS)/poli(metil metacrilato) (PMMA) [59, 61, 79], mentre schiume nanocellulari sono state sviluppate da miscele di PP con elastomeri termoplastici [80, 81].

In questo contesto, miscele di PES amorfo/PEN semicristallino sono state investigate al fine di sviluppare schiume ad alte prestazioni con morfologia micro/nanocellulare. A tal proposito, è stata analizzata l'influenza della composizione, delle condizioni di processo e della morfologia della miscela, sulla struttura cellulare della schiuma risultante [82].

Espansi da miscele di PEEK/PEI

Lo studio delle miscele ha poi interessato il comportamento termico, gli effetti dell'assorbimento di CO₂ e le proprietà di espansione di un sistema di due polimeri miscibili ad alte prestazioni: Poly(ether ether ketone), PEEK, e Poly(ether imide), PEI.

Il PEEK è un polimero semicristallino con ottima resistenza chimica, grazie alla sua struttura aromatica, ed eccellenti proprietà meccaniche [83]. Inoltre la possibilità di utilizzo ad elevate temperature ($T_g = 145^\circ\text{C}$, $T_m = 345^\circ\text{C}$) lo rendono adatto per

applicazioni ingegneristiche [84]. Il PEEK è spesso utilizzato come matrice per compositi termoplastici grazie alla sua buona adesione con le fibre di vetro e di carbonio [85]. Il PEI è un polimero amorfo con un'elevata temperatura di transizione vetrosa ($T_g = 220^\circ\text{C}$), elevate proprietà meccaniche [86, 87], buone proprietà elettriche [87], ma resistenza chimica inferiore al PEEK [85].

La miscelazione di PEEK e PEI è stata considerata da molti studiosi una strada interessante per combinare le proprietà complementari di entrambi i polimeri, e per ottenere matrici termoplastiche per compositi ad alte prestazioni. Ciò è dovuto, oltre che alla resistenza ad alte temperature, al fatto che il PEEK è risultato miscibile con il PEI, nello stato amorfo, in tutto l'intervallo di composizioni [85, 87, 88].

Le elevate temperature di transizione vetrosa del PEI e di fusione del PEEK, oltre alle notevoli proprietà meccaniche, rendono la miscela di tali polimeri molto interessante anche per applicazioni strutturali aeronautiche. Infatti molti studi in questo campo di applicazione sono volti alla ricerca di materiali termoplastici, capaci di avere elevate temperature di utilizzo e di resistenza ambientale, al fine di sostituire le matrici termoindurenti. PEEK e PEI sono molto promettenti come materiali atti allo scopo, tuttavia il costo elevato delle matrici e la necessità di processarli ad alte temperature ne limitano l'utilizzo.

Molti studi riguardanti tale sistema hanno interessato soprattutto l'analisi della cristallizzazione e della morfologia semicristallina [85, 89, 90], dato che tali miscele mostrano una parziale smiscelazione dei due polimeri, con relativa variazione della temperatura di transizione vetrosa, a seguito della cristallizzazione del PEEK. Infatti la parte di PEEK che cristallizza si separa dalla fase miscibile amorfa, il che risulta in un incremento del contenuto di PEI nella restante fase amorfa della miscela, così come dimostrato da Crevecoeur et al [85] e da Lee et al [89]. Per tale motivo la temperatura di transizione vetrosa, essendo dipendente dalla sola fase amorfa della miscela, si sposta verso temperature più alte, a dimostrazione che la composizione della fase amorfa sia cambiata dopo la cristallizzazione del PEEK, arricchendosi in PEI, che ha la T_g più elevata tra i due polimeri [85, 89].

L'andamento della T_g nel sistema semicristallino ha portato all'ipotesi che la RAF, frazione rigida amorfa del PEEK, non partecipi alla transizione vetrosa, poiché costretta

all'immobilità dalla presenza dei cristalliti [89, 91].

La morfologia della miscela semicristallina di PEEK/PEI è stata oggetto di molti lavori che hanno dimostrato la modalità di cristallizzazione del PEEK e la conseguente segregazione del PEI. Crevecoeur et al hanno asserito che il PEI non può avere segregazione interlamellare, dato che analisi SAXS dimostrano che non c'è variazione della periodicità con la composizione della miscela [85]. Hudson et al hanno dimostrato da analisi TEM che l'accumulo di PEI rigettato è principalmente intersferulitico [84]; mentre Jonas et al, grazie a studi SAXS e di spettroscopia dielettrica, hanno provato che il PEI segrega anche nelle regioni interfibrillari, con tracce di accumuli interlamellari solo per percentuali di PEI inferiori al 20% [92].

La letteratura su schiume di miscele PEEK/PEI è estremamente ridotta, e basata essenzialmente su miscele immiscibili di PEEK/PEI [16]. Ohshima et al, infatti, hanno preparato espansi a partire sia da miscele di PEEK/para-diamine PEI che di PEEK/meta-diamine PEI. Nella struttura para, il PEI forma una miscela immiscibile con il PEEK, e i domini dispersi del polimero amorfo vengono utilizzati da Ohshima come punti di nucleazione delle celle, all'interno della matrice semicristallina di PEEK. La nucleazione delle celle avviene quindi essenzialmente all'interno dei domini dispersi di p-PEI, allineati tra strati di PEEK, e la dimensione delle bolle è quindi costretta dalle dimensioni delle isole del polimero amorfo, ottenendo così una struttura nanocellulare. Gli espansi della miscela miscibile PEEK/m-PEI vengono portati come confronto, e la struttura cellulare ottenuta è di dimensioni micrometriche.

In questo lavoro di tesi è stata investigata l'espandibilità di sistemi miscibili di PEEK/PEI, al fine di individuare le condizioni ideali per lo sviluppo di schiume microcellulari a bassa densità, per applicazioni che necessitano di leggerezza unita ad alte prestazioni [93].

Espansi da miscele di PBS/TPG

La gelatina, una proteina che deriva dalla parziale idrolisi del collagene, è stata combinata con il Polibutilsuccinato (PBS), semicristallino con eccellente biodegradabilità e buona processabilità, per ottenere la miscela di origine naturale da espandere in questo lavoro di tesi [94].

La gelatina è disponibile in grandi quantità come sottoprodotto di diversi processi di manifattura, ad esempio farmaceutici, cosmetici, di conceria e dell'industria alimentare [95]. Inoltre è stato dimostrato che dalla gelatina, grazie alla miscelazione con un plasticizzante, si può ottenere la gelatina termoplasticizzata (TPG) [96].

La TPG è caratterizzata da interessanti proprietà meccaniche ed eccellenti proprietà barriera all'ossigeno. Il maggior inconveniente è una grande sensibilità all'umidità, che può fortemente abbassarne le proprietà barriera così come quelle termo-meccaniche [96].

La miscelazione con altri polimeri biodegradabili può rappresentare una possibile soluzione a tale problema. In letteratura infatti si riportano esempi che mostrano che le proprietà meccaniche e di barriera all'acqua di film di gelatina sono state incrementate grazie al *solution mixing* con carboidrati con alto peso molecolare come l'amido o il chitosano [97, 98, 99], con altre proteine come le proteine della soia [100], con polimeri sintetici come il polivinilalcol [101], con oligosaccaridi e alcuni acidi organici [102, 103].

La possibilità di ottenere schiume stabili con una buona morfologia cellulare è un altro importante ostacolo per l'uso della gelatina plasticizzata nelle applicazioni convenzionali. Infatti la bassa permeabilità ai gas, la scarsa cristallinità e l'alta viscosità sono inconvenienti notevoli da migliorare.

Il PBS è un polimero semicristallino con eccellente biodegradabilità, buona processabilità, e proprietà meccaniche simili a quelle del polietilene, Il costo relativamente elevato e la carenza in alcune prestazioni, come il basso *melt strength* e l'elevata permeabilità ai gas, ne hanno fortemente limitato l'applicazione.

Anche in tal caso ne è stata proposta la miscelazione con altri polimeri

biodegradabili, come PLA [104], fibre naturali [105], amido [106], e proteine della soia [100], per migliorare le sue proprietà.

Il PBS è stato studiato anche al fine di produrne espansi. Zhang et al [107] hanno analizzato l'effetto delle condizioni di processo sulla morfologia delle schiume di PBS. Gli autori hanno utilizzato il bicarbonato di ammonio come agente espandente e hanno riscontrato che schiume a bassa densità possono essere ottenute soltanto aggiungendo del talco come agente nucleante. Poiché il PBS convenzionale non mostra buone proprietà di espansione, si è cercato di incrementarne la viscosità elongazionale al fine di migliorarne l'espandibilità. Son et al [108] hanno ottenuto schiume di PBS utilizzando CO₂ supercritica come agente espandente. Gli autori hanno usato una tecnica di *reactive compounding* per aumentare il peso molecolare del PBS e il suo *melt strength*. Similmente Lim et al [109] hanno usato due tipi di poliisocianato come agenti ramificanti nella matrice di PBS. Bahari et al [110] hanno investigato gli effetti di radiazioni sulla reticolazione di espansi di PBS e sulla sua degradazione.

Un'interessante strategia meno investigata per migliorare l'espandibilità di polimeri biodegradabili come il PBS e la TPG può essere rappresentata dalla loro miscelazione, al fine di migliorarne le proprietà reologiche, incrementare i processi di nucleazione delle celle, e regolare la diffusività e la solubilità dell'agente espandente.

A tal fine in questo lavoro è stato analizzato lo sviluppo di schiume a base di biomiscele di TPG/PBS. Sono state preparate miscele in diverse composizioni, caratterizzate tramite analisi termiche e reologiche, ed espanse utilizzando l'anidride carbonica come agente espandente. Una correlazione tra la morfologia delle schiume e le condizioni di processo è stata proposta alla luce delle proprietà termiche e reologiche delle miscele di partenza [94].

Materiali e Metodi

1 Materiali

1.1 PES

Il PES (Polietersulfone) è un polimero termoplastico amorfo con eccellente stabilità termica ad elevate temperature, in grado di sopportare carichi a temperature fino a 180°C per lunghi periodi, e conservare le proprietà meccaniche ed elettriche fino a 210°C. La resistenza allo scorrimento viscoso (*creep*) è buona specialmente se il materiale è rinforzato. Il PES è tenace e rigido per tutte le temperature e i suoi manufatti sono dimensionalmente stabili fino a 210°C. La struttura molecolare del PES, che si presenta color ambra semitrasparente, è riportata in figura 6.

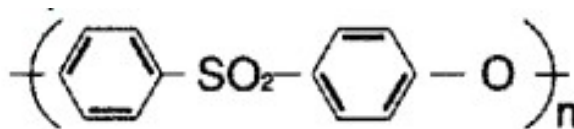


Figura 6. Struttura molecolare del PES.

Una sua grande caratteristica è di possedere proprietà ad alta temperatura migliori rispetto alle convenzionali resine ingegneristiche. Infatti il PES conserva ottime le sue proprietà nonostante l'uso continuo per lunghi periodi a temperature maggiori di 200°C, senza mostrare deterioramento fisico o cambiamenti dimensionali. Il PES possiede inoltre eccellenti proprietà di isolamento elettrico.

E' un polimero resistente agli oli ed al petrolio ad alte temperature e ad un elevato intervallo di PH di acidi e alcali. E' inoltre resistente agli idrocarburi alifatici, alcoli, benzene, grassi ed agenti pulenti e sgrassanti, mentre non è resistente agli acidi minerali concentrati, ai chetoni, agli idrocarburi clorati ed aromatici ed a molti materiali organici (cloroformio, acetone, cicloesano, etilacetato etc.). Il PES possiede eccellente resistenza all'idrolisi e può resistere a carichi per lunghi periodi in contatto con acqua pressurizzata a 150°C. Può essere utilizzato per applicazioni all'aria aperta solo se protetto da pigmenti di carbon black o da stabilizzatori UV.

Il PES può essere processato utilizzando le attrezzature convenzionali dell'*injection moulding* e dell'estrusione, ottenendo una buona stabilità dimensionale. Può essere sottoposto a lavorazioni meccaniche, e, come trattamenti superficiali, può essere metallizzato a vuoto, subire elettrodeposizione, verniciato o sottoposto a *etching*. Può essere saldato per frizione, con fonti di calore, tramite ultrasuoni oppure attraverso saldatura con solventi (cloruro di metilene).

Le principali applicazioni del PES riguardano: il settore automobilistico, dove viene impiegato per le ventole dei sistemi di raffreddamento ed altre applicazioni ad alte temperature; l'ingegneria elettrica, dov'è usato per relè e strutture per gli switch, supporti per circuiti elettrici prodotti per *injection moulding* e riflettori; l'ambito domestico, per misuratori e valvole per acqua calda; spazzole elettricamente riscaldate; e il settore medico, dov'è applicato per centrifughe da laboratorio, lampade e riflettori, attrezzature odontoiatriche.

Il polimero utilizzato in queste miscele è il PES Ultrason 3010 NAT della BASF (Germania).

1.2 PEN

Il PEN è un polimero termoplastico semicristallino con identificativo Polietilene-2,6-naftalato e formula molecolare $(C_{14}H_{12}O_4 \cdot C_2H_4O_2)_x$. Esso è un poliesteri con struttura molto simile a quella del PET, ma con prestazioni superiori, con l'unica differenza della sostituzione dell'anello benzenico con un anello naftalenico.

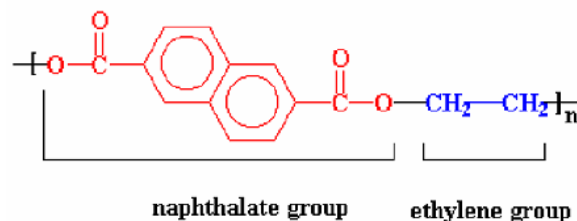


Figura 7. Struttura molecolare del PEN.

Il PEN presenta una eccellente stabilità termica alle alte temperature e una buona resistenza a sopportare carichi meccanici per lunghi periodi fino alla temperatura di 160°C, inoltre mantiene le sue proprietà meccaniche ed elettriche fino alla temperatura di 180°C. Il polimero possiede una temperatura di transizione vetrosa di 120°C, una

temperatura di fusione di 260°C, una densità di 1.35 - 1.36 g/cm³ ed è insolubile in acqua. Inoltre mostra ottime proprietà barriera ed è particolarmente indicato per l'imbottigliamento di bevande suscettibili all'ossidazione come la birra, e come *packaging* in film sottili per la protezione degli alimenti. Tale polimero è impiegato anche nell'industria fotografica per sistemi fotografici avanzati e nell'area elettrica e elettronica.

Il PEN può essere processato attraverso i più comuni metodi quali *injection moulding*, estrusione e miscelazione, mantenendo una buona stabilità dimensionale. Per la preparazione delle miscele si è usato il PEN homopolymer Teonex TN8065S della Teijin Kasei (Giappone).

1.3 TPG

I polimeri naturali stanno emergendo grazie alla loro capacità di formare materiali plastici a seguito del processo di plasticizzazione. Tra i materiali bio-sostenibili rivestono una posizione di rilievo le proteine, rese adatte alle tecnologie di processo dei polimeri termoplastici grazie all'aggiunta di plasticizzanti. Questi ultimi sono sostanze a basso peso molecolare che si dissolvono nel polimero, incrementandone il volume libero, con conseguente aumento di mobilità e riduzione della T_g. Nel caso delle proteine, acqua e glicerolo sono i plasticizzanti finora più conosciuti e impiegati [20].

La gelatina è una proteina derivata dalla parziale idrolisi del collagene. Pelli bovine e suine sono le fonti principali di gelatina, che è molto usata nell'industria alimentare. Negli ultimi decenni sono state considerate anche fonti alternative, come il pesce e il pollame [94]. La TPG è caratterizzata da interessanti proprietà meccaniche ed eccellenti proprietà barriera all'ossigeno. Il maggior inconveniente è una grande sensibilità all'umidità, che può fortemente abbassarne le proprietà barriera così come quelle termomeccaniche [96].

In questo lavoro la gelatina, ricavata da pelle bovina di tipo B (CAS 9000-70-8) è stata plasticizzata con glicerolo (CAS 56-81-5), per ottenere la gelatina termoplasticizzata (TPG); entrambi i prodotti sono stati acquistati dalla Sigma-Aldrich (Italia).

1.4 PBS

Il polibutilene succinato è un polimero termoplastico della famiglia dei poliesteri. Il PBS è un poliesteri alifatico biodegradabile con proprietà paragonabili a quelle del polipropilene. L'esterificazione diretta dell'acido succinico con 1,4-butandiolo è il modo più comune di ottenere il PBS. La sua struttura molecolare è rappresentata in figura 8.

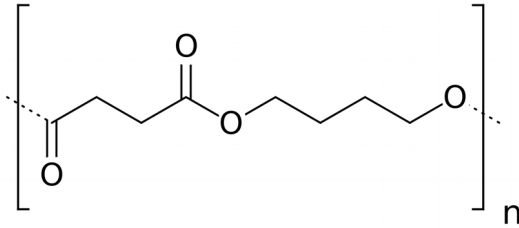


Figura 8. Struttura molecolare del PBS.

Il PBS è un polimero semicristallino con eccellente biodegradabilità, buona processabilità, e proprietà meccaniche simili a quelle del polietilene. Il costo relativamente elevato e la carenza in alcune prestazioni, come il basso *melt strength* e l'elevata permeabilità ai gas, ne hanno molto limitato l'applicazione [94]. Il polimero può essere processato per *injection moulding*, *extrusion moulding* o *blown moulding*, usando le normali attrezzature per le poliolefine [38].

PBS Bionolle 1903, con $T_g = -32^\circ\text{C}$ e $T_m = 113^\circ\text{C}$, prodotto dalla Showa High Polymers (Giappone) e fornito dalla Toyo Plastics Co. (Osaka, Giappone), è il polimero utilizzato in questo studio.

1.5 PEEK

Il PEEK è un polimero semicristallino ad alte prestazioni con ottima resistenza chimica, grazie alla sua struttura aromatica, ed eccellenti proprietà meccaniche [83]. Inoltre la possibilità di utilizzo ad elevate temperature ($T_g = 145^\circ\text{C}$, $T_m = 345^\circ\text{C}$) lo rendono adatto per applicazioni ingegneristiche [84]. La sua struttura molecolare è riportata in figura 9.

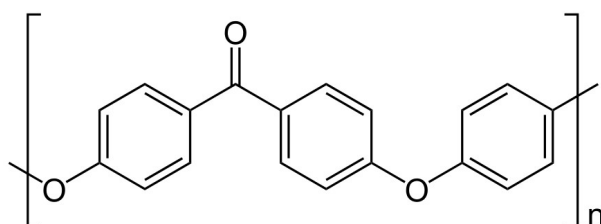


Figura 9. Struttura molecolare del PEEK.

Il PEEK è spesso utilizzato come matrice per compositi termoplastici grazie alla sua buona adesione con le fibre di vetro e di carbonio [85]. Esso possiede eccezionale stabilità termica, ed esibisce solo una minima perdita di peso fino a 500°C quando riscaldato in aria a 10°C/min. Inoltre, data la sua eccellente resistenza ai solventi, solo pochi solventi sono noti come capaci di influenzarlo, tra questi ci sono l'acido solforico e una miscela 50/50 di triclorobenzene/fenolo [111].

Il polimero utilizzato in questo lavoro è PEEK Victrex 450G della Victrex (Regno Unito).

1.6 PEI

Il PEI è un polimero termoplastico ad alte prestazioni, amorfo, con elevata temperatura di transizione vetrosa ($T_g = 220^\circ\text{C}$), elevate proprietà meccaniche [86, 87], buone proprietà elettriche [87], ma resistenza chimica inferiore al PEEK [85]. La sua struttura molecolare è riportata in figura 10.

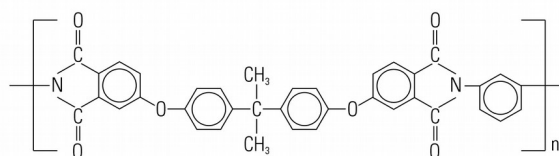


Figura 10. Struttura molecolare del PEI.

Il PEI esibisce modulo e resistenza elevati, combinati con una buona processabilità. Mostra inoltre elevata resistenza al calore, essendo in grado di resistere a esposizioni per lunghi periodi a temperature elevate, con un'eccellente stabilità termica.

Per le attività di ricerca si è usato l'Ultem 1000 della SABIC Innovative Plastic

(Arabia Saudita).

1.7 Nanocarica (Grafite Espansa)

La nanocarica utilizzata come additivo della fase PEN delle miscele PES/PEN è stata la grafite espansa (EG). La grafite è un materiale stratificato, consistente in una struttura in cui gli atomi di carbonio sono tenuti insieme nello stesso piano da legami covalenti, mentre interazioni di Van der Waals legano i vari strati. Per preparare la grafite espansa, un acido inorganico ossidante (ad esempio acido nitrico o solforico) è intercalato all'interno degli strati di grafite, che, sotto riscaldamento, porta all'espansione degli strati di grafite [112]. La grafite espansa ($\sim 4-100 \text{ W/m K}$) [113] è considerata promotrice di trasferimento di calore [113, 114], e può migliorare la bassa conducibilità termica dei materiali polimerici ($0.2-0.4 \text{ W/m K}$) [115].

Le dimensioni delle piastrine di grafite espansa utilizzate sono: larghezza $< 65 \mu\text{m}$ e spessore $< 1 \mu\text{m}$. La grafite espansa TG-741 è stata fornita da GrafTech International Holdings.

1.8 Agente espandente (Anidride Carbonica)

L'agente espandente utilizzato per il processo di espansione di tutte le miscele studiate è l'anidride carbonica, purezza 99.9%, fornita dalla Rivoira (Italia).

L'anidride carbonica, dopo il divieto di utilizzo dei CFC, è diventata uno degli agenti espandenti più utilizzati essendo chimicamente inerte, non tossico, non infiammabile, economico, ed avendo un'adeguata, sebbene non elevata, solubilità in molti polimeri [57].

La CO_2 è stata sempre utilizzata in condizioni tali da portarla al suo stato supercritico: $T_c = 31.1^\circ\text{C}$, $P_c = 73.8 \text{ bar}$. Un fluido si definisce supercritico quando si trova in condizioni di temperatura superiore alla temperatura critica e pressione superiore alla pressione critica. In queste condizioni le proprietà del fluido sono in parte analoghe a quelle di un liquido (come ad esempio la densità) ed in parte simili e quelle di un gas (come ad esempio la viscosità) [116].

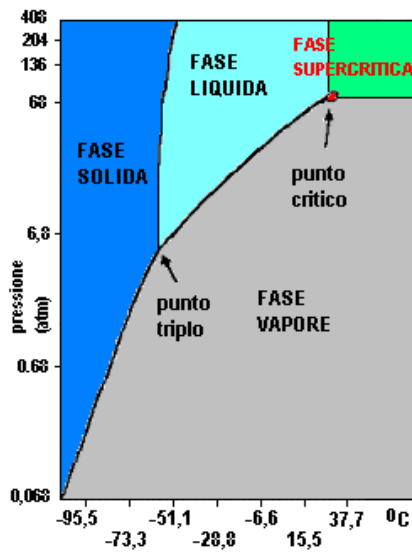


Figura 11. Diagramma di fase dell'anidride carbonica.

Lo stato fisico supercritico non esiste in natura, per raggiungerlo è necessario sottoporre il fluido ad adeguate condizioni di temperatura e pressione. Le proprietà dei fluidi supercritici vengono frequentemente descritte come intermedie tra quelle dei gas e quelle dei liquidi, il che può essere compreso se si considera che le fasi gassosa e liquida diventano indistinguibili intorno al punto critico [116].



Figura 12. Evoluzione dell'interfaccia tra la fase solida e la fase liquida con l'aumento di temperatura e pressione, fino alla sua scomparsa al raggiungimento del punto critico.

I fluidi supercritici sono interessanti candidati in diverse applicazioni dell'ingegneria di processo. In particolare interessano l'elevato coefficiente di diffusività, il basso coefficiente di viscosità e l'assenza di tensione superficiale (proprietà che facilita il potere di diffusione nei mezzi porosi).

Uno degli aspetti di maggior rilievo è la variazione della solubilità. In un fluido supercritico la solubilità tende ad aumentare con la densità del fluido (a temperatura costante). Nella CO_2 avviene un cambiamento drastico della densità con la pressione

vicino al punto critico, il che spiega l'utilità di poter disporre di un fluido che cambi la sua densità, e quindi la sua solubilità, con una variazione anche piccola di pressione [116].

La CO₂ è stata selezionata anche per il suo potere plasticizzante, che ha permesso di espandere alcuni dei polimeri utilizzati anche a temperature inferiori a quella di transizione vetrosa. E' infatti noto che i gas compressi alterano i legami tra i componenti dei materiali solidi, e un incremento nella mobilità delle catene va correlato a una diminuzione della T_g. La dissoluzione di CO₂ può quindi ridurre, a volte anche drasticamente, la T_g dei polimeri amorfi. Poiché la plasticizzazione si riferisce a un incremento della mobilità molecolare, la depressione di T_g può essere usata come misura del grado di plasticizzazione. La riduzione della T_g è un effetto termodinamico dovuto alle interazioni intermolecolari tra la CO₂ e il polimero. Interazioni più forti tra il polimero e l'anidride carbonica incrementano la depressione della T_g, poiché aumentano la flessibilità delle catene [117, 118].

2 Metodi

2.1 Preparazione matrici

Estrusione

Le miscele di PES/PEN e di PES/PEN_EG sono state preparate mediante un processo di estrusione. L'estrusore è essenzialmente una pompa con una fortissima azione miscelante. È un'apparecchiatura molto versatile, che può essere usata sia singolarmente sia congiuntamente ad altre macchine. L'estrusore è essenzialmente costituito da un motore che fa ruotare una vite (estrusore monovite) o due viti (co- o contro-rotanti, estrusore bivite) in un cilindro riscaldato (*barrel*). A causa del moto di avanzamento impresso, il materiale prima passa attraverso una zona di plasticizzazione, in cui viene fuso, poi di pressurizzazione. Attraversando una strizione finale (*die*) avviene la formatura. Gli estrusori bivite sono più complessi, ma hanno vantaggi notevoli:

- maggiore efficienza di miscelazione
- maggiore portata
- temperatura nel fuso più uniforme

É da notare come il collegamento tra il motore e la vite (o le viti) viene di norma effettuato mediante un giunto disaccoppiato, che cede meccanicamente se la coppia resistente esercitata dal polimero risulta essere superiore ad un valore di sicurezza per il corretto funzionamento del motore. Normalmente gli estrusori sono sempre forniti di un sistema di controllo elettronico del momento torcente esercitato dal polimero, che permette di impostare un valore di soglia inferiore a quello meccanico. L'alimentazione del materiale è il primo stadio dell'estrusione ed avviene attraverso la tramoggia. Di norma si usano dei granuli di polimero e additivi di dimensioni di qualche millimetro, ma è possibile alimentare anche del materiale tritato, polveri e liquidi. In quest'ultimo caso la pressione del liquido deve essere opportunamente innalzata oltre quella atmosferica. Lo stadio successivo è la plasticizzazione del materiale, ottenuta aumentando la temperatura del polimero oltre la temperatura di fusione, generalmente attraverso delle resistenze elettriche disposte all'esterno del cilindro. Il numero di resistenze controllabili indipendentemente dal sistema di controllo dell'estrusore indica il numero di zone dell'estrusore. L'importanza di un alto numero di zone nell'estrusore risiede nella maggiore articolazione del profilo di temperatura imponibile al polimero. Ogni zona di un estrusore è dotata di una termocoppia di controllo, di una o più resistenze e di un sistema di raffreddamento, ad aria o a liquido. A seconda della temperatura impostata, la misura di temperatura fornita dalla termocoppia fa riscaldare o raffreddare la zona. Successivamente il fuso polimerico viene pressurizzato e spinto attraverso un sistema, più o meno complesso, di formatura (*die*).

L'estrusore bivate utilizzato per la produzione delle matrici è un estrusore bivate Haake Rheocord PTW25P (Germania), avente viti coniche, controrotanti, di diametro medio 25 mm e rapporto $L/D=15$ (figura 13).

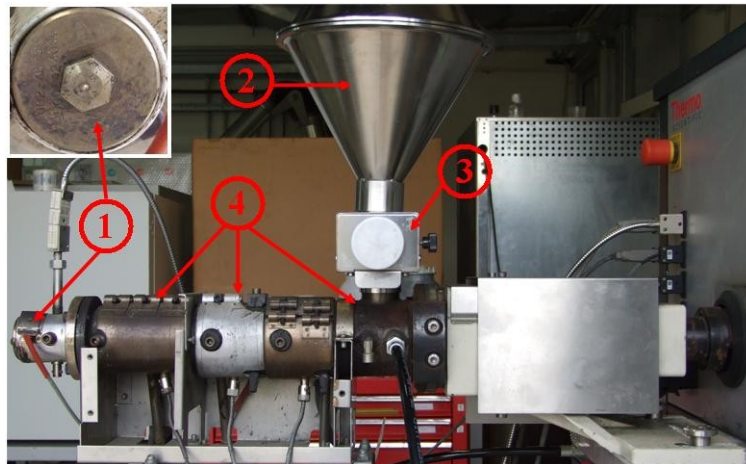


Figura 13. Estrusore - (1) Die; (2) Tramoggia; (3) Dosatore; (4) Cilindro (Barrel) suddivisibile in tre sezioni: sezione di alimentazione, sezione di fusione o di transizione, sezione di trasporto.

Tutti i materiali prima di essere processati sono stati essiccati in stufa, sotto vuoto, a 120°C per 24 ore allo scopo di prevenire fenomeni di degradazione legati all'igroscopicità dei materiali. Per lo stesso motivo, si è reso necessario l'ausilio di azoto gassoso al fine di creare un atmosfera inertizzata, durante la fase di alimentazione dei materiali in tramoggia, per la produzione della miscela. L'estruso ottenuto, in forma di "spaghetto" (*rod Die*) di piccolo diametro (*nozzle: 2.0 mm*) è stato raffreddato in una vasca contenente acqua e successivamente granulato mediante un pellettizzatore.

