

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “FEDERICO II”

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione



**DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA CHIMICA,
DEI MATERIALI E DELLA PRODUZIONE**

XVIII CICLO (TRIENNIO 2002/2005)

**MIGLIORAMENTO DELLA PROCESSABILITÀ DELLA LEGA
POLIMERICA COMMERCIALE PPO/PA ATTRAVERSO
L'IMPIEGO DI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI**

Coordinatore

Ch.mo Prof. N. Grizzuti

Candidata

Ing. Vera Ruggiero

Tutor

Ch.mo Prof. D. Acierno

Indice

<i>Introduzione e Scopo della Tesi</i>	1
--	---

Capitolo 1

MISCELE POLIMERICHE CONTENENTI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

1.1	INTRODUZIONE AI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI	7
1.1.1	Lo stato mesofasico liquido cristallino	7
1.1.2	Struttura e classificazione dei Polimeri Liquido Cristallini	14
1.2	MISCELE POLIMERICHE	21
1.2.1	Miscela polimeriche: definizione e proprietà.....	21
1.2.2	Classificazione delle miscele polimeriche	23
1.2.3	Compatibilizzazione	28
1.3	PROPRIETÀ DI MISCELE CONTENENTI LCP.....	33
1.4	STATO DELL'ARTE	38
1.5	BIBLIOGRAFIA	41

Capitolo 2

REOLOGIA E PROCESSO DI MISCELE POLIMERICHE CONTENENTI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

2.1	REOLOGIA DI FUSI POLIMERICI	45
2.1.1	Aspetti generali	45
2.1.2	Comportamento viscoelastico	50
2.1.3	Reometria a capillare	54
2.2	REOLOGIA DI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI.....	59
2.3	REOLOGIA DI MISCELE POLIMERICHE.....	66
2.3.1	Aspetti generali	66
2.3.2	Interazioni tra flusso e morfologia	71
2.3.3	Effetto del compatibilizzante	76
2.4	REOLOGIA E MORFOLOGIA DI MISCELE CONTENENTI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI	77
2.5	PROCESSO DI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI E LORO MISCELE.....	81
2.6	BIBLIOGRAFIA	84

Capitolo 3

MATERIALI, TECNICHE DI PROCESSO E DI CARATTERIZZAZIONE

3.1	MATERIALI UTILIZZATI	87
3.1.1	Matrice	87
3.1.2	Polimero Liquido Cristallino	90
3.1.3	Sintesi del compatibilizzante	91
3.2	TECNOLOGIE DI PROCESSO.....	94
3.2.1	Estrusione.....	94
3.2.2	Stampaggio ad iniezione	96
3.2.3	Simulazione del processo di stampaggio	99
3.3	PREPARAZIONE DELLE MISCELE.....	102
3.4	TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	103
3.4.1	Caratterizzazione strutturale	105
3.4.2	Caratterizzazione reologica.....	107
3.4.3	Caratterizzazione meccanica.....	107
3.5	BIBLIOGRAFIA	109

Capitolo 4

RISULTATI E DISCUSSIONI..... 110

4.1	TEST PRELIMINARI DI MISCELAZIONE	110
4.2	PROPRIETÀ REOLOGICHE	113
4.3	MORFOLOGIA INDOTTA DAL FLUSSO.....	120
4.4	PROPRIETÀ MECCANICHE	127
4.4.1	Proprietà a flessione.....	127
4.4.2	Proprietà ad impatto	132
4.5	PROPRIETÀ TERMICHE	134
4.5.1	Analisi calorimetrica	134
4.5.2	Analisi Termogravimetrica	138
4.5.3	Analisi Termomeccanica.....	140
4.6	PROVE DI STAMPABILITÀ.....	141
4.6.1	Simulazione del processo.....	142
4.6.2	Risultati dei test di stampaggio	145
4.7	EFFETTO DEL COMPATIBILIZZANTE	148
4.7.1	Chimica e fondamenti della compatibilizzazione “ <i>In Situ</i> ”	148
4.7.2	Test preliminari di miscelazione	150
4.7.3	Spettroscopia FTIR	153
4.7.4	Proprietà reologiche.....	155
4.7.5	Morfologia	158
4.8	BIBLIOGRAFIA	159

Conclusioni..... 161

Introduzione e Scopo della Tesi

Lo sviluppo della tecnologia moderna ha portato negli ultimi anni alla crescente richiesta da parte di molteplici ed importanti settori industriali (trasporto, aereospazio, elettronica) di materiali innovativi aventi caratteristiche elevate e funzionalità specifiche. Nel campo dei sistemi polimerici una forte diversificazione dei prodotti può essere realizzata modificando le caratteristiche dei polimeri di base mediante l'aggiunta di additivi, di cariche di rinforzo o di altri polimeri anche di natura diversa.

Tra questi, la tecnologia di miscelazione di due o più polimeri ha riscosso grande successo dal punto di vista applicativo, in quanto permette di ottenere materiali "nuovi" aventi le caratteristiche di ciascun polimero di partenza, senza dover affrontare i notevoli costi di messa in opera di nuovi monomeri o nuove tecniche di polimerizzazione. La scelta appropriata dei singoli componenti, così come la dimensione e la morfologia della fase dispersa, contribuisce all'ottenimento di materiali "tailor made" che presentano proprietà chimico-fisiche adatte ad ogni specifica applicazione.

Nel settore automobilistico risulta di crescente interesse l'impiego di componenti di serie realizzati in materiali polimerici aventi caratteristiche competitive con quelle dei materiali metallici (rigidità e resistenze meccaniche specifiche elevate, alta resistenza a fatica, bassa dilatabilità termica) e dotati, rispetto a questi ultimi, di maggiore leggerezza, nonché fabbricabili e lavorabili con minori dispendi energetici e costi finali. Per essere vantaggiosamente utilizzabili, infatti, tali materiali polimerici devono poter essere facilmente trasformati in manufatti, utilizzando tecnologie di lavorazione comunemente usate per i polimeri tradizionali. Queste esigenze non sempre vengono attualmente soddisfatte dai materiali in commercio per tutte le applicazioni a causa delle

difficoltà tecniche–realizzative legate alla progettazione e alla produzione del componente stesso.

In generale, infatti, la maggior parte dei *tecnopolimeri* “*high performance*”, caratterizzati da elevate proprietà meccaniche, resistenza alle alte temperature e alla fiamma, presentano scarsa lavorabilità. Un passo importante per l'utilizzo di tali resine può essere quello di migliorare la *processabilità* senza ridurre altre proprietà come quelle meccaniche. Si può ricorrere a tale scopo all'aggiunta di una seconda fase polimerica, a basso peso molecolare e a bassa viscosità, come i polimeri liquido cristallini.

I *polimeri liquido cristallini (LCP)* con la loro rigida struttura molecolare esibiscono uniche proprietà fisiche, meccaniche, reologiche e termiche. Sono polimeri altamente anisotropi, caratterizzati da uno stato di aggregazione, “*mesofase*”, intermedio tra quello di un solido cristallino e quello di un liquido amorfo, in cui è presente un certo ordine a livello molecolare, anche se la mobilità delle catene è propria di un liquido. Le molecole che danno luogo alla formazione di uno stato mesomorfo contengono dei gruppi rigidi con un asse molecolare più lungo degli altri due con tendenza alla parallelizzazione.

La caratteristica principale dei LCP è che in particolari condizioni di flusso e a temperature corrispondenti al campo di esistenza della mesofase, le molecole tendono ad orientarsi nel fuso e a deformarsi dando luogo a domini fibrillari, o fibrille, in grado di svolgere un'azione lubrificante per la miscela. Per tutti i sistemi investigati la viscosità della matrice è considerevolmente ridotta con l'aggiunta anche di piccole quantità di LCP raggiungendo in alcuni casi valori inferiori ad entrambi i componenti.

Inoltre, se la morfologia fibrillare ottenuta in flusso si conserva durante il processo di solidificazione, tali fibrille, possono indurre un miglioramento delle proprietà meccaniche esercitando un'azione di rinforzo analoga a quella delle fibre rigide. E' noto infatti, che alcune proprietà meccaniche dei polimeri, come rigidità e resistenza a trazione, possono essere incrementate considerevolmente con l'incorporazione di specie rinforzanti come le fibre di vetro. Per questo motivo, tali sistemi prendono il nome di “*compositi in situ*” in quando la specie rinforzante, i domini rigidi liquido cristallini, non è presente nella matrice prima delle operazioni di processo ma si forma durante il processo stesso, rimanendo come seconda fase dopo il raffreddamento.

Le prestazioni meccaniche di questo tipo di sistemi dipendono fortemente dalla composizione, dalla morfologia e dal grado di orientazione indotto dal campo di flusso applicato e dalle interazioni esistenti tra le due fasi. Per questo motivo, il controllo e la previsione dell'orientazione e della morfologia realizzata durante la fase di processo è di fondamentale importanza per l'ottimizzazione delle condizioni operative e, quindi, delle proprietà finali del manufatto.

Sin dai primi anni '80 quando i primi studi riguardanti "*Blends*" polimeriche contenenti polimeri liquido cristallini furono riportati, l'argomento ha suscitato enorme interesse da parte dell'industria e del mondo accademico, in quanto una loro inclusione in polimeri termoplastici può avere lo scopo di migliorare sia le caratteristiche meccaniche della matrice, sia la processabilità, determinando una diminuzione significativa della viscosità in quei tecnopolimeri "high performance" la cui difficile lavorabilità può costituire una severa limitazione al loro utilizzo.

Nonostante questi aspetti molto interessanti, attualmente non si conosce una grande quantità di prodotti commerciali realizzati con miscele polimeriche contenenti polimeri liquido cristallini. La larga diffusione di questo tipo di miscele, infatti, è stata limitata a causa dell'alto costo delle resine TLCP, e dall'assenza di specifici dispositivi tecnologici in grado di controllare ed ottimizzare la morfologia sviluppata nel manufatto. Il principale ostacolo alla loro diffusione appare essere, tuttavia, l'infragilimento delle matrici.

Nella maggior parte dei sistemi analizzati, l'aggiunta del polimero liquido cristallino ad una matrice termoplastica determina una riduzione dei valori della resistenza a frattura ed, in molti casi, un comportamento a rottura fragile.

L'analisi della morfologia effettuata sui campioni indica che le scadenti caratteristiche meccaniche esibite da queste miscele derivano, principalmente, dalla scarsa o totale assenza di adesione tra le fasi. Dai risultati riportati in letteratura emerge che a causa dell'alto grado di aromaticità dei comuni LCP, gran parte di questi sistemi è incompatibile. La ridotta interazione tra le due fasi determina una riduzione di proprietà come la deformazione a rottura, lo sforzo a snervamento e la tenacità, poiché gli sforzi applicati al materiale non riescono ad essere trasferiti integralmente all'interfaccia. È noto, infatti, che per ottenere caratteristiche meccaniche performanti sono necessari forti interazioni tra le fasi di una blend polimerica immiscibile.

D'altra parte, tuttavia, nei casi in cui è richiesto un miglioramento delle proprietà di flusso, interazioni troppo elevate risultano negative. L'incompatibilità e lo slittamento tra le fasi rappresentano i fattori principali a determinare la drastica diminuzione dei valori di viscosità.

Alla luce di queste considerazioni, appare chiaro, che queste caratteristiche sono in totale contraddizione tra di loro e che lo scopo principale dell'attività di ricerca attualmente debba essere quello di riuscire a coniugare entrambi gli aspetti. Questo stato sinergico di condizioni, può essere ottenuto esclusivamente attraverso la scelta, o la messa a punto, di compatibilizzanti "*ad hoc*" in grado di assolvere a tali esigenze.

Negli ultimi lavori apparsi sulle miscele contenenti polimeri termotropici grande interesse è stato rivolto alla possibilità di migliorare l'adesione tra le due fasi mediante l'utilizzo di opportuni agenti compatibilizzanti in grado di legare le due fasi. La ricerca ha portato allo sviluppo di diversi tipi di compatibilizzanti ed allo studio del loro effetto compatibilizzante nei confronti delle miscele rinforzate con LCP. Le principali tecniche impiegate per compatibilizzare tali mescole consistono nell'aggiunta di copolimeri a blocchi o ad innesto preformati, nella funzionalizzazione dei componenti della miscela o in processi di miscelazione reattiva.

Nel presente lavoro di ricerca sono state discusse le proprietà di miscele contenenti TLCP e l'effetto dell'aggiunta di tale componente sulle proprietà fisico-chimiche, reologiche e meccaniche della matrice termoplastica. In particolare, la matrice utilizzata è una lega polimerica commerciale a base di PPO (polifenilenoossido) e PA6,6 (poliammide), disponibile sul mercato con il nome di Noryl GTX® e prodotta dalla General Eletrics.

Il Noryl GTX è un tecnopolimero "high performance" che viene comunemente impiegato in tutti quei settori in cui vengono richieste prestazioni elevate ed altamente specifiche, principalmente nel settore automobilistico. Nonostante le rilevanti proprietà che lo contraddistinguono, uno degli inconvenienti principali che si incontra nel suo utilizzo è l'elevata viscosità allo stato fuso, che ne rende difficoltosa l'estrusione e la trasformazione in manufatti mediante stampaggio ad iniezione. Pertanto, il suo uso in miscela con un polimero termotropico LCP potrebbe consentire di ovviare a questo limite, riducendo la viscosità del fuso, ed eventualmente, di ottenere materiali con prestazioni meccaniche migliorate.

L'obiettivo principale di questa ricerca è quello di ottenere un miglioramento della processabilità di questo tecnopolimero la cui difficile lavorabilità può costituire una severa limitazione al suo utilizzo, senza causare un peggioramento di altre proprietà, di cui la tenacità appare essere la più importante, fondamentali in molte applicazioni commerciali.

A tale scopo, sono state preparate e studiate miscele a diverso contenuto di polimero liquido cristallino al fine di valutare l'effetto sulle proprietà della lega in esame, in relazione alla morfologia sviluppata durante le operazioni di processo.

Per la progettazione e l'ottimizzare del processo e, quindi, della struttura finale della miscela sono state, in primo luogo, analizzate le proprietà reologiche e la morfologia dei vari campioni al variare della composizione del sistema e delle condizioni operative (intensità di flusso e temperatura). Per lo studio morfologico dei vari campioni si è fatto ricorso alla microscopia a scansione elettronica (SEM) al fine di valutare le relazioni che intercorrono tra morfologia e comportamento reologico.

Dopo aver scelto le condizioni operative ottimali, con le varie miscele realizzate, sono stati preparati dei campioni per stampaggio ad iniezione. Tali campioni sono stati sottoposti a test meccanici, a flessione ed impatto, e successivamente esaminati al SEM per verificare l'effettiva struttura ottenuta con le condizioni di processo scelte.

Infine per completare la caratterizzazione dei materiali analizzati sono state esaminate le proprietà termiche per mezzo di diverse tecniche di analisi (calorimetria a scansione differenziale, termogravimetria e analisi termomeccanica).

A partire dai risultati ottenuti con i vari metodi d'analisi è stata verificata la concreta realizzabilità del progetto attraverso prove di stampabilità e simulazioni della fase dello stampaggio cercando di individuare eventuali modifiche da adottare in futuro.

Nella seconda fase della ricerca è stato valutato l'effetto di un compatibilizzante sintetizzato nei nostri laboratori sulle proprietà delle miscele. I sistemi compatibilizzati sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FTIR, microscopia elettronica, e analisi reologica.

Il lavoro di tesi è stato organizzato come segue:

Nel primo capitolo viene presentata un'introduzione all'argomento trattato. Nella prima parte è riportata una breve introduzione sui polimeri liquido cristallini in cui vengono descritte le proprietà e la struttura di tale classe di materiali. Segue una panoramica sulle miscele polimeriche (definizione, classificazione e proprietà) e sulle tecniche di compatibilizzazione attualmente impiegate. In chiusura vengono presentate le miscele polimeriche contenenti polimeri liquido cristallini. Sono riportate le proprietà principali evidenziate da tali sistemi e la letteratura esistente su tale argomento.

Nel secondo capitolo viene fornita una breve descrizione della reologia dei fusi polimerici, dei polimeri liquido cristallini e delle miscele polimeriche con particolare riferimento ai sistemi contenenti polimeri liquido cristallini. Nel capitolo è presentata, anche, una panoramica sui dati di letteratura disponibili sulla reologia di questi particolari sistemi polimerici.

Nel terzo capitolo è riportata una descrizione dei materiali utilizzati, dei dispositivi di processo, e delle tecniche di caratterizzazione impiegate. La prima parte contiene una descrizione della matrice polimerica oggetto del lavoro di tesi e del polimero LCP impiegato. Nella seconda parte viene descritta la preparazione delle miscele e dei campioni esaminati e sono riportati i parametri di processo adottati. Nell'ultima parte sono invece descritti strumenti e procedure sperimentali.

Il capitolo 4 contiene la discussione dei risultati ottenuti per i sistemi analizzati. Nella prima parte vengono considerate esclusivamente le miscele non compatibilizzate, mentre nella seconda parte viene discusso l'effetto del compatibilizzante sintetizzato sulle proprietà di tali miscele.

***MISCELE POLIMERICHE CONTENENTI POLIMERI
LIQUIDO CRISTALLINI***

1.1 INTRODUZIONE AI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

1.1.1 Lo stato mesofasico liquido cristallino

La scoperta delle proprietà liquido-cristalline possedute da alcuni composti organici va fatta risalire alla fine dell'ottocento, grazie agli studi del botanico austriaco Reinitzer. Mentre maneggiava il benzoato di colesterile, infatti, egli si rese conto che la sostanza sembrava presentare due distinti punti di fusione, con formazione dapprima di una fase liquida piuttosto opalescente che successivamente diventava perfettamente limpida a più alta temperatura. Questo fenomeno fu confermato più tardi dal fisico tedesco Lehmann. Egli osservò mediante un microscopio ottico in luce polarizzata che lo stato intermedio di materia presentava, in condizioni di fluidità tipiche dello stato liquido, un grado d'ordine molecolare che ricordava in qualche modo quello dei solidi cristallini. Proprio a causa delle caratteristiche intermedie tra quelle dei liquidi isotropi e quelle dei cristalli solidi la nuova fase scoperta venne denominata liquido cristallina (**LC**) o *mesofase* (dal Greco *mesos*, che significa in mezzo, intermedio) [1-2].

I cristalli liquidi vengono distinti in *termotropici* o *liotropici* a seconda delle condizioni in cui si realizza la transizione dallo stato solido a quello liquido-cristallino. Per i cristalli liquidi *termotropici* (**TLC**) la fase liquido cristallina si evidenzia allo stato fuso e si estende dalla temperatura di fusione dei cristalli molecolari T_f fino alla temperatura di chiarificazione o isotropizzazione T_i , oltre la quale si raggiunge lo stato fuso isotropo

ordinario (figura 1.1). Per i *liotropici* (LLC), invece, la transizione si verifica esclusivamente in soluzione e dipende dal particolare solvente utilizzato, dalla temperatura e dal peso molecolare delle molecole. In corrispondenza di un certo valore critico della concentrazione, si ha la segregazione di una fase più concentrata liquido cristallina e di una fase isotropa più diluita. Tipicamente i LLC non possono esibire la fase liquido cristallina allo stato fuso, dato che degradano prima di fondere. La maggioranza dei materiali liquido cristallini studiati sono di natura termotropica; per cui ad essi dedicheremo il seguito di questa trattazione, sebbene i liotropici abbiano, comunque, interessanti impieghi.

Al contrario dello stato cristallino in cui i centri di gravità delle molecole esibiscono ordine tridimensionale a lungo raggio, sia orientazionale che posizionale (modello del lattice), e dello stato liquido in cui l'ordine è completamente assente, lo stato liquido cristallino è caratterizzato esclusivamente da ordine orientazionale in cui le molecole presentano un certa libertà traslazionale. Le diverse situazioni sono rappresentate schematicamente nella figura 1.1. La mancanza d'ordine posizionale a lungo raggio dà origine alle caratteristiche tipiche dello stato liquido, mentre il rimanente ordine orientazionale è alla base delle proprietà anisotrope dello stato liquido cristallino.

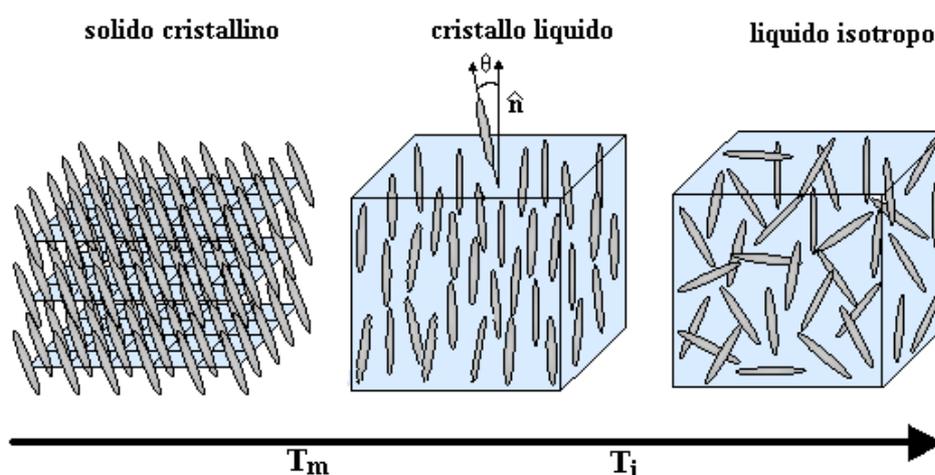


Figura 1.1 Rappresentazione schematica dell'ordine molecolare in un solido cristallino, in un cristallo liquido e in un liquido isotropo.

A causa dei moti di agitazione termica ciascuna molecola cambia continuamente la propria posizione e l'orientazione individuale nello spazio pur mantenendo, però, mediamente una comune orientazione molecolare. La caratteristica principale della mesofase, infatti, è la tendenza delle molecole, *mesogeni*, di distribuirsi attorno ad una direzione preferenziale locale chiamata *direttore* e indicata dal vettore unitario \hat{n} in figura 1.2. Il grado di dispersione dell'orientazione delle varie molecole rispetto al direttore è un importante variabile termodinamica, funzione della temperatura e della concentrazione, che può essere descritto dalla quantità scalare S [7], chiamata *parametro d'ordine* e tradizionalmente espressa dalla funzione media

$$S = 0.5 \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

dove θ rappresenta l'angolo compreso tra il direttore e l'asse longitudinale di ciascuna molecola (fig. 1.2), e le parentesi stanno ad indicare una media su tutte le molecole nel campione. In una struttura con ordine orientazionale perfetto (tutte le molecole sono parallele al direttore) $\theta = 0^\circ$, e quindi risulterà $S = 1$; viceversa per liquido isotropo (distribuzione completamente random delle molecole) sarà $\theta = 90^\circ$ e $S = 0$. Per un cristallo liquido il valore effettivo di S è il risultato dell'azione competitiva tra le forti interazioni delle molecole mesogene che tendono ad orientare e quello della temperatura che, viceversa, tende a distruggere l'ordine molecolare a causa dei moti vibrazionali. Normalmente il parametro d'ordine varia con la temperatura ed è compreso tra 0.3 e 0.9.

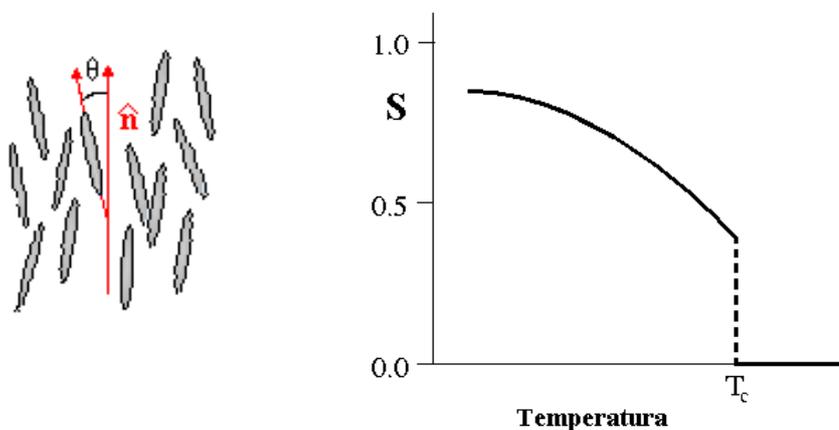


Figura 1.2 Direttore del cristallo liquido e variazione del parametro d'ordine con la temperatura

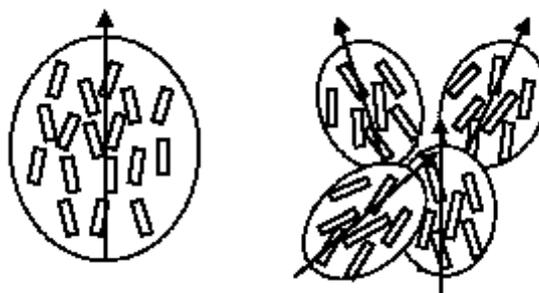


Figura 1.3 Struttura monodominio (sinistra) e struttura polidominiale (destra) per i cristalli liquidi

In realtà questa spontanea orientazione molecolare che si realizza in un cristallo liquido, non è uniforme in tutto il campione ma può variare lentamente e con continuità da una parte all'altra, determinando una struttura “*polidominiale*”, simile a quella dei solidi policristallini, costituita da domini di dimensione di pochi micron all'interno dei quali il direttore conserva una direzione più o meno costante. In generale non esiste una relazione diretta tra i direttori di ciascun dominio. Quando, invece, l'orientazione del campo vettoriale del direttore è uniforme in tutto il campione si parlerà di struttura monodominio. Le due diverse situazioni sono schematizzate nella figura 1.3.

La formazione della mesofase liquido cristallina è direttamente collegata alla natura chimica e alla struttura delle molecole mesogene. Infatti, sebbene il comportamento liquido cristallino sia una caratteristica di una fase e non una caratteristica molecolare, vi sono alcune proprietà strutturali comuni alle sostanze che esibiscono fasi liquido cristalline. In particolare, per ottenere fasi nelle quali le molecole siano posizionalmente disordinate, ma che conservino un certo ordine orientazionale è necessario che si instaurino tra le molecole interazioni dipendenti dall'orientazione reciproca.

Queste interazioni, di natura sterica (repulsive) dovute alla mutua impenetrabilità delle molecole o di natura elettrica (attrattive) dovute a polarizzazioni temporanee o permanenti, si verificano quando la forma della molecola differisce molto dalla forma sferica, e che cioè una delle dimensioni molecolari sia molto diversa dalle altre due. Uno dei requisiti fondamentali, infatti, che una molecola deve possedere per dar luogo ad un composto LC, in un certo intervallo di temperatura, è l'asimmetria geometrica.

I cristalli liquidi *calamitici*, presentano molecole caratterizzate da una forma allungata lungo una direzione e assimilabili, per questo, a delle bacchette rigide (*rod-like*); quelli

discotici, al contrario, sono caratterizzati da molecole schiacciate a forma di disco (*disc-like*). Maggiore è il rapporto lunghezza/diametro, maggiore è la tendenza delle molecole a mantenere una direzione preferenziale a temperature superiori a quella di transizione di fase, e quindi più ampio è l'intervallo di temperatura in cui è stabile la mesofase.

Un'altra condizione fondamentale è che tali molecole siano rigide nella zona centrale e rechino una coda terminale con un certo grado di flessibilità. Generalmente queste molecole mesogene contengono due o più sistemi ciclici aromatici o alifatici in grado di dare rigidità alla molecola, e legati fra di loro direttamente o mediante gruppi ponte rigidi che favoriscono la complanarità degli anelli preservando la linearità della molecola. E' ovvio che tali molecole anisotrope tendano a disporsi tutte nella stessa direzione in modo da disturbarsi il meno possibile esibendo forti interazioni attrattive nel caso in cui sono allineate parallelamente le une alle altre. La flessibilità delle code favorisce la disposizione ordinata fra le varie molecole.

In generale, sebbene le molecole del tipo disk-like siano molto interessanti per le particolari modalità di impacchettamento, la maggior parte dei cristalli liquidi è costituita da molecole a forma di bacchetta. Per questo tipo di molecole è possibile individuare diverse mesofasi a seconda della disposizione e dell'ordine nella fase stessa, che a loro volta possono avere proprietà molto differenti. All'aumentare del grado di ordine della mesofase, si distinguono tre classi strutturali fondamentali: la mesofase *nematica*, *smettica* e *colesterica*. Queste strutture sono schematizzate in figura 1.4.

La mesofase *nematica* è la fase liquido cristallina più semplice e comune osservata. E' costituita da molecole impacchettate senza alcun ordine posizionale e caratterizzate soltanto da un ordine orientazionale a lungo raggio. Le molecole sono allineate lungo una comune direzione, seppure esse siano in grado di ruotare liberamente attorno al proprio asse molecolare. In questa condizione, le forze intermolecolari sono molto piccole, e le molecole possono scorrere le une rispetto alle altre.

La mesofase *smettica* è caratterizzata, rispetto alla *nematica*, da un maggior ordine molecolare. Oltre a possedere una preferenziale orientazione le molecole sono infatti arrangiate in piani sovrapposti, con minori gradi di libertà posizionali. Esistono diverse tipologie di mesofase *smettica*, di cui le più famose sono la A e la C.

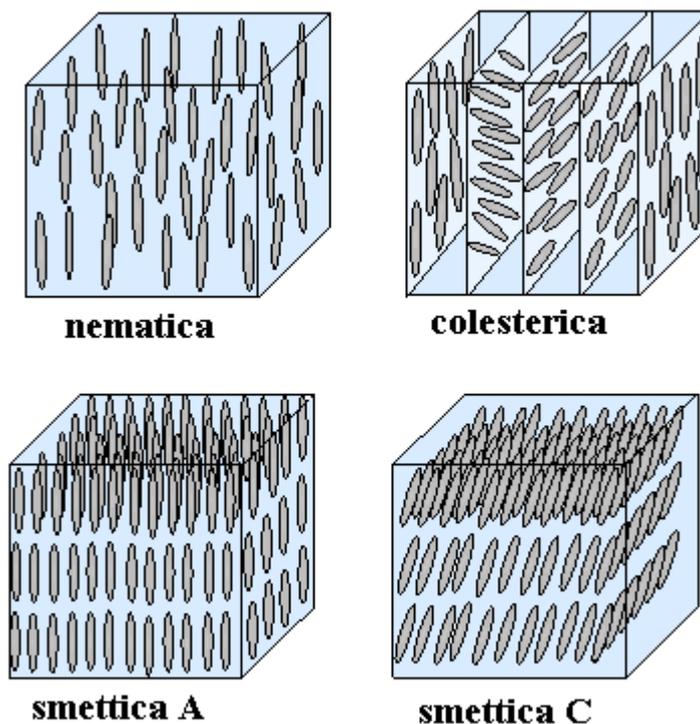


Figura 1.4 Ordine molecolare nella fase LC nematica, smettica e colesterica

Nella fase di tipo A le molecole sono allineate in direzione ortogonale ai piani smettici, mentre nella C tendono ad essere inclinate di un certo angolo, uguale per ciascun piano. Come conseguenza delle differenti organizzazioni strutturali, le mesofasi smettiche possono essere altamente polimorfiche in sequenze variamente diversificate. In molti casi un cristallo liquido, se riscaldato, può trasformarsi dal cristallo ordinato al liquido isotropo passando attraverso una successione di diverse mesofasi. Le fasi più ordinate sono stabili alle temperature più basse; la fase nematica, essendo la più disordinata si evidenzia normalmente alle temperature più alte.

Infine la mesofase *colesterica* è strettamente correlata con la nematica, di cui ne costituisce soltanto una variante chirale. In pratica la presenza di interazioni intermolecolari fa sì che ciascuna molecola rimanga disallineata di qualche grado rispetto a quelle che la circondano, con il risultato che l'orientazione delle molecole non è costante lungo tutta la fase. Il direttore segue cioè un andamento elicoidale il cui passo non è fisso ma ruota nello spazio attraverso il campione [3-12].

Come è facile intuire, a causa di queste particolari caratteristiche strutturali, i cristalli liquidi manifestano proprietà uniche che sono state oggetto di numerosi studi da parte dei ricercatori e dell'industria. Principalmente l'anisotropia delle proprietà, ottiche elettriche e magnetiche che deriva dalla preferenziale orientazione delle molecole dei cristalli liquidi ne rende possibile l'utilizzo in numerose applicazioni commerciali, tra cui i display LCD ne sono un esempio. Inoltre, le proprietà macroscopiche dei cristalli liquidi possono essere variate per mezzo di perturbazioni esterne, poiché le molecole sono fortemente influenzate dalla presenza di campi elettrici o magnetici, con i quali tendono ad allinearsi parallelamente o perpendicolarmente. Questa tendenza del direttore di allinearsi in funzione della direzione del campo esterno applicato deriva dalla natura elettrica delle molecole. Il campo elettrico applicato, infatti, induce una riorganizzazione delle cariche elettriche della molecole tale da generare dipoli elettrici indotti facilmente orientabili. Altra caratteristica fondamentale dei cristalli liquidi, in particolare delle mesofasi nematiche, è la loro birifrangenza. Vale a dire che la luce polarizzata lungo l'asse del direttore ha un indice di rifrazione diverso (e quindi viaggia nel materiale ad una velocità diversa) da quella polarizzata in direzione normale al direttore stesso. Un fascio di luce polarizzata in una qualsiasi altra direzione viene dunque scomposta nelle due componenti, che escono sfasate dal cristallo dando luogo ad una polarizzazione circolare (o ellittica). Questo fenomeno è di particolare importanza per la colorazione dei cristalli nei display [12].

Infine una delle principali caratteristiche dei materiali liquido cristallini è la loro elevata fluidità, maggiore dei comuni liquidi isotropi. Ancora una volta, i bassi valori di viscosità derivano dalla facilità con cui le molecole LC si orientano per effetto di un campo di flusso. Per le complesse proprietà reologiche di questa classe di materiali si rimanda al capitolo 2.

1.1.2 Struttura e classificazione dei Polimeri Liquido Cristallini

I Polimeri Liquido Cristallini (LCP) sono stati oggetto di grande interesse da parte sia dell'industria sia del mondo accademico per le proprietà che tali materiali possono esibire come combinazione unica delle caratteristiche tipiche dei cristalli liquidi e dei composti macromolecolari.

Questi materiali, infatti, presentano stabilità termica chimica e dimensionale, proprietà fisiche e meccaniche superiori rispetto ai polimeri convenzionali. Inoltre i bassi valori di viscosità esibiti in corrispondenza della fase nematica ne rendono molto facile la lavorazione. L'insieme di tali caratteristiche ha determinato un crescente utilizzo di questa classe di polimeri "speciali", non solo nei settori tecnologicamente più avanzati, ma anche in campi più tradizionali. Trovano impiego in svariate e molteplici applicazioni come fibre ad alta resistenza e rigidità, piccoli componenti stampati con elevata precisione, film con ottime proprietà di barriera, congegni elettronici ed ottici, e molte altre ancora [12,13,16].

I polimeri con comportamento liquido cristallino presentano similitudini e differenze rispetto ai cristalli liquidi a basso peso molecolare. Hanno caratteristiche strutturali e proprietà ottiche in parte simili, ma una fluidità molto minore dipendente dalla temperatura, dal peso molecolare e dalla flessibilità intrinseca delle macromolecole. Analogamente al caso dei cristalli liquidi a basso peso molecolare, il requisito fondamentale per la formazione di fasi liquido cristalline è la presenza all'interno delle macromolecole di unità molecolari rigide altamente anisotrope. I modelli strutturali adottati per descrivere la struttura di tali polimeri prevedono che le catene polimeriche non siano completamente rigide, ma piuttosto parzialmente flessibili e dotate di sufficiente rigidità da allinearsi parallelamente le une alle altre, generando così la mesofase. È ovvio che rispetto alle sostanze a basso peso molecolare, la libertà di orientazione è più limitata nei polimeri, portando ad una qualità dell'allineamento molto migliore. [5,6].

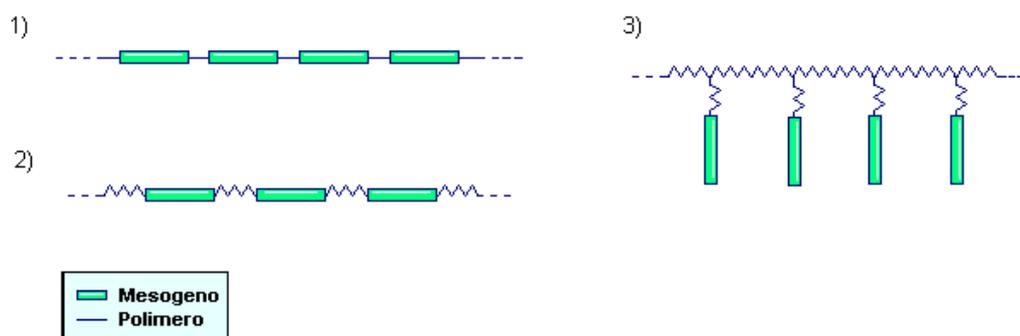


Figura 1.5 Schematizzazione dei diversi tipi di polimeri liquido cristallini con le unità mesogene nelle catene principali (sinistra) e laterali (destra)

Esistono diverse possibilità di realizzare una macromolecola contenente unità monomeriche mesogeniche e quindi diverse classi di polimeri liquido cristallini come schematizzato nella figura 1.5:

- 1) *polimeri a catena semirigida*, derivanti dalla connessione diretta o attraverso opportune giunzioni di unità strutturali rigide, che danno luogo a segmenti molecolari rigidi di notevole estensione;
- 2) *polimeri lineari semiflessibili*, contenenti corti segmenti rigidi alternati a segmenti flessibili (spacer), e per questo detti segmentati;
- 3) *polimeri a catena flessibile* contenenti segmenti rigidi come appendici laterali;

Nei primi due casi, polimeri *main-chain* (MC-LCP), le macromolecole hanno forma più o meno rigida e contengono unità mesogene direttamente nella catena principale; i monomeri sono costituiti da due o più gruppi aromatici, generalmente anelli fenilici, legati gli uni con gli altri direttamente o attraverso segmenti flessibili come gruppi metilici (CH_2) o (CH_2O). Nell'ultimo caso, polimeri *side-chain* (SC-LCP), solo i gruppi laterali, connessi alla catena polimerica principale da uno spaziatore flessibile, contengono gruppi mesogeni. La maggior parte dei LCP commercialmente disponibili sono costituiti da monomeri come l'acido tereftalico (TA), l'acido idrossibenzoico (HBA), idrochinone (HQ) e acido idrossinaftoico (HNA) [5,14].

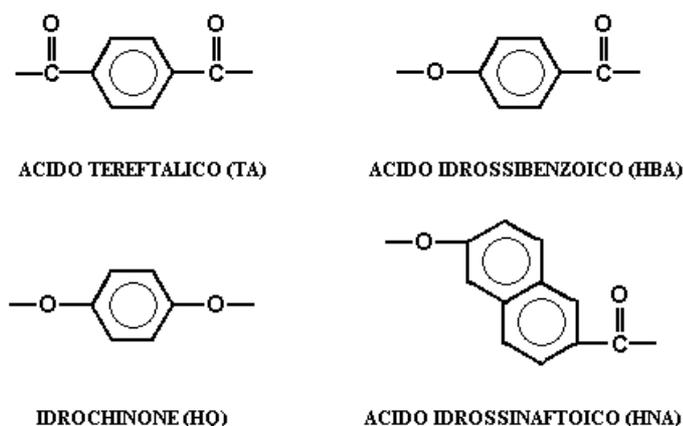


Figura 1.6 tipici monomeri degli LCP disponibili commercialmente

I sistemi con elevata rigidità di forma danno luogo a fasi cristalline e liquido cristalline ad alto grado di ordine in cui la mobilità molecolare è limitata esclusivamente a rotazioni e a traslazioni lungo l'asse; i movimenti in direzione perpendicolare sono molto più difficili che nei composti a basso peso molecolare.

A causa della loro struttura altamente cristallina, questo tipo di LCP presentano temperature di fusione T_m (temperatura di transizione solido-liquido cristallino) superiori a quella di degradazione termica e quindi è possibile osservare soltanto un comportamento liotropico in presenza di opportuni solventi. Questo è un problema, in quanto tali polimeri non possono essere lavorati allo stato fuso con le usuali tecniche di processo. Un esempio di polimeri completamente rigidi liotropici sono il polifeniltereftalamide (PPTA), commercializzato dalla Du Pont con il nome di Kevlar[®], e il polibenzammide (PBA) [15,17].

Quasi tutti i polimeri che mostrano comportamento termotropico presentano una struttura molecolare che si discosta notevolmente dal modello di bacchette rigide, includendo elementi strutturali atti a portare la temperatura di fusione sufficientemente al di sotto della soglia di degradazione termica.

Le strutture rigide estese e regolari hanno bassa entropia di fusione ΔS_m , alta entalpia ΔH_m e quindi elevata T_m ($T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$). Di conseguenza, un modo per abbassare T_m può essere sia quello di ridurre ΔH_m attraverso l'introduzione di elementi differenti in posizioni casuali della catena che modifichino l'architettura molecolare e diminuiscano

le interazioni intercatena, sia quello di aumentare ΔS_m aumentando la libertà conformazionale della mesofase. La riduzione delle temperature di transizione di fase dei polimeri LC fino a finestre di temperature adeguate alla loro lavorazione senza scomparsa della mesofase e senza degradazione del polimero è stato uno degli obiettivi primari dell'ingegneria molecolare dei polimeri LC. Nella figura 1.5 vengono riportati esempi di variazioni strutturali impiegati tipicamente nella progettazione di polimeri liquido cristallini contenenti unità rigide mesogene. Con riferimento a tale figura, nella rigida catena principale (1) possono essere aggiunti segmenti flessibili (2) elementi di distorsione "kink" (3), o alternativamente catene o sostituenti laterali ingombranti (4) tra le unità monomeriche ad intervalli regolari in modo da distruggere la regolarità dell'impacchettamento molecolare e diminuire la rigidità globale delle macromolecole. Infine un'altra possibilità può essere quella di inserire unità differenti (comonomeri) in posizioni casuali della catena polimerica (5), come derivati fenolici o difenilici funzionalizzati. Il mantenimento del carattere LC naturalmente condiziona la frazione molare di monomeri che può essere inserita in catena [12, 15-18].

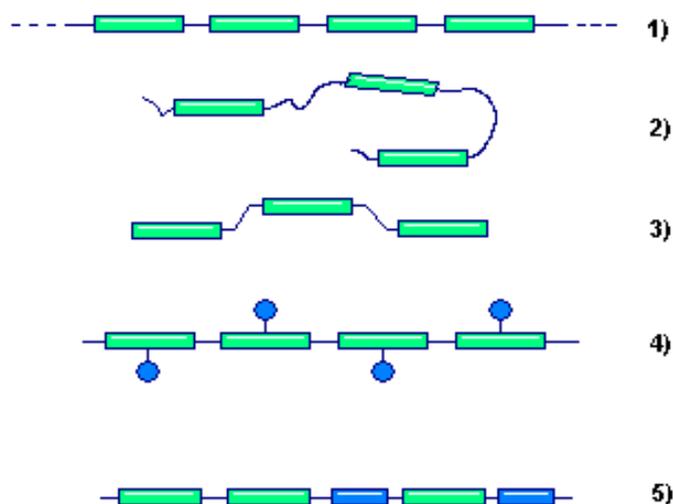


Figura 1.7 esempi di variazioni strutturali dell'architettura molecolare nei polimeri liquido cristallini

Tra queste la modifica strutturale che ha riscosso maggior successo commerciale è quella derivante dall'introduzione di comonomeri, ed in particolare di derivati naftalenici.

Questi monomeri, infatti, contengono segmenti molecolari con struttura a gomito che inducono un modesto spostamento dell'asse di catena, disturbando la capacità di impacchettamento delle catene e riducendo le interazioni.

Come esempio, la figura 1.8 mostra l'abbassamento della temperatura di fusione di una serie di copolimeri tra acido p-idrossibenzoico (HBA), acido tereftalico (TA) e idrochinone (HQ) indotto dalla sostituzione progressiva di unità strutturali feniliche con unità naftaleniche [19]. Come si può osservare sostituendo TA con l'acido naftalendicarbossilico (NDA) si ha un abbassamento della temperatura di fusione di 100-150°C, e una riduzione ancor più consistente si ha quando la coppia TA/HQ viene sostituita con l'acido idrossi-naftoico (HNA). I risultati sulla serie di copolimeri HBA/HNA sono stati la base per lo sviluppo commerciale da parte della Hoechst Celanese (oggi Ticona) di una famiglia di copolimeri termotropici, disponibili in diverse serie, noti con il nome commerciale di Vectra®. Un altro esempio di TLCP completamente aromatico è lo Xydar®, un copoliestere di HBA, TA e BP, prodotto dalla Amoco.

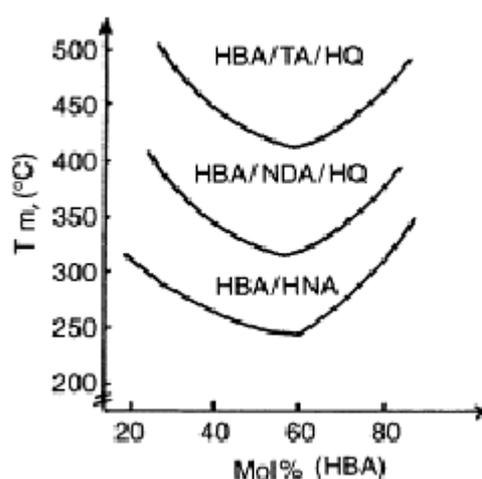
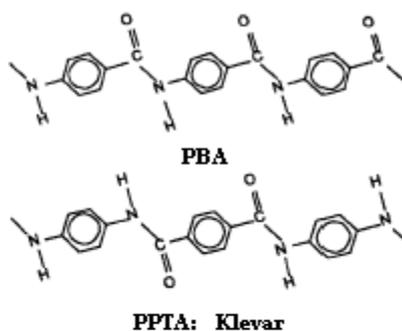


Figura 1.8 effetto dell'introduzione di monomeri naftalenici in un poliestere termotropico HBA/TA/HQ [19]

Un tipico esempio di TLCP main-chain semiflessibile è il copoliestere HBA/PET. Il polietilentereftalato (PET) è un importante poliestere termoplastico per applicazioni ingegneristiche ma non mostra comportamento liquido cristallino. Alcuni ricercatori della Eastman Kodak scoprirono che modificando il PET con HBA, attraverso policondensazione in fuso, il sistema ottenuto mostrava proprietà liquido cristalline con temperature di fusione variabili con il contenuto di HBA. I segmenti (CH₂) del PET agiscono come spazi flessibili per le rigide unità mesogene del HBA, riducendo la temperatura di transizione nematica fino a 200°C. La copoliestere HBA/PET è commercializzato con il nome commerciale di Rodrun dall'Unitika (in licenza per la Eastman Kodak). Esempi di questi polimeri sono riportati in figura 1.9 [13,19,20].

Polimeri Liquido Cristallini Liotropici



Polimeri Liquido Cristallini Termotropici

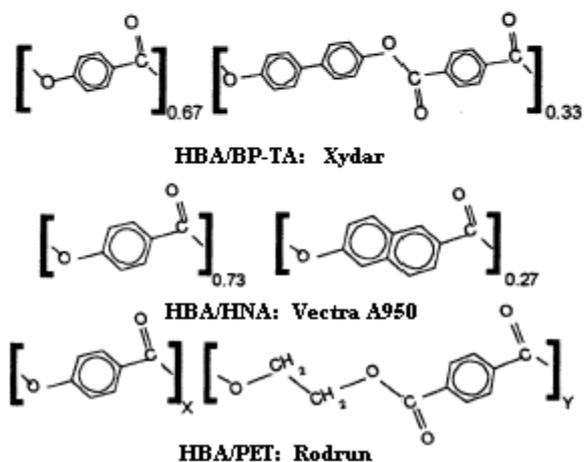


Figura 1.9 esempi di Polimeri Liquido Cristallini Liotropici e Termotropici prodotti commercialmente

Le copoliesteri completamente aromatiche, descritte sopra, sono un'importante classe di LCP per la produzione di plastiche high performance, grazie alla loro facile processabilità in fase nematica, e le loro eccellenti caratteristiche meccaniche e termiche. Esse, infatti, esibiscono un'ampia varietà di interessanti proprietà come elevata resistenza, alto modulo elastico, buone proprietà di barriera, basso coefficiente di espansione termica, alta resistenza termica e chimica ed eccellenti proprietà elettriche ed ottiche.

Generalmente i LCP main-chain sono candidati ottimali per applicazioni strutturali (fibre, resine per stampaggio, miscele compositi, ecc.), mentre i side-chain sono particolarmente interessanti per applicazioni funzionali (ottica, elettro-ottica, opto-elettronica, comunicazioni, ecc.). Mentre le prime rappresentano già da diversi anni una realtà di notevole rilevanza sul mercato, le seconde applicazioni rimangono tuttora a livello potenziale per applicazioni in nicchie di mercato. Limitazioni all'utilizzo di LCP sono l'elevato costo e le scarse proprietà meccaniche in direzione non assiale. Ci si aspetta, comunque, che la commercializzazione di questa classe di polimeri sia in continua crescita e che nuove applicazioni possano ancora emergere [13,20].

