

Evoluzione della Viscoelasticità di un Copolimero con la Temperatura e il Grado di Cristallinità: Time-Temperature-Crystallinity Superposition

Liana Paduano

*Dipartimento di Ingegneria, Università della Campania "Luigi Vanvitelli"
Real Casa dell'Annunziata, via Roma 29 – 81031 Aversa (CE).*

Sommario

Nella lavorazione dei polimeri come filatura di fibre, stampaggio a iniezione, colata di film e così via, la fase di formatura del fuso è seguita dalla sua solidificazione per raffreddamento. Ciò implica la cristallizzazione del polimero durante la lavorazione. Tipicamente, si formano cristalliti ed è possibile rilevare una struttura ordinata, se la velocità di raffreddamento non è troppo elevata. Di conseguenza, durante la lavorazione la risposta reologica del materiale cambia significativamente da un comportamento simile a un liquido ad uno simile a un solido. La conoscenza della risposta meccanica del materiale durante la cristallizzazione è quindi di fondamentale importanza per il controllo e la modellazione del processo. In questo lavoro il processo di cristallizzazione di un copolimero random, ethylene-vinyl acetate (EVA), viene studiato reologicamente in condizioni non isoterme e gli spettri di frequenza vengono misurati a diverse temperature per studiare la viscoelasticità dell'EVA durante il cambio di fase. Accoppiando la cinetica di cristallizzazione e gli spettri viscoelastici a diverse temperature, cioè a diverso grado di cristallinità, si determinano due fattori di shift indipendenti, uno per lo shift tempo-cristallinità, l'altro per lo shift tempo-temperatura, così da proporre un nuovo principio di sovrapposizione tempo-temperatura-cristallinità così da riscalfare tutti i dati su un'unica master curve. In questo modo la gamma di frequenze osservabili sperimentalmente è stata notevolmente ampliata così da rilevare tutti i tempi di rilassamento del materiale dai più brevi ai più grandi.

Abstract

In polymer processing as fibre spinning, injection moulding, film casting and so on, the forming phase of the melt is followed by its solidification due to cooling. This implies the crystallization of the polymer during the processing. Typically, crystallites are formed, and an ordered structure can be detected, if the cooling rate is not too high. Consequently, during processing the rheological response of the material significantly changes from a liquid-like to a solid-like behaviour. The knowledge of the mechanical response of the material during crystallization is therefore of seminal importance for process control and modelling. We here focus on crystallization process of a random copolymer, the Ethylene vinyl acetate (EVA), which is rheologically studied in non-isothermal conditions, the frequency spectra are measured at different temperatures to investigate the viscoelasticity of EVA during the change of phase. Coupling the crystallization kinetics and the viscoelastic spectra at different temperatures, i.e., at different degrees of crystallinity, we determine two independent shift factors, one for the time-crystallinity shift, the other for the time-temperature shift, so to propose a new time-temperature-crystallinity superposition to reconcile all the data on a single master curve. In this way, the experimentally observable frequency range has been widened significantly so to detect all the relaxation times of the material from the shortest to the largest ones.

Parole chiavi

Cristallizzazione, Sovrapposizione tempo-temperatura, Viscoelasticità, Semplicità reologica.

Keyword

Crystallization, Time-temperature-Superposition, Viscoelasticity, Rheology simplicity