Miscelazione

Le miscele di PBS/TPG sono state preparate all'interno di un miscelatore Haake Rheomix 600, una macchina che permette di sottoporre a miscelazione uno o più materiali, imponendogli una storia termica. Esso consiste in una camera, che può essere riscaldata, con un volume ridotto in cui vengono inseriti i materiali da sottoporre a miscelazione. Tale azione è esercitata da uno o più rotori, aventi forma opportuna. Questi possono essere corotanti o controrotanti. L'azione maggiore viene esercitata nel caso di rotori corotanti interpenetranti, cioè con i letti di un rotore che penetrano tra i letti dell'altro.

Il miscelatore utilizzato è dotato di due rotori controrotanti non interpenetranti. Il volume a disposizione per il materiale è di 50cm³, e il riscaldamento avviene mediante tre resistenze elettriche, controllate indipendentemente. In figura 14 è riportato lo

schema di un miscelatore interno.

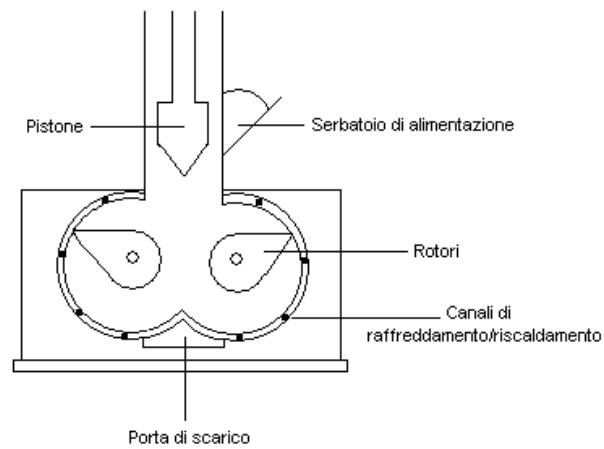


Figura 14. Schema di un miscelatore.

2.2 Preparazione dei materiali per le caratterizzazioni

Lo stampaggio per compressione di tutti i materiali è stato realizzato grazie a una pressa del tipo Collin P300P GmbH (Germania), riportata in figura 15.

Piastre delle varie miscele, di diverso spessore, per analisi termiche, reologiche, dinamico-meccaniche, morfologiche, e campioni per le prove di assorbimento ed espansione, sono state preparate secondo uno specifico programma di temperatura e pressione, che sarà descritto più nel dettaglio in seguito per ciascuna sezione.



Figura 15. Pressa Collin P300P.

2.3 Processo di espansione

I campioni di tutte le miscele da espandere sono stati sottoposti ad un preventivo assorbimento dell'agente espandente all'interno della camera di solubilizzazione di un "reattore batch". I campioni sono stati posti nel reattore secondo condizioni di solubilizzazione (temperatura, pressione e tempo) specifici per ogni sistema, che saranno dettagliate in seguito. La solubilizzazione avviene sottoponendo il materiale a pressioni e temperature alle quali la diffusività dell'agente espandente è sufficientemente elevata ma a cui non avvengano fenomeni di degradazione. La quantità di agente espandente presente nel polimero varia in funzione della pressione, della temperatura e del tempo di saturazione.

Una volta terminata la fase di solubilizzazione, è possibile scegliere in base alle esigenze sperimentali e alla natura dei materiali adoperati, la tipologia di espansione da effettuare.

- TIPS (*Temperature Induced Phase Separation*) in cui l'instabilità termodinamica viene indotta mediante un aumento di temperatura nel sistema. In tal caso i campioni vengono espansi allo stato solido, poiché hanno T_g superiori alla temperatura di solubilizzazione e alla temperatura ambiente. La camera del

reattore è depressurizzata molto lentamente, in modo da non generare instabilità nel materiale che possano causare la fuoriuscita del gas, i campioni vengono estratti dal reattore, immediatamente pesati per valutare la percentuale di gas assorbita, ed espansi in olio siliconico portato alle temperature di espansione di interesse. La stabilizzazione dell'espanso avviene per immersione in acqua fredda per evitare il collasso della struttura. Con questa tecnica sono state espanso le miscele di PES/PEN e di PEEK/PEI.

- PIPS (*Pressure Induced Phase Separation*) in cui l'instabilità termodinamica è indotta da una brusca riduzione di pressione. In tal caso i campioni vengono espansi direttamente all'interno del reattore batch dopo la fase di assorbimento del gas. I campioni solubilizzano a temperature superiori alla loro T_g e dunque non è possibile estrarli dal reattore senza evitarne l'espansione. Dunque i campioni si espandono poiché la pressione viene rilasciata istantaneamente, o secondo determinati profili di velocità, evacuando la camera del reattore tramite l'azionamento di un'elettrovalvola. Con questa tecnica sono state espanso le miscele di PBS/TPG.

Il reattore batch è un'apparecchiatura costituita da un cilindro termostato in cui è possibile iniettare gas ad alta pressione e da un sistema di valvole per il controllo dell'immissione ed espulsione del gas. Il reattore, inoltre, è equipaggiato con termocoppie e trasduttori di pressione per il controllo delle variabili.

Per raggiungere le pressioni di solubilizzazione sperimentate, è stata collegata a monte del reattore una pompa a siringa della Teledyne Isco (modello 500D) che permette di raggiungere agevolmente alte pressioni e portare la CO_2 nello stato supercritico.

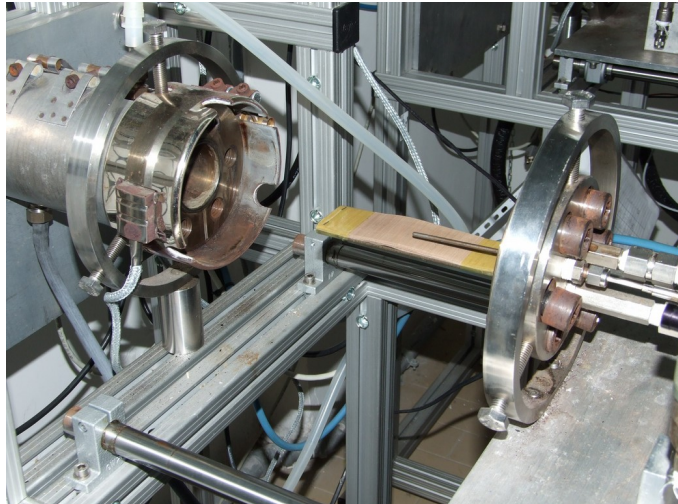


Figura 16. Reattore batch.

3 Caratterizzazioni

3.1 Analisi DSC

La calorimetria differenziale a scansione è una tecnica di analisi termica che registra le variazioni di entalpia del materiale in esame in funzione della temperatura o in funzione del tempo, a temperatura fissata.

Un portacampione contenente il materiale di indagine ed un portacampione di riferimento, sono fissati in posizione simmetrica all'interno di una camera e vengono riscaldati a velocità costante tramite resistenze di riscaldamento. La differenza nelle temperature rilevate dai sensori posti sotto il campione ed il riferimento fornisce un segnale di correzione per le potenze delle unità di riscaldamento incaricate di realizzare la coincidenza tra le temperature. La differenza tra le energie fornite dai riscaldatori è quindi misurata e registrata come funzione lineare del tempo e della temperatura.

Prima di una transizione la differenza di energia tra campione e riferimento al variare di T è costante; non appena il campione subisce una transizione, il sistema di riscaldamento del campione deve fornire ulteriore energia (nel caso di trasformazione endotermica) o minore energia (nel caso esotermico) per mantenere coincidenti la temperatura del campione e del riferimento. Questa variazione della differenza di energia si mostra come una curva nella registrazione DSC. Alla fine della transizione la

variazione di energia fornita al campione per mantenere le temperature equivalenti è di nuovo costante.

La versatilità della tecnica DSC trae origine dal fatto che la maggior parte delle trasformazioni fisiche o delle reazioni chimiche producono variazioni di energia nel sistema. Tale analisi termica è definita “differenziale” in quanto viene confrontato il comportamento del campione con quello di un materiale di riferimento che durante l’analisi non subisce nessun cambiamento né fisico né chimico; mentre è definito a “scansione” in quanto la temperatura del campione e del riferimento viene aumentata sistematicamente.

Il calorimetro differenziale a scansione utilizzato in questo lavoro è stato il modello Q1000 della TA Instruments (New Castle, DE-USA).

3.2 Analisi dinamico-meccanica

L’analisi dinamico meccanica (DMA) è basata sulla periodica applicazione di sforzo (*stress*) o deformazione (*strain*) al materiale, al variare della temperatura. Le curve risultanti consentono di rilevare proprietà termiche e meccaniche del materiale in esame.

Ricordiamo che nei solidi elastici lo sforzo è proporzionale alla deformazione

$$\sigma = E \epsilon \quad (\text{Legge di Hooke})$$

mentre nei fluidi viscosi lo sforzo è proporzionale alla velocità di deformazione

$$\tau = \eta \partial \gamma / \partial t \quad (\text{legge di Newton})$$

dove η è la viscosità.

Per alcuni materiali la relazione tra sforzo e deformazione è intermedia tra questi due casi limiti. Tali materiali sono indicati come materiali viscoelastici e tra i più importanti vi sono proprio i polimeri.

Nella DMA uno sforzo leggero è applicato in maniera sinusoidale in modo che il campione rimanga sempre all'interno della regione elastica della sua curva sforzo-deformazione. Per un materiale perfettamente elastico sforzo e deformazione sono perfettamente in fase (figura 17).

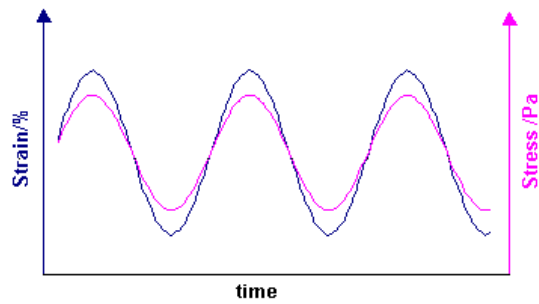


Figura 17. Le curve sforzo-deformazione in fase per i materiali perfettamente elastici.

Per i fluidi viscosi sotto carico dinamico invece, le curve sforzo-deformazione sono sfasate di 90° visto che la deformazione è proporzionale alla velocità di cambiamento dello sforzo (figura 18).

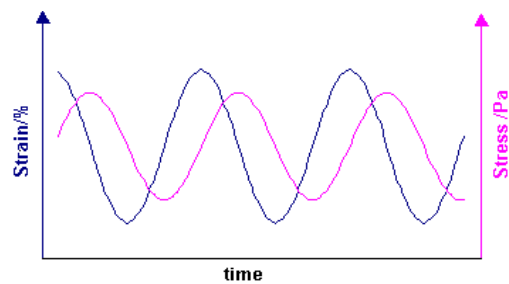


Figura 18. Le curve sforzo-deformazione sfasate di 90° per i fluidi viscosi.

Molti materiali polimerici mostrano invece una combinazione di entrambi i tipi di comportamento, essi reagiscono elasticamente e fluiscono di una certa entità contemporaneamente. Le curve sforzo e deformazione sono perciò sfasate di un δ (sfasamento) che varia tra 0 e 90° .

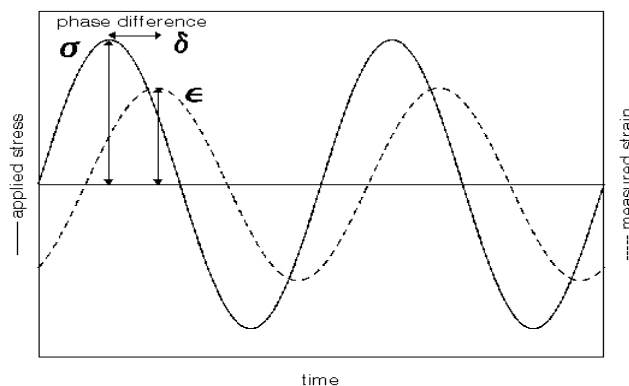


Figura 19. Sfasamento δ delle curve sforzo-deformazione per i materiali polimerici.

Il modulo E è il rapporto tra *stress* e *strain*; per un materiale viscoelastico tale

modulo è una quantità complessa

$$E = E' + iE''$$

dove E' è la componente in fase (storage modulus), mentre E'' è la componente fuori fase (loss modulus). Il rapporto E''/E' è uguale alla tangente dell'angolo di fase δ . Attraverso l'analisi dinamico-meccanica è possibile ottenere le tre quantità E' , E'' e $\tan\delta$. La $\tan\delta$ è indice dell'ammontare di energia meccanica dissipata come calore durante il ciclo di carico/scarico. Se ne deduce che per un materiale perfettamente elastico $\tan\delta$ è zero mentre per un fluido viscoso $\tan\delta$ è infinita.

Esistono diverse configurazioni geometriche per la prova DMA, come riportato in figura 20.

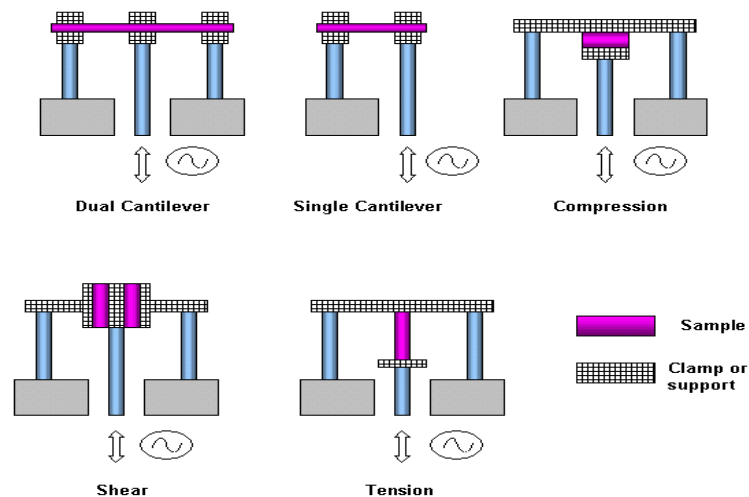


Figura 20. Tipologie di applicazione dello sforzo in una classica attrezzatura DMA.

In questo lavoro è stata impiegata una DMA TRITON modello Tritec 2000, utilizzando geometrie di prova differenti (che saranno dettagliate in seguito) in base alle esigenze sperimentali.

3.3 Analisi reologica

Nei polimeri sottoposti a scorrimento, la resistenza del fluido alla forzante diminuisce all'aumentare di quest'ultima, ossia all'aumentare della velocità di deformazione la risposta del fuso polimerico passa da un comportamento newtoniano ad

un comportamento pseudoplastico (o di *shear thinning*) non newtoniano in cui la viscosità diminuisce. Il comportamento di *shear thinning* è generalmente dominante alle velocità di deformazione che si realizzano nei dispositivi di processo per polimeri, per cui esso va considerato come la caratteristica di maggior rilievo del comportamento non newtoniano dei polimeri.

Da un punto di vista prettamente pratico, è opportuno rilevare che questa proprietà facilita i flussi veloci ed allevia il problema di una generazione di calore eccessiva dovuta allo sforzo viscoso. L'equazione costitutiva dei fluidi newtoniani non può chiaramente descrivere lo *shear thinning*. L'effetto reologico opposto allo *shear thinning* è lo *shear thickening*, comunemente definito comportamento dilatante.

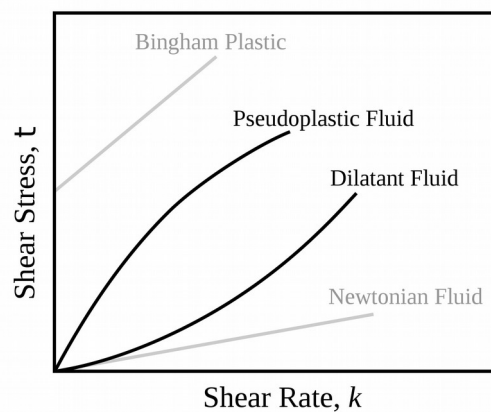


Figura 21. Classificazione reologica dei materiali.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro per le misure reologiche è stato un reometro rotazionale a controllo di sforzo Haake RheoScope MARS III, equipaggiato con piatti paralleli del diametro di 20 mm.

La geometria di prova va individuata scegliendo la coppia di *tools* da montare su motore e trasduttore. La scelta va ovviamente condotta tenendo conto del tipo di materiale che si intende testare e del tipo di prova. Le geometrie di prova tipicamente impiegate in caso di fusi polimerici sono quella piatto-piatto e quella piatto-cono.

Il test impiegato per la caratterizzazione delle proprietà viscoelastiche è stato il *dynamic frequency sweep test*, in cui il campione viene sottoposto a una deformazione sinusoidale nel tempo del tipo $\gamma(t) = A\sin(\omega t)$ di ampiezza A costante, in un definito range di frequenze; una prova di questo tipo consente di ottenere gli spettri in frequenza del modulo elastico e dissipativo del materiale.

3.4 Misure di densità

Le misure di densità sui materiali espansi sono state effettuate con la bilancia idrostatica sfruttando il principio di Archimede: “Un corpo immerso in un fluido riceve una spinta verso l'alto uguale al peso del volume di fluido spostato”.

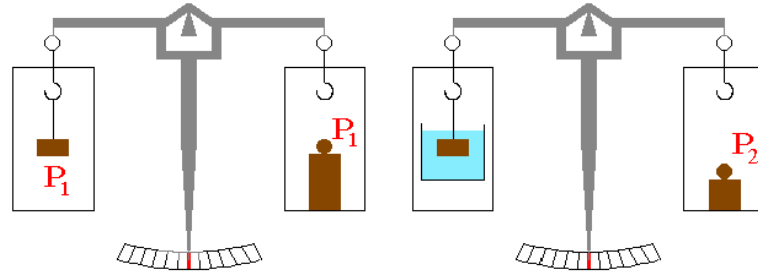


Figura 22. Schema esplicativo delle misure di densità con pesata idrostatica.

Con la bilancia idrostatica si determina il peso P_1 del materiale in esame in aria e poi il peso P_2 del materiale nel liquido di misura.

$$P_1 = V(\rho - \rho_{aria})g$$

$$P_2 = V(\rho - \rho_{liquido})g$$

Facendo il rapporto di queste due equazioni, si ricava la densità relativa al liquido del materiale in esame.

Le misure di densità svolte su tutti gli espansi prodotti hanno seguito la norma ASTM D792. Il liquido di misura scelto è stato l'acqua in tutti i casi eccetto che per le miscele di PBS/TPG, in cui è stato usato tetraidrofurano poiché la gelatina è solubile in acqua. In alcuni casi è stata utilizzata la densità misurata per ricavare la porosità (Φ) degli espansi, secondo la seguente formula

$$\Phi = \left[1 - \frac{\rho_f}{\rho_b} \right] \times 100$$

in cui ρ_f è la densità della schiuma e ρ_b la densità della matrice.

3.5 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) è uno strumento operante in condizioni

di vuoto spinto nel quale il campione viene fatto interagire con un fascio di elettroni ad elevata energia (elettroni primari). Dalle modificazioni provocate dal fascio nella struttura elettronica del campione vengono originati e raccolti numerosi segnali, utilizzabili per la formazione d'immagini della struttura morfologica del campione e della sua composizione chimico-fisica.

Il principio di funzionamento del SEM si basa sull'interazione tra un fascio di elettroni che bombarda il campione ed il campione stesso. Per effetto di questa interazione il campione emette una serie di segnali che sono caratteristici della sua struttura superficiale. Infatti, quando elettroni veloci colpiscono un materiale, lo ionizzano, causando l'emissione di un elettrone dagli orbitali interni; la lacuna formata si viene allora occupata da un elettrone proveniente da un orbitale più esterno, al fine di eliminare l'instabilità energetica: il salto energetico effettuato si traduce nell'emissione di un fotone X di energia pari alla differenza di energia tra gli orbitali interessati. Questo processo determina una lacuna in un orbitale ancora superiore, per cui si ha un'ulteriore transizione a questo livello con emissione di un nuovo fotone X di energia pari a questo nuovo salto. Queste transizioni tra livelli elettronici danno dunque luogo ad un insieme di raggi X distribuiti secondo uno spettro discreto di energie dette "righe caratteristiche" univocamente attribuite all'elemento essendo così possibile rilevare la presenza dell'elemento stesso in un campione.

L'ingrandimento che può essere fornito da un SEM varia da 10 a 200000 volte. La risoluzione, definita come distanza minima osservabile tra due oggetti presenti sul campione, è funzione di vari fattori: il più importante è la lunghezza d'onda della radiazione usata. Due oggetti separati da una distanza inferiore a quella della lunghezza d'onda sono interpretati come un unico centro di diffusione e non sono quindi riprodotti separatamente sull'immagine. Lo schema di un tipico SEM è riportato in figura 23.

E' possibile schematizzare il SEM nel modo seguente:

- un sistema di illuminazione del campione;
- un sistema di rilevazione e trasferimento del segnale;
- un sistema di produzione e registrazione dell'immagine;

- un sistema del vuoto.

Le immagini possono essere ottenute con gli elettroni retrodiffusi, che consentono il contrasto di fase. Questi sono utilizzati soprattutto nell'osservazione di materiali compositi e rappresentano una buona opportunità di analisi per i materiali nanocompositi. Il campione emette elettroni retrodiffusi in misura tanto maggiore quanto maggiore è il numero atomico medio del materiale, producendo immagini in scala di grigio. Lo svantaggio delle immagini ottenute con elettroni retrodiffusi è rappresentato dalla risoluzione inferiore rispetto alle immagini ottenute con elettroni secondari. Nel SEM viene utilizzato uno spettrometro a dispersione di energia.

L'analisi SEM richiede che il campione sia stabile alla bassa pressione presente all'interno del microscopio e che possieda conducibilità elettrica. La prima richiesta è soddisfatta essiccando il campione, la seconda, in caso di materiali non conduttivi come la plastica, ricoprendo il campione con uno strato conduttivo (grafite, oro); questo ultimo accorgimento consente anche lo smaltimento degli elettroni che si accumulerebbero in grande quantità sul campione e andrebbero ad influire negativamente sui rilevatori.

Il SEM utilizzato in questo lavoro è stato il Quanta 200 FEG della FEI (Paesi Bassi). Per ottenere le sezioni dei campioni da osservare al SEM è stato utilizzato in alcuni casi azoto liquido, nel quale sono stati immersi i campioni in modo da renderne possibile una rottura fragile.

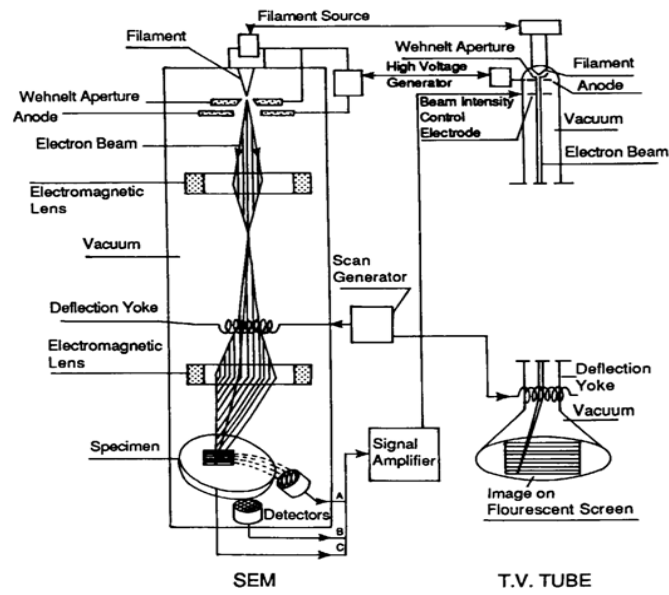


Figura 23. Schema dell'apparato di un SEM.

3.6 Analisi dei parametri morfologici

Dalle immagini acquisite al SEM, e dai dati delle misure di densità, si ricavano i parametri morfologici degli espansi, secondo le equazioni

$$N_0 = \left(\frac{n}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{1 - V_f}$$

$$V_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}$$

in cui N_0 è il numero di celle nucleate, V_f è la frazione di vuoti della schiuma, ρ_s e ρ_f sono rispettivamente le densità del polimero e dell'espanso in g/cm^3 , n è il numero di celle nella micrografia SEM e A è l'area della micrografia in cm^2 .

La misura media delle celle è calcolata come media tra almeno 50 misurazioni.

3.7 Microscopia elettronica a trasmissione (TEM)

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) è un'ulteriore tecnica di microscopia elettronica basata sul passaggio e l'interazione di un fascio di elettroni con un dato campione. Gli elettroni vengono emessi da una sorgente (filamento di tungsteno) e sono focalizzati e accelerati da un sistema di lenti magnetiche. Il fascio di

elettroni confinato da due lenti condensatrici, che inoltre controllano la luminosità del fascio, attraversa l'apertura del condensatore e colpisce la superficie del campione. Gli elettroni che sono diffusi elasticamente consistono di raggi trasmessi che passano attraverso le lenti obiettivo. Le lenti obiettivo formano l'immagine visualizzata mentre le successive aperture, l'obiettivo e l'apertura dell'area selezionata vengono usati per scegliere degli elettroni diffusi elasticamente che formeranno l'immagine al microscopio. Infine, il fascio giunge al sistema di ingrandimento che consiste di tre lenti, la prima e la seconda lente intermedie che controllano l'ingrandimento dell'immagine e la lente del proiettore. L'immagine formata viene visualizzata su un monitor. I campioni da analizzare al TEM devono essere particolarmente sottili per permettere la penetrazione degli elettroni. Per tale motivo si ricorre all'utilizzo di un ultramicrotomo con punta in diamante effettuando tagli a temperature criogeniche al fine di ottenere campioni molto sottili.

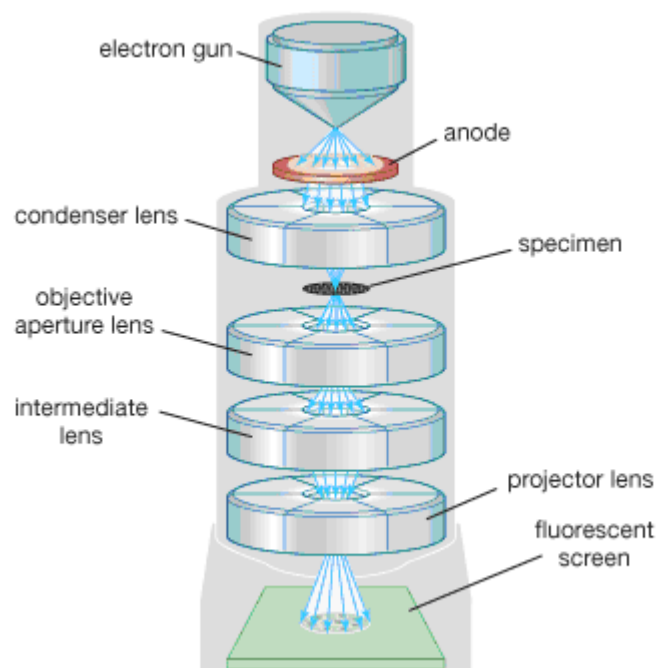


Figura 24. Schema dell'apparato di un TEM.

Le osservazioni sulle miscele sono state effettuate mediante TEM Tecnai G12 Spirit Twin con sorgente di emissione LaB6 della FEI (Eindhoven, Paesi Bassi). I campioni da osservare sono stati ridotti in film dello spessore di 70 nm con l'ausilio di un ultramicrotomo LKB (LKB, Stoccolma, Svezia).

Risultati sperimentali

1 Miscele immiscibili

1.1 Espansi PES/PEN

La prima parte dello studio sui sistemi immiscibili ha interessato la preparazione, la caratterizzazione termica, dinamico meccanica, e il processo di espansione di matrici costituite da Poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) / Poly(ether sulfone) (PES), e da PEN nanocaricato con grafite espansa / PES a varie percentuali. Tali miscele sono state ingegnerizzate per incrementare le prestazioni di resistenza ai solventi (tramite il ricorso al polimero PEN, che essendo semicristallino è debolmente attaccato dai solventi convenzionali) e di operatività ad alta temperatura (grazie al PES, che è dotato di temperatura di transizione vetrosa superiore a 215°C).

Il ruolo della composizione, della morfologia e delle condizioni di processo sulla cristallizzazione e sul comportamento dinamico meccanico delle miscele PES/PEN è stato analizzato con lo scopo di controllare la grandezza e la morfologia delle bolle generate durante il processo di schiumatura. L'espansione da stato solido con tecnica *TIPS*, di campioni solubilizzati con CO₂ supercritica, ha permesso di ottenere schiume ad alte prestazioni con elevata HDT, esteso intervallo di processo, e controllata morfologia cellulare, che risulta estremamente influenzata dalla morfologia iniziale delle matrici.

Preparazione e caratterizzazione dei materiali

Le miscele PES/PEN sono state preparate, secondo le composizioni riportate in Tabella 1, mediante processo di estrusione. Il profilo di temperatura utilizzato è stato: TS1 – TS2 – TS3 – TSD1 = 290°C – 300°C – 300°C – 290°C, la velocità delle viti 70 rpm, per un tempo di residenza di 5 minuti.

Miscela	PES (wt %)	PEN (wt %)
PES90/PEN10	90	10
PES75/PEN25	75	25
PES25/PEN75	25	75
PES10/PEN90	10	90

Tabella 1 . Formulazioni dei sistemi PES/PEN.

Campioni delle miscele, spessi 1 mm, sono stati preparati con la pressa idraulica tramite stampaggio per compressione a 290°C e 20 bar, per 3 minuti. Al fine di evitare la cristallizzazione del PEN durante il processo di raffreddamento, i campioni sono stati repentinamente raffreddati immergendoli in acqua fredda direttamente dallo stato fuso, mantenendoli in tale condizione per 120 secondi.

Le proprietà di cristallizzazione e di fusione della fase PEN sono state analizzate tramite analisi DSC, poiché possono influenzare il processo di espansione. In particolare i DSC sul PEN tal quale sono stati realizzati a differenti temperature di raffreddamento dallo stato fuso (1, 2, 5, 10°C/min); la successiva scansione in riscaldamento è stata invece effettuata sempre a 10°C/min. Il grado di cristallinità del PEN è stato calcolato tenendo conto dell'entalpia di fusione del PEN 100% cristallino uguale a 190 J/g [120].