1.2 MISCELE POLIMERICHE

1.2.1 Miscele polimeriche: definizione e proprietà

Negli ultimi anni i polimeri hanno invaso praticamente tutti i settori applicativi, da quelli tradizionali a quelli tecnologicamente più avanzati, ed il loro massiccio impiego spinge continuamente i ricercatori a sviluppare prodotti sempre più performanti e adatti ad ogni specifica applicazione. Se si analizza, il panorama dell'industria delle materie plastiche si può rilevare che gli ultimi decenni sono stati prevalentemente dedicati all'evoluzione di matrici già esistenti, attraverso la modifica delle caratteristiche di base con additivazioni più o meno complesse. A seconda dell'additivo aggiunto è possibile distinguere fra:

- *Compounds*, in cui al polimero sono addizionate sostanze a basso peso molecolare;
- *Blends*, in cui il polimero è miscelato con un altro componente macromolecolare di diversa natura;
- *Compositi*, in cui al polimero viene addizionato un riempitivo rinforzante particellare o fibroso (generalmente fibre di vetro e di carbonio).

Tra questi, le blend polimeriche hanno suscitato grande interesse dal punto di vista applicativo in quanto questa tecnica consente di ottenere, a partire da polimeri già esistenti, materiali aventi caratteristiche superiori rispetto ai polimeri standard, e proprietà specifiche per il tipo di utilizzo, senza dover affrontare i notevoli costi di sintesi di nuovi monomeri o nuovi processi di polimerizzazione.

E' possibile, infatti, aumentare e modulare determinate caratteristiche chimico-fisiche del materiale, quali resistenza, rigidità, tenacità, processabilità, etc., soltanto cambiando la composizione della miscela e/o cambiandone i componenti. Si riescono a realizzare così prodotti finali con proprietà prestabilite, a seconda di quanto desiderato: se ad esempio si mescolano un polimero rigido, ma fragile, con uno più duttile, avente modulo elastico molto basso, è possibile ottenere un "nuovo" materiale caratterizzato da buona resistenza associata ad un certo grado di duttilità.

Infine, bisogna considerare che la ricerca può dare risultati trasferibili nel breve termine al sistema industriale, con particolare riferimento a campi come l'aerospazio, l'edilizia ed i trasporti [21-25].

L'importanza applicativa e commerciale delle miscele polimeriche ha contribuito a sviluppare un grande volume di ricerca sperimentale e teorica, allo scopo di una migliore comprensione, di una razionalizzazione e di una interpretazione di tutta una serie di fenomeni e proprietà caratteristiche dei sistemi polimerici a più di un componente. La progettazione di una blend polimerica che possa esibire determinate caratteristiche, richiede uno studio completo dei singoli componenti e delle proprietà d'insieme, e l'individuazione dei parametri che costituiscono un fattore critico nella produzione. La composizione, le caratteristiche fisiche e molecolari dei singoli componenti, la temperatura e la pressione, influenzano i meccanismi di separazione di fase, la morfologia globale del sistema e quindi le sue proprietà macroscopiche (meccaniche, ottiche e reologiche). La morfologia che si realizza nella miscela, dipende, in ogni caso, dal metodo di preparazione e dalle condizioni di flusso a cui il materiale è sottoposto durante la fase di processo.

1.2.2 Classificazione delle miscele polimeriche

Le caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche di una miscela polimerica, dipendono fortemente dal grado di compatibilità fra i due componenti che a sua volta è funzione delle interazioni che si realizzano fra i gruppi funzionali in gioco.

A seconda del livello di mescolamento raggiunto una miscela polimerica può essere costituita da una singola fase nella quale le catene dei due componenti sono intimamente mescolate, oppure può separarsi in due fasi distinte più o meno ricche dei due componenti. Nel primo caso i due componenti vengono detti miscibili, nel secondo immiscibili.

La previsione teorica della miscibilità di un sistema polimerico binario richiede la valutazione della variazione dell'energia libera di mescolamento ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m$$

dove ΔH_m e ΔS_m sono rispettivamente la variazione dell'entalpia e dell'entropia dovute alla miscelazione [26,27].

A temperatura e pressione costante, due polimeri sono miscibili dal punto di vista termodinamico se per ogni composizione la variazione di energia libera è negativa e se la curva di ΔG_m in funzione della composizione non presenta punti di flesso e rivolge la concavità verso l'alto. La variazione negativa dell'energia libera rappresenta una condizione necessaria affinché il mescolamento avvenga spontaneamente ma non costituisce una condizione sufficiente a garantire la stabilità del sistema.

In generale, la miscelazione di due polimeri conduce, nella maggioranza dei casi, alla formazione di sistemi eterogenei costituiti da due fasi distinte a causa del basso contributo dell'entropia di miscelazione delle macromolecole ($\Delta S_m \cong 0$), e dell'elevato valore del termine entalpico generalmente positivo. Perché la miscelazione sia esotermica è necessario che i vari componenti esibiscano interazioni specifiche, come legami ad idrogeno, ione-dipolo, dipolo-dipolo, etc. Generalmente le uniche interazioni scambiate tra i vari componenti del sistema sono di tipo Van der Waals, insufficienti a determinare la miscibilità.

In base al tipo di costituenti e al loro stato di aggregazione, in letteratura scientifica è riportata una suddivisione delle miscele polimeriche in diverse categorie (Utracki, 1989) [21, 22]:

- *Miscele polimeriche miscibili*, omogenee a livello molecolare (sistema monofasico), caratterizzate da un valore negativo dell'energia libera di miscelazione, $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$, e $\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0$. Le proprietà della miscela variano in modo proporzionale alla frazione volumetrica del componente aggiunto.
- *Miscele polimeriche immiscibili*, separate in due fasi eterogenee a bassa adesione interfacciale in cui si ha $\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$. Generalmente il componente maggiore costituisce la matrice, mentre quello minore la fase dispersa. Data la totale incompatibilità fra i due polimeri le proprietà della miscela risulteranno inferiori rispetto a quelle estrapolabili per relazione lineare fra i componenti puri.
- *Miscele polimeriche compatibili*, generalmente miscele immiscibili che esibiscono comunque una certa adesione interfacciale tra le due fasi a causa di forti interazioni esistenti tra i componenti. Questo tipo di miscele sono caratterizzate da proprietà fisiche uniformi in tutto il materiale.
- *Miscele polimeriche compatibilizzate o leghe polimeriche*, cioè miscele immiscibili che hanno subito un processo di modificazione delle proprietà di interfaccia delle fasi grazie ad un compatibilizzante. Si ottengono sistemi che presentano una morfologia stabile e spesso mostrano un aumento di proprietà superiore rispetto alla semplice linearità del sistema costituito dai componenti puri.

Dal punto di vista tecnologico risultano preferibili le miscele polimeriche miscibili, in quanto, grazie alla loro omogeneità e stabilità morfologica, è possibile variare le loro proprietà semplicemente agendo sulla composizione.

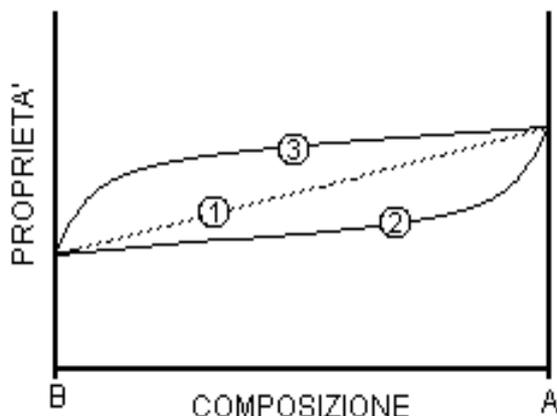


Figura 1.10 relazione tra una generica proprietà fisica e la composizione in vari tipi di blends A-B; perfetta miscibilità (1), immiscibilità (2), compatibilità (3)

In assenza di interazioni specifiche, come per le blend immiscibili, le due fasi tendono a restare separate tanto più quanto maggiore è la tensione interfacciale fra i due polimeri, e può accadere in alcuni casi che le proprietà delle miscele siano talmente peggiori di quelle di entrambi i componenti che i materiali ottenuti abbiano scarsissimo valore commerciale.

In realtà, tuttavia, la miscibilità tra una coppia di polimeri non sempre conduce necessariamente a sistemi con migliori proprietà ingegneristiche. In alcuni casi, come la modifica della resistenza ad impatto, un certo ammontare di separazione di fase è richiesto per avere la proprietà desiderata. In altri casi, la presenza di due fasi può, addirittura, rappresentare un notevole vantaggio. Questo è il caso, ad esempio, delle miscele polimeriche ad elevate proprietà di barriera ai gas: la presenza di una fase dispersa risulta d'intralcio al "cammino" delle molecole gassose e si combina con le singole proprietà di impermeabilità dei componenti della miscela, generando, ad esempio, film polimerici dalle sorprendenti proprietà barriera.

Grazie alle conoscenze sempre più approfondite sulle relazioni proprietà-struttura, attualmente è possibile progettare la morfologia della blend e quindi scegliere il grado di compatibilità necessario per ottenere le proprietà desiderate in ogni specifica applicazione con l'ausilio di agenti compatibilizzanti o adottando particolari condizioni di processo. I sistemi immiscibili, infatti, possono essere resi compatibili mediante

l'aggiunta di piccole quantità di un terzo componente alla miscela che agisca da agente legante tra le due fasi incompatibili e quindi in grado di favorire la dispersione di una fase polimerica nell'altra. Si ottengono sistemi che presentano una morfologia stabile e proprietà superiori rispetto al sistema costituito dai componenti puri.

Un indice della miscibilità di due sostanze polimeriche amorfe o parzialmente cristalline è la temperatura di transizione vetrosa T_g della miscela: infatti, se essa è omogenea (sistemi miscibili) si nota una sola T_g che generalmente dipende dalla composizione. Nel caso contrario (sistemi immiscibili) si osservano invece due diverse T_g , che possono discostarsi da quelle dei componenti puri a seconda del grado di compatibilità di ciascun componente rispetto all'altro. Anche se l'unicità della T_g viene utilizzata come criterio generale di miscibilità, in realtà, la valutazione di tale temperatura fornisce, piuttosto, una misura del grado di dispersione delle fasi. Più le fasi sono disperse più le rispettive T_g si avvicinano fino a sovrapporsi quando le dimensioni dei domini divengono molto inferiori al micron.

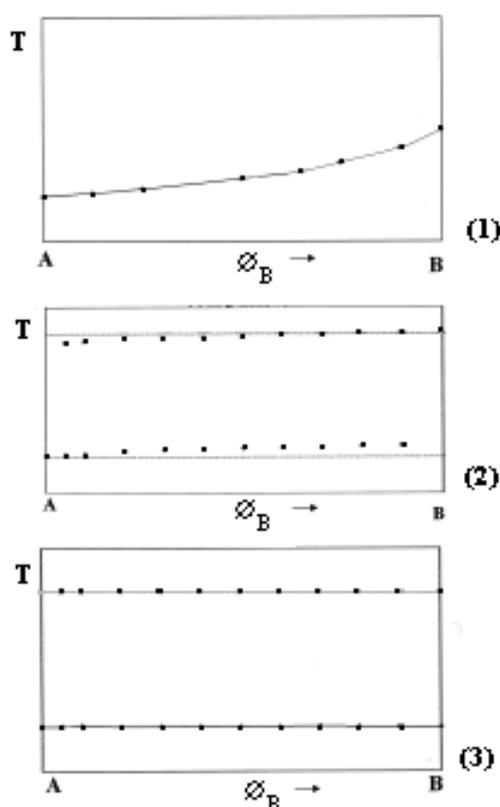


Figura 1.11 relazione tra la temperatura di transizione vetrosa e la composizione per blends miscibili (1), compatibili (2) ed immiscibili(3) [23]

Nei sistemi polimerici oltre alla valutazione delle temperature di transizione vetrosa, vengono valutati anche gli effetti sul punto di fusione e sulla cristallizzazione dei componenti cristallizzabili. In particolare, nel caso di miscele di un polimero semicristallino ed uno amorfo la teoria di Nishi-Wang [31] può essere utilizzata per investigare la compatibilità del sistema. Secondo questa teoria una depressione del punto di fusione del componente cristallino è un indice della presenza di interazioni intermolecolari tra i vari componenti. Sebbene tale teoria valga per sistemi costituiti da polimeri semicristallini ed amorfi, in alcuni casi può essere osservata anche nel caso di coppie di polimeri semicristallini.

Oltre alla variazione delle temperature di transizione vetrosa e di fusione la presenza di un secondo componente può influenzare anche il processo di cristallizzazione ed in particolare la temperatura in corrispondenza della quale si ha la massima velocità. Il processo di mescolamento può dar luogo a diversi possibili effetti: la cristallizzazione non viene alterata, viene ritardata o accelerata, può essere soppressa o infine può accadere che la presenza di un secondo componente renda possibile la cristallizzazione di polimeri usualmente amorfi. Tutti gli effetti citati, eccetto il primo, implicano un'interazione tra le fasi della blend [21, 30].

1.2.3 Compatibilizzazione

La miscelazione di differenti polimeri, come è stato descritto nel precedente paragrafo, conduce nella maggioranza dei casi a sistemi eterogenei, in cui le due fasi tendono a restare separate tanto più quanto maggiore è la tensione interfacciale tra i due polimeri. In generale le miscele polimeriche immiscibili esibiscono proprietà macroscopiche inferiori rispetto a quelle dei singoli componenti.

In particolare, l'analisi della morfologia effettuata con diverse tecniche di microscopia, indica che le scadenti caratteristiche meccaniche esibite da queste miscele derivano dalla scarsa o totale assenza di adesione tra le fasi e dall'instabilità della morfologia, variabile durante i processi di trasformazione. A causa della ridotta interazione tra i segmenti molecolari, infatti, gli sforzi applicati al materiale non riescono ad essere trasferiti integralmente all'interfaccia, determinando una riduzione di proprietà come la deformazione a rottura, lo sforzo a snervamento e la tenacità.

La morfologia delle mescole immiscibili dipende da molti fattori, tra cui i principali sono le proprietà interfacciali e reologiche dei costituenti. Una modifica della morfologia e la riduzione degli effetti negativi dovuti all'immiscibilità, può essere ottenuta attraverso l'aggiunta di un compatibilizzante che agisca da agente legante tra le due fasi tramite interazioni di tipo fisico o chimico.

A seconda della struttura del compatibilizzante e dei componenti della miscela, il meccanismo di compatibilizzazione è diverso. In tutti i casi l'obiettivo è quello di ridurre la tensione interfacciale dei costituenti, promuovendone una più fine dispersione, e stabilizzare la morfologia durante i processi di trasformazione. Infine, il compatibilizzante deve favorire l'adesione tra le due fasi allo stato solido, facilitando il trasferimento degli sforzi e migliorando quindi le proprietà meccaniche finali. In particolare, una delle funzioni più importanti è quella di influire sulla grandezza della fase dispersa. Una buona compatibilizzazione si ottiene, infatti, quando si riesce ad abbassare la grandezza media delle particelle disperse.

Esistono diverse tecniche impiegate per compatibilizzare mescole polimeriche immiscibili che consistono nell'aggiunta di copolimeri a blocchi o ad innesto, o di piccole quantità di un terzo componente miscibile con entrambe le fasi, processi di

miscelazione reattiva, funzionalizzazione di polimeri o, infine, attraverso la formazione di reticoli polimerici interpenetanti (IPN). Tra queste, di seguito viene riportata una breve descrizione dei due casi più importanti generalmente adottati [21,22,24,30].

1.2.3.1 Aggiunta di un copolimero

La compatibilizzazione di una miscela binaria di due omopolimeri A e B immiscibili può avvenire per aggiunta di copolimeri a blocchi (A-B, A-B-A) o ad innesto (A-g-B) aventi segmenti di catena chimicamente simili a quelli dei rispettivi componenti della miscela. Anche se, tipicamente, il copolimero utilizzato è caratterizzato da unità identiche a quelle dei polimeri di partenza, è sufficiente che tali segmenti presentino fra di loro interazioni specifiche, tipo dipolo-dipolo o ione-dipolo, legami ad idrogeno, etc., e che quindi ciascuna parte sia miscibile in una delle due fasi. Queste risulteranno essere collegate tra di loro attraverso la catena del copolimero, con un legame che può essere considerato di tipo fisico. La situazione è schematizzata in figura 1.12.

Come si può osservare il copolimero aggiunto non altera la macroseparazione di fase della miscela, ma si localizza preferenzialmente all'interfaccia, con i suoi blocchi dispersi nei domini corrispondenti degli omopolimeri. L'effetto complessivo è un abbassamento della tensione interfacciale fra le due fasi, ed una riduzione delle dimensioni della fase dispersa con conseguente aumento della stabilità del sistema. Tutto ciò porta ad un materiale con proprietà fisico-meccaniche sensibilmente superiori a quelle della miscela di partenza.

L'efficienza della compatibilizzazione è limitata dalla tendenza del copolimero ad organizzarsi in micelle sferiche all'interno delle fasi, piuttosto che migrare verso l'interfaccia, determinando una riduzione dell'azione emulsionante. Tali micelle sono costituite, ad esempio, da blocchi di B ricoperti da un involucro di segmenti A mescolati con le macromolecole dell'omopolimero A. Per questa ragione è necessario che il copolimero sia progettato in maniera opportuna, in modo da massimizzare la miscibilità di ciascuna parte con il corrispondente componente, e minimizzarne la concentrazione portandola al di sotto di quella critica micellare.

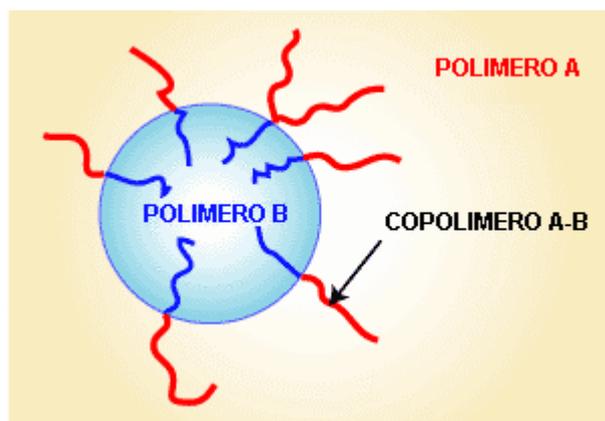


Figura 1.12 schematizzazione dell'azione compatibilizzante di un copolimero a blocchi

Inoltre l'effetto della compatibilizzazione dipenderà da altri fattori tra cui il tipo di processo impiegato, il tempo di mescolamento, dalla massa molecolare dei componenti principali, dalla relativa affinità del copolimero verso i due componenti della miscela e dalla sua capacità di stabilizzarsi all'interfaccia.

1.2.3.2 Processi di miscelazione reattiva

Questo secondo tipo di compatibilizzazione si ottiene utilizzando polimeri miscibili con uno dei due componenti della miscela e recanti gruppi funzionali, innestati sulla catena principale, che possono reagire con le macromolecole dell'altro componente. La presenza di funzionalità reattive sulle catene polimeriche può essere sfruttata durante il processo di miscelazione in fuso, ed in opportune condizioni, per la formazione "in situ" di copolimeri ad innesto o a blocchi, i quali possono a loro volta agire da agenti interfacciali per il sistema stesso, contribuendo a migliorarne la compatibilità.

Il meccanismo di reazione è schematizzato nella figura 1.13. Il polimero reattivo C-X, presenta il segmento C identico o miscibile con il componente A, ed il gruppo X in grado di reagire con il componente B allo stato fuso dando luogo alla formazione del copolimero C-X-B. Tale componente reattivo C-X di per sé non può considerarsi un compatibilizzante per la miscela, mentre il copolimero C-X-B sintetizzato in situ tende a localizzarsi all'interfaccia ancorandone le fasi attraverso legami sia fisici che chimici.

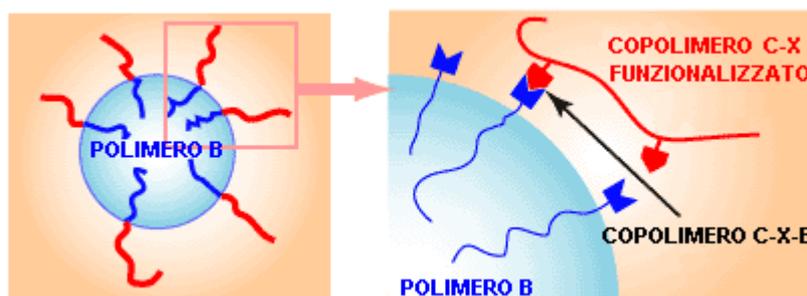


Figura 1.13 schematizzazione del meccanismo di reazione nel processo di miscelazione reattiva

Naturalmente questo approccio è applicabile solo alle coppie di polimeri contenenti gruppi funzionali, terminali o laterali, in grado di reagire con il polimero reattivo. Tipici esempi sono i gruppi amminici o carbossilici delle poliammidi o i gruppi ossidrilici e carbossilici delle poliesteri. I polimeri reattivi generalmente impiegati in questo tipo di processo contengono gruppi di anidride maleica o gruppi epossidici.

I polimeri maleati sono tra i polimeri funzionalizzati più utilizzati come promotori dell'adesione interfacciale, essendo l'anidride molto reattiva verso le ammine o i gruppi idrossilici e carbossilici. La figura 1.14 mostra un esempio di reazione tra l'anidride maleica ed i gruppi terminali NH_2 della poliammide, per la compatibilizzazione di miscele di poliolefine e poliammidi.

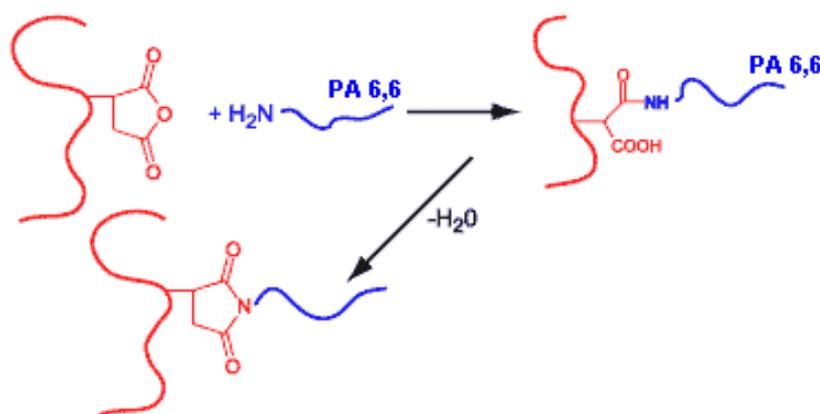


Figura 1.14 esempio del meccanismo di reazione tra l'anidride maleica ed il gruppo NH_2 della poliammide

Polimeri contenenti gruppi epossidici sono anche largamente diffusi. Generalmente sono polimeri modificati con Glicidil Metacrilato, che risultano molto reattivi verso polimeri contenenti gruppi amminici, anidridi e acidi. Sono impiegati tipicamente per miscele contenenti poliesteri, poliolefine o elastomeri. Un esempio è mostrato nella figura 1.15 in cui è riportato il meccanismo di reazione nel caso di una poliesteri.

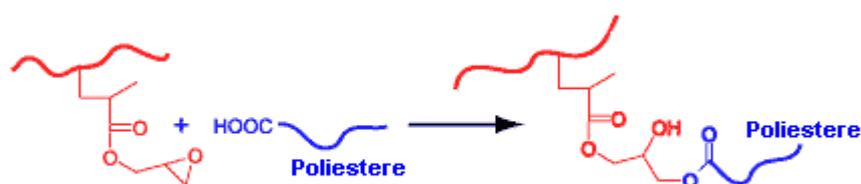


Figura 1.15 esempio del meccanismo di reazione tra il gruppo epossidico ed il gruppo terminale di una poliesteri

La miscelazione reattiva è una delle tecniche più promettenti per l'ottenimento di sistemi polimerici polifasici caratterizzati da elevata compatibilità, purchè siano soddisfatte certe condizioni operative. Oltre all'esistenza di funzionalità reattive capaci di dar luogo a reazioni chimiche, è necessario che tali reazioni avvengano entro il tempo di residenza del materiale nel miscelatore e che la miscelazione sia efficace per realizzare la dispersione voluta dei due polimeri. La probabilità che i gruppi funzionali reagiscano entro il tempo di residenza in una apparecchiatura industriale è relativamente bassa; occorre pertanto disporre di funzionalità molto reattive e/o di specie molecolari con alto grado di funzionalità. Spesso per favorire il completamento delle reazioni attese si ricorre all'impiego di catalizzatori.

Questa tecnica di compatibilizzazione risulta molto più valida, sia dal punto di vista economico che da quello dell'efficienza, di quella basata sull'aggiunta di un copolimero a blocchi o ad innesto già sintetizzato. Sebbene, infatti, anche in questo caso, i copolimeri possano organizzarsi in strutture micellari, la probabilità che ciò accada è molto minore. I copolimeri sono generati direttamente all'interfaccia tra le due fasi e quindi tendono a rimanere localizzati in questa zona.

1.3 PROPRIETÀ DI MISCELE CONTENENTI LCP

L'importanza applicativa e commerciale delle miscele polimeriche ha contribuito a sviluppare un grande volume di ricerca sperimentale e teorica, allo scopo di una migliore comprensione ed interpretazione di tutta una serie di fenomeni e proprietà caratteristiche dei sistemi polimerici multicomponente. Inoltre, la crescente richiesta di nuovi materiali per applicazioni avanzate, ha dato una spinta alla sperimentazione di nuove miscele polimeriche e di nuove tecniche di miscelazione.

Nel passato, la maggior parte del lavoro riportato e gli sviluppi commerciali relativi alle miscele polimeriche hanno riguardato principalmente i polimeri convenzionali a catena flessibile. Tuttavia, con la scoperta dei polimeri liquido cristallini composti da rigide unità a bacchetta, si è sviluppato un interesse crescente, sia da parte dell'industria che del mondo scientifico, verso le miscele composte da polimeri termoplastici e LCP termotropici per la possibilità che tali polimeri hanno di impartire alcune delle loro uniche proprietà alla matrice.

I polimeri liquido cristallini termotropici (TLCP) rappresentano un importante classe di materiali per la produzione di plastiche "high performance", grazie alla loro facile processabilità in fase nematica (bassi valori di viscosità), e le loro eccellenti caratteristiche meccaniche e termiche. Essi, infatti, esibiscono un'ampia varietà di interessanti proprietà come elevata resistenza e rigidità, alta resistenza chimica, buona stabilità dimensionale e basso coefficiente di espansione termica. Inoltre, i TLCP possono essere lavorati e trasformati in manufatti con le tecniche di processo tipicamente utilizzate per i termoplastici, come l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione.

Malgrado le ottime proprietà esibite da questi materiali, la loro diffusione commerciale è stata limitata a causa dell'elevato costo e della marcata anisotropia delle proprietà meccaniche. I manufatti ottenuti per stampaggio ad iniezione, infatti, generalmente esibiscono elevata resistenza e rigidità nella direzione di flusso, ma scadenti proprietà nella direzione trasversale a quella di flusso. Per queste ragioni i LCP termotropici vengono comunemente miscelati con i tradizionali polimeri termoplastici allo scopo di ridurre l'anisotropia delle caratteristiche del prodotto finale e per ampliare il loro campo

di utilizzo. In questo paragrafo la nostra attenzione sarà rivolta principalmente a miscele contenenti polimeri liquido cristallini termotropici in cui l'LCP rappresenta il componente minore [12, 32, 33].

I primi lavori riguardanti questo tipo di miscele furono pubblicati nei primi anni '80 da un gruppo di ricercatori [34-36]. Tra questi Siegmann trovò che aggiungendo anche solo piccole quantità di una copoliestere aromatica liquido cristallina ad una poliammide amorfa il sistema mostrava una sensibile riduzione dei valori di viscosità; inoltre i campioni ottenuti per stampaggio ad iniezione esibivano caratteristiche meccaniche simili a quelle dei materiali compositi con rinforzo fibroso. Infine egli osservò che la morfologia della fase dispersa liquido cristallina era influenzata dalla composizione del sistema, passando dalla forma sferoidale a quella fibrillare all'aumentare della percentuale di LCP. Successive pubblicazioni di studi eseguiti per conto della Hoechst-Celanese confermarono definitivamente le particolari caratteristiche esibite da questo tipo di miscele [37, 38].

Sotto l'azione del flusso applicato e per temperature corrispondenti al campo di esistenza della mesofase, le rigide molecole degli LCP tendono ad orientarsi lungo la direzione di flusso e a deformarsi dando luogo a strutture fibrillari. L'elevato ordine molecolare realizzato in flusso e i bassi valori di viscosità caratteristici degli LCP, determinano una riduzione complessiva della viscosità del sistema, che in alcuni casi assume valori anche inferiori ad entrambi i componenti. Per le complesse proprietà reologiche e le relazioni che intercorrono tra reologia e morfologia indotta dal flusso si rimanda al capitolo 2.

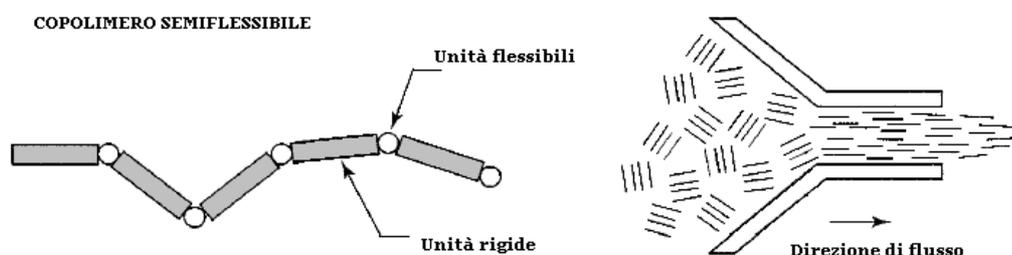


Figura 1.16 orientazione delle rigide molecole dei polimeri liquido cristallini nella direzione di flusso

Inoltre, poiché i tempi di rilassamento di tale classe di polimeri risultano essere molto lunghi rispetto a quelli dei convenzionali polimeri isotropi, la morfologia fibrillare ottenuta in flusso può conservarsi durante il processo di solidificazione. Tali fibrille possono indurre un miglioramento delle proprietà meccaniche svolgendo un'azione di rinforzo analoga a quella dei rinforzi fibrosi. Per questa ragione questi sistemi vengono spesso denominati “compositi in situ” in quanto la specie rinforzante non viene aggiunta al sistema polimerico, ma si forma durante le operazioni di processo, rimanendo come seconda fase dopo il raffreddamento.

Negli ultimi anni i compositi in situ hanno suscitato particolare interesse, in quanto caratterizzati da maggior processabilità e minore densità rispetto ai compositi tradizionali rinforzati con fibre di vetro o di carbonio. La presenza di tali fibre determina, infatti, un aumento della viscosità del materiale ed, in alcuni casi, anche fenomeni di abrasione dei dispositivi di processo. [12, 37-39]

In generale la struttura fibrillare originata all'interno della matrice consente di ottenere un miglioramento di una serie di proprietà meccaniche e fisiche tra cui:

- elevata rigidità e resistenza meccanica, ed in alcuni casi aumento della tenacità
- basso coefficiente di espansione termica lineare (CTE)
- stabilità dimensionale

Il comportamento dello sforzo a rottura non è generalizzabile in quanto i valori di tale proprietà sono molto sensibili all'adesione tra le due fasi e quindi dipendono dal particolare sistema.

Le prestazioni meccaniche di tali sistemi dipendono fortemente dalla composizione, dalla morfologia e dal grado di orientazione indotto dal campo di flusso applicato. In generale la fase dispersa liquido cristallina può trovarsi sotto forma di fibrille altamente orientate, e/o sotto forma di sottili lamelle, a seconda dell'intensità e del tipo di flusso che prevale durante la fase di processo. È ovvio che l'aumento più significativo si ha in corrispondenza di una morfologia fibrillare altamente orientata ed uniformemente distribuita. D'altra parte un'elevata quantità ed orientazione di tale fase può comportare un eccessivo livello di anisotropia non desiderabile per certe applicazioni. Risulta evidente che il controllo e la previsione della morfologia realizzata durante la fase di processo e quindi la conoscenza delle relazioni che intercorrono tra proprietà struttura e

lavorazione è uno degli aspetti più importanti per questa tipologia di miscele polimeriche [33].

Negli ultimi anni è stata valutata anche l'influenza della fase liquido cristallina sulle proprietà barriera e sulle proprietà termiche delle matrici termoplastiche. Studi condotti sulle proprietà barriera dei LCP hanno evidenziato che la fase liquido cristallina può considerarsi praticamente impermeabile ai gas grazie alla presenza dei domini ordinati della mesofase, per cui una loro inclusione nelle miscele determina una riduzione significativa della permeabilità anche per basse percentuali di LCP.

Per quanto riguarda le proprietà termiche, la miscelazione non provoca variazioni significative nelle temperatura di transizione dei singoli componenti, ma influenza la cristallizzazione di tali matrici. I risultati ottenuti dipendono dal sistema analizzato ma in generale è stato osservato che i LCP fungono da agente nucleante, e che influenzano sia il processo di nucleazione che quello di accrescimento [39].

Da un punto di vista industriale, l'aggiunta dei polimeri liquido cristallini ai convenzionali polimeri termoplastici può avere una duplice funzione. I TLCP possono fungere sia da agenti lubrificanti, *processing aids*, favorendo le proprietà di scorrimento e migliorando la processabilità di polimeri difficilmente lavorabili, sia da agenti di rinforzo aumentando le caratteristiche di rigidità e le prestazioni dei polimeri di base.

Nonostante questi aspetti di sicuro molto interessanti, attualmente non si conosce una grande quantità di prodotti commerciali realizzati con miscele polimeriche contenenti polimeri liquido cristallini. La larga diffusione di questo tipo di miscele è stata limitata a causa dell'alto costo delle resine TLCP, dall'assenza di specifici dispositivi tecnologici adatti al controllo e all'ottimizzazione della morfologia fibrillare e dall'assenza di teorie complete in grado di prevedere precisamente le relazioni che intercorrono tra proprietà reologiche e morfologia, e quindi proprietà finali del manufatto.

Infine, l'infragilimento della matrice viene considerato uno dei principali limiti alla diffusione di TLCP. La maggior parte dei sistemi analizzati in letteratura, infatti, hanno evidenziato una riduzione dei valori della tenacità rispetto alla matrice ed in molti casi un comportamento a rottura fragile. Dai dati riportati in letteratura emerge che la transizione verso un comportamento fragile si realizza già a percentuali del 3-5% di TLCP.

Due sono i fattori ritenuti responsabili di questo comportamento:

- scarsa adesione interfacciale
- morfologia indotta nella fase di processo

L'analisi morfologica condotta su campioni realizzati con questo tipo di miscela, infatti, rivela generalmente una scarsa adesione tra le due fasi che si evidenzia attraverso il fenomeno del "pull-out" delle fibre [33].

L'elevata incompatibilità delle matrici termoplastiche, nei confronti di fasi disperse di elevata polarità e rigidità molecolare quali gli LCP, conferisce alle miscele una spiccata fragilità che può essere evitata, o almeno limitata, solo con l'uso di adatti agenti compatibilizzanti.

1.4 STATO DELL'ARTE

In letteratura sono riportati molti studi relativi a miscele contenenti polimeri liquido cristallini. Su questo argomento si possono individuare due settori principali di ricerca: il primo riguarda la produzione di “compositi in situ” in cui particolare attenzione è rivolta all'azione rinforzante esercitata dai TLCP per percentuali superiori al 20-30%, mentre il secondo riguarda principalmente le proprietà reologiche e le relazioni che intercorrono tra la reologia e la morfologia di tali sistemi. In questi lavori viene sottolineata l'azione lubrificante esibita dai polimeri liquido cristallini e quindi il miglioramento delle caratteristiche di processo di matrici termoplastiche con l'aggiunta anche di basse percentuali di TLCP.

Questo lavoro si colloca a metà strada tra i due filoni di ricerca essendo l'obiettivo principale quello di migliorare la processabilità di un tecnopolimero high performance caratterizzato da una difficile lavorabilità senza per questo ridurre altre proprietà come quelle meccaniche.

I polimeri liquido cristallini hanno riscosso grande interesse come “processing aids” per molti tecnopolimeri tra cui la Poliammide (PA), i Poliesteri (PET e PBT), il Policarbonato (PC), la Poliimide (PI) e il Polifenilenossido (PPO), e negli ultimi venti anni sono apparsi un gran numero di lavori scientifici riguardanti queste miscele [42-53]. In tutti i lavori le curve di flusso evidenziano una riduzione della viscosità per le matrici ad indicare l'efficienza degli LCP come processing aids anche per basse concentrazioni. Un'attenta analisi delle caratteristiche reologiche e dei risultati ottenuti per questi sistemi è riportata nel capitolo 2.

Dai risultati emerge che, a causa della struttura molecolare e dell'alto grado di aromaticità dei comuni LCP, la maggior parte dei sistemi è incompatibile. La mancanza di adesione tra le fasi influenza negativamente alcune proprietà meccaniche come il comportamento a rottura, il che limita la diffusione di questa tipologia di miscele. Per questo motivo l'aspetto della compatibilizzazione appare essere uno degli argomenti di ricerca più importanti.

Negli ultimi lavori apparsi, grande interesse è stato rivolto alla possibilità di migliorare l'adesione tra le due fasi mediante l'utilizzo di diverse tipologie di agenti compatibilizzanti ed attraverso diverse tecniche di compatibilizzazione [49,54-61]. Tra

queste, la tecnologia della miscelazione reattiva appare essere una delle tecniche più promettenti per l'ottenimento di sistemi caratterizzati da elevata compatibilità. Questa tecnica è caratterizzata dalla formazione "in situ" di copolimeri ad innesto o a blocchi, i quali possano agire da agenti interfacciali per il sistema.

In letteratura non sono stati trovati lavori precedenti riguardanti la compatibilizzazione di miscele di polimeri liquido cristallini con sistemi commerciali già compatibilizzati come il Noryl GTX. Per questo motivo il punto di partenza della ricerca è stato l'analisi di lavori riguardanti miscele binarie realizzate tra i costituenti di tale lega, PPO e PA, e polimeri liquido cristallini.

Numerosi studi sono riportati sulla compatibilizzazione di miscele PA/LCP [62,73]. In particolare le proprietà di miscele compatibilizzate con PP funzionalizzato con anidride maleica (PP-g-MA) sono ben documentate in letteratura [62,68]. Tjong e Meng hanno riportato che il sistema compatibilizzato PA6/LCP esibisce un complesso comportamento reologico. La fibrillazione del LCP (Vectra A950) non può essere correlata in maniera semplice con il rapporto di viscosità dei due componenti. In generale i test meccanici a trazione mostrano che la resistenza ed il modulo aumentano all'aumentare della percentuale di LCP deviando positivamente dalla legge lineare additiva. Questo può essere messo in correlazione con la formazione di fibrille altamente deformate distribuite in tutto il campione. Viceversa i test ad impatto mostrano una drammatica diminuzione dei valori di tenacità con l'aggiunta di piccole quantità di LCP. E' anche riportato in letteratura che elastomeri come (EPDM e SEBS) funzionalizzati con anidride maleica costituiscono degli ottimi candidati per la compatibilizzazione reattiva delle miscele. Seo ha analizzato l'azione compatibilizzante del terpolimero etilene-propilene-diene funzionalizzato con anidride maleica (EPDM-MA) per miscele di PA/LCP e PBT/LCP [69,73]. L'aggiunta dell'elastomero funzionalizzato determina un aumento della tenacità e del modulo delle matrici. Una struttura fibrillare ben sviluppata può essere ottenuta nel flusso di shear anche quando la viscosità della matrice risulta essere inferiore a quella della fase dispersa LC. Tali risultati sono stati attribuiti all'azione compatibilizzante del terpolimero EPDM-MA. Si ritiene infatti che il gruppo reattivo maleico possa reagire con il gruppo terminale idrossilico ed amminico della poliammide per formare copolimeri aggraffati in grado di agire da agenti interfacciali.

Anche sulle miscele PPO/LCP in letteratura sono riportati diversi studi [74,77]. Limtasiri e Isayev trovarono che le proprietà meccaniche dei campioni stampati attraverso injection-moulding risultano essere leggermente superiori rispetto a quelle della matrice per basse percentuali di LCP. Le proprietà ad impatto risultano, invece, raddoppiare con un contenuto del 10% di LCP. Viswanathan ed altri, studiarono la miscibilità, la reologia, le proprietà meccaniche e la morfologia di questo tipo di miscele. Essi riportarono che l'aggiunta di piccole quantità di LCP riducono la viscosità della lega commerciale PPO/PS prodotta dalla GE con il nome commerciale di Noryl. I campioni stampati hanno evidenziato una struttura fibrosa sviluppata ed un miglioramento delle proprietà meccaniche.

Pochi studi, tuttavia, sono stati individuati sulla compatibilizzazione delle miscele PPO/LCP. Chang ed altri [49] hanno utilizzato come compatibilizzante per il sistema PPO (commercializzato con il nome di Noryl dalla General Electric) e il Vectra A 950 il copolimero reattivo stirene-glicidil metacrilato (SG) da loro sintetizzato. Essi hanno mostrato che tale copolimero risulta essere efficace per migliorare la processabilità ed aumentare alcune proprietà meccaniche del sistema esaminato. Il copolimero SG può, infatti, reagire con i gruppi terminali del Vectra per formare il copolimero SG-g-LCP che tende a localizzarsi all'interfaccia agendo come legante per le due fasi. I domini liquido cristallini nella matrice risultano essere più sottili e maggiormente deformati rispetto al sistema non compatibilizzato, e tendono a formare strutture lamellari caratterizzati da un'elevata superficie di contatto. L'adesione della fase liquido cristallina con la matrice appare migliorata dalla presenza di tale componente. Infine, la presenza di un catalizzatore (bromuro di etil-trifenilfosfonio) nella miscela ha evidenziato un miglioramento nella compatibilizzazione del sistema in quanto favorisce l'evoluzione delle reazioni.

Il lavoro eseguito da Chang è stato il punto di partenza di questa ricerca.

1.5 BIBLIOGRAFIA

1. Reinitzer F., *Monatsch*, Volume: 9, (1888), pp. 421
2. Lehmann O., *Z. Phys. Chem.*, Volume: 5, (1890), pp. 427
3. G. W. Gray, P. A. Winsor, A. Saupe, H. Zocher, P. G. de Gennes, and M. Kleman, *Liquid Crystals & Plastics Crystals*, vol. 1, Chapters 1–3, Ed. by G. W. Gray and P. A. Winsor, John Wiley & Sons, New York (1974)
4. D. Demus, *Handbook of Liquid Crystals*, Vol.1, Ed. D. Demus, J. Goodby, G.W.Gray, H.W.Spiess, V.Vill, Wiley-VCH, Weinheim (1998), cap VI
5. B. Valenti, *Requisiti per la formazione di fasi ordinate: polimeri liquido-cristallini*, in: XXI Convegno Scuola AIM su “Materiali polimerici cristallini e liquido cristallini”, 1999
6. G. Galli, *Lo stato mesofasico liquido-cristallino*, in: XXI Convegno Scuola AIM su “Materiali polimerici cristallini e liquido cristallini”, 1999
7. P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, New York (1993).
8. A.A. Collier, *Introduction to liquid crystal polymers*, in D. Acierno, A.A. Collyer (Eds.), *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers*, Kluwer Academic Publishers, New York, 1996, cap 1
9. F.P. La Mantia, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Thecnomic Publishing Company, Inc., 1993, pp. 1-33
10. A. Ciferri (ed.), *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties*, VCH Publishers, Inc., New York (1991)
11. T. S. Chung, S. X. Cheng, M. Jaffe, *Introduction to liquid crystalline materials*, in T. S. Chung (ed.), *Thermotropic Liquid Crystal Polymer*, Thecnomic Publishing Company, Inc., 2001
12. S.C. Tjong, *Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics*, *Mat. Sci. Eng. Reports*, R 41, (2003), 1-60
13. T. S. Chung, G. W. Calundann, and A. J. East, *Encyclopedia of Engineering Materials*, 2, 625, (1989).
14. Percec V *From molecular to macromolecular liquid crystals*. In: Collins PJ, Patel JS (eds) *Handbook of Liquid Crystal Resesarch*. Oxford University Press, New York, (1997), 259-346.
15. Deak DK, Lenz RW & Kantor SW (1997) *Thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing substituted phenylene terephthalate and ethylene terephthalate units*. *J of Polym Sci Part A: Polym Chem* 35:197-209.
16. A.A. Collyer, *Mater. Sci. Technol.* 5 (1989), 309
17. A.M. Donald, A.H. Windle, *Liquid Crystalline Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, Chapter 3, pp. 52-53.
18. A. H. Windle, *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*, Chapter 2, Ed. by V. P. Shibaev and L. Lam, Springer-Verlag, New York (1994).

19. G.W. Calundann, *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, ed. R.B. Seymour, G.S. Kirshenbaum, Elsevier (1989)
20. A. A. Collyer, *Liquid Crystal Polymers: From Structures to Applications*, Elsevier Applied Science, London (1992)
21. L.A. Utracky, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munchen, (1989)
22. L.A. Utracky, *Commercial Polymer Blends*, Chapman & Hall, London (1998)
23. M. Weber, *Polymer Blends: Materials with versatile properties*, Macromol. Symp., 163, 235-250, 2001
24. M. Weber, *Engineering Polymer Alloys by Reactive Extrusion*, Macromol. Symp., 181, 189-200, 2002
25. D.R. Paul, C. B. Bucknall,, *Polymer Blends: Formulation*, J. Wiley & Sons, New York, (2000)
26. D.R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, (1978)
27. O. Olabisi, L. M. Robeson, M.T. Shaw, *Polymer Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, (1979)
28. J. A. Manson, L. H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York (1976)
29. IUPAC, *Definition of terms related to polymer blends, composite, and multiphase polymeric materials* (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76, 1985-2007, (2004)
30. C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Strategies for compatibilization of Polymer Blends*, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 707-757,1998
31. T. Nishi, T.T. Wang, *Macromolecules*, 10, 421, (1977)
32. J. He, J. Zhang, *LCP Blends*, in T. S. Chung (ed.), *Thermotropic Liquid Crystal Polymer*, Thecnomic Publishing Company, Inc., 2001
33. D. J. Williams, *Application for Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Adv. Polym. Thecnol., (1990), 10, 3, 173-184
34. E. G. Joseph, G. L. Wikes, and D. G. Baird, *Polym. Prep.*, 24, 304 (1983)
35. E. G. Joseph, G. L. Wikes, and D. G. Baird, *Polym. Prep.*, 25, 94 (1984)
36. A. Siegmann, A. Dagan, and S. Kenig, *Polymer*, 26, 1325 (1985)
37. G. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 410 (1987)
38. T. S. Chung, *Plastics Engineering*, 43, 39 (1987)
39. D. Acierno, L.Incarnato, *Proprietà di miscele contenenti polimeri liquido-cristallini*, in: XXI Convegno Scuola AIM su “Materiali polimerici cristallini e liquido cristallini”, 1999
40. O.Motta, L. Di Maio, L. Incarnato, D. Acierno, *Polymer*, 37, 2373 (1996)
41. D. Dutta, H. Fruitala, A. Kholi, R. A. Weiss, *Polymer Blends Containing Liquid Crystals: A Review*, *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30, 17, 1005-1018

42. A. I. Isayev, S. Swaminathan, *Proceedings of the Third Annual Conference on Advanced Composites*, Detroit, 15-17 September, 1987
43. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, E. Amendola, L. Nicolais, *Improvement of the Processability of Advanced Polymers*, J. Appl. Polym. Sci., 41, 2723-2737, (1990)
44. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, L. Nicolais, *The Rheological Behaviour of a Polyetherimide and of Its Blends with a Thermotropic Copolyester*, J. Rheol., 34 (7), 1181, (1990)
45. A. M. Sukhadia, D. Done, D. G. Baird, *Characterization and Processing of Blends of Polyethylene Terephthalate with Several Liquid Crystalline Polymers*, Polym. Eng. Scie., 30, No. 9, (1990)
46. V. G. Kulichin, O. V. Vasil'Eva, I. A. Litvinov, E. M. Antipov, I. L. Parsamyan, J. Appl. Polym. Sci., 42, 363-372, (1991)
47. F.P. La Mantia, A. Valenza, *Shear Flow Characterization of blends containing Liquid Crystal Polymers*, Makromol. Chem. Macromol.Symp., 1992, 56, 151
48. D. Beery, S. Kening, A. Siegmann, *Structure Development During Flow of Polyblends Containing Liquid Crystalline Polymers*, Polym. Eng. Scie., 31, No. 6, (1991)
49. D.Y. Chang, F.C. Chang, *In Situ Reactive Compatibilized Noryl / LCP Blends*, J. Appl. Polym. Sci., 56, 1015-1028, (1995)
50. G.D. Choi, W.H. Jo, H.G. Kim, *The Effect of the Viscosity Ratio of Dispersed Phase to Matrix on the Rheological, Morphological, and Mechanical Properties of polymer Blends Containing a LCP*, J. Appl. Polym. Sci., 59, 443-452, (1996)
51. T. Limtasiri, A.I. Isayev, *Blends of thermotropic polyester with poly(phenylene oxide)*, J. Appl. Polym. Sci., 42, 2923-2932, (1991)
52. R. Viswanathan, A.I. Isayev, *Blends of a PPO/PS Alloy with a Liquid Crystalline Polymer*, J. Appl. Polym. Sci., 55, 1117-1129, (1995)
53. F.P. La Mantia, A. Valenza, M. Paci, P.L. Magagnini, *Rheology-Morphology Relationships in nylon 6 / Liquid Crystalline Polymer Blends*, Polym. Eng. Scie., 30, No. 1, (1990)
54. A. Datta, H. H. Chen, and D. G. Baird, *Polymer*, 34, 759 (1993).
55. A. Datta and D. G. Baird, *Polymer*, 36, 505 (1995)
56. H. J. O'Donnell and D. G. Baird, *Polymer*, 36, 3113 (1995).
57. Y. Seo, S. M. Hong, S. S. Hwang, T. S. Park, K. U. Kim, S. Lee, and J. Lee, *Polymer*, 36, 515 (1995).
58. Y. Seo, S. M. Hong, S. S. Hwang, S. S. Hwang, T. S. Park, K. U. Kim, S. Lee, and J. Lee, *Polymer*, 36, 525 (1995).
59. Y. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 359 (1997).
60. Y. Seo, S. M. Hong, and K. U. Kim, *Macromolecules*, 30, 2978 (1997).
61. Y. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 1589 (1998).
62. S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *Polym. Int.* 42 (1997) 209
63. S.C. Tjong, Y.Z. Meng, *Polymer* 38 (1997) 4609

64. S.C. Tjong, R.K.Y. Li, Y.Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.* 67 (1998) 521
65. Y.Z. Meng, S.C. Tjong, *Polymer*, 39 (1998) 99-107
66. S.C. Tjong, R.K.Y. Li, X.L. Xie, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1964
67. Y. Seo, B. Kim, S. Kwak, K.U. Kim, J. Kim, *Polymer*, 40 (1999) 4441
68. X. Zeng, J. Zhang, J. He, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 1452
69. Y. Seo, S. M. Hong, S. S. Hwang, T. S. Park, K. U. Kim, S. Lee, and J. Lee, *Polymer*, 36, 515 (1995).
70. 45. Y. Seo, S. M. Hong, S. S. Hwang, S. S. Hwang, T. S. Park, K. U. Kim, S. Lee, and J. Lee *Polymer*, 36, 525 (1995)
71. Y. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 359 (1997).
72. Y. Seo, S. M. Hong, and K. U. Kim, *Macromolecules*, 30, 2978 (1997)
73. Y. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 1589 (1998)
74. T. Limtasiri, A. I. Isayev, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 2923
75. R. Viswanathan, A. I. Isayev, *J Appl Polym Sci* 55:1117 (1995)
76. D. E. Turek, G. P. Simon, C. Tiu, O. T. Siang, *Polymer* 33 (1992) 4322
77. S.C. Tjong, S. L. Liu, R.K.Y. Li, *J.Mat. Sci.*, 32, (1997), 2163-2170

***REOLOGIA E PROCESSO DI MISCELE POLIMERICHE
CONTENENTI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI***

2.1 REOLOGIA DI FUSI POLIMERICI

2.1.1 Aspetti generali

La reologia è la scienza che studia il flusso di sostanze liquide e le deformazioni che i corpi solidi subiscono quando vengono sottoposti a sollecitazioni. Comunemente si associa ai solidi il concetto di deformazione elastica ed ai liquidi quello di flusso viscoso. Tuttavia per le sostanze macromolecolari ed in generale per i materiali a struttura complessa questa distinzione non è così netta ed entrambi i comportamenti sono presenti, sebbene in misura diversa, sia allo stato solido che in quello liquido. La reologia si occupa proprio di questi comportamenti singolari che sono, tuttavia, molto diffusi sia tra le sostanze naturali, specialmente biologiche, sia tra quelle sintetiche come plastiche vernici e cosmetici.