1. Introduzione

Le tecnologie di processo dei polimeri semicristallini richiedono una appropriata conoscenza delle cinetiche di cristallizzazione che determinano le prestazioni e la qualità dei prodotti finali. A seconda delle tecniche di lavorazione (es. filatura di fibre, stampaggio a iniezione, film blowing, laminazione di compositi a base termoplastica) i polimeri semicristallini sono sottoposti a complesse storie termomeccaniche per ottenere prodotti in cui il contenuto cristallino può variare da zero (un polimero puramente amorfo) fino al valore massimo del polimero utilizzato (tipicamente circa 50-70%). Il grado di cristallizzazione regola non solo la risposta meccanica del materiale, ma anche le proprietà di trasporto come la resistenza ai solventi aggressivi e l'assorbimento d'acqua. Inoltre, la cristallizzazione influisce in modo significativo sul processo e, allo stesso tempo, le condizioni di processo influenzano la cinetica di cristallizzazione (Haudin and Boyer 2017). La conoscenza della risposta meccanica del materiale durante la cristallizzazione è quindi di fondamentale importanza per il controllo e la modellazione del processo. L'attenzione è stata posta in letteratura concentrandosi sulla cristallizzazione isoterma di omopolimeri: e.g., Pogodina and Winter (1998) e Coppola, Acierno et al. (2006) hanno studiato il polibutadiene (PB), o Lamberti, Peters et al. (2007) che hanno studiato l'i-polipropilene (iPP). Coppola, Acierno et al. (2006) hanno mostrato che le proprietà meccaniche del polimero allo stato solido sono dettata dalle caratteristiche intrinseche del polimero, piuttosto che dalle condizioni di cristallizzazione scelte, come la temperatura o anche il peso molecolare. Analogamente, Lamberti, Peters et al. (2007) hanno dimostrato una sorta di semplicità cristallino-reologica mostrando che per iPP l'indurimento reologico dipende solo dal grado di cristallinità del polimero, e non dal fatto che quel grado di cristallinità è ottenuto con pochi cristalliti grandi o molti piccoli. La semplicità cristallino-reologica può essere espressa assumendo che un generico tempo di rilassamento, τ , è associato al grado di cristallinità, ξ , come segue:

$$\tau(\xi) = a_{\xi}(\xi_0, \xi) \tau(\xi_0) \quad (1)$$

dove ξ_0 è il grado di cristallizzazione scelto come riferimento e a_{ξ} è un fattore di shift orizzontale che tiene conto del grado di cristallizzazione. La semplicità cristallino-reologica somiglia moltissimo

alla ben nota semplicità termo-reologica. Recentemente, Pantani, Speranza et al. (2015) hanno leggermente modificato il principio di sovrapposizione della tempo-cristallinità, eq. (1), applicando anche shift verticali ai moduli di elastici e viscosi. Prima hanno interpolato i moduli con un modello di Maxwell a sei modi, e successivamente hanno applicato shift verticali indipendenti per ciascun modo.

In questo lavoro, mostriamo alcuni risultati su una sovrapposizione tempo-temperatura-cristallinità (TTCS) che abbia una validità più generale, in cui proponiamo uno shift unico legato alla cristallinità da applicare all'intero spettro dei moduli. I dati fanno riferimento ad un copolimero polietilene-vinilacetato e la TTCS proposta postula che gli effetti di temperatura e della cristallinità si sovrappongono in modo tale che un generico tempo di rilassamento scali con la temperatura e il grado di cristallinità obbedendo alla seguente regola

$$\tau(T, \xi) = a_T(T_0, \xi_0, T) a_\xi(T_0, \xi_0, \xi) \tau(T_0, \xi_0) \quad (2)$$

dove T_0 è una temperatura di riferimento e a_T è un fattore di shift termico. La TTCS espressa dall'eq. (2) è di impatto certo nelle applicazioni di processo e apre scenari teorici molto stimolanti; tuttavia, la sua validità deve essere valutata.

La cristallizzazione dei polimeri è tipicamente studiata con misure DSC (Martone, Grassia et al. 2012) e in letteratura si afferma che il tempo caratteristico di cristallizzazione stimato con DSC può essere significativamente diverso da quello reologicamente stimato, anche se manca ancora una spiegazione chiara per questo, e.g., Pogodina and Winter (1998).