Le proprietà dinamico-meccaniche sono state valutate usando la geometria *single cantilever* su campioni (dimensioni 30 mm x 10 mm x 1 mm) ritagliati dalle piastre stampate. L'ampiezza di oscillazione del test DMA è stata 50 µm e la frequenza utilizzata 1 Hz.

I campioni per il processo di solubilizzazione ed espansione (dimensioni 30 mm x 10 mm x 1 mm) sono stati ricavati dalle piastre stampate. Prima della solubilizzazione, i campioni sono stati essiccati in stufa da vuoto a 120°C per 24 ore. Il processo di assorbimento di CO₂ è stato effettuato all'interno della camera di solubilizzazione del reattore batch, a 80 bar e 50°C per 72 ore. Una volta estratti dal reattore, i campioni sono stati immediatamente pesati, per ricavare il valore di assorbimento del gas, e subito espansi allo stato solido, immergendoli in un bagno d'olio siliconico, mediante tecnica *TIPS*. Le temperature di espansione utilizzate sono state: 160, 180, 200 e 220°C, e, dopo l'immersione in olio per circa 10 secondi, i campioni sono stati repentinamente raffreddati in acqua fredda per stabilizzarne la struttura cellulare.

Sugli espansi ottenuti sono state effettuate misure della densità ed analisi SEM per

valutarne i parametri morfologici.

Morfologia delle miscele

Le matrici preparate sono state osservate al microscopio elettronico a scansione e le immagini delle superfici fratturate sono riportate in figura 25. La morfologia eterogenea presente in tutti i campioni è una diretta evidenza dell' immiscibilità del PES e del PEN nelle composizioni investigate. Si possono infatti osservare domini sferici di PES nelle miscele PES/PEN 10/90 (diametro medio di 1.5 μm , figura 25A) e 25/75 (diametro medio di 3.5 μm , figura 25B), mentre domini sferici di PEN sono presenti nelle miscele PES/PEN 75/25 (diametro medio di 1.5 μm , figura 25C) e 90/10 (diametro medio di 0.7 μm , figura 25D). La misura media di tali domini è proporzionale alla viscosità del polimero (la misura media delle sfere di PES è superiore a quella dei domini di PEN, alle stesse percentuali di fasi dispersa, a causa della minore viscosità del PEN rispetto al PES alla stessa temperatura) e all'ammontare della fase dispersa (la misura maggiore dei domini presenti si ritrova nelle miscele con il 25% di fase dispersa). Inoltre, la dimensione molto piccola dei domini di PEN nella miscela PES/PEN 90/10 è probabilmente responsabile del minor grado di cristallinità, come sarà discusso in seguito.

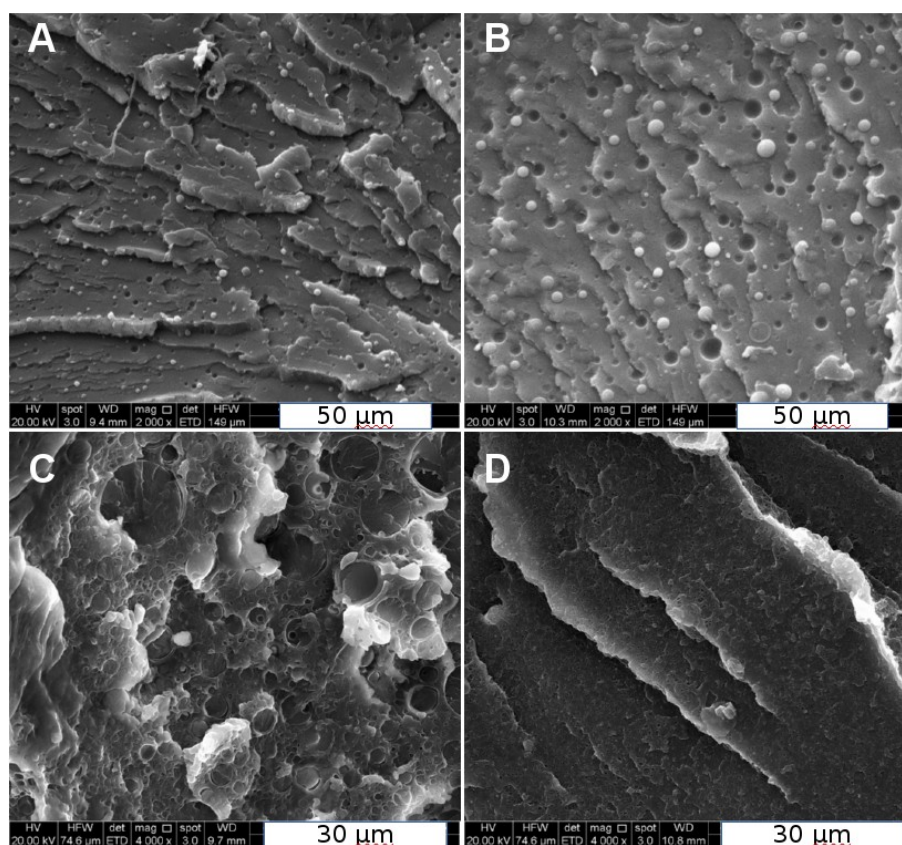


Figura 25. Micrografia SEM della superficie fratturata di campioni delle piastre stampate che mostrano la morfologia delle miscele: (A) PES/PEN 10/90; (B) PES/PEN 25/75; (C) PES/PEN 75/25; (D) PES/PEN 90/10 [82].

Analisi termica

Come riportato in Tabella 2, l'entalpia di cristallizzazione del PEN puro diminuisce all'aumentare della velocità di raffreddamento. In particolare, per velocità di raffreddamento di 5°C/min, il picco di cristallizzazione è scarsamente visibile (figura 26), mentre a 10°C/min nessun picco di cristallizzazione è chiaramente individuabile.

Fenomeni di *cold crystallization* avvengono durante la successiva scansione di riscaldamento effettuata a 10°C/min. Comunque, come riportato in Tabella 2, il grado di cristallinità sviluppato durante la scansione in riscaldamento è piuttosto basso se comparato a quello sviluppato durante il raffreddamento. Questi risultati mostrano che per ottenere dei campioni con PEN allo stato amorfo (necessario per massimizzare il grado di espansione di tale fase) si deve usare una velocità di raffreddamento di almeno 10°C/min.

Cooling Scan			Heating Scan			
Cooling rate (°C/min)	ΔH_c (J/g)	Peak T_c (°C)	Heating rate (°C/min)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	Peak T_m (°C)
1	18.70	205.8	10	2.80	21.50	260.6
2	6.20	195.3	10	0.47	6.74	262.3
5	4.19	225.3	10	1.20	5.40	263.6
10	0.00	-	10	1.33	1.33	261.4

Tabella 2 . Entalpia di cristallizzazione (ΔH_c), entalpia di fusione (ΔH_m), e temperatura di fusione (T_m) di campioni di PEN tal quale a diverse velocità di raffreddamento.

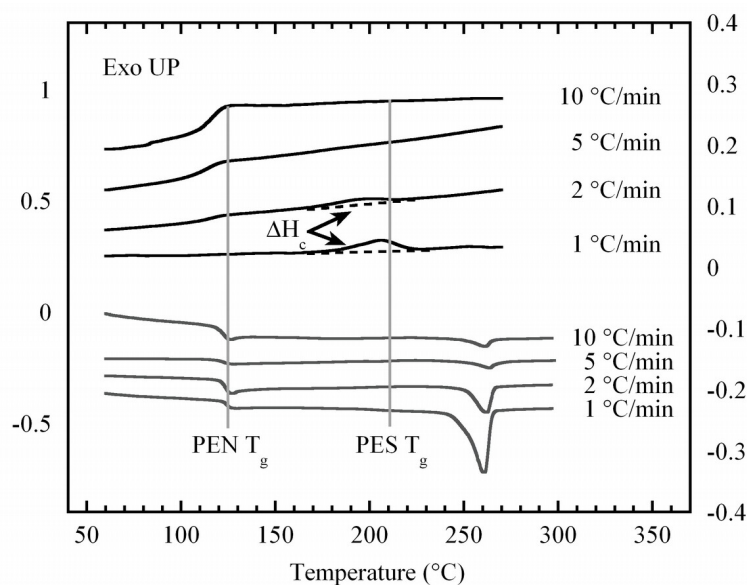


Figura 26. Effetto della velocità di raffreddamento sulla cristallizzazione del PEN tal quale: il gruppo di linee superiore è riferito alla scansione in raffreddamento dallo stato fuso alla specificata velocità di raffreddamento, il gruppo di linee inferiore è riferito alle scansioni in riscaldamento, tutte effettuate a 10°C/min, dei campioni raffreddati alla specificata velocità di raffreddamento [82].

A differenza del PEN puro, sono stati rilevati picchi esotermici nei termogrammi DSC delle miscele durante la scansione in raffreddamento a 10°C/min, come mostrato in figura 27A. Una fase cristallina si sviluppa dunque nelle miscele durante il loro raffreddamento. Il grado di cristallinità (X_c), calcolato come la percentuale in massa dei cristalli nella fase di PEN, risulta dipendente dalla composizione delle miscele PES/PEN. Infatti come riportato in Tabella 3, X_c è più alto nelle miscele contenenti il 90% e il 75% di PEN rispetto a quelle contenenti minori quantità (25% e 10%). Durante il riscaldamento dei campioni raffreddati velocemente il flusso di calore rilasciato dalla formazione dei cristalli era, in tutte le miscele, quasi uguale a quello assorbito per fonderli. Ciò conferma che i cristalli non si formano durante la fase di *quenching* dallo

stato fuso, e che i campioni trattati in tale modo possono essere considerati come miscele di polimeri amorfi.

La rampa in riscaldamento effettuata successivamente alla preparazione sui campioni raffreddati velocemente (figura 27B) mostra la presenza di una notevole *cold crystallization* del PEN. Ciò suggerisce che la fase di PES promuove la nucleazione dei cristalli nel PEN sia dallo stato fuso che nello stato solido, e che l'effetto nucleante è superiore quando il PES è la fase dispersa.

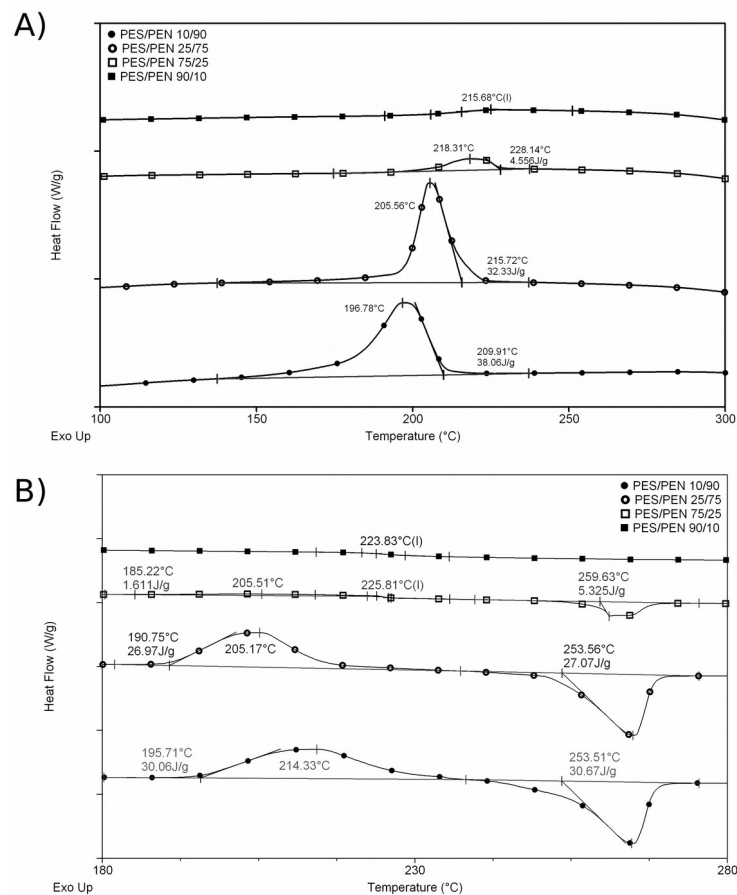


Figura 27. Scansioni DSC delle miscele PEN/PES: A) scansioni di raffreddamento dallo stato fuso (10°C/min), B) scansioni di riscaldamento dallo stato solido (10°C/min) [82].

Sample	Cooling scan from the melt			Heating scan after crystallization		
	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
Neat PEN	/	/	/	18.2	265.7	34.62
Neat PES	/	/	/	/	/	/
PES/PEN 90/10	12.2	225.7	2.32	2.9	264.8	0.55
PES/PEN 75/25	10.5	218.7	4.97	10.7	265.4	5.06
PES/PEN 25/75	19.9	205.6	28.29	21.2	266.2	30.23
PES/PEN 10/90	21.7	198.1	37.02	20.3	265.6	34.71

Tabella 3 . Grado di cristallinità (X_c - normalizzato sull'effettivo contenuto di PEN nella miscela), temperatura di cristallizzazione (T_c), temperatura di fusione (T_m), entalpia di cristallizzazione (ΔH_c), e di fusione (ΔH_m) del PEN misurata durante il raffreddamento dallo stato fuso, e durante il riscaldamento da temperatura ambiente.

Al fine di massimizzare la potenziale risposta meccanica e verificare se possa essere ottenuto un incremento delle temperature di servizio, campioni di ogni miscela sono stati condizionati termicamente al fine di permettere la completa cristallizzazione della fase PEN. In particolare, campioni di miscele amorfe sono stati tenuti per 30 minuti a 200°C, che rappresenta l'inizio della temperatura di *cold crystallization* valutata dal DSC (figura 27B). I risultati della scansione DSC effettuata sui campioni cristallizzati sono riassunti in Tabella 3. La temperatura di fusione della fase PEN nelle miscele cristallizzate è indipendente dalla composizione della miscela, dimostrando che la struttura cristallina non subisce l'influenza della presenza del PES. Differenze notevoli si riscontrano invece nel grado di cristallinità in funzione della composizione della miscela. L'X_c calcolato per le miscele contenenti il 10% (X_c = 2.9 %) e 25% di PEN (X_c = 10.7 %) è più basso rispetto a quello calcolato per il PEN puro (X_c = 18.2 %) e per le miscele ricche in PEN (X_c = 21.2 % per PES/PEN 25/75 e X_c = 20.3 % per PES/PEN 10/90). Tali risultati suggeriscono che la cristallizzazione delle macromolecole di PEN è ostacolata all'interno dei domini dispersi, come conseguenza della loro misura. Come mostrato prima, la dimensione media dei domini di PEN è inferiore a 1 μm, perciò la crescita di strutture cristalline ben sviluppate è limitata dall'esiguo volume del dominio.

Analisi dinamico-meccanica

Al fine di investigare gli effetti della miscelazione sulle temperature di servizio delle miscele PES/PEN per il loro potenziale uso in applicazioni ad elevate prestazioni, è stato valutato il modulo conservativo e la tan δ sia dei campioni amorfi che di quelli

cristallizzati isotermicamente (figure 28 e 29). La presenza di domini di PES nelle miscele amorphe ricche in PEN incrementa moderatamente il modulo conservativo sopra la temperatura di transizione vetrosa del PEN (figura 28). Al contrario, domini di PES in campioni cristallizzati mostrano uno spostamento dell'inizio della caduta del modulo conservativo, molto al di sopra della temperatura di transizione vetrosa della matrice pura (figura 30) e risultano in un significativo miglioramento della temperatura di servizio rispetto al PEN puro. Nelle miscele ricche in PES, la risposta dinamico meccanica è influenzata principalmente dalle proprietà della fase ospitante. Per queste miscele, il modulo conservativo non crolla oltre la T_g della fase di PEN e rimane alto fino alla T_g del PES. E' importante notare che la T_g della fase PEN, calcolata come picco della $\tan \delta$, risulta più bassa nelle miscele contenenti minori quantità di PEN (10% e 25%). Tenuto conto dell'analisi DSC, tale comportamento può essere associato al minor grado di cristallinità sviluppato nel PEN quando è disperso sotto forma di piccoli domini all'interno della fase di PES.

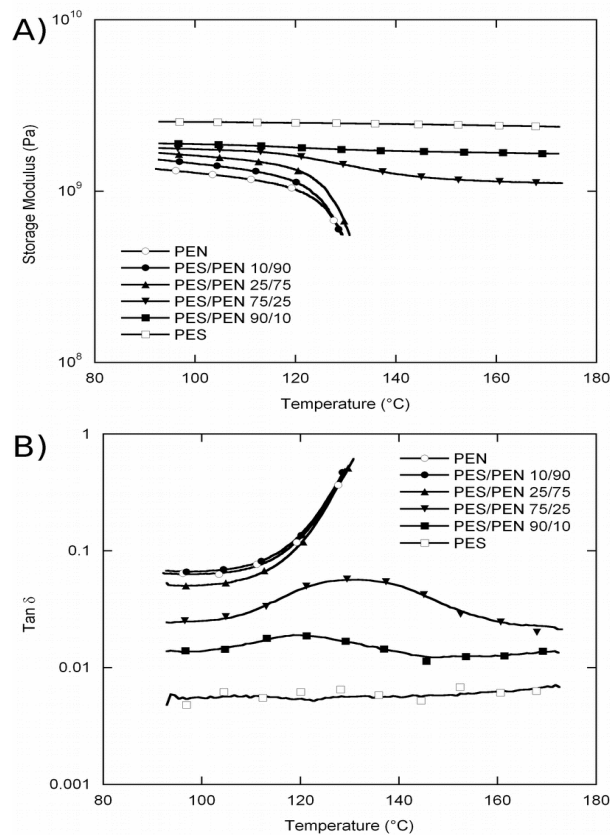


Figura 28. Proprietà dinamico-meccaniche delle miscele PEN/PES amorphe: (A) Modulo conservativo, (B) $\tan \delta$ [82].

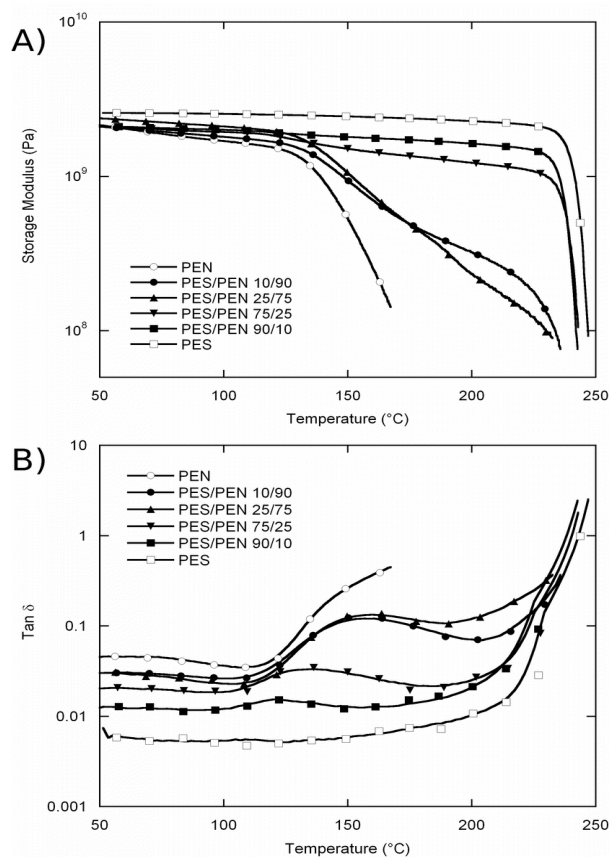


Figura 29. Proprietà dinamico-meccaniche delle miscele PEN/PES cristallizzate a 200°C per 30 min: (A) Modulo conservativo, (B) $\text{Tan } \delta$ [82].

Proprietà di espandibilità

La figura 30 mostra l'effetto della temperatura di espansione sulla densità dei campioni espansi. L'assorbimento di anidride carbonica delle miscele dopo 72 ore a 50°C e 80 MPa è riportato nella stessa immagine. L'assorbimento di CO_2 risulta maggiore nella fase di PES. In particolare, questo risulta essere del 8% nel PES puro e del 4.7% nel PEN tal quale. Grazie alla maggior quantità di gas solubilizzato nella fase PES, l'ammontare totale di CO_2 assorbita dalle miscele aumenta in maniera monotona con l'incremento della quantità di PES. In ogni caso, a causa della differente diffusività del gas nei due polimeri e poiché il sistema polimero/gas non si trova ancora all'equilibrio, l'assorbimento totale di anidride carbonica nelle miscele non può essere calcolato come la media pesata del gas assorbito dai polimeri puri.

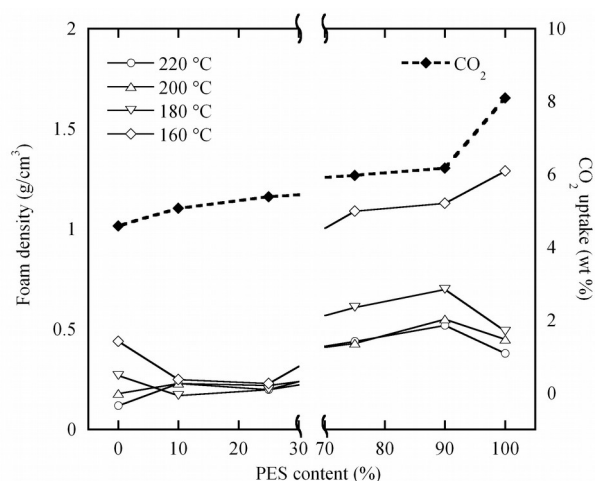


Figura 30. Concentrazione di CO_2 nelle miscele PES/PEN dopo solubilizzazione del gas e densità dei campioni espansi a diverse temperature in funzione del contenuto di PES [82].

L'effetto della composizione delle miscele sulla densità finale delle schiume dipende sia dalle proprietà di espansione della fase ospitante (generalmente miscele a maggior contenuto di PEN mostrano densità inferiori rispetto a quelle più ricche in PES) che dalla temperatura di espansione. La densità dei sistemi a base di PES diminuisce significativamente aumentando la temperatura di espansione da 160°C a 220°C. Una lieve riduzione di densità si osserva quando la temperatura di espansione viene incrementata da 200°C a 220°C. Anche la densità delle miscele ricche in PEN si riduce con l'incremento della temperatura di espansione, anche se in minore entità.

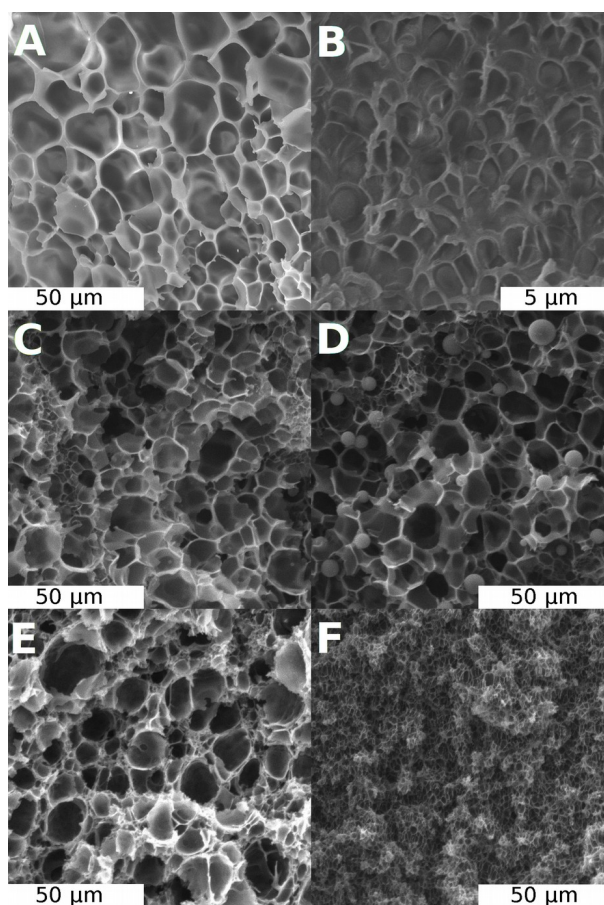


Figura 31. Micrografia SEM degli espansi di miscele che mostrano la morfologia ottenuta dopo espansione a 180°C: (A) PEN tal quale, (B) PES tal quale, (C) PES/PEN 10/90, (D) PES/PEN 25/75, (E) PES/PEN 75/25, (F) PES/PEN 90/10 [82].

La figura 31 mostra le morfologie cellulari del PEN tal quale, del PES tal quale e delle loro miscele espanse a 180°C. A questa temperatura la struttura cellulare delle schiume di PEN tal quale è caratterizzata da celle aventi un diametro medio maggiore di 10 μm, mentre celle molto piccole, aventi un diametro medio inferiore a 2 μm, si osservano negli espansi di PES. E' interessante notare che il PES si riesce a espandere a temperature molto inferiori alla sua T_g grazie al forte effetto plasticizzante della CO_2 solubilizzata [14]. A 180°C la densità dei campioni di PES puro è 0.49 g/cm³, mentre quella delle schiume di PEN tal quale è 0.27 g/cm³, nelle condizioni di espansione applicate. La morfologia cellulare delle miscele espanse è fortemente dipendente dalla composizione delle miscele e dalla morfologia iniziale. Una morfologia cellulare bimodale è evidente nella maggior parte delle miscele tranne per PES/PEN 90/10, che esibisce una distribuzione monomodale di celle piccole. La presenza di celle con due

distinte misure medie (10 μm e 2 μm) suggerisce che il PEN e il PES si espandono in maniera differente anche all'interno delle loro miscele. La densità delle miscele espanse contenenti domini di PES (PES/PEN 10/90 e 25/75) è circa 0.2 g/cm^3 , il che mostra che il rapporto totale di espansione è controllato principalmente dalle proprietà di espansione del PEN. Densità molto più alte si riscontrano nelle miscele che hanno maggior contenuto di PES: 0.7 g/cm^3 in PES/PEN 90/10 e 0.6 g/cm^3 in PES/PEN 75/25 (entrambi i valori dalla prova di espansione a 180°C). La fase PES determina la densità finale di queste schiume e costringe i piccoli domini di PEN a un minor rapporto di espansione.

Una scoperta interessante è stata che sia a 160°C che a 180°C la densità degli espansi delle miscele ricche in PEN è risultata inferiore a quella delle schiume di PEN tal quale. In particolare, nella miscela PES/PEN 25/75 sono stati spesso riscontrati dei vuoti relativamente grandi intorno ai domini espansi di PES (figura 32) suggerendo che i domini di PES possono funzionare come un serbatoio di CO_2 per supportare sia la nucleazione interfacciale nella fase PEN che l'ulteriore crescita delle bolle nucleate attraverso il gas che fuoriesce nel PEN dai domini di PES consolidati e non ulteriormente espandibili. Infatti, come già detto, la fase PES assorbe più CO_2 alla stessa temperatura e pressione di saturazione rispetto al PEN. Aumentando la temperatura, la lontananza del sistema dallo stato di equilibrio e il gradiente di concentrazione di CO_2 attraverso l'interfaccia PES/PEN, provocano la diffusione di CO_2 dai domini PES a quelli PEN, ad una velocità funzione della concentrazione di CO_2 reale e della solubilità in ogni fase. Così, la CO_2 supplementare nella fase PEN può sia prolungare la sovrassaturazione, provocando l'ulteriore formazione e crescita di nuove bolle, che accrescere ulteriormente le bolle già nucleate [82].

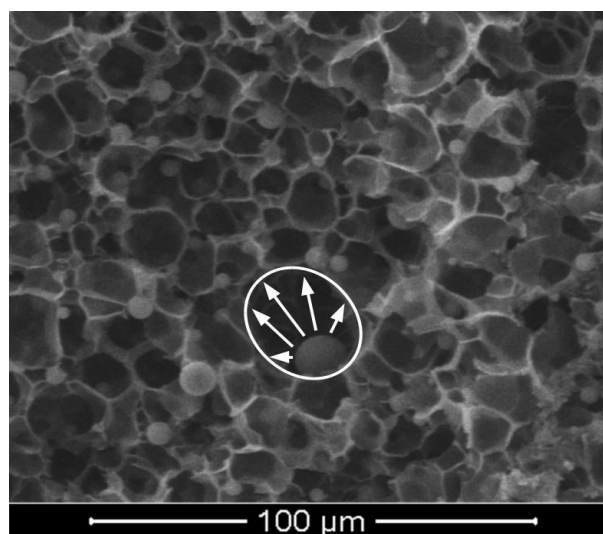


Figura 32. Domini di PES espanso agenti come riserva di CO₂ per l'ulteriore espansione del PEN nella miscela PES/PEN 25/75 [82].

Al fine di investigare come la presenza dei cristalli di PEN possa influenzare la morfologia cellulare, sono stati indotti, tramite un processo di *annealing*, diversi gradi di cristallinità in alcuni campioni della miscela PES/PEN 25/75 (Tabella 4). In particolare, i campioni della miscela sono stati cristallizzati isotermicamente a 180°C per differenti intervalli di tempo (tempo di *annealing* 2.5, 5, 10 e 12.5 minuti) e poi solubilizzati con l'agente espandente. La figura 33 mostra l'effetto del tempo di cristallizzazione diagrammando la densità delle schiume e la dimensione media dei domini sferici di PES espansi, come funzione dei gradi di cristallinità indotto. La struttura cellulare di questi campioni è illustrata in figura 34.

Crystallization time (min)	X _c (%)	Density (g/cm ³)	Expansion ratio of PES drops
0	1.2	0.21	2.3
2.5	3.2	0.23	2.2
5.0	6.2	0.23	2.3
10	11.5	0.28	2.9
12.5	15.8	0.37	2.9

Tabella 4 . Informazioni sui campioni di PES/PEN 25/75 espansi a 180°C in funzione del tempo di cristallizzazione.