Tra questi, ovviamente, vanno compresi i materiali polimerici, il cui comportamento reologico riveste notevole interesse in tutte le applicazioni tecnologiche che prevedono operazioni in cui il polimero viene processato allo stato liquido: compounding, estrusione, stampaggio, filmatura e filatura, etc. Una comprensione delle proprietà reologiche, infatti, è di fondamentale importanza, ai fini pratici, per la previsione del comportamento di tali materiali in determinate condizioni di utilizzo.

La complessità del comportamento in flusso dei polimeri risiede tutta nella loro struttura microscopica, fatta di lunghe catene (macromolecole) che sotto l'azione del flusso

cambiano continuamente la loro configurazione a causa dei moti Browniani di agitazione termica. Ogni singola macromolecola può essere schematizzata come un gomito arrotolato su se stesso (*random coil*) che in condizioni statiche occupa un volume di forma sferica.

Le varie catene interagiscono fortemente le une con le altre attraverso legami di tipo fisico, i cosiddetti *entanglements*, che riducono notevolmente la loro mobilità. Quando viene applicato un flusso, infatti, tali *entanglements* tendono a frenare il moto delle catene agendo come nodi rigidi di un network tridimensionale, determinando gli elevati valori di viscosità dei fusi polimerici [3].

La grandezza fondamentale nello studio della reologia è la *viscosità*. Questa è la proprietà fisica di un fluido generata dal suo attrito interno, che si manifesta come resistenza al flusso della massa, ed è definita dalla forza che si oppone alla variazione irreversibile di posizione dei suoi elementi di volume. La sua misura mette a disposizione della ricerca e del controllo tecnologico un'importante proprietà delle sostanze naturali e dei prodotti industriali, poiché una volta determinata la correlazione tra i dati reologici e le caratteristiche funzionali del prodotto, i valori di viscosità vengono usati come indice di prestazione, come nel caso dei lubrificanti.

Nella reologia dei liquidi complessi si possono distinguere e classificare diversi tipi di moto. Convienne, però, riferirsi a situazioni sperimentali il più possibile semplici, tra cui le più largamente utilizzate, perché rappresentative di molte situazioni incontrate nella pratica tecnologica, sono il *flusso di scorrimento* o di *shear*, e quello *elongazionale*.

Il flusso di scorrimento, rappresenta una delle condizioni di flusso cinematicamente più semplici, ed è perciò utilizzato come "flusso di riferimento" nella determinazione delle proprietà reologiche. È infatti per un flusso di scorrimento che viene introdotta la definizione di viscosità.

Un flusso si definisce di scorrimento se è possibile individuare delle superfici materiali di fluido, dette appunto superfici di scorrimento, i cui punti si muovono di moto rigido. Ciò significa che, per definizione di moto rigido, la distanza tra due punti appartenenti ad una stessa superficie di scorrimento rimane costante nel tempo, lo stesso non essendo vero per due punti appartenenti a due distinte superfici di scorrimento.

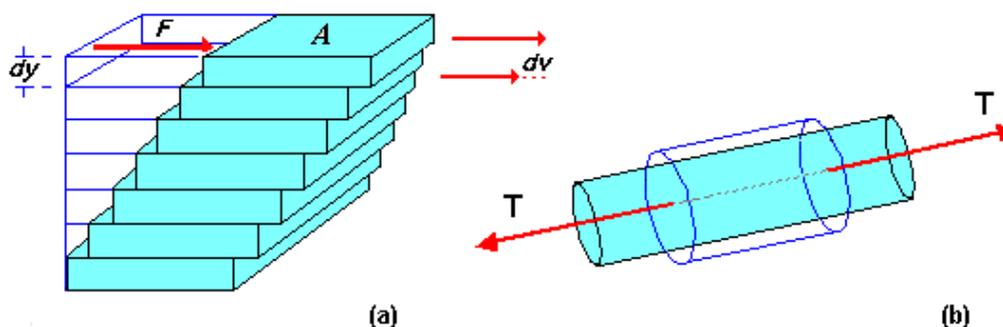


Figura 2.1 geometria del flusso di scorrimento (a) e del flusso elongazionale (b)

L'esempio più comune di flusso di scorrimento è quello di un liquido posto tra due piatti paralleli posti a distanza h , in moto relativo fra loro. Applicando al piatto superiore una forza tangenziale F , esso si mette in movimento con velocità v , generando nel fluido un profilo di velocità triangolare caratterizzato da piani di scorrimento paralleli ai due piatti di contenimento (figura 2.1). In realtà, non è sempre detto che le superfici di scorrimento siano dei piani. Ad esempio, nel flusso di un liquido in un capillare le superfici di scorrimento sono dei cilindri concentrici e lo scorrimento avviene a "cannocchiale", nel senso che tali superfici traslano l'una rispetto all'altra lungo la direzione assiale. Per questo tipo di moto la viscosità può essere misurata in funzione della forza F necessaria per mantenere una differenza di velocità costante tra due strati adiacenti; in particolare la viscosità η è definita dalla relazione:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

dove lo sforzo di taglio, *shear stress*, è dato da $\tau = F/A$ ed il gradiente di velocità, *shear rate*, da $\dot{\gamma} = dv/dy = v/h$.

Nell'flusso elongazionale, invece, l'elemento di fluido di lunghezza L , viene tirato ad una estremità applicando uno sforzo di allungamento T , in modo che venga mantenuto costante il gradiente di allungamento o *stretching rate* $\dot{\Gamma}$. In questo caso viene definita la viscosità elongazionale η_{el} , come:

$$\eta_{el} = \frac{T}{\dot{\Gamma}}$$

Nel caso dei fluidi newtoniani il flusso di scorrimento identifica completamente il comportamento reologico: la viscosità è una proprietà ben definita del liquido stesso indipendente dalle condizioni di flusso e $\eta_{el} = 3\eta$. Solo l'acqua, gli oli vegetali, i solventi e le loro soluzioni di piccole molecole si approssimano a questa condizione ideale.

Nel caso di fluidi non newtoniani invece la viscosità varia in dipendenza del gradiente di velocità applicato, cioè lo sforzo di taglio è una funzione non lineare della velocità di scorrimento e segue una legge del tipo $\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$. Per questi fluidi la *curva di flusso* non è una retta ma una curva il cui andamento dipende dalla relazione che lega la viscosità al gradiente di deformazione. È il comportamento più diffuso nei fluidi contenenti macromolecole e si manifesta sotto diverse forme (figura 2.2).

Quando la viscosità diminuisce con l'aumento della velocità di scorrimento il materiale ha un comportamento *pseudoplastico* o *shear thinning*: oltre un certo sforzo di scorrimento, il flusso viscoso diventa più rapido di quanto avverrebbe se la sua viscosità si mantenesse costante.

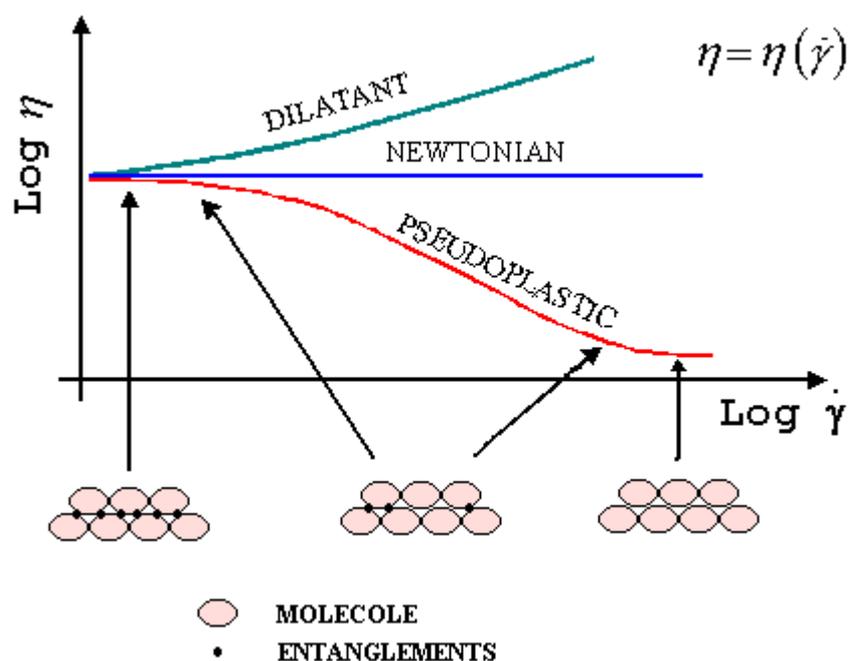


Figura 2.2 curve di viscosità per comportamento newtoniano e non-newtoniano

Questo comportamento reologico è dovuto alle modificazioni della struttura interna del materiale. Come è schematizzato nella figura 2.2, le particelle componenti, aggregate nel liquido in modo più o meno irregolare, passando dallo stato di quiete a quello di moto, oppongono una resistenza alla disgregazione o alla deformazione, per poi orientarsi nel flusso riducendo la loro viscosità. Ciò accade particolarmente in sistemi eterofasici (emulsioni, dispersioni) e in soluzioni di macromolecole.

Il comportamento *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 riduce il problema di una generazione di calore eccessiva dovuta allo sforzo viscoso.

L'effetto reologico opposto allo *shear thinning* è lo *shear thickening*, comunemente definito comportamento *dilatante*. A nessun fuso polimerico è stato sinora attribuito comportamento dilatante.

Tra i diversi tipi di moto descritti il flusso di scorrimento è certamente fra i più importanti. Esso si incontra nella pratica tutte le volte che un liquido si muove all'interno di un condotto o di un recipiente ed è inoltre il flusso dominante nelle apparecchiature tipicamente utilizzate nelle operazioni di processo e fabbricazione dei manufatti polimerici. Tuttavia il flusso di scorrimento non è l'unico di interesse pratico. In molte operazioni di processo il polimero viene sottoposto a sforzi e deformazioni di trazione o compressione piuttosto che di taglio. Tipico è l'esempio della filatura in cui i filamenti liquidi vengono sottoposti ad uno stiro assiale prima di solidificare [3,2].

2.1.2 Comportamento viscoelastico

Dal punto di vista reologico, il comportamento dei polimeri fusi è contraddistinto dalla *viscoelasticità*, aspetto intrinseco della loro natura che si rivela attraverso effetti “elastici”, come il parziale recupero della deformazione o la presenza di sforzi normali in flussi di scorrimento, e attraverso effetti “tempo” o di frequenza come nelle misure dinamiche. I materiali viscoelastici hanno, infatti, un comportamento intermedio fra quello di un solido elastico e di un liquido viscoso.

In un solido ideale l'energia impiegata per la deformazione elastica viene restituita, quando cessa l'applicazione della forza, per ripristinare la forma iniziale del corpo. In un fluido ideale, invece, il processo di generazione del flusso viscoso è irreversibile, e l'energia cinetica assorbita nello sforzo di scorrimento viene dissipata sotto forma di calore. I materiali polimerici presentano contemporaneamente ambedue i comportamenti.

Ritornando al caso del flusso tra piatti paralleli, mentre nel caso di liquidi puramente viscosi l'applicazione di una deformazione di taglio produce solo uno sforzo tangenziale, in quelli polimerici si generano anche degli sforzi normali ai piatti. Nella quasi totalità dei polimeri la forza che si genera è tale che i piatti tendono a separarsi: per la convenzione sui segni degli sforzi si parla in questo caso di una prima differenza di sforzi normali positiva. Questo è un comportamento elastico, in quanto lo stesso tipo di sforzo insorge in un solido elastico deformato a taglio.

Molti fenomeni insorgenti nel flusso di fusi polimerici possono essere attribuiti alla presenza di sforzi normali in condizioni di semplice flusso di shear. Tra questi il più famoso di essi è il *die swell*, ovvero la deformazione e l'espansione che subiscono gli estrusi polimerici all'uscita della testa di estrusione. Quando, infatti, viene a mancare il vincolo costituito dalla parete del condotto gli sforzi normali originati nel corso dell'estrusione rilassano a zero mediante una dilatazione trasversale dell'estruso.

Un'altra espressione della viscoelasticità dei fusi polimerici è rappresentata dal creep, ovvero dalla capacità dei polimeri di recuperare tutta la deformazione ad essi applicata, o di una parte di essa, a seconda del valore del numero di Deborah. Il numero di Deborah, indicato con De , è una grandezza adimensionale definita come il rapporto tra il tempo caratteristico di rilassamento di un materiale e la costante di tempo

caratteristica del flusso a cui tale materiale è sottoposto. Se il numero di Deborah è alto, il flusso è veloce rispetto alla capacità del fluido di rilassare, per cui la risposta sarà prettamente elastica, come per un solido. Viceversa, la risposta sarà di tipo essenzialmente viscoso.

Il test più usato per determinare le proprietà di viscoelasticità dei liquidi polimerici è quello della risposta in frequenza. In questo tipo di test il fluido viene sottoposto ad un flusso di shear oscillatorio di piccola ampiezza, ad esempio facendo ruotare con legge sinusoidale il piatto superiore di un reometro rotazionale a piatti paralleli con frequenza fissata ω . Se la legge con cui il fluido viene deformato è del tipo:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

in ogni istante di tempo la velocità di scorrimento sarà data da:

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$$

Sotto l'azione di tale deformazione, il fluido risponderà con uno sforzo tangenziale che, nell'ipotesi di risposta lineare del sistema, può essere espresso:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

dove δ rappresenta l'angolo di sfasamento tra lo sforzo e la deformazione applicata.

Ricordando che nel caso di un solido elastico lo sforzo è direttamente proporzionale alla deformazione applicata, e quindi $\delta = 0$, mentre nel caso di fluido viscoso lo sforzo è direttamente proporzionale alla velocità di deformazione, e quindi $\delta = \pi / 2$, si intuisce che nel caso di un fluido viscoelastico la risposta sarà intermedia tra i due casi. In altri termini l'angolo di fase δ sarà compreso tra 0 e $\pi / 2$.

La risposta viscoelastica del fluido ad una deformazione oscillante suggerisce di rappresentare lo sforzo tangenziale come somma di due componenti, una elastica e l'altra viscosa. A tale scopo si può scrivere:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin \delta \cos(\omega t)$$

o anche dividendo per γ_0

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)$$

dove G' e G'' hanno le dimensioni di un modulo, e sono detti rispettivamente modulo elastico e modulo dissipativo:

$$G' = \frac{\sigma_0 \cos \delta}{\gamma_0}$$

$$G'' = \frac{\sigma_0 \sin \delta}{\gamma_0}$$

In regime viscoelastico lineare i moduli G' e G'' non dipendono dall'ampiezza della deformazione, ma sono funzione solo della frequenza.

Un tipico diagramma di risposta in frequenza per un polimero omodisperso allo stato fuso è riportato in figura 2.3. Come si vede, a basse frequenze il modulo elastico G' cresce fino a raggiungere un valore di plateau ad alte frequenze, mentre G'' inizialmente cresce fino a raggiungere un massimo e poi decresce alle frequenze più alte.

Per basse frequenze la risposta del materiale, dominata da G'' , è essenzialmente quella di un liquido viscoso, viceversa per alti valori di frequenza il comportamento è più vicino a quello di un solido elastico. Deformazioni lente corrispondono ad un comportamento prevalentemente viscoso, mentre deformazioni brusche ad uno perfettamente elastico, per il quale gli entanglements giocano un ruolo determinante.

Nella figura, la frequenza di intersezione dei due moduli (che viene detta frequenza di *cross-over*) è indicata come $1/\tau$, ovvero come l'inverso di un tempo caratteristico di rilassamento del materiale.

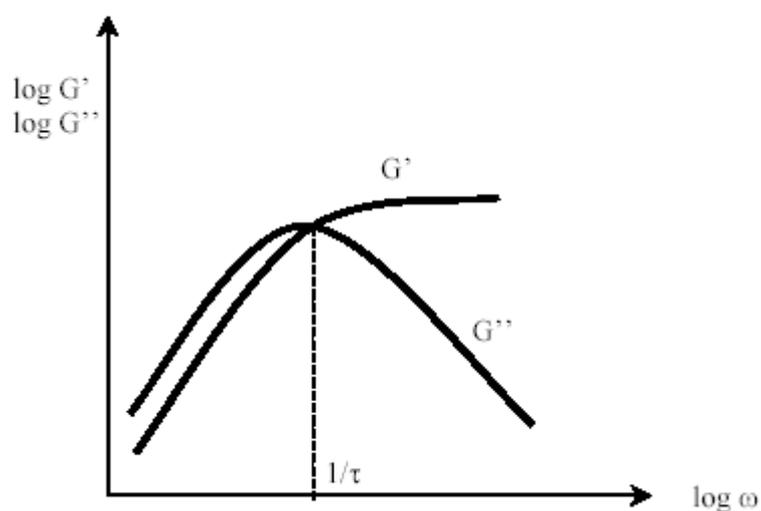


Figura 2.3 andamento di G' e G'' con la frequenza per un polimero omodisperso

Il concetto di tempo caratteristico di rilassamento è direttamente connesso alla particolare struttura “*entangled*” esibita dai fusi polimerici su scala molecolare, ovvero di una struttura costituita da lunghe catene aggrovigliate le une alle altre in legami fisici che possono essere “sgrovigliati” in caso di deformazione lenta (dando luogo ad un comportamento principalmente viscoso) e che di contro agiscono come nodi rigidi di un network tridimensionale in caso di deformazione veloce (dando origine alla risposta dominata dalla componente elastica). Si osservi che gli andamenti riportati in figura 2.3 sono verificati unicamente per polimeri omodispersi; in caso di fusi polimerici polidispersi, le curve di G' e G'' con la frequenza si ottengono come involuppo delle curve relative alle singole frazioni omodisperse, dando origine ad un massimo di G' e ad un ginocchio di G'' meno accentuati.

Infine va ricordato che le proprietà viscoelastiche dei fusi polimerici sono fortemente influenzate dalla temperatura. È noto, infatti, che all'aumentare della temperatura, la viscosità dei materiali polimerici diminuisce. La dipendenza della viscosità dalla temperatura può essere perfettamente descritta, nel range di temperature utilizzate, da un'equazione di tipo Arrhenius e relazionata all'energia di attivazione, E_a , necessaria al movimento delle catene.

2.1.3 Reometria a capillare

Il reometro a capillare è, insieme al reometro a cono e piatto, l'apparecchiatura reologica più comunemente utilizzata per la misura delle proprietà reologiche dei fluidi. Grazie all'assenza di componenti rotazionali del flusso, e quindi di forze centrifughe legate alla rotazione, il reometro a capillare consente di raggiungere elevati valori del gradiente di velocità. Per tale motivo, il suo impiego è piuttosto comune nell'industria di trasformazione dei polimeri, nella quale si necessita solitamente di informazioni sul comportamento reologico di un materiale in condizioni prossime a quelle di processo, caratterizzate il più delle volte da valori di shear rate particolarmente elevati.

Il principio di funzionamento di questo tipo di reometro è schematizzato nella figura 2.4. Il materiale viene spinto mediante un pistone, a cui viene applicato una forza costante, attraverso un canale di dimensioni trasversali relativamente piccole (capillare). Misurando la pressione all'imbocco del capillare e nota la portata passante nel capillare (determinata dalla velocità di avanzamento del pistone) è possibile ricavare mediante opportuni calcoli reologici il valore della viscosità di shear del fluido. La determinazione del valore di viscosità può essere eseguita per un ampio range di gradienti di scorrimento (10^{-10} 10^5 sec^{-1}) simulando le condizioni di trasformazione caratteristiche di tutti i processi industriali.

In un capillare a sezione circolare le superfici di scorrimento sono dei cilindri concentrici che si muovono "a cannocchiale" nel senso che tali superfici traslano l'una rispetto all'altra lungo la direzione assiale. È naturale quindi utilizzare un sistema di coordinate cilindriche, r - θ - z . Trascurando gli effetti d'imbocco, in condizioni stazionarie tutto si ripete identicamente lungo la direzione z . Inoltre, la simmetria cilindrica suggerisce che il moto è indipendente dalla coordinata angolare θ . Sulla base di queste considerazioni, è lecito effettuare un bilancio di forze su un volume di controllo anulare, delimitato da due cilindri di lunghezza L (la lunghezza totale del capillare) e di raggio rispettivamente pari a r e $r + \Delta r$ come riportato in Figura 2.4.

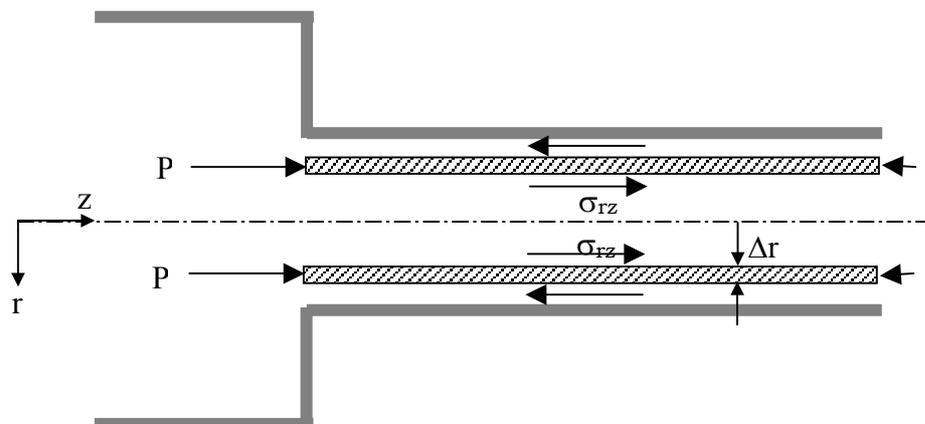


Figura 2.4 Bilancio di forze sul volume di controllo anulare

Le uniche forze agenti sul volume di controllo lungo la direzione assiale sono quelle di pressione sulle due corone circolari di base e quelle dovute allo sforzo di taglio, lungo le superfici cilindriche laterali. Un bilancio di forze lungo la direzione z fornisce allora:

$$2\pi r dr (P_0 - P_L) + 2\pi r L \sigma|_r - 2\pi r L \sigma|_{r+dr} = 0 \quad (1)$$

L'equazione differenziale può essere integrata, fornendo il profilo di sforzo in direzione tangenziale:

$$\sigma = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2} \quad (2)$$

in cui $\Delta P/L$ è la perdita di carico per unità di lunghezza del capillare. La (2) esprime la relazione lineare esistente fra sforzo e coordinata radiale. Di conseguenza il gradiente di scorrimento, che in questo caso è definito come:

$$\dot{\gamma} = -\frac{dv}{dr} \quad (3)$$

sarà anch'esso variabile lungo r .

Le relazioni (2) e (3) sono espressioni del tutto generali che prescindono dalle caratteristiche reologiche del fluido in esame. Per determinare l'equazione del reometro, e quindi l'equazione differenziale che descrive il profilo di velocità all'interno del capillare, è necessario specificare l'equazione costitutiva del fluido.

In particolare, per un fluido newtoniano, si ottiene:

$$-\frac{dv}{dr} = \frac{\Delta P}{L} \frac{r}{2\eta} \quad (4)$$

che integrata con la condizione d'aderenza alla parete ($v=0$ per $r=R$) fornisce il classico profilo di velocità parabolico:

$$v = \frac{\Delta P}{4\eta L} R^2 \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \quad (5)$$

Una successiva integrazione della (5) consente di ricavare la portata volumetrica passante nel capillare. Si ricava pertanto:

$$Q = \int_0^R v 2\pi r dr = \frac{\pi R^4}{8L} \frac{\Delta P}{\eta} \quad (6)$$

L'equazione (6), nota come legge di Hagen-Poiseuille, è valida solo per fluidi newtoniani. Ciò significa che, per questa classe di fluidi, da una singola misura di portata di liquido e di pressione è possibile ricavare il valore della viscosità.

Nel caso di fluidi non-newtoniani, il reometro a capillare può essere ancora utilizzato per misurare la viscosità. In questi casi è ancora possibile determinare la viscosità del fluido mediante un opportuno trattamento dei dati sperimentali, noto come metodo di Mooney-Rabinowitsch.

Dal bilancio di forze all'interno del capillare, lo shear stress apparente in parete è legato al valore di ΔP secondo l'espressione (4):

$$\sigma_w = \frac{\Delta P}{L} \frac{R}{2} \quad (7)$$

Lo sforzo in parete è ricavabile dalla caduta di pressione all'interno del capillare. Ciò significa che, se è possibile determinare il corrispondente valore della velocità di scorrimento alla parete $\dot{\gamma}_w$, la viscosità potrà essere calcolata come rapporto tra σ_w e $\dot{\gamma}_w$.

Al variare della portata sarà dunque possibile valutare il diagramma di flusso del fluido in esame.

Per ottenere il valore di $\dot{\gamma}_w$ a partire da misure di portata e di perdite di carico, osserviamo innanzi tutto che la portata Q è definita dalla relazione:

$$Q = \int_0^R v 2 \pi r dr \quad (8)$$

Integrando per parti e sfruttando la condizione d'aderenza alla parete si ottiene:

$$Q = -\pi \int_0^R r^2 \frac{dv}{dr} dr = \pi \int_0^R r^2 \dot{\gamma}(r) dr \quad (9)$$

Nell'ipotesi che la relazione tra lo sforzo tangenziale e la velocità di deformazione sia biunivoca, ovvero che la funzione $\sigma(\dot{\gamma})$ sia invertibile, l'integrale nella (9) può essere riscritto in funzione dello sforzo tangenziale piuttosto che del raggio r :

$$Q = \frac{\pi R^3}{\sigma_w^3} \int_0^{\sigma_w} \sigma^2 \dot{\gamma}(\sigma) d\sigma \quad (10)$$

Nel caso di fluido newtoniano, lo *shear rate apparente* può essere scritto in funzione della portata volumetrica:

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (11)$$

da cui deriva che la (10) può essere riscritta nella forma:

$$\frac{4Q}{\pi R^3} = \dot{\gamma}_a = \frac{4}{\sigma_w^3} \int_0^{\sigma_w} \sigma^2 \dot{\gamma}(\sigma) d\sigma \quad (12)$$

L'equazione (12) esprime l'importante proprietà per cui, indipendentemente dalle dimensioni geometriche del capillare, la velocità di scorrimento apparente è funzione univoca del valore dello sforzo tangenziale in parete. In altri termini, in un diagramma che riporti in ascissa il gruppo $4Q/\pi R^3$ ed in ordinata il gruppo $(\Delta PR)/2L$ (entrambi ottenibili da misure di portata e di perdita di carico), i punti si dispongono su di un'unica curva. Tale risultato può essere sfruttato per ricavare la viscosità effettiva del fluido: manipolando la (12) e derivando membro a membro rispetto a σ_w , si ottiene:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3}{4} \dot{\gamma}_a + \frac{1}{4} \sigma_w \frac{d\dot{\gamma}_a}{d\tau_w} \quad (13)$$

L'equazione (13) consente quindi di determinare la velocità di scorrimento effettiva in parete, una volta determinata sperimentalmente la funzione $\dot{\gamma}_a(\sigma_w)$. In particolare, posto:

$$n = \frac{d \ln \sigma_w}{d \ln \dot{\gamma}_a} \quad (14)$$

la (13) può essere riscritta come segue:

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_a \frac{3n + 1}{4n} \quad (15)$$

In definitiva, la procedura di determinazione della viscosità è di seguito sintetizzata:

- Si effettuano misure di perdita di carico in funzione della portata a diverse portate. Ciò consente di ricavare lo sforzo in parete per diversi valori della velocità di scorrimento apparente.
- Si riportano in scala bi-logaritmica i valori così calcolati di σ_w in funzione di $\dot{\gamma}_a$. In questo modo, per ciascun valore della velocità di deformazione apparente $\dot{\gamma}_a$ si può determinare, con metodi grafici o numerici, il valore della pendenza di tale grafico, corrispondente alla variabile n definita nella (14).
- Dal valore di n e della $\dot{\gamma}_a$ si può calcolare la $\dot{\gamma}_w$ effettiva alla parete. Il rapporto $\sigma_w / \dot{\gamma}_a$ fornisce quindi il valore della viscosità.
- Ripetendo gli ultimi due passi per diversi valori di $\dot{\gamma}_a$ è possibile ricavare il diagramma di flusso del fluido.

Iterando gli ultimi due passi per diversi valori di $\dot{\gamma}_a$ è possibile ricavare il diagramma di flusso del fluido in esame.

2.2 REOLOGIA DI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

Dal paragrafo precedente emerge la notevole complessità e ricchezza del comportamento reologico dei fusi polimerici. La cosa si complica ulteriormente per alcune specifiche famiglie, ed in particolare per i polimeri liquido cristallini. E' ben noto, oramai, che la reologia di questa classe di polimeri è molto più complessa di quella dei polimeri ordinari, mostrando in alcuni casi caratteristiche completamente diverse, come l'insorgere di sforzi normali negativi nel flusso di shear, die-swell trascurabile o addirittura "negativo", viscoelasticità non lineare, etc. E' intuitivo che la struttura liquido cristallina, molto più ordinata di quella dei tradizionali polimeri, determina una sensibile riduzione della resistenza al moto offerto dalle catene: più elevato è il grado di ordine, minore è l'efficacia degli entanglements nell'esercitare la loro funzione reticolante. La conseguenza fondamentale è una drastica riduzione dei valori della viscosità, ma anche delle proprietà viscoelastiche rispetto ai polimeri ordinari [3,15].

La principale differenza strutturale fra questi polimeri sta nel fatto che le macromolecole negli LCP sono estremamente più rigide e sono caratterizzate da un'elevata anisotropia geometrica; le catene polimeriche possono essere al limite modellate come bacchette rigide, di lunghezza molto maggiore del diametro. La struttura molecolare e soprattutto l'anisotropia geometrica giocano un ruolo determinante nel comportamento reologico di questa classe di polimeri [3].

Quando il sistema è nella fase isotropa, analogamente al caso dei polimeri flessibili, le macromolecole sono disposte secondo orientazioni casuali, e la conformazione delle catene è essenzialmente quella di "random coil". In condizione di equilibrio tutte le grandezze vettoriali associate alla struttura polimerica presentano simmetria sferica. Così, ad esempio, il vettore testa coda di una catena flessibile, o il vettore unitario che definisce l'orientazione istantanea delle singole molecole mesogene, hanno una distribuzione sferica all'equilibrio. L'applicazione di un flusso di shear determina una riorganizzazione complessiva della microstruttura e le macromolecole vengono orientate lungo la direzione del moto, generando una distorsione della distribuzione sferica, che assume una forma ellittica come schematizzato in figura 2.4.

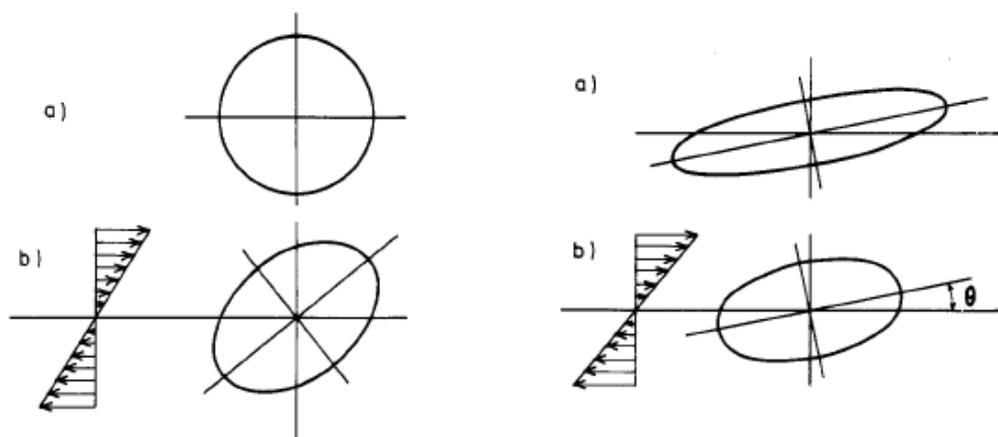


Figura 2.4 schematizzazione dell'orientazione molecolare all'equilibrio (a) e in flusso di shear (b) per LCP nella fase isotropa (sinistra) e nella fase nematica (destra) [13]

Tale orientazione molecolare indotta dal flusso, e la conseguente anisotropia del materiale, viene conservata anche negli istanti successivi alla cessazione del flusso a causa del lento riarrangiamento delle molecole verso la forma sferica. Quando, infatti, il flusso viene interrotto la struttura evolve verso lo stato di equilibrio isotropo con una velocità che risulta essere funzione del tempo di rilassamento caratteristico del materiale.

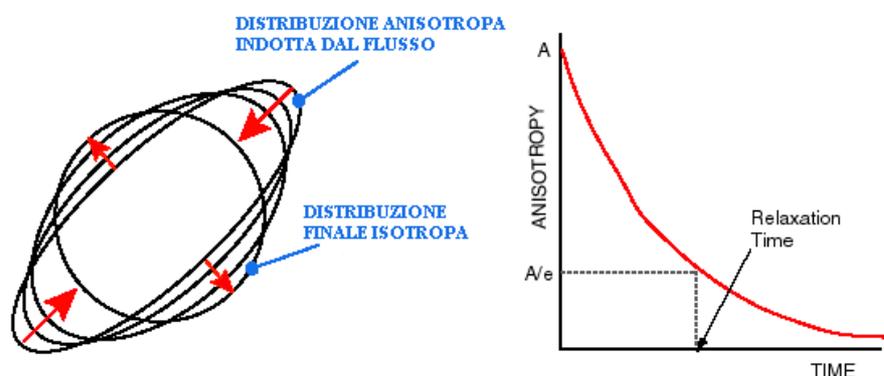


Figura 2.5 rilassamento dell'orientazione molecolare indotta dal flusso

Al contrario della fase isotropa, nella fase nematica, tutte le catene sono mediamente orientate secondo la direzione comune individuata dal direttore, anche in assenza di flusso. Tali polimeri, quindi, risulteranno essere materiali anisotropi, anche, all'equilibrio ed il tensore rappresentativo dell'orientazione delle singole molecole presenterà una distribuzione geometrica ellittica, simmetrica rispetto al direttore (figura 2.4). Bisogna ricordare, tuttavia, che la fase nematica non si presenta spazialmente omogenea come un singolo cristallo, ma piuttosto, è caratterizzata da una struttura "polidominiale" simile a quella dei solidi policristallini. L'elevata viscosità del polimero, infatti, accoppiata alla presenza di entanglements, non permette il raggiungimento di una orientazione omogenea in tutto il liquido, per cui il direttore conserva una direzione più o meno uniforme solo su zone relativamente piccole (dell'ordine del micron), ma sempre maggiori delle scale molecolari, cambiando bruscamente direzione a causa della presenza di difetti e distorsioni nell'orientazione molecolare. Questa situazione può essere alterata dall'applicazione di un flusso di shear. Quando le molecole nematiche sono sottoposte al flusso di shear possono esibire due diversi tipi di comportamento chiamati rispettivamente "flow aligning" e "tumbling". Nel primo caso il direttore assume un'orientazione stabile, inclinata di un certo angolo caratteristico θ rispetto alla direzione del flusso (e virtualmente coincidente con questa); nel secondo, invece, il direttore non assume un'orientazione uniforme, ma ruota continuamente nel tempo e nello spazio a causa del momento idrodinamico.

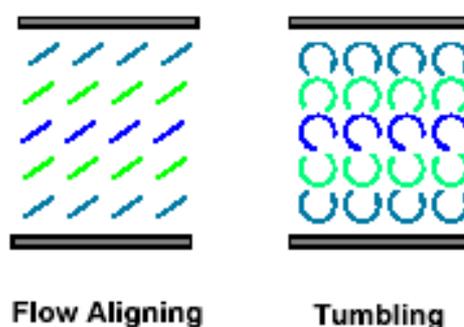


Figura 2.6 effetto del flusso di shear sulle molecole nematiche: flow allignino e tumbling

A differenza delle piccole molecole che generalmente sono del tipo flow alligning, il comportamento dei LCP sembra essere dominato dal carattere tumbling a bassi shear. All'aumentare del gradiente di velocità applicato, tuttavia, si assiste ad una transizione verso una struttura di tipo flow alligning, in cui il direttore diviene uniformemente orientato nella direzione del moto generando, almeno temporaneamente, un unico dominio omogeneo.

Oltre ad alterare l'orientazione del direttore, il flusso di shear può influenzare anche la distribuzione dell'orientazione delle singole molecole rispetto a questo, e quindi di conseguenza, il valore del parametro d'ordine S . All'aumentare del flusso applicato, la funzione di distribuzione subisce una distorsione, e l'ellissoide rappresentativo assume una forma più o meno allungata a seconda che il valore di S aumenti o diminuisca rispetto al valore corrispondente alla condizione di equilibrio. Nella schematizzazione riportata nella figura 2.4 si può osservare che il flusso di shear oltre ad orientare il direttore di un certo angolo θ rispetto alla direzione di flusso, determina un aumento dell'eccentricità dell'ellissoide d'equilibrio, e quindi una riduzione del grado di anisotropia [6,13-15].

Nel range di shear rate in cui avviene la transizione tra il regime tumbling e quello flow alligning, molti LCP generalmente manifestano fenomeni di non linearità ed esibiscono valori negativi della prima differenza degli sforzi normali N_1 in flusso di shear. I risultati infatti mostrano, diversamente dai polimeri ordinari, un andamento non monotono per entrambe le differenze degli sforzi N_1 ed N_2 , che cambiano due volte di segno. A bassi gradienti N_1 è positivo e all'aumentare della shear rate tende a decrescere assumendo valori negativi per poi di nuovo crescere a gradienti maggiori. Un'originale spiegazione del fenomeno, basata su teorie molecolari, è stata proposta da Marucci e Maffettone (1989) e poi ripresa da Larson (1990) [13-15]. Essi hanno attribuito l'andamento non monotono ed il cambio di segno degli sforzi normali proprio al cambiamento della dinamica di orientazione del direttore nella fase nematica nel passaggio da tumbling a flow alligning. Come esempio la figura 2.7 mostra l'andamento della prima differenza degli sforzi normali N_1 in funzione del gradiente di velocità per un TLCP del tipo HBA/HNA [8]. N_1 passa da valori negativi a valori positivi in corrispondenza di una shear rate di 0.5 s^{-1} .

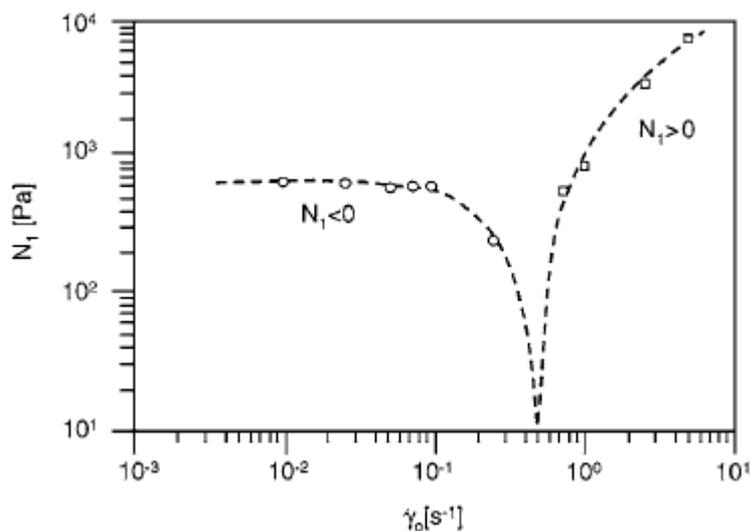


Figura 2.7 andamento della prima differenza degli sforzi normali N_1 in funzione del gradiente di velocità per un TLCP del tipo HBA/HNA [8].

Questo fenomeno è uno degli aspetti più sorprendenti della reologia degli LCP: da un punto di vista macroscopico questo comportamento fa sì che in un esperimento tra piatti paralleli, i piatti tendano ad avvicinarsi e non ad allontanarsi, al contrario di tutti i sistemi polimerici conosciuti.

Un esempio dell'andamento della viscosità dei TLCP in funzione della shear rate è riportato nella figura 2.8 per il Vectra A-950 [7]. Questo grafico è stato costruito da Cogswell e Wissbrun ed è un insieme di dati raccolti da diversi gruppi di ricerca ottenuti con diverse strumentazioni in un range di temperatura compreso tra 290° e 310°C [16,20].

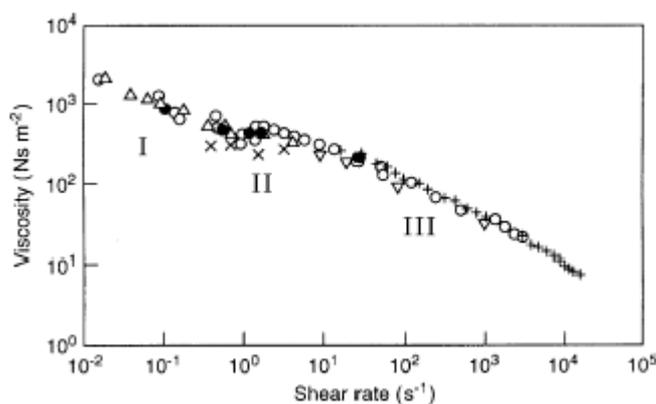


Figura 2.8 tipico andamento a “tre regioni” della viscosità con la shear rate per il Vectra A-950[7].

Come si può osservare si individuano tre regioni distinte: due di shear thinning, a bassi ed alti gradienti ed una intermedia di plateau, compresa tra 0.1 e 10 s^{-1} , insensibile alle shear rate. Questo comportamento è molto differente da quello esibito dai polimeri ordinari, in quanto la viscosità non mostra nessuna tendenza a raggiungere un regime di plateau newtoniano anche per valori molto bassi della shear rate. Mentre ad alte shear si assiste alla drastica riduzione della viscosità tipica della fase nematica (dell'ordine di 10 - $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 10^3 s^{-1}), a bassi gradienti essa può raggiungere valori molto elevati, fino a $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, anche superiori a quelli della corrispondente fase isotropa. Questo andamento delle curve di flusso, detto a “tre regioni” per evidenti motivi, fu individuato per la prima volta da Onogi e Asada per polimeri liotropici [21].

Tale comportamento reologico singolare è stato attribuito alla particolare struttura polidominiale esibita dai polimeri LCP. Sotto l'azione del flusso, infatti, questa struttura reagisce in maniera diversa, come schematizzato nella figura 2.9 [22]. Essa oppone elevata resistenza al flusso inizialmente, ma all'aumentare del livello di sforzo applicato viene distrutta in domini più piccoli, tutte le molecole si orientano lungo la direzione del flusso offrendo scarsa resistenza al moto, originando così il tratto di shear thinning degli alti gradienti. Per shear rate intermedie, in cui si manifesta il tratto di plateau, i domini sono solo parzialmente presenti e rappresentati da “isole” disperse in una matrice liquido-cristallina orientata. L'effetto dei gradienti più bassi è addirittura quello di moltiplicare i difetti presenti nella fase nematica, rendendo la struttura polidominiale molto densa, e giustificando così l'impennata dei valori della viscosità [3].

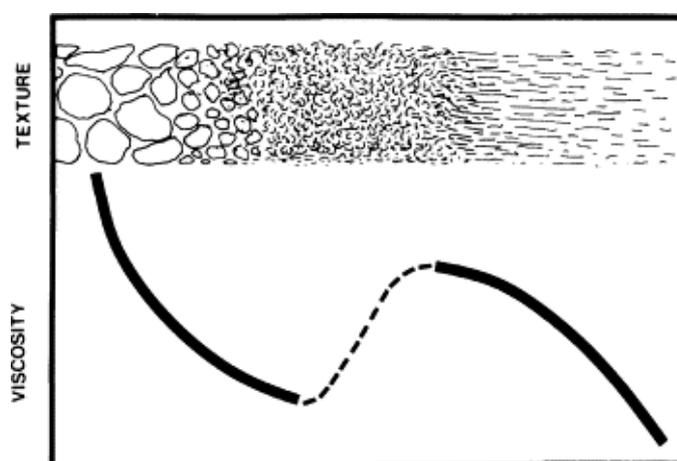


Figura 2.9 *relazione morfologia reologia per i polimeri liquido cristallini.*[22]

La tipica curva di flusso a tre regioni non è sempre osservabile in tutti i casi e per tutti i LCP, in quanto tale comportamento dipende dal tipo di polimero e dalle condizioni dell'esperimento, ed in particolare dalla temperatura e dalla specifica storia di deformazione applicata [7,23]. Ad esempio il Vectra A900 esibisce solo un comportamento a legge di potenza per un ampio range di shear rate e temperature [16]. Finora sono stati descritti alcuni comportamenti viscosi molto peculiari dei polimeri liquido cristallini. Anche quelli elastici, tuttavia, presentano caratteri del tutto singolari. In generale si può facilmente comprendere che l'elasticità di un LCP sia relativamente inferiore a quella di un polimero isotropo: a causa dell'allineamento relativo delle molecole, infatti, gli entanglements sono molto meno efficaci nell'esercitare la loro funzione reticolante.

2.3 REOLOGIA DI MISCELE POLIMERICHE

2.3.1 Aspetti generali

Come è stato descritto nel capitolo 1, la maggior parte dei polimeri costituenti miscele polimeriche sono incompatibili e di conseguenza, durante la miscelazione, formano sistemi eterofasici in cui una fase risulta essere dispersa meccanicamente nell'altra.

Il comportamento reologico di tali miscele è molto diverso da quello esibito dagli omopolimeri in quanto il campo di flusso è influenzato dalla presenza di una seconda fase. In particolare, l'analisi di sistemi caratterizzati da una fase dispersa deformabile è più complessa di quelli con una fase rigida in quanto bisogna tener conto di tutta una serie di aspetti.

Le proprietà reologiche dipendono fortemente oltre che dalle caratteristiche dei polimeri puri, dalla composizione, dal flusso e dalle caratteristiche interfacciali, anche dalla morfologia che a sua volta è funzione delle condizioni di flusso stesse. La forma, le dimensioni e l'orientazione della fase dispersa, infatti, influiscono sulle proprietà di flusso del sistema. Ad esempio, la viscosità di una miscela a morfologia fibrillare è notevolmente più bassa di quella di un sistema avente la stessa composizione ma dotato di morfologia di tipo globulare.