Ci si concentra in questo lavoro sullo studio della cristallizzazione di un copolimero, l'etilene vinilacetato (EVA) in condizioni non isoterme, che assomigliano alle condizioni di lavorazione reali. Si utilizza una procedura sperimentale in cui il processo di cristallizzazione viene seguito reologicamente (Coppola, Acierno et al. 2006) e si estende "l'uso" e "i vantaggi" della TTS al caso di un grado di cristallinità non costante. A tal fine sono stati misurati gli spettri di frequenza del campione EVA, in regime lineare, a diverse temperature, variabili da 100 a 40°C, cioè durante il processo di cristallizzazione. Accoppiando la cinetica di cristallizzazione e gli spettri viscoelastici a diverse temperature, cioè a diverso grado di cristallinità, si determinano i due fattori di shift indipendenti, uno per lo shift tempo-cristallinità, l'altro per lo shift tempo-temperatura, che confermano la validità della nuova sovrapposizione tempo-temperatura-cristallinità espressa dall'eq. (2).

2. Materiali e Procedura Sperimentale

L'acetato di vinile di etilene (EVA) è un copolimero di etilene e quantità variabili di acetato di vinile (VA). I rapporti di reattività simili di etilene e acetato di vinile consentono ai monomeri di polimerizzare su un'ampia gamma di composizioni e, tipicamente, il contenuto di VA varia tra l'1% in peso e il 42% in peso (Behbahani, Dahaghin et al. 2011). Inoltre, a causa della reattività simile, gli EVA ottenuti possono essere considerati copolimeri statisticamente random la cui composizione è uguale alla composizione di alimentazione del monomero (Arsac, Carrot et al. 1999). La cristallinità, il punto di fusione, la rigidità e la polarità dell'EVA sono determinati principalmente dal contenuto di VA e variano da una cristallinità di circa il 50 - 60% e un intervallo di temperatura di fusione di 110–120°C, a contenuto di VA zero, a un materiale completamente amorfo con un range di temperature di fusione compreso fra 40–60 ° C, al 40% in peso di VA (Zhang, Lin et al. 2002). La temperatura di transizione vetrosa è compresa tra -35 e -25 °C ed è essenzialmente indipendente dal contenuto di acetato di vinile (Arsac, Carrot et al. 2000).

Il copolimero EVA utilizzato in questo lavoro ha un contenuto nominale di VA del 28% in peso. Tutti i test reologici sono condotti con il reometro rotazionale AR2000 (TA Instruments) dotato di una geometria piatto/piatto in acciaio inox di 25 mm di diametro e un forno elettrico che controlla la temperatura con una precisione di 0,1 °C. La cristallizzazione è seguita in modalità oscillatoria in regime viscoelastico lineare verificando che non ci sia degrado termico, instabilità di flusso e wall slip.

Vengono eseguiti tre tipi di prove: a) rampe di raffreddamento e riscaldamento; b) frequency sweep; c) time sweep. Le rampe di raffreddamento/riscaldamento vengono eseguite a $\pm 2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e una frequenza angolare di 5 rad/s. I test di frequency sweep, da 100 rad/s a 0,4 rad/s, vengono eseguiti per monitorare la microstruttura nelle diverse fasi del processo di cristallizzazione. Per cancellare la memoria nel materiale di precedenti cristallizzazioni il campione viene sempre prima riscaldato fino a 100°C, poi viene raffreddato sino alla temperatura impostata con una rampa termica di $-2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e giunti alla temperatura target, viene subito eseguito il test di frequency sweep, della durata di circa 3 min. I test di time sweep vengono eseguiti in modo simile a quelli di frequency sweep riscaldando il campione a 100 °C e raffreddandolo fino alla temperatura impostata con rampa termica di $-2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ dove l'evoluzione della microstruttura viene seguita a 5 rad/s per 1 h.

3. Risultati

Nella Figura 1, i moduli elastico (G') e viscoso (G'') sono diagrammati in funzione della temperatura misurata durante le rampe di raffreddamento e riscaldamento. È chiaramente osservabile un'isteresi che riflette la differenza tra il processo di fusione e cristallizzazione. Si può vedere che la transizione di fase avviene tra ~ 45 e ~ 85 °C, all'esterno di questo intervallo infatti i moduli misurati durante le rampe di raffreddamento e riscaldamento si sovrappongono.