La densità della schiuma non è influenzata notevolmente fino a un tempo di cristallizzazione di 5 minuti, perciò una cristallinità relativa del 6.2% non influisce significativamente né sulla capacità del PEN di raggiungere basse densità, né sulla dimensione delle gocce di PES espanso. Dopo un tempo di cristallizzazione di 10

minuti, il grado di cristallinità del PEN supera l'11% e la densità delle miscele espanse aumenta significativamente. E' interessante notare che in queste condizioni anche la dimensione media dei domini di PES espansi aumenta, confermando che le proprietà viscoelastiche e di trasporto del gas della matrice circostante di PEN potrebbero influenzare il comportamento di nucleazione e crescita della fase dispersa PES. L'aumento delle dimensioni delle sfere espanse di PES osservato nelle miscele con PEN cristallizzato è una conferma indiretta del meccanismo ipotizzato in precedenza. In particolare, aumentando il grado di cristallinità del PEN matrice si ottengono sia un aumento della viscosità del polimero ospitante sia una riduzione delle proprietà di trasporto del gas in esso (solubilità e diffusività), agendo così come miglior "barriera" alla diffusione di CO₂ dai domini di PES verso la matrice di PEN. Pertanto, la concentrazione di CO₂ nella fase PES è mantenuta alta per un tempo più lungo, consentendo una maggiore crescita dei domini dispersi.

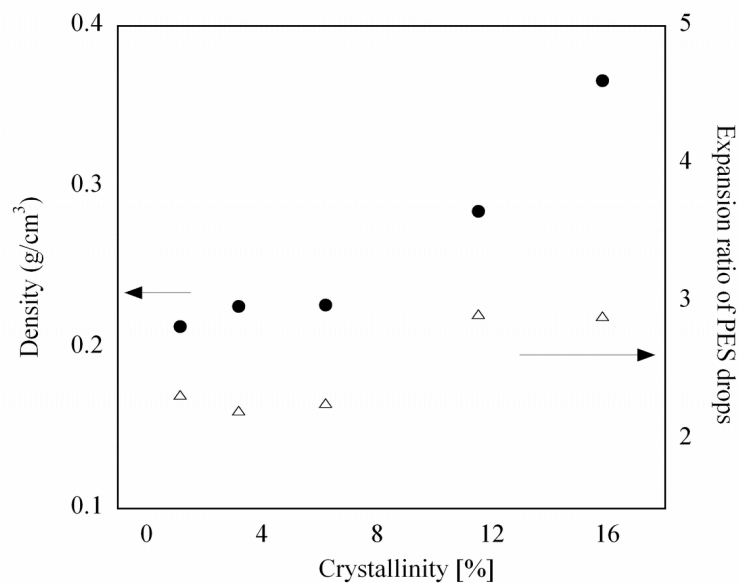


Figura 33. Dimensioni medie dei domini di PES espanso e densità della schiuma PES/PEN 25/75 dopo cristallizzazione isoterma a 180°C [82].

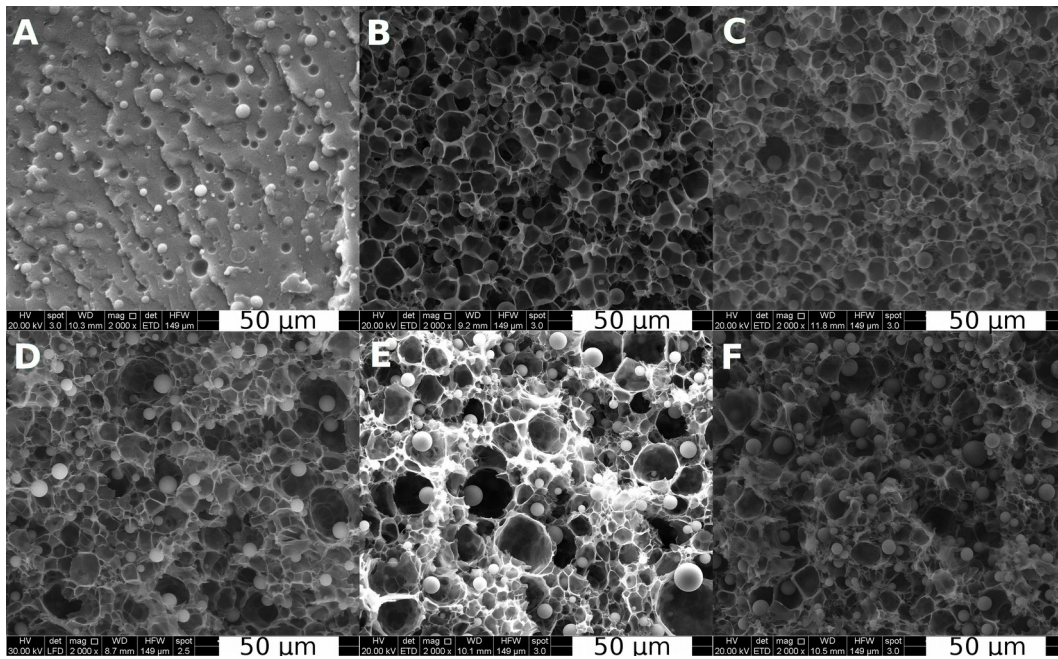


Figura 34. Micrografie SEM delle miscele PES/PEN 25/75 che mostrano l'effetto del tempo di cristallizzazione sulla morfologia cellulare: (A) miscela non espansa, (B) miscela espansa non cristallizzata, (C) 2.5 min, (D) 5 min, (E) 10 min, (F) 12.5 min [82].

Schiume micro/nanocellulari sono state ottenute nelle miscele ricche in PES alle più basse temperature di espansione investigate. Come mostrato in figura 35A, la temperatura di 160°C è sufficientemente bassa per impedire o limitare fortemente la formazione di una struttura cellulare ben sviluppata nel PES, a causa della elevata viscosità del polimero, seppure plasticizzato, e all'esiguo numero di celle nucleate. Solo una riduzione marginale della densità apparente è ottenuta nel PES tal quale (densità della schiuma pari a 1.29 g/cm³). La presenza del 10% di PEN nella miscela ha consentito la formazione di una struttura nano/microcellulare (figura 35B) caratterizzata da bolle aventi dimensioni all'interno dell'intervallo 0.3-1.5 µm e una densità di circa 1.13 g/cm³, mentre un maggior contenuto di PEN (25%) ha portato a una struttura micro/nanocellulare (figura 35C) con dimensione delle celle nell'intervallo 0.6-5 µm e una densità ulteriormente ridotta (1.09 g/cm³).

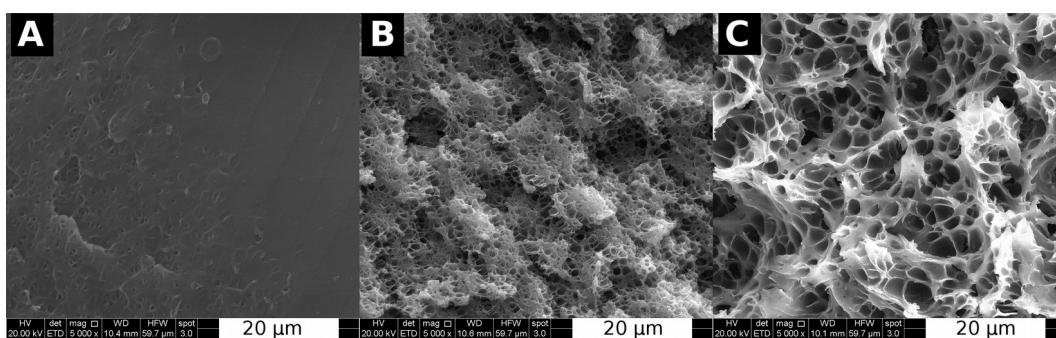


Figura 35. Micrografia SEM dei campioni espansi a 160°C: (A) PES tal quale, (B) PES/PEN 90/10, (C) PES/PEN 75/25 [82].

Come menzionato nel paragrafo introduttivo, la formazione di schiume micro e nanocellulari nelle miscele è stata recentemente investigata. Ad esempio, Otsuka et al [59] hanno sviluppato espansi nanocellulari aventi diametro medio dei pori di 40-50 nm e densità del poro di $8.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ in miscele di PS/PMMA. Essi hanno utilizzato la morfologia della miscela, la differente solubilità della CO_2 e viscoelasticità dei due polimeri, per controllare i siti di nucleazione delle celle e la loro crescita. Analogamente a questo lavoro, essi hanno scelto temperature di espansione inferiori alla T_g dei polimeri, assicurandosi la soppressione della crescita delle bolle grazie all'incremento di rigidità del polimero ospitante. A differenza che nel sistema PS/PMMA, dove la solubilità della CO_2 è maggiore nei domini dispersi (similmente alle miscele ricche in PEN di questo lavoro), nei sistemi ricchi in PES la solubilità è più alta nella matrice ospitante. Col nostro approccio, l'espansione diretta della fase di PES, sebbene tenuta in una condizione plasticizzata con viscoelasticità inferiore, è fortemente limitata o ostacolata. Allo stesso tempo, in queste condizioni l'interfaccia tra i domini di PEN e la matrice circostante può agire come confinamento termodinamico alla fuga della CO_2 dalla fase di PEN scarsamente solubilizzata a quella maggiormente solubilizzata di PES.

Il risultato complessivo è che le bolle di PEN non sono solamente capaci di nucleare e crescere ma anche di ulteriormente espandere grazie alla CO_2 proveniente dalla matrice ospitante maggiormente solubilizzata, che nuovamente agisce come serbatoio dell'agente espandente. Tale approccio consente l'ampliamento della finestra di produzione delle schiume di questi termoplastici ad alte prestazioni, in particolare estendendola verso temperature più basse.

Effetti dell'aggiunta della nanocarica (grafite espansa)

Al fine di analizzare l'effetto che una nanocarica può esercitare sulle proprietà di espandibilità di una miscela, matrici di PES/PEN sono state prodotte anche utilizzando grafite espansa come additivo [119]. In particolare, è stato preparato un nanocomposito di PEN con il 2.5% in peso di grafite espansa, che a sua volta è stato poi miscelato con il PES per ottenere le composizioni delle miscele riportate in Tabella 5 (matrici preparate con un processo di estrusione alle medesime condizioni riportate per le miscele PES/PEN).

Miscela	PES (wt %)	PEN (wt %)	EG (wt %)
PES 90-PEN EG 10	90.0	9.8	0.3
PES 75-PEN EG 25	75.0	24.4	0.6
PES 25-PEN EG 75	25.0	73.1	1.9
PES 10-PEN EG 90	10.0	87.8	2.3

Tabella 5 . Composizione miscele PES/PEN+EG.

La presenza di grafite espansa all'interno della fase PEN risulta in una riduzione della misura dei domini dispersi fino a un contenuto di PES del 75%, ma induce un incremento nella misura dei domini quando il contenuto di PEN è del 10%.

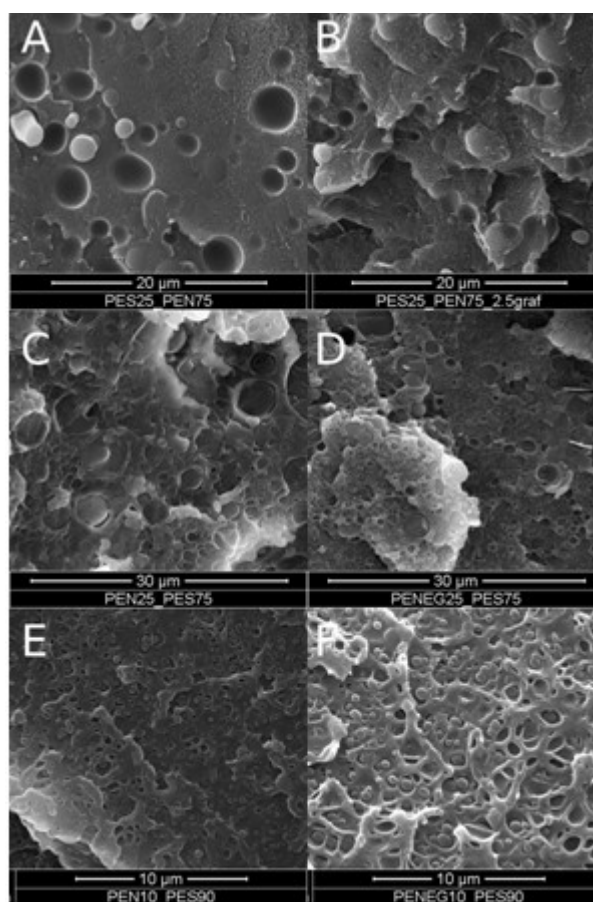


Figura 36. Morfologia delle miscele: (A) PES 75 / PEN 25; (B) PES 75 / PEN-EG 25; (C) PES 25 / PEN 75; (D) PES 25 / PEN-EG 75; (E) PES 90 / PEN 10; (F) PES 90 / PEN-EG 10 [119].

Le caratterizzazioni DMA effettuate sulle miscele dopo il processo di cristallizzazione (secondo le modalità descritte in precedenza per le miscele PES/PEN) mostrano che le miscele con grafite hanno lo stesso andamento prestazionale di quello delle miscele senza additivo, eccetto per il fatto che le curve DMA sono spostate verso valori più elevati del modulo conservativo.

Espansi

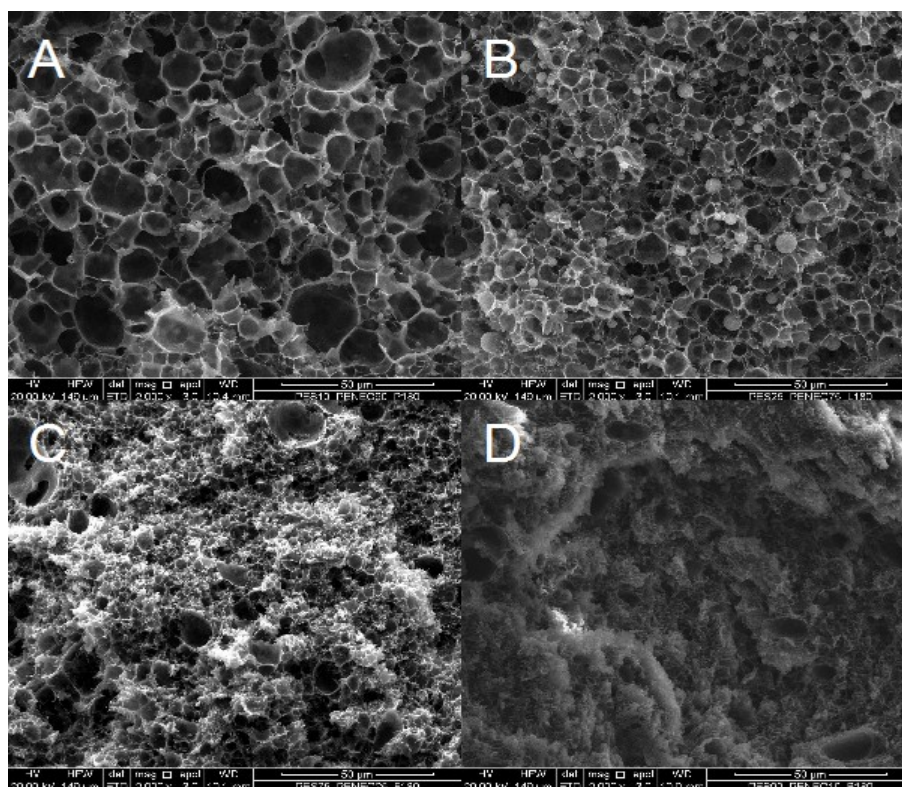


Figura 37. Micrografie SEM degli espansi di PES/PEN_{EG}: (A) 10%-90%, (B) 25%-75%, (C) 75%-25%, (D) 90%-10% [119].

L'osservazione delle morfologie delle schiume, ottenute alla stessa temperatura di espansione ($T_f = 180^\circ\text{C}$), fornisce una conferma delle considerazioni già espresse per le schiume PES/PEN non caricate. Sia gli espansi tal quali che quelli con grafite infatti mostrano le medesime morfologie in funzione delle composizioni delle miscele. L'analisi dei parametri morfologici conferma le considerazioni fatte sulle osservazioni SEM e i risultati sono riassunti nelle figure 38 e 39. Paragonando i grafici relativi alle miscele con PES 90% e PES75%, emerge che la temperatura induce un aumento della densità di celle di quasi due ordini di grandezza per i campioni non caricati, associata ad una corrispondente diminuzione delle dimensioni medie delle celle. Nel caso delle miscele con grafite, la carica, fungendo da agente nucleante, induce una forte nucleazione di celle e la densità di celle nei campioni di PES75%, aventi maggiore presenza di PEN, risulta essere comparabile a quella dei campioni di PES90%, annullando la differenza di comportamento presente nei campioni tal quali. Risulta di particolare rilevanza il fatto che sia in PES90/PEN EG10 che in PES75/PEN EG 25 la densità di celle è superiore rispetto agli espansi senza grafite e che in entrambe le formulazioni nanocaricate si riesce a raggiungere una morfologia nanocellulare per

quasi tutte le temperature di espansione.

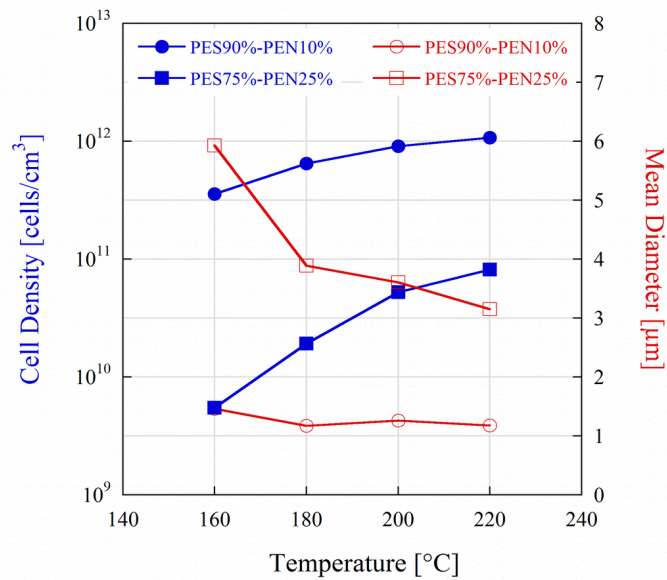


Figura 38. Parametri morfologici degli espansi di PES 90 / PEN 10 e PES 75 / PEN 25 [119].

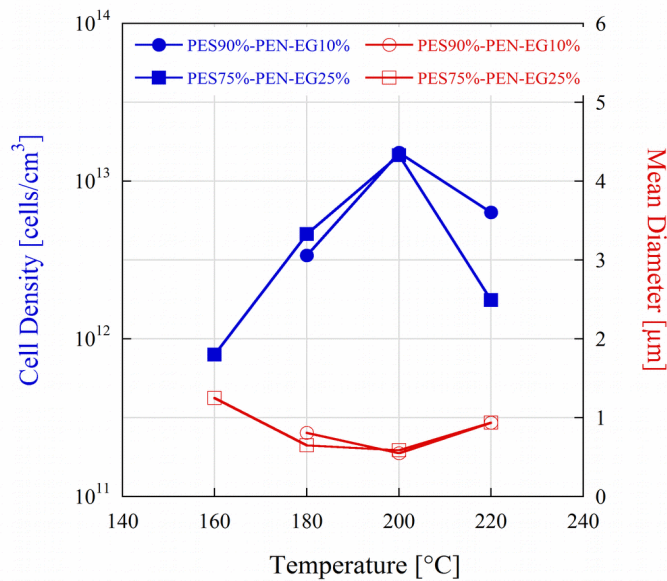


Figura 39. Parametri morfologici degli espansi di PES 90 / PEN EG 10 e PES 75 / PEN EG 25 [119].

Conclusioni

Al fine di controllare la misura e la morfologia delle bolle generate nelle miscele dei polimeri ad alte prestazioni PES/PEN durante il processo di espansione, sono stati analizzati il ruolo della composizione, della morfologia iniziale e delle condizioni di

processo sul processo di espansione. I polimeri analizzati sono risultati immiscibili, con una morfologia caratterizzata da domini sferici dispersi in una matrice continua. Il grado di cristallinità sviluppato nella fase PEN è dipendente dalla composizione della miscela e, in particolare, la presenza del PES come fase dispersa promuove la nucleazione dei cristalli nella fase PEN. L'effetto nucleante è particolarmente evidente quando i domini di PES hanno misura molto piccola. La caratterizzazione DMA svolta sui campioni ricchi in PEN cristallizzati dimostra che la presenza di piccole quantità di PES migliora la HDT anche oltre la temperatura di transizione vetrosa del PEN.

Sono state prodotte schiume ad alte prestazioni micro/nanocellulari utilizzando anidride carbonica supercritica come agente espandente. La densità minima delle schiume di miscele ricche in PEN, ottenuta espandendo a 180°C, è stata di 0.2 g/cm³, valore inferiore a quello ottenuto per le schiume di PEN tal quale alla stessa temperatura di espansione. Ciò è dovuto alla maggiore solubilità della CO₂ nel PES che nel PEN. I domini altamente solubilizzati di PES agiscono come serbatoi di CO₂ per il PEN, promuovendo ulteriore nucleazione e crescita di celle nel poliestere in conseguenza della diffusione della CO₂ dalla fase più solubilizzata verso quella meno solubilizzata. Nelle miscele ricche in PES, si è sviluppata una distribuzione cellulare bimodale come conseguenza della differente elasticità dei due polimeri.

E' stato inoltre analizzato il ruolo della percentuale di cristallinità iniziale del materiale sui parametri morfologici degli espansi. Si è pertanto provveduto a sottoporre campioni di miscele PES/PEN ad un trattamento di cristallizzazione isoterma. Oltre un valore di cristallinità di 6.2%, il rapporto di espansione della fase PEN è proseguito in relazione inversa con l' X_c determinando un aumento della densità dell'espanso. Nelle stesse condizioni il rapporto di espansione dei domini dispersi di PES è invece chiaramente incrementato. Questo risultato dimostra che la formazione di una fase cristallina nella matrice di PEN riduce la fuga del gas attraverso l'interfaccia PES/PEN, permettendo un'ulteriore espansione dei domini dispersi.

Di particolare rilievo è il fatto che, riducendo la temperatura di espansione a 160°C, l'aggiunta di piccole quantità di PEN nel PES conduce alla formazione di schiume micro/nanocellulari con misura delle celle di 0.3-1.5 µm, nella miscela PES/PEN 90/10, e di 0.6-5 µm, nella miscela PES/PEN 75/25. L'interfaccia tra la matrice di PES

(contenente maggiore concentrazione di gas) e la fase PEN può agire da confine termodinamico alla fuga di CO₂ dai domini di PEN verso l'esterno. Al contrario, in queste condizioni la schiumatura avviene solamente nella fase dispersa (PEN), la cui espansione è favorita dall'agente espandente fornito dalla fase altamente solubilizzata di PES.

La presenza di grafite espansa è infine risultato un metodo molto efficace per aumentare ulteriormente la nucleazione di celle e ridurre la dimensione media ottenute sfruttando le interfacce tra le fasi del sistema immiscibile. Essa ha consentito di equalizzare la curva delle celle nucleate e della dimensione media tra le composizioni con 75% e 90% di PES, rendendo le prestazioni sostanzialmente poco dipendenti dalla composizione stessa. Ha altresì consentito di ottenere a tutte le temperature di espansione una riduzione del diametro medio, scendendo nella scala nanometrica, e incrementare il numero di celle nucleate di un ordine di grandezza rispetto ai materiali tal quali.

1.2 Espansi TPG/PBS

Considerato l'ampio e crescente interesse verso lo sviluppo di materiali espansi legati a materiali e processi eco-sostenibili, lo studio dei sistemi immiscibili è proseguito con l'approfondimento di un sistema di polimeri biodegradabili a base di gelatina termoplastica / polibutilene succinato (TPG/PBS). Tale sistema è stato scelto anche al fine di sperimentare l'altra tecnica di espansione per separazione di fase, indotta in tal caso dal brusco abbassamento di pressione (*PIPS*). Infatti queste miscele non sono state espanse allo stato solido, bensì dopo la solubilizzazione di CO₂ allo stato fuso e conseguente depressurizzazione all'interno del serbatoio ad alta pressione stesso. Per i polimeri scelti si è ricorso alla tecnica di espansione da fuso per depressurizzazione poiché le temperature di espansione da usare dopo la solubilizzazione, nel caso si volesse usare la *TIPS*, sarebbero state di moltissimo inferiori allo 0°C, dato che le T_g dei polimeri scelti sono inferiori alla temperatura ambiente.

Il sistema polimero gas è stato mantenuto in opportune condizioni di temperatura e pressione per permettere la completa solubilizzazione del gas nella matrice polimerica. Questa fase è stata condotta ad una temperatura relativamente alta per incrementare le cinetiche diffusive e, in alcuni casi, per eliminare le strutture cristalline presenti nel PBS. Trascorso il tempo di solubilizzazione, si è, in quasi tutte le prove, sottoposto il sistema ad un raffreddamento per ridurre la temperatura ad un valore sufficientemente basso da garantire un valore adeguato di viscosità elongazionale che evitasse alle pareti delle bolle appena formate di rompersi e provocare il collasso della struttura.

Le miscele sono state investigate dal punto di vista termico e reologico, e gli espansi prodotti analizzati con misure della densità e dei parametri morfologici.

Preparazione e caratterizzazione dei materiali

Le diverse formulazioni delle miscele di TPG/PBS sono state preparate utilizzando una procedura a due stadi. Il primo è stato finalizzato alla destrutturazione e alla plasticizzazione della gelatina grazie a un trattamento termico di miscelazione. In

particolare, 50 grammi di polvere di gelatina sono stati miscelati con il 20% in peso di glicerolo a 80°C, 60 rpm, per 6 minuti. La gelatina così termoplastificata è stata poi estratta dal miscelatore e ridotta in granuli per il processo successivo. Le miscele TPG/PBS sono state infatti ottenute sempre miscelando a 120°C, 80 rpm, per 6 minuti. Le composizioni preparate sono riportate in Tabella 6.

Miscela	TPG (wt %)	PBS (wt %)
TPG80/PBS20	80	20
TPG20/PBS80	20	80

Tabella 6 . Formulazioni dei sistemi TPG/PBS

I campioni per le analisi reologiche e per il processo di espansione sono stati preparati in pressa idraulica, tramite stampaggio per compressione, a 120°C e 30 bar, per circa 8 minuti, al fine di evitare la degradazione termica dei polimeri per l'eccessiva esposizione a temperature elevate.

L'analisi termica delle miscele è stata realizzata con tecnica DSC, su campioni ricavati dalle piastre stampate, mediante una procedura a tre scansioni (riscaldamento-raffreddamento-riscaldamento), nell'intervallo di temperatura -50 – 180°C, con velocità di 10 °C/min.

Le proprietà reologiche sono state ricavate con reometro rotazionale, alla temperatura di 120°C sotto flusso di azoto, con un campo di frequenza da 0.05 a 100 Hz. Una ampiezza di oscillazione γ pari al 0.1% è stata usata per tutti i campioni, in modo da operare nella regione viscoelastica lineare.

Il processo di espansione, di campioni circolari (diametro = 10 mm, spessore = 1 mm) ricavati dalle piastre stampate, è stato realizzato all'interno del reattore *batch*, mediante tecnica *PIPS*. I campioni posti all'interno del reattore sono stati portati alla temperatura e pressione di solubilizzazione di CO₂ selezionate; trascorso il tempo di assorbimento, la camera del reattore è stata raffreddata fino alla temperatura di espansione desiderata e, a questo punto, la pressione è stata istantaneamente rilasciata per permettere l'espansione dei campioni. I campioni sono stati poi estratti dal reattore per completare il raffreddamento a temperatura ambiente.

Le condizioni di espansione sperimentate, al fine di chiarire l'effetto di temperatura,

pressione e tempo sullo sviluppo della morfologia cellulare, sono riportate in Tabella 7.

Prova	T _s (°C)	P _s (bar)	T _f (°C)
1	100	65	100
2	120	65	100
3	120	85	80
4	120	85	75
5	120	85	100
6	100	85	100

Tabella 7 . Condizioni sperimentali usate nelle prove di espansione.

Le schiume sono state caratterizzate con analisi della densità, utilizzando tetraidrofurano come liquido di misura, essendo la gelatina solubile in acqua. L'analisi dei parametri morfologici degli espansi è stata preparata grazie ad immagini acquisite con la microscopia a scansione elettronica.

Comportamento termico delle miscele TPG/PBS

Le figure 40 e 41 mostrano rispettivamente i termogrammi DSC di riscaldamento e del successivo raffreddamento per tutti i campioni analizzati. La curva di riscaldamento della TPG esibisce un picco endotermico nell'intervallo 120-180°C, che corrisponde a una transizione della struttura secondaria della gelatina, come riportato da Vanin et al [121], per i sistemi gelatina/glicerolo deidratati. La curva di raffreddamento dallo stato fuso non mostra alcun picco di riorganizzazione o cristallizzazione, il che indica che il campione mantiene il suo stato totalmente amorfo. Il PBS mostra fusioni multiple endotermiche nell'intervallo 100-120°C. In generale, il comportamento a fusione del PBS dipende da diversi fattori, come la storia termomeccanica, il peso molecolare e il condizionamento dei campioni [122]. Yasuniwa et al [123] hanno trovato che il PBS, cristallizzato dal fuso non isotericamente, mostra tre picchi endotermici, che sono attribuiti alla fusione, alla ricristallizzazione, e al processo di rifusione subiti durante il riscaldamento. Yoo et al [124] mostrano che il picco centrale corrisponde alla fusione delle lamelle originali formate durante la precedente cristallizzazione, mentre il picco di fusione più grande corrisponde alla fusione delle strutture formate durante la scansione di riscaldamento. La posizione del picco di fusione per le due miscele è quasi la stessa del PBS puro.