Per progettare ed ottimizzare la struttura finale della miscela, quindi, è necessario studiare a fondo le relazioni che intercorrono tra morfologia e comportamento reologico. In quasi tutti i casi non è possibile, tuttavia, prevedere il comportamento reologico delle miscele polimeriche a partire dalle caratteristiche dei componenti. La viscosità delle miscele polimeriche non segue mai (o quasi mai) una regola additiva.

Consideriamo, allora, una miscela costituita da due componenti A e B completamente immiscibili. La più semplice legge che correla la viscosità risultante del sistema η a quella dei suoi componenti η_A e η_B e alla composizione è sicuramente una legge di mescolamento ideale, del tipo:

$$\ln \eta = \phi_B \ln \eta_B + (1 - \phi_B) \ln \eta_A$$

dove ϕ_B rappresenta la frazione volumetrica del componente B.

Tale relazione, di tipo lineare additivo, considera separabili i contributi delle due fasi e valuta la viscosità del sistema come una media lineare delle viscosità dei componenti, pesata sui valori di composizione. Essa, dunque, è ideale proprio perché non tiene conto degli effetti di interazione tra le due fasi che sono, invece, nella maggior parte dei casi, decisivi nel determinare la legge di variazione della viscosità. A seconda del tipo di morfologia, delle condizioni di flusso applicate e delle proprietà reologiche dei costituenti, la viscosità del sistema può presentare andamenti diversi [24].

In letteratura (Han, 1981, Utracki, 1989) sono stati classificati quattro comportamenti tipici riassumibili mediante i grafici viscosità-composizione riportati in figura 2.10, e tutti ben diversi da quelli descritti dall'equazione delle miscele ideali [26,27]. Le quattro curve corrispondono allo sviluppo di condizioni morfologiche diverse e sono accomunate dal fatto che, in ciascun caso, la dipendenza della viscosità dalla concentrazione è ben lontana da una legge di mescolamento ideale rappresentata in figura dalle linee tratteggiate.

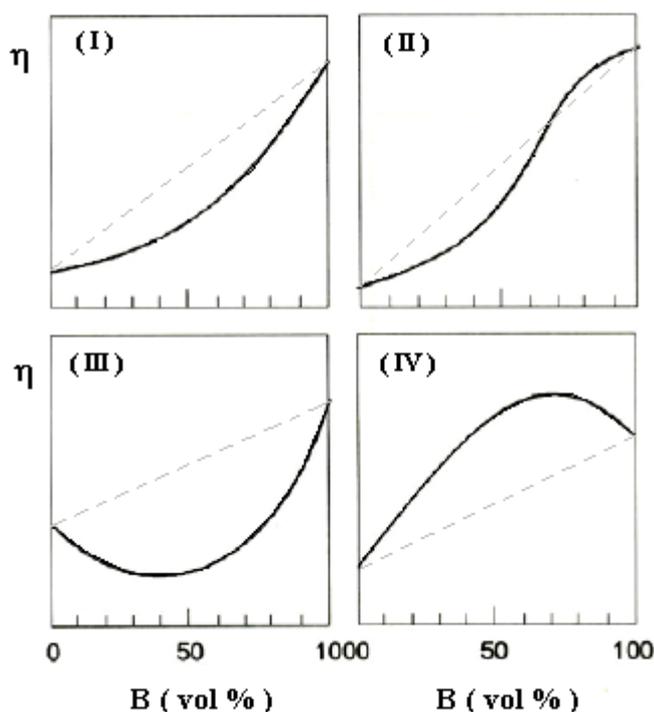


Figura 2.10 andamenti della viscosità in funzione della composizione per miscele polimeriche immiscibili

In base al tipo di deviazione della curva viscosità-composizione dalla legge lineare è possibile distinguere i seguenti comportamenti:

- I. *Miscele caratterizzate da una deviazione negativa (NDB)*. In questo caso i valori di η sono comunque compresi tra quelli dei singoli componenti. Da un punto di vista morfologico, questo comportamento è di solito associato a una struttura di tipo fibrillare. Le gocce della fase dispersa si allungano sotto l'azione del flusso trasformandosi in filamenti o in piani paralleli alla direzione di scorrimento.
- II. *Miscele caratterizzate da deviazione positiva e negativa (NPDB) o (PNDB)*. La viscosità presenta valori che, in dipendenza della frazione volumetrica, possono essere maggiori o minori rispetto alla media pesata delle viscosità dei componenti. In questo caso la morfologia osservata dipende fortemente dalla composizione. Di solito si passa da una configurazione globulare a destra del punto di inversione ad una di tipo fibrillare (o laminare) a sinistra dello stesso.
- III. *Miscele caratterizzate da deviazione negativa con la presenza di un minimo nel diagramma η vs. composizione*. Questo caso è simile al primo, ma esiste un intervallo di composizione in corrispondenza del quale la viscosità della miscela risulta più bassa della viscosità di entrambi i costituenti. Da un punto di vista morfologico, la situazione non è molto chiara; la morfologia a filamenti può spiegare lo scostamento negativo, ma non il minimo. Probabilmente esso è dovuto ad uno slittamento all'interfaccia tra le fasi.
- IV. *Miscele caratterizzate da deviazione positiva (PDB)*. In questo caso la viscosità è sempre superiore a quella dei componenti e presenta spesso un massimo in corrispondenza di concentrazioni intermedie. Tale comportamento denota una morfologia di tipo globulare: le gocce vengono poco deformate dal flusso, per cui il sistema si comporta come un'emulsione di una fase nell'altra.

In generale, in assenza di flusso la morfologia di una miscela polimerica immiscibile dipende essenzialmente dalla concentrazione della fase dispersa: per basse percentuali, la morfologia si caratterizza per la presenza di gocce sferiche all'interno della matrice (morfologia globulare). È noto, infatti, che la geometria sferica è quella caratterizzata dal più basso valore del rapporto superficie/volume. Ne consegue che, data l'immiscibilità dei componenti, la fase dispersa tenderà a minimizzare la superficie d'interfaccia con la matrice, formando goccioline sferiche. Al crescere della concentrazione questa situazione muta in prossimità del punto di inversione, in corrispondenza del quale si genera una particolare microstruttura detta cocontinua. In queste condizioni non ha più senso parlare di fase continua e dispersa, poiché non è più possibile distinguere le due fasi.

In condizioni di flusso, la morfologia di una miscela polimerica può assumere sostanzialmente diverse forme, rimanendo globulare oppure evolvendo in strutture di tipo fibrillare o lamellare. La morfologia risultante dipende da una molteplicità di fattori e la sua previsione è un problema sicuramente complesso che può, comunque, essere affrontato attraverso una serie di considerazioni di carattere generale inerenti il ruolo svolto dai singoli parametri fisici coinvolti.

Innanzitutto, la morfologia dipende dal *rapporto di viscosità dei due componenti* ($\eta_r = \eta_{disp} / \eta_{mat}$): se le gocce della fase dispersa sono meno viscosi della matrice, ma con rapporto prossimo all'unità, esse tendono ad essere deformate facilmente. Viceversa per valori molto alti (gocce solide) oppure molto bassi (gocce di gas), la morfologia della miscela polimerica risulta insensibile alle condizioni di flusso.

Un altro parametro determinante per la morfologia del sistema è la *tensione interfacciale tra i componenti* (σ) che determina la minima superficie d'interfaccia possibile. Per bassi valori, infatti, viene favorita una morfologia in flusso di tipo stratificata o allungata. Per valori crescenti di σ il sistema minimizza la superficie di interfaccia assumendo una forma globulare (sferica) per cui si assiste alla rottura delle gocce più grandi con la conseguente formazione di tante goccioline più piccole.

È ovvio che anche il *diametro iniziale della fase dispersa* (R) ha influenza, in quanto nel caso di morfologia globulare le gocce più piccole tendono in flusso a deformarsi di meno rispetto a quelle di diametro superiore.

Infine, la morfologia della blend dipende fortemente dalle *condizioni di flusso*. La tipologia del campo di moto e la sua intensità inducono morfologie diverse che a loro volta influenzano le caratteristiche reologiche complessive della miscela, come ad esempio la viscosità.

Appare chiaro, dunque, che non solo il “flusso” impone morfologie diverse, ma simmetricamente le proprietà reologiche risultanti oltre ad essere legate ai costituenti base e alla loro composizione, risultano profondamente influenzate dalle “interazioni all’interfaccia tra le fasi” che sono strettamente connesse con la morfologia che il sistema assume durante il processo. Una comprensione delle relazioni che intercorrono tra morfologia e proprietà reologiche, dunque, è di fondamentale importanza per l’ottimizzazione della fase di processo e delle proprietà finali del materiale[24,27].

2.3.2 Interazioni tra flusso e morfologia

Abbiamo già anticipato che le proprietà reologiche di una miscela polimerica sono strettamente legate alla morfologia, ovvero alla forma e alle dimensioni medie delle gocce sospese nella fase continua e alla deformazione che le stesse subiscono in condizioni di flusso.

Quando la miscela è sottoposta a flusso di shear o a flusso elongazionale, le gocce della fase dispersa vengono deformate fino a rompersi, generandone altre più piccole; queste a loro volta, possono coalescere dando luogo a gocce di dimensioni maggiori. Il processo va avanti sino a quando non si raggiungono condizioni di equilibrio dinamico tra il numero di gocce che si rompono ed il numero di gocce che coalescono. I fenomeni di “rottura e coalescenza” sono le due modalità di cambiamento della morfologia; essi determineranno una distribuzione di particelle con dimensioni finali diverse da quelle di partenza [24-28].

I primi studi riguardanti la dinamica ed i meccanismi di deformazione e rottura della fase dispersa in una blend polimerica immiscibile si devono a Taylor (1932), il quale risolse le equazioni del moto viscoso trascurando gli effetti inerziali e assumendo gocce inderformate [29-31]. L'analisi di Taylor ha come punto di partenza lo studio della deformazione di una singola goccia, soggetta a flusso di scorrimento, immersa in una matrice di un fluido diverso. I meccanismi di deformazione e rottura in flusso dipendono da un certo numero di parametri. Nel caso di fluidi newtoniani la deformazione di una particella viscosa dipende principalmente dal *rapporto di viscosità* $\lambda = \eta_d / \eta_m$ dei due fluidi e dal *numero di capillare* Ca definito come:

$$Ca = \eta_m \dot{\gamma} \frac{R}{\sigma}$$

dove η_m è la viscosità della matrice, $\dot{\gamma}$ la velocità di deformazione, R il raggio della goccia indeformata, e σ la tensione interfacciale agente tra le due fasi. Esso rappresenta il rapporto tra gli sforzi viscosi $\tau = \eta_m \dot{\gamma}$ che tendono a deformare la goccia e gli sforzi di interfaccia σ/R che tendono, invece, a ripristinare la forma sferica.

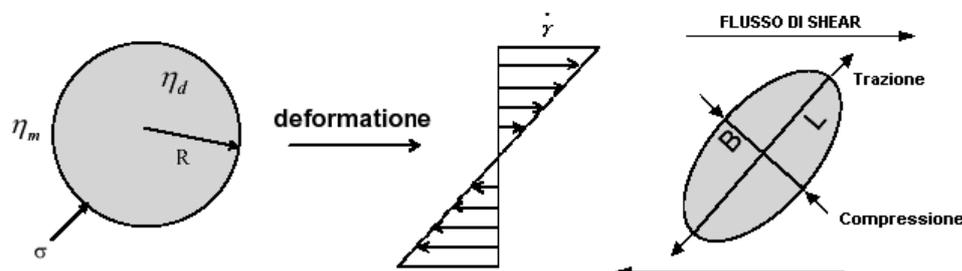


Figura 2.11 schematizzazione della deformazione della goccia in flusso di shear

Taylor mostrò che in un semplice flusso di shear, per una goccia inizialmente di forma sferica, la distorsione della goccia, per piccole deformazioni, può essere espressa dalla relazione lineare:

$$D = \frac{L - B}{L + B} = Ca \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16} \right) = Ca \cdot f(\lambda)$$

dove L e B rappresentano rispettivamente l'asse maggiore e quello minore della goccia come schematizzato nella figura 2.11. Essendo $f(\lambda)$ una funzione monotona crescente che assume valori compresi tra 1 e 1.19, la relazione può essere riscritta nella forma:

$$D = \frac{L - B}{L + B} \cong Ca = \eta_m \dot{\gamma} \frac{R}{\sigma}$$

Tale espressione indica, evidentemente, che la deformazione della goccia può aver luogo solo quando gli sforzi viscosi sono maggiori di quelli interfacciali che tendono a ripristinare la forma sferica.

Quando la miscela è sottoposta a flusso, infatti, per effetto delle forze viscosi la goccia si deforma e si allunga nella direzione del moto causando un aumento dell'area interfacciale. Tale aumento è, però, contrastato dall'effetto della tensione interfacciale, che agendo come una vera e propria forza elastica di richiamo, tende a minimizzare la superficie e quindi, a restituire all'oggetto la forma sferica. Questo processo continua fino ad un certo valore Ca_{cr} o numero di Weber critico, superato il quale, la tensione interfacciale non riesce più a bilanciare le forze viscosi, e la goccia tende a allungarsi sempre di più, fino alla rottura in frammenti di dimensioni minori (*breakup*).

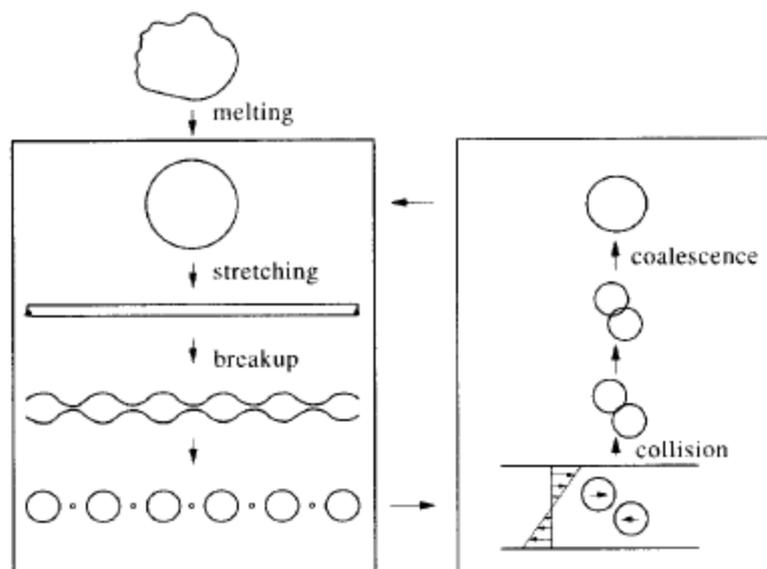


Figura 2.12 schematizzazione del processo di deformazione, rottura e coalescenza delle gocce [32]

Secondo la teoria di Taylor la condizione critica corrispondente alla rottura della goccia può essere espressa dalla relazione:

$$\left(\frac{L-B}{L+B} \right)_{cr} = Ca_{cr} = \eta_m \dot{\gamma}_c \frac{R}{\sigma} = f(\lambda)$$

Questa espressione indica che per le gocce di un fluido newtoniano immiscibile con la matrice, la rottura avviene in corrispondenza di un valore critico della shear rate $\dot{\gamma}_c$ che è funzione del rapporto di viscosità. Tale shear rate rappresenta la velocità massima al di sopra della quale la goccia non è più in grado di mantenere una forma stabile, ma tende ad allungarsi sempre di più con conseguente rottura in goccioline più piccole. Il meccanismo di deformazione e rottura è schematizzato nella figura 2.12.

Di queste nuove gocce formate, solo quelle caratterizzate da una certa dimensione minima potranno a loro volta, di nuovo deformarsi e rompersi. Al di sotto di un certo valore del raggio, infatti, gli sforzi interfacciali sono troppo alti per permettere la deformazione della goccia, e per tutti i valori del rapporto di viscosità, la forma della goccia rimarrà approssimativamente sferica.

Il numero di capillare critico Ca_{cr} , è un parametro molto importante, in quanto determina la dimensione minima delle particelle che può essere ottenuta durante il

flusso. Il suo valore dipende fortemente dal tipo di flusso applicato, elongazionale o di shear, e dal rapporto di viscosità tra la fase dispersa e quella continua.

Per il flusso elongazionale, sia gli esperimenti che la teoria, indicano che i valori del numero di capillare critico sono molto più bassi rispetto al caso del semplice flusso di shear ad indicare una maggior efficienza di tale tipo di flusso nella deformazione e rottura delle gocce. In particolare, Grace [33] ha eseguito uno studio molto dettagliato sulle condizioni di rottura delle gocce per un sistema Newtoniano diluito, per entrambi i tipi di flusso. I risultati sono riassunti nella figura 2.13 in cui è riportato l'andamento del numero di capillare critico in funzione del rapporto di viscosità. Come si può osservare nella figura la rottura della goccia può avvenire per qualunque valore del rapporto di viscosità nel flusso elongazionale, mentre per un flusso di shear si verifica solo per valori del rapporto di viscosità inferiori a 4 [34].

E' ovvio che per campi di flusso contenenti sia componenti di taglio che componenti elongazionali, come quelli che si realizzano nei dispositivi di processo tipicamente utilizzati per la trasformazione di miscele polimeriche si dovrà tener conto di entrambi i contributi. Allora in questo caso il numero di capillare critico relativo al semplice flusso di shear determinerà il limite superiore delle dimensioni della gocce corrispondenti alla rottura.

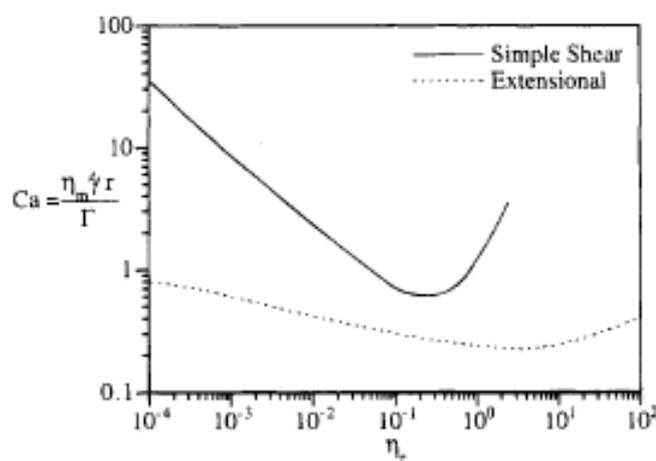


Figura 2.13 andamento del numero di capillare critico con il rapporto di viscosità per flusso di shear e flusso elongazionale

In conclusione, appare chiaro, che a seconda del rapporto di viscosità, della tensione interfacciale, dell'intensità e del tipo di flusso la morfologia delle gocce deformate risulta diversa.

In generale, per tutti i valori di Ca , per $\lambda \gg 1$ la deformazione è modesta e la fase dispersa si comporta quasi come un corpo rigido rimanendo indeformata nella forma sferica. Nel caso di flusso di taglio, per essere favorita la deformazione il rapporto di viscosità deve essere di ordine 1. In particolare per $\lambda \ll 1$ l'applicazione di shear rate sufficientemente elevati ($Ca \gg 1$) determina la formazione di particelle stabili altamente allungate. Questo risultato è molto importante in quanto rappresenta una condizione necessaria per ottenere una morfologia fibrillare della fase dispersa.

E' importante sottolineare che nell'analisi effettuata bisogna tener conto anche del fenomeno della coalescenza che risulta essere trascurabile solo per basse concentrazioni. All'aumentare della frazione volumetrica della fase dispersa, infatti, tale meccanismo diviene competitivo rispetto a quello di rottura e di conseguenza si può avere un aumento della dimensione media delle particelle e del numero di capillare. Il meccanismo della coalescenza è schematizzato nella figura 2.14.

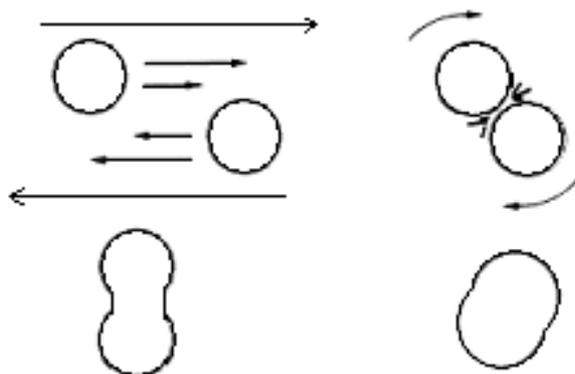


Figura 2.14 schematizzazione del meccanismo di coalescenza delle gocce indotto dal flusso di shear

2.3.3 Effetto del compatibilizzante

La morfologia delle miscele polimeriche immiscibili, come è stato descritto nei precedenti paragrafi, dipende da molti fattori, tra cui i principali sono le proprietà interfaciali e reologiche dei costituenti. Le fasi del sistema tendono a restare separate tanto più quanto maggiore è la tensione interfacciale fra i due polimeri.

Una modifica della morfologia può essere ottenuta mediante l'utilizzo di agenti compatibilizzanti in grado di legare le due fasi attraverso interazioni di tipo fisico e/o chimico. Tali agenti hanno la funzione di ridurre la tensione interfacciale promuovendone una più fine dispersione, stabilizzare la morfologia durante i processi di trasformazione ed infine favorire l'adesione tra le fasi allo stato solido, migliorandone le proprietà meccaniche finali.

La riduzione dell'energia interfacciale favorisce la deformazione delle gocce disperse e ritarda i meccanismi di rottura. Più bassa è l'energia interfacciale, infatti, più a lungo gli sforzi viscosi superano quelli interfaciali, favorendo l'allungamento della goccia nella direzione del moto prima che avvenga la rottura. Il risultato sarà una riduzione delle dimensioni medie delle particelle al di sotto del micron e di conseguenza delle nuove gocce generate nella rottura. E' stato mostrato, inoltre, che il principale vantaggio nell'uso del compatibilizzante è la soppressione del fenomeno della coalescenza delle gocce che generalmente si verifica nelle fasi successive alla rottura. Complessivamente, quindi, il compatibilizzante ha la funzione di generare e stabilizzare una più fine ed uniforme morfologia della fase dispersa.

E' ovvio che la presenza di un agente compatibilizzante, modificando la morfologia del sistema, ne modifica anche la reologia. In generale in tutti i casi si assiste ad un aumento dei valori di viscosità a causa della migliore adesione e minor scorrimento tra le due fasi a causa delle interazioni specifiche tra il compatibilizzante e le due fasi [32,36].

2.4 REOLOGIA E MORFOLOGIA DI MISCELE CONTENENTI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI

Lo studio delle proprietà reologiche e delle relazioni che intercorrono tra reologia e morfologia per le miscele polimeriche contenenti polimeri liquido cristallini è un argomento di grande interesse tecnologico essendo, questo aspetto, alla base di qualunque applicazione industriale. Una realistica descrizione dell'evoluzione dell'orientazione durante la fase di processo, infatti, è di fondamentale importanza per il controllo e l'ottimizzazione delle condizioni operative e, quindi, delle proprietà finali del manufatto.

Nonostante negli ultimi vent'anni siano apparsi un gran numero di lavori scientifici riguardanti miscele di polimeri termoplastici e TLCP, i risultati sperimentali sembrano essere insufficienti per permettere una completa e definitiva comprensione e razionalizzazione di tutta una serie di fenomeni. Sebbene, infatti, siano stati ipotizzati una serie di meccanismi per spiegare alcuni dei risultati, non esiste ancora una teoria in grado di predire il peculiare comportamento reologico esibito da questi sistemi [37-39]. Per tutti i sistemi analizzati in letteratura si assiste ad una diminuzione dei valori di viscosità della matrice con l'aggiunta anche di basse percentuali di TLCP ed in alcuni casi la viscosità della miscela risulta essere più bassa di entrambi i polimeri. In generale tutti i sistemi esibiscono principalmente due diversi comportamenti reologici: le curve di flusso delle miscele sono comprese tra quelle dei due materiali puri o presentano valori inferiori ad entrambi i componenti, esibendo un minimo nella curva viscosità di shear-composizione [40-52].

La sensibile riduzione della viscosità riscontrata per tali miscele è stato attribuito a diversi fattori tra cui l'incompatibilità tra le due fasi e la formazione di fibrille come risultato del flusso estensionale che si realizza all'ingresso del capillare. L'incompatibilità, è certamente uno dei fattori principali, in quanto lo slittamento interfacciale tra i due polimeri facilita lo scorrimento delle catene contribuendo alla diminuzione dei valori di viscosità evidenziata anche in assenza di una morfologia fibrillare.

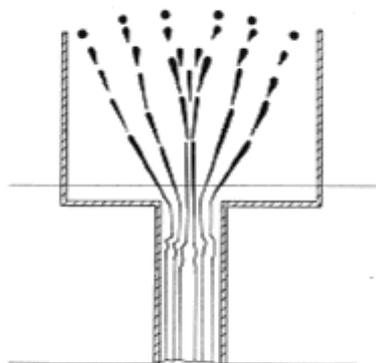


Figura 2.15 schematizzazione del processo di fibrillazione all'ingresso del capillare

Il fatto che tali sistemi siano eterofasici garantisce che in opportune condizioni di processo la fase liquido cristallina possa deformarsi ed assumere una forma allungata, orientandosi nella direzione di flusso. Si ritiene che tali fibre orientate scorrino l'una sull'altra determinando un effetto lubrificante sul fuso (figura 2.15).

Infine, per questo tipo di miscele, bisogna considerare anche un altro fattore. Le particelle disperse liquido cristalline tendono a migrare verso le pareti del tubo formando uno strato superficiale in grado di svolgere un'azione lubrificante. Questo arricchimento degli strati più esterni della corrente di flusso di componenti LC, infatti, determina una riduzione del coefficiente di attrito all'interfaccia tra polimero e parti metalliche e quindi una diminuzione delle perdite dissipative contribuendo al miglioramento della processabilità del fuso [37].

Tutti i meccanismi proposti per spiegare la riduzione di viscosità non sono, però, sufficienti a spiegare il minimo della curva viscosità-composizione.

Valenza e La Mantia [52] hanno ipotizzato che tale comportamento può essere correlato alle differenti morfologie (forma e dimensione della fase dispersa) esibite da queste miscele al variare del rapporto di viscosità. Secondo la trattazione di Taylor [29,30], quando la viscosità della fase dispersa è molto maggiore di quella della matrice ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} > 1$) i domini liquido cristallini, principalmente in forma sferica, presentano dimensioni elevate; viceversa quando la viscosità della fase dispersa è molto minore di

quella della matrice ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} < 1$) le particelle disperse divengono molto piccole ed uniformemente distribuite all'interno della matrice. Tali particelle, o le fibrille eventualmente formate all'ingresso del capillare, continuano a deformarsi e a rompersi in particelle sempre più piccole. La transizione dalla morfologia globulare a quella fibrillare può avvenire solo quando le viscosità dei due componenti sono paragonabili ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} \leq 1$). In generale, si può dire che la riduzione di viscosità manifestata da sistemi bifasici aumenta all'aumentare delle dimensioni delle particelle o in presenza di piccole fibre [26]. Il minimo nella curva viscosità-composizione può essere, allora, attribuito a questo tipo di morfologie in corrispondenza delle quali la riduzione di viscosità è maggiore.

Gli autori conclusero, quindi, che le curve viscosità-composizione delle miscele contenenti LCP presentano un minimo solo quando la viscosità del polimero liquido cristallino risulta essere maggiore o simile a quella della matrice ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} \geq 1$); viceversa ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} < 1$) la viscosità delle miscele decresce verso valori intermedi a quelli dei due componenti puri. Entrambi i comportamenti possono manifestarsi per uno stesso sistema cambiando le condizioni di flusso, la temperatura o il peso molecolare del polimero termoplastico. Solo poche eccezioni a tale regola empirica sono state incontrate in dei sistemi per i quali è stato osservato anche un punto di massimo nella curva viscosità-composizione [53,54].

Bisogna sottolineare tuttavia, che la condizione prevista dalla teoria di Taylor $\eta_{LCP} / \eta_{TP} \leq 1$ risulta essere una condizione necessaria ma non sufficiente per la formazione di fibrille. Altri fattori come il contenuto di LCP, l'intensità del flusso e la temperatura di processo possono influenzare la fibrillazione del polimero liquido cristallino.

Dai risultati riportati in letteratura, infatti, emerge che sebbene in molti casi la viscosità dei LCP sia inferiore a quella della matrice, non si ha fibrillazione, in particolare per concentrazioni molto basse di LCP. Alcuni autori hanno ipotizzato che per percentuali troppo basse i meccanismi di coalescenza e rottura della fase dispersa, necessari per la deformazione di questa in strutture fibrillari, sono limitati. Per basse concentrazioni di LCP si può assistere a fenomeni di fibrillazione solo per valori del rapporto di viscosità molto inferiori all'unità [55,56].

Infine, accanto alle considerazioni relative all'effetto deformante ed orientante del flusso è importante tener conto anche dei fenomeni di rilassamento delle strutture generate. La morfologia fibrillare realizzata all'ingresso del capillare, infatti, può essere persa durante il flusso di shear all'interno del capillare a causa di due differenti meccanismi.

In primo luogo, se il tempo di rilassamento orientazionale del LCP è minore del tempo necessario a fluire attraverso il capillare, la deformazione e l'orientazione subita dalle particelle può essere persa. Diversi elementi sembrano indicare, tuttavia, che i polimeri liquido cristallini sono caratterizzati da lunghi tempi di rilassamento orientazionale, dell'ordine dei minuti [5,57]. Il rilassamento dell'orientazione molecolare, ed in generale il rilassamento della struttura indotta, non deve essere confuso con i fenomeni di stress relaxation che per tale classe di polimeri risultano essere, viceversa, molto veloci. Mentre, infatti, quest'ultimo processo è governato da meccanismi di riarrangiamento molecolare locali, la riorganizzazione della struttura richiede moti cooperativi molecolari su scale dell'intero dominio mesofasico.

In secondo luogo, se la velocità di deformazione supera un certo valore "critico" le particelle soggette al flusso di shear subiscono un allungamento tale da provocarne la rottura. Minore è il valore del rapporto di viscosità maggiore è la deformazione delle particelle in forma fibrillare e di conseguenza, maggiore è la tendenza di tali fibrille a rompersi in particelle più piccole di forma sferica, non appena gli sforzi viscosi prendono il sopravvento. In generale è stato trovato che il range ottimale dei valori del rapporto di viscosità per la formazione ed il mantenimento delle fibrille durante il flusso di shear nel capillare è $0.76 < \eta_d / \eta_m < 0.91$ [37-38-41-42-51].

2.5 PROCESSO DI POLIMERI LIQUIDO CRISTALLINI E LORO MISCELE

La facile orientabilità e l'elevata fluidità esibita dai polimeri liquido cristallini termotropici rappresentano degli aspetti unici ed estremamente interessanti che ne fanno candidati ottimali per la realizzazione di fibre, manufatti stampati ad iniezione con elevata precisione, realizzazione di miscele e compositi in situ.

I TLCP, infatti, hanno di solito, rispetto ai polimeri termoplastici tradizionali, viscosità basse, tempi di rilassamento del fuso molto alti, fenomeni di die swell molto limitati e bassi coefficienti di dilatazione termica lineare. Inoltre, i TLCP possono essere lavorati e trasformati in manufatti con le tecniche di processo tipicamente utilizzate per i termoplastici, come l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione.

Le proprietà fisiche esibite dai manufatti dopo solidificazione, tuttavia, presentano elevata anisotropia e sono fortemente dipendenti dal livello e dalla distribuzione dell'orientazione indotto dal flusso nel materiale. A sua volta l'orientazione sviluppata durante la fase di processo dipenderà dall'intensità e dal tipo di flusso che si manifesta all'interno dei macchinari. Un confronto schematico fra le diverse strutture è riportato in figura 2.16.

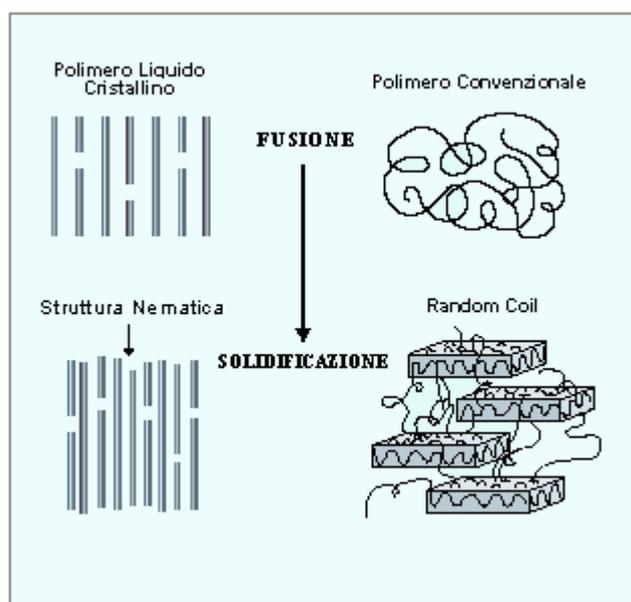


Figura 2.16 schematizzazione delle diverse strutture formate durante la fase di processo di un LCP ed un polimero convenzionale

L'utilizzo dei TLCP nei processi di stampaggio ad iniezione offre molti vantaggi rispetto ai polimeri convenzionali come basso ritiro dimensionale nello stampo ed elevata stabilità dimensionale, possibilità di ottenere oggetti di piccole e precise dimensioni, limitato assorbimento di umidità ed eccellente resistenza chimica e termica. Nei processi di stampaggio, tuttavia, può creare problemi la difficoltà di controllare l'orientazione che causa una marcata anisotropia delle proprietà.

I manufatti ottenuti per stampaggio ad iniezione, infatti, generalmente esibiscono elevata resistenza e rigidità nella direzione di flusso, ma scadenti proprietà nella direzione trasversale a quella di flusso. Inoltre, essi presentano una struttura non omogenea caratterizzata da uno strato superficiale altamente orientato e da una parte centrale, in molti casi, priva di orientazione. La differente orientazione individuata all'interno del campione può essere attribuita al complesso campo di flusso, contenente componenti elongazionali e di taglio, che si realizza durante il processo di stampaggio. Come è descritto dettagliatamente nel capitolo 3, durante la fase di riempimento dello stampo il fuso polimerico è sottoposto ad un campo di flusso che va sotto il nome di "flusso a fontana". Alla parete dello stampo, dove il flusso genera sforzi maggiori e la solidificazione avviene più velocemente, l'orientazione è molto elevata. Al contrario, nella zona centrale dove domina il flusso di shear ed il processo di solidificazione è più lento, l'orientazione è minore. Dopo la solidificazione i manufatti presentano una morfologia chiamata appunto "skin-core".

Svariati lavori sono stati pubblicati sulla struttura e sulla morfologia esibita dai polimeri liquido cristallini sottoposti a diverse tecniche di trasformazione. Tra questi, Sawyer e Jaffe [58] proposero un modello gerarchico per la struttura individuata in fibre estruse. L'estruso, come schematizzato nella figura 2.17, può essere suddiviso in tre livelli costituiti da uno strato esterno altamente orientato, una parte centrale in cui le molecole sono organizzate in maniera random ed infine uno strato intermedio mediamente orientato. A sua volta, lo strato superficiale orientato risulta essere composto da macrofibrille con diametro di circa $5\mu\text{m}$, fibrille dal diametro dell'ordine dei $0.5\mu\text{m}$ ed infine microfibrille con diametro al di sotto dei $0.05\mu\text{m}$. Lo stesso tipo di morfologia fibrillare è stata individuata anche in campioni realizzati per stampaggio ad iniezione come mostrato sempre nella figura 2.17.

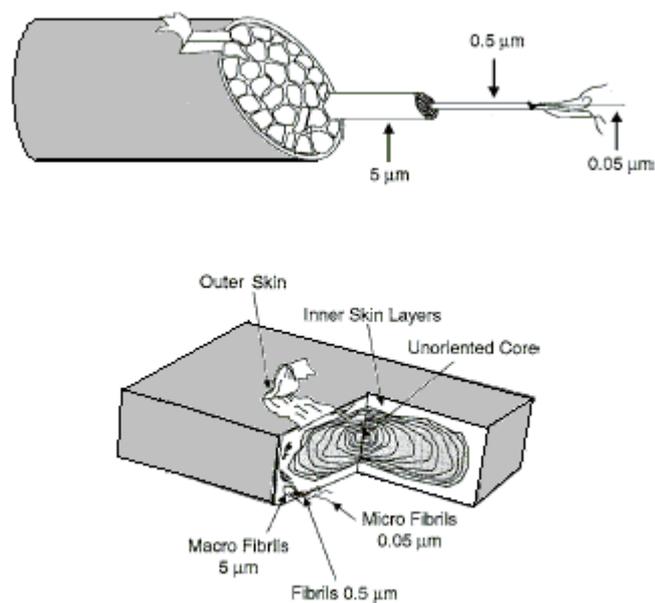


Figura 2.17 schematizzazione della struttura gerarchica della morfologia fibrillare per un LCP[58]

I LCP termotropici vengono comunemente miscelati con i tradizionali polimeri termoplastici allo scopo di ridurre l'anisotropia delle caratteristiche del prodotto finale e per ampliare il loro campo di utilizzo. E' stato verificato che per percentuali di LCP al di sotto del 10%, utilizzando i convenzionali dispositivi di processo si possono ottenere manufatti estrusi o stampati che presentano un basso livello di anisotropia.

Il tipo di processo e le condizioni operative impiegate hanno un effetto diretto sulla morfologia e sulla struttura delle miscele eterogenee.

2.6 BIBLIOGRAFIA

1. C. Macosko, *Rheology: Principles, Measurements and Application*, VCH Publishers, New York 1994
2. J.M. Dealey, *Melt Rheology and its role in plastic processing*, Van Nostrand Reinhold Editor, New York 1990
3. N. Grizzuti, *Reologia di polimeri cristallini e liquido cristallini*, in: XXI Convegno Scuola AIM su “Materiali polimerici cristallini e liquido cristallini”, 1999
4. G. Marrucci, *Rheology of Nematic Polymers*, in A. Ciferri (ed.), *Liquid Crystallinity in Polymers: Principles and Fundamental Properties*, VCH Publishers, Inc., New York (1991)
5. G. Marrucci, *Rheology of Thermotropic Liquid Crystalline Polymers*, in F.P. La Mantia, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Thecnomic Publishing Company, Inc., 1993
6. G. Marrucci, *Theoretical aspects of the flow of Liquid Crystal Polymers*, in D. Acierno, A.A. Collyer (ed), *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers*, Chapman & Hall 1996
7. F.N. Cogswell, K.F. Wissbrun, *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymer melts* in D. Acierno, A.A. Collyer (ed), *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers*, Chapman & Hall 1996
8. K. S. Seo, *Rheology and Processing of Thermotropic Liquid Crystalline Polymer*, in T. S. Chung (ed.), *Thermotropic Liquid Crystal Polymer*, Thecnomic Publishing Company, Inc., 2001
9. Kiss, G.; Porter, R. S. J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1978, No.65, 193
10. Kiss, G.; Porter, R. S. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980,18, 361
11. Navard, P. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1986, 24, 435
12. Berry, G. C. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988, 165, 333
13. Marrucci, G.; Maffettone, P. L. Macromolecules 1989,22,4076-4082
14. Marrucci, G.; Macromolecules 1991,24,4176-4182
15. R. G. Larson, Macromolecules 1990,23,3983-3992
16. Wissbrun K.F., Kiss G., Cogswell F.N., *Chem. Eng. Commun.*, Volume: 53, (1987), pp. 149-173
17. Guskey S.M., Winter H.H., *J. Rheol.*, Volume: 35, (1991), pp. 1191
18. Cocchini F., Nobile M.R., Acierno D., *J. Rheol.*, Volume: 35, (1991), pp. 1171
19. Nuel L., Denn M.M., *Rheol. Acta*, Volume: 30, (1991), pp. 65
20. Giles D.V., Denn M.M., *J. Rheol.*, Volume: 38, (1994), pp. 617
21. S. Onogi, T. Asada, *Rheology and Rheo-optics of Polymer Liquid Crystals*, Proceedings of the VIII International Congress on Rheology, (1980), 127-147

22. F.N. Cogswell, in: L. Lawrence Chapoy (Ed.), *Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers*, Elsevier, New York, 1985, Chapter 10 (Fig. 8), p. 172.
23. Wissbrun K.F., *British Polymer Journal*, 1980, 12 (4), 163-169
24. L.A. Utracky, *Commercial Polymer Blends*, Chapman & Hall, London (1998), cap.8, pag.104-116
25. C.D. Han, *Rheology in Polymer Processing*, Accademic Press, 1976
26. C.D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Accademic Press, 1981
27. L.A.Utracki, *J.Rheology*, 1991,35,1615-1637
28. R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, New York 1999
29. Taylor, G.I., *The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid*. Proc. Roy.Soc. London Ser., 1932. A(138): p. 41-48.
30. Taylor, G.I., *The formation of emulsions in definable fields of flow*. Proc. R. Soc. London Ser., 1934. A(146): p. 501-523.
31. Stone, H.A., *Dynamics of drop deformation and breakup in viscous fluids*. Annu. Rev. Fluid Mech., 1994. 26: p. 65-102.
32. C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, *Strategies for compatibilization of Polymer Blends*, Prog. Polym. Sci., Vol. 23, 707-757,1998
33. H. P. Grace, *Chem. Eng. Commun.* 1982,14, 225.
34. Sundararaj, U., Macosko, C.W., *Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization*. Macromolecules, 1995. 28: p. 2647-2657.
35. Macosko, C.W., Guegan, P., Khandpur, A.K., Nakayama, A., Marechal, P., Inoue, T., *Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers*. Macromolecules, 1996, 29,5590-5598.
36. P.V Van Puyvelde., P., Moldenaers, *Rheology and morphology of compatibilized polymer blends*. Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 2001. 6: p. 457-463.
37. F.P. La Mantia, *Rheology of Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends* in F.P. La Mantia, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Thecnomic Publishing Company, Inc., 1993
38. A.A. Collyer, *The Morphology and Rheology of Liquid Crystal Polymer Blends* in D. Acierno, A.A. Collyer, *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymer*, Chapman & Hall, 1996
39. D. Dutta, H. Fruitala, A. Kholi, R. A. Weiss, *Polymer Blends Containing Liquid Crystals: A Review*, Polym. Eng. Sci., 1990, 30, 17, 1005-1018
40. A. I. Isayev, S. Swaminathan, *Procedings of the Third Annual Conference on Advanced Composites*, Detroit, 15-17 September,1987
41. K.G. Blizard, D.G. Baird, *The Morphology and Rheology of Polymer Blends Containing a Liquid Crystalline Copolyester*, Polym. Eng. Scie., 27, No. 9, (1987)

42. A. M. Sukhadia, D. Done, D. G. Baird, *Characterization and Processing of Blends of Polyethylene Terephthalate with Several Liquid Crystalline Polymers*, Polym. Eng. Scie., 30, No. 9, (1990)
43. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, E. Amendola, L. Nicolais, *Improvement of the Processability of Advanced Polymers*, J. Appl. Polym. Sci., 41, 2723-2737, (1990)
44. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, L. Nicolais, *The Rheological Behaviour of a Polyetherimide and of Its Blends with a Thermotropic Copolyester*, J. Rheol., 34 (7), 1181, (1990)
45. V. G. Kulichin, O. V. Vasil'Eva, I. A. Litvinov, E. M. Antipov, I. L. Parsamyan, *Rheology and Morphology of Polymer Blends Containing Liquid Crystalline Component*, J. Appl. Polym. Sci., 42, 363-372, (1991)
46. D. Beery, S. Kening, A. Siegmann, *Structure Development During Flow of Polyblends Containing Liquid Crystalline Polymers*, Polym. Eng. Scie., 31, No. 6, (1991)
47. G. Crevecoeur, G. Groeninckx, *Fibril Formation in In Situ Composites of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer in a Thermoplastic Matrix*, J. Appl. Polym. Sci., 49, 839-849, (1993)
48. T. Limtasiri, A.I. Isayev, *Blends of thermotropic polyester with poly(phenylene oxide)*, J. Appl. Polym. Sci., 42, 2923-2932, (1991)
49. R. Viswanathan, A.I. Isayev, *Blends of a PPO/PS Alloy with a Liquid Crystalline Polymer*, J. Appl. Polym. Sci., 55, 1117-1129, (1995)
50. G.D. Choi, W.H. Jo, H.G. Kim, *The Effect of the Viscosity Ratio of Dispersed Phase to Matrix on the Rheological, Morphological, and Mechanical Properties of polymer Blends Containing a LCP*, J. Appl. Polym. Sci., 59, 443-452, (1996)
51. F.P. La Mantia, A. Valenza, M. Paci, P.L. Magagnini, *Rheology-Morphology Relationships in nylon 6 / Liquid Crystalline Polymer Blends*, Polym. Eng. Scie., 30, No. 1, (1990)
52. F.P. La Mantia, A. Valenza, *Shear Flow Characterization of blends containing Liquid Crystal Polymers*, Makromol. Chem. Macromol.Symp., 1992, 56, 151
53. A. I. Isayev, M. Modic, Polym. Compos., 1987, 8, 158
54. T. S. Chung, SPE ANTEC, 1987
55. S.C. Tjong, *Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics*, Mat. Sci. Eng. Reports, R 41, (2003), 1-60
56. J. He, J. Zhang, *LCP Blends*, in T. S. Chung (ed.), *Thermotropic Liquid Crystal Polymer*, Technomic Publishing Company, Inc., 2001
57. J. L. White, *Rheology and Structure Development in Processing Liquid Crystalline Polymer System*, J. Appl. Polym. Sci., 41, 241-267, (1985)
58. L. C. Sawyer and M. Jaffe, J. Mater. Sci., 21, 1987 (1986).
59. T. Weng, A. Hilmer, and E. Baer, J. Mater. Sci., 21, 744 (1986).

***MATERIALI, TECNICHE DI PROCESSO E DI
CARATTERIZZAZIONE***

3.1 MATERIALI UTILIZZATI

3.1.1 Matrice

La matrice termoplastica utilizzata in questo lavoro è una lega polimerica costituita da ossido di polifenilene modificato (PPO) e poliammide (PA 6,6), nota con il nome commerciale di Noryl® GTX e prodotta dalla General Electric.

Il termine “lega” è usato nell'industria delle materie plastiche per indicare miscele di polimeri immiscibili rese compatibili mediante un processo di modificazione delle proprietà di interfaccia delle due fasi (compatibilizzazione). In generale le più importanti leghe ingegneristiche in commercio sono preparate mediante “*reactive extrusion*”, intendendo con questo che la combinazione dei due polimeri e la formazione dell'agente interfacciale avviene “*in situ*” durante la miscelazione stessa.

Le miscele binarie di PPO e PA, infatti, sono completamente immiscibili e presentano proprietà meccaniche molto scadenti. Differenti tecniche sono descritte in letteratura per la compatibilizzazione di questa miscela. Tra queste, la più comune risulta essere quella di utilizzare PPO modificato con specie funzionali come Anidride Maleica o Glicidil Metacrilato, in grado di reagire con i gruppi terminali della poliammide durante la fase di miscelazione a formare un copolimero costituito dalla catena di PPO a cui è aggraffato la PA.

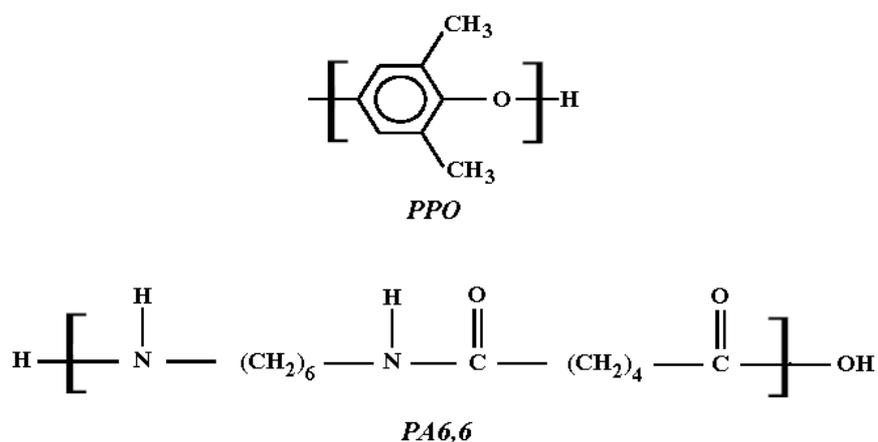


Figura 3.1 struttura chimica del PPO e della PA 6,6

Il copolimero PPO-g-PA formato in situ durante il processo di miscelazione tende a localizzarsi all'interfaccia tra le due fasi aumentandone l'adesione interfacciale attraverso legami fisici e/o chimici. Il processo conduce ad una significativa riduzione della dimensione delle particelle della fase dispersa, come si può osservare nella Figura 3.2, in cui è riportata un'immagine al TEM di tale miscela, dove il PA costituisce la matrice (parte chiara) ed il PPO la fase dispersa (particelle grigie) [3.5,6].

Questo tipo di tecnologia permette di coniugare la superiore resistenza al calore, la stabilità dimensionale ed il basso assorbimento d'acqua del PPO amorfo con l'elevata resistenza chimica, la maggiore fluidità (e quindi migliore processabilità) della poliammide semicristallina. Ne deriva un materiale di eccezionale resistenza chimica e termica con proprietà di rigidità e resistenza all'impatto molto elevate. La bassa densità della resina NORYL GTX non rinforzata può consentire una riduzione dei pesi fino al 25% rispetto alle resine con rinforzo in vetro o minerali. In aggiunta, tale resina offre un'ampia resistenza ambientale a svariati prodotti chimici, a detersivi, carburanti, ai grassi e agli oli comunemente utilizzati.