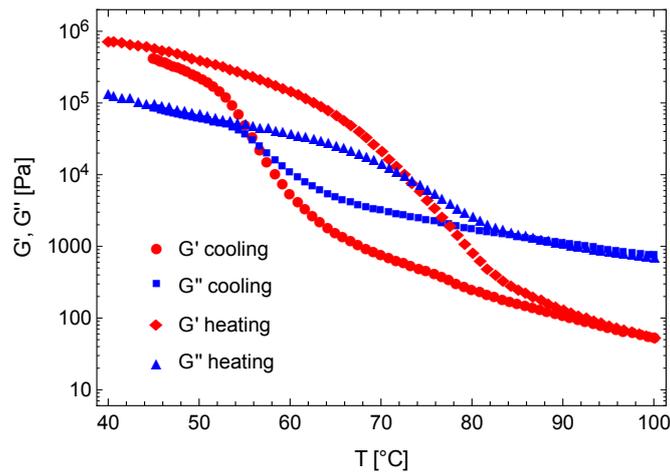


Figura 1. Modulo elastico (G') e viscoso (G'') in funzione della temperatura misurati durante le rampe di raffreddamento e riscaldamento dell'EVA a 5 rad/s e ± 2.5 °C/min.

Nella Figura 2, i moduli misurati durante i test di frequency sweep sono diagrammati rispetto alla frequenza a diverse temperature. L'evoluzione dei moduli mostra chiaramente il passaggio da un comportamento simil-liquido ad uno simil-solido. Ad alta temperatura, G'' è maggiore di G' ad ogni frequenza, inoltre le pendenze dei moduli alle basse frequenze si avvicinano ai valori di -1 e -2, tipici del comportamento viscoelastico lineare dei fusi. A 60 °C, G' e G'' sono quasi paralleli, suggerendo così il verificarsi di una gelificazione (Carotenuto and Grizzuti 2006). A temperature più elevate, G' è maggiore di G'' , suggerendo un comportamento simile ad un solido, e i dati alle basse frequenze tendono a un plateau orizzontale, tipico di un network polimerico tridimensionale (Grassia and D'Amore 2005). Si noti che G' e G'' a 60 °C mostrano un andamento non monotono insolito, con un minimo di circa 0,8 rad/s. Ciò è dovuto all'evolvere della cristallizzazione durante le prove di frequency sweep.

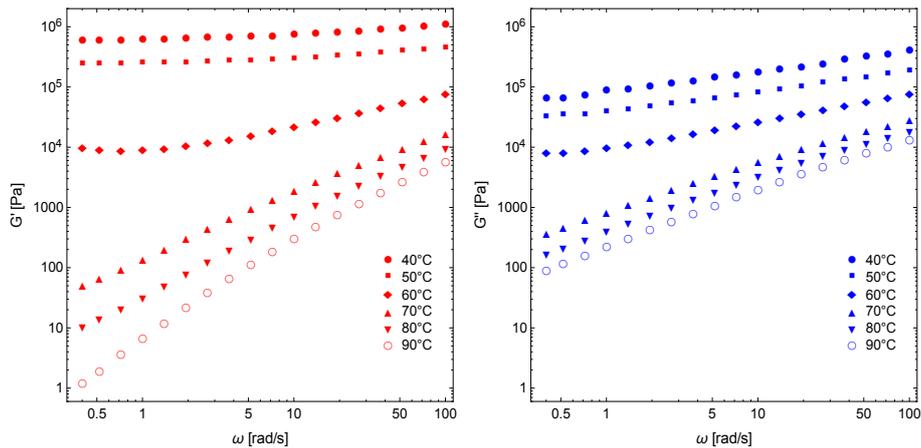


Figura 2. Modulo elastico (G') e viscoso (G'') dell'EVA in funzione della frequenza angolare misurati a diverse temperature

Nella Figura 3, l'evoluzione nel tempo del solo modulo elastico (G'), che è più sensibile ai cambiamenti della microstruttura, misurata durante gli esperimenti di time sweep è mostrata a 3 temperature caratteristiche. Preme sottolineare che il copolimero, ad ogni temperatura, parte all'inizio del time sweep test da un grado finito di cristallinità, diverso da zero, raggiunto durante la rampa di raffreddamento. Dai dati si vede che il processo di cristallizzazione più veloce si ha a 60°C, in accordo con l'andamento non monotono dei moduli osservato in Figura 2.