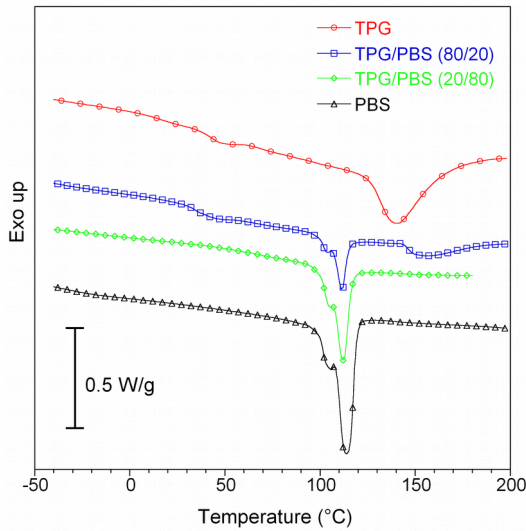


Figura 40. Endotermiche di riscaldamento per le miscele TPG/PBS [94].

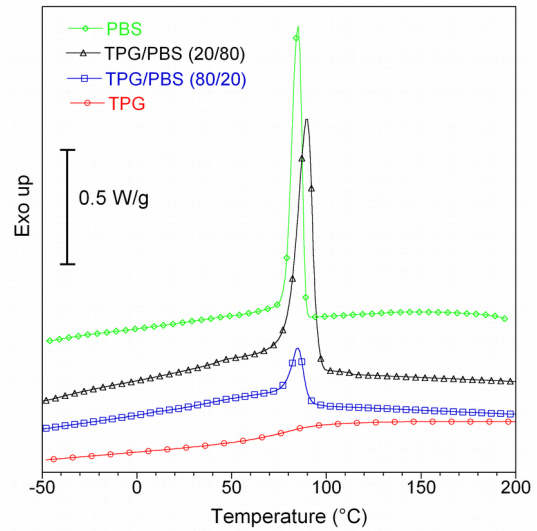


Figura 41. Esotermiche di raffreddamento per le miscele TPG/PBS [94].

La Tabella 8 fornisce un sommario dei risultati DSC, riportando la temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione e il grado di cristallinità dei diversi campioni. La temperatura di cristallizzazione del PBS nelle miscele mostra un incremento che indica un effetto nucleante della gelatina sul PBS. Tuttavia, il PBS nelle miscele mostra un cambio nell'entalpia di cristallizzazione (ΔH_c) quasi proporzionale al contenuto di PBS (vedi Tabella 8). Il grado di cristallinità del PBS ($X_{c,PBS}$) in ciascuna miscela è stato calcolato usando la seguente equazione:

$$X_{c,PBS} = \left(\frac{\Delta H_f}{W_{PBS}} \right) \frac{1}{\Delta H_{f,PBS}^0}$$

in cui ΔH_f è il calore di fusione (espresso in J/g) misurato integrando l'area del picco di fusione di ciascun termogramma (vedi Tabella 8), W_{PBS} è la frazione in massa del PBS nella miscela PBS/TPG, e $\Delta H_{f,PBS}^0$ è il calore di fusione del PBS 100% cristallino (110.3 J/g secondo [125]).

TPG/PBS (wt%/wt%)	TPG		PBS		ΔH_f (J/g)	X_c (%) (PBS)
	T_g (°C)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)		
100/0	43	-	-	-	-	-
80/20	34	-	111	88	12	56
20/80	27	-	111	86	52	58
0/100	-	-32	113	84	68	61

Tabella 8 . Dati calorimetrici per la TPG tal quale, il PBS tal quale e le relative miscele.

I risultati calcolati, rappresentati nelle figure 42 e 43, mostrano che la cristallinità del PBS rimane abbastanza costante indipendentemente dal contenuto di TPG nelle miscele. Un'osservazione simile è stata riportata su miscele di PBS/PLA da Wu et al [126]. Ciò può essere considerata un'evidenza per la miscibilità estremamente limitata di TPG e PBS.

In tutte le curve entalpiche, solo la T_g della TPG risulta chiaramente identificabile. Probabilmente, per il PBS, l'esiguo cambiamento nel calore specifico e la bassa temperatura di transizione vetrosa (sotto i -30°C) ne rendono difficile la sua identificazione. La T_g della TPG nella miscela in funzione del contenuto di PBS è riportata graficamente in figura 43. E' evidente che la T_g si riduce da 43°C per la gelatina pura a 34°C e 27°C con l'aggiunta rispettivamente del 20 e dell' 80% di PBS. La dipendenza della temperatura di transizione vetrosa dalla composizione, in una miscela polimerica, può essere modellata usando la relazione di Gordon Taylor (G – T) [127]

$$T_g = \frac{W_1 \cdot T_{g1} + k \cdot W_2 \cdot T_{g2}}{W_1 + k \cdot W_2}$$

in cui W_1 e W_2 sono le frazioni in peso dei due componenti della miscela, e T_{g1} e T_{g2} sono le rispettive temperature di transizione vetrosa dei componenti puri.

Il parametro K è rappresentato da $\Delta\alpha_2/\Delta\alpha_1$, dove $\Delta\alpha_i$ è la variazione del coefficiente di espansione termica tra lo stato liquido e vetroso alla T_{gi} . Un valore di K prossimo all'unità indica buona miscibilità tra i componenti della miscela mentre un valore di K troppo alto o basso indica miscibilità limitata [127]. Il confronto tra la T_g della TPG con il modello G-T è riportato in figura 43. Va notato che per il PBS puro è stato usato il valore di letteratura – 32°C .

Come mostrato in figura 43 si ottiene un buon accordo tra la T_g osservata e quella modellata con l'equazione di Gordon Taylor per $K = 0.1$, il che indica una miscibilità estremamente limitata tra i componenti TPG e PBS.

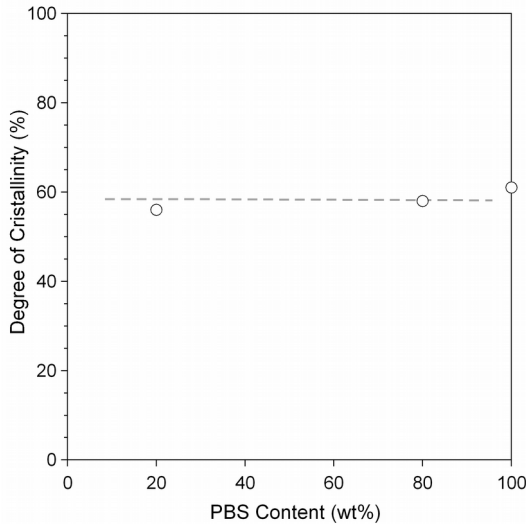


Figura 42. Grado di cristallinità della frazione di PBS per le varie miscele [94].

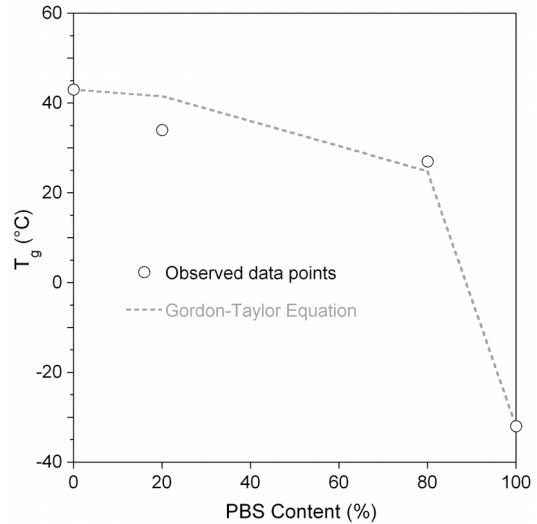


Figura 43. T_g della frazione di TPG in funzione del contenuto di PBS [94].

Caratterizzazione reologica

Per sviluppare una buona morfologia cellulare, è necessario un materiale con un adatto *melt strength*. Il *melt strength* rappresenta la resistenza del polimero fuso allo stiramento ed è collegato agli *entanglements* delle catene molecolari ed alla loro resistenza a districarsi sotto deformazione. Polimeri con bassi valori di *melt strength* non sono capaci di sopportare le forze di stiramento subite dalle pareti cellulari durante il processo di espansione. Al contrario elevati *melt strength* possono ostacolare la crescita delle celle. La determinazione sperimentale della viscosità elongazionale della schiuma è affetta di tutti i problemi caratteristici di un sistema a due fasi. Nonostante la grande differenza tra loro, è abbastanza comune usare le proprietà a taglio dei fusi polimerici come riferimento per le loro caratteristiche reologiche estensionali ad elevate temperature [128, 129]. Esse sono più semplici da determinare e forniscono un quadro completo delle proprietà della miscela polimerica in termini di morfologie e compatibilizzazione dei componenti.

Nel nostro caso sono state effettuate misure reologiche per valutare la viscosità complessa delle miscele TPG/PBS alla temperatura di espansione (120°C). In

particolare, la figura 44 mostra il cambiamento della viscosità complessa dei campioni in funzione della frequenza di oscillazione, ad una deformazione di $\gamma = 0.1\%$.

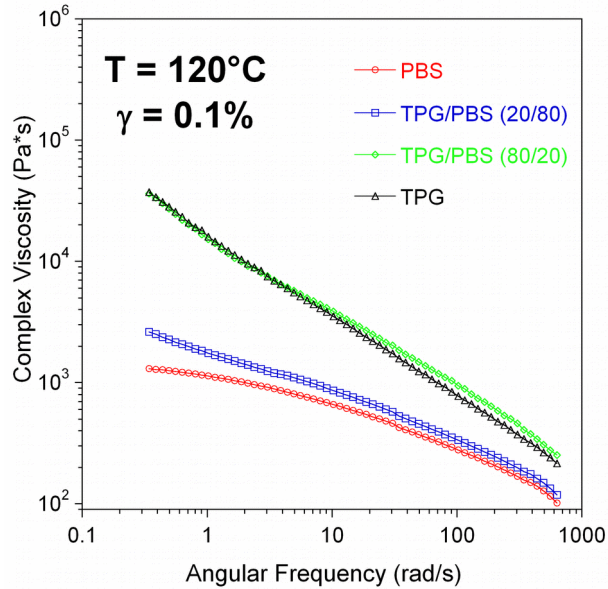


Figura 44. Viscosità complessa alla deformazione di $\gamma=0.1\%$ in funzione della frequenza angolare a 120°C [94].

Per tutti i campioni, la viscosità complessa diminuisce sia con l'incremento della frequenza che con il contenuto di PBS. La gelatina e le miscele di TPG/PBS mostrano un comportamento di *shear thinning* nell'intero intervallo di frequenza con la curva $\log(\eta^*)$ verso $\log(f)$ decrescente con pendenza costante. Al contrario il PBS mostra una transizione da fluido newtoniano (plateau a basse frequenze) a fluido non newtoniano. Questo fenomeno suggerisce che le molecole di TPG nelle miscele sono in grado di formare una struttura network interconnessa.

Nelle figure 45 e 46 è riportato il cambio nel modulo conservativo (G') e nel modulo viscoso (G'') dei campioni in funzione della frequenza di oscillazione, a $\gamma = 0.1\%$. Come atteso, tutti i campioni mostrano un incremento di G' e di G'' con la frequenza. Il valore di G' aumenta con il contenuto di TPG, il che implica che l'elasticità del fuso delle miscele è potenziata dalla presenza delle molecole di TPG. La curva di G'' dei vari campioni ha un andamento simile alla curva di G' . Tuttavia, in particolare per il campione TPG/PBS 20/80, l'aumento di G'' è più basso rispetto a quello di G' , indicando che l'aggiunta di TPG incrementa principalmente il componente elastico della viscoelasticità rispetto a quello viscoso. Questa è un'altra evidenza del miglioramento

nelle proprietà di rilassamento (in particolare l'elasticità del fuso) indotte dall'aggiunta di gelatina nel PBS.

Una stima approssimata del processo di produzione sul *melt strength* può essere ottenuta guardando lo spostamento del *crossover* delle curve di G' e di G'' . Il *crossover*, infatti, fornisce un'indicazione del peso molecolare medio e dell'ampiezza della distribuzione del peso molecolare del campione. Lunghe catene di ramificazione o *entanglements*, probabilmente presenti nella TPG, aumentano l'elasticità del fuso e spostano il *crossover* a frequenze più basse. L'inverso della frequenza di *crossover* (f_{cr}), che è equivalente al tempo di rilassamento caratteristico del materiale, è riportato in Tabella 9. È evidente dalla Tabella 9 che l'elasticità dei campioni aumenta con il contenuto di TPG. Tempi di rilassamento più lunghi indicano maggiore elasticità del fuso e, indirettamente, elevati *entanglements* molecolari. È vero che il miglioramento dell'elasticità può essere dovuto anche alla presenza di una distribuzione dei pesi molecolari più ampia, tuttavia, in questo caso, l'aumento sia del modulo elastico che di quello viscoso, fornisce la conferma di estesi *entanglements* molecolari.

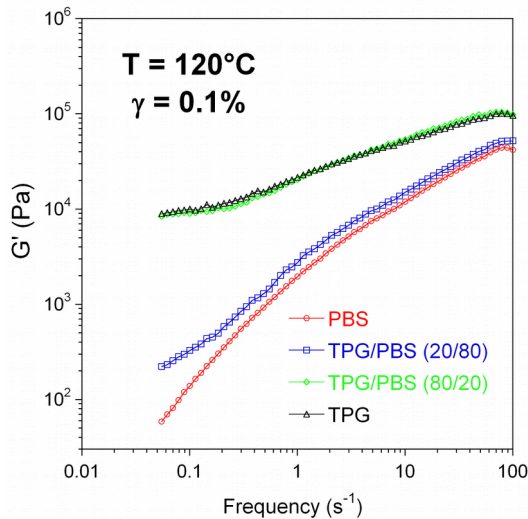


Figura 45. Modulo conservativo (G') alla deformazione di $\gamma=0.1\%$ in funzione della frequenza a 120°C [94].

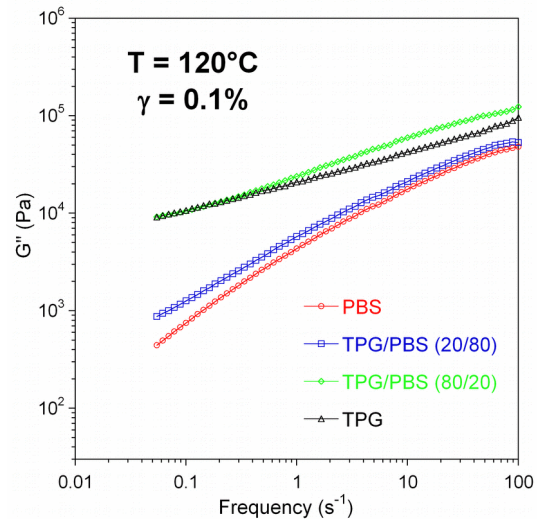


Figura 46. Modulo viscoso (G'') alla deformazione di $\gamma=0.1\%$ in funzione della frequenza a 120°C [94].

TPG/PBS (wt%/wt%)	1/f _{cr} (s)
100/0	1.70
80/20	0.50
20/80	0.02
0/100	0.01

Tabella 9 . Parametri di elasticità della TPG tal quale, del PBS tal quale e delle miscele.

Processo di espansione

Porosità

L'espansione in reattore batch fornisce un metodo diretto per valutare l'espandibilità dei polimeri. Come primo indicatore dell'espandibilità di un polimero, la porosità della schiuma è stata valutata sul polimero tal quale e sulle miscele per tutte le condizioni di prova utilizzate. In figura 47A-C sono riportati gli effetti della temperatura di assorbimento (T_s), della pressione di assorbimento (P_s), e della temperatura di espansione (T_f) sulla porosità della schiuma.

Come mostrato in figura 47, la porosità della schiuma sembra dipendere sia dalla composizione della miscela che dai parametri di espansione. In particolare, in figura 47A è evidente che una temperatura di solubilizzazione più elevata della temperatura di fusione del PBS favorisca l'espandibilità delle miscele e porti a un incremento della porosità della schiuma. Al contrario solo le schiume di TPG esibiscono una porosità più bassa con l'aumento di temperatura di espansione. La figura 47B mostra che un incremento della pressione di solubilizzazione porta ad una maggiore porosità per tutti i campioni. Ciò è probabilmente dovuto alla maggiore solubilizzazione di CO₂ indotta dalle pressioni più elevate a temperatura costante.

Infine la diminuzione della temperatura di espansione, mantenendo costante la pressione di solubilizzazione, mostra una forte riduzione della porosità per tutte le miscele investigate (figura 47C).

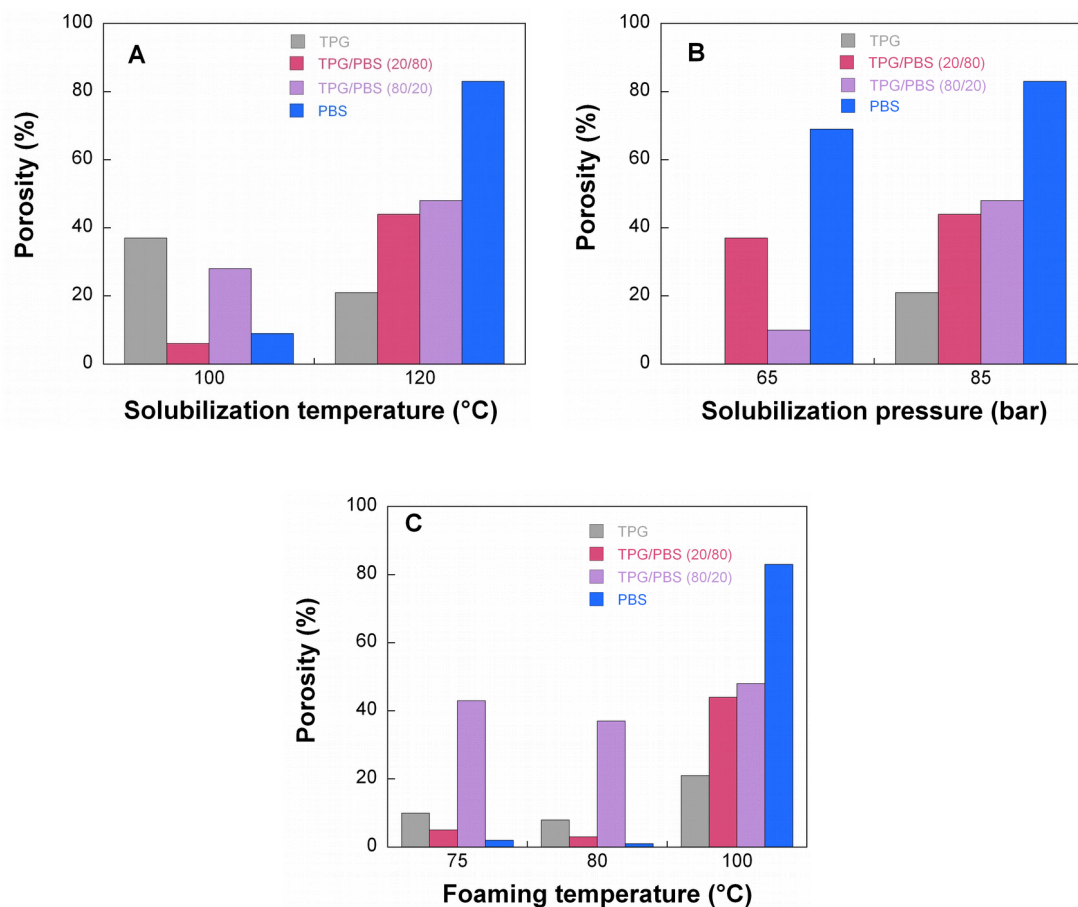


Figura 47. Porosità (%) delle miscele TPG/PBS in funzione di A) T_{sol} (test 5, 6); B) P_{sol} (test 2, 5); C) T_f (test 3, 4, 5) [94].

Morfologia della schiuma e dimensione media delle celle

I campioni di miscele di TPG/PBS sono stati espansi al di sotto della temperatura di fusione del PBS per mostrare come la composizione della miscela e la temperatura di espansione possano influenzare la morfologia cellulare finale. L'analisi SEM ha confermato che i polimeri PBS e TPG sono praticamente immiscibili, poiché domini sferici sono stati rilevati come fase dispersa in tutte le miscele. La misura dei domini di PBS nella composizione TPG 80/PBS 20 è stata tra i 2.5 e i 9 μm mentre la misura dei domini di TPG nel campione TPG 20/PBS 80 è stata tra i 3 e i 13 μm . Dopo l'espansione la fase dispersa era ancora evidente in tutte le miscele espansive.

La morfologia della schiuma è fortemente influenzata sia dalla morfologia della miscela che dalle condizioni d'espansione. La gelatina ha mostrato una struttura cellulare ben definita con misura delle celle tra i 15 e 40 μm (figura 48A). Poiché a 120°C il PBS è completamente fuso, l'assenza di fase cristallina e la bassa viscosità

(vedi figura 44) permette la nucleazione e la crescita delle celle e lo sviluppo di una morfologia microcellulare. Come risultato, il PBS ha sviluppato una morfologia della schiuma molto buona con diametro medio delle celle di 13 μm (figura 48D).

L'espandibilità del PBS è stata sfruttata per migliorare la morfologia cellulare delle miscele a base di TPG. In particolare è da notare che sebbene la viscosità della miscela TPG 80/PBS 20 sia uguale a quella della gelatina termoplastificata (vedi figura 44), la presenza del PBS migliora notevolmente la morfologia cellulare della miscela rispetto a quella di TPG e permette lo sviluppo di una buona morfologia cellulare attraverso la nucleazione e la crescita di celle piccole. Anche la miscela TPG 20/PBS 80 mostra una buona struttura cellulare ma la misura media delle celle è leggermente superiore (17 μm) rispetto a quella delle schiume di PBS.

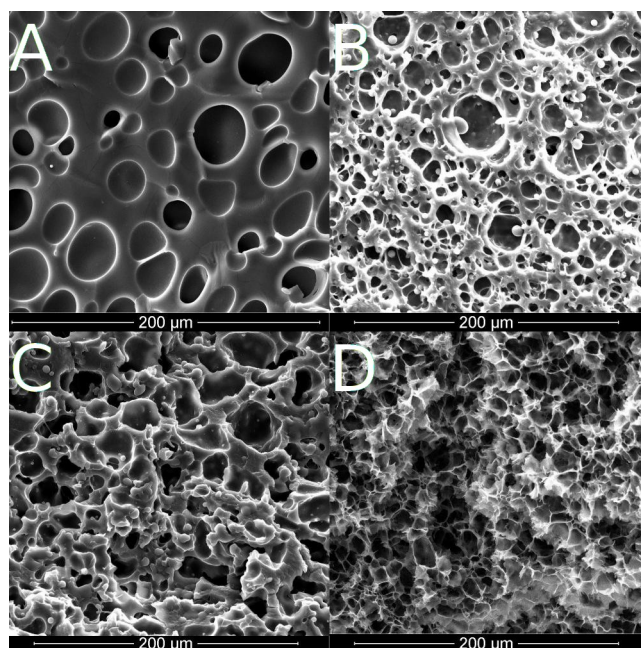


Figura 48. Micrografie SEM delle schiume ottenute nel test 5: A) TPG; B) TPG80/PBS20; C) TPG20/PBS80; D) PBS [94].

La morfologia dei campioni di TPG 80/PBS 20 espansi a 100°C, quindi sotto la temperatura di fusione del PBS, è riportata in figura 49. Come evidente la presenza del PBS non migliora significativamente la morfologia cellulare rispetto a quella della TPG (figura 47A). Ciò va attribuito all'effetto combinato della maggiore elasticità della matrice, del minore assorbimento di CO₂ e alla presenza della fase cristallina nella fase dispersa a 100°C rispetto a 120°C. Infatti, come riportato da Sato et al [130] che hanno

analizzato le proprietà di trasporto dell'anidride carbonica nel PBS, sotto la temperatura di fusione del PBS l'assorbimento del gas è fortemente ridotto dalla presenza dei cristalli. In particolare, a 90°C (una condizione molto simile a quella usata in questo lavoro) il gas assorbito a 6.7 MPa è stato del 4.7 % nel polimero cristallizzato e del 7.1% nel polimero totalmente amorfo (valori di assorbimento estrapolati dai dati di Sato et al [130] tramite regressione lineare). La grande differenza nell'assorbimento di gas può avere un effetto significativo nell'ostacolare lo sviluppo della struttura cellulare durante l'espansione (figura 48D). Un maggior contenuto di CO₂ infatti può incrementare la plasticizzazione del polimero, ridurre la sua viscosità ed incrementare l'instabilità termodinamica per la nucleazione delle bolle. Perciò il contributo del PBS all'espansione della TPG può essere massimizzato minimizzando la presenza di cristalli nella fase dispersa.

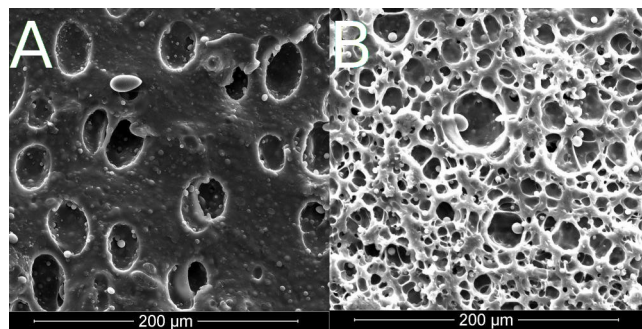


Figura 49. Micrografie SEM delle schiume TPG80/PBS20: A) test 6; B) test 5 [94].

La figura 50 mostra il comportamento alla fusione dei campioni espansi nella condizione di prova 5. Come evidente tutti i campioni mostrano un maggior grado di cristallinità rispetto ai materiali non espansi. L'intervallo del grado di cristallinità del PBS è tra il 55 e il 60% in base alle condizioni di cristallizzazione, mentre i campioni espansi mostrano valori intorno al 70%. L'aumento di cristallinità è dovuto all'incremento relativo alla mobilità dei segmenti delle macromolecole di PBS permessa dalla plasticizzazione della CO₂ [131]. L'aumento di cristallinità può aiutare a stabilizzare la morfologia cellulare, ma anche ostacolare lo sviluppo di un'elevata porosità.

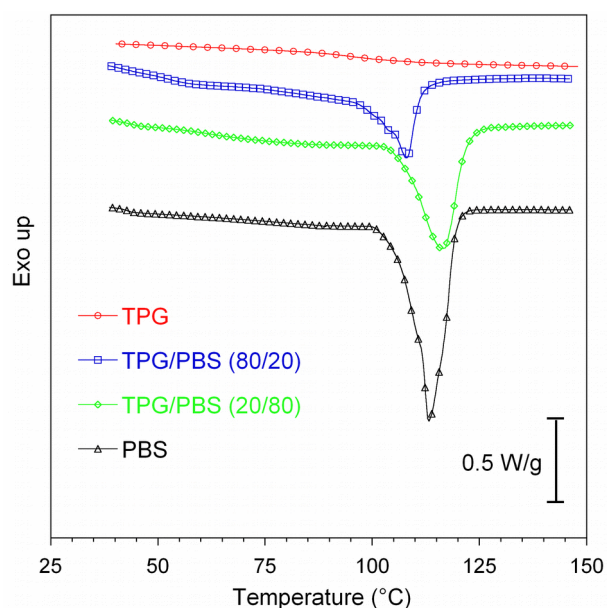


Figura 50. Termogrammi DSC dei campioni dopo il test di espansione numero 5 [94].

Salerno et al [37] hanno mostrato che la gelatina termoplastica può essere espansa nell'intervallo di temperatura tra 50 e 140°C ottenendo morfologie a celle chiuse. In questo caso, la misura e il numero delle celle può essere controllato cambiando le condizioni di processo o la concentrazione del PBS. Col nostro approccio possono essere prodotti espansi con struttura molto regolare con densità a partire da 0.5 g/cm³.

Conclusioni

Il PBS è stato miscelato con la gelatina termoplastica al fine di migliorare le proprietà di espansione di questi materiali senza influenzarne la biodegradabilità. Sono state investigate la morfologia delle fasi e le proprietà della miscela binaria di TPG e PBS. Dall'analisi termica e dalle osservazioni SEM è stato riscontrato che la TPG e il PBS formano una miscela immiscibile. La caratterizzazione termica ha inoltre mostrato che la cristallinità del PBS nelle miscele è quasi paragonabile a quella nel PBS tal quale, dunque non è influenzata dalla presenza della TPG. I risultati dei test reologici rivelano che le miscele di TPG/PBS mostrano viscosità più elevata rispetto al PBS puro a causa della predominanza delle proprietà viscoelastiche della TPG. Ciò influisce sul comportamento di espansione delle miscele. L'espandibilità dei polimeri tal quali e delle loro miscele è stata studiata grazie ad un processo di espansione in reattore batch, e come agente espandente è stata utilizzata anidride carbonica supercritica. La miscibilità

estremamente bassa dei polimeri è stata conservata nelle schiume, e ciò ha aiutato a controllare la struttura cellulare. Le miscele espanse hanno mostrato celle più piccole e maggiore densità cellulare rispetto alle schiume di TPG tal quale. Ciò indica che basse quantità di PBS possono essere impiegate per migliorare l'espandibilità della TPG. In ogni caso la morfologia della schiuma risulta funzione sia delle composizione delle miscele che delle condizioni di espansione, indicando che una determinata porosità delle schiume può essere ottenuta scegliendo correttamente le condizioni di processo.

2 Miscele miscibili

2.1 Espansi PEEK/PEI

L'attività di ricerca sulle miscele miscibili ha interessato la caratterizzazione termica e morfologica, lo studio sulla plasticizzazione e il processo di espansione, di miscele a diverse composizioni di PEEK/PEI. Le matrici sono state sottoposte ad analisi termica DSC, per analizzarne miscibilità, cristallinità ed eventuale smiscelazione, e per confrontare l'andamento della temperatura di transizione vetrosa con i modelli teorici. Le miscele sono state osservate anche tramite TEM, per individuarne la struttura cristallina. L'effetto dell'assorbimento di CO₂ sulle proprietà viscoelastiche è stato determinato tramite analisi dinamico-meccanica per stimare il grado di plasticizzazione provocato dalla solubilizzazione del gas.