Queste caratteristiche fanno del Noryl GTX un tecnopolimero "high performance" che viene comunemente impiegato in tutti quei settori in cui vengono richieste proprietà superiori ed altamente specifiche, principalmente nel settore automobilistico.

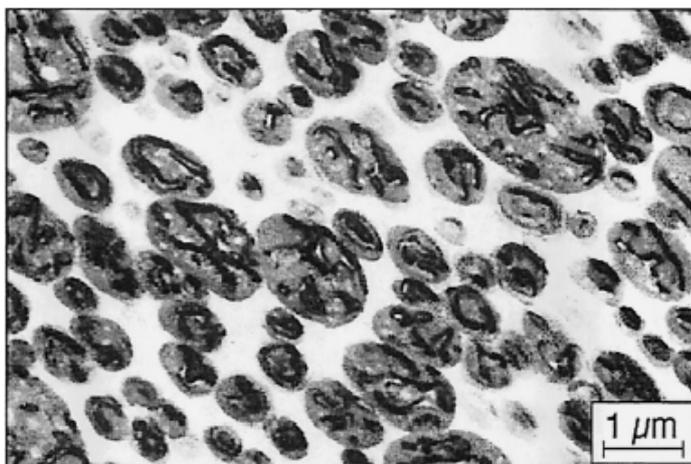


Figura 3.2 immagine al TEM della lega PPO/PA (Noryl GTX)

Infatti, grazie all'elevata T_g del PPO e la natura semicristallina della PA questa lega presenta un'elevata temperatura di distorsione al calore (HDT), caratteristica che gli permette di sopportare alte temperature senza subire deformazioni visibili e residue. Ciò rende possibile la diretta verniciatura dei componenti realizzati con questo materiale negli usuali forni utilizzati per i manufatti metallici (verniciatura "on-line"). Per questo motivo il Noryl GTX trova applicazione ogni qual volta plastiche e materiali metallici devono essere verniciati assieme alle alte temperature (180°-190°C) tipiche dei forni di cataforesi, come nell'industria automobilistica per i pannelli esterni della carrozzeria. Inoltre, la serie avanzata di Noryl GTX conduttivo contenente carbon black può essere verniciata elettrostaticamente senza l'aggiunta di elementi elettricamente conduttivi come per le plastiche tradizionali. Tali sostanze sono molto costose (tipicamente bisogna considerare un'aggiunta del 30% al costo della verniciatura) e richiedono un uso scrupoloso di solventi (aggiunta del 40% al costo) per essere conformi alle regolamentazioni ambientali.

Tra le applicazioni tipiche delle resine NORYL GTX® si possono individuare:

- Copri ruota per autoveicoli
- Pannelli verticali per carrozzerie di autoveicoli
- Componenti per la movimentazione dei materiali
- Componenti per il trasporto dei fluidi
- Portaspecchietti per autoveicoli e componenti per finiture esterne

3.1.2 Polimero Liquido Cristallino

Il polimero liquido cristallino termotropico utilizzato per questo lavoro, il Vectra A950 è un copoliestere composto approssimativamente dal 70-75 mol % di acido idrossibenzoico (HBA) e dal 25-30 mol % di acido idrossinaftenico (HNA).

La serie di polimeri liquido cristallini Vectra® sono una famiglia di resine high performance basata su di una tecnologia di produzione commercializzata dalla Ticona. Tale serie di polimeri è disponibile in una varietà di gradi, ciascuno dei quali caratterizzato da proprietà adatte ad ogni specifica applicazione. Tra questi, il Vectra della serie A è l'unico grado non rinforzato da fibre o rinforzi particellari.

Grazie all'elevata fluidità esibita, questa classe risulta essere particolarmente adatta per l'estrusione di tubi, film, lastre, per lo stampaggio di pezzi di qualità ed elevata precisione e per la realizzazione di fibre. I manufatti realizzati con questo materiale esibiscono un'ampia varietà di interessanti proprietà come elevata resistenza, alto modulo elastico, buone proprietà di barriera, basso coefficiente di espansione termica, alta resistenza termica e chimica ed eccellenti proprietà elettriche ed ottiche.

Il Vectra viene tipicamente impiegato per la realizzazione di componenti elettrici ed elettronici, cavi e connettori per fibre ottiche, e per applicazioni specifiche nell'industria automobilistica o aerospaziale. Spesso, infatti, tale materiale viene preferito ai comuni metalli, o ai polimeri termoplastici e termoindurenti a causa delle particolari proprietà esibite non ottenibili da altri materiali.

3.1.3 Sintesi del compatibilizzante

3.1.3.1 Procedura di preparazione

Il compatibilizzante reattivo utilizzato in questo lavoro è il copolimero stirene-glicidil metacrilato (SGM) sintetizzato attraverso polimerizzazione per sospensione nei nostri laboratori. Di seguito è riportata la procedura dettagliata seguita per la preparazione del copolimero, come descritto in letteratura [7].

- I. E' stato sciolto 1.25 g di polivinilalcol (PVA) in 600 cc di acqua in un pallone di vetro. La soluzione è stata portata a 80° C e messa in agitazione.
- II. Successivamente sono stati aggiunti alla soluzione 190 g di stirene e 10 g di glicid-metacrilato (monomeri) e 1 g di benzoin perossido (iniziatore). Il tutto è stato mantenuto in agitazione a 80° C ed in atmosfera controllata per 8 ore.
- III. Il prodotto ottenuto, in forma di microbiglie e polvere, è stato filtrato e successivamente sciacquato in acqua ripetutamente per eliminare il PVA ed i monomeri non reagiti. Infine il tutto è stato essiccato in una stufa sotto vuoto a 80°C per tutta la notte.

3.1.3.2 Polimerizzazione per sospensione

La polimerizzazione per sospensione consente di sintetizzare in un ambiente acquoso, molto vantaggioso per quanto riguarda problemi di inquinamento e smaltimento di calore, monomeri che sono totalmente o parzialmente insolubili in acqua e nei quali viene sciolto l'iniziatore.

La tecnica prevede innanzitutto la dispersione del monomero in acqua con formazione di minute gocce, e quindi di un emulsione, mediante un efficiente sistema di agitazione. La presenza dell'iniziatore solubile nel monomero fa sì che in ciascuna di queste gocce avvenga in piccola scala una polimerizzazione di massa con formazione di "perle" di polimero di notevole purezza.

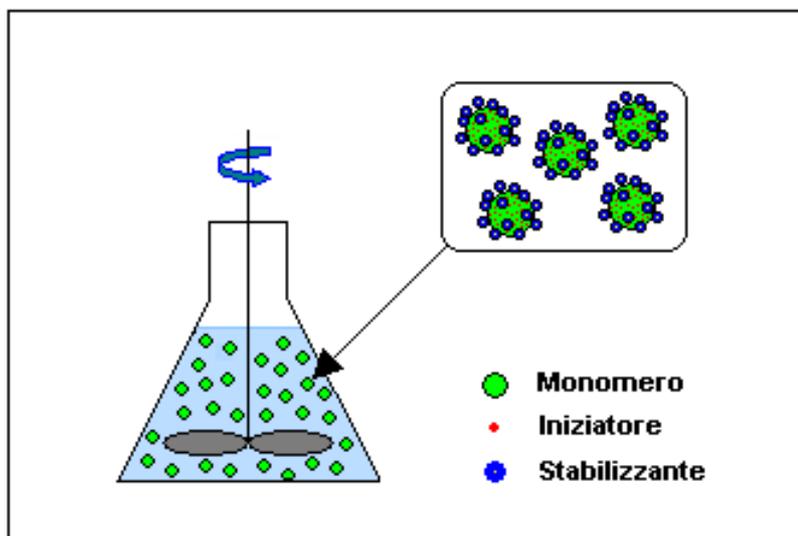


Figura 3.3 *polimerizzazione per sospensione*

Il problema principale di questo tipo di tecnica consiste nel prevenire i fenomeni di coalescenza delle gocce; infatti la tensione superficiale tende a ridurre il rapporto superficie-massa del monomero e quindi a formare gocce sempre più grosse mediante la coalescenza delle gocce più piccole. Per impedire che ciò avvenga, vengono aggiunte piccole quantità di sostanze solubili in acqua, in grado di inibire i fenomeni di coalescenza delle gocce, particolarmente negli stadi intermedi della polimerizzazione, quando le gocce sono costituite da miscele monomero-polimero che, a causa della viscosità media raggiunta, sono particolarmente appiccicose. All'inizio infatti la viscosità delle gocce è bassa e la coalescenza è bilanciata dall'agitazione che tende a riformare gocce separate, mentre verso la fine della reazione le gocce sono ormai "dure" (altissima viscosità) e non tendono più a coalescere. La funzione degli stabilizzanti della sospensione è quella di formare un sottile strato interfacciale intorno alle gocce rendendole elettricamente cariche dello stesso segno così che si respingano tra loro.

Le dimensioni delle gocce polimerizzate, e quindi delle perle di polimero che si formano, vanno da 0.1 a 0.5 mm di diametro. La distribuzione delle dimensioni delle gocce è il risultato dell'equilibrio che si stabilisce tra fenomeni di rottura e coalescenza che a sua volta è controllato dalla velocità di agitazione, dal rapporto monomero-mezzo

di sospensione e dal tipo e quantità di stabilizzanti. In generale la dimensione delle particelle decresce all'aumentare del contenuto di stabilizzante.

Le gocce solide vengono alla fine centrifugate e lavate per eliminare gli stabilizzanti. Il processo produce un polimero puro e ad alto peso molecolare medio, la cinetica di reazione è abbastanza veloce.

3.2 TECNOLOGIE DI PROCESSO

Esistono una serie di apparecchiature impiegate per miscelare i materiali polimerici tra loro o con altre sostanze come cariche, additivi e plastificanti, diverse fra di loro sia per la tecnica di miscelazione che per i prodotti risultanti. Svariati esperimenti hanno mostrato, infatti, che le proprietà fisiche dei prodotti variano significativamente con le tecniche utilizzate.

Attualmente si va sempre più diffondendo l'uso degli estrusori in grado di operare in maniera più economica ed efficiente e con volumi di materiale maggiori. La funzione principale di tali apparecchiature è quella di fondere il polimero e di conferire al fuso l'energia sufficiente per distribuire gli additivi o i filler uniformemente. Qui di seguito vengono descritte sinteticamente le più diffuse operazioni tecnologiche che sono l'estrusione e lo stampaggio ad iniezione.

3.2.1 Estrusione

La tecnologia di *estrusione* è un processo di trasformazione delle materie plastiche estremamente diffuso per la produzione di manufatti caratterizzati da sezioni simmetriche o asimmetriche che si ripetono identicamente lungo l'asse di estrusione. E' molto facile ottenere estrusi a sezioni simmetriche come quelle circolari (tubi pieni o vuoti, cavi) e rettangolari (lastre e film). La formatura avviene per spinta del fuso polimerico attraverso una filiera destinata ad impartire la forma desiderata.

L'*estrusore* è costituito sostanzialmente da un cilindro esterno resistente alla pressione, all'interno del quale gira una vite senza fine. Il materiale riscaldato ed omogeneizzato viene spinto fino al foro di uscita che è sagomato in base al prodotto finale che si vuole ottenere. Nelle linee di estrusione per film o laminati il foro (detto matrice) avrà sezione piatta, per tubi sezione circolare, per profilati forme più complesse. Una volta uscito dalla filiera il prodotto viene raffreddato ed assume la forma definitiva. Ne esistono diversi tipi sia monovite che bivate (a loro volta divisi in corotante o controrotante) e la scelta dipende dalle proprietà richieste dal prodotto finito, dalla produzione attesa oltre che da considerazioni economiche.

Un estrusore monovite è costituito da una vite che ruota all'interno di un cilindro riscaldato forzando il materiale compreso tra il nocciolo della vite ed il cilindro ad uscire attraverso la testa d'estrusione. Il trasporto del materiale è realizzato grazie alle forze di attrito presenti tra il polimero e il barrel. Nella zona iniziale il polimero alimentato dalla tramoggia sotto forma di granuli o polvere, è solido mentre man mano che avanza dalla zona di alimentazione la sua temperatura va crescendo sia a causa del riscaldamento sia a causa dell'attrito fra le superfici metalliche ed il polimero solido. Nella parte finale in cui il materiale è completamente fuso l'estrusore funziona come una pompa costringendo il fuso a fuoriuscire dalla testa. Questi tipi di estrusori pur essendo dal punto di vista meccanico macchinari non complessi, e quindi anche di facile utilizzo, presentano lo svantaggio di avere capacità di miscelazione ed omogeneizzazione limitate. Il loro impiego nella produzione di compound è considerato una soluzione economica ma di bassa qualità, generalmente destinata al recupero o a materiali di seconda scelta.

Gli estrusori bivate sono un'evoluzione di quelli monovite sviluppati per superare i limiti della scarsa miscelazione. Si possono distinguere tra corotanti e controrotanti, dove questi due termini identificano il funzionamento di ciascuna vite e determinano differenti impieghi e applicazioni delle due tecnologie (figura 3.4). Gli estrusori bivate pur essendo dal punto di vista meccanico apparecchiature più complesse, e quindi più costose rispetto a quelle monovite, offrono rispetto a queste il vantaggio di un'aumentata potenzialità ed efficienza con minore intervallo di permanenza e basso costo d'esercizio.

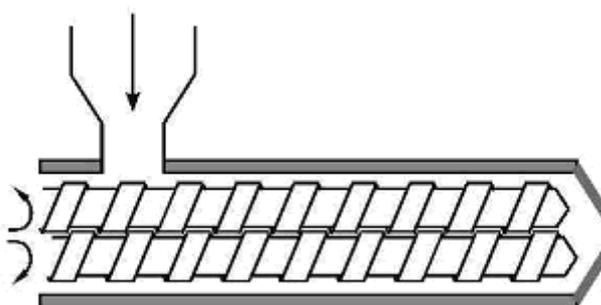


Figura 3.4 *rappresentazione schematica di un estrusore bivate*

3.2.2 Stampaggio ad iniezione

La tecnologia di stampaggio a iniezione è la più diffusa per produrre oggetti in plastica in grosse quantità e con un ottimo rapporto prezzo qualità. Questo tipo di processo consente inoltre di ottenere brevi tempo di ciclo ed una precisa e costante riproduzione.

I manufatti ottenuti possono avere forme tridimensionali qualsiasi e dimensioni comprese tra qualche millimetro (piccoli ingranaggi, componentistica) a qualche metro (componenti per le auto, vasche, ecc).

I macchinari utilizzati per questa tecnologia comprendono sostanzialmente due parti: quella di iniezione e quella contenente lo stampo. Il polimero, passando dalla tramoggia al cilindro, viene portato al punto di fusione e iniettato ad alta velocità e sotto alta pressione (1000-2000 bar) in uno stampo “freddo” attraverso l'ugello, grazie alla spinta della vite punzonante. Raffreddandosi il materiale assume la forma delle cavità dello stampo e successivamente viene estratto. Il sistema viene tenuto sotto pressione durante tutto il processo di formatura per poter compensare eventuali variazioni di volume (ritiro) del materiale con l'iniezione di altra plastica.

L'operazione di stampaggio è non stazionaria e deve essere necessariamente molto rapida per evitare che il fluido polimerico si raffreddi sino a diventare solido già durante il trasferimento dalla camera calda allo stampo. Il trasferimento si effettua attraverso canali di diametro piccolo (runners) posti nello stampo. In essi si realizzano gradienti di velocità di taglio molto elevati ($\cong 10^4 \text{ s}^{-1}$). Ciò è necessario perché la potenza in essi dissipata si converte in calore che riscalda il fuso polimerico. Nonostante l'elevato rapporto superficie-volume dei gate che favorisce una veloce dispersione del calore, il materiale riesce a mantenersi sufficientemente caldo così da giungere e riempire lo stampo completamente. Per superare la caduta di pressione (anche 2000 bar) necessaria a fornire la portata richiesta in così breve tempo, si usa come pistone la vite dell'estrusore che nel periodo di plastificazione del ciclo di stampaggio ha alimentato la camera calda. Nel periodo di iniezione la vite trasla dopo che naturalmente è stata fermata la sua rotazione.

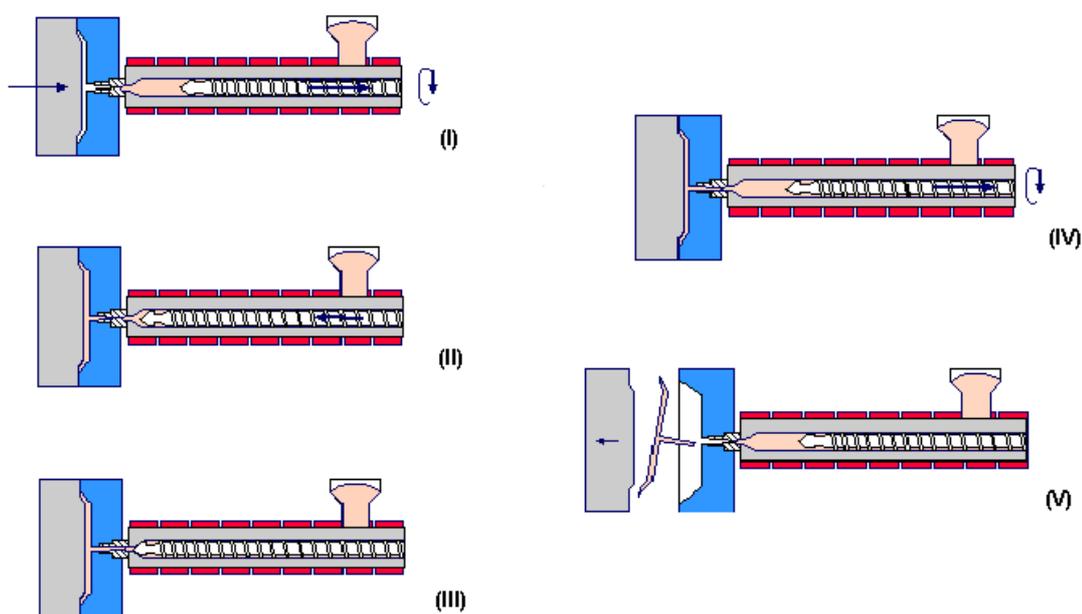


Figura 3.5 schematizzazione delle fasi del ciclo di stampaggio

La Figura 3.5 mostra schematicamente una macchina di stampaggio ad iniezione nelle varie fasi del ciclo di stampaggio. Il processo può essere schematizzato come la successione delle seguenti operazioni:

- I. *Plastificazione* (fusione) del polimero che caricato nella tramoggia sotto forma di granuli viene portato allo stato fuso e caricato nella camera di iniezione. La vite ruota ed arretra accumulando polimero fuso nella camera .
- II. *Riempimento* dello stampo con il polimero fuso. La vite, la cui rotazione è stata bloccata, trasla in avanti come un pistone spingendo il materiale nella cavità fredda.
- III. *Mantenimento* della pressione durante la quale altro materiale viene forzato nella cavità al fine di compensare il ritiro dovuto alla solidificazione del manufatto.
- IV. *Raffreddamento* del materiale all'interno dello stampo durante il quale si ha la completa solidificazione del manufatto. La vite comincia ad arretrare e ad accumulare materiale per il successivo ciclo.
- V. *Apertura* dello stampo ed estrazione del prodotto finito

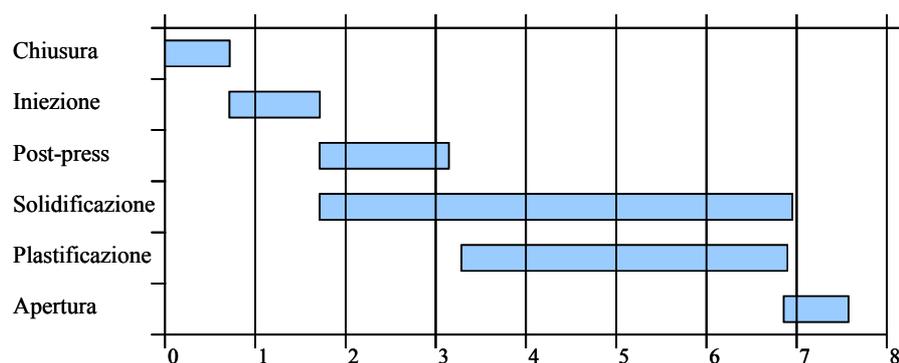


Figura 3.6 tempi operativi tipici di un ciclo di stampaggio

Nella Figura 3.6 sono mostrati i tempi operativi tipici di un ciclo di stampaggio. Il tempo totale comprende il tempo di chiusura dello stampo, il tempo di iniezione, il tempo di post pressione, il tempo di plastificazione associato alla rotazione della vite dell'estrusore che spinge avanti, fondendolo, il polimero di alimentazione, ed il tempo di apertura dello stampo. Il tempo di post-pressione è quello durante il quale il materiale appena iniettato comincia a raffreddarsi e diminuisce di volume ritirandosi.

La figura 3.7 mostra invece l'andamento della pressione all'interno dello stampo in funzione del tempo. La pressione sale dal valore atmosferico sino a quello che si ha appena lo stampo è riempito (tratti I e II). La pressione viene poi mantenuta per il periodo di compattamento (III) necessario a compensare il ritiro del materiale intervenuto a causa del raffreddamento. Dopo la chiusura del gate (IV) la pressione agente all'interno dello stampo, oramai separato dal resto della macchina, scende sino a che lo stampo viene aperto. La pressione richiesta nella camera di iniezione è superiore alla pressione che si realizza nello stampo e può essere calcolata in prima approssimazione come somma di due contributi. Il primo rappresenta le perdite di carico opposte al passaggio del flusso, in serie, dall'ugello, dai canali di adduzione allo stampo ed infine dai canali e dalla cavità dello stampo considerati a pressione atmosferica. Questo contributo dipende dalla geometria del sistema, dalla velocità di trasferimento e dalla viscosità del polimero. Il secondo contributo è rappresentato dal salto di pressione necessario per comprimere il materiale dalle condizioni atmosferiche sino alla pressione che si ha nello stampo, e tiene conto del possibile ritiro volumetrico. La pressione massima necessaria per spingere e comprimere il fuso polimerico entro lo stampo è quindi dato dalla somma di tutti questi contributi.

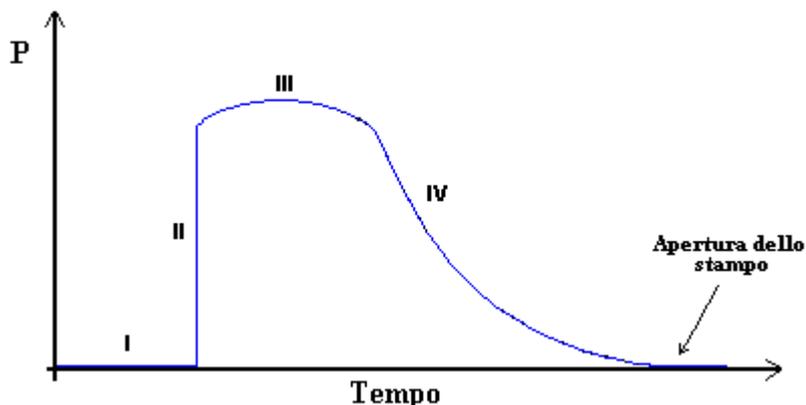


Figura 3.7 andamento della pressione in funzione del tempo all'interno dello stampo

3.2.3 Simulazione del processo di stampaggio

Nelle fasi che portano alla realizzazione di un componente in plastica, partendo dalla progettazione sino alla produzione per stampaggio, la richiesta comune è quella dell'ottimizzazione. La necessità è di massimizzare funzionalità e qualità minimizzando tempi e costi.

Per evitare i costi elevati e i ritardi associati ai problemi rilevati all'inizio del processo produttivo, è necessario prendere in considerazione gli effetti combinati della geometria del pezzo, della scelta dei materiali, della progettazione dello stampo e delle condizioni di elaborazione sulla processabilità di uno specifico pezzo. Utilizzando strumenti di analisi predittiva per simulare il processo di stampaggio a iniezione, le aziende possono valutare e ottimizzare le interazioni fra queste variabili prima dell'inizio della produzione, quando il costo derivante dal cambiamento è irrilevante mentre l'impatto della modifica è determinante. L'interazione con il modello virtuale rende veloce la verifica della stampabilità e della capacità del prodotto di soddisfare i requisiti richiesti, consentendo di ridurre il ricorso a metodi di sviluppo e messa a punto di tipo “prova e correggi”, non più compatibili con la velocità di cambiamento del mercato attuale.

La *simulazione del processo* di stampaggio ad iniezione, permette di ottimizzare il disegno progettuale dello stampo, dal dimensionamento dei canali di iniezione e

condizionamento termico, fino giungere al calcolo dei ritiri e delle deformazioni del manufatto. Le simulazioni sono basate sull'analisi agli elementi finiti (FEM) che utilizza il modello geometrico del manufatto per la definizione degli input di calcolo.

La simulazione di processo dello stampaggio ad iniezione di un manufatto si compone delle seguenti fasi:

- realizzazione del modello FE partendo dai modelli CAD della cavità stampo e dei sistemi di iniezione e condizionamento;
- definizione delle proprietà dei materiali: proprietà termo-fisiche, meccaniche e reologiche.
- definizione dei parametri di processo: tempo e temperature di iniezione, tempi e pressioni di compattamento, tempo di raffreddamento, caratteristiche del condizionamento;
- esecuzione del calcolo termofluidodinamico per le tre fasi fondamentali di riempimento, compattamento e raffreddamento componente.

Questi prodotti di analisi, tra cui il più diffuso è il Moldflow Plastics Insight® (MPI®), sono in grado di simulare anche le varianti più significative del processo di stampaggio ad iniezione quali il flusso e l'impaccamento dei materiali plastici, il raffreddamento dello stampo, il ritiro e la deformazione dei componenti per i processi di stampaggio a iniezione di materiali termoplastici, in co-iniezione e a iniezione-compressione.

I risultati della simulazione possono venire visualizzati sotto forma di grafici o mappe di colore. I risultati che si rendono disponibili dall'analisi di riempimento comprendono: distribuzioni di temperatura e pressione, gradienti di velocità e taglio, isocrone del fronte di flusso (Figura 3.8), percentuali di guaina solidificata, orientazione fibre, forza di chiusura richiesta alla pressa. Con i risultati si evidenziano inoltre le criticità della fase di processo quali il non completo riempimento della cavità, gli intrappolamenti d'aria e la formazione di eventuali giunzioni.

I risultati dell'analisi di compattamento forniscono informazioni relative ai ritiri volumetrici differenziali ed ai risucchi che influenzano in maniera rilevante il rispetto delle tolleranze dimensionali richieste, in fase di progetto, dal componente. I risultati delle analisi di raffreddamento forniscono delle indicazioni sulle distribuzioni di temperatura del componente e dello stampo, sui tempi di solidificazione, sui tempi di ciclo e sulle deformazioni occorse nel processo di stampaggio (Figura 3.8).

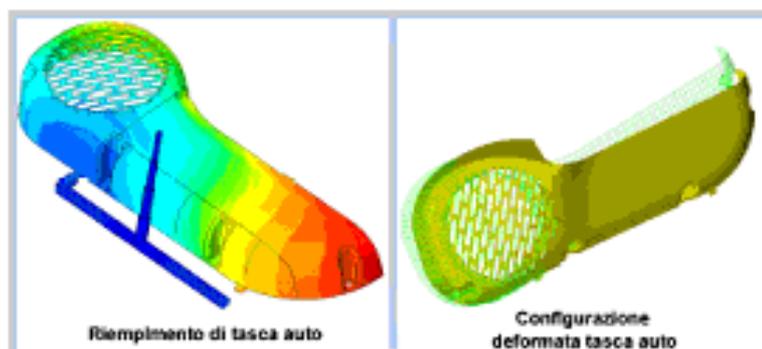


Figura 3.8 esempio dei risultati della simulazione

In particolare grazie alle analisi di MPI, è possibile simulare le fasi di riempimento, impaccamento e raffreddamento dei processi di stampaggio di materiale termoplastico utilizzando materiali con o senza aggiunta di riempitivi e fibre di rinforzo e prevedere i fenomeni post-stampaggio come la deformazione della parte. È anche possibile simulare il flusso e la reticolazione dei processi di stampaggio per materiali termoindurenti.

MPI dispone di un database completo con oltre 7.800 materiali termoplastici caratterizzati per l'utilizzo nell'analisi CAE della plastica, materiali termoindurenti, liquidi refrigeranti e materiali per gli stampi e funzionalità di analisi specifiche che tengono conto delle diverse caratteristiche delle macchine per stampaggio a iniezione. MPI è particolarmente apprezzato per la sua velocità e precisione e viene impiegato per la più vasta gamma di geometrie di progettazione per risolvere problematiche di produzione associate ai processi di stampaggio della plastica.

3.3 PREPARAZIONE DELLE MISCELE

Allo scopo di valutare l'effetto dell'incorporazione del polimero liquido cristallino sulla matrice termoplastica sono state realizzate tre miscele a diversa composizione con un contenuto di TLCP pari al 1, 2, e 5% in peso. Successivamente, per valutare l'effetto del compatibilizzante, a tali miscele è stato aggiunto, in fase di miscelazione, il copolimero reattivo stirene-glicidilmetacrilato sintetizzato in percentuale pari al 2 e 5%. Tali miscele sono state preparate mediante l'utilizzo di un estrusore bivate HAAKE, avente viti coniche, controrotanti, a filettatura *intermeshing*, di lunghezza pari a $L=300\text{mm}$. Il particolare design delle viti consente di avere diversi livelli di shear, e quindi di miscelazione, lungo l'asse delle viti stesse.

L'estrusione delle miscele e della matrice pura è stata effettuata scegliendo come profilo di temperature, a partire dalla zona di alimentazione verso la testa, $270^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C} - 280^{\circ}\text{C} - 270^{\circ}\text{C}$ ed una velocità di rotazione delle viti compresa tra 30 e 45 rpm. I materiali estrusi sono stati raffreddati in acqua e successivamente ridotti in granuli con l'ausilio di un pellettizzatore. Tutti i materiali prima di essere processati sono stati essiccati in stufa, sotto vuoto, a 120°C per tutta la notte.

Tutte le miscele ottenute sono state successivamente stampate in barrette rettangolari mediante un macchinario per stampaggio ad iniezione. Le condizioni di stampaggio utilizzate sono state: 1) profilo di temperature, a partire dalla zona di alimentazione verso la testa, $280^{\circ}\text{C} - 290^{\circ}\text{C} - 290^{\circ}\text{C}$ e 300°C ; 2) pressione di iniezione 22 bar; 3) tempo di iniezione 10 sec.

Da tali barrette sono stati ricavati per lavorazione meccanica i provini di dimensioni pari a 80-10-4 mm, con i quali sono state condotte le prove meccaniche.

3.4 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

Il problema principale nello sviluppo di miscele polimeriche è la previsione e la caratterizzazione della miscibilità. Per determinare le proprietà chimico-fisiche o meccaniche nonché la morfologia si può ricorrere a diversi metodi di analisi. Tra le tecniche più comuni e utilizzate per caratterizzare miscele polimeriche si ricordano: l'analisi termica, la spettroscopia infrarossa e la microscopia ottica e a scansione elettronica, le misure di viscosità e delle proprietà meccaniche.

L'analisi termica comprende un gran numero di metodologie in cui vengono misurate le variazioni di una serie di proprietà delle miscele in presenza di un programma controllato di temperatura. Tra queste particolare importanza rivestono la calorimetria differenziale a scansione (DSC), l'analisi dinamica meccanica (DMA), l'analisi termomeccanica (TMA), in quanto permettono di evidenziare gli intervalli di temperatura o di frequenza, in cui le proprietà misurate subiscono delle variazioni a causa di transizioni o rilassamenti caratteristici del sistema.

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) è un utile strumento di analisi delle miscele polimeriche che viene impiegata per analizzare le transizioni termiche (fusione e transizione vetrosa) e per evidenziare i fenomeni esotermici ed endotermici associati ai processi chimico-fisici indotti dalle variazioni della temperatura. Questa tecnica permette di ricavare informazioni sulla miscibilità dei componenti della miscela.

Un indice della miscibilità di due sostanze polimeriche amorfe o parzialmente cristalline è la temperatura di transizione vetrosa della miscela. Generalmente blends polimeriche miscibili evidenziano un'unica T_g compresa tra quelle dei componenti puri e dipendente dalla composizione specifica del sistema. Al contrario, per sistemi immiscibili si osservano due diverse T_g , che possono discostarsi da quelle dei componenti puri a seconda del grado di compatibilità di ciascun componente rispetto all'altro. Nei sistemi polimerici oltre alla valutazione delle temperature di transizione vetrosa, vengono valutati anche gli effetti sul punto di fusione e sulla cristallizzazione dei componenti cristallizzabili. Ad esempio, nel caso in cui la miscela contenga un componente cristallizzabile, l'analisi della depressione del punto di fusione, del componente cristallino è un indice della presenza di interazioni intermolecolari tra i vari componenti.

Oltre alla variazione delle temperature di transizione vetrosa e di fusione la presenza di un secondo componente può influenzare anche il processo di cristallizzazione ed in particolare la temperatura in corrispondenza della quale si ha la massima velocità. Il processo di mescolamento può dar luogo a diversi possibili effetti: la cristallizzazione non viene alterata, viene ritardata o accelerata, può essere soppressa o infine può accadere che venga resa possibile la cristallizzazione di polimeri usualmente amorfi.

La morfologia dei polimeri può essere analizzata utilizzando un'ampia gamma di tecniche di microscopia, ottica ed elettronica, e di diffrazione le quali possono essere utilizzate anche per lo studio della struttura.

La *microscopia elettronica a scansione (SEM)* è una delle tecniche più diffuse per lo studio di miscele polimeriche. L'analisi della forma, della dispersione, e della grandezza della fase dispersa all'interno della matrice è un aspetto fondamentale per la progettazione ed ottimizzazione della struttura finale della miscela. La morfologia delle particelle liquido cristalline dipende da molti fattori, tra cui i principali sono il contenuto di LCP, le proprietà reologiche e la compatibilità dei componenti e le condizioni di processo; molto importante risulta essere anche l'aspetto dell'adesione interfacciale tra le due fasi. Nelle blends miscibili le particelle disperse presentano una buona adesione con la matrice e non si individuano microvuoti in corrispondenza dell'interfase. Tipicamente il diametro di una particella di LCP per un sistema immiscibile non raggiunge valori inferiori a 1-5 μm , mentre per i sistemi miscibili le dimensioni sono molto minori. Dall'analisi e dal confronto delle caratteristiche morfologiche della fase liquido cristallina per le miscele non compatibilizzate e per quelle compatibilizzate può essere valutato l'effetto del compatibilizzante utilizzato.

La *spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR)* è uno strumento largamente utilizzato per lo studio della miscibilità dei componenti delle miscele polimeriche soprattutto per la rapidità dell'analisi. Questa tecnica permette di individuare i picchi di assorbimento caratteristici dei gruppi funzionali specifici della macromolecola, che sono sensibili ad una serie di fattori come l'impacchettamento, il grado di ordine strutturale, l'orientazione. Variazioni dei parametri spettroscopici dei diversi picchi che costituiscono lo spettro, e cioè la frequenza (energia) l'intensità (carattere dipolare) e la forma (intorno chimico dei legami) sono evidenza diretta di cambiamenti della struttura chimica del composto molecolare. Nel caso delle miscele

polimeriche l'analisi consente di identificare le interazioni molecolari e le eventuali reazioni chimiche che avvengono tra i vari componenti attraverso il confronto degli spettri di assorbimento della miscela stessa e quelli dei polimeri di partenza.

Le miscele preparate come descritto nel presente capitolo a diverse percentuali di TLCP sono state analizzate al fine di valutare l'effetto dell'incorporazione di tale componente sulle proprietà fisico-chimiche, reologiche e meccaniche della lega in esame.

A tale scopo tali materiali sono stati sottoposti ad un'approfondita caratterizzazione reologica e morfologica (SEM) al variare della composizione del sistema e delle condizioni operative (intensità di flusso e temperatura), ad una caratterizzazione meccanica, ed infine termica (calorimetria e termogravimetrica e termomeccanica).

A partire dai risultati ottenuti con i vari metodi d'analisi è stata verificata la concreta realizzabilità del progetto attraverso prove di stampabilità e simulazioni della fase dello stampaggio ad iniezione. Tali prove sono state eseguite in collaborazione con la società TPA Plast.

Nell'ultima parte della ricerca è stato valutato l'effetto del compatibilizzante sulle proprietà esaminate di tali miscele. Le miscele prodotte a diversa percentuale di compatibilizzante sono state caratterizzate mediante test di miscelazione, spettroscopia FTIR ed analisi reologica e morfologica.

3.4.1 Caratterizzazione strutturale

Per studiare l'influenza della presenza del polimero liquido cristallino su alcune proprietà fisiche e sul comportamento termico della matrice termoplastica sono state eseguite diverse tecniche di analisi termica sui vari campioni: l'analisi calorimetrica, l'analisi termogravimetrica, l'analisi termomeccanica.

L'analisi calorimetrica (DSC) è stata condotta sui componenti puri e sulle varie miscele per valutare l'effetto della presenza del polimero liquido cristallino sulla fusione e sulla cristallizzazione del sistema al variare della composizione. Le scansioni di riscaldamento e raffreddamento sono state effettuate con un calorimetro a scansione differenziale della TA Instruments (DSC Q1000). Tutti i campioni sono stati sottoposti a una doppia scansione di riscaldamento da 30°C a 300°C, e ad una di raffreddamento

da 300°C a 30°C con una velocità di 10°C/min in atmosfera di azoto. Il doppio scan di riscaldamento è stato eseguito per conferire ai vari campioni una storia termica equivalente.

L'analisi termogravimetrica (TGA) è stata condotta su tutti i campioni per valutare l'effetto del polimero liquido cristallino sulla degradazione della matrice. Tali misure sono state effettuate per mezzo di una termobilancia verticale della TA Instruments (TGA 2950). Le prove sono state eseguite in atmosfera di azoto, in un intervallo di temperatura compreso tra 30° a 800°C e con una rampa di riscaldamento di 10°C/min. Tale analisi è servita principalmente a valutare la stabilità termica dei campioni alle alte temperature ed ha permesso di verificare l'eventuale miglioramento della stabilità dal punto di vista degradativo delle miscele rispetto ai componenti puri.

L'analisi termomeccanica (TMA) ha permesso di studiare gli effetti della temperatura sulle dimensioni dei vari campioni e, quindi, di calcolare i coefficienti di dilatazione termica lineare (CTE). Per tutti i materiali un aumento della temperatura si traduce in una variazione della lunghezza, della larghezza, o dello spessore che risulta essere proporzionale alla variazione di temperatura stessa. La deformazione conseguente è esprimibile secondo la relazione:

$$\varepsilon = \alpha (T - T_0)$$

nella quale α è il *coefficiente di dilatazione termica lineare*, che varia con la temperatura, T_0 e T sono rispettivamente la temperatura iniziale (alla quale il solido si considera indeformato) e quella finale.

L'analisi TMA è stata eseguita sottoponendo i vari campioni stampati ad iniezione ad una scansione di riscaldamento da 0°C a 140°C con una velocità di 5°C/min applicando una sollecitazione di 0.05 N. Il calcolo del coefficiente di espansione termica è stato effettuato per l'intervallo di temperatura tra 20° e 60° C e quello tra 80° e 120°C esclusivamente nella direzione coincidente a quella di flusso.

La morfologia dei vari campioni è stata analizzata mediante un *microscopio a scansione elettronica (SEM)* sia sui campioni estrusi con il reometro a capillare che su quelli stampati ad iniezione. Le micrografie sono state realizzate su superfici di frattura ottenute criogenicamente (in azoto liquido) e spruzzate con oro per mantenere il contatto elettrico tra il campione ed il sostegno dello stesso, all'interno del microscopio.

3.4.2 Caratterizzazione reologica

Test preliminari di miscelazione sono stati condotti allo scopo di valutare l'andamento del momento torcente (connesso alla viscosità del fuso) in funzione del tempo e della percentuale di TLCP durante la fase di processo. Tali test sono stati effettuati utilizzando un miscelatore *batch* bibite Haake, avente capacità pari a 50 cc, alla temperatura di 280°C e con una velocità di miscelazione pari a 30 rpm.

Le misure reologiche in flusso di shear per le miscele non compatibilizzate sono state eseguite per mezzo di un reometro a capillare della Rheometric Scientific (ACER 2000) utilizzando capillari con un diametro $D = 1$ mm e rapporto $L/D = 10, 20, 30$. Le misure sono state eseguite per tutte le miscele a 280°C, 290°C e 300°C (temperature generalmente impiegata per processare tali materiali), investigando un range di velocità compreso tra $10^3 - 10$ s⁻¹. Le prove sulle miscele compatibilizzate sono state effettuate esclusivamente a 280°C con il capillare da $L/D=30$.

3.4.3 Caratterizzazione meccanica

Le proprietà meccaniche a flessione delle varie miscele sono state determinate con un dinamometro universale (Instron) adattato ad una tipologia di prova "three point bending" secondo la norma ISO 178. Tale metodo viene utilizzato per lo studio del comportamento a flessione delle provette e per determinare la resistenza a flessione, il modulo ed altri aspetti delle relazioni sforzo/deformazione nelle condizioni definite.

Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente, su provette di dimensioni standard pari a 80×10×4 mm ottenute per lavorazione meccanica a partire da barrette stampate, con una velocità costante di prova pari a 2 mm/min ed una distanza fra i supporti di 64 mm come schematizzato nella figura 3.9.

Le proprietà ad impatto delle varie miscele sono state determinate con l'ausilio di una macchina per prova d'urto a pendolo della CEAST sistemata per una tipologia di prova Charpy secondo la norma ISO 179/1eA. Tale tipo di prova viene utilizzato per lo studio del comportamento di specifiche provette sottoposte a determinate sollecitazioni d'urto per stimare la fragilità o la tenacità delle provette stesse, entro le limitazioni dovute alle

condizioni di prova. La designazione del metodo, come prescritto dalla norma, equivale a dire che le prove sono state eseguite su provette del tipo (1) di dimensioni pari a $80 \times 10 \times 4$ mm ottenute per lavorazione meccanica a partire da barrette stampate, in cui è stato realizzato un intaglio di tipo (A), con raggio di base dell'intaglio pari a 0.25 ± 0.05 mm e larghezza restante alla base dell'intaglio pari a 8.0 ± 0.2 mm, scegliendo una direzione d'urto di costa (e) rispetto allo spessore della provetta (figura..).

Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente, con velocità d'urto pari a 0.99 m/s con un pendolo caratterizzato da un energia nominale di 3.59 J scegliendo una distanza tra i supporti di 62 mm. Sono state esaminate un minimo di 8 provette a prova.

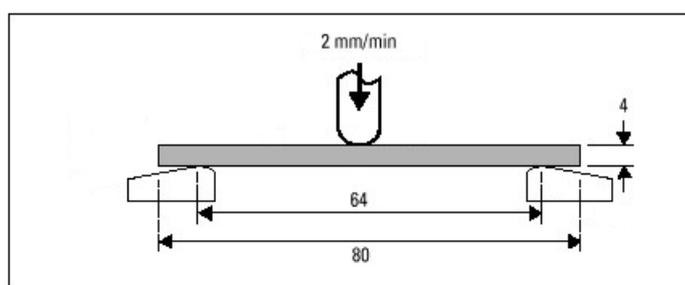


Figura 3.9 prova di flessione

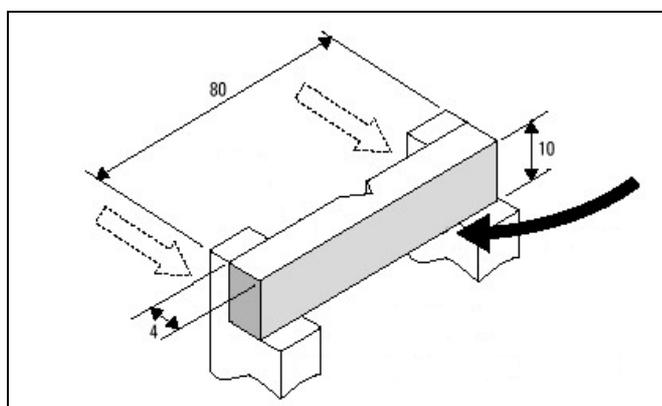


Figura 3.10 prova ad impatto Charpy

3.5 BIBLIOGRAFIA

1. M. Weber, *Polymer Blends: Materials with versatile properties*, Macromol. Symp., 163, 235-250, 2001
2. M. Weber, *Engineering Polymer Alloys by Reactive Extrusion*, Macromol. Symp., 181, 189-200, 2002
3. US 4,315,086 (1982), Sumitomo Chemical Company Ltd.,invs.: K. Ueno, T. Maruyama
4. US 4,338,412 (1982), Sumitomo Chemical Company Ltd.,invs.: K. Ueno, T. Maruyama
5. EP 129 825 (1985), General Eletric, invs.: V. Abolins, J. E. Betts, F.F. Holub
6. US 5,357,003 (1994), General Eletric, invs.: H. J.E. Smits, R. Van der Meer, A.H.L. Groothius
7. D.Y. Chang, F.C. Chang, *In Situ Reactive Compatibilized Noryl / LCP Blends*, J. Appl. Polym. Sci., 56, 1015-1028, (1995)
8. J. M. McKelvey, *Polymer Processing*, J.Wiley & Sons, New York, (1979)
9. Z. Tadmor, *Principles of Polymer Processing*, J.Wiley & Sons, New York, (1979)

RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 TEST PRELIMINARI DI MISCELAZIONE

L'andamento dei valori del momento torcente (torque) in funzione del tempo e della percentuale di LCP ottenuti durante la fase di miscelazione alla temperatura di 280°C è riportato in Figura 4.1 per i vari sistemi analizzati.

Le curve di torque mostrano il tipico profilo a tre stadi: l'aumento iniziale dei valori del torque, corrispondente alla fase iniziale di caricamento del miscelatore, è seguito da una diminuzione degli stessi a causa della fase transitoria di fusione dei materiali polimerici in miscelazione. E' presente, infine, la fase di stabilizzazione che come si può osservare dalla figura avviene più lentamente nel caso delle miscele. E' questo lo stadio che, volutamente, ha occupato la maggior parte del tempo totale di miscelazione.

Da tali curve risulta evidente che la presenza del polimero liquido cristallino determina una significativa riduzione dei valori del torque e che tale riduzione è relativamente poco significativa all'aumentare della percentuale di LCP. La diminuzione dei valori di torque ottenuti durante la fase di miscelazione si traduce in una diminuzione dell'energia totale consumata durante l'operazione di processo.

Nella Figura 4.2 è riportato il valore dell' energia totale consumata durante la fase di miscelazione dei vari materiali ricavata dall'integrazione delle curve di torque nel tempo. Come si può osservare l'energia diminuisce all'aumentare del contenuto di LCP nella miscela. Questo è un vantaggio in termini di processabilità, in quanto le miscele possono essere lavorate con le stesse tecniche di processo e nelle stesse condizioni operative della matrice, con minori consumi d'energia.

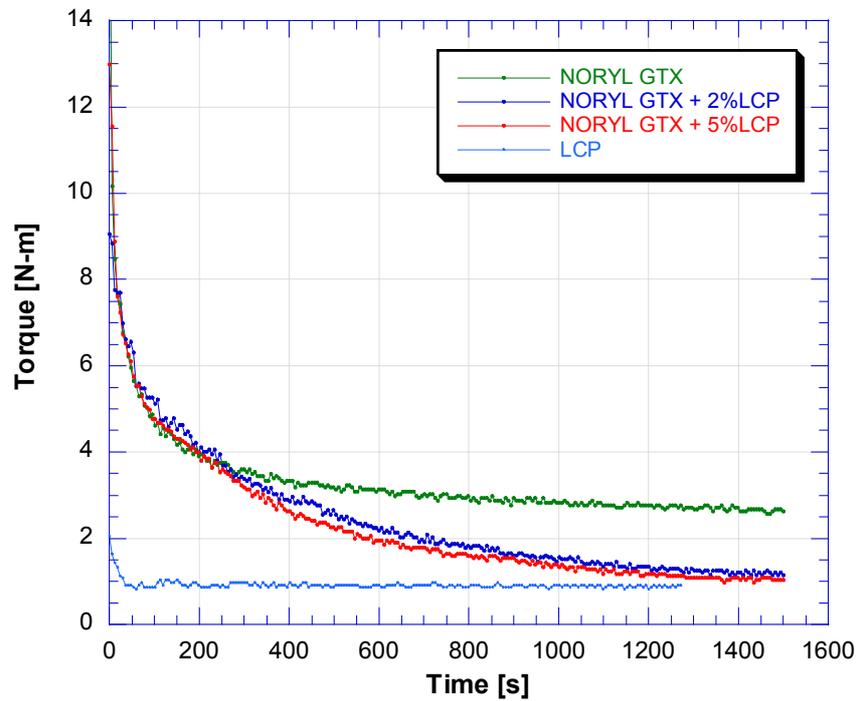


Figura 4.1 andamento del torque in funzione del tempo per il Noryl GTX e le miscele a diversa percentuale di LCP

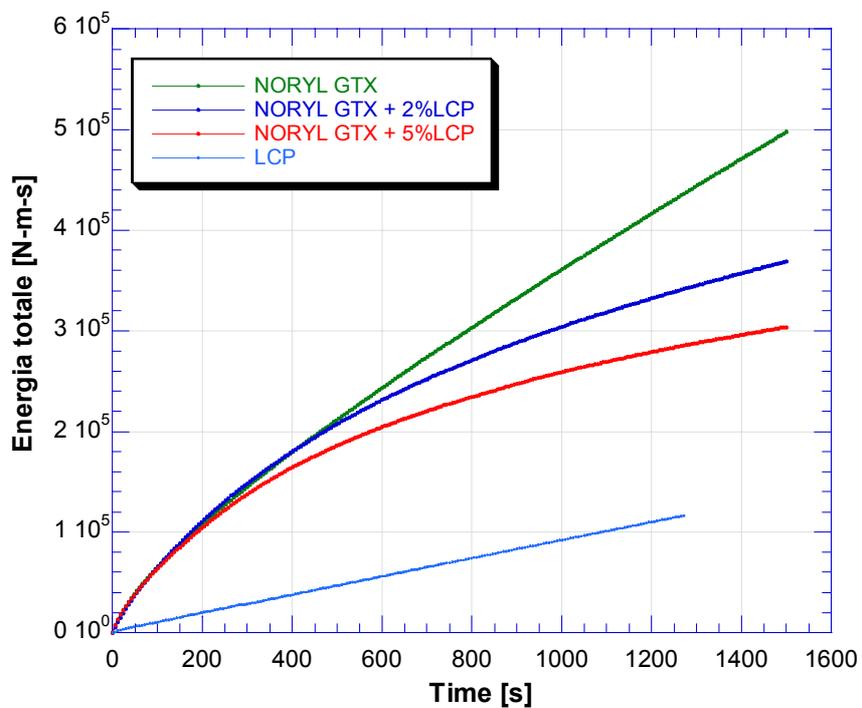


Figura 4.2 energia consumata nella miscelazione in funzione del tempo per per il Noryl GTX e le miscele a diversa percentuale di LCP

I valori di torque ottenuti in fase di miscelazione dipendono da una serie di fattori tra cui viscosità dei materiali, temperatura, livello di riempimento della camera e velocità di rotazione. In particolare, a parità di condizioni operative, i valori misurati nella regione dopo la stabilizzazione possono essere correlati alle proprietà viscosive del fuso. Il miglioramento delle caratteristiche di processo può essere quindi ricondotto alla riduzione dei valori di viscosità esibita dalle miscele e alla riduzione del coefficiente di attrito tra polimero e parti metalliche.