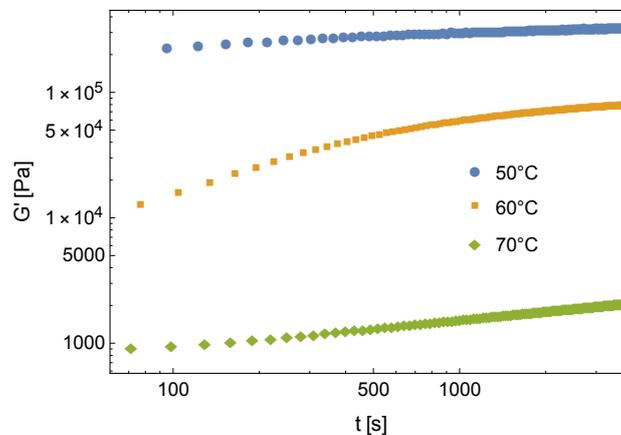


Figura 3. Evoluzione di G' nel tempo misurata a tre temperature durante il processo di cristallizzazione che avviene durante gli esperimenti di time sweep.

4. Calcolo del Grado di Cristallinità

Come già fatto da Coppola, Acierno et al. (2006) si definisce il grado di cristallinità come segue:

$$\xi(T) = \frac{G' - G'_{t_0}}{G'_{\infty} - G'_{t_0}} \quad (3)$$

dove ξ è la cristallinità relativa e G'_0 e G'_∞ sono rispettivamente i moduli di elastici del polimero totalmente fuso e quello al termine della cristallizzazione ad una assegnata temperatura. $G'_0(T)$ e $G'_\infty(T)$ sono stimati dalla rampa di raffreddamento e riscaldamento interpolando i rami delle rampe in cui la cristallizzazione o la fusione non sono ancora iniziate con un'equazione di Arrhenius, eq. (4):

$$G'_0(T) = k_0 \text{Exp}\left(\frac{E_0}{RT}\right); \quad G'_\infty(T) = k_\infty \text{Exp}\left(\frac{E_\infty}{RT}\right) \quad (4)$$

L'equazione di Arrhenius eq. (4) per il raffreddamento e riscaldamento è diagrammata in Figure 4a insieme ai dati sperimentali. I parametri di fitting sono: $k_0=3.98 \times 10^{-5}$ Pa, $k_\infty=1.58 \times 10^{-1}$ Pa, $E_0/R=1.02 \times 10^4$ °K e $E_\infty/R=5.57 \times 10^3$ °K. La cristallinità relativa $\xi(T)$ calcolata con l'eq.(3) durante le rampe di raffreddamento e riscaldamento sono mostrate in Figura 4b.

Analogamente a quanto fatto per stimare la cristallinità relativa durante le rampe termiche, si può calcolare ξ per ogni punto delle Figure 2 e 3.