L'espandibilità del sistema PEEK/PEI è stata investigata per le potenziali eccellenti proprietà specifiche meccaniche, termiche e chimico-fisiche che possono esibire espansi basati su tali polimeri termoplastici ad alte prestazioni. Si è focalizzata la ricerca sull'obiettivo di produrre schiume con basse densità e morfologie microcellulari e/o sub-microcellulari. Le schiume sono state ottenute con CO₂ supercritica mediante espansione allo stato solido, con tecnica *TIPS*. E' stato poi analizzato il ruolo della composizione delle miscele, della pressione di solubilizzazione e della cristallinità, sulla densità e sui parametri morfologici degli espansi prodotti.

Preparazione e caratterizzazione dei materiali

I campioni delle miscele di PEEK/PEI sono stati forniti in tre diverse forme da Alenia Aermacchi SpA, nelle geometrie indicate in figura 51.

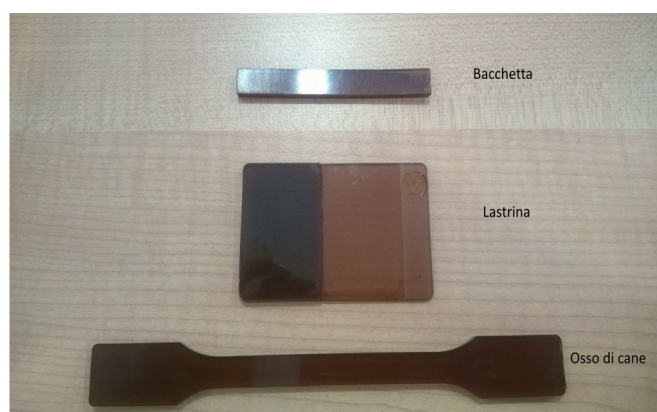


Figura 51. Piastre di miscele PEEK/PEI fornite da Alenia Aermacchi SpA.

Le composizioni delle matrici PEEK/PEI sono riportate in Tabella 10. Tutti i campioni utilizzati per le analisi termiche, dinamico-meccaniche e di assorbimento di gas sono stati essiccati in stufa da vuoto a 120°C per 24 ore.

Miscela	PEEK (wt%)	PEI (wt%)	Annealing Temperature (°C)
Neat PEI	0	100	
PEEK20/PEI80	20	80	294.0
PEEK30/PEI70	30	70	274.0
PEEK50/PEI50	50	50	236.0
PEEK70/PEI30	70	30	211.0
PEEK80/PEI20	80	20	199.0
Neat PEEK	100	0	171.0

Tabella 10 . Composizione miscele PEEK/PEI e temperature di cristallizzazione.

Le prove DSC sono state effettuate su campioni ricavati dalle piastre e indicati con il termine *pristine samples* nei grafici. Il protocollo termico ha previsto una scansione in riscaldamento da 30 a 380°C, a una velocità di 100°C/min, in modo da massimizzare il segnale e permettere una più accurata valutazione della temperatura di transizione vetrosa. Il grado di cristallinità è stato calcolato tenendo conto dell'entalpia di fusione del PEN totalmente cristallino, pari a 130 J/g [85].

Un processo di cristallizzazione isoterma è stato eseguito su alcuni campioni, indicati come *annealed samples*, per un tempo di 10 minuti. Le temperature di cristallizzazione sono specifiche per ciascuna composizione, e sono state ricavate dai termogrammi dei *pristine samples* come temperatura del picco dell'intervallo della *cold crystallization* (Tabella 10). Si è così massimizzato il grado di cristallinità raggiungibile dalle miscele,

e se ne è misurata la temperatura di transizione vetrosa. I campioni cristallizzati (piastrine spesse circa 70 nm, tagliate con l'ultramicrotomo) sono stati osservati al microscopio ottico a trasmissione per individuarne la morfologia.

Le miscele sono state sottoposte a solubilizzazione di CO₂ all'interno del reattore *batch* a una temperatura di 50°C e per un tempo di 72 ore, a due diverse pressioni di solubilizzazione: 80 e 120 bar. I campioni posti ad assorbire CO₂ e poi espansi in bagno d'olio, mediante tecnica *TIPS*, sono stati ritagliati dalle piastre alle dimensioni di 10 mm x 10 mm x 0.5 mm. I campioni sono stati pesati appena estratti dal reattore per ricavare l'assorbimento del gas e poi subito espansi nell'olio siliconico, per circa 10 secondi, in un intervallo di temperature tra i 135 e i 265 °C. Subito dopo l'espansione i campioni sono stati immersi in acqua fredda per stabilizzarne la struttura cellulare.

Sulle schiume ottenute sono state eseguite misure di densità ed analisi dei parametri morfologici grazie ad acquisizione di immagini SEM. Inoltre è stata eseguita un'analisi DSC per valutare l'influenza del processo di espansione sul grado di cristallinità delle schiume ottenute.

Test dinamico meccanici sono stati eseguiti su campioni ricavati dalle piastre (dimensioni 30 mm x 9.0 mm x 1.0 mm, *support span* = 21 mm) prima e dopo il processo di solubilizzazione in reattore *batch* ($P_{sol} = 80$ bar, $T_{sol} = 50^{\circ}C$, $t_{sol} = 72$ h), secondo la norma ASTM D 5023 usando la configurazione di flessione a tre punti (*three-point bending*). L'intervallo di temperatura investigato è stato 30 – 350°C, a una velocità di 3°C/min, frequenza di oscillazione di 1 Hz e ampiezza di oscillazione pari a 10 µm.

Analisi termica e morfologica delle miscele

Le miscele PEEK/PEI mostrano completa miscibilità nello stato amorfo, in tutto il range di composizioni, come dimostrato dall'analisi DSC effettuata sui campioni tal quali (figura 52) e su quelli cristallizzati (figura 53). E' stata rivelata infatti un'unica temperatura di transizione vetrosa, per tutte le composizioni.

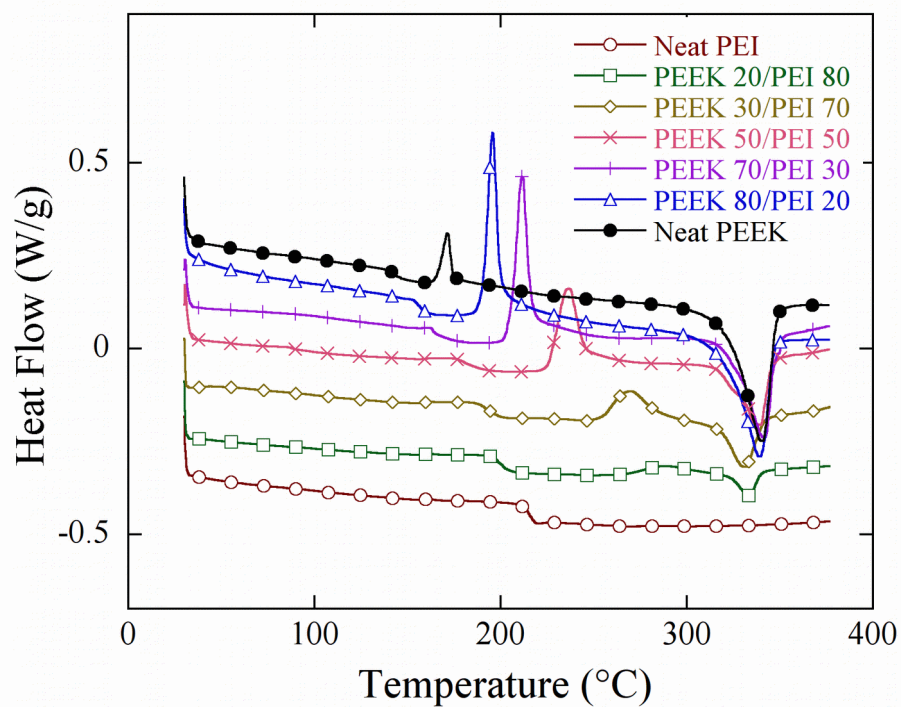


Figura 52. Termogrammi DSC, scansione in riscaldamento, miscele tal quali di PEEK/PEI [93].

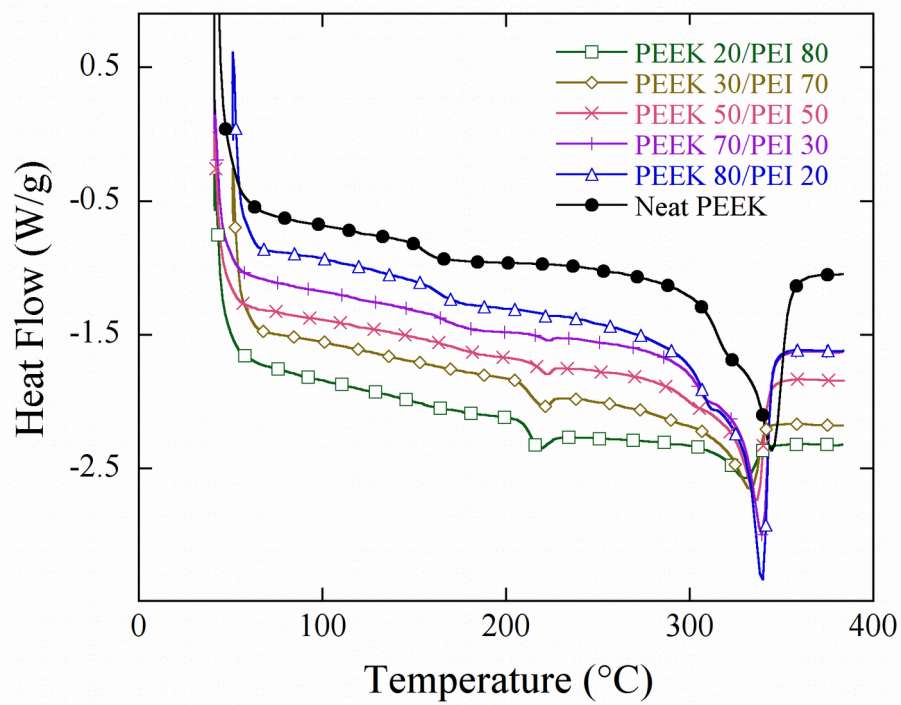


Figura 53. Termogrammi DSC, scansione in riscaldamento, miscele cristallizzate di PEEK/PEI [93].

La dipendenza della T_g dalla composizione, per una miscela binaria miscibile di polimeri amorfi, può essere descritta dall'equazione di Fox [85, 86, 89]

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

in cui w_1 e w_2 sono le frazioni in peso dei polimeri della miscela, e T_g , T_{g1} e T_{g2} rispettivamente le temperature di transizione vetrosa della miscela e dei due polimeri.

Le temperature di transizione vetrosa misurate sui campioni tal quali sono rappresentate con cerchi rossi nella figura 54. Esse variano da $T_g = 144^\circ\text{C}$ (il valore più basso) nel PEEK puro a $T_g = 218^\circ\text{C}$ nel PEI puro (il valore più alto), con un andamento quasi lineare [85, 87, 88]. L'andamento dei dati sperimentali è consistente con i valori di T_g calcolati con l'equazione di Fox (linea intera in figura 54).

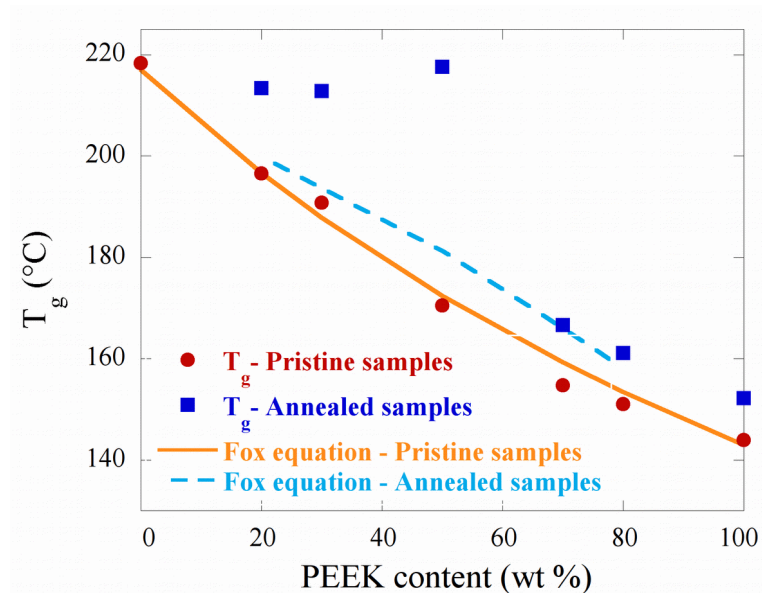


Figura 54. Andamento teorico e sperimentale della T_g delle miscele, tal quali e cristallizzate, in funzione della contenuto di PEEK [93].

Poiché la presenza dei cristalli può influenzare il processo di espansione, sono stati valutati, dopo un trattamento di cristallizzazione, l'entità della cristallinità e la morfologia dei cristalli. Il grado di cristallinità, normalizzato sull'effettivo contenuto di PEEK, è riportato in Tabella 11.

Miscela	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	X _c (wt %)
Neat PEI	218.32	0	0	0
PEEK20/PEI80	198.45	286.81	334.47	2.44
PEEK30/PEI70	195.48	272.37	334.64	5.21
PEEK50/PEI50	170.94	236.38	339.59	5.15
PEEK70/PEI30	163.37	211.56	342.01	8.42
PEEK80/PEI20	149.83	195.02	339.45	13.45
Neat PEEK	144.10	171.32	345.12	28.23

Tabella 11 . Temperatura di transizione vetrosa (T_g), temperatura di cristallizzazione (T_c), temperatura di fusione (T_m) e grado di cristallinità normalizzato per il contenuto di PEEK (X_c) delle miscele tal quali di PEEK/PEI.

I campioni a maggior contenuto di PEEK mostrano cristallinità più elevata, poiché la capacità del PEEK di sviluppare fase cristallina, e la sua velocità di formazione, sono ridotte dalla presenza del PEI [85, 89]. La Tabella 11 mostra inoltre che, a differenza della temperatura di transizione vetrosa, la temperatura di fusione delle miscele non subisce particolari variazioni con l'aggiunta del PEI. Ciò è collegato al fatto che lo spessore delle lamelle cristalline, che determina il punto di fusione, risulta indipendente dalla composizione delle miscele [85].

Grazie all'analisi TEM si evince come la cristallizzazione del PEEK influisca sulla morfologia della miscela. Infatti quando il PEEK cristallizza, il PEI viene espulso dai cristalli in formazione. Esistono sostanzialmente tre modi di segregazione per il PEI: *interspherulitic segregation*, sferuliti di PEEK cristallino in una matrice amorfa costituita principalmente da PEI; *interfibrillar segregation*, il PEI è intrappolato all'interno di pacchi di lamelle dentro le sferuliti; *interlamellar segregation*, il PEI segrega tra lamelle individuali (vedi figura 55). La presenza di questi modi può dipendere dalla velocità di diffusione del PEI e da quella di crescita del PEEK [84, 85].

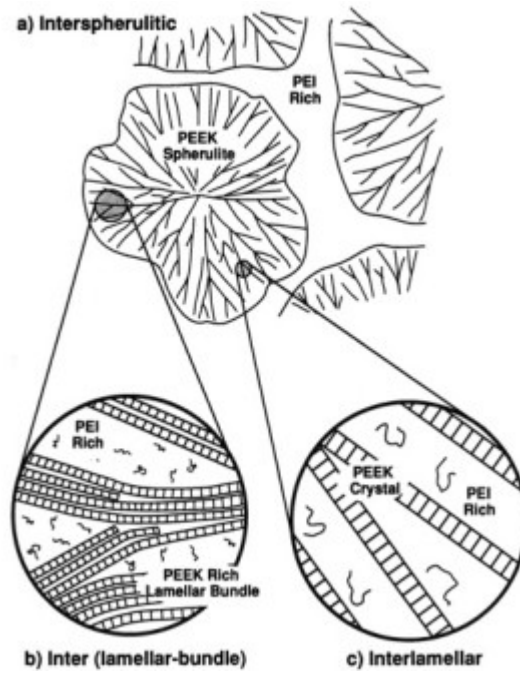


Figura 55. Diagramma della possibile tipologia di cristallinità sviluppata dal PEEK secondo [84].

La morfologia delle miscele cristallizzate è stata analizzata con la microscopia elettronica a trasmissione, e le micrografie sono mostrate in figura 56. Dalle immagini si possono distinguere chiaramente sferuliti di PEEK cristallino all'interno della matrice di PEI, nelle miscele di PEEK20/PEI80 e PEEK30/PEI70.

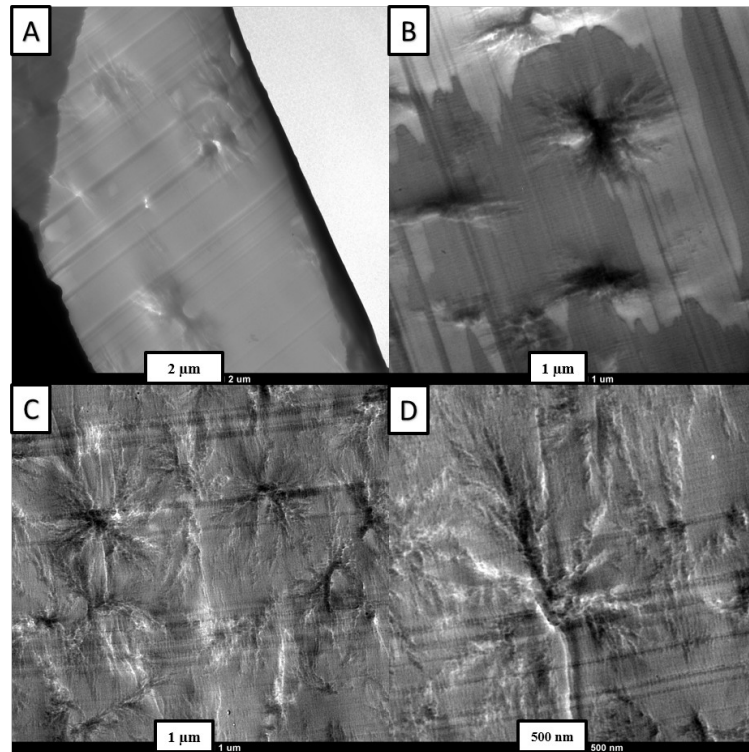


Figura 56. Microscopie TEM miscele cristallizzate: A) e B) PEEK20/PEI80, C) e D) PEEK30/PEI70 [93].

La limitata variazione della temperatura di fusione nelle miscele suggerisce che si sviluppano fasi cristalline simili in tutte le composizioni, caratterizzate dallo stesso spessore delle lamelle. Dunque, si può ipotizzare una dipendenza limitata sia della morfologia di cristallizzazione che del grado di ordine dei cristalli di PEEK dalla composizione. Ciò suggerisce che il PEI e il PEEK amorfo possano generalmente separarsi dai cristalli di PEEK senza segregare tra le lamelle [85]. La cristallizzazione del PEEK indotta dal processo di *annealing* arricchisce la fase amorfa di PEI. Un brusco spostamento verso la T_g del PEI è stato rilevato nei campioni con contenuto di PEEK dal 20 al 50% (quadrati blu in figura 54), diversamente rispetto ai valori attesi calcolati con l'equazione di Fox nelle stesse condizioni (linea tratteggiata in figura 54). Lo stesso comportamento è stato individuato da Cravecoeur e Groeninckx in [85], in cui miscele di PEEK/PEI sono caratterizzate grazie ad analisi DMA.

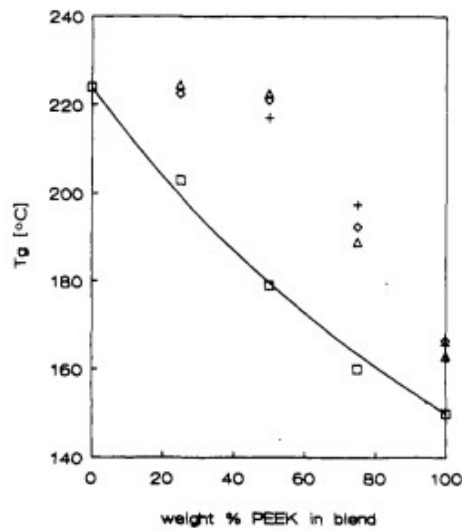


Figure 9. T_g as measured in DMTA (conditions as in Figure 8) for isothermally crystallized PEEK/PEI blends versus blend composition: (□) amorphous samples, (+) $T_c = 220$ °C, (o) $T_c = 250$ °C, (Δ) $T_c = 280$ °C.

Figura 57. Andamento teorico e sperimentale della variazione di T_g in base al contenuto di PEEK secondo [85].

Gli autori hanno riscontrato che le miscele con contenuto di PEEK inferiore o uguale al 50% mostrano un incremento della T_g superiore a quello atteso dopo la cristallizzazione, dato che parte della frazione amorfa di PEEK non partecipa alla transizione vetrosa rimanendo rigida anche dopo la transizione. Ciò è dovuto al blocco dello scorrimento delle catene polimeriche amorfie da parte dei cristalli di PEEK. La parte amorfa di PEEK che non partecipa alla transizione vetrosa è nota come *frazione rigida amorfa (RAF)*, X_r , ed insieme alla frazione cristallina X_c forma la frazione rigida complessiva, X_f [89, 92].

$$X_f = X_c + X_r$$

La frazione rigida amorfa si approssima a zero nei due casi estremi: stato perfettamente cristallino o stato perfettamente amorfo.

Infine si nota che anche la T_g del PEEK tal quale cristallizzato aumenta rispetto a quella del PEEK non totalmente cristallino, poiché quando il PEEK cristallizza, le macromolecole possono essere incorporate in uno o più cristalliti, ciò comporta una diminuzione di mobilità della restante parte amorfa della catena [85]. Questo comportamento, riscontrato dopo il processo di cristallizzazione, potrebbe influenzare l'espansione delle miscele.

Solubilizzazione e plasticizzazione delle miscele

Al fine di scegliere il tempo di solubilizzazione per le miscele PEEK/PEI, è stato fatto uno studio preliminare a 50°C e 80 bar per valutare la cinetica di assorbimento dell'anidride carbonica in tutti i campioni (figura 58). Tutte le miscele hanno raggiunto il plateau dopo un tempo di assorbimento di 240 ore. Per ragioni sperimentali è stato necessario un tempo di assorbimento inferiore e pari a 72 ore. La differenza nell'assorbimento di CO₂ tra l'intervallo scelto e quello di 240 ore ricade tra lo 0.1% e lo 0.34% in peso. La figura 59 riporta l'assorbimento di CO₂ in campioni sottoposti a solubilizzazione con pressioni di 80 e 120 bar per 72 ore. Come già riportato in letteratura, la solubilità della CO₂ aumenta sia con il contenuto di PEI che con la pressione di solubilizzazione [16].

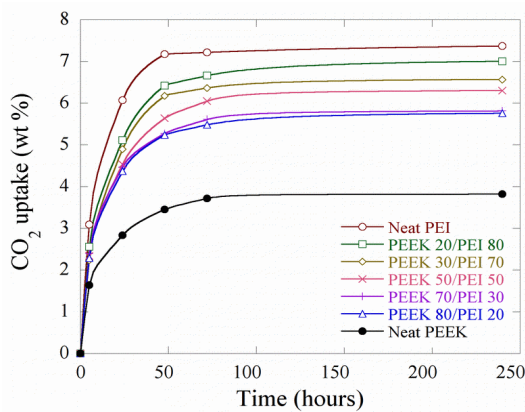


Figura 58. Assorbimento di CO₂ nelle miscele PEEK/PEI per diversi tempi di solubilizzazione [93].

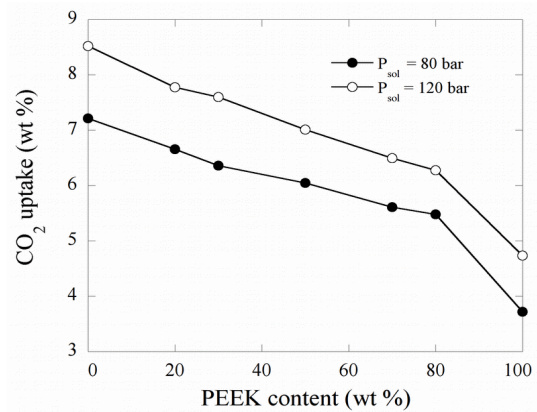


Figura 59. Assorbimento di CO₂ nelle miscele PEEK/PEI dopo 72h di solubilizzazione del gas [93].

L'assorbimento di CO₂ influisce sull'elasticità della miscela e riduce la temperatura di transizione vetrosa [14]. La depressione della T_g ha un ruolo importante sulla scelta dell'intervallo delle temperature di espansione per ottenere schiume a bassa densità e per questo sono stati effettuate analisi dinamico meccaniche, secondo la norma ASTM D5023, su campioni solubilizzati (condizioni di solubilizzazione: 80 bar, 50°C e 72 ore) per stimare l'entità della riduzione della T_g. L'analisi è utile poiché capire quanto è esteso l'intervallo di temperatura di cui traslano, verso valori più bassi, i termogrammi delle miscele, consente principalmente di capire quanto la temperatura di espansione scelta si discosti dalla T_g esibita dalla miscela solubilizzata, e quanto sia esteso l'intervallo di temperatura tra la T_g solubilizzata e la T_g reale a cui torna la miscela, dopo

la smiscelazione del gas. Infatti si può usare la plasticizzazione per ottenere espansi a temperature inferiori alla T_g delle matrici, e sfruttare nel momento dell'espansione, e quindi di smiscelazione del gas, il ritorno della miscela alla sua T_g reale, per bloccare rapidamente la crescita delle celle nucleate, al fine di ottenere strutture cellulari di dimensioni sub-micrometriche.

Poiché l'espansione dei campioni durante l'analisi dinamico-meccanica può provocare danni allo strumento, le prove sono state bloccate ai primi segnali di forte repentina variazione della geometria del campione, e si è scelto di utilizzare come valore di stima per la T_g l'inizio della caduta dello *storage modulus*.

Sono stati analizzati inizialmente tutti i campioni non solubilizzati delle miscele, e l'analisi DMA ha riportato un andamento di caduta del modulo, e quindi di stima delle T_g , in linea con i valori riscontrati al DSC. E' stato calcolato l'intervallo di temperatura come la differenza tra le temperature corrispondenti ai due punti intercettati da una retta orizzontale (nell'intervallo tra 200 e 600 MPa) sui grafici DMA della miscela solubilizzata e non solubilizzata dopo il punto di caduta del modulo. Nelle immagini 60 e 61 sono riportati alcuni grafici dei moduli conservativi per mostrare come questo cambi dopo l'assorbimento di CO_2 , mentre la Tabella 12 indica la riduzione della temperatura di transizione vetrosa per tutte le composizioni delle miscele. L'effetto plasticizzante è molto forte e dipende dal contenuto di PEI [16].

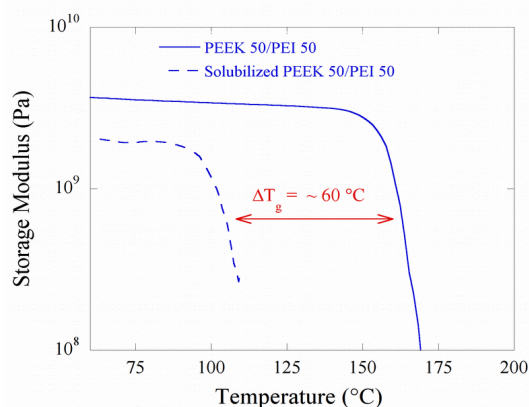


Figura 60: Valutazione della riduzione di T_g dopo assorbimento di CO_2 per la miscela PEEK50/PEI50 [93].

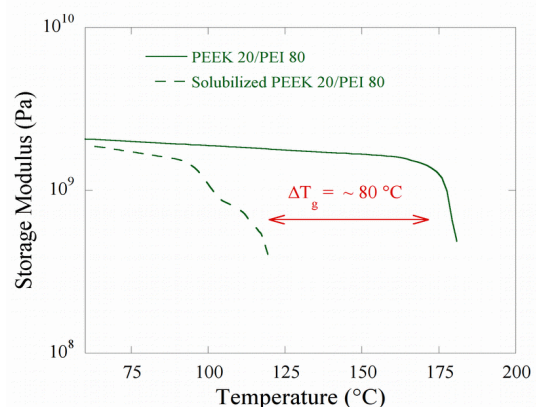


Figura 61: Valutazione della riduzione di T_g dopo assorbimento di CO_2 per la miscela PEEK20/PEI80 [93].

Blend	T_g of the Plasticized Sample [°C]	T_g Reduction [°C]
Neat PEI	108.3	- 110
PEEK 20	120.8	- 80
PEEK 50	117.5	- 60
PEEK 70	114.5	- 50
Neat PEEK	92.2	- 50

Tabella 12 . Riduzione della temperatura di transizione vetrosa dopo l'assorbimento del gas a $P_{sol}=80$ bar nelle miscele di PEEK/PEI selezionate.

Espansione delle miscele

I campioni sono stati espansi in un bagno d'olio sfruttando lo squilibrio termodinamico della soluzione indotto da un repentino aumento della temperatura (*Temperature Induced Phase Separation – TIPS*). La formazione della struttura cellulare è favorita dall'incremento della temperatura attraverso l'occorrenza simultanea di a) una drastica instabilità termodinamica che induce la separazione delle fasi polimerica e gassosa, e b) il rammollimento della matrice polimerica che permette la crescita delle celle. Le temperature di espansione sono state selezionate in modo tale da essere tutte superiori all'effettiva temperatura di transizione vetrosa delle miscele dopo la solubilizzazione, e ricadono all'interno di un intervallo compreso tra le T_g dei polimeri tal quali (160, 180, 200 e 213 °C).

Le densità dei campioni espansi, solubilizzati a 80 e 120 bar, sono riportate rispettivamente nelle immagini 62 e 63. La densità decresce con l'incremento della temperatura di espansione fino a 200°C. Solo una piccola riduzione della densità è stata rilevata a 213°C rispetto a quella dei 200°C. Le schiume ottenute dai campioni solubilizzati a 120 bar mostrano, a tutte le temperature di espansione, densità inferiori rispetto ai campioni solubilizzati a 80 bar, a causa del maggior assorbimento dell'agente espandente.