In conclusione, l'aggiunta del polimero liquido cristallino al tecnopolimero in esame, la cui difficile lavorabilità può costituire una severa limitazione al suo utilizzo, ne migliora la processabilità determinando una diminuzione significativa della viscosità. E' possibile acquisire le migliori proprietà reologiche delle miscele anche con piccole quantità del polimero liquido cristallino.

Questi risultati sono di grande rilevanza tecnologica in quanto nelle operazioni di trasformazione il miglioramento della lavorabilità e la minimizzazione dei costi sono aspetti fondamentali per l'ottimizzazione del processo.

4.2 PROPRIETÀ REOLOGICHE

Le misure delle proprietà reologiche in flusso di shear sono state eseguite, sui componenti puri e sulle varie miscele, con un reometro a capillare ($L/D=30$) nel range di velocità compreso tra $10-10^3 \text{ s}^{-1}$ alle temperature di 280° , 290° e 300°C . Questo, infatti, è il range di temperature generalmente impiegato per processare il Noryl GTX.

Nella Figura 4.3 sono riportati i diagrammi di flusso, in scala logaritmica, per il Noryl GTX ed il Vectra alle tre temperature di prova.

Nel range di velocità e di temperatura esaminate, i due materiali esibiscono comportamento non-newtoniano con andamento fortemente shear thinning anche in corrispondenza dei gradienti più bassi. Per entrambi i componenti si individua una riduzione dei valori di viscosità all'aumentare della temperatura, principalmente nel caso del Vectra, per il quale la dipendenza della viscosità dalla temperatura, risulta essere molto più pronunciata. Inoltre, mentre per il Noryl l'andamento delle curve rimane lo stesso al variare della temperatura, per il Vectra si assiste ad un cambiamento nella forma della curva di flusso che a 300°C assume il tipico andamento a “tre regioni” spesso esibito dai polimeri liquido cristallini.

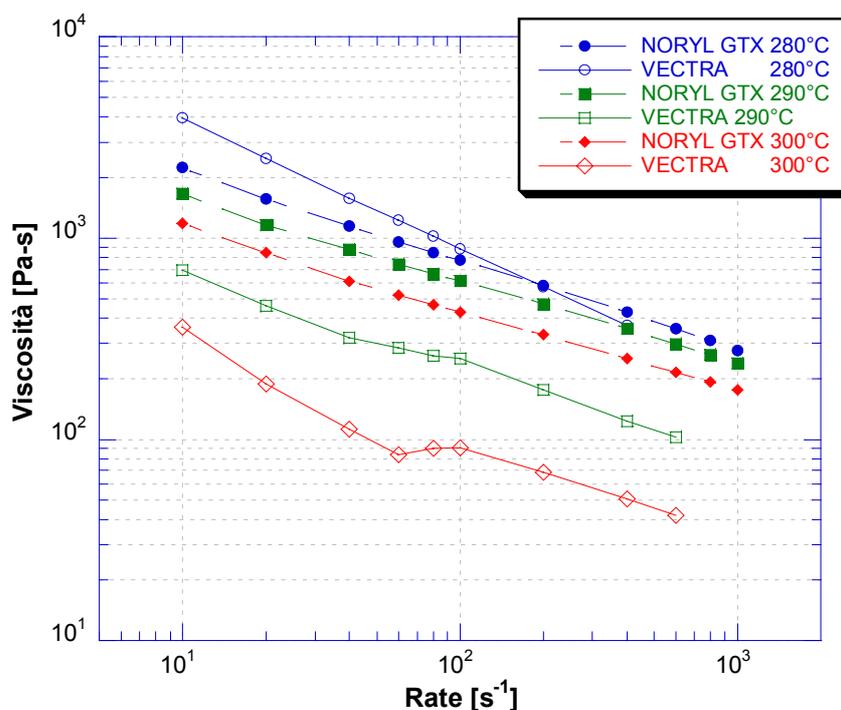


Figura 4.3 Viscosità in funzione della shear rate per il Noryl GTX ed il Vectra a 280° , 290° e 300°C

Come è stato descritto nel capitolo 2, il manifestarsi di curve di flusso a tre regioni ed il singolare comportamento reologico riscontrato per questa classe di polimeri trova spiegazione nella loro caratteristica struttura polidominiale. Tale struttura, infatti, oppone elevata resistenza al flusso inizialmente, ma all'aumentare del livello di sforzo applicato, viene distrutta in domini più piccoli, ed infine tutte le molecole si orientano lungo la direzione del flusso offrendo scarsa resistenza al moto, ed originando così il tratto di shear thinning degli alti gradienti. Per shear rate intermedie, in cui si manifesta il tratto di plateau, i domini sono solo parzialmente presenti e rappresentati da "isole" disperse in una matrice liquido-cristallina orientata [1]. In realtà, è bene sottolineare, la tipica curva di flusso a tre regioni non è sempre osservabile in tutti i casi e per tutti gli LCP, in quanto tale comportamento dipende dal tipo di polimero e dalle condizioni dell'esperimento, ed in particolare, dalla temperatura e dalla specifica storia di deformazione applicata [2]. E' noto infatti che il Vectra esibisce solo un comportamento a legge di potenza per un ampio range di shear rate e temperature [3].

Nelle Figura 4.4 è mostrato l'andamento della viscosità apparente in funzione della shear rate apparente per le varie miscele a diversa percentuale di LCP (1%, 2%, 5%) ed il confronto con i componenti puri a 280°, 290° e 300°C.

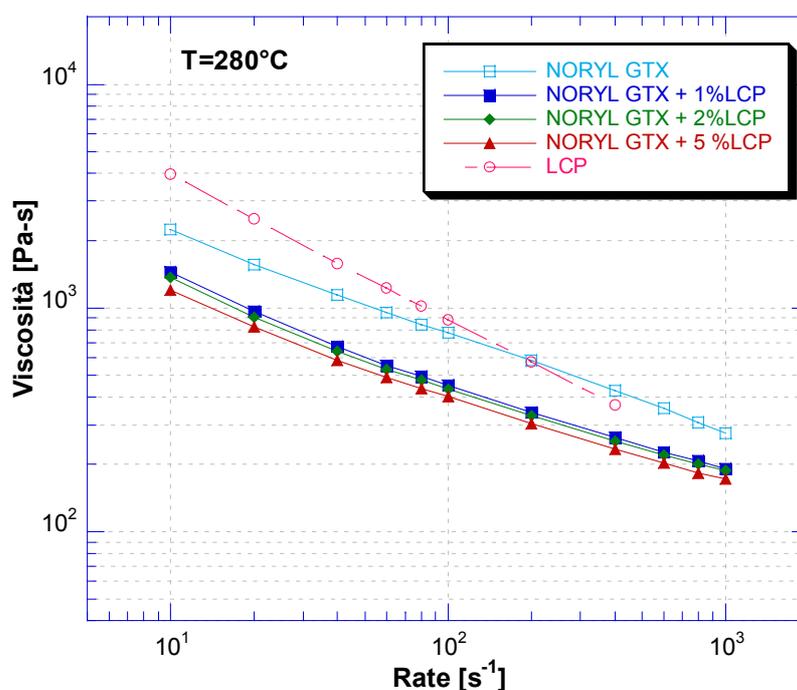


Figura 4.4 Viscosità in funzione della shear rate per i vari sistemi analizzati a 280°, 290° e 300°C

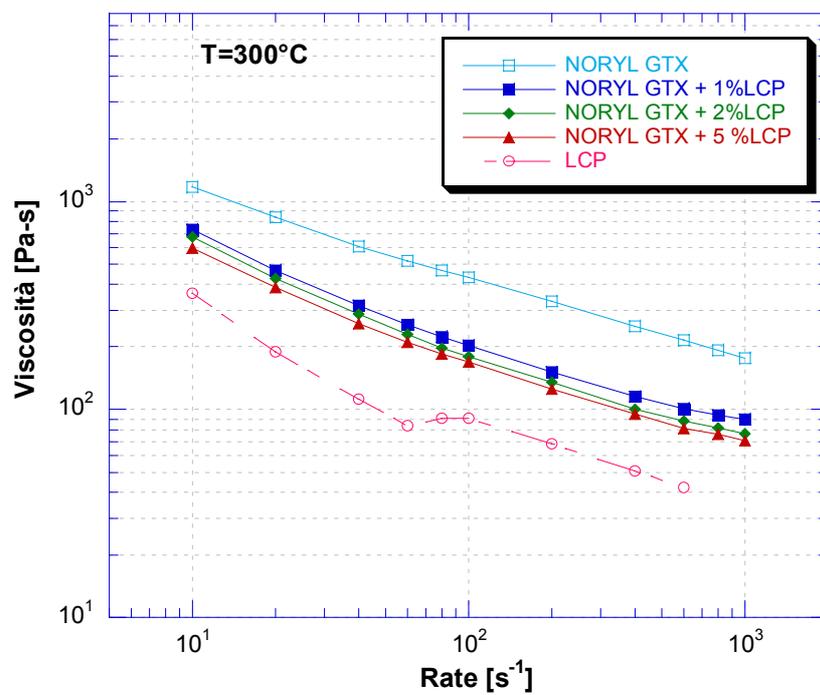
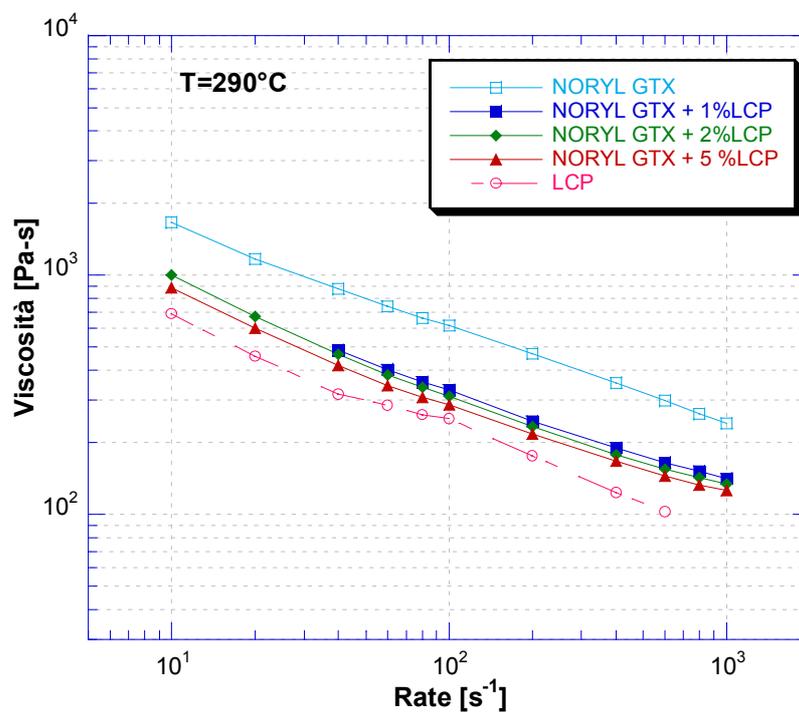


Figura 4.4 (continuazione)

Dalle curve risulta evidente che, per tutte le temperature, la presenza del polimero liquido cristallino determina una drastica riduzione dei valori di viscosità del Noryl GTX e che tale riduzione è relativamente poco significativa all'aumentare della percentuale di LCP. In particolare, la viscosità della miscela all'1%, misurata ad una velocità di 100 s^{-1} , risulta inferiore a quella della matrice di circa il 43%, 48% e 53% rispettivamente a 280°C , 290° e 300°C . Questi risultati sono riassunti nella Figura 4.5 in cui sono riportati i valori di viscosità al variare della percentuale di LCP per le tre temperature di prova.

L'influenza della presenza del polimero liquido cristallino sulle caratteristiche reologiche del Noryl GTX, quindi, si accentua all'aumentare della temperatura ed è poco sensibile alla variazione di percentuale. Questi risultati, in perfetto accordo con quelli precedenti ottenuti in fase di miscelazione (andamento del momento torcente nel tempo), evidenziano come anche piccole quantità di LCP siano sufficienti a migliorare la processabilità di questo tecnopolimero determinando una forte riduzione della viscosità del sistema. Questo effetto oltre che comportare una riduzione dei costi di processo, permette una minore degradazione del polimero dovuta ai fenomeni di dissipazione viscosa, e un più facile riempimento di stampi complessi o grandi.

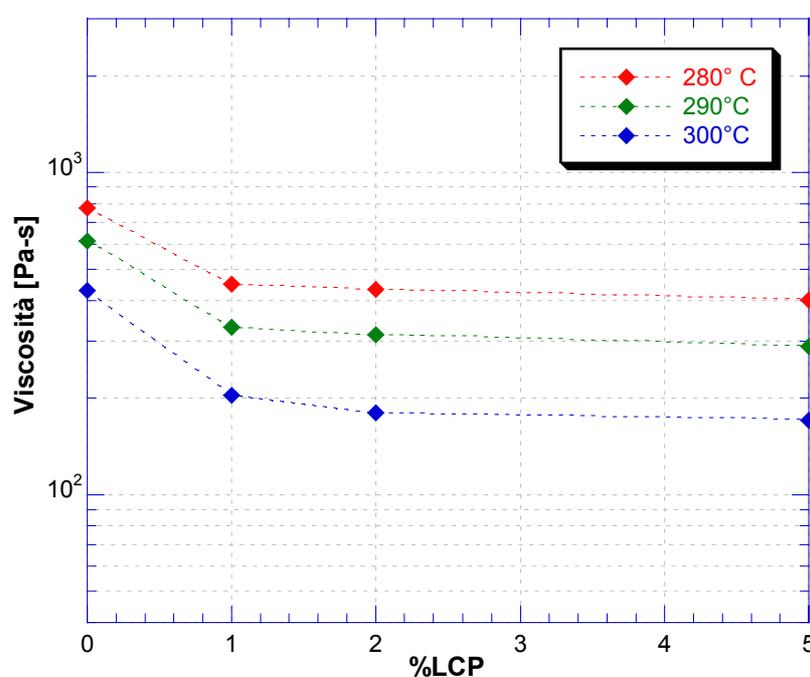


Figura 4.5 andamento della viscosità al variare della composizione per le tre temperature di prova

E' interessante notare che al variare della temperatura il sistema esibisce differenti comportamenti reologici. Mentre a 280°C le curve di flusso dei due polimeri puri si intersecano per $\dot{\gamma}=200 \text{ s}^{-1}$ (Figura 4.3), e le curve di viscosità delle miscele sono più basse di quelle di entrambi i componenti, a 290° e 300°C, invece, nel range di velocità esaminato non si individuano punti di intersezione e le curve delle miscele risultano essere comprese tra quelle dei componenti puri. Questi diversi comportamenti reologici sono illustrati in Figura 4.6, in cui sono riportate le curve viscosità di shear-composizione a 280° e 300° C in corrispondenza di alcune shear rate (10 s^{-1} , 10^2 s^{-1} , 10^3 s^{-1}). L'andamento delle curve a 290°C non è stato riportato essendo equivalente a quello esibito a 300°C. Come si può osservare nella figura, a 280°C i valori di viscosità delle miscele sono sempre minori di quelli dei componenti puri, che si traduce nella presenza di un minimo nelle curve viscosità-composizione.

I risultati ottenuti sono in perfetto accordo con quelli ottenuti in precedenti studi [4-16]. Il comportamento reologico esibito da tali sistemi è molto complesso in quanto il campo di flusso è influenzato dalla presenza di una seconda fase dispersa deformabile. La sensibile riduzione riscontrata in tali miscele è stata attribuita a diversi fattori, tra cui i principali appaiono essere l'incompatibilità fra le due fasi e la deformazione della fase dispersa in domini fibrillari che tendono ad orientarsi nella direzione di flusso. Si ritiene che tali fibrille, formate all'ingresso del capillare per effetto del flusso estensionale, possano scorrere le une sull'altre determinando un effetto lubrificante sul fuso.

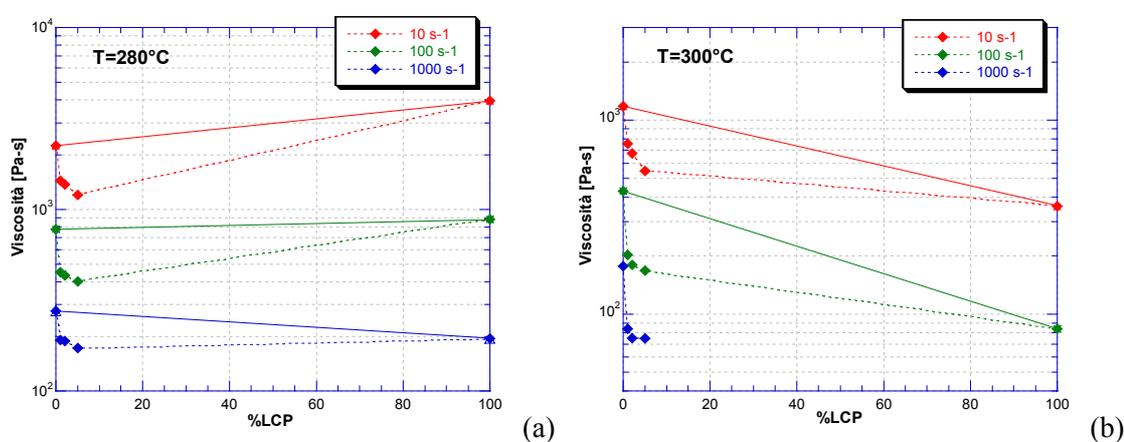


Figura 4.6 curve viscosità di shear-composizione a 280°C (a) e 300°C (b) per alcune shear rate

L'incompatibilità, è uno dei fattori principali in quanto lo slittamento interfacciale tra i due polimeri facilita lo scorrimento delle catene contribuendo alla diminuzione dei valori di viscosità riscontrata in tali sistemi anche in assenza di una morfologia fibrillare.

Infine, per questo tipo di miscele, bisogna considerare anche un altro fattore. Le particelle disperse liquido cristalline tendono a migrare verso le pareti del tubo formando uno strato superficiale che determina una riduzione del coefficiente di attrito all'interfaccia tra polimero e parti metalliche e quindi un abbassamento delle perdite dissipative contribuendo al miglioramento della processabilità del fuso.

Questi meccanismi proposti per spiegare la riduzione di viscosità non sono, però, sufficienti a spiegare il minimo della curva viscosità-composizione. Alcuni autori hanno ipotizzato che tale comportamento può essere correlato alle differenti morfologie (forma e dimensione della fase dispersa) esibite da queste miscele al variare del rapporto di viscosità. In particolare Valenza e La Mantia [17] hanno riportato che le curve viscosità-composizione delle miscele presentano un minimo solo quando la viscosità del polimero liquido cristallino risulta essere maggiore o simile a quella della matrice ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} \geq 1$); viceversa ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} < 1$) la viscosità delle miscele decresce verso valori intermedi a quelli dei due componenti puri (Figura 4.6). Entrambi i comportamenti possono manifestarsi per uno stesso sistema cambiando le condizioni di flusso, la temperatura o il peso molecolare del polimero termoplastico.

L'andamento del rapporto di viscosità del Vectra e del Noryl GTX (η_{LCP} / η_{TP}) al variare delle shear rate è mostrato nella Figura 4.7. Come si può osservare il rapporto di viscosità a 290° e 300°C è molto minore di 1 in tutto il campo di velocità esaminato, mentre a 280°C assume valori maggiori o minori di 1 a cavallo del punto di intersezione delle curve di flusso dei componenti puri.

Variando la temperatura è possibile, quindi, modificare il rapporto di viscosità dei due componenti a causa delle differenti energie di attivazione presentate dai due materiali. Come è stato sottolineato all'inizio, infatti, la dipendenza della viscosità dalla temperatura risulta essere molto più pronunciata nel caso del Vectra rispetto al Noryl.

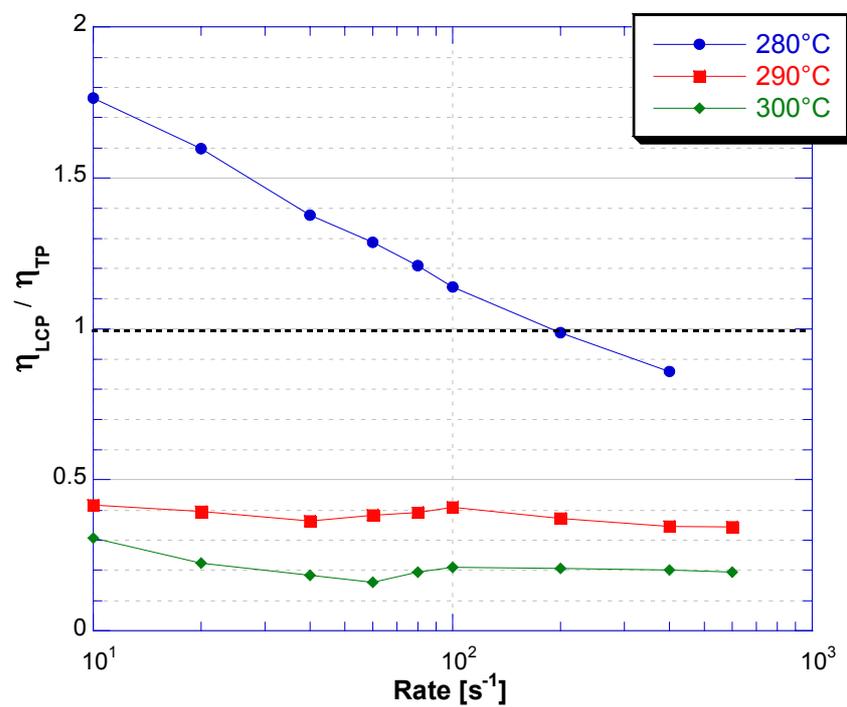


Figura 4.7 andamento del rapporto di viscosità (η_{LCP} / η_{TP}) in funzione della shear rate per le tre temperature di prova

4.3 MORFOLOGIA INDOTTA DAL FLUSSO

Per determinare le relazioni che intercorrono tra proprietà reologiche e morfologia indotta dal flusso per il sistema in esame, è stato eseguito uno studio morfologico sui campioni estrusi con il reometro a capillare con diversi valori di L/D (10, 20, 30) e al variare della temperatura.

L'analisi morfologica eseguita sulle superfici di frattura dei campioni esaminati ha evidenziato una distribuzione uniforme della fase dispersa liquido cristallina all'interno della matrice sotto forma di domini la cui dimensione aumenta con la percentuale di LCP e diminuisce con la shear rate.

Per tutte le miscele è stato osservato che a parità di concentrazione e di temperatura, aumentando la shear rate e diminuendo la lunghezza del capillare, i domini liquido cristallini presentano una forma più allungata come conseguenza del flusso estensionale che si realizza all'imbocco del capillare. Nei campioni esaminati non si è individuata, tuttavia, una morfologia fibrillare ben sviluppata lungo la direzione del flusso neppure in corrispondenza degli alti shear probabilmente a causa delle basse percentuali di LCP considerate per i sistemi in esame.

Come esempio nella Figura 4.8 sono riportate le micrografie ottenute per i campioni a diversa percentuale di LCP estrusi con il capillare da $L/D=10$ a 300°C , in funzione di alcune shear rate. Nella Figura 4.9, invece, sono riportate le micrografie ottenute a 280°C per le miscele al 5% di LCP estruse sempre con il capillare da $L/D=10$. Tutte le immagini sono da riferirsi alla parte centrale dei campioni.

Le immagini mostrano che alla temperatura di 280°C alla quale i valori del rapporto di viscosità risultano maggiori di quelli calcolati per lo stesso sistema alla temperatura di 300°C la formazione di strutture allungate sembra maggiormente sfavorita. Quando il rapporto di viscosità è maggiore dell'unità, i domini della fase dispersa risultano più grandi e conservano una forma sferica, ma quando tale rapporto assume valori minori i domini tendono ad essere più sottili e meglio distribuiti all'interno della matrice.

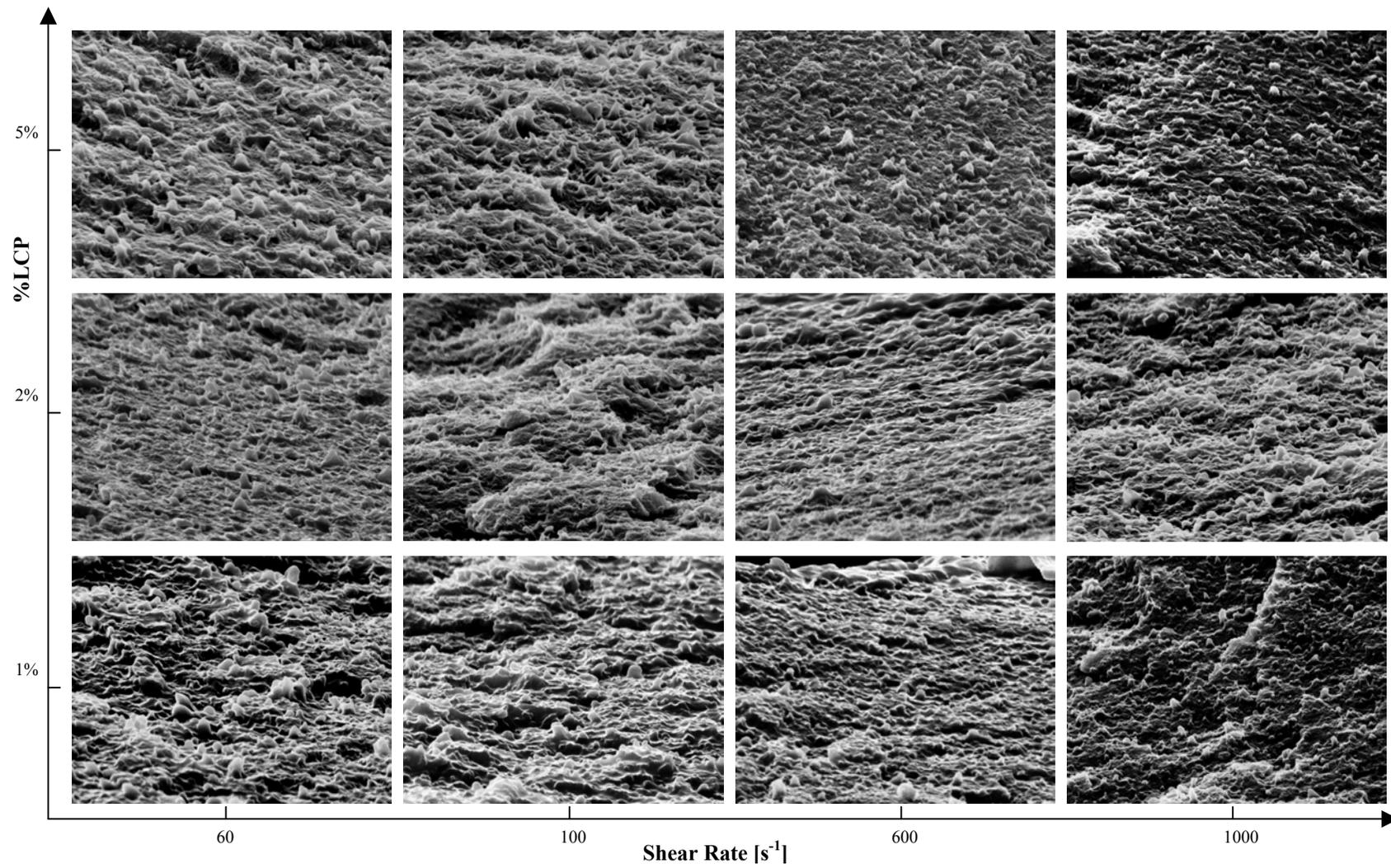


Figura 4.8 morfologia dei campioni al variare della percentuale e della shear rate

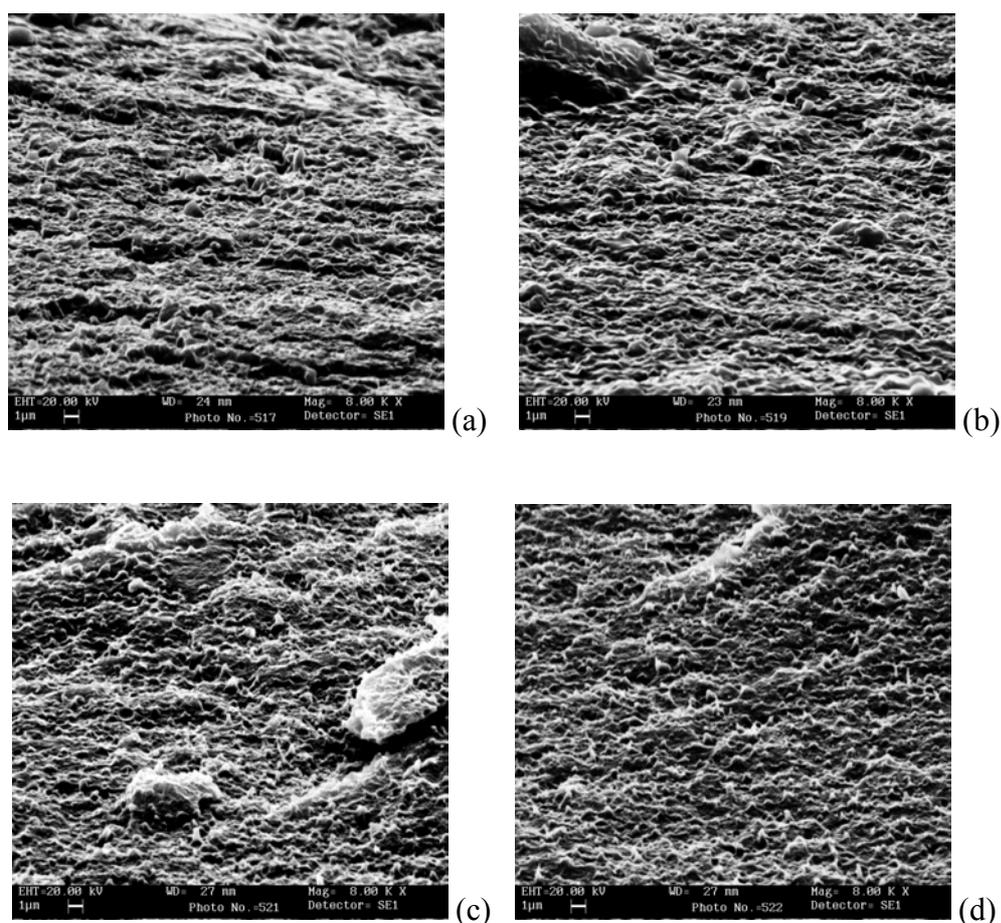


Figura 4.9 micrografie del campione al 5% di LCP estruso a 280 °C a 60 s⁻¹ (a), 100 s⁻¹ (b), 600 s⁻¹ (c) e 1000 s⁻¹ (d)

La fibrillazione dei LCP nelle miscele polimeriche è influenzata da diversi parametri: composizione della miscela, rapporto delle viscosità della fase dispersa e della matrice, tensione interfacciale tra le due fasi, intensità e tipo di flusso, ed infine condizioni di processo. Tra questi, il rapporto di viscosità viene considerato uno dei principali fattori per la formazione di fibrille.

In generale, secondo la trattazione di Taylor, quando la viscosità della fase dispersa è molto maggiore di quella della matrice ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} > 1$) i domini liquido cristallini, principalmente in forma sferica, presentano dimensioni elevate; viceversa quando la viscosità della fase dispersa è molto minore di quella della matrice ($\eta_{LCP} / \eta_{TP} < 1$) le particelle disperse divengono molto piccole ed uniformemente distribuite all'interno della matrice. Tali particelle, o le fibrille eventualmente formate all'ingresso del capillare, continuano a deformarsi e a rompersi in particelle sempre più piccole. La

transizione dalla morfologia globulare a quella fibrillare può avvenire solo quando le viscosità dei due componenti sono paragonabili ($\eta_{LCP}/\eta_{TP} \leq 1$). Più basso è il valore del rapporto di viscosità maggiore è la tendenza della fase dispersa a deformarsi, durante il flusso, dando luogo alla formazione di particelle allungate altamente orientate. In caso contrario la deformazione risulta difficile ed, eccetto nei casi in cui sono presenti campi molto elevati, la fase dispersa rimane all'interno della matrice nella forma sferoidale.

In realtà la condizione prevista da Taylor ($\eta_{LCP}/\eta_{TP} \leq 1$) non è sufficiente per avere la formazione di domini fibrillari. Altri fattori come shear rate, tensione interfacciale, percentuale di LCP e temperatura di processo risultano essere critici per la formazione di fibrille. E' ben documentato in letteratura che, anche se in molti casi il rapporto di viscosità è minore dell'unità, la fibrillazione non ha luogo, soprattutto per basse percentuali di LCP. Alcuni autori hanno ipotizzato che per percentuali troppo basse i meccanismi di coalescenza e rottura della fase dispersa, necessari per la deformazione di questa in strutture fibrillari, sono limitati. Per basse concentrazioni di LCP si può assistere a fenomeni di fibrillazione solo per valori del rapporto di viscosità molto inferiori all'unità [19,20].

Un'attenta analisi dell'evoluzione della microstruttura all'interno dell'estruso non può prescindere dalla valutazione dei meccanismi che intervengono durante il processo, come i fenomeni di rottura e coalescenza delle particelle disperse e rilassamento della deformazione indotta dal flusso.

In primo luogo, se il tempo di rilassamento orientazionale è minore del tempo necessario a fluire attraverso il capillare, la deformazione e l'orientazione subita dalle particelle può essere persa. E' ovvio, quindi, che all'aumentare della lunghezza e al diminuire delle shear rate aumenta il tempo di residenza del materiale all'interno del capillare per cui le particelle deformate tendono a recuperare la forma sferica.

D'altro canto se la velocità di deformazione supera un certo valore "critico" le particelle soggette al flusso di shear subiscono un allungamento tale da subire la rottura (breakup). Minore è il valore del rapporto di viscosità maggiore è la deformazione delle particelle in forma fibrillare e di conseguenza, maggiore è la tendenza di tali fibrille a rompersi in particelle più piccole di forma sferica, non appena gli sforzi viscosi prendono il sopravvento. In generale è stato trovato che il range ottimale dei valori del rapporto di

viscosità per la formazione ed il mantenimento delle fibrille durante il flusso di shear nel capillare è $0.76 < \eta_d / \eta_m < 0.91$. [21,22]

Un attento esame della Figura 4.8 rivela in corrispondenza degli alti shear a 300°C la presenza di particelle di diversa dimensione molte delle quali di dimensione sferica. Questo fa supporre che a causa dei bassi valori dei rapporti di viscosità esibiti dal sistema ($\eta_d / \eta_m < 0.5$) a tale temperatura le fibrille tendano a rompersi in particelle più piccole determinando bassi valori del rapporto lunghezza/diametro.

Differenti distribuzioni delle particelle di LCP ed una struttura skin-core sono state rilevate all'interno delle fibre estruse. In particolare per le shear rate più alte si è individuato un addensamento di particelle nella parte più esterna del campione. La Figura 4.10 presenta un confronto tra le micrografie del campione al 5% di LCP estruso a $\dot{\gamma} = 600 \text{ s}^{-1}$ eseguite al centro (a) e nella parte più esterna (b).

In lavori pubblicati precedentemente sono stati riportati risultati simili e sono stati proposte diverse spiegazioni. Alcuni autori hanno ricondotto tale fenomeno alla migrazione delle particelle della fase meno viscosa verso le pareti del capillare. Data la maggior concentrazione di LCP in questa zona le particelle tendono a coalescere formando strutture maggiormente orientate [17,21].

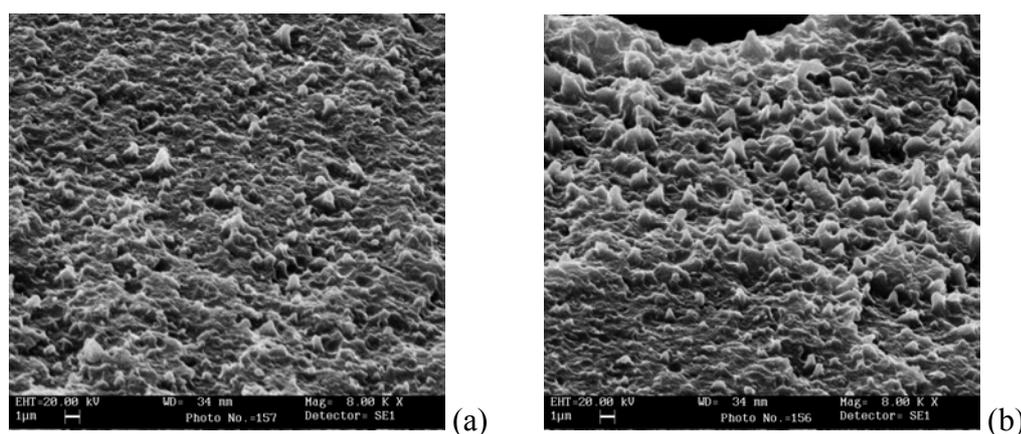


Figura 4.10 confronto tra le micrografie del campione al 5% di LCP estruso a 600 s^{-1} eseguite al centro (a) e nella parte più esterna (b)

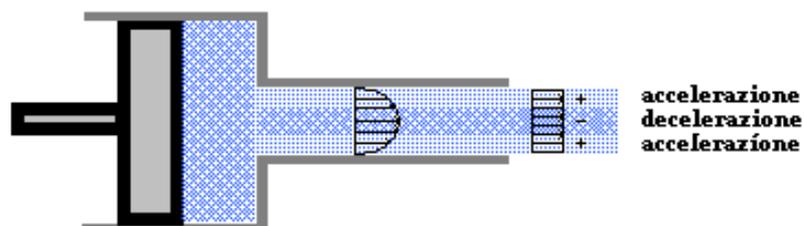


Figura 4.11 schematizzazione del profilo di velocità all'interno e all'esterno del capillare

Beery et al. [10], in uno studio condotto sulla struttura esibita da campioni estrusi ottenuti da sistemi contenenti il Vectra come LCP e come matrice diversi polimeri (PC, PBT, e Nylon), individuarono, una morfologia non omogenea all'interno di tutti i campioni. Particelle allungate erano presenti nella parte più esterna anche quando al centro del campione i domini liquido cristallini presentavano una forma sferica.

Gli autori considerarono che tale differente distribuzione fosse dovuta al complesso campo di flusso a cui è sottoposto il fluido nelle diverse zone del capillare ed in particolare al riarrangiamento delle velocità all'uscita del capillare. Il fluido all'uscita del capillare subisce un'accelerazione in corrispondenza della superficie esterna e una decelerazione nella parte centrale. Questo riarrangiamento delle velocità comporta sforzi elongazionali di trazione della corteccia esterna e di compressione del cuore, come mostrato nella schematizzazione di Figura 4.11 [10].

Da tali risultati si evince che per i sistemi analizzati, la morfologia delle miscele è fortemente dipendente dal rapporto di viscosità tra fase dispersa e matrice e che tale dipendenza è più evidente per le percentuali più alte. Sembrerebbe quindi che velocità di processo e temperature più alte possano condurre ad effetti più significativi sia sulle proprietà di flusso del fuso che sulla morfologia indotta nel prodotto. Bisogna tener conto tuttavia, che condizioni troppo spinte sia di temperatura che di velocità favoriscono i fenomeni di degradazione termica del polimero causando, a volte, anche un profondo cambiamento delle proprietà finali del manufatto.

Durante le operazioni di trasformazione dei materiali polimerici, infatti, i materiali fusi sono sottoposti a sollecitazioni di tipo meccanico e di tipo termico. L'azione combinata dei due, in opportune condizioni, può portare ad una rottura dei legami con conseguente riarrangiamento molecolare e variazione sia della struttura che della morfologia del

polimero. Inoltre, l'azione termomeccanica dovuta alla lavorazione può essere esaltata dalla presenza di ossigeno o di umidità come tipicamente accade con alcune poliolefine o con alcuni polimeri di condensazione come la poliammide. E' ovvio che di questi fattori alcuni saranno maggiormente favoriti rispetto ad altri in funzione del tipo di polimero, del tipo di processo e delle condizioni operative. Nel nostro caso, ad esempio, l'effetto dell'umidità è determinante, essendo il Noryl GTX un materiale igroscopico.

Per valutare se sono gli aspetti termici o quelli meccanici a influire maggiormente sugli effetti degradativi del polimero, posto che entrambi i meccanismi sono sempre concomitanti, sono stati analizzati i campioni estrusi al capillare con diverse velocità e temperatura. Risulta evidente che i campioni estrusi a temperature più alte e con tempi di residenza maggiori nel capillare presentano un aspetto superficiale maggiormente rovinato ad indicare che la degradazione è prevalentemente di tipo termico. Al contrario si sarebbe riscontrata una riduzione degli effetti per le temperature più alte, dato che all'aumentare della temperatura diminuisce la viscosità e quindi gli sforzi meccanici agenti sul fuso polimerico.

Da queste considerazioni emerge che se da un lato le condizioni ottimali di processo appaiono essere velocità di processo e temperature alte, queste condizioni possono contribuire drammaticamente alla degradazione del polimero. Delle due variabili operative di processo, velocità e temperatura, la temperatura appare avere effetti maggiori sulle proprietà del materiale. Per questo motivo nelle fasi successive di trasformazione si è scelto di processare i materiali a 280°C che risulta essere la temperatura minima raccomandata dalla casa produttrice.

4.4 PROPRIETÀ MECCANICHE

4.4.1 Proprietà a flessione

Nella Figura 4.12 sono riportate le curve dello sforzo a flessione σ_f in funzione della deformazione ε_f per le prove eseguite sul Noryl GTX puro e sulle miscele a diversa percentuale di LCP.

Tutte le provette sottoposte a flessione non hanno presentato punto di snervamento o/e rottura per un ampio range di deformazione. Per questo motivo in tali grafici sono state riportate solo i tratti di curva compresi entro la freccia convenzionale s_f pari a 1,5 volte lo spessore h della provetta e corrispondente ad una deformazione a flessione pari al 3,5%, come previsto dalla norma ISO 178. Da tali diagrammi, sono stati ricavati il modulo elastico E_f ed il valore della resistenza a flessione σ_{fc} corrispondente alla freccia convenzionale, come media aritmetica dei risultati ottenuti da cinque misurazioni. Il modulo a flessione è stato ricavato applicando un procedimento di regressione lineare sul tratto di curva compreso tra i valori di deformazione $\varepsilon_f = 0.0005$ e $\varepsilon_f = 0.0025$. I valori ottenuti per il Noryl GTX puro e per le varie miscele sono riportati in Tabella 4.1

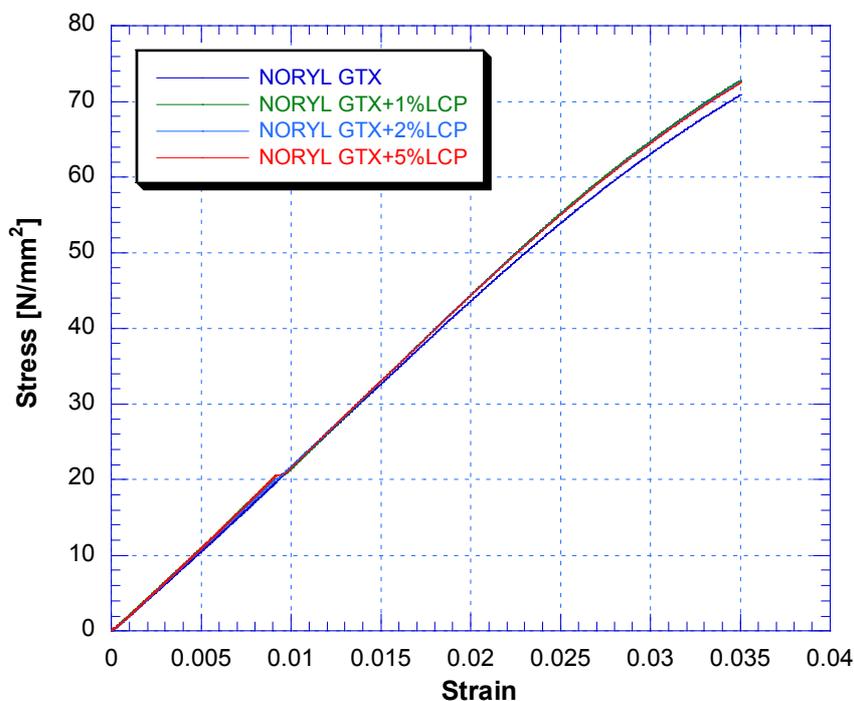


Figura 4.12 curve dello sforzo a flessione in funzione della deformazione per i vari campioni esaminati

CAMPIONE	E_f (Mpa)	σ_{fc} (Mpa)
Noryl GTX puro	2113 ± 68	71
Noryl GTX + 1% LCP	2240 ± 15	74
Noryl GTX + 2% LCP	2204 ± 51	74
Noryl GTX + 5% LCP	2233 ± 19	74

Tabella 4.1 Valori del modulo elastico e della resistenza a flessione per i vari campioni analizzati

Tale tabella indica che tutte le miscele presentano un valore del modulo elastico E_f e di resistenza a flessione superiore a quello del Noryl GTX puro, e che tale aumento non dipende dalla percentuale di LCP presente. In particolare per la miscela al 1% l' aumento del modulo elastico è di circa il 6%.

Questi risultati mostrano che l'aggiunta della fase liquido cristallina produce un aumento della rigidità ed un miglioramento delle proprietà meccaniche della matrice svolgendo un'azione di rinforzo analoga a quella delle fibre rigide, anche per contenuti di TLCP molto bassi. La fase liquido cristallina dispersa nella matrice, infatti, forma dei domini che fungono da componente rinforzante.

Nella Figura 4.13 sono riportati graficamente tali risultati in funzione della percentuale di LCP ed il confronto con i dati teorici ottenuti utilizzando la regola additiva delle miscele descritta dall'equazione: $E = E_f V_f + E_m (1 - V_f)$. Per il Vectra è stato considerato il valore del modulo riportato nella scheda tecnica di tale materiale. E' da tener presente quindi che le modalità di esecuzione della prova e quelle di realizzazione dei provini sono differenti da quelle utilizzate in questo lavoro e quindi il confronto delle caratteristiche meccaniche è esclusivamente di tipo qualitativo.

Nel caso di manufatti in materiale termoplastico rinforzato con TLCP la composizione, le condizioni ed il tipo di processo possono incidere in modo determinante sia sulla dispersione che sul grado di orientazione, causando notevoli scostamenti rispetto ai valori del modulo calcolati mediante la regola additiva lineare.