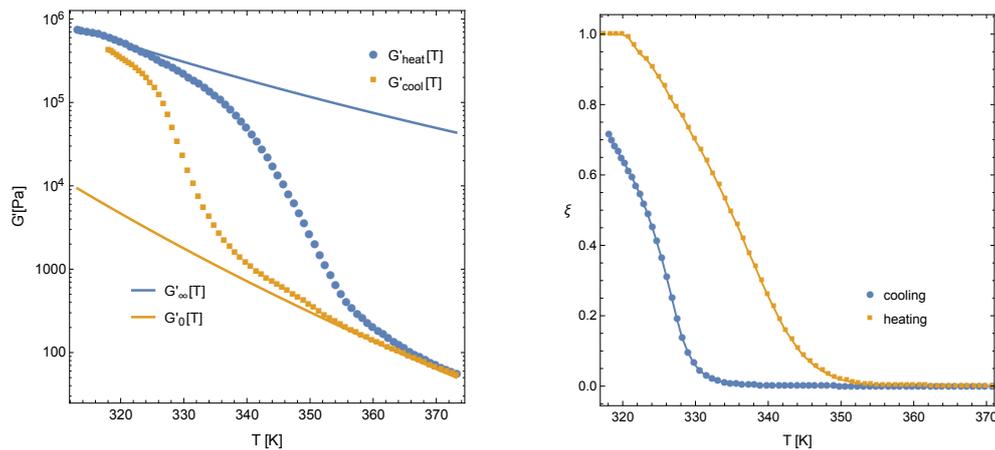


Figura 4. Evoluzione di G' nel tempo misurata a tre temperature durante il processo di cristallizzazione che avviene durante gli esperimenti di time sweep.

5. Sovrapposizione Tempo-Temperatura-Cristallinità

In accordo con l'eq. (2) i fattori di shift per la temperatura e per la cristallinità sono considerati indipendenti e il fattore di shift complessivo è calcolato come il prodotto dei due. La determinazione dei due fattori di shift può quindi essere eseguita con una procedura in due fasi. Nella prima fase i fattori di shift per la temperatura, a_T , possono essere calcolati dai dati ad una cristallinità relativa costante; nella seconda fase si tiene conto della variazione di cristallinità relativa per ottenere la sovrapposizione complessiva e si valuta a_ξ . Il calcolo dei fattori di shift viene eseguito utilizzando solo i dati G' e quindi gli stessi fattori di shift vengono utilizzati per costruire le master curve in

termini di G'' e viscosità complessa, η^* . I fattori di shift termico determinati nella prima fase sono interpolati con l'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF):

$$\log_{10}(a_T) = \frac{-c_1(T-T_{ref})}{c_2+(T-T_{ref})} \quad (5)$$

dove T_{ref} è arbitrariamente scelta pari a 40 °C. I parametri di interpolazione dell'equazione WLF sono: $c_1 = 5.0$ e $c_2 = 48$ °K. I fattori di shift per la cristallinità successivamente determinati sono interpolati con l'eq. (6), come suggerito da Lamberti, Peters et al. (2007) ottenendo $b_1 = 6.3$ e $b_2 = 0.68$. Le master curve per moduli elastico e viscoso e per la viscosità complessa sono mostrate in Figura 6.

$$\log_{10}(a_\xi) = b_1 \xi^{b_2} \quad (6)$$

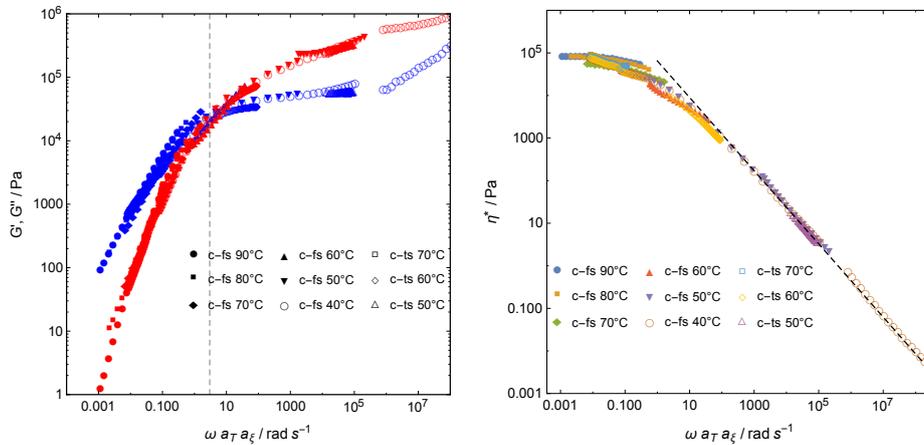


Figura 5. (a) G' e G'' e (b) η^* master curve master diagrammate in funzione della frequenza ridotta. Condizioni di riferimento: $T_{ref} = 40$ °C e $\xi = 0$. (a) La linea tratteggiata verticale corrisponde al crossover a 3 rad/s. (b) linea tratteggiata ha pendenza -0,86.