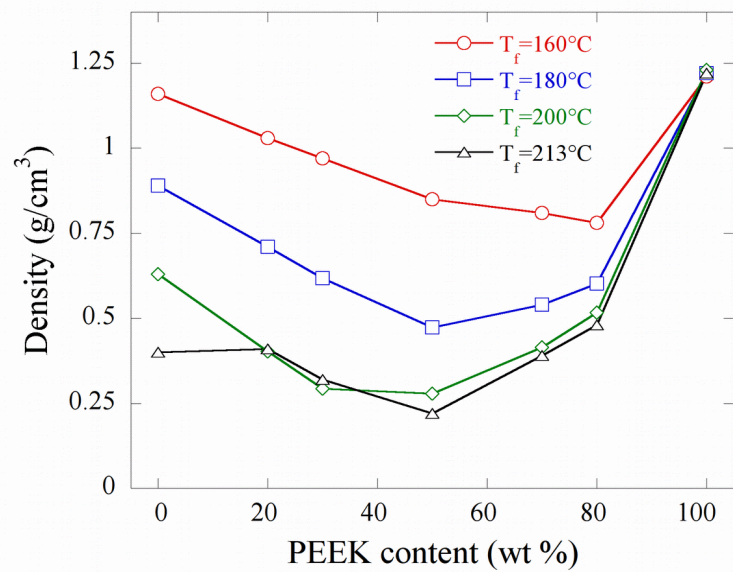


Figura 62. Densità dei campioni espansi a diverse temperature, in funzione del contenuto di PEEK, solubilizzate a $P_{sol} = 80$ bar [93].

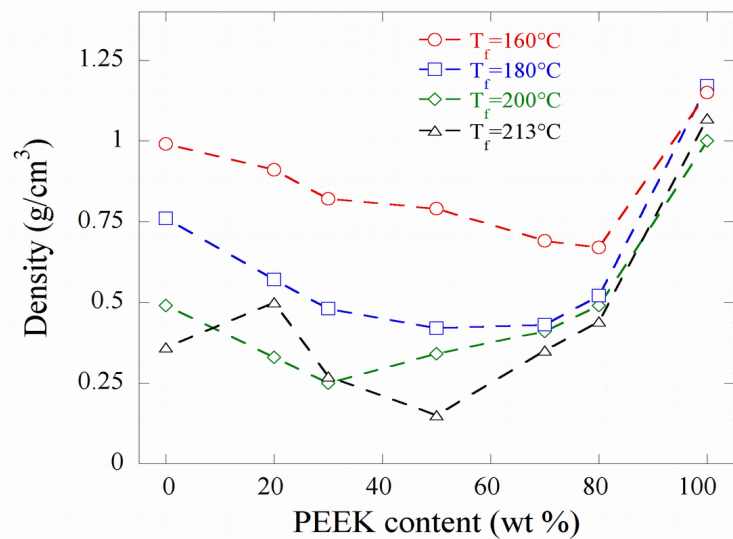


Figura 63. Densità dei campioni espansi a diverse temperature, in funzione del contenuto di PEEK, solubilizzate a $P_{sol} = 120$ bar [93].

L'andamento della densità rispetto alla composizione delle miscele è simile per entrambe le pressioni di solubilizzazione. La densità delle schiume decresce con l'incremento del contenuto di PEEK, mostrando un minimo per la composizione PEEK50/PEI50 (eccetto che per gli espansi ottenuti a 160°C, come verrà chiarito in seguito). Per percentuali maggiori di PEEK, l'elevato contenuto della fase cristallina presente nei campioni non solubilizzati ostacola una significativa diminuzione della densità delle schiume, sebbene le miscele siano caratterizzate da una temperatura di

transizione vetrosa inferiore.

Per approfondire il ruolo che hanno sia la cristallinità che la velocità di cristallizzazione del PEEK sulla densità delle schiume, è stata condotta un'analisi termica sui campioni espansi a 180°C e 200°C, e i risultati sono stati confrontati con gli stessi campioni non espansi (figura 64).

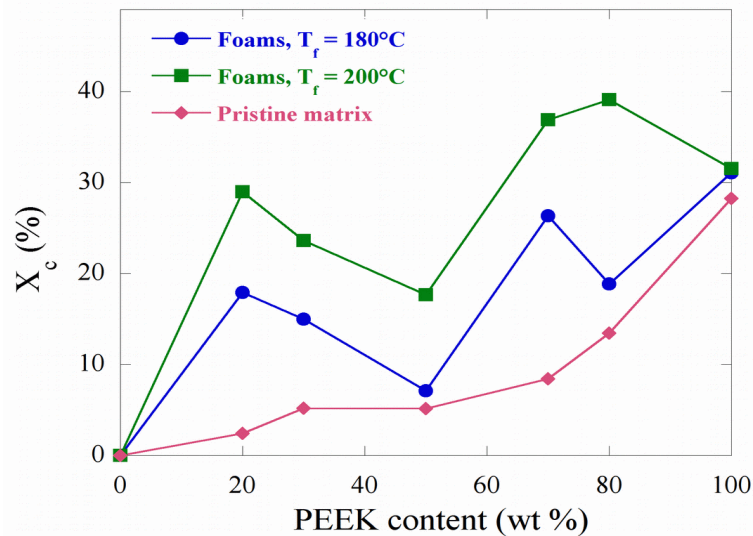


Figura 64. Grado di cristallinità delle schiume PEEK/PEI, in funzione della percentuale di PEEK, di campioni espansi a 180 e 200°C [93].

E' evidente che il grado di cristallinità aumenta fortemente durante il processo di espansione rispetto ai valori che ha nei campioni non espansi (*pristine samples*), soprattutto dopo l'espansione fatta a 200°C. E' interessante notare che a differenza delle altre miscele, PEEK50/PEI50 sviluppa una cristallinità molto limitata durante l'espansione a 180°C, e l'incremento più piccolo dopo la prova a 200°C. Questo comportamento particolare potrebbe essere la ragione principale per cui il minimo della densità degli espansi si trova in corrispondenza di questa composizione, e può essere probabilmente ascrivito a: a) una velocità di cristallizzazione più lenta durante il processo di espansione, b) la presenza di una frazione di PEEK amorfo che rimane rigida anche oltre la temperatura di transizione vetrosa (frazione rigida amorfa RAF), immobilizzata tra i cristalliti del PEEK [92]. La presenza di questa RAF potrebbe rallentare la velocità di cristallizzazione e permettere un'ulteriore espansione delle celle [85].

Il comportamento di cristallizzazione delle miscele PEEK/PEI durante l'espansione

non è completamente chiaro. Anche se la cinetica di cristallizzazione è stata già studiata in passato, il processo di espansione aggiunge alcune complicazioni. Infatti la crescita delle celle durante l'espansione determina un flusso viscoso elongazione nelle pareti delle celle. Per questa ragione, a differenza che nella cristallizzazione quiescente, la formazione della fase cristallina è favorita durante il processo di espansione, anche se questo ha una durata molto breve (circa 10 secondi). Uno spiccato aumento della cristallinità è stato rilevato anche nelle miscele inizialmente quasi amorfe. La composizione PEEK50/PEI50 mostra di essere meno sensibile a tale fenomeno ma, anche a causa del basso contenuto di cristalli già sviluppato dalla fase PEEK prima dell'espansione, è stato misurato alla fine dell'espansione un significativo grado di cristallinità che varia dall' 8 al 18%.

Micrografie SEM dei campioni espansi a 200°C e solubilizzati a 80 e 120 bar sono mostrate rispettivamente nelle figure 65 e 66, per osservare e confrontare la morfologia cellulare sviluppata dalle miscele. Una morfologia a celle chiuse regolare ed omogenea è stata evidenziata in tutte le schiume, indipendentemente dalla composizione della miscela, eccetto che nel caso del PEEK tal quale in cui la formazione di una struttura cellulare è ostacolata dalla presenza di più del 28% di fase cristallina. La morfologia cellulare è generalmente caratterizzata da celle molto piccole, e la distribuzione della misura delle celle è molto stretta. Ciò può essere dovuto all'accoppiamento di due effetti: la presenza di cristalli (che agiscono come siti di nucleazione eterogenea) e il repentino aumento della temperatura di transizione vetrosa della miscela durante la fuga della CO₂ dal polimero, che aiuta a bloccare la struttura cellulare. Da sottolineare che l'uso di pressioni di solubilizzazione più elevate non ha implicato una significativa variazione delle morfologia cellulare. In particolare, non è stata migliorata la nucleazione.

Al fine di capire meglio il ruolo della velocità di cristallizzazione sulla densità delle schiume, alcune composizioni selezionate (PEEK 30/PEI 70, PEEK 50/PEI 50, PEEK 70/PEI 30) sono state espanse a temperature inferiori a 160°C (ossia 135, 140, 145, 150 °C) per limitare la velocità di cristallizzazione durante il processo di espansione, e oltre 213°C (245, 255 e 265°C) per abbassare ulteriormente la viscosità dei polimeri. Le misure di densità sono riportate nella figura 67.

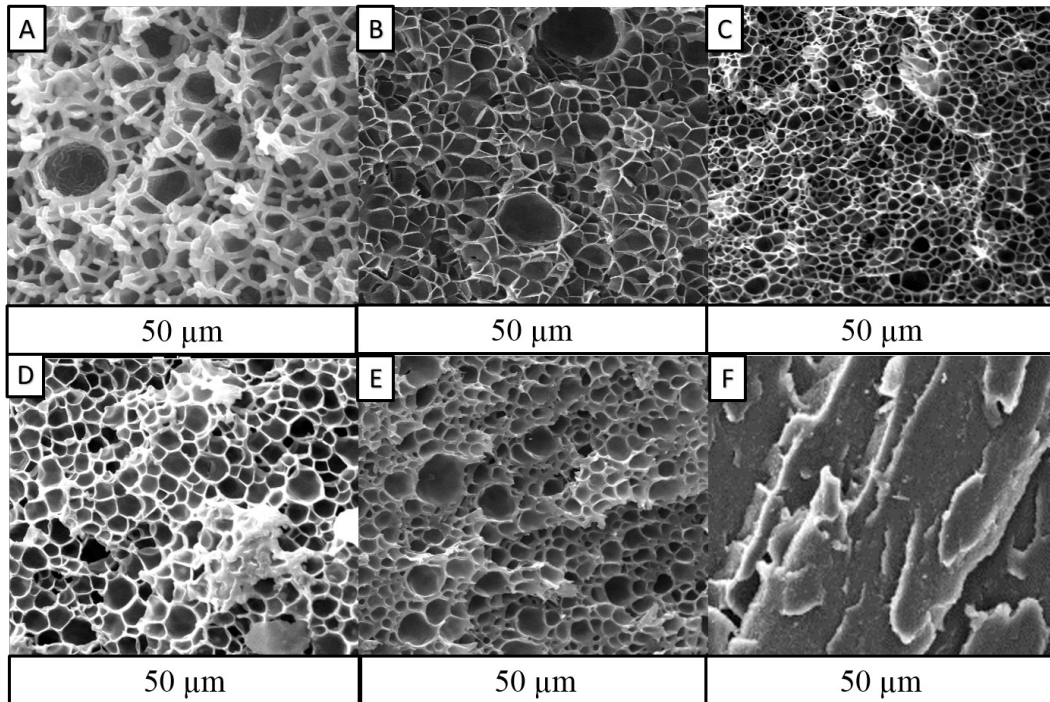


Figura 65. Morfologie degli espansi ($P_{sol}=80\text{bar}$ - $T_f = 200^\circ\text{C}$) : A) PEI tal quale, B) PEEK30/PEI70, C) PEEK50/PEI50, D) PEEK70/PEI30, E) PEEK80/PEI20, F) PEEK tal quale [93].

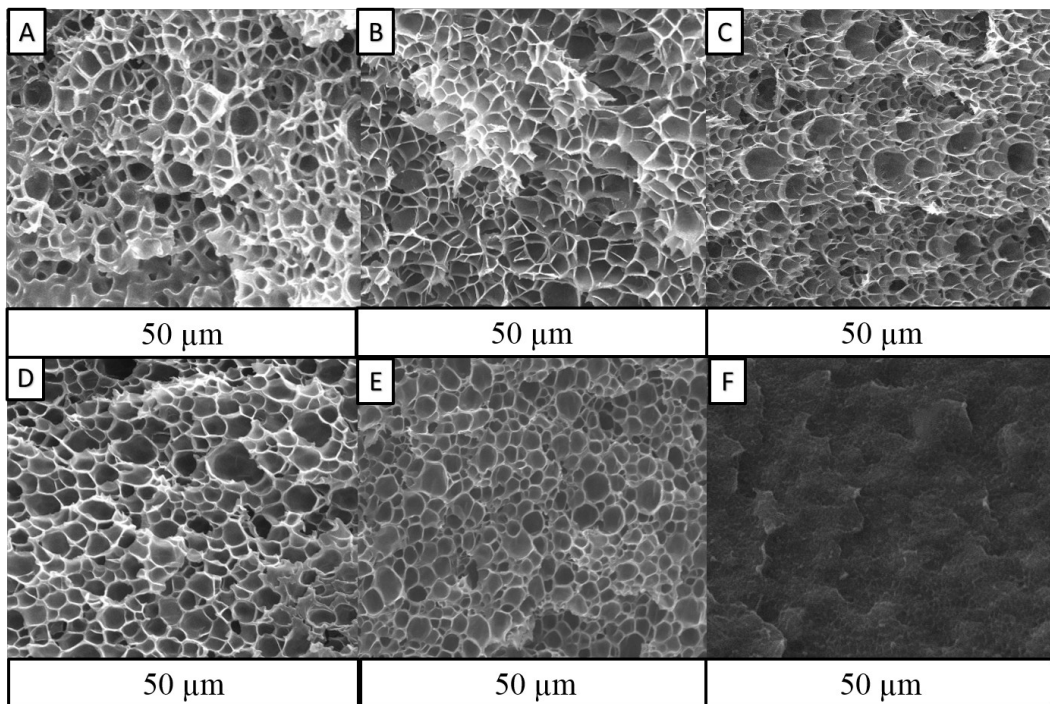


Figura 66. Morfologie degli espansi ($P_{sol}=120\text{bar}$ - $T_f = 200^\circ\text{C}$) : A) PEI tal quale, B) PEEK30/PEI70, C) PEEK50/PEI50, D) PEEK70/PEI30, E) PEEK80/PEI20, F) PEEK tal quale [93].

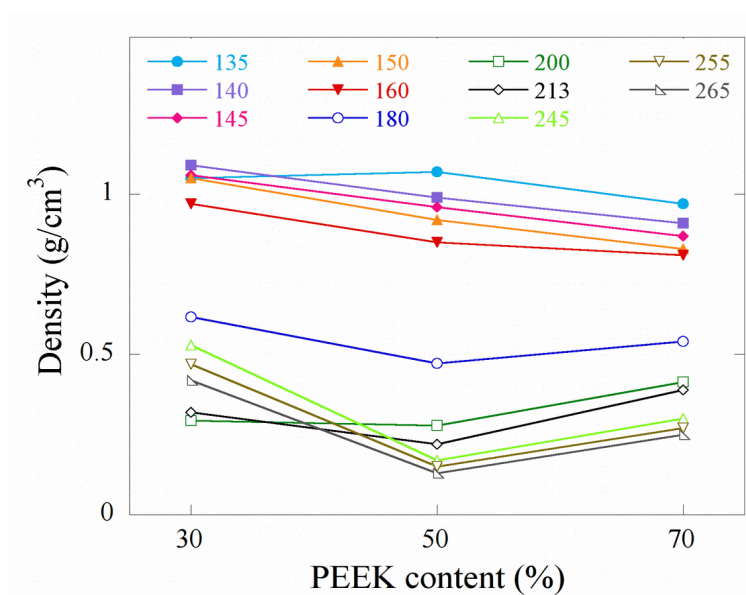


Figura 67. Densità dei campioni espansi a diverse temperature in funzione del contenuto di PEEK, solubilizzati a $P_{sol}=80$ bar [93].

E' evidente che a temperature di espansione uguali o inferiori a 160°C la densità più bassa è mostrata dai campioni che contengono maggior quantità di PEEK (PEEK 70/PEI 30). Questa è un'evidenza indiretta che abbassando la mobilità molecolare si ritarda la formazione dei cristalli, e ciò permette di sfruttare la minore temperatura di transizione vetrosa delle miscele più ricche in PEEK per ridurre considerevolmente la densità delle schiume rispetto ai campioni con più alto contenuto di PEI. Al contrario, ad elevate temperature di espansione (molto al di sopra la T_g dei PEI) il minimo della densità si ritrova ancora per gli espansi di PEEK50/PEI50. Le elevate temperature accrescono sia la mobilità delle macromolecole che la diffusività dell'anidride carbonica (che determina una incrementata fuga del gas dal polimero), promuovendo l'incremento della velocità di cristallizzazione, in particolare quando è già presente un elevato grado di cristallinità (campioni ricchi in PEEK). La densità dei campioni di PEEK30/PEI70 aumenta poiché la diffusività molto elevata della CO_2 attraverso la fase polimerica riduce la quantità di gas disponibile per l'espansione rispetto alle temperature di 200 e 213°C. Questa diffusività così alta dell'anidride carbonica ad elevate temperature, accoppiata al repentino aumento della temperatura di transizione vetrosa, è stata confermata anche dalla presenza di bordi non espansi nei campioni di PEEK 30/PEI 70 (figura 68).

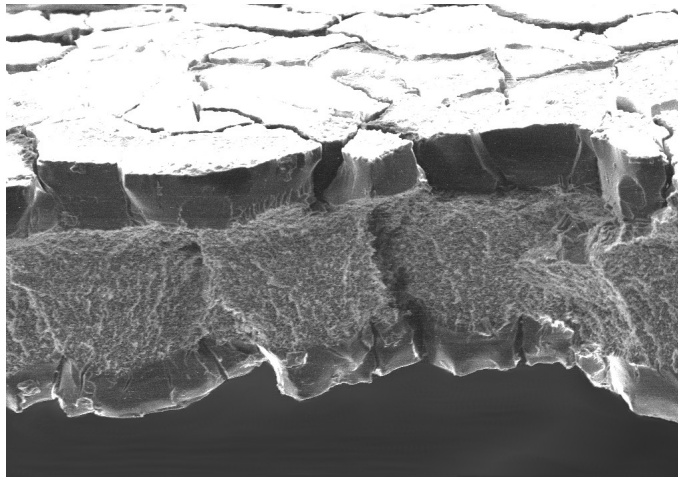


Figura 68. Micrografia SEM dell'espanso PEEK30/PEI70, $T_f=265^\circ\text{C}$ [93].

Valutazione dei parametri morfologici

Per tutte le condizioni di espansione e in tutte le miscele è stata ottenuta una morfologia a celle chiuse microcellulare. L'andamento sia delle celle nucleate che della misura delle celle rispetto alla composizione è stato generalmente coerente a tutte le temperature. Nelle figure 69 e 70 sono mostrati i parametri morfologici valutati dai campioni espansi a 200°C , per entrambe le pressioni di solubilizzazione.

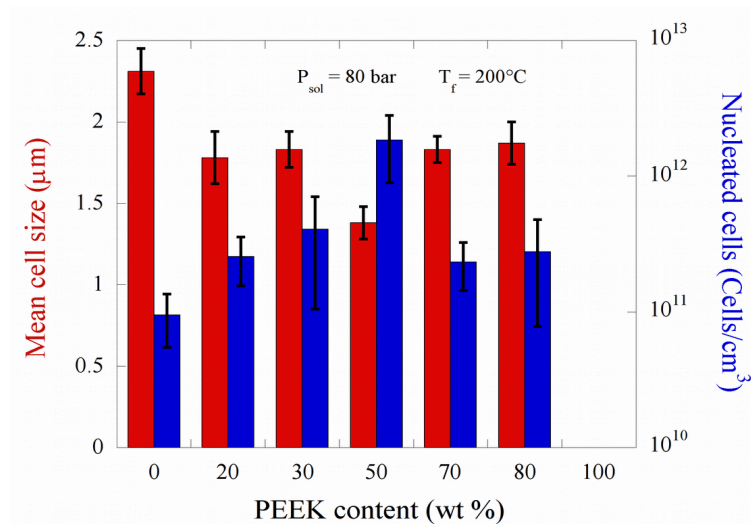


Figura 69. Analisi SEM delle schiume PEEK/PEI, $T_f=200^\circ\text{C}$ e $P_{sol}=80\text{ bar}$ [93].

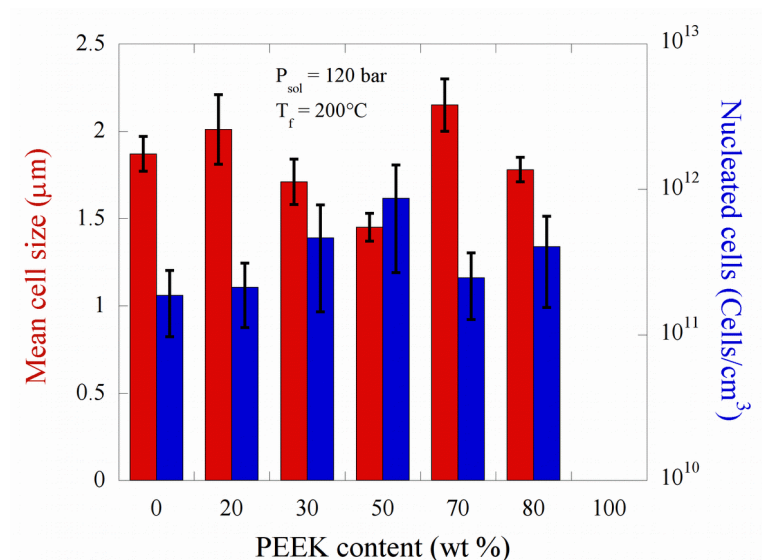


Figura 70. Analisi SEM delle schiume PEEK/PEI, $T_f=200$ °C e $P_{sol}=120$ bar [93].

Quando la pressione di solubilizzazione è uguale a 80 bar il numero di celle nucleate oscilla tra $9.47 \cdot 10^{10}$ $1.84 \cdot 10^{12}$ celle/cm³ e mostra un massimo per la composizione PEEK 50/PEI 50, la quale mostra anche la densità più bassa. Il diametro medio delle celle ha un andamento opposto rispetto a quello delle celle nucleate, ed il minimo è stato rilevato nella miscela PEEK 50/PEI 50. Espansi da miscele solubilizzate a 120 bar mostrano lo stesso andamento per le celle nucleate e per la misura media delle celle, ma il maggior assorbimento di CO₂ non migliora qualitativamente nè quantitativamente la nucleazione. La misura media delle celle è quasi la stessa per entrambe le pressioni di solubilizzazione e varia tra 1.3 µm e 2.3 µm.

PEEK 50/PEI 50 è risultata essere la composizione che possiede i migliori parametri morfologici per entrambe le pressioni di solubilizzazione. Questo sistema mostra anche la densità più bassa in quasi tutte le condizioni di processo. Per la miscela PEEK 50/PEI 50 sono state analizzate anche le temperature di espansione inferiori a 160°C e superiori a 213°C, e i parametri morfologici sono riportati in figura 71.

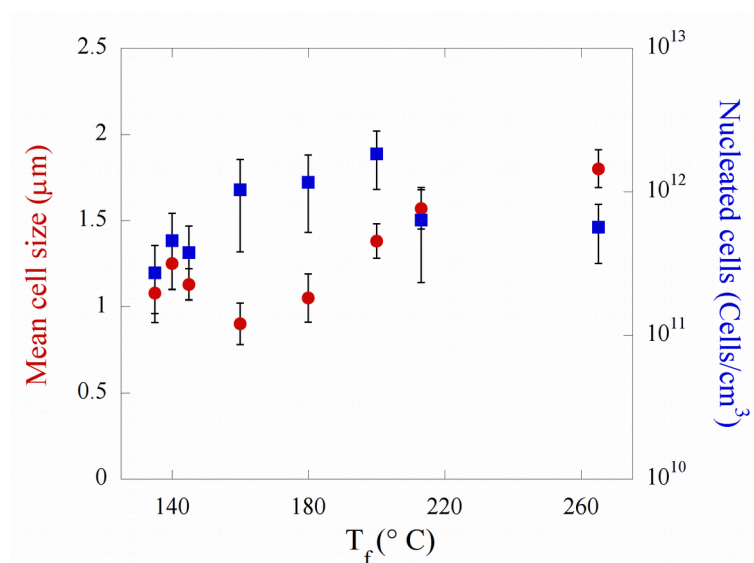


Figura 71. Analisi SEM della schiuma PEEK50/PEI50, in funzione della temperatura di espansione [93].

Il numero di celle nucleate mostra una tendenza crescente con la temperatura di espansione fino a 200°C, dopodiché questa si riduce. La misura media delle celle esibisce un andamento più complesso. Infatti, dopo un primo incremento tra 135°C e 140°C, poi decresce, ed il minimo si riscontra a 160°C. Da 160°C si registra un incremento monotono della misura media delle celle. La miscela PEEK 50/PEI 50, espansa a 160°C, mostra parametri morfologici molto interessanti, poiché una densità di celle di $1.03 \cdot 10^{12}$ celle/cm³ è combinata con una misura media delle celle sub-micrometrica uguale a 0.9 μm .

Conclusioni

Schiume termoplastiche ad alte prestazioni, con densità fino a 0.13 g/cm³, sono state preparate a partire da miscele miscibili dei polimeri PEEK/PEI, utilizzando anidride carbonica supercritica come agente espandente con la tecnica di espansione allo stato solido (repentino aumento di temperatura per indurre la nucleazione e la crescita delle bolle in campioni precedentemente solubilizzati con l'agente espandente).

L'assorbimento di CO₂ può essere controllato tramite la pressione di solubilizzazione, e dipende dalle quantità relative delle fasi della miscela. Un maggior assorbimento di CO₂ favorisce una diminuzione della densità della schiuma ad ogni temperatura di espansione, mentre è stata rilevata una relazione complessa tra la

temperatura di espansione e la morfologia cellulare (in termini di celle nucleate e misura media delle celle).

Le analisi SEM hanno mostrato che, per tutte le composizioni delle miscele e le temperature di espansione, è stata ottenuta una morfologia microcellulare a celle chiuse, con misura media delle celle tra 0.9 e 2.3 μm . La composizione migliore è risultata essere PEEK 50/PEI 50, che in tutte le condizioni di espansione ha esibito i migliori parametri morfologici. In particolare, tale miscela combina bassa densità, misura cellulare micrometrica (1.2 μm) e densità di celle molto elevata (maggiore di 10^{12} celle/ cm^3) quando espansa a 200°C, mentre esibisce media densità, misura media delle celle sub-micrometriche e densità di celle ancora molto elevata quando espansa a 160°C.

E' stato inoltre dimostrato che uno dei parametri principali per il controllo della riduzione della densità di miscele polimeriche ad alte prestazioni è la velocità di cristallizzazione delle specie semicristalline. Infatti, l'espanso PEEK 50/PEI 50, sempre caratterizzato dal minor sviluppo di cristallinità dopo tutte le prove di espansione, ha mostrato i risultati migliori sia in termini di densità che di parametri morfologici.

Conclusioni generali

Il concetto di miscela polimerica è stato utilizzato per controllare la nucleazione e la crescita delle bolle all'interno di strutture espanse, gestendo la natura e la morfologia delle miscele, ed i relativi processi di espansione, in modo da realizzare schiume polimeriche a bassa densità e con struttura cellulare di dimensioni micro e sub-micrometriche. In tal modo è stato possibile ottenere e controllare sistemi in cui le proprietà intrinseche dei materiali costituenti le miscele fossero accoppiate in maniera sinergica alle caratteristiche proprie delle strutture espanse, amplificate dalle dimensioni nanometriche delle celle. La scelta opportuna dei costituenti e delle proprietà di partenza, combinata con il controllo della morfologia cellulare e della densità, ha condotto alla produzione di materiali con proprietà multifunzionali a più elevate prestazioni.

Sono stati studiati due diversi sistemi, uno basato su miscele polimeriche immiscibili, per sfruttare la morfologia di una matrice bifasica (PES/PEN, PBS/Gelatina), e l'altro basato sull'evoluzione della composizione e della fase cristallina in miscele miscibili (PEEK/PEI).

In questo contesto, sono state realizzate schiume ad alte prestazioni, bassa densità (fino a 0.2 g/cm^3) e morfologia micro/nanocellulare a partire da miscele di PES/PEN, in cui è stata analizzata l'influenza della composizione, delle condizioni di processo e della morfologia della miscela, sulla struttura cellulare ottenuta, le cui dimensioni sono state ulteriormente ridotte grazie all'aggiunta di una nanocarica (grafite espansa). La morfologia a due fasi, e la maggiore solubilità dell'agente espandente nel PES che nel PEN, hanno permesso di ottenere schiume con densità inferiori a quelle ottenute con i polimeri di partenza, alle stesse condizioni, ed espansi anche a temperature inferiori a quelle necessarie per l'espansione del solo PES.

Dato l'ampio e crescente interesse verso lo sviluppo di materiali espansi legati a materiali e processi eco-sostenibili, lo studio dei sistemi immiscibili è proseguito con l'approfondimento di un sistema di polimeri biodegradabili a base di Gelatina termoplastica/Polibutilene succinato (TPG/PBS). Tale sistema è stato scelto anche per la

sua natura che ha permesso di sperimentare la tecnica di espansione *PIPS*, in cui la separazione di fase è indotta da un brusco abbassamento di pressione, da confrontare con gli effetti della tecnica *TIPS* (schiumatura per rapido aumento di temperatura), utilizzata negli altri casi di espansione. Gli espansi così prodotti hanno mostrato celle più piccole e maggiore densità cellulare rispetto alle schiume di TPG tal quale, il che indica che basse quantità di PBS possono essere impiegate per migliorare l'espandibilità della TPG. Tuttavia gli espansi prodotti con la tecnica *PIPS* hanno mostrato strutture cellulari di dimensioni micro ma non sub-micrometriche.