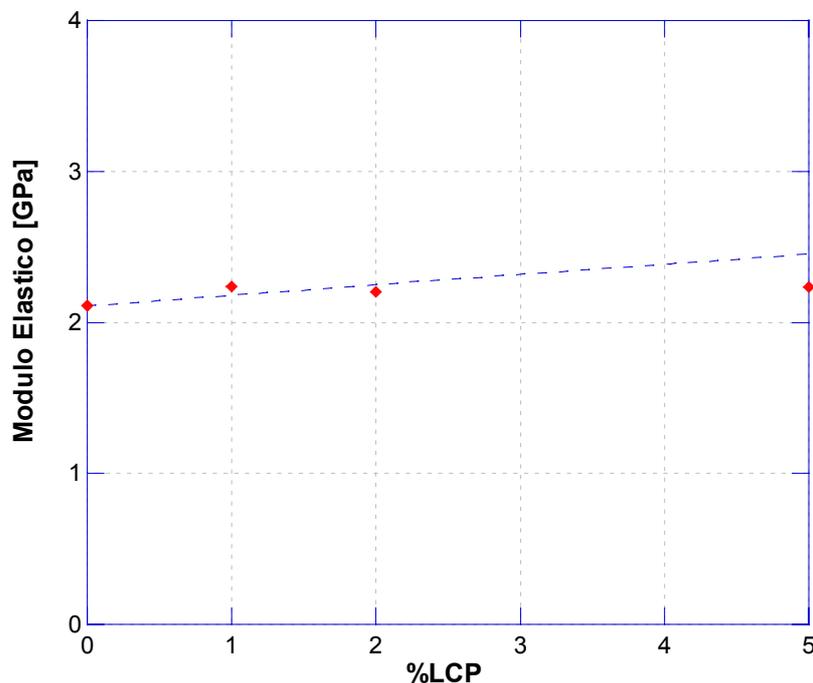


Figura 4.13 modulo elastico a flessione in funzione della percentuale di LCP per le miscele analizzate

Le proprietà meccaniche della fase liquido cristallina dipendono fortemente dal livello di orientazione indotta dal campo di flusso applicato, per cui la potenziale azione di rinforzo svolta dai TLCP nei compositi “in situ” dipende dalla morfologia che si realizza nel sistema. Le prestazioni migliori si possono ottenere solo per quei sistemi e per quei tipi di processo nei quali la fase liquido cristallina raggiunge un'elevata orientazione e mostra una morfologia altamente fibrillare.

In generale i manufatti realizzati con questo tipo di miscele ed ottenuti per stampaggio ad iniezione presentano una morfologia non omogenea in quanto l'orientazione e la forma della fase dispersa varia notevolmente tra la superficie e la zona centrale del pezzo, mostrando il tipico effetto skin-core. Sulla superficie, dove l'intensità del campo di flusso risulta essere maggiore, le molecole tendono ad essere maggiormente orientate. Inoltre poiché la solidificazione avviene più velocemente a contatto con lo stampo freddo piuttosto che al centro della placca, la deformazione indotta dal flusso viene congelata più facilmente.

L'analisi morfologica condotta sui vari campioni delle miscele del sistema in esame ha permesso di individuare differenti distribuzioni delle particelle tra il centro e la superficie, anche se, non si è evidenziata una marcata struttura skin-core.

Per tutte le miscele è stato riscontrato che all'aumentare della distanza dal centro verso la parete la deformazione e l'orientazione dei domini liquido cristallini tende ad aumentare come conseguenza dell'aumento dell'intensità del campo di flusso. Nei campioni esaminati non si è individuata, tuttavia, una morfologia fibrillare ben sviluppata lungo la direzione di flusso neppure in corrispondenza della superficie esterna, probabilmente a causa delle basse percentuali di LCP considerate per i sistemi in esame. Inoltre, è noto, che in generale l'orientazione che si ottiene nello stampaggio ad iniezione non è così elevata come in altri tipi di tecnologie di trasformazione in cui sono presenti componenti di flusso estensionali.

Infine, si può osservare che le diverse miscele non sembrano presentare una morfologia molto differente in termini di forma e dimensioni dei domini TLCP all'aumentare della percentuale. Come esempio nella Figura 4.14 vengono riportate le micrografie relative alla parte centrale (sinistra) e alla superficie (destra) per i vari campioni al variare della percentuale di LCP.

I risultati dell'analisi morfologica eseguita permettono di concludere che per il particolare sistema in esame l'entità limitata dell'effetto rinforzante esercitato dal polimero liquido cristallino può essere addebitato alla ridotta struttura fibrillare presente nei campioni stampati. Inoltre i valori confrontabili delle proprietà meccaniche ottenuti per le varie miscele può essere attribuita alla loro simile morfologia.

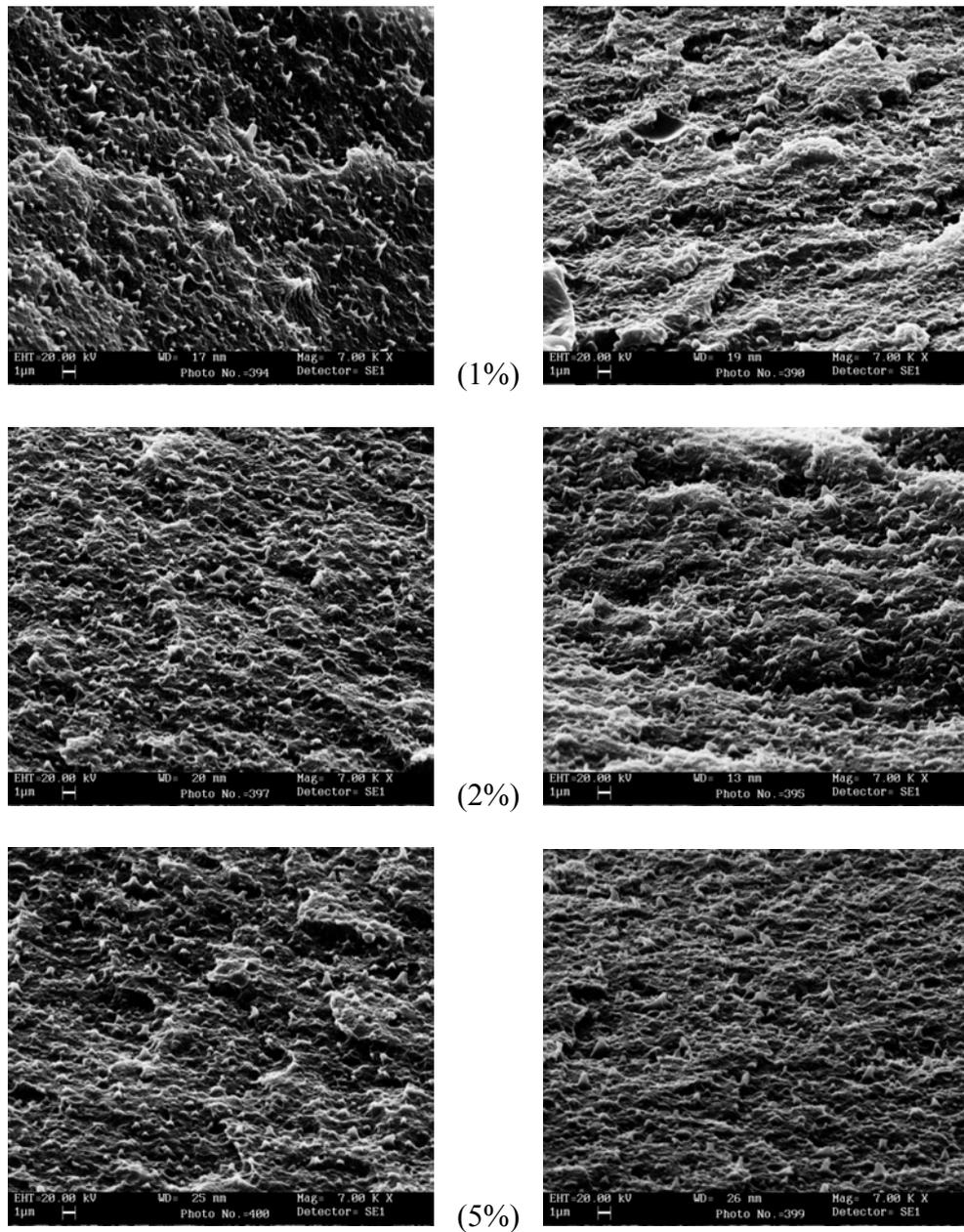


Figura 4.14 micrografie relative alla parte centrale (sinistra) e alla superficie esterna (destra) per i vari campioni al variare della percentuale di LCP

4.4.2 Proprietà ad impatto

I risultati dei test ad impatto effettuati sui vari campioni sono riassunti nella Tabella 4.2 in cui sono riportati i valori della forza massima corrispondente alla rottura e della resistenza ad impatto. Tali valori sono stati calcolati come media aritmetica dei risultati delle prove forniti dal software della macchina. La resistenza all'impatto rappresenta l'energia di frattura assorbita dalla provetta per unità di superficie ed è stata calcolata direttamente dalla macchina. Come esempio, nella Figura 4.15 sono riportate le curve forza-tempo ottenute per i vari campioni.

I risultati evidenziano per tutte le miscele una riduzione dei valori della resistenza all'urto rispetto alla matrice ed in tutti i casi un comportamento a rottura fragile. Tale riduzione, che per la miscela all'1% di LCP è di circa il 12%, aumenta all'aumentare del contenuto di polimero liquido cristallino, raggiungendo valori di circa il 40% per la miscela al 5%, da considerarsi inaccettabile per molte applicazioni.

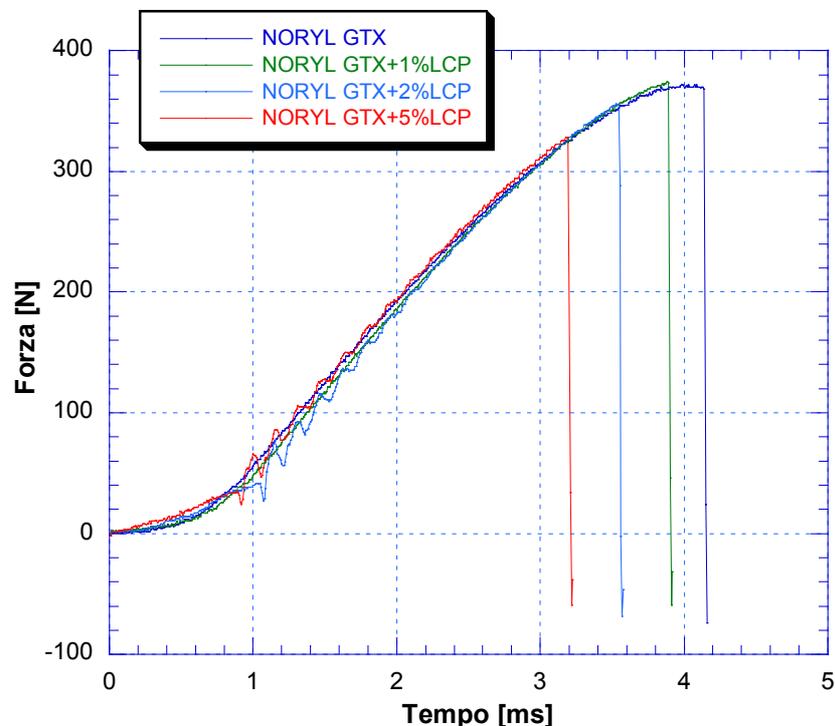


Figura 4.15 risultati dei test ad impatto per i vari campioni analizzati

CAMPIONE	F_{\max} (N)	R (KJ/m ²)
Noryl GTX puro	383	22.54 ± 0.85
Noryl GTX + 1% LCP	378	19.87 ± 0.72
Noryl GTX + 2% LCP	363	16.42 ± 0.69
Noryl GTX + 5% LCP	338	13.88 ± 0.66

Tabella 4.2 valori della resistenza ad impatto e della forza massima per i vari campioni analizzati

Il comportamento a frattura di miscele polimeriche immiscibili dipende fortemente da vari fattori, tra cui i più importanti sono considerati essere la morfologia indotta nel campione dalle operazioni di processo e, soprattutto, l'adesione interfacciale tra le due fasi. L'analisi morfologica condotta su campioni generalmente rivela una scarsa adesione tra le due fasi che si evidenzia attraverso il fenomeno del “*pull-out*” delle fibre. Per ottenere caratteristiche meccaniche elevate sono necessarie forti interazioni tra le due fasi della miscela polimerica.

L'analisi morfologica eseguita sulle superfici di frattura dei campioni del sistema in esame ha evidenziato una discreta adesione all'interfaccia tra matrice e fase dispersa. In particolare, come si può osservare nella Figura 4.16, per la miscela all' 1% di LCP non si individuano vuoti intorno alle particelle liquido cristalline ed il fenomeno del pull-out sembra abbastanza limitato. All'aumentare della percentuale, tuttavia, si assiste ad un peggioramento delle caratteristiche interfacciali.

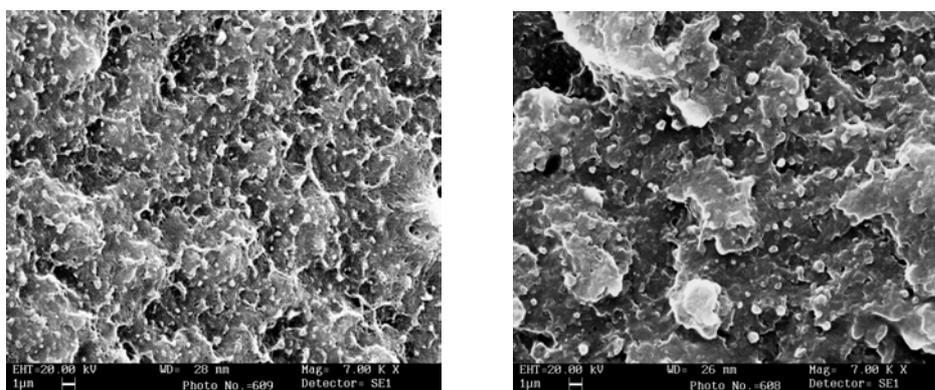


Figura 4.16 micrografie della superficie di frattura del Noryl GTX e della miscela all'1% di LCP

4.5 PROPRIETÀ TERMICHE

4.5.1 Analisi calorimetrica

La Figura 4.17 mostra il termogramma DSC del Noryl GTX puro relativo alla prima e alla seconda scansione di riscaldamento e a quella di raffreddamento.

Come descritto precedentemente, questo tecnopolimero è una lega polimerica commerciale costituita da Poliossifenilene (PPO) e Poliammide 6,6 (PA 6,6). Il PPO è un polimero completamente amorfo caratterizzato da una temperatura di transizione vetrosa T_g molto alta, intorno ai 210°C, e la PA 6,6, invece, è un polimero semicristallino caratterizzato da una temperatura di fusione T_m di 260°C ed una T_g intorno ai 60°C. Le poliammidi, esibiscono diverse strutture cristalline che possono evolvere l'una nell'altra in maniera reversibile. In particolare, riscaldando la poliammide 6,6 si assiste, prima della fusione (intorno ai 170°C), ad una transizione dalla struttura α , l'unica stabile a temperatura ambiente, a quella γ . Questa transizione, chiamata transizione di Brill, può essere osservata, chiaramente, attraverso tecniche di caratterizzazione diffrattometriche. I due picchi di riflessione $2\theta=20.8^\circ$ e 24.3° caratteristici delle due modificazioni α_1 e α_2 della forma α a temperatura ambiente convergono in un unico picco $2\theta=21.5^\circ$ corrispondente alla forma γ delle alte temperature. Altre tecniche come quella calorimetrica, non sono in grado di rilevare tale transizione a causa dell'assenza di un chiaro segnale endotermico nel termogramma [23-25].

Come si può osservare nella Figura 4.17, nelle curve di riscaldamento del Noryl GTX si riesce ad individuare solo il picco endotermico di fusione della PA 6,6 poiché la transizione vetrosa del PPO, manifestandosi nello stesso range di temperature, viene mascherato da tale segnale. Inoltre, mentre nella prima scansione di riscaldamento si individua un unico picco endotermico di fusione, nel secondo si assiste alla comparsa di un doppio picco ad indicare la presenza di trasformazioni polimorfiche dei cristalli della poliammide.

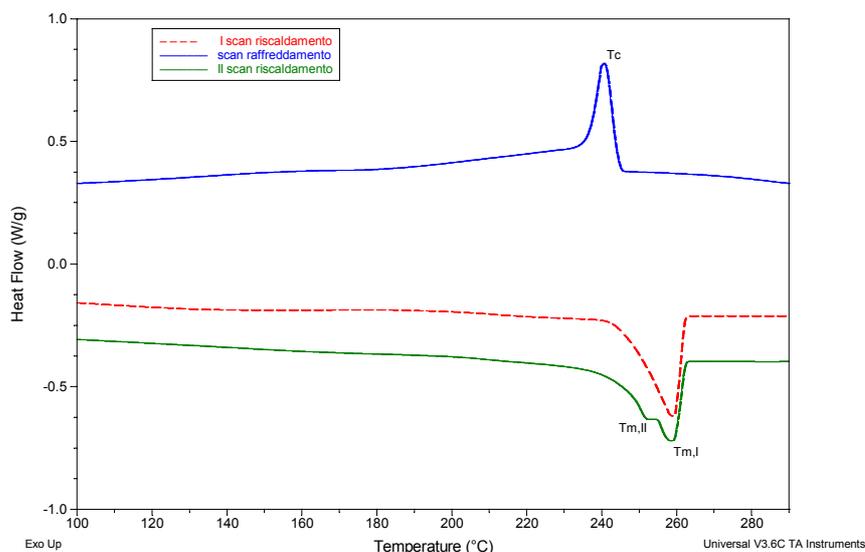


Figura 4.17 curve DSC di riscaldamento e raffreddamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ per il Noryl GTX puro

I picchi multipli di fusione generalmente sono associati alla fusione consecutiva di differenti strutture cristalline. In particolare, il primo picco corrisponde alla fusione dei cristalli primari formati durante il di raffreddamento, mentre il secondo corrisponde alla fusione dei cristalli “riorganizzati” durante il ciclo di riscaldamento. La temperatura di fusione primaria è collegata al livello di perfezione dei cristalli originati nel processo di solidificazione.

I termogrammi DSC relativi alla seconda scansione di riscaldamento e a quella di raffreddamento ottenuti per i componenti puri e le miscele a diversa percentuale di polimero liquido cristallino sono riportati, rispettivamente, nella Figura 4.18 (I) e (II). I termogrammi relativi alla prima scansione di riscaldamento non sono stati riportati non essendo state individuate differenze nei picchi di fusione tra le miscele e la matrice.

Le varie proprietà termiche ricavate a partire dai termogrammi, sono riassunte nella Tabella 4.3 in cui T_m^I e T_m^{II} rappresentano le temperature di fusione corrispondenti rispettivamente al picco principale e a quello secondario, e T_c^{\max} e T_c^{onset} le temperature di massimo e di onset del picco di cristallizzazione. I valori del calore di fusione ΔH_m per le miscele, ottenuti dall’integrazione di entrambi i picchi endotermici, sono stati calcolati considerando il polimero liquido cristallino come un elemento non cristallizzabile.

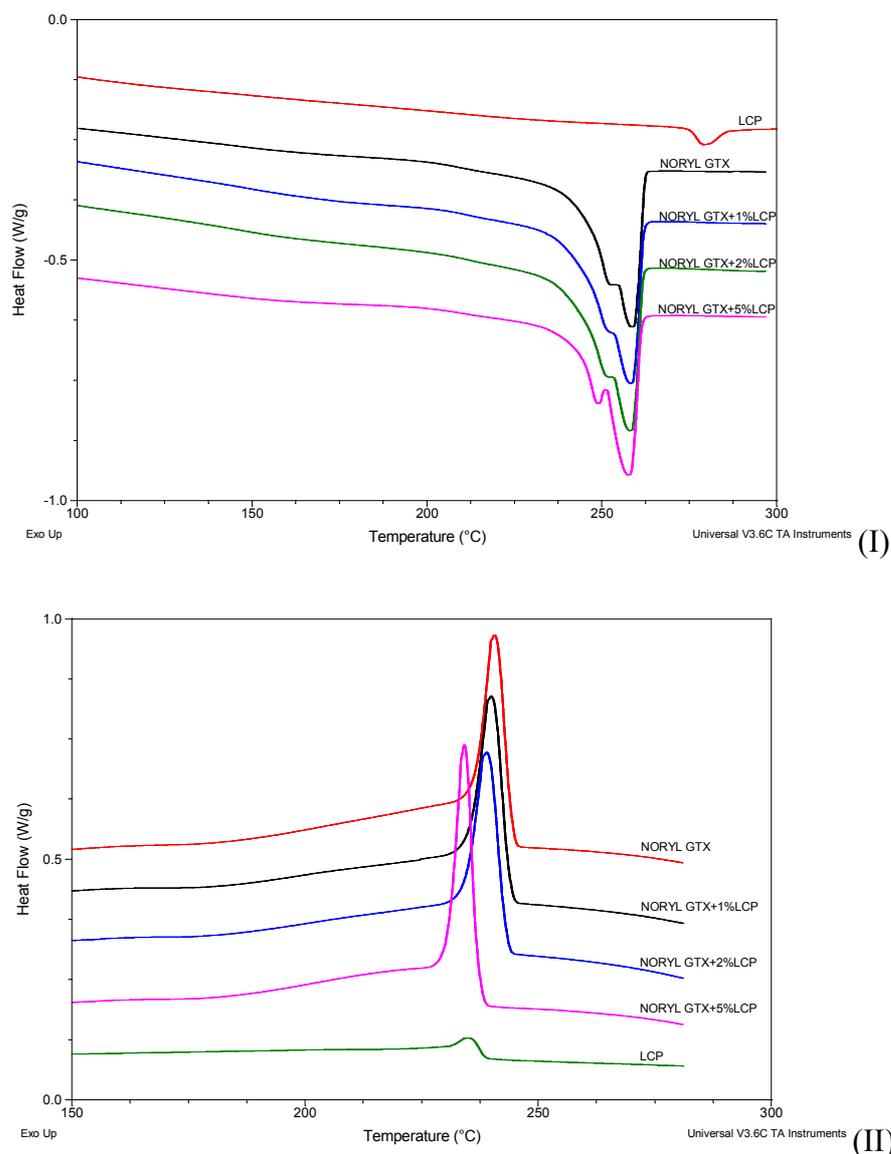


Figura 4.18 termogrammi DSC relativi alla seconda scansione di riscaldamento (I) e a quella di raffreddamento (II) per i campioni esaminati

Come si può osservare nella Figura 4.18 (I) e nella tabella, la temperatura di fusione tende apparentemente a diminuire all'aumentare della percentuale di LCP essendo questo effetto più evidente nel caso di T_m^{II} . La riduzione di tale temperatura può essere considerato un indice della diminuzione della perfezione dei cristalli formati durante il processo di raffreddamento. Per quanto riguarda i calori di fusione non si individuano variazioni significative per le miscele al 1% e 2%, mentre per la miscela al 5% di LCP si osserva una diminuzione di ΔH_m ad indicare una riduzione del grado di cristallinità.

CAMPIONE	T_m^I (°C)	T_m^{II} (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_c^{max} (°C)	T_c^{onset} (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	ΔT_c (°C)
Noryl GTX	258.47	253.54	31.51	240.57	244.32	31.26	17.9
Noryl GTX+1%LCP	258.02	252.61	31.87	239.95	243.81	33.42	18.07
Noryl GTX+2%LCP	257.87	252.40	32.45	238.79	243.07	33.94	19.08
Noryl GTX+5%LCP	257.35	248.89	28.98	234.04	237.07	29.16	23.31
LCP	279.25	/	1.921	235.00	238.24	1.01	44.25

Tabella 4.3 proprietà termiche dei vari campioni

Nei termogrammi relativi alla scansione di raffreddamento si osserva chiaramente che la temperatura di cristallizzazione T_c delle miscele, sia di picco che di onset, diminuiscono progressivamente all'aumentare della percentuale di LCP, ad indicare un ritardo nel processo di cristallizzazione. In realtà, il parametro utilizzato per caratterizzare il processo di cristallizzazione dei fusi polimerici è il grado di sottoraffreddamento ΔT_c , definito come la differenza fra la temperatura di fusione al picco e quella di onset della cristallizzazione. Un aumento del valore di ΔT_c indica generalmente una riduzione della velocità di cristallizzazione del polimero. Il valore del grado di sottoraffreddamento per i campioni in esame sono riportati nella Tabella 4.3.

Questi risultati indicano che l'aggiunta del Vectra al Noryl GTX non provoca variazioni significative sul processo di fusione, ma influenza il processo di solidificazione del fuso ritardandone la cristallizzazione e determinando una riduzione del grado di cristallinità. Una cinetica di cristallizzazione più lenta, infatti, comporta cristalli più piccoli e/o meno perfetti caratterizzati da temperature di fusione più basse.

I risultati calorimetrici ottenuti dipendono dal particolare sistema analizzato, ma in generale è stato evidenziato che la presenza dei polimeri liquido cristallini favorisce il processo di cristallizzazione e determina un aumento del grado di cristallinità della matrice in gran parte dei casi esaminati. Tali polimeri, infatti, possono fungere da agenti nucleanti, in quanto i domini rigidi della fase dispersa liquido cristallina costituiscono dei siti per la nucleazione degli sferuliti.

4.5.2 Analisi Termogravimetrica

Nella Figura 4.19 (a) e (b) sono riportati i termogrammi TGA, sia in forma normale che in forma derivata, dei test eseguiti su tutti i campioni con una velocità di riscaldamento di 10°C/min. I risultati, calcolati a partire dai termogrammi ottenuti, sono riassunti nella Tabella 4.4 in cui sono riportate la temperatura di degradazione di onset (T_d)_{onset} e quella corrispondente alla massima velocità di degradazione (T_d)_{max}.

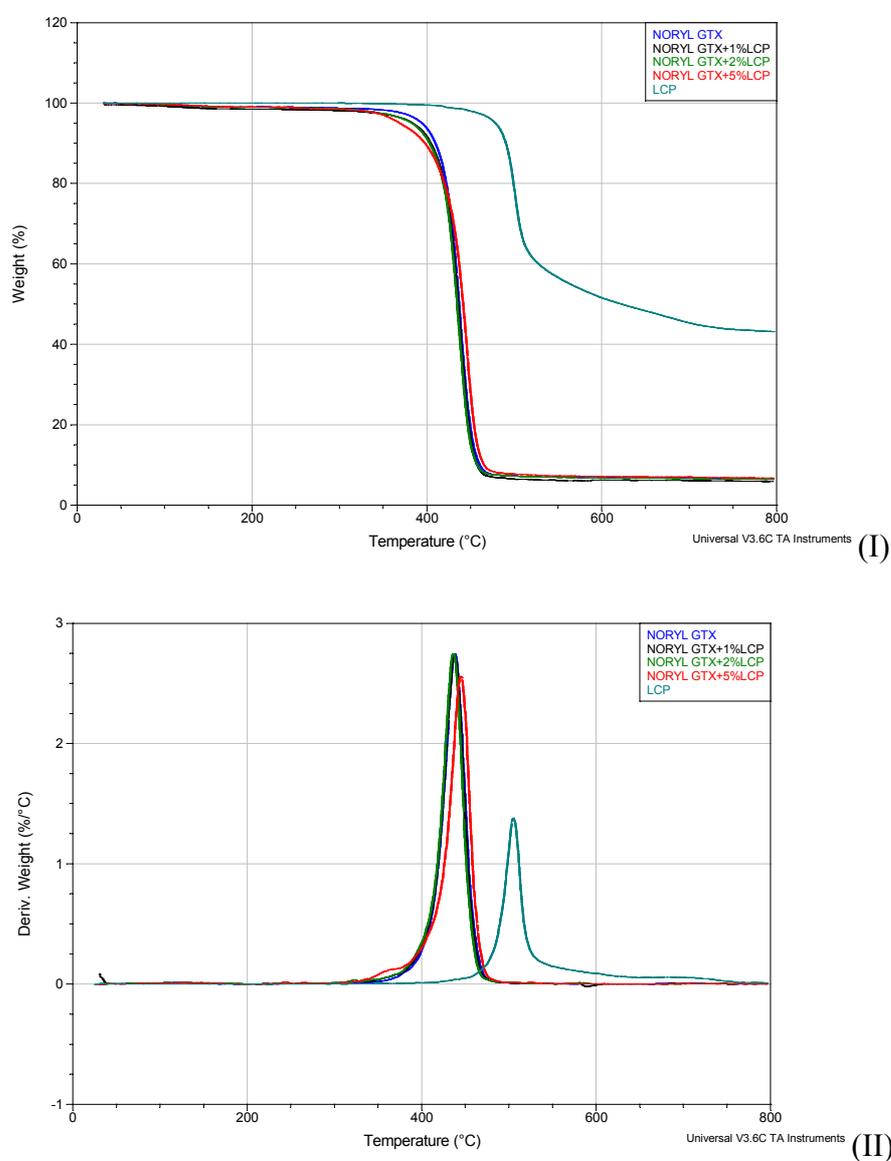


Figura 4.19 curve TGA per i vari campioni esaminati in forma normale (I) ed in forma derivata (II)

CAMPIONE	T_c^{onset} (°C)	T_c^{max} (°C)
Noryl GTX	418.88	436.99
Noryl GTX+1%LCP	417.55	437.78
Noryl GTX+2%LCP	416.58	436.54
Noryl GTX+5%LCP	422.16	443.79
LCP	488.91	504.67

Tabella 4.4 risultati dell'analisi TGA eseguita sui vari campioni

I risultati ottenuti mostrano che mentre per le miscele al 1% e 2% di LCP la presenza del polimero liquido cristallino non influenza significativamente l'andamento degradativo, la miscela al 5% tende a cominciare a perdere peso prima. Dalle curve e dalla tabella si può rilevare, tuttavia, che per tale miscela le temperature di massima velocità di degradazione e quella di onset risultano essere maggiori di quelle del Noryl GTX puro ad indicare una maggiore stabilità termica. Inoltre si può osservare che la pendenza della curva di degradazione risulta essere minore indicando una velocità di perdita di peso minore.

Questi risultati permettono di concludere, quindi, che la presenza del polimero liquido cristallino, pur favorendo l'inizio dei processi degradativi ha complessivamente l'effetto di aumentare la stabilità termica della matrice ritardando l'evoluzione del processo come evidenziato dall'aumento delle temperatura di massima velocità e dalla riduzione della velocità di perdita di peso.

4.5.3 Analisi Termomeccanica

I risultati dell'analisi termomeccanica (TMA) eseguita sulla matrice e su tutte le miscele sono riassunti nella Tabella 4.5, in cui sono riportati i valori del coefficiente di espansione termica lineare (CTE) nella direzione di flusso per l'intervallo di temperatura tra 20° e 60° C (α_1) e 80° e 120°C (α_2).

Dalla tabella si osserva chiaramente che il coefficiente di dilatazione termica delle miscele risulta essere minore di quello del Noryl GTX per entrambi i range di temperatura esaminati, e che tale riduzione aumenta progressivamente all'aumentare della percentuale di LCP. In particolare per la miscela al 5% di LCP tale riduzione risulta essere di circa il 10% per α_1 e del 8% per α_2 . Si può osservare, altresì, che tale effetto è più pronunciato per α_1 ossia per temperature al di sotto della temperatura di transizione vetrosa della poliammide. E' noto, infatti, che i polimeri semicristallini generalmente esibiscono velocità di espansione termica maggiori al di sopra della T_g .

Si può concludere, quindi, che la presenza del polimero liquido cristallino determina una riduzione dei valori del coefficiente di dilatazione termica ad indicare una maggiore stabilità dimensionale. Questi risultati sono molto importanti in quanto la dilatazione termica di un manufatto può comportare severe limitazioni alla suo impiego soprattutto in quelle applicazioni in cui le tolleranze dimensionali sono molto strette. Ad esempio, gli accoppiamenti fra parti meccaniche in materiale diverso, come giunzioni incollate, inserti stampati, sono piuttosto sensibili alla dilatazione differenziale dei materiali in contatto.

CAMPIONE	$\alpha_1(20-60^\circ\text{C})$ [$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$]	$\alpha_2(80-120^\circ\text{C})$ [$\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$]
Noryl GTX	95.08	115.5
Noryl GTX+1%LCP	92.73	113.4
Noryl GTX+2%LCP	90.48	112.9
Noryl GTX+5%LCP	85.94	105.9

Tabella 4.5 coefficienti di espansione termica lineare (CTE) per i vari campioni

4.6 PROVE DI STAMPABILITÀ

Il miglioramento della processabilità del Noryl GTX con l'aggiunta del polimero liquido cristallino è stata verificata sia attraverso simulazioni della fase di stampaggio per mezzo del software Moldflow Plastics Insight® (MPI®), sia sperimentalmente attraverso test di stampaggio veri e propri.

La fase della simulazione del processo è molto importante, in quanto, l'interazione con il modello virtuale rende veloce la verifica della stampabilità e della capacità del prodotto di soddisfare i requisiti richiesti, consentendo di ridurre il ricorso a metodi di sviluppo e messa a punto di tipo "prova e correggi", non più compatibili con la velocità di cambiamento del mercato attuale.

L'analisi è stata condotta sul materiale puro e sulla miscela contenente una percentuale di LCP pari al 1%. Come è stato verificato precedentemente, infatti, è possibile acquisire le migliori proprietà reologiche delle miscele anche con piccole quantità di polimero liquido cristallino.

La forma dello stampo utilizzato per le prove è riportata nella Figura 4.20. La scelta del particolare stampo utilizzato per le prove è derivata dall'esigenza di considerare una geometria complessa a cui, tipicamente, fossero associati dei problemi in fase di stampaggio.



Figura 4.20 forma dello stampo per le prove di stampabilità

4.6.1 Simulazione del processo

La simulazione del processo di stampaggio ad iniezione del pezzo è stato eseguito con il software Moldflow. Grazie alle analisi di MPI, è stato possibile simulare l'evoluzione della fase di riempimento e di solidificazione dei due diversi materiali nello stampo. Questo è un aspetto fondamentale per la valutazione del comportamento del fuso e la previsione della qualità dei componenti prodotti.

L'analisi del processo è stata caratterizzata da una prima fase di realizzazione del modello agli elementi finiti partendo dai disegni CAD della cavità stampo e dei sistemi di iniezione e condizionamento. La forma dello stampo è riportata nella Figura 4.20.

Per la simulazione vera e propria sono stati utilizzati, per entrambi i materiali, i risultati reologici ottenuti dalla caratterizzazione eseguita in questo lavoro, mentre per tutte le altre proprietà sono stati utilizzati i dati del Noryl GTX riportati nel database del programma.

Nella Figura 4.21 sono riportate le immagini della sequenza di riempimento della cavità dello stampo per il materiale puro e per la miscela. In particolare nella Figura 4.22 è riportato il confronto delle immagini corrispondenti alla fine del ciclo. Nella mappatura ombreggiata delle isocrone la scala cromatica indica le zone che si riempiono per prime (blu) e quelle che si riempiono a fine iniezione (rosso) con i corrispondenti tempi di riempimento. Il tempo di riempimento del ciclo completo risulta essere di 0.5947 sec. per il componente puro e di 0.5329 sec. per la miscela.

Come si può osservare nelle figure, a parità di condizioni operative, il riempimento nel caso della matrice avviene più lentamente rispetto alla miscela ed il pezzo alla fine del ciclo risulta incompleto ad evidenziare le difficoltà incontrate nello stampaggio di tale materiale. I risultati dell'analisi indicano, dunque, che grazie alla maggiore fluidità della miscela si può avere un più veloce e facile riempimento dello stampo il che comporta la possibilità di ottenere pezzi perfetti anche in condizioni in cui con il componente puro non risulta essere stampabile.

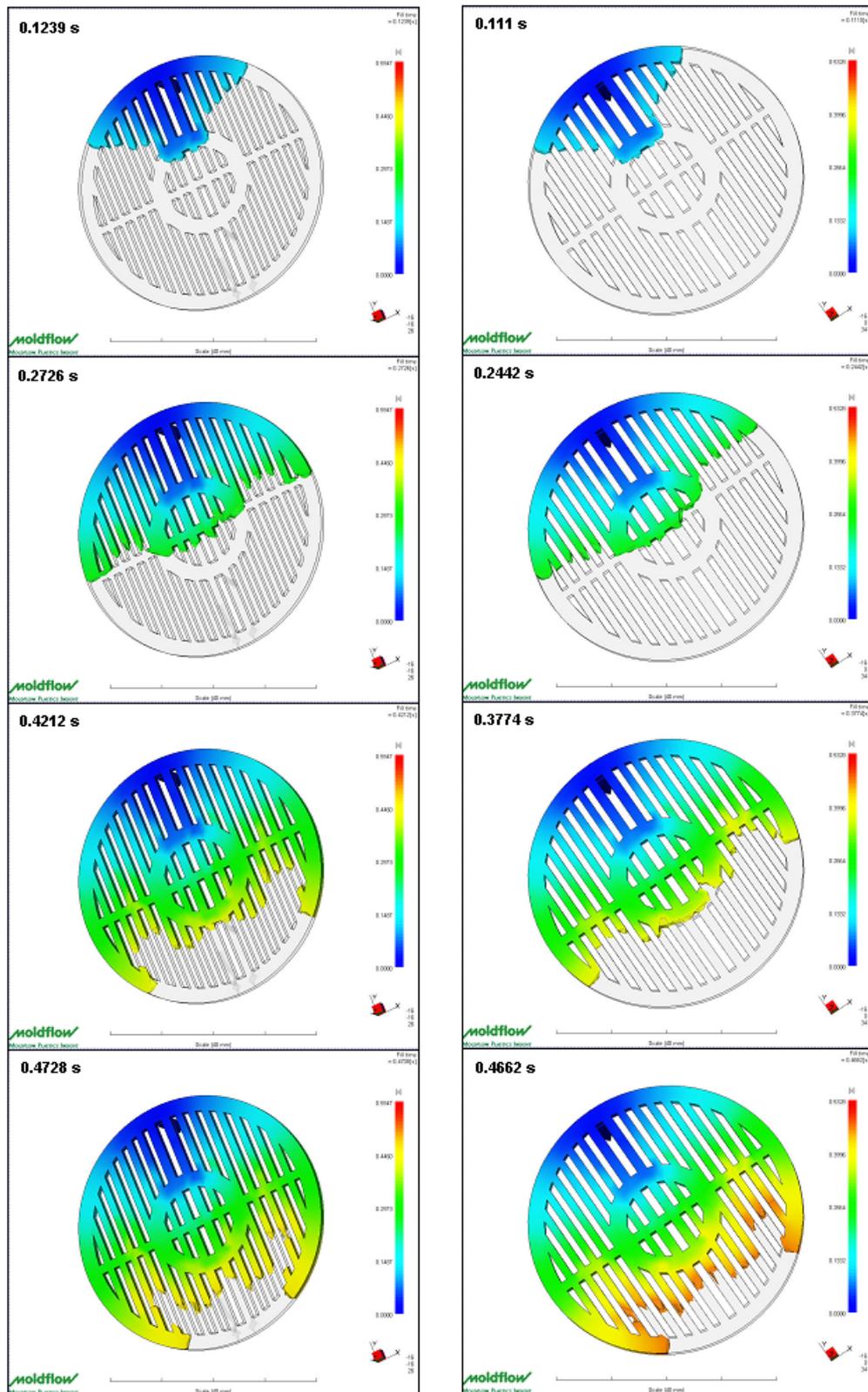


Figura 4.21 sequenza di riempimento della cavità dello stampo nei vari istanti per il Noryl GTX (sinistra) e la miscela Noryl GTX+1%LCP (destra)

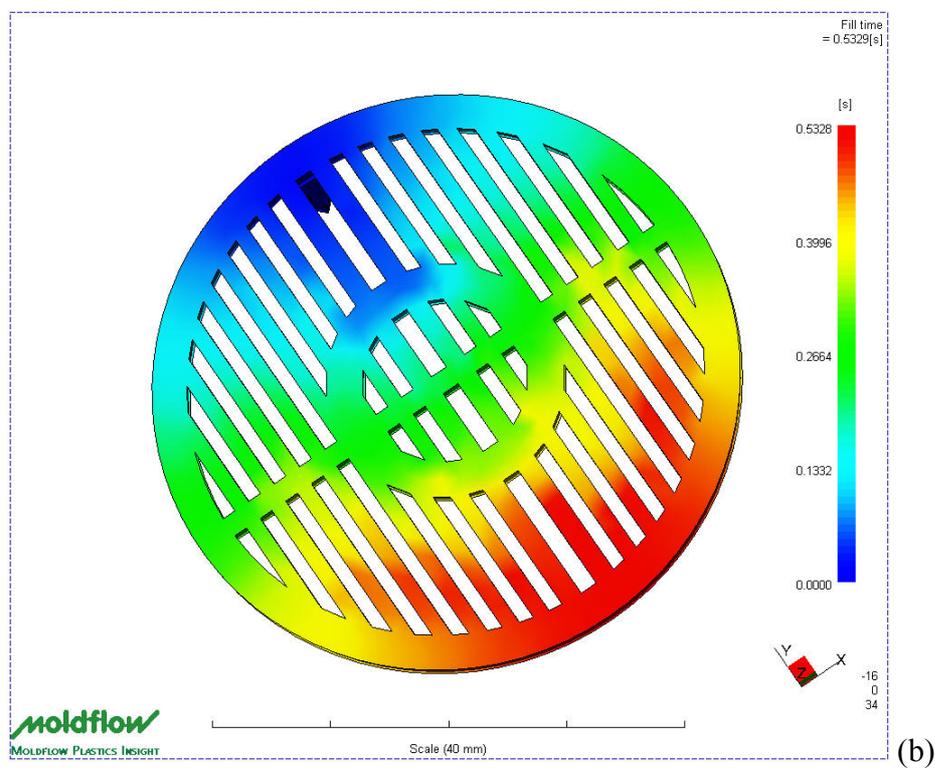
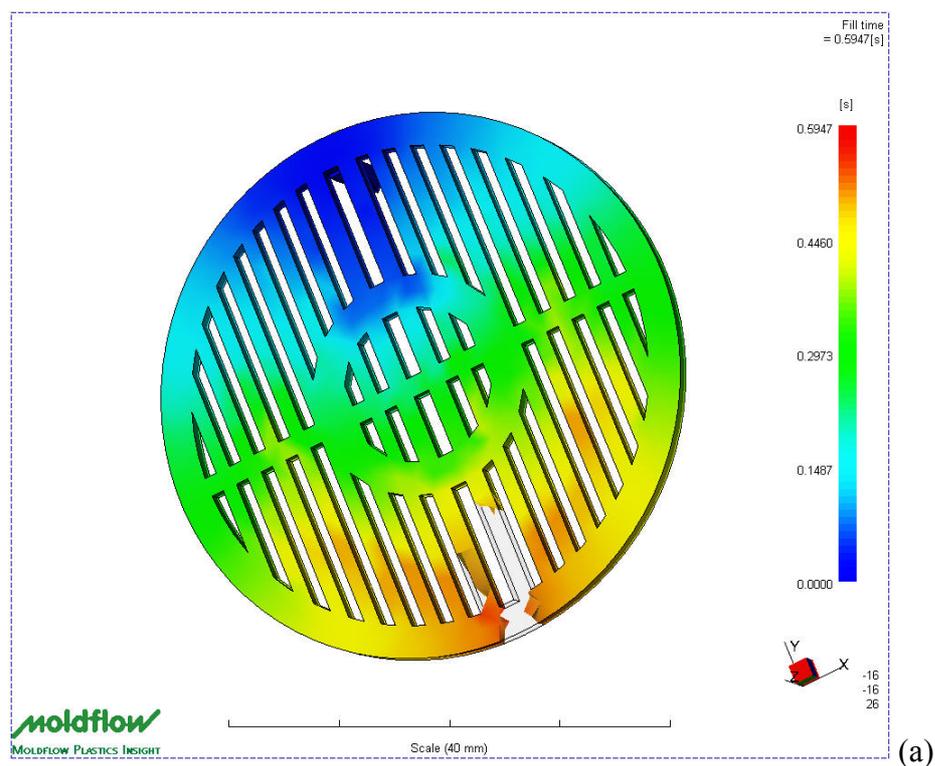


Figura 4.22 simulazione del riempimento dello stampo per il Noryl GTX (a) e la miscela Noryl GTX+1%LCP(b)

4.6.2 Risultati dei test di stampaggio

I risultati ottenuti dalla simulazione del processo di stampaggio sono stati verificati sperimentalmente attraverso test di stampaggio. Le prove sono state effettuate facendo variare la velocità di iniezione e mantenendo inalterate tutte le altre condizioni operative al fine di valutare l'effetto del polimero liquido cristallino sul comportamento di flusso del Noryl GTX nella fase di processo. I campioni sono stati stampati ad una temperatura di 280°C (temperatura della testa prima dell'iniezione) nello stampo descritto nel paragrafo precedente mantenuto a 80°C, con una velocità di rotazione delle viti di 60 rpm. La velocità di iniezione è stata fatta variare dal 20 al 45% del limite massimo di velocità sostenibile dal macchinario. Durante la fase di stampaggio sono stati monitorati i parametri di processo tra cui nella Tabella 4.6 vengono riportati quelli più importanti misurati alla velocità corrispondente al 45% della velocità massima.

Al variare della velocità è stato rilevato che mentre per il materiale puro la minima velocità di iniezione in corrispondenza della quale il pezzo risulta essere perfettamente stampato è quella al 45%, per la miscela il pezzo comincia a diventare incompleto per una velocità del 20%. Le immagini dei campioni stampati a diversa velocità sono riportati nella Figura 4.23.

Inoltre dall'analisi dei valori misurati in corrispondenza di una velocità di iniezione pari al 45% della v_{max} riportati nella Tabella 4.6 si può osservare che per la miscela si ha una riduzione sia del tempo di plastificazione, associato alla fase in cui la vite ruota ed arretra accumulando polimero fuso nella camera, che del tempo totale di ciclo ed in particolare della pressione massima necessaria alla fase di iniezione del fuso all'interno dello stampo. La riduzione di tali parametri è associata alla maggiore fluidità di tale materiale

	NORYL GTX	NORYL GTX +1%LCP
TEMPO DI PLASTIFICAZIONE	6.5	5.2
TEMPO CICLO	13.7	13.11
PRESSIONE MASSIMA INIEZIONE	66	35.09

Tabella 4.6 parametri di processo misurati alla velocità corrispondente al 45% della v_{max}

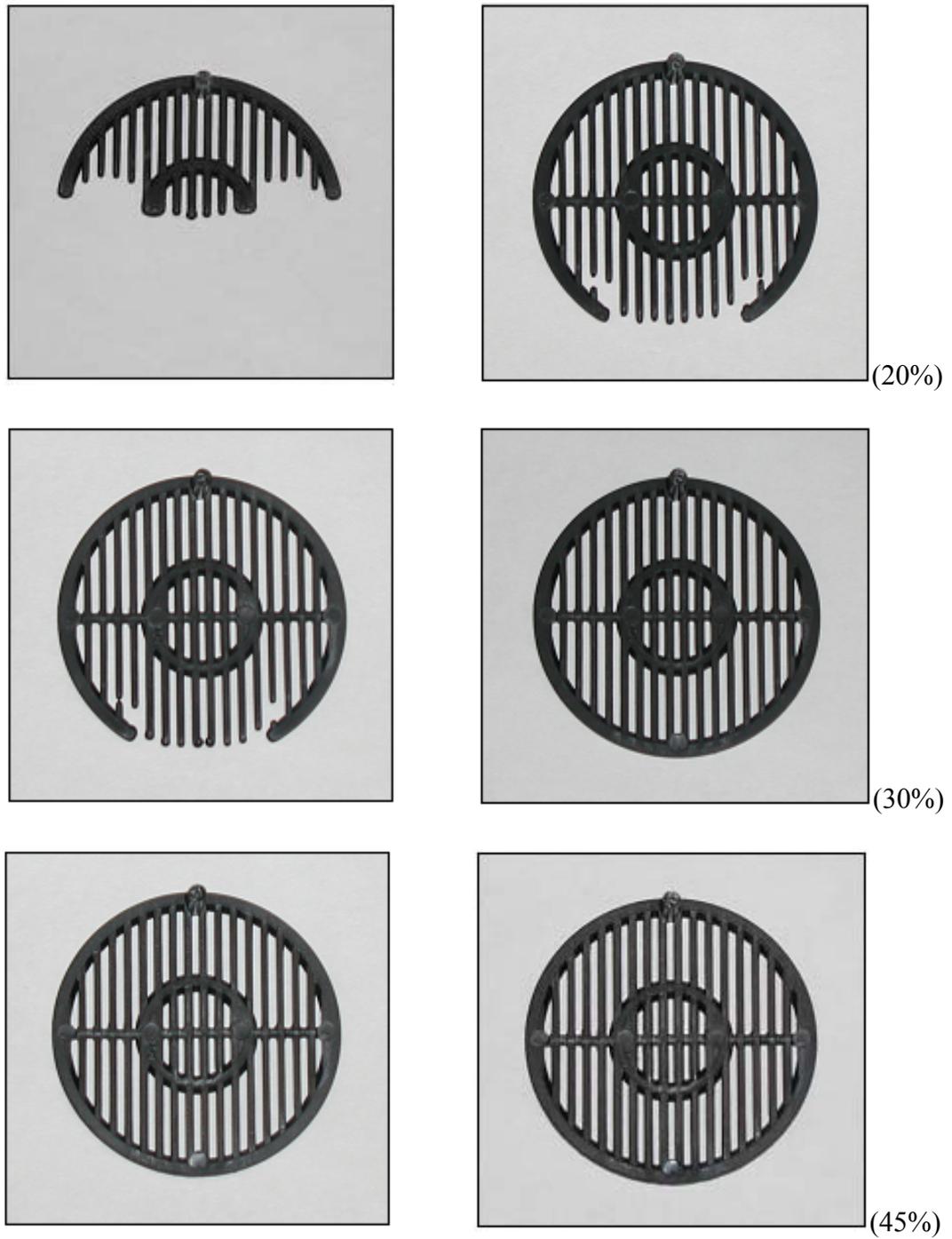


Figura 4.23 immagini dei campioni stampati a diverse velocità di iniezione 20%, 30% e 45% per il materiale puro (sinistra) e la miscela (destra)

La presenza del polimero liquido cristallino determina, dunque, un significativo miglioramento della processabilità del Noryl GTX. Questo effetto oltre che comportare una riduzione dei costi di processo, permette un più facile e veloce riempimento di stampi complessi o grandi, anche in condizioni in cui lo stampaggio del componente puro non risulta essere possibile. Questi risultati sono di grande rilevanza tecnologica, in quanto produrre parti di qualità nel minor tempo e con il minor costo possibile comporta una semplificazione del ciclo di produzione ed un ottimizzazione del processo.