6. Conclusioni

La procedura di sovrapposizione funziona bene a parte qualche dispersione di dati per G'' . La validità della Sovrapposizione Tempo-Temperatura-Cristallinità (TTCS) conferma la semplicità reologica ipotizzata sia in riferimento alla cristallinità che alla temperatura. LA TTCS permette di avere un spettro viscoelastico applicabile in condizioni di processo durante le fasi di cristallizzazione e fusione che può essere utilizzato per dedurre un'equazione costitutiva valida in tutte le fasi del processo.

7. Ringraziamenti

Il lavoro è stato sviluppato grazie al supporto economico dell'Associazione Italiana di Reologia SIR che ha finanziato una borsa di studio, svolta presso il Dipartimento di Ingegneria nel gruppo di ricerca del Prof. Mario Minale.

Bibliografia

- Arsac, A., C. Carrot and J. Guillet (1999) Rheological characterization of ethylene vinyl acetate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 74(11): 2625-2630. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991209)74:11<2625::AID-APP9>3.0.CO;2-G
- Arsac, A., C. Carrot and J. Guillet (2000) Determination of Primary Relaxation Temperatures and Melting Points of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers. *J Therm Anal Calorim* 61(3): 681-685. doi: 10.1023/A:1010160105917
- Behbahani, T. J., A. Dahaghin and K. Kashefi (2011) Effect of Solvent on Rheological Behavior of Iranian Waxy Crude Oil. *Petr Sci Technol* 29(9): 933-941. doi: 10.1080/10916460903502548
- Carotenuto, C. and N. Grizzuti (2006) Thermoreversible gelation of hydroxypropylcellulose aqueous solutions. *Rheol Acta* 45(4): 468-473. doi: 10.1007/s00397-005-0075-x
- Coppola, S., S. Acierno, N. Grizzuti and D. Vlassopoulos (2006) Viscoelastic Behavior of Semicrystalline Thermoplastic Polymers during the Early Stages of Crystallization. *Macromolecules* 39(4): 1507-1514. doi: 10.1021/ma0518510
- Grassia, L. and A. D'Amore (2005) Residual Stresses in Amorphous Polymers. *Macromol Symposia* 228(1): 1-16. doi: 10.1002/masy.200551001
- Haudin, J.-M. and S. A. E. Boyer (2017) Crystallization of Polymers in Processing Conditions: An Overview. *Int Polym Process* 32(5): 545-554. doi: 10.3139/217.3415
- Lamberti, G., G. W. M. Peters and G. Titomanlio (2007) Crystallinity and Linear Rheological Properties of Polymers. *Int Polym Process* 22(3): 303-310. doi: 10.3139/217.2006
- Martone, A., L. Grassia, M. Zarrelli, M. Giordano and A. D'Amore (2012) Enthalpy relaxation of an epoxy matrix/carbon nanotubes. *AIP Conf Proc* 1459(1): 347-349. doi: 10.1063/1.4738492
- Pantani, R., V. Speranza and G. Titomanlio (2015) Simultaneous morphological and rheological measurements on polypropylene: Effect of crystallinity on viscoelastic parameters. *J Rheol* 59(2): 377-390. doi: 10.1122/1.4906121
- Pogodina, N. V. and H. H. Winter (1998) Polypropylene Crystallization as a Physical Gelation Process. *Macromolecules* 31(23): 8164-8172. doi: 10.1021/ma980134l
- Zhang, Q., W. Lin, G. Yang and Q. Chen (2002) Studies on the phase structure of ethylene-vinyl acetate copolymers by solid-state ¹H and ¹³C NMR. *J Polym Sci B: Polym Phys* 40(19): 2199-2207. doi: 10.1002/polb.10278