Infine è stata investigata l'espandibilità del sistema miscibile PEEK/PEI, per cui sono state individuate le condizioni ideali per lo sviluppo di schiume micro/nanocellulari (misura media delle celle tra 0.9 e 2.3 μm) a bassa densità (fino a 0.13 g/cm^3), per applicazioni che necessitano di leggerezza unita ad alte prestazioni. Con questo sistema è stato inoltre dimostrato che uno dei parametri principali per il controllo della riduzione della densità di miscele polimeriche ad alte prestazioni è la velocità di cristallizzazione delle specie semicristalline. Infatti, l'espanso PEEK 50/PEI 50, sempre caratterizzato dal minor sviluppo di cristallinità dopo tutte le prove di espansione, ha mostrato i risultati migliori sia in termini di densità che di parametri morfologici.

Lo scopo generale della ricerca è stato quello di alleggerire le strutture e diminuire la massa dei materiali utilizzati, in funzione di un uso sostenibile delle materie prime; e produrre schiume che possano potenzialmente associare alle proprietà intrinseche degli espansi (come l'isolamento acustico e termico, le superiori proprietà d'impatto) le caratteristiche proprie e le eventuali sinergie dei materiali costituenti le miscele ingegnerizzate (strutturali e/o funzionali); e stabilire inoltre una metodologia per produrre espansi con le proprietà desiderate, grazie ad un'opportuna scelta delle matrici di partenza e delle condizioni di processo.

Bibliografia

1. Lee, S.T., “Foam extrusion – Principles and practice”, CRC press, London (2000).
2. Klempner, D., Sendijarevic, V., “Polymeric foams and foam technology”, Hanser Gardner Publications, Munich (2004).
3. Wirpsza, Z., “Polyurethanes: chemistry, technology and applications”, Ellis Horwood (1993).
4. Landrock, A.H. “Handbook of Plastic Foams – Types, Properties, Manufacture and Applications” Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. (1995).
5. Garziella, A., Pilato, L.A., Knop, A., “Phenolic resins”, Springer-Verlag, Berlin, 2a ed. (2000).
6. Béghin, B., “Polystyrène expansé PSE”, Plastiques et composites, Editions T.I Sciences et Techniques (1995).
7. Lee, L.J., Zeng, C., Cao, X., Han, X., Shen, J., Xu, G., *Composites Science and Technology* 65, 15-16, 2344–2363 (2005).
8. Felloni, M., “Espansi poliolefinici”, XX convegno-scuola “Mario Farina”, AIM (1998).
9. Kemmish, D.J., “High Performance Engineering Plastics”, Vol 8, Rapra Technology Ltd (1995).
10. Mittal, V., “High Performance Polymers and Engineering Plastics” (2011).
11. Sorrentino, L., Aurilia, M. and Iannace S., *Adv. Polym. Tech.*, 30, 234 (2011).
12. Sorrentino, L, Aurilia, M., Cafiero, L. and Iannace, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 122, 3701 (2011).
13. Sorrentino, L., Aurilia, M., Cafiero, L., Cioffi, S. and Iannace, S., *J. Cell. Plast.*, 48, 355 (2012).
14. Krause, B., Sijbesma, H.J.P., Munuklu, P., van der Vegt, N.F.A. and Wessling, M., *Macromolecules*, 34, 8792 (2001).
15. Krause, B., Diekmann, K., van der Vegt, N.F.A. and Wessling, M., *Macromolecules*, 35, 5, 1738–1745 (2002).
16. Nemoto, T., Takagi J. and Ohshima, M., *Polymer Engineering and Science*, 50, 12, 2408-2416 (2010).
17. Imre, B. and Pukanszky, B., *Eur. Polym. J.*, 49, 1215 (2013).
18. Verdolotti, L., Lavorgna, M., Oliviero, M., Sorrentino, A., Iozzino, V., Buonocore, G. and Iannace, S., *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2, 2, 254 (2014).
19. Petersen, K., Nielsen, P.V., Bertelsen, G., Lawther, M, Olsen, M.B., Nilsson, N.H. and Mortensen, G., *Trends in food science & technology*, 10, 52-68 (1999).
20. Oliviero, M., PhD Thesis, University of Naples Federico II, Italy (2009).

21. Rastogi V.K. and Samyn, P., *Coatings*, 5, 4, 887-930 (2015).
22. Krochta, J.M. and De Mulder Johnston, C., *Food Technol.*, 51, 2, 61 (1997).
23. Pantani, R. and Sorrentino, A. *Polymer Degradation and Stability* 98, 5, 1089 (2013).
24. Giuliana, G. and Sorrentino A. *Green Chem.*, DOI: 10.1039/C5GC00029G (2015).
25. Wise, D.L., Trantolo, D.J., Altobelli, D.E., Yaszemski, M.J. and Gresse, J.D., "Human Biomaterials Applications", Humana Press Inc., Totowa, NJ (1996).
26. Cuq, B., Gontard, N. and Guilbert, S., *Cereal Chemistry*. 75, 1, 1–9 (1998).
27. Marrazzo, C., Di Maio E. and Iannace S., *Journal of Cellular Plastics* 43, (2007).
28. Glenn, G.M., *Ind Crops Prod*, 14, 201–212 (2001).
29. Shogren, R.L., *Ind Crops Prod*, 16, 69–79 (2002).
30. Wang, Y., and Padua, G.W., *Macromolecular Materials Engineering*. 288, 886-893 (2003).
31. Pommet, M., Redl, A., Guilbert, S., and Morel M.H., *Journal of Cereal Science* 42, 81–91 (2005).
32. Selling, G.W., *Industrial Crops and Products*. 25, 266-273 (2007).
33. Hernandez-Izquierdo, V.M. and Krotcha, J.M., *J. of Food Science*, 73, 30-39 (2008).
34. Di Maio, E., Mali, R. and Iannace, S. *Journal of Polymers & Environment* 18, 626-633 (2010).
35. Oliviero, M., Di Maio, E. and Iannace, S., *J. Appl. Polym.Sci*, 115, 1, 277-287 (2010).
36. Park, J. W., Whiteside, W. S. and Cho, S. Y., *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 41, 692–700 (2008).
37. Salerno, A., Oliviero, M. and Di Maio, E., *Int Polym Proc* 22, 480–488 (2007).
38. Iannace, S., Sorrentino, L. and Di Maio, E., "Extrusion foaming of biodegradable polymers", S.T. Lee, *Biodegradable Foams*, (2014).
39. Fujimoto, Y., Ray, S.S., Okamoto, M., Ogami, A., Yamada, K. and Ueda, K., . *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 457–461 (2003).
40. Ray, S.S. and Okamoto, M., *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 815–840 (2003).
41. Ema, Y., Ikeya, M. and Okamoto, M., *Polymer* 47, 5350–5359 (2006).
42. Liao, X., Nawaby, A.V. and Naguib, H.E., *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 585–594 (2012).
43. Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P. and Rujiravanit, R., *Carbohydrate Polymers* 59, 329–337 (2005).
44. Guan, J. and Hanna, M.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3106-3115 (2005).

45. Zhang, J.F. and Sun, X., *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3058–3062 (2007).
46. Hao, A., Geng, Y., Xu, Q., Lu, Z. and Yu, L., *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2679–2686 (2008).
47. Di, Y., Iannace S., Di Maio, E. and Nicolais, L., *Macromolecular Materials and Engineering* 290, 1083–1090 (2005).
48. Marrazzo, C., PhD Thesis, University of Naples Federico II, Italy (2007).
49. Thomas, S., Grohens, Y. and Jyotishkumar, P., “Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities” (2015).
50. Utracki, L.A., “Polymer miscelles handbook, Vol. 1”, Kluwer Academic Publishers (2003).
51. Filippone, G., Romeo, G. and Acierno, D. *Macromol. Mater. Eng.* 296, 658–665 (2011).
52. Pořtschke, P. and Paul, D.R. *Journal of Macromolecular Science Part C - Polymer Reviews*, C43, 1, 87–141 (2003).
53. Filippone, G. and Acierno, D. *Journal of Applied Polymer Science* 122, 3712–3719 (2011).
54. Dhavalikar, R., Yamaguchi, M. and Xanthos, M. J., *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 41, 958 (2003).
55. Reichelt, N., Stadlbauer, M., Folland, R., Park, C. B. and Wang, J., *Cell. Polym.* 22, 315 (2003).
56. Ramesh, N. S., Rasmussen, D.H. and Campbell, G.A., *Polym. Eng. Sci.* 34, 1685 (1994).
57. Rutz, B.H. and Berg, J.C., *Adv Colloid Interface Sci*, 160, 56–75 (2010).
58. Sorrentino L., PhD Thesis, University of Naples Federico II, Italy (2002).
59. Otsuka, T., Taki, K. and Ohshima, M., *Macromol. Mater. Eng.* 293, 78–82 (2008).
60. Yokoyama, H. and Sugiyama, K., *Macromolecules* 38, 10516 (2005).
61. Han, X., Shen, J., Huang, H., Tomasko, D.L. and Lee, L.J., *Polym. Eng. Sci.*, 47, 103 (2007).
62. Dhavalikar, R., Yamaguchi, M. and Xanthos, M., *J. Polym. Sci Part A Polym. Chem.* 41, 958 (2003).
63. Reichelt, N., Stadlbauer, M., Folland, R., Park, C.B. and Wang, J., *Cell. Polym.*, 22, 315 (2003).
64. Ramesh, N.S., Rasmussen, D.H. and Campbell, G.A., *Polym. Eng. Sci.* 34, 1685 (1994).
65. Ramesh, N.S., Rasmussen, D.H. and Campbell, G.A., *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1698 (1994).
66. Krause, B., Diekmann, K., van der Vegt, N.F.A. and Wessling, M., *Macromolecules*, 35, 1738 (2002).

67. Krause, B., Koops, G.H., van der Vegt, N.F.A., Wessling, M., Wubbenhorst, M. and van Turnhout, J., *Adv. Mater.*, 14, 1041 (2002).
68. Chaudhary, B.I., Barry, R.P. and Tusim, M.H., *J. Cell. Plast.*, 36, 397 (2000).
69. Bouma, R.H.B., Nauta, W.J., Arnauts, J.E.F., van Den Boomgaard, T., Steuten, J.M. and Strathmann, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2679 (1997).
70. Wang, J., Xingguo, C., Mingjun, Y. and Jiasong, H., *Polymer*, 42, 8265 (2001).
71. Siripurapu, S., Gay, Y.J., Royer, J.R., DeSimone, J.M., Spontak, R.J. and Khan, S.A. *Polymer*, 43, 5511 (2002).
72. Walker, T.A., Siripurapu, S., Young, J.L., Hirsch, S.G., Khan, S.A., DeSimone, J.M. and Spontak, R.J., *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, 221, U375 (2001).
73. Liu, I.C., Chuang, C.K. and Tsiang, R.C.C., *J. Polym. Res.*, 11, 149 (2004).
74. Rodriguez-Perez, M.A., Duijsens, A. and De Saja, J.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 68, 1237 (1998).
75. Rachtanapun, P., Selke, S.E.M. and Matuana, L.M., *Polym. Eng. Sci.*, 44, 1551 (2004).
76. Huang H.X. and Wang, J.-K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 106, 505 (2007).
77. Huang, H.X., Wang, J.K. and Sun, X.H., *J. Cell. Plast.*, 44, 69 (2008).
78. Doroudiani, S., Park, C.B. and Kortschot, M.T., *Polym. Eng. Sci.*, 38, 1205 (1998).
79. Kohlhoff, D., Nabil, A. and Ohshima, M., *Polym. Adv. Technol.*, 23, 1350 (2012).
80. Nemoto, T., Takagi, J. and Ohshima, M., *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 991 (2008).
81. Nemoto, T., Takagi, J. and Ohshima, M., *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 574 (2008).
82. Sorrentino, L., Cafiero, L. and Iannace, S., *Polym. Eng. Sci.*, 55, 6, 1281–1289 (2015).
83. Zhou, B., Ji, X., Sheng, Y., Wang, L. and Jiang, Z., *European Polymer Journal*, 40, 2357–2363 (2004).
84. Hudson, S. D., Davis, D. D. and Lovinger, A. J., *Macromolecules*, 25, 1759-1765 (1992).
85. Crevecoeur, G. and Groeninckx, G. *Macromolecules*, 24, 1190-1195 (1991).
86. Goodwin, A. A. and Simon, G. P., *Polymer*, 37, 6, 991-995 (1996).
87. Frigione, M., Naddeo, C. and Acierno, D., *Polymer Engineering and Science*, 36,16 (1996).
88. Ramani, R. and Alam, S., *Thermochimica Acta*, 511, 179–188 (2010).
89. Lee, H. S. and Kim, W. N., *Polymer*, 38, 11, 2657-2663 (1997).
90. Morales, A.R. and Bretas, R. E. S., *European Polymer Journal*, 32, 3, 349-363 (1996).

91. Jonas, A and Legras, R., *Macromolecules*, 26, 813-824 (1993).
92. Jonas, A. M. and Ivanov, D. A., *Macromolecules*, 31, 5352 – 5362 (1998).
93. Cafiero, L., Iannace, S. and Sorrentino, L., *European Polymer Journal*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.014>, In press (2016).
94. Oliviero, M., Sorrentino, L., Cafiero, L., Galzerano, B., Sorrentino, A. and Iannace, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 48 (2015).
95. Chiellini, E., Cinelli, P., Fernandes, E.G., Kenawy, El-R. S. and Lazzeri, A., *Biomacromolecules*, 2, 806 (2001).
96. Salerno, A., Oliviero, M., Di Maio, E. and Iannace, S., *Int. Polym. Proc.*, 22, 480 (2007).
97. Arvanitoyannis, I., Psomiadou, E., Nakayama, A., Aiba, S. and Yamamoto, N., *Food Chem.*, 60, 593 (1997).
98. Arvanitoyannis, I., Nakayama, A. and Aiba, S. *Carbohydr. Polym.*, 36, 371 (1998).
99. Cao, N., Yang, X. and Fu, Y., *Food Hydrocolloi.* 23, 729 (2009).
100. Li, Yi-D., Zeng, J.B., Wang, X.L., Yang, K.K. and Wang, Y. Z., *Biomacromolecules*, 9, 3157 (2008).
101. Mendieta-Taboada, O., Sobral, P. J., Carvalho, R. A., Monica, A. and Habitante, B.Q., *Food Hydrocolloid.*, 22, 1485 (2008).
102. Karnnet, S., Potiyaraj, P. and Pimpan, V., *Polym. Degrad. Stabil.*, 90, 106 (2005).
103. Pena, C., de la Caba, K., Eceiza, A., Ruseckaite, R. and Mondragon, I., *Bioresource Technology*, 101,6836 (2010).
104. Yokohara, T. and Yamaguchi, M., *European Polymer Journal*, 44, 677 (2008).
105. Liu, L., Yu, J., Cheng, L. and Yang, X., *Polym. Degrad. Stabil.*, 94, 90 (2009).
106. Zeng, J.B., Jiao, L., Li, Y.D., Srinivasan, M., Li, T. and Wang, Y.Z., *Carbohydr. Polym.*, 83, 762 (2011).
107. Zhang, Y., Lu, B., Lv, F., Guo, W., Ji, J., Chu, P. K. and Zhang, C. J., *Appl. Polym. Sci.*, 126, 756 (2012).
108. Son, J. M., Song, K.B., Kang, B. W. and Lee, K. H. *Polymer (Korea)*, 36, 34 (2011).
109. Lim, S. K., Jang, S. G, Lee, S. I., Lee, K. H. and In-Joo Chin, I. J., *Macromol. Res.*, 16, 218 (2008).
110. Bahari, K., Mitomo, H., Enjoji, T., Yoshii, F. and Makuuchi, K., *Polym. Degrad. Stab.*, 62, 551 (1998).
111. Frigione, M., Naddeo, C. and Acierno, D., *J. Polym. Engineering*, 3, 16 (1996).
112. Alongi, J., Frache, A., and Gioffredi, E., *Fire and materials* (2010).
113. Karaipekli, A., Sari, A. and Kaygusuz, K., *Renewable Energy*, 32, 2201-2210 (2007).

114. Wang, K., Wu, J.Y., Wang, R.Z. and Wang, L.W., *International Journal of Refrigeration*, 29, 199-210 (2006).
115. Zhuo et al., Patent Number 6, 162, 849 (2000).
116. Rizzotti, F., Thesis, University of Padua, Italy (2011).
117. Tomasko, D. L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert, M. J., Lee, L. J. and Koelling, K. W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 6431-6456 (2003).
118. Boe, A., "High pressure CO₂/CH₄ separation with glassy polymer membranes", (1996).
119. Sorrentino, L., Cafiero, L. and Iannace, S., *Proceedings of the Polymer Processing Society 29th Annual Meeting, Nuremberg, July 15-19 (2013)*.
120. Kim, S.H., Hong, S.M., Hwang, S.S. and Yoo, H.O., *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 2448 (1999).
121. Vanin, F. M., Sobral, P. J. A., Menegalli, F. C., Carvalho, R.A. and Habitante, A. M. Q. B., *Food Hydrocoll.* 19, 899 (2005).
122. Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Achilias, D. S., *Polym. Degrad. Stab.*, 91, 31 (2006).
123. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Satou, T. and Iura, K. J., *Polym. Sci. Polym. Phys.*, 43, 2039 (2005).
124. Yoo, E. S. and Im, S. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 37,1357 (1999).
125. Hassan, E., Wei, Y., Jiao, H. and Muhuo, Y. J., *Fiber Bioeng. Inform.*, 6, 85 (2013).
126. Wu, D., Yuan, L., Lareda, E., Zhang, M. and Zhou, W. *Indus.Eng. Chem. Res.*, 51, 2290 (2012).
127. Iannace, S., Ambrosio, L., Huang, S. J. and Nicolais, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1525 (1994).
128. Laun, H. M. and Munstedt, H., *Rheol. Acta*, 17, 415 (1978).
129. Munstedt, H. and Laun, H. M., *Rheol. Acta*, 18, 492 (1979).
130. Sato, Y., Takikawa, T., Sorakubo, A., Takishima, S., Masuoka, H. and Imaizumi, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4813 (2000).
131. Kazarian, S. G., *Polym. Sci. Ser. C*, 42, 78 (2000).

Publicazioni

Tutti i risultati sperimentali riportati in questa tesi, ottenuti durante il triennio di dottorato, sono scaturiti nelle seguenti pubblicazioni.

- **Control of Micro- and Nanocellular Structures in CO₂ Foamed PES/PEN Blends.**

Luigi Sorrentino, **Livia Cafiero**, Salvatore Iannace

Polymer Engineering & Science Volume 55, Issue 6, pages 1281-1289, June 2015.

- **Foaming behavior of bio-based blends based on thermoplastic gelatin and poly(butylene succinate).**

Maria Oliviero, Luigi Sorrentino, **Livia Cafiero**, Barbara Galzerano, Andrea Sorrentino, Salvatore Iannace

Journal of Applied Polymer Science Volume 132, Issue 48
December 2015 .

- **Microcellular foams from high performance miscible blends based on PEEK and PEI.**

Livia Cafiero, Salvatore Iannace, Luigi Sorrentino

European Polymer Journal – In press – Available on line 11/03/2016

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.014>

Control of Micro- and Nanocellular Structures in CO₂ Foamed PES/PEN Blends

Luigi Sorrentino,^{1,2} Livia Cafiero,^{1,3} Salvatore Iannace^{1,2}

¹ Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali, Consiglio Nazionale delle Ricerche Piazzale E. Fermi 1, 80055 Portici (NA), Italy

² IMAST S.c.a.r.l. Distretto Tecnologico sull'Ingegneria dei Materiali Compositi e Polimerici e Strutture Piazza Bovio 22, 80122 Napoli, Italy

³ Università di Napoli, Dipartimenti di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale Piazzale V. Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy

High performance thermoplastic blends based on polyethersulfone (PES) and poly(ethylene 2,6 naphthalate) (PEN) were foamed with supercritical CO₂ to develop high-performance foams with improved heat deflection temperature, extended processing range, and controlled cellular morphology. The cellular morphology resulted to be strongly influenced by the initial morphology of the blend. The presence of small amount of PES as dispersed phase in PEN based blends acted as blowing agent reservoir and allowed to extend the processing temperature range for obtaining low density foams. The presence of PEN droplets in PES based systems extended the foaming temperatures towards lower values and allowed the development of a bimodal micro/nanocellular morphology at a foaming temperature 60°C lower than the PES glass transition temperature. Furthermore, the presence of PEN droplets compensated for the reduced capability of the host matrix to generate a fine and diffuse porosity at low foaming temperatures. POLYM. ENG. SCI., 55:1281–1289, 2015. © 2015 Society of Plastics Engineers

INTRODUCTION

Conventional polymeric foams are employed in many application fields such as packaging, buildings industry, transportation (automotive, aeronautics, naval), or human safety because they are lightweight materials that can combine high specific structural properties (compressive modulus, stress mitigation, cushion, energy absorption) to functional ones (thermal or electric insulation, acoustic insulation or absorption, weight reduction, comfort managing, filtration, thermal stability, fire resistance). Service temperatures in these applications are not much different from the room temperature and foams based on conventional polymers adequately fulfil the performance requirements. In this context, the growing need for weight reduction at high service temperatures is leading to a wider interest in high performance foams.

In this work, poly(ether sulfone) (PES)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) blends were studied with the aim to develop a thermoplastic matrix with improved heat deflection temperature (HDT), extended processing temperature range, and better control over the foaming process to get a microcellular and/or

nanocellular morphology. In particular, the amorphous polymer PES was chosen for its high service temperature ($T_g = 210^\circ\text{C}$) while the semicrystalline polymer PEN ($T_g = 125^\circ\text{C}$ and $T_m = 265^\circ\text{C}$) was selected due to its ability to obtain low density foams (lower than 0.15 g/cm^3) by means of supercritical CO₂. Closed cell PEN foams were, for the first time, investigated by our research group using the batch foaming technique [1–3]. Microcellular structures with controlled density (from 0.12 to 0.60 g/cm^3) and cell size (from 5 and $15\ \mu\text{m}$) were obtained by using supercritical carbon dioxide in a wide range of temperatures (from 100°C to 240°C). Foams from PES were prepared in 2001 by Krause et al. [4], by using carbon dioxide as physical blowing agent. They obtained foams characterized by a microcellular closed cell morphology with density higher than 0.4 g/cm^3 .

Polymer blending has been used in foaming to increase the strain hardening and other rheological properties of the host polymer [5, 6], to utilize interfaces in immiscible blends for heterogeneous cell nucleation [7, 8], to adjust the open/closed cell content [9–11], to control the absorption of the foaming agent [12–15] and to tailor the mechanical strength [16, 17]. Moreover, the nonhomogeneous phase morphology of immiscible polymeric blends and the differences in the elasticity as well as in the gas solubility between the polymers can be exploited to promote the formation of microcellular or nanocellular structure. Typical polymer blends used for microcellular foaming mainly include polypropylene (PP)/polyethylene (PE) [18–21] and polystyrene (PS)/poly(methyl methacrylate) (PMMA) [22–24], while nanocellular foams have been developed from PP/thermoplastic elastomer blends [25, 26].

Few works report on the foaming of blends of high performance polymers. Foams based on poly(ether imide) (PEI)/PES fully amorphous blends were characterized by the presence of cellular structures in both polymeric phases [4]. In poly(ether ether ketone) (PEEK)/PEI semicrystalline/amorphous blends cells were only present in the PES phase due to the selective solubilization of CO₂ into the amorphous phase and to the poor foaming behavior of PEEK in the used experimental conditions [27].

In this context, PES/PEN amorphous/semicrystalline blends were investigated with the aim of developing high performance foams with micro-/nanocellular morphology. In this regard, the role of composition, processing conditions and blend morphology on the cellular structure of the foamed blend were investigated.

Correspondence to: Luigi Sorrentino; e-mail: luigi.sorrentino@cnr.it
Contract grant sponsor: MIUR Ministry (Italy) (TECOP project); contract grant number: PON02_00029_3206010).
DOI 10.1002/pen.24066
Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).
© 2015 Society of Plastics Engineers

Foaming behavior of bio-based blends based on thermoplastic gelatin and poly(butylene succinate)

Maria Oliviero, Luigi Sorrentino, Livia Cafiero, Barbara Galzerano, Andrea Sorrentino, Salvatore Iannace

Institute for Polymers, Composite and Biomaterials (IPCB-CNR), Piazzale Enrico Fermi 1, 80055 Portici (Napoli), Italy

Correspondence to: A. Sorrentino (E-mail: andrea.sorrentino@cnr.it)

ABSTRACT: Biodegradable thermoplastic gelatin/poly(butylene succinate) (TPG/PBS) foams were prepared by melt mixing and subsequent batch foaming with supercritical CO₂. Shear viscosity and calorimetric properties of the various blends were investigated using a rotational rheometer and a differential scanning calorimeter, respectively. TPG/PBS blends show poor miscibility at all blend ratios. The addition of PBS reduced the melt viscosity and increased both the CO₂ diffusivity and the thermal stability of TPG. Results from foaming experiments show that the blend foams exhibit smaller cell size and higher cell density compared to the neat TPG foam due to the lower melt viscosity and to their lower gas barrier. © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 42704.

KEYWORDS: biopolymers and renewable polymers; blends; foams; morphology; properties and characterization

Received 24 March 2015; accepted 7 July 2015

DOI: 10.1002/app.42704

INTRODUCTION

The development of biobased polymer foams is of worldwide interest due to their environmentally friendly nature and their potential use in different technical applications.^{1–3} “Biobased polymer” refers to polymeric materials obtained from renewable resources that can be processed to obtain plastic-like products with desired structural and functional properties. A wide variety of biobased polymers are available in nature, including proteins (wool, silk, casein, and zein), oils and fats, lignin, as well as polymers derived from monomeric components obtained from renewable resources.^{4,5} In this contest, gelatin, a protein derived from the partial hydrolysis of collagen, has shown a good potential as substitute of petroleum based plastics. Porcine and bovine skins are the main sources of gelatin and widely utilized in food manufacturing.⁶ Alternative sources, such as fish, chicken and duck based poultry have also considered in the last decades.^{7,8} Actually, more than half the animal byproducts are not suitable for normal consumption. Additionally, traditional markets for food derived from byproducts have gradually been disappearing because of health concerns. It means that a valuable source of potential revenue is lost, and the cost of disposing of these products is rapidly increasing.⁹ In response to these problems, food processors have directed their marketing and research efforts towards maximizing its use in nonfood applications.¹⁰

It has been shown that gelatin can be processed by conventional dry mixing techniques, after being adequately plasticized, to

obtain the so called thermoplasticized gelatin (TPG).¹¹ TPG is characterized by interesting mechanical properties and excellent barrier properties to oxygen. As a major drawback, it has a strong sensitivity to moisture, which can heavily decrease its barrier as well as its thermomechanical properties.¹¹ Blending with other biodegradable polymers may be a viable solution to this issue. Examples reported in literature show that the mechanical and water barrier properties of gelatin based films have been improved by “in solution mixing” with high molecular weight carbohydrates such as starch and chitosan,^{12–14} other proteins such as soy protein,¹⁵ synthetic polymers such as poly(vinyl alcohol)¹⁶ oligosaccharides and some organic acids.^{17,18} The possibility of obtaining stable foams with a good cellular morphology is another important drawback for the use of plasticized gelatin in conventional applications. The low permeability to gas, the low crystallinity and the usually high viscosity are important faults to be mitigated.

PBS is a semicrystalline polymer with excellent biodegradability, good processability, and mechanical properties similar to those of polyethylene. The relatively high cost and some performance shortcomings, such as low melt strength and high permeability to gases have strongly limited its applications. Also in this case, blending with other biodegradable polymers, such as PLA,¹⁹ natural fibers,²⁰ starch,²¹ novatein protein,²² and soy protein¹⁵ have been proposed to enhance its properties. PBS was also investigated with the aim to produce biodegradable foams. These foams have recently awakened interests of scientists and

Accepted Manuscript

Microcellular foams from high performance miscible blends based on PEEK and PEI

Livia Cafiero, Salvatore Iannace, Luigi Sorrentino

PII: S0014-3057(16)30108-2

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.014>

Reference: EPJ 7281

To appear in: *European Polymer Journal*

Received Date: 15 January 2016

Revised Date: 7 March 2016

Accepted Date: 10 March 2016

Please cite this article as: Cafiero, L., Iannace, S., Sorrentino, L., Microcellular foams from high performance miscible blends based on PEEK and PEI, *European Polymer Journal* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.014>

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.



Microcellular foams from high performance miscible blends based on PEEK and PEI

Livia Cafiero^{1,2,3}, Salvatore Iannace^{3,4}, Luigi Sorrentino^{1,3}

¹ Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Piazzale E. Fermi 1, 80055 Portici (NA) – Italy

² Università di Napoli, Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Piazzale V. Tecchio 80, 80125 Napoli – Italy

³ IMAST S.c.a.r.l. Distretto Tecnologico sull'Ingegneria dei Materiali Compositi e Polimerici e Strutture, Piazza Bovio 22, 80122 Napoli – Italy

⁴ Istituto per lo Studio delle Macromolecole, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Via Alfonso Corti 12, 20133 Milano – Italy

Corresponding author: luigi.sorrentino@cnr.it

ABSTRACT

The foamability of miscible blends based on semicrystalline Poly(ether ether ketone) – PEEK and amorphous Poly(ether imide) – PEI have been investigated for their potential outstanding mechanical, thermal and chemical-physical specific properties with the aim to produce high performance foams with a microcellular or sub-microcellular morphology and low density. Foams have been obtained by using supercritical carbon dioxide as blowing agent and were prepared by means of the solid state foaming technique, which uses a fast temperature increase to induce bubbles nucleation and growth in samples previously solubilized with the blowing agent. The role of blend composition, solubilization pressure, and crystallinity on density and morphological parameters of the resulting foams has been investigated. A closed cell microcellular morphology, with average cell size between 0.9 and 2.3 μm , was obtained and nucleated bubbles up to 10^{12} cells cm^{-3} were detected. Higher CO_2 uptake allowed a decrease of the foam density at each foaming temperature (down to 0.13 g cm^{-3}), while a complex relationship between foaming temperature and cellular morphology (in terms of nucleated cells and mean cell size) emerged.