4.7 EFFETTO DEL COMPATIBILIZZANTE

4.7.1 Chimica e fondamenti della compatibilizzazione “*In Situ*”

Un compatibilizzante reattivo convenzionalmente, è un copolimero funzionalizzato miscibile con uno dei componenti di una miscela, e contenente gruppi funzionali, in grado di reagire con l'altro componente, in modo da formare un nuovo copolimero che possa agire come agente interfacciale per il sistema stesso, contribuendo a migliorarne la compatibilità. Il polimero reattivo C-X, presenta il segmento C identico o miscibile con il componente A, ed il gruppo X in grado di reagire con il componente B durante la miscelazione dando luogo alla formazione del copolimero C-X-B. Tale componente reattivo C-X di per sé non può considerarsi un compatibilizzante per la miscela, mentre il copolimero C-X-B sintetizzato “in situ” tende a localizzarsi all'interfaccia ancorandone le fasi attraverso legami fisici e chimici.

In particolare, in questo lavoro, le reazioni tra il copolimero reattivo SGM ed i componenti della miscela risultano molto complesse. Ricordiamo, infatti, che la matrice di per sé è già una miscela compatibilizzata di PA 6,6 e PPO. Dalla letteratura è emerso che il Noryl GTX è a sua volta compatibilizzato con tecniche di miscelazione reattiva, probabilmente attraverso l'utilizzo di PPO modificato con specie funzionali come Anidride Maleica o Glicidil metacrilato, in grado di reagire con i gruppi terminali della poliammide. Non essendo, comunque, noto con certezza il tipo di tecnica impiegata per la compatibilizzazione di questa lega commerciale faremo riferimento ai gruppi funzionali caratteristici dei costituenti tal quali.

Per questo sistema bisogna tener conto di una serie di reazioni competitive che possono interessare tutti i componenti. Il gruppo epossidico del SGM può reagire con i gruppi terminali amminici e carbossilici della PA6,6, con il gruppo idrossilico del PPO, e con i gruppi terminali idrossilici e carbossilici del Vectra, secondo lo schema semplificato riportato in Figura 4.24.

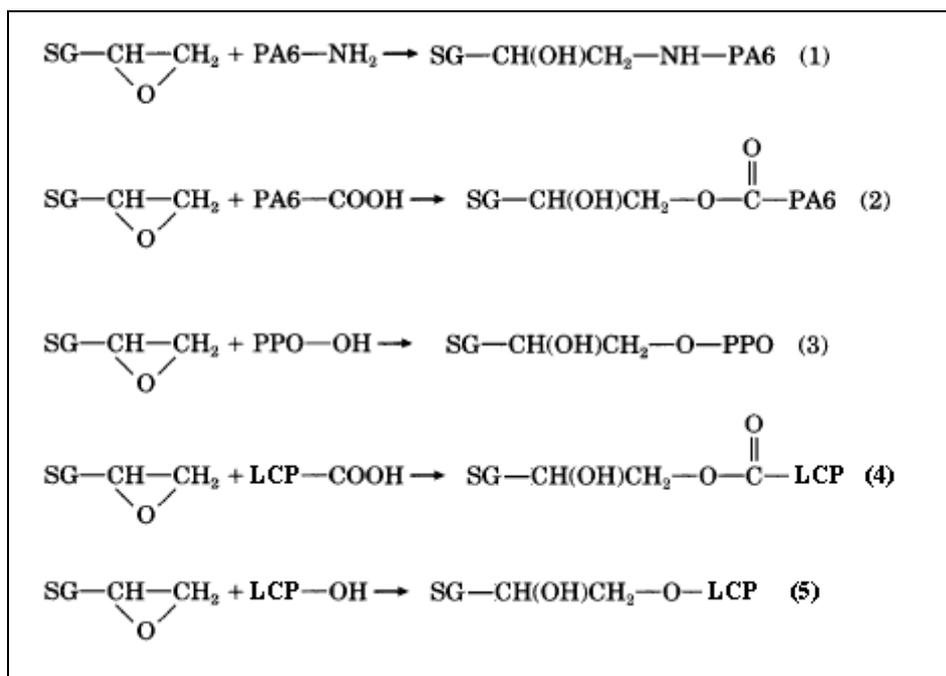


Figura 4.24 schematizzazione delle possibili reazioni tra il copolimero reattivo SGM ed i costituenti della miscela

Inoltre, anche altri tipi di reazioni si potrebbero verificare durante il processo di miscelazione, come reazioni di condensazione tra l'ammina della poliammide e il gruppo carbossilico del Vectra o reazioni di transesterificazione tra i gruppi esteri del Vectra e quelli amminici della poliammide. Tali reazioni necessitano, tuttavia, di condizioni molto particolari e in genere avvengono preferibilmente in presenza di catalizzatori.

Dei vari copolimeri che possono avere origine dalle reazioni "in situ" durante il processo di miscelazione solo quelli che si formano direttamente all'interfaccia tra le fasi e che tendono a rimanere localizzati in questa zona possono svolgere un'efficace azione compatibilizzante per le miscele. Al contrario, il copolimero SGM-co-PPO, a causa della sua struttura chimica (lo stirene è miscibile con il PPO), tenderà a risiedere nella fase PPO piuttosto che disporsi all'interfaccia non potendo, quindi funzionare come compatibilizzante di fase.

4.7.2 Test preliminari di miscelazione

In fase preliminare sono stati condotti dei test di miscelazione per ottenere informazioni qualitative sulla reattività chimica e l'estensione delle reazioni fra i vari componenti delle miscele compatibilizzate.

In particolare nelle Figura 4.25 e Figura 4.26 sono riportate le curve del torque in funzione del tempo per le miscele, rispettivamente Noryl GTX/SGM=50/50 e Vectra/SGM=50/50, ed il confronto con i relativi componenti puri. Come si può osservare in tali figure, il valore del torque del SGM rimane praticamente costante nel tempo ad indicare assenza di degradazione termica o di fenomeni di cura per questo copolimero sintetizzato in laboratorio. Per entrambe le miscele il valore del torque aumenta sensibilmente nel tempo, in particolar modo nel caso del Vectra. Il significativo incremento di tali valori può essere attribuito ad un aumento del peso molecolare dei due polimeri dovuto alle attese reazioni fra il gruppo epossidico del copolimero reattivo SGM ed i gruppi funzionali dei due componenti. Confrontando le curve delle due miscele, infine, si può osservare che per la miscela Noryl/SGM l'aumento dei valori di torque sembra avvenire molto prima e molto più velocemente che per la miscela Vectra/SGM.

Questi risultati ci permettono di concludere che il gruppo epossidico del copolimero SGM risulta essere molto reattivo verso i gruppi funzionali di entrambi i componenti ed in particolare verso il Noryl, per il quale la reattività sembrerebbe maggiore. Una porzione considerevole di SGM potrebbe essere consumata, quindi, nelle reazioni con il Noryl per formare copolimeri SGM-co-PPO o copolimeri SGM-co-PPO-co-PA che evidentemente non possono funzionare come compatibilizzanti di fase per il sistema Noryl-Vectra. I primi, infatti, a causa della loro natura chimica rimangono disciolti nella fase PPO mentre i secondi tenderanno a concentrarsi preferibilmente all'interfaccia tra PA e PPO.

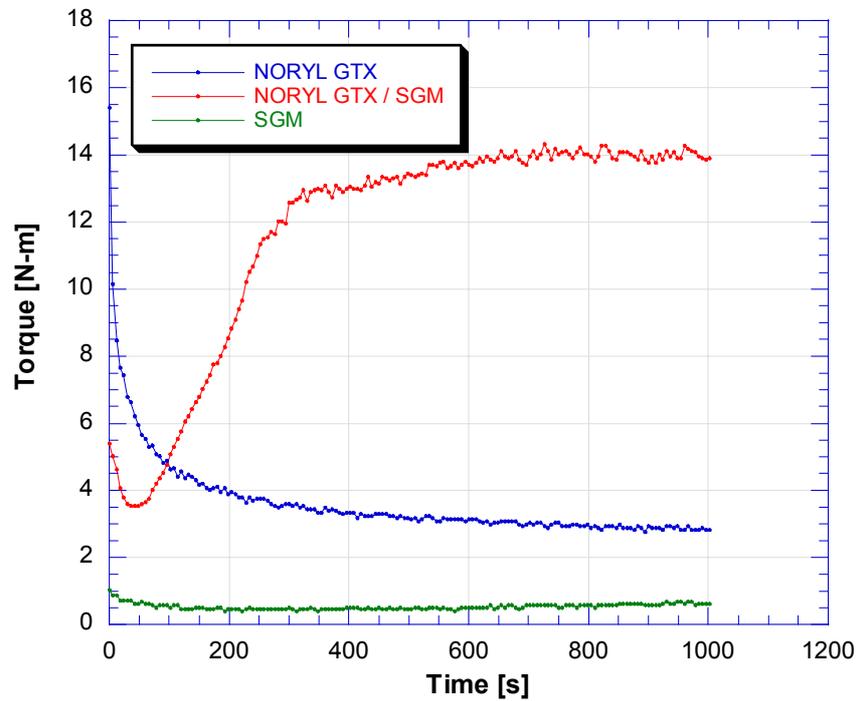


Figura 4.25 andamento del torque in funzione del tempo per il Noryl GTX, l'SGM e la miscela Noryl GTX / SGM=50/50

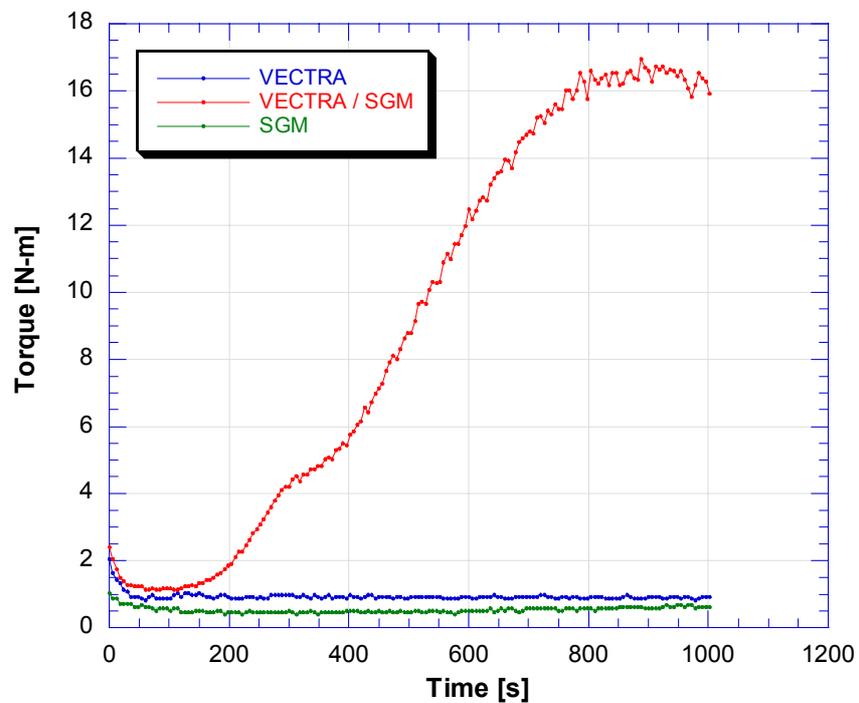


Figura 4.26 andamento del torque in funzione del tempo per il Vectra, l'SGM e la miscela Vectra / SGM=50/50

Dopo aver verificato la reattività tra ciascun componente della miscela ed il copolimero reattivo, sono state realizzate diverse miscele a diversa percentuale di SGM per valutare l'effetto complessivo di tale componente sulle proprietà delle miscele di Noryl GTX e Vectra. Nella Figura 4.27 è riportato l'andamento delle curve del torque al variare del contenuto di SGM nella miscela Noryl/Vectra=95/5.

Si può osservare da tali curve che la presenza del SGM influenza l'andamento della curva ed in particolare il tratto relativo alla fase transitoria corrispondente alla fusione dei materiali durante la miscelazione ad indicare un cambiamento della morfologia e delle caratteristiche reologiche del sistema. Risulta evidente che i valori del torque dopo stabilizzazione aumentano all'aumentare della percentuale di SGM rispetto alla miscela non compatibilizzata. In particolare in corrispondenza del 5% i valori del torque aumentano sensibilmente, risultando, comunque, minori di quelli del Noryl GTX puro. L'incremento dei valori di torque riscontrati, e quindi dei valori di viscosità ad essi correlati, possono essere ricondotti all'aumento del peso molecolare derivante dalle reazioni di copolimerizzazione sopra considerate ed alla riduzione dell'incompatibilità del sistema. Questo risultato fornisce evidenza indiretta che le reazioni tra il Noryl, il Vectra e l' SGM danno luogo alla formazione di copolimeri in situ in grado di svolgere un efficace azione compatibilizzante per le miscele.

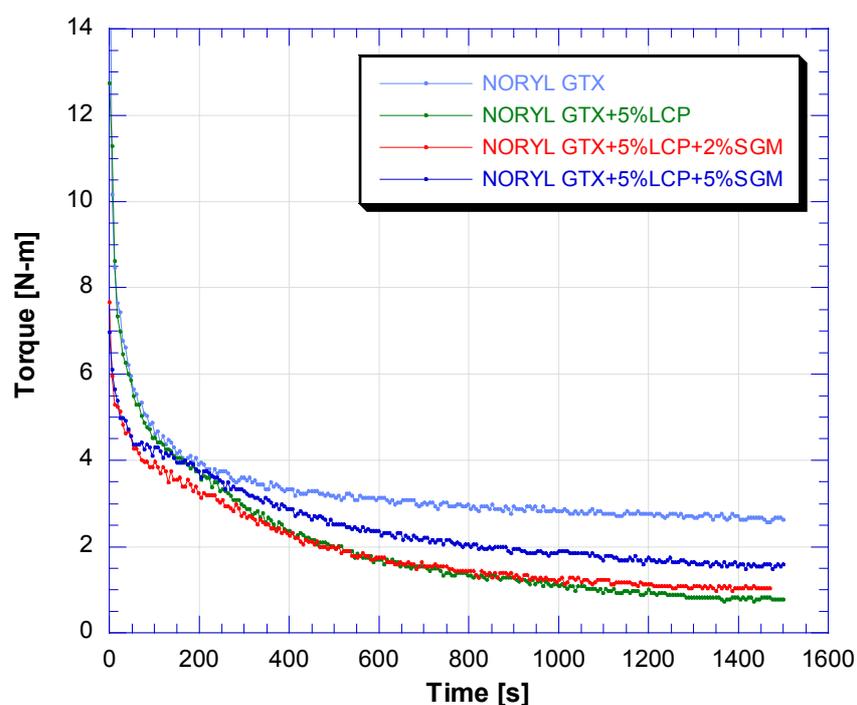


Figura 4.27 andamento del torque al variare del contenuto di SGM nella miscela Noryl GTX/LCP=95/5

4.7.3 Spettroscopia FTIR

Per valutare le eventuali reazioni chimiche avvenute tra i vari componenti in fase di miscelazione sono stati confrontati gli spettri di assorbimento infrarosso (IR) delle varie miscele con quelli dei polimeri di partenza. Come è noto, infatti, l'analisi della frequenza, dell'intensità e della forma dei picchi di assorbimento caratteristici dei gruppi funzionali specifici di ciascuna macromolecola può fornire indicazioni sulle reazioni chimiche e sulle interazioni tra i vari componenti. In particolare, per monitorare l'evoluzione delle reazioni tra il copolimero SGM ed i gruppi funzionali del Noryl GTX e del Vectra si è fatto riferimento al picco caratteristico del gruppo epossidico, responsabile delle attese reazioni.

Nella Figura 4.28 sono riportati gli spettri IR del Vectra, del copolimero reattivo SGM e della miscela estrusa Vectra/SGM=1/1. Nello spettro della miscela non si individua nessun picco corrispondente alla frequenza di assorbimento del gruppo epossidico (907 cm^{-1}). Questo può far supporre che il copolimero SGM abbia reagito con il Vectra per formare copolimeri SGM-co-LCP.

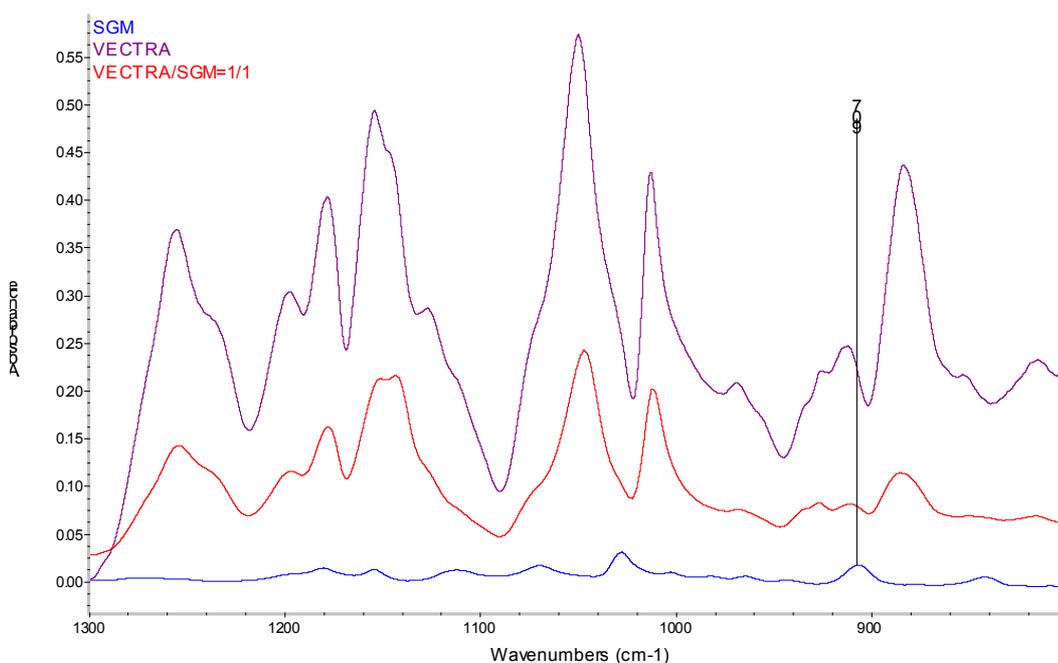


Figura 4.28 spettro IR del Vectra, del copolimero reattivo SGM, e della miscela Vectra/SGM=1/1

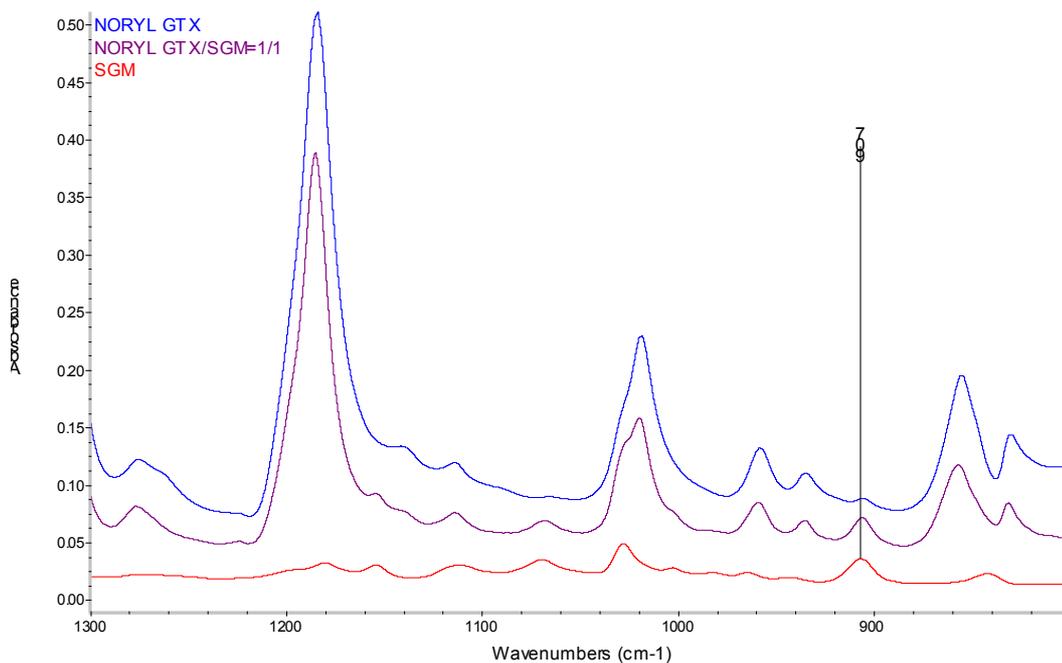


Figura 4.29 spettro IR del Noryl GTX, del copolimero reattivo SGM, e della miscela Noryl GTX/SGM=1/1

Nella Figura 4.29 sono riportati gli spettri del Noryl GTX, del SGM e della miscela Noryl GTX / SGM=1/1. Si vede chiaramente che nella miscela è presente un picco in corrispondenza della frequenza del gruppo epossidico. In questo caso non è possibile fare nessuna considerazione, in quanto anche nel Noryl GTX puro compare un picco in corrispondenza della stessa frequenza.

4.7.4 Proprietà reologiche

Nella Figura 4.30 (a), (b) e (c) sono riportate le curve di flusso delle miscele a diversa percentuale di LCP, rispettivamente all' 1%, 2% e 5% , al variare del contenuto di SGM a 280°C.

Risulta evidente da tali curve che la presenza del terzo componente nella miscela determina un significativo aumento dei valori di viscosità rispetto ai sistemi non compatibilizzati e che tale effetto aumenta con il contenuto di SGM. I risultati ottenuti sono schematizzati nella Figura 4.31 in cui sono riportati i valori della viscosità, misurata ad una velocità di 100 s^{-1} , al variare della percentuale di SGM per le varie miscele esaminate. Gli elevati valori di viscosità evidenziati per tutti i sistemi, possono essere associati all'aumento del peso molecolare dovuto alle reazioni di copolimerizzazione e al miglioramento dell'adesione fra le due fasi. Se le reazioni attese non avessero luogo, infatti, il copolimero SGM non reagito tenderebbe a rimanere disciolto nella fase PPO esercitando un azione plasticizzante e determinando complessivamente una diminuzione della viscosità del sistema.

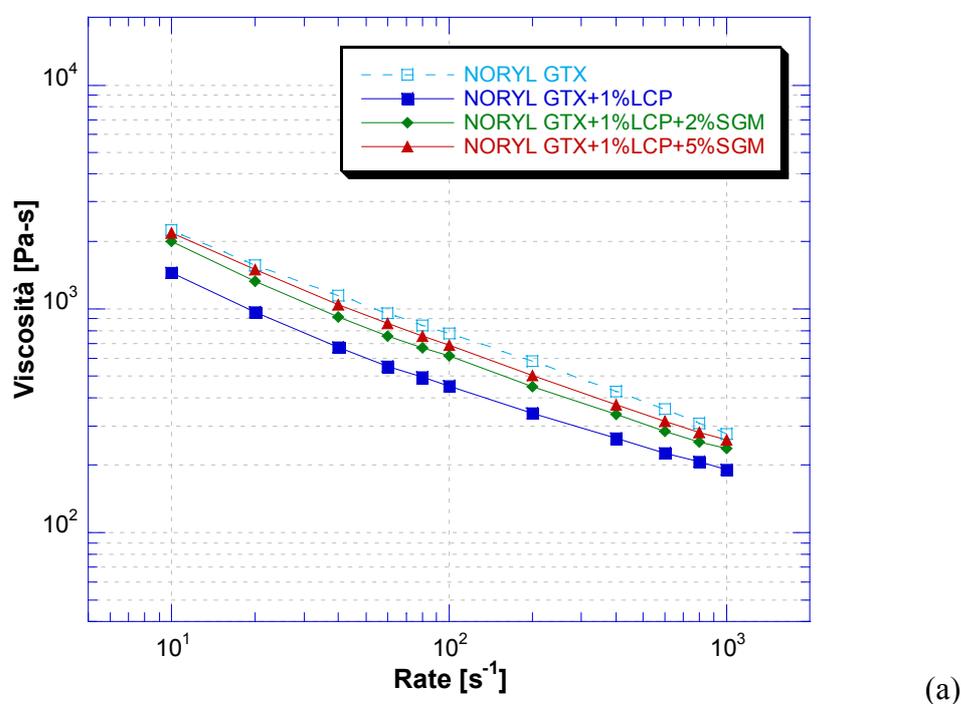
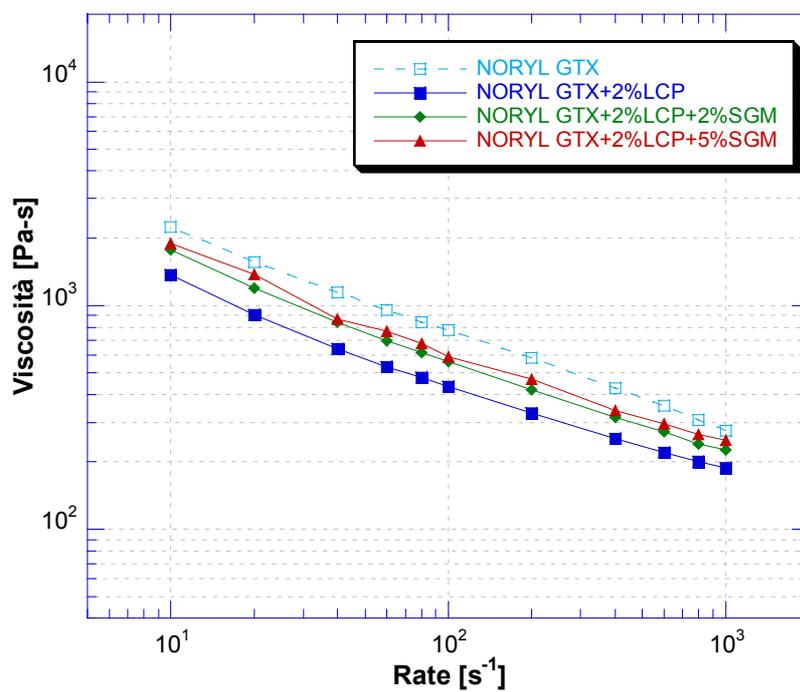
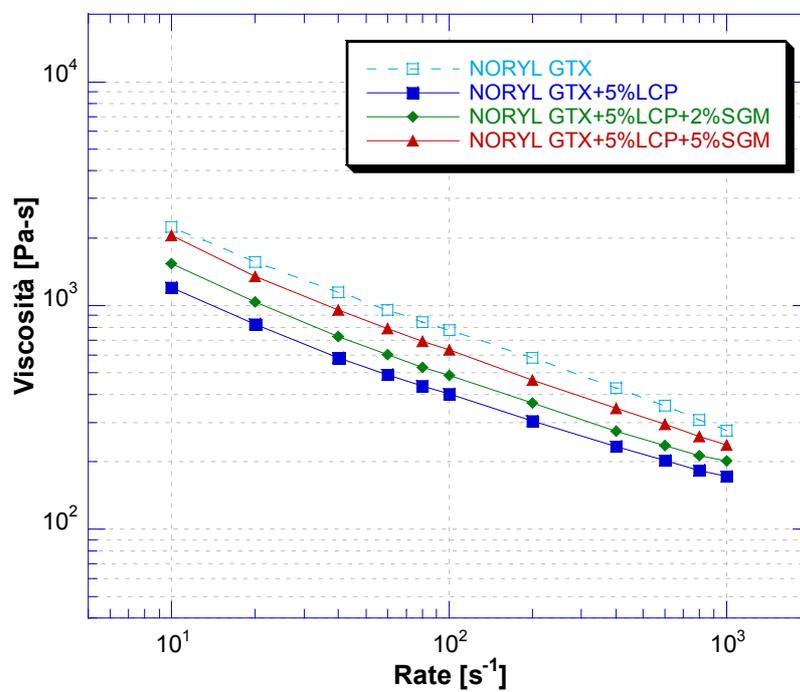


Figura 4.30 andamento della viscosità con la shear rate al variare del contenuto di SGM nella miscela Noryl GTX/LCP=99/1 (a), 98/2 (b) e 95/5 (c)



(b)



(c)

Figura 4.27 (continuazione)

E' noto infatti che l'aggiunta ad una miscela di due componenti immiscibili, di un componente a basso peso molecolare miscibile in una delle due fasi determina una riduzione dei valori di viscosità della miscela. Analogo discorso vale per i copolimeri del tipo SGM-co-PPO, che come è stato spiegato precedentemente, non possono funzionare come compatibilizzanti di fase per il sistema. Si può ritenere, quindi, che l'aumento di viscosità osservato sia dovuto alla formazione in situ di copolimeri che tendono a localizzarsi all'interfaccia ancorando le fasi attraverso interazioni di tipo chimico e/o fisico. Questi risultati, in perfetto accordo con quelli ottenuti precedentemente nella fase di miscelazione, possono essere interpretati come indicativi dell'avvenuta compatibilizzazione. Il comportamento reologico di una miscela polimerica, infatti, generalmente è il riflesso delle variazioni della struttura molecolare e delle interazioni tra i vari componenti e quindi, della compatibilità del sistema.

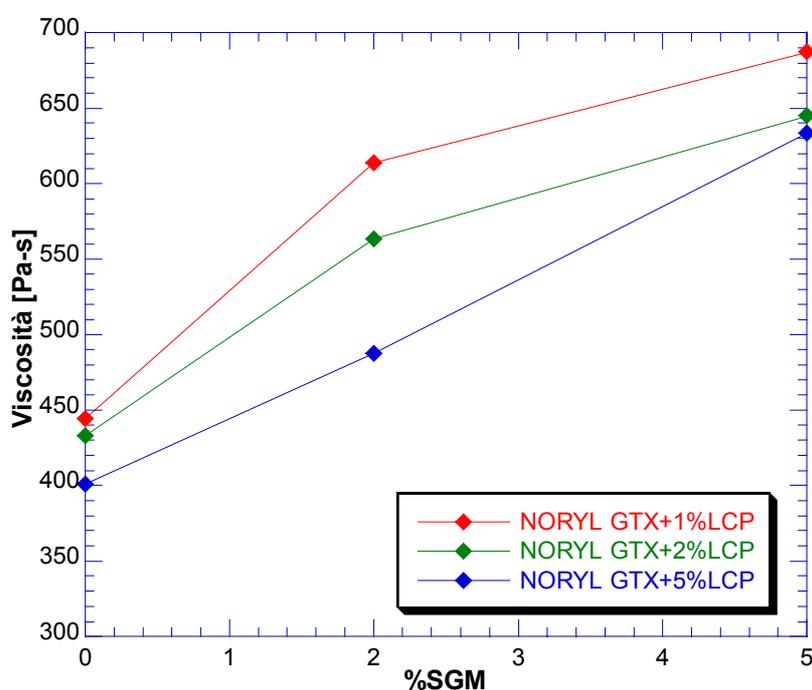


Figura 4.31 andamento della viscosità in funzione della percentuale di SGM per le varie miscele esaminate.

4.7.5 Morfologia

Dall'analisi e dal confronto delle caratteristiche morfologiche della fase liquido cristallina per le miscele non compatibilizzate e per quelle compatibilizzate può essere valutato l'effetto del compatibilizzante utilizzato.

L'analisi morfologica eseguita sui campioni esaminati ha evidenziato che la presenza del copolimero SGM sembra modificare la morfologia del sistema.

Come si può osservare nella le particelle disperse liquido cristalline risultano essere meglio distribuite all'interno della matrice e presentano dimensioni medie minori rispetto alla corrispondente miscela non compatibilizzata. Inoltre la superficie di frattura sembra essere più omogenea ad indicare una maggiore compatibilità tra i componenti.

Queste osservazioni fanno supporre il componente SGM possa funzionare come efficace compatibilizzante di fase e come promotore dell'adesione interfacciale. Le ipotesi fatte nel precedente paragrafo di formazione in situ di copolimeri che tendono a localizzarsi all'interfaccia ancorando le fasi attraverso interazioni di tipo chimico e/o fisico trovano, dunque, conferma in tale analisi.

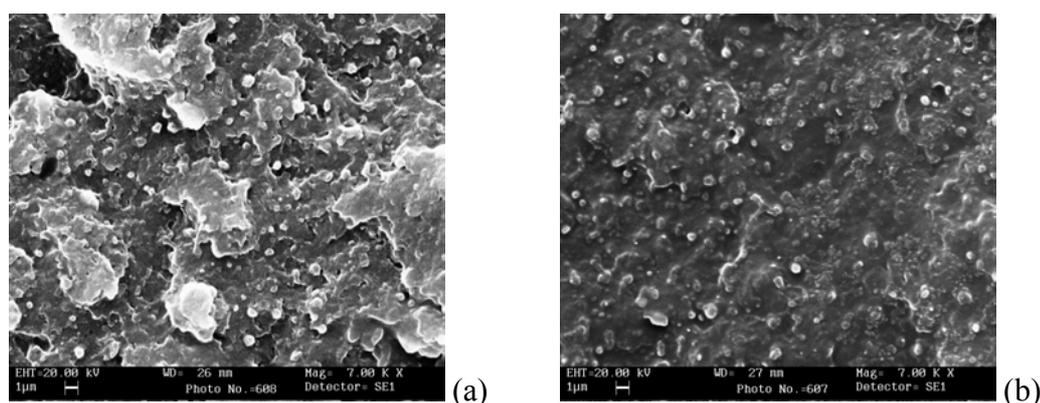


Figura 4.32 micrografie della superficie di frattura della miscela Noryl GTX+5%LCP(a) e Noryl GTX+5%LCP+5%SGM(b)

4.8 BIBLIOGRAFIA

1. N. Grizzuti, *Reologia di polimeri cristallini e liquido cristallini*, in: XXI Convegno Scuola AIM su “Materiali polimerici cristallini e liquido cristallini”, 1999
2. F.N. Cogswell, K.F. Wissbrun, *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymer melts* in D. Acierno, A.A. Collyer (ed), *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers*, Chapman & Hall 1996
3. Wissbrun K.F., Kiss G., Cogswell F.N., *Chem. Eng. Commun.*, Volume: 53, (1987), pp. 149-173
4. A. I. Isayev, S. Swaminathan, *Proceedings of the Third Annual Conference on Advanced Composites*, Detroit, 15-17 September, 1987
5. K.G. Blizard, D.G. Baird, *The Morphology and Rheology of Polymer Blends Containing a Liquid Crystalline Copolyester*, *Polym. Eng. Scie.*, 27, No. 9, (1987)
6. A. M. Sukhadia, D. Done, D. G. Baird, *Characterization and Processing of Blends of Polyethylene Terephthalate with Several Liquid Crystalline Polymers*, *Polym. Eng. Scie.*, 30, No. 9, (1990)
7. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, E. Amendola, L. Nicolais, *Improvement of the Processability of Advanced Polymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2723-2737, (1990)
8. M.R. Nobile, D. Acierno, L. Incarnato, L. Nicolais, *The Rheological Behaviour of a Polyetherimide and of Its Blends with a Thermotropic Copolyester*, *J. Rheol.*, 34 (7), 1181, (1990)
9. V. G. Kulichin, O. V. Vasil'Eva, I. A. Litvinov, E. M. Antipov, I. L. Parsamyan, *Rheology and Morphology of Polymer Blends Containing Liquid Crystalline Component*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 363-372, (1991)
10. D. Beery, S. Kening, A. Siegmann, *Structure Development During Flow of Polyblends Containing Liquid Crystalline Polymers*, *Polym. Eng. Scie.*, 31, No. 6, (1991)
11. G. Crevecoeur, G. Groeninckx, *Fibril Formation in In Situ Composites of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer in a Thermoplastic Matrix*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 839-849, (1993)
12. T. Limtasiri, A.I. Isayev, *Blends of thermotropic polyester with poly(phenylene oxide)*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2923-2932, (1991)
13. R. Viswanathan, A.I. Isayev, *Blends of a PPO/PS Alloy with a Liquid Crystalline Polymer*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1117-1129, (1995)
14. G.D. Choi, W.H. Jo, H.G. Kim, *The Effect of the Viscosity Ratio of Dispersed Phase to Matrix on the Rheological, Morphological, and Mechanical Properties of polymer Blends Containing a LCP*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 443-452, (1996)
15. F.P. La Mantia, A. Valenza, M. Paci, P.L. Magagnini, *Rheology-Morphology Relationships in nylon 6 / Liquid Crystalline Polymer Blends*, *Polym. Eng. Scie.*, 30, No. 1, (1990)

16. F.P. La Mantia, A. Valenza, *Shear Flow Characterization of blends containing Liquid Crystal Polymers*, Makromol. Chem. Macromol.Symp., 1992, 56, 151
17. F.P. La Mantia, *Rheology of Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends* in F.P. La Mantia, *Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends*, Technomic Publishing Company, Inc., 1993
18. G.D. Choi, W.H. Jo, H.G. Kim, *The Effect of the Viscosity Ratio of Dispersed Phase to Matrix on the Rheological, Morphological, and Mechanical Properties of polymer Blends Containing a LCP*, J. Appl. Polym. Sci., 59, 443-452, (1996)
19. S.C. Tjong, *Structure, morphology, mechanical and thermal characteristics of the in situ composites based on liquid crystalline polymers and thermoplastics*, Mat. Sci. Eng. Reports, R 41, (2003), 1-60
20. J. He, J. Zhang, *LCP Blends*, in T. S. Chung (ed.), *Thermotropic Liquid Crystal Polymer*, Technomic Publishing Company, Inc., 2001
21. A.A. Collyer, *The Morphology and Rheology of Liquid Crystal Polymer Blends* in D. Acierno, A.A. Collyer, *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymer*, Chapman & Hall, 1996
22. K.G. Blizard, D.G. Baird, *The Morphology and Rheology of Polymer Blends Containing a Liquid Crystalline Copolyester*, Polym. Eng. Scie., 27, No. 9, (1987)
23. N. S. Murthy, S. A. Curran, S. M. Aharoni, H. Minor, *Premelting Crystalline Relaxations and Phase Transitions in Nylon 6 and 6,6*, Macromolecules, 1991,24, 3215-3220
24. C. Ramesh, A. Keller, *Studies on the crystallization and melting of Nylon-6,6: The dependence of the Brill transition on the crystallization temperature*, Polymer, 35, No. 12, (1994)
25. S. Dasgupta, W. B. Hammond, W. A. Goddard III, *Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory*, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 12291-12301

Conclusioni

Nel presente lavoro di ricerca sono state discusse le proprietà di miscele contenenti TLCP e l'effetto dell'aggiunta di tale componente sulle proprietà fisiche, reologiche e meccaniche della matrice termoplastica. L'aggiunta di LCP ai convenzionali polimeri termoplastici può avere, generalmente, una duplice funzione. I TLCP possono fungere sia da agenti lubrificanti, *processing aids*, favorendo le proprietà di scorrimento e migliorando la processabilità di polimeri difficilmente lavorabili, sia da agenti di rinforzo aumentando le caratteristiche di rigidità e le prestazioni dei polimeri di base.

In particolare l'obiettivo principale di questa ricerca è stato quello di ottenere un miglioramento della processabilità del tecnopolimero "high performance" Noryl GTX la cui difficile lavorabilità costituisce una limitazione al suo utilizzo, attraverso l'aggiunta di un polimero liquido cristallino termotropico.

Nonostante, infatti, le rilevanti proprietà che rendono il Noryl GTX un materiale interessante in settori in cui vengono richieste prestazioni elevate ed altamente specifiche, la sua applicazione può essere limitata a causa dell'elevata viscosità allo stato fuso, che ne rende difficoltosa l'estrusione e la trasformazione in manufatti mediante stampaggio ad iniezione. L'aggiunta di un polimero termotropico LCP può consentire di ovviare a questo limite, riducendo la viscosità del fuso ottenendo eventualmente materiali con prestazioni meccaniche migliorate.

Per valutare l'effetto della presenza del TLCP (Vectra A950) sulle proprietà della lega in esame le miscele a diverse percentuali sono state sottoposte ad una caratterizzazione reologica e morfologica (SEM) per valutare l'effettiva struttura ottenuta con le condizioni di processo scelte ed infine, ad una caratterizzazione meccanica e termica (calorimetria, termogravimetrica e termomeccanica),.

In particolare grande rilievo è stato dato allo studio delle proprietà reologiche e delle relazioni che intercorrono tra reologia e morfologia indotta dal flusso, in quanto questi rappresentano aspetti fondamentali alla base di qualunque applicazione industriale.

Dall'analisi delle curve di flusso è risultato evidente che, per tutte le temperature, la presenza del polimero liquido cristallino determina una drastica riduzione dei valori di viscosità del Noryl GTX anche in corrispondenza delle percentuali minori. In particolare, per la miscela all'1% di LCP i valori di viscosità risultano essere all'incirca dimezzati a 280°C. L'influenza della presenza del polimero liquido cristallino sulle caratteristiche reologiche del Noryl GTX si accentua all'aumentare della temperatura ed è poco sensibile alla variazione di percentuale. E' possibile, quindi, acquisire le migliori proprietà reologiche delle miscele anche con piccole quantità di polimero liquido cristallino.

Questi risultati, sono in perfetto accordo con quelli ottenuti nei test preliminari di miscelazione che hanno indicato una diminuzione dei valori di torque, e quindi, dell'energia totale consumata durante l'operazione di processo. Queste grandezze, fondamentali dal punto di vista della tecnologia produttiva, indicano che le miscele possono essere lavorate con le stesse tecniche di processo e nelle stesse condizioni operative della matrice, con minori consumi d'energia. La riduzione dei valori di torque esibita dalle miscele, è stata attribuita al miglioramento delle proprietà viscosive del fuso. L'aggiunta di basse percentuali di LCP, dunque, sono sufficienti a migliorare la processabilità del tecnopolimero in esame, determinando una forte riduzione della viscosità del sistema.

Lo studio morfologico eseguito sui campioni estrusi con il reometro a capillare con diverse velocità e al variare della temperatura ha permesso di determinare le relazioni che intercorrono tra proprietà reologiche e morfologia indotta dal flusso. E' stato osservato che la fase dispersa liquido cristallina si trova distribuita uniformemente all'interno della matrice sotto forma di domini la cui dimensione aumenta con la percentuale di LCP e diminuisce con i gradienti di velocità. Per tutte le miscele è stato riscontrato che a parità di concentrazione e di temperatura, aumentando la velocità i domini liquido cristallini presentano una forma più allungata come conseguenza del flusso estensionale che si realizza all'imbocco del capillare. Nei campioni esaminati non si è individuata, tuttavia, una morfologia fibrillare ben sviluppata lungo la direzione del

flusso neppure in corrispondenza degli alti shear probabilmente a causa delle basse percentuali di LCP considerate per il sistema in esame.

Sebbene velocità di processo e temperature più alte sembrerebbero condurre ad effetti più significativi sia sulle proprietà di flusso che sulla morfologia indotta nel prodotto tali condizioni risultano favorire i fenomeni di degradazione del polimero. In particolare, l'analisi dei campioni estrusi al capillare con diverse velocità e temperature ha evidenziato che gli effetti termici, piuttosto che quelli meccanici, influiscono maggiormente sui processi degradativi. Le alte temperature di processo appaiono essere la causa principale di degradazione. Per i motivi esposti si è scelto di adottare come temperature di processo quelle più basse raccomandate dalla casa produttrice (280°C).

I test meccanici a flessione e ad impatto eseguiti sui campioni ottenuti per stampaggio ad iniezione, con le condizioni operative scelte, hanno permesso di valutare l'effetto della presenza del polimero liquido cristallino sulle proprietà meccaniche della matrice.

In particolare, i test a flessione indicano che l'aggiunta della fase liquido cristallina produce un aumento del modulo elastico (~6%) e della resistenza a flessione della matrice, e che tale aumento non è funzione dalla percentuale di LCP presente. La fase liquido cristallina dispersa nella matrice svolge un'azione di rinforzo analoga a quella delle fibre rigide, anche per contenuti di TLCP molto bassi.

I test ad impatto, invece, hanno evidenziato per tutte le miscele una riduzione dei valori della resistenza all'urto rispetto alla matrice ed in tutti i casi un comportamento a rottura fragile. Tale riduzione, che per la miscela all'1% di LCP è di circa il 12%, aumenta all'aumentare del contenuto di polimero liquido cristallino, raggiungendo valori di circa il 40% per la miscela al 5% di LCP. Questo risultato è evidenza dell'aumento dell'incompatibilità tra le due fasi all'aumentare del contenuto di LCP:

L'analisi morfologica eseguita sulle superfici di frattura dei campioni del sistema in esame ha evidenziato una morfologia non omogenea della fase dispersa liquido cristallina tra la superficie e la zona centrale del pezzo, anche se non è stata individuata una marcata struttura skin-core. Per tutte le miscele è stato riscontrato che all'aumentare della distanza dal centro verso la parete la deformazione e l'orientazione dei domini liquido cristallini tende ad aumentare come conseguenza dell'aumento dell'intensità del campo di flusso. Nei campioni esaminati non si è individuata, tuttavia, una morfologia fibrillare ben sviluppata lungo la direzione di

flusso neppure in corrispondenza della superficie esterna, probabilmente a causa delle basse percentuali di LCP considerate per i sistemi in esame. E' stato osservato che le diverse miscele non sembrano presentare una morfologia molto differente in termini di forma e dimensioni dei domini TLCP al variare della percentuale.

L'analisi, inoltre, ha permesso di evidenziare una buona dispersione delle particelle della seconda fase nella matrice, la cui dimensione media appare essere al di sotto del micron. Tali particelle sembrano presentare una discreta adesione con la matrice e non si individuano microvuoti in corrispondenza dell'interfase. In particolare per la miscela all' 1% di LCP non si individuano vuoti intorno alle particelle liquido cristalline ed il fenomeno del pull-out sembra abbastanza limitato. All'aumentare della percentuale, tuttavia, si assiste ad un peggioramento delle caratteristiche interfacciali ad evidenza dell'aumento dell'incompatibilità del sistema.

I risultati dell'analisi morfologica eseguita hanno permesso di concludere che le proprietà meccaniche dipendono fortemente dal livello di orientazione e dalla morfologia indotta nel sistema dal campo di flusso applicato. In particolare l'entità limitata dell'effetto rinforzante ed i valori confrontabili delle proprietà meccaniche possono essere addebitati alla ridotta struttura fibrillare presente nei campioni stampati, simile per le varie miscele.

Infine è stato verificato, che la presenza del polimero liquido cristallino determina una riduzione dei valori del coefficiente di dilatazione termica ad indicare una maggiore stabilità dimensionale per le miscele. Questo risulta essere un aspetto altrettanto importante dal punto di vista prestazionale in quanto, in alcuni casi, la dilatazione termica di un manufatto può comportare severe limitazioni al suo impiego soprattutto in quelle applicazioni in cui le tolleranze dimensionali sono molto strette.

Da queste considerazioni, e dai risultati ottenuti con i vari metodi d'analisi, emerge che la composizione ottimale della miscela risulta essere quella con una percentuale di LCP pari al 1%. Questa percentuale, infatti, è stato dimostrato essere sufficiente a migliorare la processabilità, del tecnopolimero in esame, e proprietà meccaniche quali rigidità e resistenza. La bassa riduzione di tenacità, esibita da tale miscela, inoltre, può essere considerata non limitante nella maggioranza delle applicazioni.

La concreta validità del progetto è stata verificata attraverso prove di stampabilità e simulazioni della fase dello stampaggio ad iniezione del materiale puro e della matrice

scelta. E' apparso evidente da entrambe le analisi che grazie alla maggiore fluidità della miscela si può avere un più veloce e facile riempimento di stampi complessi anche in condizioni in cui lo stampaggio del componente puro non risulta essere possibile. Questi risultati sono di grande rilevanza tecnologica, in quanto produrre parti di qualità con un minor tempo ciclo e con costi minori comporta una semplificazione del ciclo di produzione ed un'ottimizzazione del processo.

E' stato analizzato, infine, l'effetto del compatibilizzante sintetizzato nei nostri laboratori sulle proprietà delle miscele considerate con l'obiettivo di ottimizzarne le prestazioni, principalmente meccaniche.

I test di miscelazione e la caratterizzazione reologica hanno evidenziato un aumento dei valori di torque e dei valori di viscosità per tutti i sistemi. Il significativo incremento di tali valori può essere attribuito all'aumento del peso molecolare dei due polimeri dovuto alle attese reazioni fra il gruppo epossidico del copolimero reattivo ed i gruppi funzionali dei due componenti. Il verificarsi di tali reazioni è stato confermato dall'analisi di spettroscopia IR.

Si può ritenere che il processo di miscelazione reattiva, per le miscele esaminate, dia luogo alla formazione "in situ" di copolimeri che tendono a localizzarsi all'interfaccia ancorandone le fasi attraverso interazioni di tipo chimico e/o fisico. Questi risultati possono essere interpretati come indicativi dell'avvenuta compatibilizzazione e della riduzione dell'incompatibilità del sistema. Il comportamento reologico di una miscela polimerica, infatti, generalmente è il riflesso delle variazioni della struttura molecolare e delle interazioni tra i vari componenti e quindi, della compatibilità del sistema.